

Autoreferat

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: **Ryszard Sobierajski**

Stopnie naukowe:

- Doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Warszawskiej, 10.10.2005, rozprawa doktorska p.t. "Oddziaływanie femtosekundowych impulsów promieniowania lasera na swobodnych elektronach z powierzchniami ciał stałych" pod kierunkiem prof. dra hab. Rajmunda Bacewicza, z wyróżnieniem
- Magister fizyki, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Warszawskiej, 13.01.2000, praca magisterska p.t. "Badanie progów zniszczeń powierzchni metali oświetlonych ultrakrótkimi impulsami ultrafioletu próżniowego" pod kierunkiem prof. dra hab. Rajmunda Bacewicza, z wyróżnieniem

Zatrudnienie:

- 2015 – obecnie: asystent w Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
- 2007 – 2010: staż podoktorski w FOM Institute for Plasma Physics Rijnhuizen, Utrecht, Holandia (obecnie FOM-Institute DIFFER Dutch Institute for Fundamental Energy Research) w grupie Advanced Applications of XUV Optics (AXO) nanolayer Surfaces and Interfaces (nSI)
- 2005 – 2015: adiunkt w Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
- 1998 – 2002: praca na stanowisku zaproszonego naukowca w HASYLAB, Deutsches Elektronen Synchrotron, Hamburg, Niemcy

2. Osiągnięcia naukowe

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.) zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl publikacji złożony z 5 prac o wspólnym tytule:

„Mechanizmy zmian strukturalnych w wybranych ciałach stałych pod wpływem impulsów krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach”

Publikacje stanowiące osiągnięcie habilitacyjne (w kolejności roku ukazania się):

[H1] A.R. Khorsand, **R. Sobierajski**, E. Louis, S. Bruijn, E.D. van Hattum, R.W.E. van de Kruijs, M. Jurek, D. Klinger, J.B. Pelka, L. Juha, T. Burian, J. Chalupsky, J. Cihelka, V. Hajkova, L. Vysin,

U. Jastrow, N. Stojanovic, S. Toleikis, H. Wabnitz, K. Tiedtke, K. Sokolowski-Tinten, U. Shymanovich, J. Krzywinski, S. Hau Riege, R. London, A. Gleeson, E.M. Gullikson and F. Bijkerk, „*Single shot damage mechanism of Mo/Si multilayer optics under intense pulsed XUV exposure*”, Optics Express **18**, 700 (2010)

[H2] R. Sobierajski, S. Bruijn, A.R. Khorsand, E. Louis, R.W.E. van de Kruijs, T. Burian, J. Chalupsky, J. Cihelka, A. Gleeson, J. Grzonka, E.M. Gullikson, V. Hajkova, S. Hau Riege, L. Juha, M. Jurek, D. Klinger, J. Krzywinski, R. London, J.B. Pelka, T. Plocinski, M. Rasinski, K. Tiedtke, S. Toleikis, L. Vysin, H. Wabnitz, F. Bijkerk, *Damage mechanisms of MoN/SiN multilayer optics for next-generation pulsed XUV light sources*”, Optics Express **19**, 193 (2011)

[H3] R.A. Loch, R. Sobierajski, E. Louis, J. Bosgra, F. Bijkerk, “*Modelling single shot damage thresholds of multilayer optics for high-intensity short-wavelength radiation sources*”, Optics Express **20**, 28200 (2012)

[H4] R. Sobierajski, M. Jurek, J. Chalupský, J. Krzywinski, T. Burian, S. D. Farahani, V. Hájková, M. Harmand, L. Juha, D. Klinger, R.A. Loch, C. Ozkan, J. Pelka, K. Sokolowski-Tinten, H. Sinn, S. Toleikis, K. Tiedtke, T. Tschentscher, H. Wabnitz and J. Gaudin, “*Experimental set-up and procedure for the investigation of XUV free-electron laser interaction with solids*” Journal of Instrumentation **8**, 2010 (2013)

[H5] R. Sobierajski, I. Jacyna, P. Dłużewski, M. T. Klepka, D. Klinger, J. B. Pełka, T. Burian, V. Hájková, L. Juha, K. Saksl, V. Vozda, I. Makhotkin, E. Louis, K. Tiedtke, S. Toleikis, R. Loch and J. Chalupsky “*The role of heat accumulation on the multi-shot damage of silicon irradiated with femtosecond XUV pulses at a 1 MHz repetition rate*” Optics Express **24**, 15468 (2016)

3. Szczegółowy opis osiągnięcia naukowego

3.1. Streszczenie

Po doktoracie, moje główne zainteresowania naukowe były związane z zagadnieniem oddziaływania wybranych ciał stałych z silnymi femtosekundowymi impulsami fotonowymi w zakresie widmowym od skrajnego nadfioletu (XUV) do promieniowania rentgenowskiego. Przeprowadziłem zarówno badania doświadczalne, jak i teoretyczne tych zjawisk, w tym szczególnie przemian strukturalnych materiałów pod wpływem impulsów z krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach (FEL – Free Electron Lasers). Zająłem się w niezbędnym zakresie konstrukcją odpowiedniego układu doświadczalnego i opracowaniem metod badań [H4]¹. –Wykorzystałem je do pomiarów wytrzymałości radiacyjnej wybranych ciał stałych - zwierciadlanych powłok wielowarstwowych oraz litej próbki krzemowej, stosowanych w optyce źródeł FEL odpowiednio jako warstwy odbijające w lustrach oraz element układu detekcji i podkład optyczny. Uzyskane wyniki doświadczalne dla próbek Mo/Si [H1] oraz MoN/SiN [H2] pozwoliły mi na sformułowanie modelu teoretycznego opisującego procesy fizyczne prowadzące do zmian strukturalnych (zniszczeń) w zwierciadlanych powłokach wielowarstwowych. Model ten następnie użyłem do oszacowania wytrzymałości radiacyjnej optyki dla źródeł FEL w zakresie widmowym tzw. „okna wodnego” [H3]. Badania oddziaływania z ciałami stałymi pojedynczych femtosekundowych impulsów promieniowania XUV rozszerzyłem o pomiary efektów związanych z akumulacją wielu impulsów w przypadku próbki objętościowej krzemu [H5]. Mój wkład w wymienionych pracach badawczych był kluczowy i są one poniżej szczegółowo zaprezentowane jako moje osiągnięcie habilitacyjne, dotyczące mechanizmów zmian strukturalnych w wybranych ciałach stałych pod wpływem impulsów krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach. Prace te uzupełniają inne publikacje związane z głównym tematem moich badań, w których byłem albo jednym z głównych wykonawców, albo zastosowano w nich mój układ doświadczalny i opracowane przeze mnie metody.

3.2. Wprowadzenie

Gwałtowny rozwój krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach emitujących promieniowanie w zakresie widmowym skrajnego nadfioletu i rentgenowskim [1-4] otworzył niespotykane dotąd możliwości tworzenia silnie wzbudzonych stanów materii. Źródła FEL dostarczają quasi-monochromatycznych, niezwykle silnych impulsów promieniowania. Umożliwia to rozszerzenie w znaczącym stopniu zakresu optycznych pomiarów strukturalnych przejść fazowych poprzez systematyczne badanie dynamiki zmian, transferu energii, oraz akumulacji ciepła i zniszczeń. W przypadku fotonów z zakresu XUV czy rentgenowskiego, na proces deponowania energii nie wpływają nieliniowości optyczne, jak np. absorpcja wielofotonowa, czy też absorpcja na swobodnych nośnikach w niemetalicznych próbkach. Czas trwania impulsów emitowanych przez źródła FEL jest rzędu femtosekund i jest znacznie krótszy niż stałe czasowe typowe dla procesów zmian strukturalnych oraz przekazu i przepływu energii. Pozwala to na badanie dynamiki tych procesów osobno od procesu absorpcji promieniowania, a przez to na znaczące uproszczenie modeli fizycznych opisujących zmiany struktury materiałów.

Zmiany strukturalne mogą być wywoływane bądź pojedynczymi impulsami, bądź ich seriami z częstotliwością powtórzeń aż do zakresu megahertzów. W przypadku źródła FLASH, nadprzewodzącego FEL w Hamburgu [1], odległość między impulsami jest równa 1 μ s i jest tego samego rzędu, co stałe czasowe procesu dyssypacji energii z powierzchni próbki w jej objętość. Pozwala to na badania procesów związanych z akumulacją ciepła.

¹ Odnośniki zaczynające się literami „H” oraz „P” znajdują się w Załączniku 4.

Własności intensywnych wiązek promieniowania FEL stwarzają, obok nowych możliwości pomiarowych, wyjątkowe wymagania dla optyki (głównie w zakresie jej wytrzymałości radiacyjnej). Źródła FEL wykorzystują linie optyczne i stacje doświadczalne składające się z wielu elementów optycznych (diafragm, zwierciadeł, monochromatorów, scyntylatorów i detektorów promieniowania) używanych do sterowania i formowania impulsów promieniowania oraz do ich charakteryzacji (położenia, energii, i innych własności fizycznych) – patrz np. [1]. Zrozumienie fundamentalnych zjawisk prowadzących do zniszczeń radiacyjnych – zmian strukturalnych elementów optycznych indukowanych impulsami promieniowania – jest kluczowe dla właściwego projektowania optyki istniejących i przyszłych krótkofalowych źródeł FEL.

W trakcie moich prac badałem dwa skrajne przypadki związane z przemianami fazowymi w ciałach stałych indukowanymi impulsami promieniowania i wytrzymałością radiacyjną optyki:

(1) zwierciadlanych powłok wielowarstwowych, stosowanych w optyce źródeł FEL jako warstwy odbijające w lustrach, dla których gęstość energii zaabsorbowanej z pojedynczego impulsu była najwyższa, a procesy prowadzące do zmian strukturalnych zachodziły w czasie piko- i nanosekund a w otoczeniu rzędu nanometrów [H1-H3],

(2) wieloimpulsowe naświetlania litej próbki krzemu (standardowego materiału dla podkładów optycznych i detektorów), w trakcie których wysokie gęstości energii osiągane były w wyniku akumulacji ciepła a procesy istotne dla zniszczeń radiacyjnych zachodziły dużo wolniej w skali czasowej mikrosekund, na odległościach rzędu mikrometrów [H5].

Z uwagi na niespotykane dotąd własności promieniowania, prace doświadczalne wymagały zbudowania specjalnego układu doświadczalnego i opracowania procedur pomiarowych przeznaczonych do badań oddziaływania promieniowania ze źródeł XUV FEL z ciałami stałymi [H4].

Głównym celem prezentowanych badań było scharakteryzowanie i zrozumienie podstawowych procesów zmian strukturalnych zachodzących w ciałach stałych pod wpływem silnych wiązek promieniowania oraz wykorzystanie tej wiedzy do zaprojektowania elementów optycznych dla nowych generacji źródeł promieniowania z zakresu skrajnego nadfioletu i rentgenowskiego.

3.3. Układ doświadczalny i procedury zastosowane na źródle promieniowania FLASH [H4]

Wstęp

Własności intensywnych wiązek promieniowania FEL stwarzają wyjątkowe wymagania dla układu doświadczalnego oraz stosowanych metod pomiarowych. W porównaniu z doświadczeniami w zakresie optycznym konieczne było dopasowanie ich do wykorzystywanej znacznie większej energii fotonów oraz do zasad dostępu do źródła o charakterze synchrotronowym jakimi są krótkofalowe FEL. Nie było przy tym możliwe powielenie rozwiązań stosowanych na synchrotronach z uwagi na dużo większe natężenie i krótszy czas trwania impulsów promieniowania. Dlatego zaprojektowałem i zoptymalizowałem układ doświadczalny i opracowałem metody pomiarowe do systematycznych badań zmian strukturalnych w ciałach stałych indukowanych impulsami promieniowania FEL. Zostały one użyte na źródle FLASH (Free electron LASer in Hamburg), między innymi w badaniach doświadczalnych składających się na osiągnięcie habilitacyjne [H1, H2, H5] ale także w innych pracach z związanych z osiągnięciem habilitacyjnym [P12, P14-P20, P22-P27, P29-P32, P37]. Poniżej opisuję linię eksperymentalną, układ pozycjonowania próbek i detektory. Następnie przedstawiam techniki doświadczalne takie jak precyzyjne ustawianie, schematy naświetlania, diagnostykę in-situ i ex-situ oraz charakteryzację głównych parametrów promieniowania. Układ doświadczalny został opisany w pracy [H4] wraz z przykładami zastosowania dla długości fali promieniowania FEL równej 4.6 nm. Jednakże był on używany w szerokim zakresie widmowym od 32 nm do 4.6 nm. W przedstawionym podsumowaniu wykorzystuję do dyskusji

także przykłady z badań użyciem innych długości fal, w których uczestniczyłem jako kierownik badań lub jeden z głównych wykonawców [H1, H2, H5, P12].

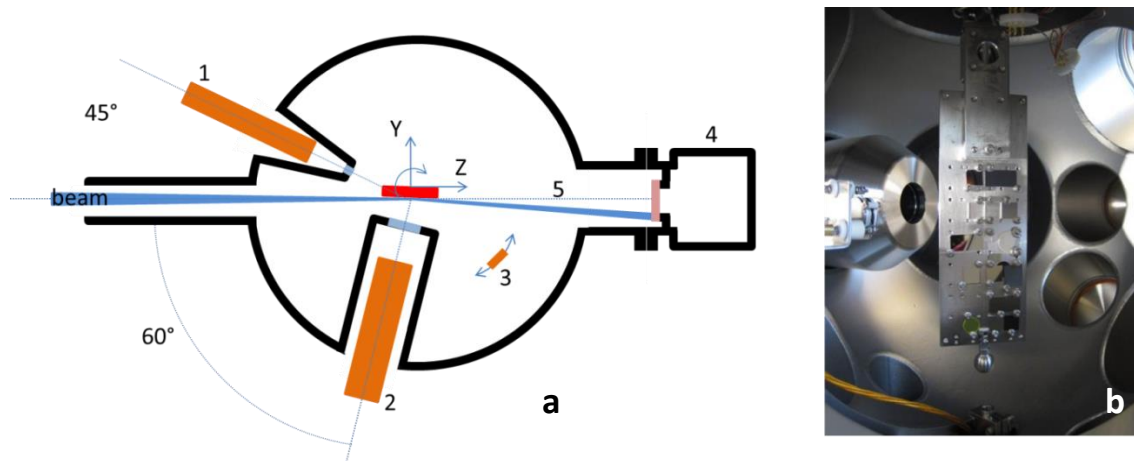
Własności wiązki promieniowania FEL

Doświadczenia opisane jako osiągnięcie habilitacyjne zostały wykonane na źródle FLASH . Długość fali promieniowania FEL była równa 13.5 nm (co odpowiada energii fotonów równej 91.8 eV) a szerokość widmowa – około 0.1 nm. Niepewność pomiaru długości fali była równa 0.1 nm, a fluktuacje szerokości widmowej między kolejnymi impulsami były zanedbywalne. Czas trwania impulsu, obliczony na podstawie ładunku paczki elektronowej w akceleratorze FEL, był równy albo 10 fs [H1, H2], albo 100 fs [H5] (FWHM). Promieniowanie było liniowo spolaryzowane i częściowo koherentne [5]. W zależności od innych parametrów źródła FEL (jak czas trwania impulsu, częstotliwość powtarzania impulsów), średnia energia generowanego impulsu była w zakresie 1-100 μJ , ze szczytowymi wartościami około 150 μJ . Średnia energia impulsu padającego próbkę była dostosowywana do potrzeb eksperymentalnych z użyciem atenuatora gazowego lub filtrów składających się z cienkich folii o znanej transmisji. Ponieważ proces emisji promieniowania ze źródła FEL ma charakter stochastyczny, emitowana energia z impulsu na impuls fluktuowała. Z tego powodu energia impulsów za atenuatorem gazowym była mierzona za pomocą detektora gazowego (ang. gas monitor detector - GMD). Źródło FLASH generowało, z częstotliwością 10 Hz, pojedyncze impulsy lub ich serie trwające 800 μs , przy czym liczba impulsów w serii nie przekraczała 800. Z wykorzystaniem ruchomej przesłony próbki mogły być naświetlane pojedynczymi impulsami. Wiązkę promieniowania kierowano do linii eksperymentalnej BL2 lub BL3 (ich szczegółowy opis znajduje się w [1]) za pomocą płaskich zwierciadeł pokrytych cienkimi warstwami amorficznego węgla (a-C) lub niklu ustawionych w stosunku do wiązki pod kątem poślizgowym. Następnie wiązkę ogniskowano za pomocą lustra toroidalnego (na linii BL2) lub elipsoidального (na linii BL3) o ogniskowej 2 m. Transmisję układu optycznego oszacowano na około 0.65 dla długości fali 13.5 nm na podstawie współczynników odbicia każdego z użytych lusterek. Aby uzyskać gaussowski profil wiązki użyto kołowych apertur o różnych średnicach (1,3,5 i 10 mm) umieszczonych zarówno przed lustrami ogniskującymi, jak i GMD. Większość doświadczeń była przeprowadzona z próbkami umieszczonymi w pobliżu ogniska lustra. Rozmiar wiązki w ognisku był rzędu 10 μm , co odpowiadało największej osiągalnej fluencji (strumieniowi energii promieniowania) około 100 J/cm^2 . Pomiarzy z niższym natężeniem (np. dla potrzeb precyzyjnego ustawienia układu doświadczalnego) były wykonywane przy użyciu filtrów bądź umieszczając próbkę z dala od ogniska. W największej osiągalnej odległości, średnica wiązki promieniowania FEL była rzędu 2 mm, co odpowiadało fluencji dużo mniejszej niż jakiegokolwiek próg zniszczeń radiacyjnych.

Układ doświadczalny

Zaprojektowałem i zoptymalizowałem układ doświadczalny oraz opracowałem i sprawdziłem metody pomiarowe dla systematycznych badań zmian strukturalnych indukowanych w ciałach stałych impulsami promieniowania z wykorzystaniem źródła FLASH w Hamburgu. Oparłem się na doświadczeniu zebranym w trakcie eksploatacji podobnego, prototypowego układu, który przygotowałem w trakcie prac nad doktoratem i opisałem w [P8]. Nowy układ został znacząco zmodyfikowany i ulepszony, co szczegółowo przedstawiłem w [H4]. Doświadczenia przeprowadzałem w komorze eksperymentalnej w warunkach ultra-wysokiej próżni (patrz Rysunek 1). Ciśnienie rzędu 10^{-7} mbar uzyskiwałem z użyciem pompy turbomolekularnej (przy czym możliwe było osiągnięcie w układzie ciśnienia rzędu 10^{-9} mbar przy użyciu pompy jonowej). Próbkę różnego kształtu i rozmiarów (standardowo $10 \times 10 \text{ mm}^2$, do kilku mm grube) były przymocowane za pomocą specjalnych zacisków głowkowych (klem) do zaprojektowanego przeze mnie uchwytu próbek. Użyłem specjalnego systemu mocującego aby zmniejszyć powstałe w wyniku naprężeń odkształcenia próbki, które mogły miejscowo zmienić kąt padania na próbkę promieniowania FEL. Uchwyt próbek zbudowany był z płytki ze stali szlachetnej, mechanicznie polerowanej w celu

osiągnięcia płaskości lepszej niż $20\text{ }\mu\text{m}$ na 50 mm szerokości uchwytu, co było istotne zarówno dla zapewnienia dobrego kontaktu cieplnego, jak i do ograniczenia naprężeń w próbce. W badaniach efektów związanych z akumulacją ciepła [H4], użyłem uchwytu miedzianego scalonego z radiatorem termicznym, co minimalizowało wpływ ogrzewania próbki energią cieplną gromadzoną w uchwycie. Uchwyt próbek był połączony z precyzyjnym manipulatorem poprzez elektrycznie i cieplnie izolujące złącze. Sterowanie manipulatorem za pomocą silników krokowych pozwalało na wykonywanie translacji w układzie kartezjańskim (X, Y, Z) z dokładnością $1\text{ }\mu\text{m}$ oraz na obrót wokół osi prostopadłej do kierunku wiązki promieniowania FEL z dokładnością 0.01° (0.17 mrad) w zakresie $0-360^\circ$. Oś (Z) manipulatora była zorientowana równolegle do głównej osi doświadczalnej określonej przez środki flanszy wejściowej i wyjściowej promieniowania FEL. Ponadto środek komory doświadczalnej leżał w przybliżeniu (w odległości do 1 mm) w punkcie przecięcia się osi X manipulatora i głównej osi doświadczalnej.

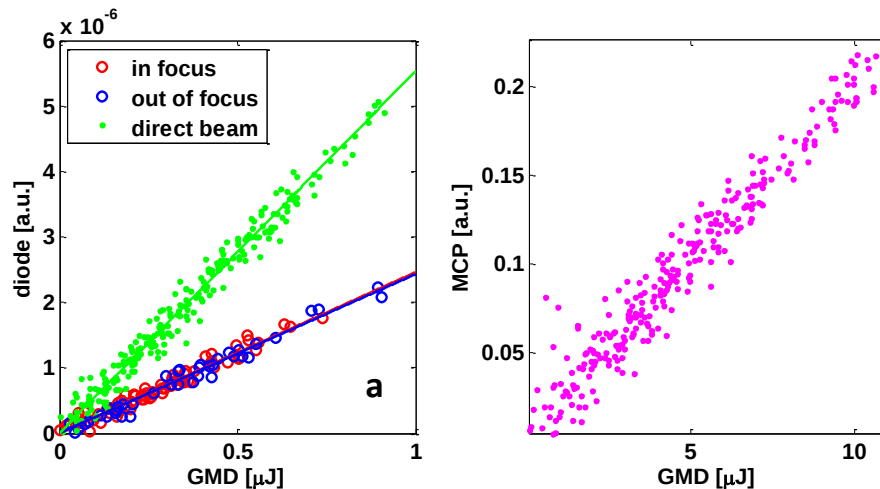


Rysunek 1 (a) Schemat układu doświadczalnego. 1: wysokorozdzielczy mikroskop optyczny do obserwacji próbek przy prostopadłym padaniu wiązki 2: wysokorozdzielczy mikroskop optyczny do obserwacji próbek przy naświetlaniu pod kątem poślizgowym. 3: MCP i fotodioda 4: kamera XUV CCD 5 : główna oś doświadczalna. (b) Zdjęcie pokazujące wnętrze komory doświadczalnej z uchwytom próbek, wpustem próżniowym mikroskopu detektorem MPC. Rysunek zaadaptowany z [H4].

Komora badawcza wraz z uchwytom próbek, silniki krokowe oraz detektory, były posadowione na podstawie w sposób umożliwiający precyzyjne zorientowanie głównej osi doświadczalnej względem kierunku wiązki padającej promieniowania, przebiegającej w płaszczyźnie horyzontalnej. Zwykle płaszczyzna YZ manipulatora ustawiana była w tej samej płaszczyźnie, zaś oś X była pionowa. Translacji komory na podstawie z dokładnością do $0,1\text{ mm}$ dokonywano za pomocą zewnętrznych silników krokowych dużej mocy. Pozwalało to na znalezienie najlepszej pozycji do naświetleń (zazwyczaj w ognisku zwierciadła rentgenowskiego) i na zmianę rozmiarów wiązki promieniowania FEL na próbce (a przez to zmianę fluencji promieniowania na powierzchni próbki).

Zaprojektowałem diagnostykę *in-situ* składającą się z: (a) detektorów promieniowania XUV dla wiązki odbitej, rozproszonej i przechodzącej: diod, kamer XUV CCD, detektorów MCP (Multi-Channel Plate), (b) spektrometrów czasu przelotu (Time-Of-Flight – TOF) mierzącego cząstki naładowane elektrycznie [P8] i optycznego do badań fluorescencji i emisji z plazmy [P37], (c) pomiarów fotoprądu z próbki, (d) mikroskopów do monitorowania stanu próbki i jej pozycji względem wiązki promieniowania FEL, oraz do wstępnej obserwacji naświetlonych miejsc, (e) układu typu pompa-sonda (pump-and-probe) do pomiarów mikroskopowych z rozdzielczością czasową [P12]. Większość detektorów i wszystkie okna były umieszczone na powierzchni komory próżniowej (łącznie dostępnych było 16 flansz pozwalających na dostęp do środka komory) i skierowane były na punkt oddziaływania znajdujący się w centrum komory

doświadczalnej. Dzięki modułowej konstrukcji, można było wybrać zestaw detektorów najlepiej pasujący do wymagań przeprowadzanego eksperymentu.



Rysunek 2 Wykres korelacji energii impulsów zmierzonych za pomocą GMD z sygnałami z diody (a) i MCP (b). kolory na rysunku (a) odpowiadają różnym konfiguracjom próbki i diody: zielony – dioda umieszczona w wiązce pierwotnej, niebieski i czerwony – pomiary natężenia wiązki odbitej dla próbki umieszczonej, odpowiednio poza ogniskiem i w ognisku. Linie ciągłe odpowiadają prostym dopasowaniom do danych doświadczalnych. Ponieważ współczynnik odbicia nie uległ zmianie, dane zebrane w ognisku i poza nim nakładają się na siebie (patrz H1).

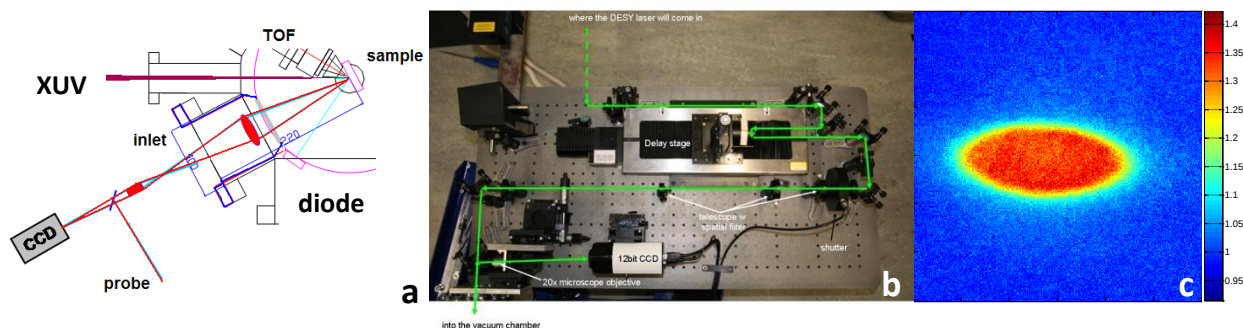
Opracowałem układ do pomiarów natężenia promieniowania odbitego, rozproszonego na próbce i przez nią przechodzącego. Kamery CCD pracującej w zakresie widmowym XUV (XUV CCD) użyłem do mierzenia pozycji wiązki pierwotnej (nie oddziałującej z próbką) i odbitej. Była ona zamontowana na flanszy wyjściowej z tyłu komory doświadczalnej. Aby uniknąć nasycenia detektora użyłem jako filtrów cienkich folii (np. 50 nm Al, 3 μ m Si, 100 nm a-C) umieszczonych przed kamerą. Natężenie promieniowania odbitego od próbki mierzyłem fotodiodą. W przypadku pomiarów współczynnika odbicia powłok wielowarstwowych [H1, H2], aby uniknąć nasycenia sygnału z diody, została ona pokryta cienkimi warstwami Mo (350 nm) i Si (500 nm) oraz przesłonięta cienkim filtrem z Al (0.28 μ m). Powłoki osadzone na powierzchni diody znacząco osłabiły jej wzbudzenie przez promieniowanie z innych zakresów widmowych, w szczególności z zakresu optycznego. Do pomiarów natężenia promieniowania rozproszonego użyłem płytki mikrokanalikowej (ang. microchannel plate - MCP) typu szewron. Efektywna powierzchnia detektora MCP była równa około 1 cm² i nie była przesłonięta filtrami bądź aperturą. Sygnały elektryczne z diody i MCP były mierzone za pomocą wysokiej jakości oscyloskopu bez stosowania dodatkowych wzmacniaczy. W przypadku detektora MCP, napięcie polaryzujące zmieniałem w zakresie 1000-2000 V tak, by zoptymalizować amplitudę sygnału mierzonego na oscyloskopie. Oba detektory były zamocowane na obrotowym ramieniu wewnątrz komory doświadczalnej w odległości około 140 mm od próbki (patrz Rysunek 1). Oś obrotu detektorów pokrywała się z osią obrotu próbek co umożliwiała pomiary ze stałą rozdzielczością kątową. W szczególności, w przypadku pomiarów współczynnika odbicia, pozwalało to określać jego wartości absolutne, a nie tylko względne zmiany (patrz Rysunek 2). W tym celu zaproponowałem następującą procedurę. Najpierw układ dioda/filtr został scharakteryzowany przy użyciu wiązki pierwotnej. Wyznaczono współczynnik nachylenia prostej dopasowanej do zestawu danych przedstawiającego korelację sygnałów fotodiody i detektora GMD. Następnie za pomocą diody zmierzono natężenia promieniowania odbitego od próbki w funkcji energii impulsu i obliczono nachylenie prostej dopasowanej do danych przedstawionych na wykresie korelacyjnym. Całkowity współczynnik odbicia próbki obliczono jako iloraz obu parametrów nachylenia, odpowiednio dla wiązki odbitej i pierwotnej. Przetestowałem detektory promieniowania z użyciem nieskupionej wiązki FEL mierząc amplitudę sygnałów MCP i fotodiody w funkcji energii impulsu

określonej za pomocą GMD. O ile sygnał z fotodiody był dobrze skorelowany z energią padających impulsów, o tyle sygnały MCP i GMD korelowały słabiej (patrz przykłady na Rysunek 2(a) and (b), odpowiednio dla fotodiody i MCP). Ograniczona korelacja wynikała prawdopodobnie z niestabilności kierunku wiązki FLASH, która powodowała zmianę położenia plamki promieniowania na próbce, a przez to zmiany natężenia i rozkładu kąтового promieniowania rozproszonego.

Zmiany natężenie promieniowania odbitego i rozproszonego pozwalają na zmierzenie optycznej degradacji próbki w trakcie naświetlania seriami impulsów. W podobnym celu zaproponowałem pomiary fotoprądu w trakcie naświetlania próbki. Absorpcja jonizującego promieniowania FEL prowadziła do fotoemisji elektronów z próbki, procesu czułego na zmiany struktury warstw przypowierzchniowych.

Obok detektorów promieniowania i fotoprądu, do komory doświadczalnej przyłączone były dwa mikroskopy o dużej odległości roboczej (urządzenia 1 and 2 na Rysunek 1). Były one używane do monitorowania powierzchni próbki i pozycjonowania próbki względem wiązki promieniowania FEL. Ponieważ średnica plamki promieniowania na próbce w ognisku była rzędu 10 μm , konieczne było zastosowanie mikroskopów o rozdzielczości około 1-2 μm . Ograniczało to maksymalną odległość roboczą mikroskopu, co wymusiło zastosowanie wpustów w komorze próżniowej umożliwiających zbliżenie mikroskopu do próbki. W celu uniknięcia kolizji próbki z wpustami próżniowymi, opracowałem specjalne procedury sterowania ruchem próbki.

W przypadku badań dynamiki zmian strukturalnych powłok wielowarstwowych, zaproponowałem użycie mikroskopii z rozdzielczością czasową w układzie pompa XUV – optyczna sonda [H1]. Impuls promieniowania XUV wzbudzał powierzchnię próbki. Opóźniony laserowy impuls próbujący o długości fali 800 nm i czasie trwania około 100 fs, zsynchronizowany z impulsem FEL z dokładnością lepszą niż 2 ps, użyty był jako lampa błyskowa dla mikroskopu optycznego. Optyczna linia opóźniająca oraz mikroskop były umieszczone na zewnątrz układu próżniowego na optycznym stole przymocowanym do komory doświadczalnej (patrz Rysunek 3(a) i (b)). Z uwagi na ograniczenia geometryczne związane z ruchem uchwytu próbek oraz spektrometru TOF umieszczonego w komorze, nie można było zbliżyć mikroskopu do próbki. Dlatego użyto dodatkowej soczewki skupiającej umieszczonej we wpuscie próżniowym pomiędzy obiektem a obiektywem (ang. relay lens). Aby zmniejszyć odbicia i rozpraszanie światła, okno próżniowe pokryto optycznymi powłokami antyrefleksyjnymi. Zastosowanie układu pompa-sonda pozwoliło na pomiary zmian optycznego współczynnika odbicia w obszarze naświetlonym promieniowaniem XUV zarówno z rozdzielczością czasową, jak i przestrzenną. Przykład obrazu mikroskopowego wielowarstwy Mo/Si naświetlonej impulsami FLASH [H1] zarejestrowany z opóźnieniem 10 ps w trakcie pierwszej fazy zmian strukturalnych próbki – topnienia jest przedstawiony na Rysunek 3(c).



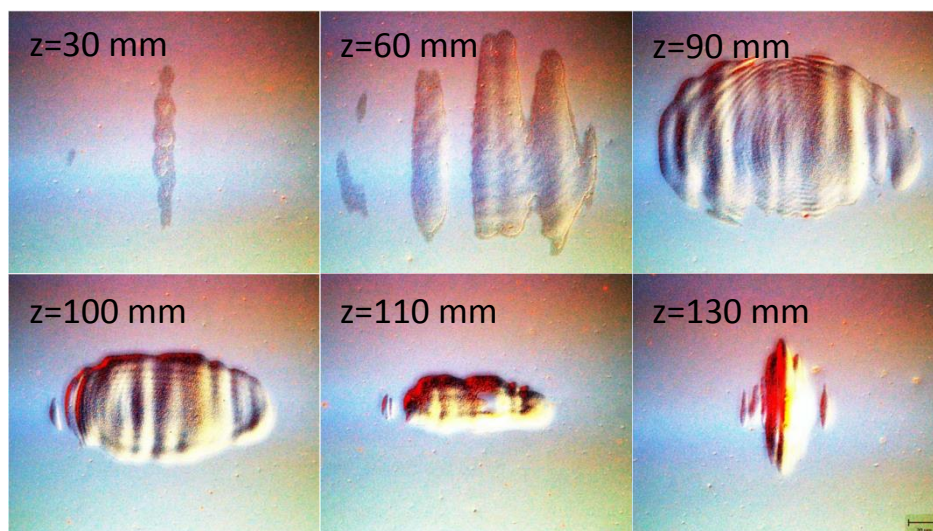
Rysunek 3 (a) Schemat układu pomiarowego pompa - sonda. Wiązka XUV wzbudzała próbkę umieszczoną w próżniowej komorze doświadczalnej. Próbkujący impuls laserowy oświetlał eksponowane miejsce padając prostopadle na próbkę i po odbiciu od niej był rejestrowany przez kamerę CCD. (b) Linia opóźniająca wykorzystywana była do kontroli opóźnienia impulsu laserowego względem wiązki XUV. (c) Obraz chwilowy wielowarstwy Mo/Si wykonany z użyciem mikroskopu optycznego zarejestrowany z 10 ps opóźnieniem po wzbudzeniu impulsem ze źródła FLASH. Kolory odpowiadają zmianie współczynnika odbicia próbki względem nienaświetlonej powierzchni (patrz mapa kolorów z boku rysunku).

Metody justowania układu doświadczalnego

W przeciwieństwie do większości stacji eksperymentalnych na źródłach synchrotronowych, prezentowany układ badawczy był podłączany do linii optycznej tylko na czas pomiarowy naszej grupy badawczej. Ponadto, użyte układy detekcji były modyfikowane pomiędzy kolejnymi sesjami pomiarowymi. Z tego powodu opracowane zostały z moim udziałem i zastosowane przed każdą sesją pomiarową procedury precyzyjnego pozycjonowania i justowania układu doświadczalnego. Zostały one zoptymalizowane pod względem nie tylko zachowania odpowiedniej jakości pomiarów, lecz istotnym czynnikiem musiała być również minimalizacja czasu justowania z uwagi na bardzo ograniczony przydzielany czas pomiarowy (zazwyczaj kilka 12 godzinnych szycht) spowodowany wysokimi kosztami wiązki. Procedura ustawiania składała się z kolejnych czynności: (1) ustawienie pozycji komory doświadczalnej i jej osi, (2) określenie układu współrzędnych każdej z próbek, (3) określenie położenia ogniska wiązki FEL, (4) kalibracja kąta padania wiązki na próbkę.

Na początku podstawa układu doświadczalnego była ustawiana tak, aby środek komory próżniowej znalazł się w przybliżeniu w pozycji wiązki FEL. Wstępne justowanie przed rozpoczęciem sesji pomiarowej wykonywane było z użyciem lasera He-Ne, który był współliniowy z wiązką FEL. Korygowano położenie punktu oddziaływania na uchwycie próbek, orientację głównej osi doświadczalnej względem padającej wiązki promieniowania FEL oraz orientację kątową uchwytu próbek. Czynności te były następnie powtarzane już po rozpoczęciu czasu pomiarowego z użyciem wiązki FEL. W celu jej detekcji na uchwycie próbek używano optycznej emisji z plazmy powstałej w wyniku absorpcji impulsów FEL na metalowym uchwycie próbek albo z fluorescencji z kryształu Ce:YAG umieszczonego na uchwycie.

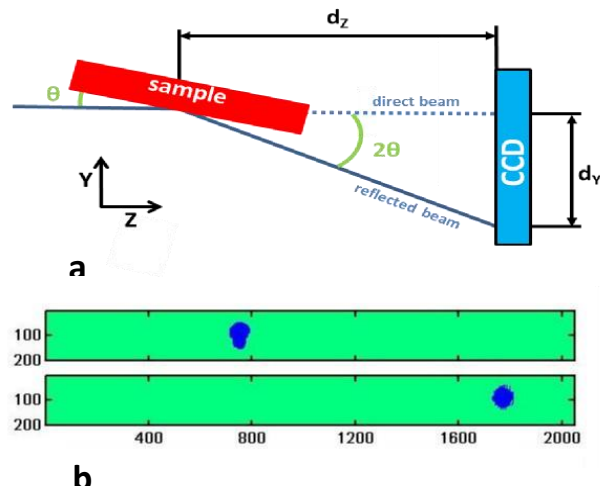
Następnie próbki były montowane na uchwycie próbek, zazwyczaj w czystym, bezpyłowym środowisku (klasy 100 lub 10). Uchwyt próbek był przymocowany do manipulatora, z powtarzalnością kątową i wysokości lepszą niż, odpowiednio 0.1° i $100\ \mu\text{m}$. Układ współrzędnych był definiowany dla każdej z próbek, z poziomą i pionową osią leżącymi w płaszczyźnie powierzchni próbki. Układ ten służył do tworzenia mapy punktów naświetlania próbki.



Rysunek 4 Odciski ablacyjne wiązki XUV FEL na PMMA dla różnych położań komory doświadczalnej zarejestrowane e-situ za pomocą mikroskopii optycznej z różnicowym kontrastem fazowym. W przedstawionym przykładzie jako pozycję, w której próbka jest w ognisku wybrano $Z=90\ \text{mm}$.

Ważnym krokiem procedury ustawiania układu doświadczalnego było znalezienie położenia próbki względem ogniska. Wykorzystywano do tego analizę ablacyjnych „odcisków” (ang. imprints) wiązki FEL w wybranych materiałach (zazwyczaj polimetakrylan metylu, ang. PMMA) wykonanych w różnych położeniach komory doświadczalnej i obserwowanych in-situ za pomocą mikroskopu optycznego (patrz Rysunek 1(a)). Z powodu astygmatyzmu rentgenowskiej optyki ogniskującej obserwowano zmiany kształtu ablacyjnych odcisków w czasie skanowania położenia komory względem ogniska (podobnie jak widać to na pomiarach mikroskopowych wykonanych ex-situ - Rysunek 4). Położenie, gdzie kształt odcisków ablacyjnych był najbardziej kolisty np. w pozycji $Z = 90$ mm na Rysunek 4, był wybierany dla większości pomiarów. Pomiary ex-situ potwierdziły dokładność tej metody. Następnie powierzchnie każdej z próbek było ustawiane w wybranym położeniu, biorąc pod uwagę grubość każdej z próbek. W tym celu zaproponowałem użycie głębi ostrości mikroskopu optycznego do pomiaru grubości próbek z dokładnością lepszą niż $50\text{ }\mu\text{m}$.

Ostatnim krokiem było precyzyjne określenie orientacji próbek pozwalające na kontrolę kąta padania wiązki promieniowania FEL. W przypadku próbek litych naświetlanych pod kątem prostym względem powierzchni, albo powłok wielowarstwowych, dla których kąt padania był bliski normalnemu, zakładałem, że zarówno prosta prostopadła do powierzchni próbki, jak i do uchwytu próbek są współliniowe [H1, H2, H5]. Jednakże w przypadku zwierciadlanych powłok składających się z pojedynczych warstw, naświetlonych pod kątami poślizgowymi [P17, P24, P26], wymagane były bardziej precyzyjne metody pozwalające na osiągnięcie wymaganej dokładności lepszej niż 0.3° . W tym celu zaproponowałem użycie następującej procedury. Mierzono dwa obrazy za pomocą kamery XUV CCD umieszczonej na flanszy wyjściowej komory doświadczalnej. Położenie wiązki odbitej od próbki pod małym kątem poślizgowym porównano do położenia wiązki pierwotnej (patrz Rysunek 5). Kąt padania θ można było określić na podstawie prostych zależności geometrycznych. W przypadku tej procedury płaskość próbki była kluczowa. Okazało się, że dla prawie wszystkich próbek była ona lepsza niż 0.1° .



Rysunek 5 (a) Schemat metody określania poślizgowego kąta padania promieniowania FEL. (b) Obrazy wiązki pierwotnej (góra) i odbitej (dół) zmierzone za pomocą kamery CCD. Kolory odpowiadają wartościom pikseli większym (niebieski) i mniejszym (zielony) od wartości progowej równej 44 000 zliczeń. Na osiach oznaczone są numery pikseli. W przypadku wiązki pierwotnej można obserwować nasycenie pikseli i tzw. crosstalk między pikselami. Rysunek zaadaptowany z [H4].

Procedury naświetlania i metody charakteryzacji próbek

Opracowałem procedury naświetlania i zaproponowałem metody charakteryzacji próbek. W większości przypadków próbki były naświetlane za pomocą pojedynczych „strzałów” – oznacza to, że po każdym impulsie próbka była przesuwana do nowej pozycji. Dla każdego strzału rejestrowano energię impulsu, numer próbki, pozycję naświetlania w związanym z nią układzie współrzędnych i sygnały z

detektorów np. fotodiody. Ponieważ próg zniszczeń był znany dla każdej nowej próbki tylko w dużym przybliżeniu, energię impulsów zmieniano w zakresie przynajmniej 2 rzędów wielkości. Można było to osiągnąć w na dwa sposoby – wykorzystując szeroki rozkład energii impulsów wokół wartości średniej (związany ze stochastycznym charakterem promieniowania FEL) albo zmieniając średnią energię impulsów za pomocą atenuatora gazowego lub filtrów z cienkich folii. Jeśli stochastyczne fluktuacje promieniowania FEL były małe, zmieniano w sposób ciągły transmisję atenuatora gazowego, co zapewniało ciągłą zmianę energii impulsów w wymaganym zakresie. Mikroskopy podłączone do układu eksperymentalnego umożliwiały obserwację pojawiających się zniszczeń (jeśli były one wystarczająco silne, jak np. kratery ablacyjne) i dostosowanie energii impulsów. Po naświetlaniach (ale jeszcze w trakcie trwania sesji pomiarowej) próbki były badane z użyciem mikroskopii optycznej z różnicowym kontrastem fazowym (z pryzmatem Nomarskiego). Pozwalało to na potwierdzenie, że wykorzystany zakres fluencji impulsów (określony przez ich energię i rozmiar wiązki na próbce) był dobrze dobrany i obejmował próg zniszczeń dla każdej z próbek. Ponieważ indukowane zmiany strukturalne mogły być bardzo słabe i trudne do znalezienia, dobrze zdefiniowana macierz pozycji naświetlań próbki wraz ze znacznikami były kluczowe dla ich charakteryzacji.

W przypadku naświetlań „wielostrzałowych”, próbki podlegały ekspozycji na wiele impulsów zakumulowanych w tym samym miejscu. Procedury naświetlań były podobne do tych używanych przy pojedynczych strzałach. Jednak należało zwrócić szczególną uwagę na to by fluencja wiązki była znacząco mniejsza niż próg modyfikacji strukturalnej próbki dla jednego impulsu oraz by zminimalizować fluktuacje energii wiązki. W przeciwnym wypadku, z uwagi na stochastyczny charakter promieniowania, pojedynczy impuls o wystarczająco wysokiej energii mógł przekroczyć ten limit i końcowe zmiany strukturalne wynikałyby z wymieszania zmian wywołanych różnymi warunkami naświetlania (pojedynczych i wielokrotnych strzałów). Innym ważnym wymaganiem była stabilność przestrzenna wiązki. Użyto dwóch apertur umieszczonych na linii wiązki w dużej odległości od siebie, by określić jej kierunek i w efekcie zminimalizować zmiany położenia wiązki na próbce. Naświetlone wieloma impulsami pozycje były charakteryzowane po zakończeniu czasu pomiarowego z użyciem technik podobnych do tych używanych w przypadku pojedynczych strzałów.

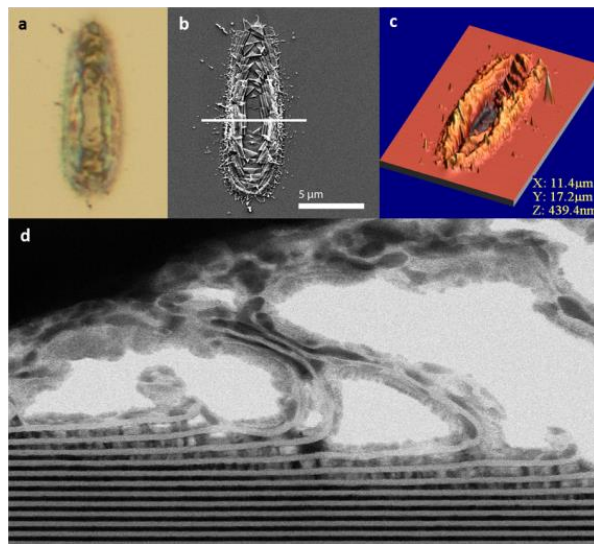
Strukturalne i morfologiczne zmiany indukowane w różnych materiałach pod wpływem zarówno pojedynczych, jak i wielu impulsów musiały być powiązane z parametrami padające promieniowania. O ile wiele z nich (jak długość fali, energia impulsów) były określane w ramach diagnostyki źródła FEL, o tyle profil natężenia zogniskowanej wiązki musiał być zmierzony w stacji eksperymentalnej. Odpowiedź materiału na promieniowanie źródła FEL może w sposób nie-trywialny zależeć od miejscowej wartości fluencji i/lub powierzchniowej gęstości mocy. Błędne założenia co do profilu natężenia wiązki mogły prowadzić do niewłaściwej interpretacji danych doświadczalnych. Zazwyczaj wiązki FEL nie mogą być traktowane jako gaussowskie. Podczas pierwszych doświadczeń [H1, H2], ślad wiązki promieniowania na próbce składał się z kilku części o profilach zbliżonych do gaussowskiego. Rozmiar wiązki (określany poprzez tzw. powierzchnię efektywną) każdej z tych części oraz związane z nimi porcje energii całego impulsu były nieznane. Opracowałem metodę obliczenia obu tych parametrów dla każdej z części wiązki. Była ona oparta na obserwacji progowego charakteru zmian strukturalnych indukowanych impulsami XUV i założeniu, że progowe fluencje (progi zniszczeń) nie zależą od natężenia i rozkładu przestrzennego padającego promieniowania. Metoda ta pozwalała na określenie głównych parametrów wiązki i obliczenie progów zniszczeń dla powłok wielowarstwowych Mo/Si i MoN/SiN naświetlonych na źródle FLASH [H1, H2].

W wielu innych sesjach doświadczalnych, profil wiązki był jeszcze bardziej złożony i opisana powyżej metoda nie mogła być użyta. W celu charakteryzacji wiązki używano metody opartej na odciskach ablacyjnych np. w PMMA (w przypadku promieniowania o długości fali 13.5 nm) powstałych pod wpływem pojedynczych impulsów promieniowania FEL [H4, P23]. W metodzie tej zakładano, że próg zniszczeń (ablacji) F_{th} był stały i nie zależał od maksymalnej fluencji wiązki ani od żadnych procesów transportu energii, jak np. dyfuzja. W konsekwencji obrys krateru ablacyjnego na powierzchni próbki odpowiadał izokonturowi fluencji na poziomie F_{th} . Taki obrys mógł być zmierzony za pomocą

mikroskopii optycznej (z różnicowym kontrastem fazowym). Po stworzeniu tzw. skanu fluencji (ang. fluence scan) – zestawu danych korelujących pola powierzchni wewnątrz obrysów różnych kraterów ablacyjnych z energiami impulsów – można było obliczyć efektywną powierzchnię padającej wiązki na próbce. Ten parametr był następnie wykorzystywany do obliczenia progów zniszczeń zmierzonych na innych próbkach. Ponadto odciski w PMMA pozwalały na bezpośrednie wykonanie map rozkładu fluencji wiązki na próbce. Metoda ta oparta była na mapie głębokości krateru ablacyjnego uzyskanej za pomocą z mikroskopu sił atomowych, energii impulsu oraz na efektywnej powierzchni wiązki obliczonej ze skanu fluencji. Obok wyżej wymienionych założeń, metoda ta wymagała wykładniczego zaniku w głąb próbki absorbowanego promieniowania, w wyniku czego głębokość krateru w sposób wykładniczy zależała od lokalnej wartości fluencji. W trakcie prowadzonych przy moim współudziale badań wykazaliśmy, że te warunki są spełnione w szerokim zakresie długości fal, kątów padania oraz czasu trwania impulsów.

Wyniki naświetlań - indukowane zmiany strukturalne - były charakteryzowane z użyciem różnorodnych technik. Jednym z większych wyzwań przy okazji tych analiz była przeprowadzenie pomiarów na strukturach o wielkości rzędu mikronów – wynikającej z rozmiarów obszarów zniszczeń. Przeprowadzano dwa główne typy pomiarów – analizę powierzchni próbki informującą o kształcie/morfologii naświetlonych obszarów oraz analizę strukturalną.

Pierwsza analiza obejmowała następujące techniki: optyczną mikroskopię z różnicowym kontrastem fazowym (ang. differential interference contrast - DIC) czułą na zmiany morfologii i własności optycznych materiału, interferometrię w świetle białym (ang. white light interferometry - WLI) oraz mikroskopię sił atomowych (ang. atomic force microscopy - AFM) zapewniającą dwuwymiarowe mapy głębokości oraz skaningową mikroskopię elektronową (ang. scanning electron microscopy – SEM) – obrazującą głównie morfologię naświetlonych obszarów (patrz przykłady na Rysunek 6). Za pomocą optycznej mikroskopii DIC, która jest techniką prostą i pozwalającą na szybkie pomiary, wykonywano zdjęcia wszystkich naświetlonych miejsc (zazwyczaj łącznie kilkaset-kilka tysięcy miejsc na różnych próbkach w trakcie jednego czasu pomiarowego), co pozwalało na określenie progów zniszczeń. Następnie wybierano charakterystyczne obszary by je zbadać bardziej wymagającymi technikami jak AFM, WLI, SEM czy TEM.



Rysunek 6 Obrazy zniszczeń wielowarstwy MoN/SiN powstałych w wyniku naświetlania impulsami ze źródła FLASH o długości fali równej 13.5 nm wykonane z użyciem: (a) optycznej mikroskopii DIC, (b) skaningowej mikroskopii elektronowej z zaznaczonym miejscem (biała linia) w którym wycięto przekrój próbki, (c) mikroskopii sił atomowych, (d) transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Drugi rodzaj analizy obejmował pomiary własności elektronowych oraz zmiany bliskiego i dalekiego porządku atomowego indukowane przez naświetlanie. Własności elektronowe badano za pomocą

skaningowej mikroskopii fotoelektronów (ang. scanning photoelectron microscopy - SPEM) z użyciem promieniowania synchrotronowego [P27]. Bliskie uporządkowanie atomowe mierzono za pomocą mikrospektroskopii Ramana [P27]. Z kolei metoda dyfrakcji rentgenowskiej była używana do scharakteryzowania naprężeń w otoczeniu naświetlonych obszarów [P25, P28, P33]. Jedną z najważniejszych (najbardziej informatywnych) technik zastosowanych do pomiarów zmian strukturalnych była skaningowa mikroskopia transmisyjna elektronów (scanning transmission electron microscopy - STEM) [H1, H2, H5]. Metoda ta wymagała wycięcia cienkiego przekroju (lamelki) próbki w naświetlonym miejscu z użyciem skupionej wiązki jonów (focused ion beam – FIB) i niszczyła próbkę. Dlatego była ona używana na zakończenie wszystkich pomiarów.

3.4. Wytrzymałość radiacyjna zwierciadlanych powłok wielowarstwowych Mo/Si stosowanych w optyce FEL [H1]

Wstęp

Zwierciadlane powłoki wielowarstwowe są obecnie standardowym narzędziem w prowadzeniu i modyfikacji własności promieniowania w zakresie XUV i rentgenowskim w wielu dziedzinach nauki i technologii [6-8]. Spełniają one skrajne wymagania w zakresie błędów kształtu i szorstkości powierzchni, zachowania frontu falowego i stabilności. Dzięki zastosowaniom w nowoczesnej fotolitografii nastąpił ich gwałtowny rozwój technologiczny, w wyniku którego powstały stabilne powłoki zwierciadlane charakteryzujące się wysokim współczynnikiem odbicia [9].

Na źródle FLASH, zwierciadlanych powłok wielowarstwowych użyto w pionierskich eksperymentach jak np. holografia XUV z rozdzielczością czasową, jako element układu obrazowania [10] i w optyce ogniskującej pracującej w pobliżu limitu dyfrakcyjnego na potrzeby eksperymentów z tworzeniem tzw. ciepłej gęstej materii (ang. warm dense matter - WDM) [11]. Natężenie promieniowania ze źródeł FEL jest bardzo wysokie i np. w przypadku długości fali 13.5 nm na źródle FLASH może sięgnąć nawet 10^{10} W/cm² na elementach optycznych jak optyka ogniskująca dla doświadczeń WDM. To wartość przynajmniej 6 rzędów wielkości wyższa niż w przypadku typowych zastosowań litograficznych. Możliwość zniszczeń optyki musiała być brana pod uwagę. Ponadto w przypadku szczególnych zastosowań (jak np. holografia XUV z czasową rozdzielczością), lustra umieszczane są w pobliżu ogniska wiązki [10,12] i jej natężenie może sięgnąć 10^{14} W/cm². W takim przypadku własności optyczne elementów odbijających promieniowanie mogą ulec zmianie już w trakcie trwania femtosekundowego impulsu promieniowania i zwierciadło nie spełniało by swojej roli [13,14]. Te dwa zjawiska – trwałe zniszczenie powłoki zwierciadlanej i zmiana własności optycznych materiałów pod wpływem silnych wiązek XUV - mogą ograniczać działanie optyki wielowarstwowej. Celem mojej pracy [H1] było zdefiniowanie fizycznych mechanizmów odpowiedzialnych za zniszczenia wielowarstwowych powłok Mo/Si napromieniowanych silnymi ultrakrótkimi impulsami promieniowania XUV. W niniejszym rozdziale opisuję badane próbki, wykonane doświadczenia – naświetlania pojedynczymi impulsami na źródle FLASH z wykorzystaniem techniki mikroskopii z rozdzielczością czasową – oraz dyskusję wyników strukturalnej charakteryzacji próbek w zakresie zaproponowanego przeze mnie modelu termodynamicznego.

Wyniki doświadczalne

Badalem typowy element optyczny używany w litografii XUV - zwierciadlaną powłokę wielowarstwową Mo/Si nałożoną na polerowanym podkładzie krzemowym. Powłoka została naparowana z użyciem wiązki elektronowej w warunkach ultra wysokiej próżni (rzędu 1×10^{-8} mbar), z wygładzaniem przy użyciu nisko-energetycznych jonów [15-18]. Wielowarstwa składała się z 50 dwuwarstw Mo i Si, o grubości 7.96 nm i stosunku grubości warstwy Mo do grubości dwuwarstwy równej 40%. Jej struktura

była dobrana tak, by zmaksymalizować współczynnik odbicia, który dla rezonansowego kąta padania wiązki równego 29.0 stopni, polaryzacji „p” i długości fali 13.5 nm był równy 45%.

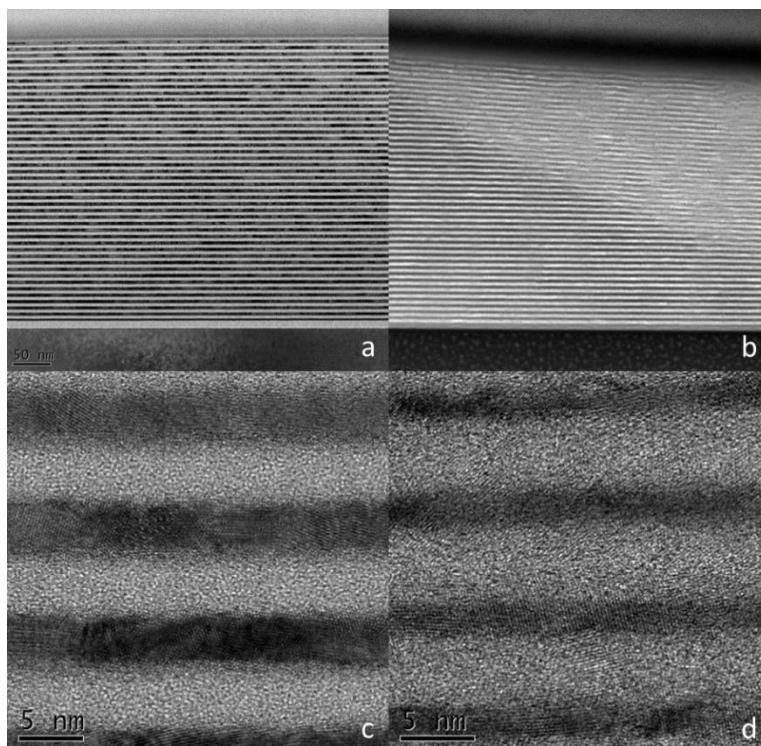
Próbka została naświetlona na źródle FLASH. Długość fali promieniowania, polaryzacja i kąt padania odpowiadały warunkom rezonansowym lustra. Czas trwania impulsu był równy około 10 fs (szerokość połówkowa). W trakcie naświetlań użyto układu doświadczalnego i metod opisanych w poprzednim rozdziale (3.3) oraz [H4].

Przeprowadziłem pomiary refleksyjności wielowarstwy Mo/Si by zbadać potencjalne zmiany jej własności optycznych w trakcie trwania impulsu (czyli w skali czasowej kilku fs). Zmierzony współczynnik odbicia nie zmieniał się (w zakresie niepewności pomiarowych) w całym zakresie użytych natężeń wiązki od 100 W/cm² (pomiary na źródle synchrotronowym) aż do około 5×10¹³ W/cm², co odpowiadało naświetlaniom impulsami o fluencji 500 mJ/cm² na źródle FLASH. Było to zgodne z teoretycznymi przewidywaniami, w których znaczącą zmianę współczynnika odbicia femtosekundowych impulsów obserwowano tylko dla fluencji powyżej 20 J/cm² [14], co odpowiadało około 2×10¹⁵ W/cm².

Do zbadania dynamiki procesów modyfikacji naświetlonej wielowarstwy zastosowałem technikę mikroskopii optycznej z rozdzielczością czasową. Próbkę były wzbudzane pojedynczymi impulsami XUV o fluencji bliskiej progowi zniszczeń [H4]. Impuls optyczny (sonda) był opóźniony o około 10 ps by zbadać stan próbki w momencie, kiedy nastąpiła już relaksacja większości energii zaabsorbowanej przez gaz elektronowy do atomów. Zaobserwowano wzrost refleksyjności próbki w zakresie optycznym w obszarze wzbudzonego impulsu pompującym. Wzrost ten miał wyraźną krawędź, która pokrywała się z granicami krateru obserwowanego tą samą techniką, ale dla dużego opóźnienia, po zakończeniu procesu zniszczeń. Wartość współczynnika absorpcji ulegała nasyceniu w środku krateru przy maksymalnej wartości 35%±5% większej od wartości referencyjnej poza obszarem naświetlonym. Progowy charakter zmian współczynnika odbicia wskazywał, że jest on spowodowany gwałtowną zmianą refleksyjności przynajmniej jednego z materiałów wielowarstwy. Ze szczegółowej analizy danych doświadczalnych oraz symulacji zależności współczynnika odbicia od współczynników załamania materiałów wynikało, że w skali czasu krótszej niż 10 ps dla fluencji większych niż próg zniszczeń następowało topnienie warstwy amorficznego krzemu.

Następnie została przeprowadzona szczegółowa analiza morfologicznych i strukturalnych zmian w próbce poddanej naświetlaniu. Zdjęcia każdego z eksponowanych na promieniowanie obszarów zostały wykonane za pomocą optycznego mikroskopu DIC. Zmiany powierzchni były obserwowane tylko dla miejsc naświetlonych impulsami o fluencji większej niż wartość progowa. Określono wartość tego progu – prog zniszczeń – na 45±7 mJ/cm². Następnie zbadano morfologię powierzchni za pomocą AFM. Dla fluencji pomiędzy 45 a 125 mJ/cm² formował się krater o gładkim kształcie, którego powierzchnia odpowiadała tej obliczonej na podstawie zdjęć mikroskopowych. Głębokość krateru sięgała od kilku nanometrów dla fluencji tuż powyżej progu zniszczeń aż do 68 nm dla fluencji równej około 125 mJ/cm².

Wykorzystałem technikę STEM do zbadania zmian strukturalnych poniżej powierzchni krateru. Wyniki są przedstawione na Rysunku 7. Analiza danych STEM wraz ze spektroskopią charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (ang. energy-dispersive X-ray spectroscopy EDX) umożliwiła wyodrębnienie dwóch obszarów: niezniszczona wielowarstwa oraz w pełni polikrystaliczny obszar, w którym warstwy Mo były znacząco cieńsze niż w obszarze niezaburzonego. Na Rysunkach 7 (a) oraz (c) pokazany jest obszar niezaburzony. Widać wyraźną strukturę warstwową z ostrymi międzypowierzchniami pomiędzy warstwami polikrystalicznego Mo i amorficznego Si. Na Rysunku 7 (b) widać wyraźną granicę między obszarami niezaburzonym i zniszczonym, podobną do tej obserwowanej na za pomocą AFM i mikroskopii optycznej. Obraz w wysokiej rozdzielczości obszaru zniszczonego jest pokazany na Rysunku 7 (d). Struktura naprzemiennych warstw polikrystalicznych i amorficznych zmienia się w strukturę w pełni polikrystaliczną, w której grubość warstwy Mo jest mniejsza niż w przypadku obszaru niezaburzonego. Obserwacje te wskazują, że w obszarze zniszczonym nastąpiło wymieszanie materiałów – Mo i Si, a w jego efekcie – stworzenie (polikrystalicznych) krzemianów molibdenu,



Rysunek 7 Obrazy STEM próbki Mo/Si. Nie zniszczony obszar pokazano na (a) i (c), a zniszczony – na (b) i (d). Obrazy (a) i (b) wykonane zostały w ciemnym polu (im ciemniejszy kolor tym mniejsza gęstość materii) a obrazy (c) i (d) w jasnym polu. Rysunek zaadaptowany z [H1].

Dyskusja wyników

Wyniki moich badań doświadczalnych wskazywały, że wiodącym mechanizmem zniszczeń wielowarstwowych powłok zwierciadlanych Mo/Si naświetlonych silnymi, femtosekundowymi impulsami promieniowania XUV, było formowanie się krzemianów molibdenu. Proces ten był wcześniej obserwowany w trakcie powolnego wygrzewania podobnych próbek. W tym przypadku, jeśli próbka była podgrzewana do 600 K, proces dyfuzji atomowej prowadzący do prawie całkowitego wymieszania się warstw zachodził w skali czasowej rzędu kilkunastu godzin [19-22], podczas gdy w temperaturze około 900 K był on szybszy i zachodził w czasie krótszym niż minuta. Jednakże skala czasowa procesu dyfuzji w moim eksperymencie podgrzewania impulsowego była zupełnie inna. Powstawanie krzemianów mogło zachodzić jedynie wtedy, kiedy atomy Mo i Si dyfundowały poprzez międzywarstwę. Współczynnik dyfuzji atomowej dla wielowarstwy Mo/Si (D) jest równy $(4 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{s}$ w temperaturze 530°C . Na podstawie prawa Arrheniusa można go obliczyć dla temperatury tuż poniżej temperatury topnienia krzemu, gdzie wynosi $1.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^2/\text{s}$ [23]. Oszacowałem efekt atomowej dyfuzji w przypadku, kiedy próbka była ogrzana do temperatury poniżej temperatury topnienia amorficznego krzemu przez krótki czas. Zakładając, że przewodność cieplna do podkładu krzemowego schładzała wielowarstwę do temperatury pokojowej w czasie krótszym niż $1 \mu\text{s}$ [H5], długość dyfuzji można policzyć jako $(4D \times t)^{1/2} = 5 \times 10^{-5} \text{ nm}$, co jest znacząco mniej niż rozmiar atomu. Stąd wynika, że dyfuzja atomowa i związane z nią tworzenie krzemianów można zaniedbać w tym zakresie temperatur i w relatywnie krótkiej skali czasowej.

Aby wyjaśnić ten problem, zaproponowałem, że powierzchnia wielowarstwy Mo/Si ulega stopieniu w skali czasu krótszej niż 10 ps po wzbudzeniu impulsem XUV o natężeniu większym niż próg zniszczenia. Zostało to później potwierdzone zaprezentowanymi powyżej wynikami doświadczalnymi z pomiarów

typu pompa-sonda. W ciekłym krzemie współczynnik dyfuzji atomowej jest rzędu $10^{10} \text{ nm}^2/\text{s}$ [24], czyli około 15 rzędów wielkości wyższy niż w fazie stałej. W tym przypadku atomy Mo mogły przeniknąć całą warstwę krzemu z obu jej stron w czasie krótszym niż nanosekunda (czyli szybciej niż czas zestalenia krzemu) i utworzyć krzemiany molibdenu. Z zależności tworzenia się krzemianów od topnienia wynikał progowy charakter zniszczeń obserwowany w doświadczeniach, z wyłączeniem pomiarów współczynnika odbicia, które nie są czułe na procesy zachodzące w skali czasu większej niż długość trwania impulsu XUV.

Znane są różne stechiometrie krzemianów molibdenu. Ich gęstość jest większa niż średnia gęstość ich składowych (czystych Mo i Si), z czego wynika zapadnięcie się struktury wielowarstwy w wyniku ich powstawania. Dane AFM wraz z profilami STEM pokazały, że w przypadku naświetleń impulsami ze źródła FLASH, zapadnięcie to wynosiło około 17% (stosunek maksymalnej głębokości krateru - 68 nm do grubości 50 dwuwarstw, każda o grubości 7.96 nm). Odpowiada to wartości spodziewanej, jeśli wszystkie dostępne atomu krzemu wzięły udział w tworzeniu związku MoSi_2 [19], który jest termodynamicznie najbardziej stabilnym ze wszystkich krzemianów molibdenu [25]. Entalpia tworzenia tego związku jest równa -132 kJ/mol i był on obserwowany, jako końcowy stan w przypadku powolnego wygrzewania podobnych wielowarstw Mo/Si.

W wyniku tworzenia krzemianów uwalniana była energia, związana z ujemną entalpią tworzenia MoSi_2 . Była ona wystarczająca by ogrzać dwuwarstwę Mo/Si z 620 K do temperatury tuż powyżej temperatury topnienia amorficznego krzemu. Ciepło to stanowiło rezerwuuar wykorzystywany do topnienia głębiej położonych warstw (słabiej podgrzanych w wyniku absorpcji promieniowania) i w konsekwencji ich transformacji w krzemiany.

Opracowałem model pozwalający na oszacowanie ile energii jest potrzebne by wytworzyć krzemiany w danej liczbie dwuwarstw. W tym celu obliczałem bilans energetyczny, biorąc pod uwagę profil absorpcji, energię związaną z powstawaniem krzemianów, energię potrzebną by podgrzać dwuwarstwę do temperatury topnienia amorficznego krzemu (w tym ciepło topnienia krzemu) i straty energii w wyniku dyssypacji ciepła w głąb podkładu.

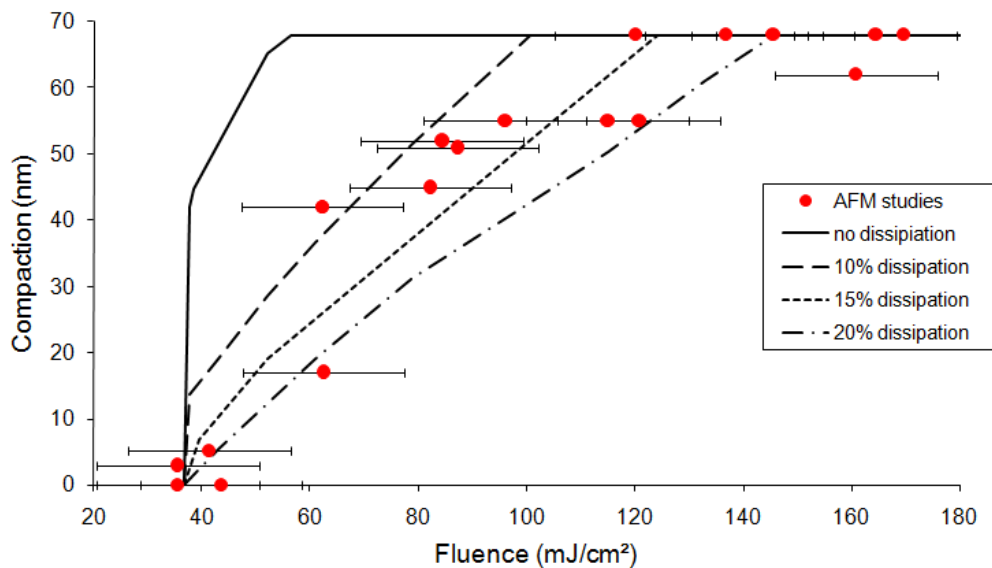
Profil absorpcji promieniowania XUV obliczyłem na podstawie optycznych własności Mo i Si. W ogólnym przypadku mogą one być zależne od temperatury, jednak jak to przedstawiłem wcześniej na podstawie wyników z pomiarów współczynnika odbicia, nie zmieniały się one znacząco i ich używałem ich wartość dla temperatury pokojowej [26]. Kolejno, obliczałem profil temperaturowy wielowarstwy na podstawie ciepła właściwego Mo i a-Si, [27,28], temperatury topnienia (1250 K [27,29]) oraz ciepła topnienia (33.7 kJ/mol [30,31]) amorficznego krzemu w cienkiej warstwie.

Z powodu emisji ciepła podczas tworzenia krzemianów, proces ten byłby samo-utrzymujący się (prowadząc do przetworzenia całej wielowarstwy) już dla fluencji równej progowi zniszczeń, jeśli pominąć dyssypację energii do podkładu. Jednak to założenie nie było właściwe w rozpatrywanym systemie. Na podstawie pojemności cieplnej cienkiej warstwy Mo, amorficznego i ciekłego Si [32-38], można było obliczyć stosunek przewodności cieplnej w dwu regionach: „przewodzącym” (gdzie temperatura jest większa niż temperatura topnienia a-Si) i „izolującym” (niestopiony krzem). Część energii, która ulegała rozproszeniu była bezpośrednio związana z tym parametrem. Dla wartości 0 brak było dyssypacji ciepła, zaś dla wartości 1 ciepło w ogóle nie było zatrzymywane w wielowarstwie. W badanym układzie parametr ten mieścił się w zakresie 0.05-0.15. Oznaczało to, że większość, ale nie cała energia była uwięziona w przewodzącym obszarze (gdzie krzem był stopiony), gdzie mogła być użyta do topnienia kolejnych warstw amorficznego krzemu poniżej granicy obszarów przewodzącego i izolującego.

Założyłem, że każda warstwa stopionego krzemu zamieniana była w warstwę krzemianów. Profil w głąb próbki zdeponowanej w systemie energii był określony przez fluencję impulsu oraz objętość wielowarstwy, w której zaszła transformacja na krzemiany. Stąd można było obliczyć zależność stopnia zapadnięcia się wielowarstwy od fluencji. Na Rysunek 8 pokazane są wyniki obliczeń dla różnych stopni dyssypacji energii (od 0% do 20%). Próg zniszczeń obliczony dla każdej z tych krzywych był ten sam (linie na Rysunek 8 przecinają oś poziomą w tym samym punkcie) i był równy (w granicach niepewności pomiarowych) wartości doświadczalnej. Oznaczało to, że dyfuzja energii nie był znacząca dla wartości

progu zniszczeń. Jednak była ona istotna dla profilu krateru powstałego dla fluencji większych niż próg zniszczeń. Zależność głębokości krateru (zapadnięcia się struktury wynikającej ze stopnia) od fluencji zmieniała się dla różnych stopni dyssypacji energii, jednak dane doświadczalne najlepiej pasują do obliczeń w zakresie 10-20%, co jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi dla tego parametru.

Wyniki pomiarów i analizy teoretycznej pokazują, że standardowe zwierciadlane powłoki wielowarstwowe Mo/Si mogą być używane na źródłach femtosekundowych impulsów XUV dla fluencji sięgających $45 \pm 7 \text{ mJ/cm}^2$, pod warunkiem, że częstotliwość powtarzania impulsów była wystarczająco mała by pozwoli na dyssypację ciepła pomiędzy kolejnymi impulsami.



Rysunek 8 Zależność stopnia zapadnięcia się wielowarstwy od fluencji. Czerwone punkty odpowiadają wartościom doświadczalnym uzyskanym za pomocą AFM. Linie odpowiadają wynikom symulacji termodynamicznych przy założeniu różnych stopni dyssypacji energii opisanych w legendzie (szczegóły w tekście). Rysunek zaadaptowany z [H1].

3.5. Wytrzymałość radiacyjna zwierciadlanych powłok wielowarstwowych MoN/SiN stosowanych w optyce FEL [H2]

Wstęp

W kolejnej pracy [H2] kontynuowałem badania dotyczące wytrzymałości radiacyjnej wielowarstwowych powłok dla XUV FEL. Aby zablokować mechanizm zniszczeń opisany w pracy [H1] należało użyć materiałów o wysokiej temperaturze topnienia i niskim współczynniku dyfuzji atomowej, tak by zatrzymać mieszanie się warstw. Takie warunki spełniały wielowarstwy MoN/SiN. Temperatury topnienia każdej z warstw były znacząco większe niż temperatura topnienia amorficznego krzemu. Ponadto poniżej temperatury topnienia, współczynniki dyfuzji atomowej w wielowarstwie MoN/SiN były 11 rzędów wielkości mniejsze niż w Mo/Si [39]. Celem pracy opisanej w [H2] było określenie mechanizmu i progów zniszczeń w przypadku powłok wielowarstwowych naświetlonych silnymi, ultrakrótkimi impulsami promieniowania XUV i porównanie ich do zmian strukturalnych indukowanych poprzez powolne wygrzewanie próbki. W poniższym rozdziale opiszę badane próbki, wykonane doświadczenia – wygrzewanie termiczne próbek oraz ich naświetlanie na źródle FLASH, dyskusję wyników strukturalnej charakterystyki w porównaniu do zaproponowanego modelu termodynamicznego.

Wyniki doświadczalne

Wielowarstwy MoN/SiN naparowane zostały w środowisku ultra-wysokiej próżni (1×10^{-8} mbar) na polerowany podkład krzemowy z użyciem wiązki elektronowej w przypadku atomów Mo i techniki sputeringu magnetronowego w przypadku atomów Si, z wygładzaniem warstwy Si przy użyciu nisko-energetycznych jonów [16,17,40,41]. Do azotowania warstw Mo i Si w trakcie ich napyłania użyto niskoenergetycznych jonów azotu [42-44]. W celu charakteryzacji procesu azotowania użyto rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. X-ray photo-electron spectroscopy - XPS). Wykazała ona, że stosunek między ilością atomów Mo i N oraz Si i N był równy 1 ± 0.1 w obu przypadkach, co wskazywało na formowanie się warstw MoN i SiN.

Próbki zostały następnie scharakteryzowane przy użyciu reflektometrii rentgenowskiej ($\lambda = 0.15406$ nm) i XUV. Pierwsza technika dostarczyła informacji na temat struktury warstwowej, w tym grubości warstw, okresu wielowarstwy. Druga z zastosowanych metod charakteryzacji pozwoliła na określenie zależności współczynnika odbicia od kąta padania wiązki dla promieniowania o długości fali 13.5 nm spolaryzowanego w płaszczyźnie „s”. Badania wykonano z użyciem promieniowania synchrotronowego o niskim natężeniu (rzędu 100 W/cm^2) w Center for X-ray Optics (CXRO), Berkeley, USA i nie miały charakteru destrukcyjnego. Na ich podstawie można było policzyć współczynnik odbicia wielowarstwy dla dowolnej polaryzacji i kąta padania wiązki (w szczególności dla warunków naświetlania na źródle FLASH) z użyciem oprogramowania IMD [45]. Na podstawie parametrów naparowywania oraz powyższej charakteryzacji określono, że wielowarstwy składały się z 40 dwuwarstw MoN i SiN, ich okres (grubość dwuwarstwy) był równy 8,18 nm, zaś grubość warstwy MoN stanowiła 40% okresu. Określono warunki rezonansowe dla naświetlań z użyciem źródła FLASH – kąt padania wiązki $28.2 \pm 0.3^\circ$ (od normalnej) przy polaryzacji „p” i długości fali 13.5 ± 0.05 nm – oraz odpowiadający im maksymalny współczynnik odbicia równy 7.7%.

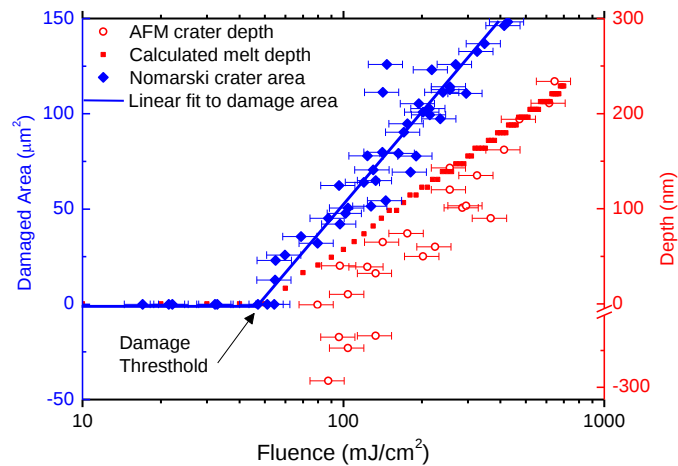
Następnie próbka została naświetlona pojedynczymi impulsami na źródle FLASH dla podanych powyżej warunków rezonansowych i długości impulsów rzędu 10 fs (szerokość połówkowa). Użyto przy tym układu doświadczalnego i metod opisanych w pracy [H4].

Aby lepiej zrozumieć termiczne zachowanie wielowarstwy MoN/SiN, inna próbka z tego samego procesu napyłania została sekwencyjnie wygrzana termicznie w 3 różnych temperaturach. Próbkę podgrzano do 773 K, 973 K oraz 1173 K w piecu próżniowym ($< 10^{-5}$ mbar). W każdym z kroków próbka była wygrzewana przez 30 minut. W celu zmierzenia struktury wygrzewanych warstw, próbka była charakteryzowana w każdej z temperatur za pomocą szeroko-kątowej dyfrakcji rentgenowskiej (ang. wide angle X-ray diffraction - WAXRD) oraz reflektometrii rentgenowskiej przy kącie poślizgowym (ang. grazing incidence X-ray reflection - GIXR). W przypadku próbki naświetlonej do najwyższej temperatury zbadano także morfologię powierzchni i strukturę wewnętrzną próbki za pomocą odpowiednio AFM i STEM.

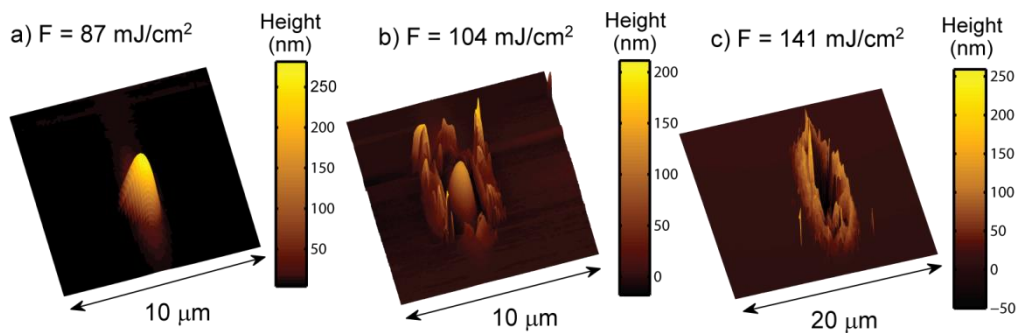
Na źródle FLASH wykonałem pomiary współczynnika odbicia promieniowania XUV dla niskich (10^{11} W/cm^2 - z dala od ogniska) i wysokich natężeń ($5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, co odpowiadało fluencji sięgającej 500 mJ/cm^2 dla próbki umieszczonej w ognisku). Podobnie jak dla wielowarstwy Mo/Si refleksyjność nie zależała od natężenia wiązki w całym badanym zakresie natężeń. Oznaczało to, że zniszczenia próbki zachodziły w skali czasowej dłuższej niż czas trwania impulsu promieniowania FEL.

Następnie przeprowadzono szczegółową analizę morfologicznych i strukturalnych zmian pod wpływem naświetlań femtosekundowymi impulsami promieniowania XUV. Badania „ex-situ” przeprowadzono z wykorzystaniem różnorodnych technik: optycznej mikroskopii z różnicowym kontrastem fazowym, AFM, SEM, STEM. Za pomocą mikroskopu optycznego wykonano zdjęcia każdego z eksponowanych na promieniowanie obszarów. Ponownie zaobserwowano progowy charakter zmian a wyznaczony [H4] próg zniszczeń był równy $48 \pm 7 \text{ mJ/cm}^2$ (patrz Rysunek 9). Zbadano morfologię powierzchni wielowarstwy MoN/SiN za pomocą AFM. Przykładowe mapy wysokości dla trzech typów obserwowanych zniszczeń są pokazane na Rysunkach 10 (a-c). Dla małych fluencji, od progu zniszczeń do około 100 mJ/cm^2 , uformowały się gładkie wypukłości (Rysunek 10 (a)) o wysokości od 1 do 200 nm.

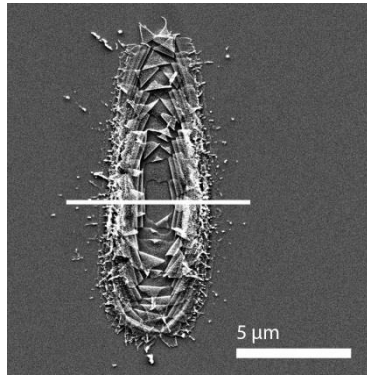
Dla fluencji powyżej 140 mJ/cm^2 powstawał krater otoczony przez ściany (Rysunek 10 (c)). W przeciwieństwie do bardzo gładkiej powierzchni wypukłości obserwowanej w pierwszym stadium zniszczeń, struktura ściany otaczającej krater była bardzo nierówna. W przypadku niektórych naświetlonych obszarów mała wypukłość o wysokości około 10 nm była obserwowana na dnie krateru. W zakresie pośrednich natężeń wiązki (między 100 i 140 mJ/cm^2), obszar zniszczeń składał się z wysokiej wypukłości ($>100 \text{ nm}$), która była otoczona przez obwałowanie (Rysunek 10 (b)). Jeden z badanych obszarów – naświetlony impulsami o fluencji 141 mJ/cm^2 (ten sam co na Rysunku 10 (c)), zbadałem z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. Na obrazie SEM (Rysunek 11) widać, że na skraju krateru wiele częściowo oderwanych warstw było nałożonych jedna na drugą. One to tworzyły obwałowanie widoczne na mapie AFM (Rysunek 10 (c)).



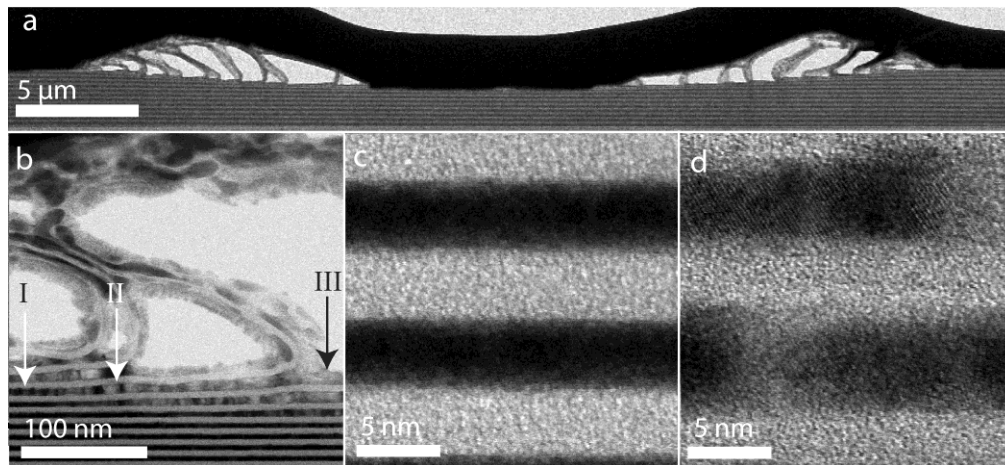
Rysunek 9 Zależność pola powierzchni obszaru zniszczonego i jego głębokości w próbce MoN w zależności od fluencji impulsu. Pole powierzchni zniszczonego obszaru było określone na podstawie zdjęć z mikroskopu optycznego DIC (pełne niebieskie znaki), podczas gdy głębokość kraterów była wyznaczona za pomocą AFM (otwarte czerwone koła). Ujemne wartości głębokości odpowiadają pojawianiu się wypukłości. Skala głębokości jest przerywana dla wartości ujemnych. Głębokość kraterów jest porównywana z obliczonym położeniem najgłębszej stopionej warstwy MoN (pełne czerwone kwadraty). Rysunek zaadaptowany z [H2].



Rysunek 10 Mapy wysokości próbek wykonane za pomocą AFM ilustrujące charakterystyczne cechy morfologii próbek MoN/SiN naświetlonych w trzech zakresach fluencji. Tuż powyżej progu zniszczeń pojawia się gładka wypukłość (a). W pośrednim zakresie widać fluencji wypukłość i krater otoczony przez obwałowanie (b). Dla dużych wartości fluencji widać jedynie krater otoczony przez ściany (c). Rysunek zaadaptowany z [H2].



Rysunek 11 Obraz SEM krateru powstałego w wielowarstwie MoN/SiN pod wpływem naświetlania impulsami o fluencji 141 mJ/cm^2 . Krater jest otoczony częściowo oderwanymi warstwami położonymi jedna na drugiej. Biała linia wskazuje położenie, w którym wykonany został przekrój próbki dla badań STEM (Rysunek 12). Rysunek zaadaptowany z [H2].

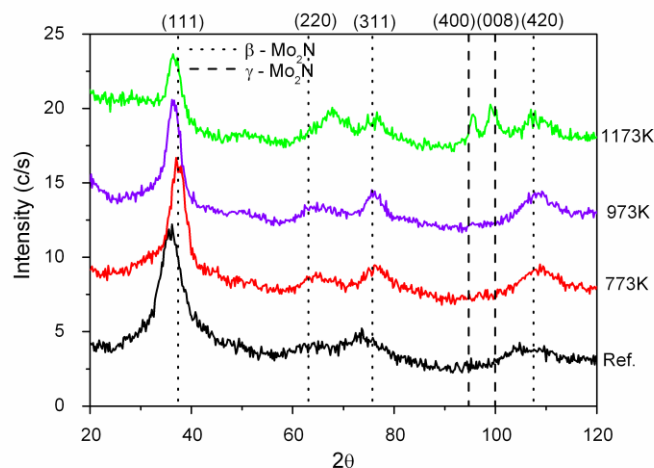


Rysunek 12 Obraz STEM przekroju próbki zrobionym w obszarze naświetlonym: (a) przegląd całego krateru, (b) powiększony obraz jednej z kolumn, (c) i (d) powiększone obrazy obszarów, odpowiednio niezniszczonego i zmodyfikowanego strukturalnie w bezpośredniej bliskości do krateru. Ciemniejsze obszary odpowiadają MoN zaś jaśniejsze – SiN. Na rysunku (b) zaznaczono strzałkami trzy miejsca opisywane w tekście. Rysunek zaadaptowany z [H2].

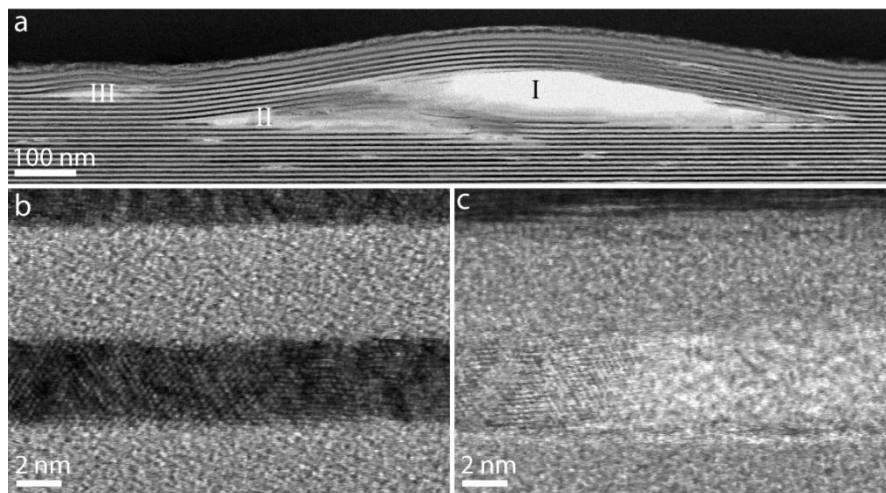
Wykorzystałem technikę STEM do analizy strukturalnej zmian poniżej krateru. Na Rysunku 12(a) pokazano przekrój całego krateru. Na dole zdjęcia widać niezniszczonej część wielowarstwy. Powyżej znajdują się kolumnowe struktury składające się z oderwanych warstw z dziurami pomiędzy nimi (białe obszary na zdjęciu). Niezniszczona wielowarstwa jest wyraźnie odgraniczona od obszaru, gdzie warstwy zostały oderwane. Na Rysunku 12 (b) pokazano obraz jednej z kolumn w większym powiększeniu, przy czym z powodu poprzecznego rozkładu natężenia wiązki, gęstość zaabsorbowanej energii zwiększa się na obrazie od lewej strony do prawej. Dla najniższych fluencji, w miejscu oznaczonym strzałką „I”, nie widać zniszczeń. Przy wzrastającej fluencji na obrazie pojawiają się nowe szczegóły – jasne obszary w ciemnej warstwie MoN. Ponieważ STEM pracował w tzw. „jasnym polu”, jasne obszary wskazują na częściową krystalizację warstwy. Ponadto widać, że warstwa MoN uległa rozszerzeniu. Grubość warstwy zwiększa się aż do miejsca (oznaczonego „III”), gdzie następuje jej oderwanie. Obrazy wielowarstwy z dala od krateru i w jego bezpośrednim otoczeniu wykonane w wysokiej rozdzielczości są pokazane na odpowiednio Rysunku 12 (c) i Rysunku 12 (d). Na tym porównaniu widać wyraźnie krystalizację i poszerzenie warstwy MoN w pobliżu krateru. W przeciwieństwie do zmian w warstwie MoN powstałych

w wyniku naświetlenia, warstwa SiN jest niezaburzona, nawet w części wielowarstwy oderwanej od reszty próbki.

Aby lepiej zrozumieć termiczne zachowanie wielowarstwy MoN/SiN, inna próbka z tego samego procesu napyłania została sekwencyjnie wygrzana termicznie w 3 różnych temperaturach (773 K, 973 K i 1173 K) po 30 minut. Po każdym kroku wygrzewania struktura krystaliczna i okres wielowarstwy były charakteryzowane za pomocą technik WAXRD oraz GIXR. Wyniki pomiarów WAXRD są pokazane na Rysunku 13. Obrazy dyfrakcyjne pozwoliły zidentyfikować dwie fazy krystaliczne: tetragonalną Mo₂N (β -Mo₂N) i kubiczną Mo₂N (γ -Mo₂N), zaznaczone liniami przerywanymi wraz indeksami Millera pików dyfrakcyjnych.



Rysunek 13 Profile XRD dla próbki MoN/SiN przed wygrzewaniem oraz po wygrzewaniu do temperatury 773 K, 973 K oraz 1173 K. Dla przejrzystości rysunku każdy zestaw danych jest prezentowany z przesunięciem 5 zliczeń/s. Rysunek zaadaptowany z [H2].



Rysunek 14 Obraz STEM próbki MoN/SiN wygrzanej w temperaturze 1173 K. (a) Przykłady trzech bąbelków oznaczone znakami I-III. (b) Powiększony obraz silnie uporządkowanej struktury krystalicznej widocznej w większości warstw MoN. (c) Powiększony obraz amorficznej struktury o niskiej gęstości, która można znaleźć w wybranych miejscach próbki. Rysunek zaadaptowany z [H2].

Po wygrzaniu próbki do 1173 K, badania AFM pokazały uformowanie się wypukłości na całej powierzchni wielowarstwy, których nie obserwowano przy wygrzewaniu do 773 K i 973 K. Wykonałem następnie badania STEM tej próbki po zakończeniu sekwencji wygrzewania. Na Rysunku 14 (a) widać, że wypiętrzenia są związane za powstawaniem bąbelków wewnątrz wielowarstwy (I-III). Obok nich widać

także zmiany strukturalne w warstwach MoN, z których jedną przedstawiono w obrazie wysokiej rozdzielczości na Rysunku 14 (c). Obserwowany obszar jest częściowo amorficzny i, ponieważ jest jaśniejszy na obrazie STEM, ma mniejszą gęstość. Prawdopodobnie były to zaczątki formowania się bąbelków. We wszystkich innych badanych położeniach warstwy MoN były skryształizowane (Rysunek 14 (b)).

Dyskusja wyników

Po napyleniu warstwy MoN w badanych próbkach były w większości amorficzną mieszkanką atomów Mo i N w stosunku ilościowym 1:1. W tym otoczeniu uformowały się małe ilości krystalitów β -Mo₂N. Kiedy temperatura została podniesiona w trakcie wygrzewania krystality Mo₂N powiększyły się, jak pokazują widma dyfrakcyjne. Po wygrzewaniu do 1173 K pojawiła się faza krystaliczna γ -Mo₂N oraz bąbelki widoczne na mapach AFM i w obrazach STEM. Energię swobodną Gibbsa przy tworzeniu Mo₂N w reakcji $Mo(s) + N_2(g) \leftrightarrow Mo_2N(s)$ przy ciśnieniu azotu równym 1 bar można zapisać w postaci [46]:

$$\Delta G_{Mo_2N}^0 = -57320 + 53.89T,$$

gdzie $\Delta G_{Mo_2N}^0$ jest wyrażone w J/mol, a T jest temperaturą w Kelvinach. Tworzenie się Mo₂N było energetycznie korzystne aż do temperatury dysocjacji równej 1063 K [28]. Ta progowa temperatura mogła być większa w przypadku większego ciśnienia lub koncentracji N₂ [46]. W przypadku wygrzewania próbki do temperatur 773 K i 973 K, poniżej temperatury dysocjacji, formowały się kryształy Mo₂N. Jednak dla wyższej temperatury wygrzewania – 1163 K, powyżej temperatury dysocjacji, krystality Mo₂N zaczęły ulegać rozpadowi na fazę stałą Mo i gazową N₂. Ten proces ulegał nasyceniu w wyniku zwiększania się koncentracji cząsteczek azotu. Jednakże, jak widać to na obrazach STEM, w niektórych miejscach proces dysocjacji prowadził do formowania się objętości o wyraźnie mniejszej gęstości z racji emisji gazu N₂. Były to załączki powstawania bąbelków. W przypadku części z nich, warstwa MoN pękała a SiN powyżej ulegała oderwaniu od reszty wielowarstwy, co prowadziło do pełnego uformowania się bąbelków wypełnionych azotem. W wyniku tego procesu koncentracja gazu N₂ rozpuszczonego w warstwie MoN malała i więcej gazu mogło być uwolnione w wyniku dalszej dysocjacji.

Na podstawie powyższego modelu dla próbki wygrzewanej termicznie zaproponowałem następujące wytłumaczenie danych doświadczalnych uzyskanych podczas naświetlania próbki na źródle FLASH. Nie zaobserwowano żadnych zniszczeń i znaczącej krystalizacji poniżej temperatury topnienia MoN. Podobnie jak w przypadku wielowarstwy, Mo/Si atomy nie miały wystarczającej ruchliwości w fazie stałej i nie mogły się przemieścić na znaczącą odległość w krótkim okresie kiedy naświetlona próbka miała podwyższoną temperaturę (można było założyć, że transport ciepła do podkładu krzemowego schładzał wielowarstwę do temperatury pokojowej w czasie krótszym niż 1μs). Sytuacja zmieniała się powyżej temperatury topnienia MoN, kiedy atomy w fazie ciekłej stawały się dużo bardziej ruchliwe. Obrazy STEM pokazują, że na granicach stopionego obszaru formowały się krystality, a w jego wnętrzu pojawiały się bąbelki. W zgodzie z wynikami wygrzewania można przypuszczać, że tworzyły się kryształy Mo₂N i uwalniany był azot w stanie gazowym. Jednakże diagram fazowy nie był dobrze znany dla temperatur i materiałów wielowarstwy w przeprowadzonych doświadczeniach [46,47]. Dlatego mechanizm powstawania bąbelków gazu N₂ i krystalitów Mo₂N w warstwach MoN nie mógł być określony z absolutną pewnością. Zaproponowałem model, w którym topnienie warstwy MoN i następnie jej zestalenie w postaci Mo₂N w wyniku dyssypacji ciepła w głąb podkładu było punktem startowym całego procesu zniszczeń. Założyłem, że dysocjacja Mo₂N nie mogła nastąpić z uwagi na bardzo wysoką koncentrację azotu, większą niż stężenie eutektyczne. Z powodu różnicy w stechiometrii między kryształami Mo₂N i stopioną fazą MoN, nadmiarowy azot musiał zostać uwolniony. Ponieważ rozpuszczalność azotu w ciekłym MoN myśla dużo większa niż w Mo₂N, cząsteczki N₂ były wypierane z krystalitów i rozpuszczały się w otaczającej je cieczy MoN. Dlatego w końcowym stanie, po schłodzeniu próbki powstawały krystality Mo₂N otoczone przez gazowy N₂. Im więcej czasu zajmował proces zestalenia, tym większe powstawały krystality (na Rysunku 12 (b) rozmiar kryształów zwiększa się wraz

ze wzrostem początkowej temperatury, a co za tym idzie czasem chłodzenia). W tym samym czasie koncentracja azotu w ciekłym MoN rosła, w wyniku czego zwiększało się ciśnienie gazu w bąbelkach, po zakończeniu procesu zestalenia. Ponieważ dyssypacja ciepła zachodziła głównie w kierunku podkładu, głębiej położone warstwy potrzebowały mniej czasu na zestalenie, co tłumaczyło formowanie się małych krystalitów na dnie krateru (patrz Rysunek 12 (b)). W stanie końcowym warstwy SiN ulegały oderwaniu w wyniku naprężeń związanych z ciśnieniem uwolnionego gazu. Dla fluencji tuż powyżej progu zniszczeń, warstwy SiN pozostały nieprzerwane na szczycie bąbelka (Rysunek 12), zaś dla wyższych fluencji więcej gazu N_2 zostało uwolnione, co powodowało, że jego ciśnienie przekraczało wytrzymałość warstwy i bąbelki „wybuchają” zaś warstwa SiN opadała na bok i tworzyła wał wokół krateru (Rysunek 11 and Rysunek 12).

Aby w pełni poznać mechanizm odpowiedzialny za zniszczenia obserwowane w doświadczeniach na źródle FLASH, rozważyłem aspekty termiczne zaraz po naświetleniu próbki. Podobnie jak w pracy [H1] obliczony został profil zaabsorbowanej energii w głąb wielowarstwy w zależności od fluencji padającego impulsu promieniowania. Z uwagi na niejednorodną absorpcję promieniowania w wielowarstwie, początkowa temperatura była nierówno rozłożona w zakresie każdej dwuwarstwy, z maksimami w warstwach MoN. Jednakże profil temperaturowy ulegał bardzo szybkiemu wygładzeniu z uwagi na duże gradienty temperatur i wymianę ciepła między warstwami. Ten proces był dużo szybszy niż dyssypacja energii do podkładu, z powodu różnic w gradientach ciepła odpowiedzialnych za oba procesy. Dlatego można było założyć, że krótko po absorpcji impulsu temperatura ulegała wyrównaniu w zakresie całej dwuwarstwy. Rozkład temperatury w głąb próbki można było policzyć na podstawie zdeponowanej energii (wykładniczej absorpcji uśrednionej po każdej z dwuwarstw) i termodynamicznych własności materiałów. Obliczone temperatury można było porównać z temperaturami topnienia materiałów składowych – 2023 K i 1713 K odpowiednio dla MoN i Si_3N_4 [28]. Warstwy, w których temperatura przekraczała próg można było uznać za stopione w wyniku naświetlania co pozwalało na obliczenie całkowitej głębokości topnienia (odpowiadającej liczbie dwuwarstw, w których MoN zostało stopione).

Na Rysunku 9 pokazane jest położenie najgłębszej stopionej warstwy MoN w zależności od fluencji impulsu. Jest ono porównane z głębokościami kraterów zmierzonymi za pomocą AFM (Rysunek 10), przy czym założyłem, że wszystkie stopione warstwy ulegają oderwaniu. Oba zestawy danych są bliskie sobie dla fluencji powyżej 300 mJ/cm^2 . Dla niższych wartości fluencji zmierzona AFM głębokość kraterów jest mniejsza niż obliczona głębokość topnienia. Tę niezgodność można tłumaczyć niedoszacowaniem głębokości krateru (liczby oderwanych warstw) dla małych wartości fluencji z powodu wypiętrzeń powstających w ich centrum. Ponadto pomiary STEM pokazały, że jedna dwie warstwy poniżej krateru nie ulegały oderwaniu a jedynie powstawały w nich krystality. Jednakże pomiary mikroskopii optycznej z różnicowym kontrastem fazowym były czułe nie tylko na zmiany morfologii powierzchni, ale również na zmiany strukturalne, w tym krystalizację warstwy MoN. Próg zniszczeń uzyskany na podstawie tych zdjęć (zaznaczony na niebiesko na Rysunek 9) odpowiada obliczonemu progowi topnienia

Na koniec porównałem badania wielowarstw MoN/SiN z tymi dla wielowarstw Mo/Si. Było znaczące, że próg zniszczeń struktury MoN/SiN ($48 \pm 7 \text{ mJ/cm}^2$) był prawie taki sam jak dla Mo/Si ($45 \pm 7 \text{ mJ/cm}^2$). Współczynnik odbicia powłoki wielowarstwowej Mo/Si był równy $42 \pm 1\%$, zaś MoN/SiN - $7 \pm 1\%$. Słabsze odbijanie promieniowania było związane ze zwiększoną absorpcją, co prowadziło do silniejszego wzrostu temperatury. Dlatego zwiększona temperatura topnienia w warstwach MoN i SiN (w porównanie do a-Si) nie prowadziła do powiększenia progu zniszczeń. Z drugiej strony, ponieważ współczynnik dyfuzji atomowej [39] w wielowarstwie MoN/SiN poniżej temperatury topnienia był niższy niż w przypadku Mo/Si, progowa temperatura doświadczeniu z wygrzewaniem była wyższa.

Podsumowując, wyniki doświadczeń i analizy teoretycznej wskazały, że zwierciadlane powłoki wielowarstwowe MoN/SiN w porównaniu do powłok Mo/Si mają wyższą wytrzymałość w przypadku względnie powolnych procesów ogrzewania (jak naświetlania z dużą częstotliwością powtórzeń ale małym natężeniem impulsu), ale podobne progi zniszczeń w przypadku bardzo szybkiego ogrzewania jak np. naświetleń pojedynczymi impulsami FEL.

3.6. Modelowanie progów zniszczeń zwierciadlanych powłok wielowarstwowych zastosowanych w silnych źródłach promieniowania krótkofalowego [H3]

Wstęp

W poprzednich rozdziałach opisałem wyniki badań procesów prowadzących do zniszczeń wielowarstwowych powłok zwierciadlanych naświetlonych femtosekundowymi impulsami promieniowania ze źródła FLASH. Jednak systematyczne pomiary wytrzymałości radiacyjnej na źródłach FEL są rzadkie z uwagi na ograniczony do nich dostęp, związany z bardzo wysokimi kosztami czasu pomiarowego. W poniższym rozdziale przedstawiam zastosowanie stworzonego przeze mnie modelu zniszczeń do porównania wytrzymałości radiacyjnej kilkunastu różnych wielowarstw. Symulacje przeprowadzono zarówno dla wielowarstw standardowo używanych w optyce XUV i rentgenowskiej, jak i dla nowych propozycji. W prezentowanej pracy głównym kryterium wyboru zwierciadeł wielowarstwowych była raczej większa wytrzymałość radiacyjna niż optymalizacja reflektancji. Wyniki prac są istotne przy projektowaniu optyki dla bieżących i przyszłych krótkofalowych źródeł promieniowania FEL.

Model

Opracowałem model pozwalający na oszacowanie progów zniszczeń wielowarstwowych powłok zwierciadlanych pod wpływem ultrakrótkich impulsów promieniowania krótkofalowego. Bazował on na wynikach doświadczeń oraz teoretycznych modelach przedstawionych w pracach [H1, H2] i był podsumowaniem tych badań.

Promieniowanie padające na rozważaną próbkę było absorbowane przez elektrony. Miejscowa gęstość zdeponowanej energii była proporcjonalna do iloczynu lokalnego natężenia pola elektromagnetycznego, rzeczywistej części współczynnika załamania i do współczynnika absorpcji. Zazwyczaj, profil głębokościowy gęstości zaabsorbowanej energii był niejednorodny z maksimami w warstwach odbijających promieniowanie (np. warstwy Mo i MoN odpowiednio w strukturach Mo/Si i MoN/SiN). Największa gęstość zaabsorbowanej energii na powierzchni próbki odpowiadała rezonansowym warunkom naświetlania, dla których współczynnik odbicia był największy. Wzbudzone fotoelektrony o energiach kinetycznych rzędu dziesiątek bądź setek eV, miały drogę swobodną rzędu kilku Angströmów [48]. Balistyczny transport energii zachodził w skali odległości odpowiadającej grubości kilku dwuwarstw. Wtórne elektrony były wzbudzane przez fotoelektrony w wyniku procesów emisji Auger i jonizacji zderzeniowej. Ich energia była mniejsza niż pierwotnych fotoelektronów, podobnie jak średnia droga swobodna i związany z nią zasięg transportu energii. W wyniku wymiany energii między wzbudzonymi elektronami, populacja całego gazu elektronowego ulegała termalizacji do wysokiej temperatury w skali czasowej rzędu 100 fs. Dalszy transport energii mógł być opisany poprzez termiczną dyfuzję ciepła w gazie elektronowym. Duże różnice temperatur pomiędzy sąsiednimi warstwami, a więc na bardzo małych odległościach, wytwarzały bardzo silne gradienty temperatury, które sprawiały, że dyfuzja ciepła była bardzo szybka. Średni gradient temperatury na głębokości całej struktury wielowarstwowej i podłoża był dużo mniejszy i odpowiadał wykładniczemu zanikowi gęstości zaabsorbowanej energii. Transfer energii w tej skali odległości był znacznie wolniejszy (o rzędy wielkości). Można było założyć, że nie był on istotny w skali czasowej krótszej niż czas potrzebny do wymiany ciepła między gazem elektronowym a atomami. Te zjawisko zachodziło w czasie rzędu pikosekund i prowadziło do wzrostu temperatury atomów i spadku temperatury elektronów, aż do ich wyrównania. Taki stan uznawałem jako początkowy stan dla moich obliczeń. Charakteryzował się on gładkim profilem temperaturowym, który był taki sam zarówno dla elektronów, jak i atomów w całej głębokości wielowarstwy i podłoża. Ponieważ grubość dwuwarstwy była znacznie mniejsza niż średnia

głębokość absorpcji promieniowania, można było założyć, że każda dwuwarstwa ma płaski profil temperaturowy, który można było obliczyć z zaabsorbowanej gęstości energii uśrednionej po grubości dwuwarstwy i temperaturowej zależności entalpii materiału. W przypadku naświetlań z użyciem pojedynczych impulsów, próbka ulegała schłodzeniu do temperatury pokojowej w wyniku procesu dyfuzji energii do podkładu w czasie rzędu mikrosekundy. W cieple stałym był to zbyt krótki okres dla atomów by przemieścić się na znaczną odległość i zaburzyć strukturę warstwową lub międzypowierzchni. Jednakże w stopionym materiale współczynnik dyfuzji atomowej ulegał zwiększeniu o wiele rzędów wielkości – np. w przypadku krzemu o czynnik 10^{13} (10^{10} nm²/s w przypadku cieczy w stosunku do 10^{-3} nm²/s w cieple stałym, w temperaturze bliskiej temperaturze topnienia). W cieczech, dyfuzja atomowa mogła zachodzić w skali nanosekund, zanim materiał uległ zestaleniu. Dlatego, jeśli któryś z materiałów wielowarstwy ulegał stopieniu, jej struktura ulegała zaburzeniu, albo w wyniku poszerzenia obszarów międzypłaszczyznowych, albo w wyniku całkowitego przemieszania materiałów i zaniku struktury warstwowej. W efekcie następował spadek reflektancji (odpowiednio częściowy lub całkowity), który uznawałem za równoważny zniszczeniu powłoki wielowarstwowej. Dlatego przyjąłem w moim modelu, że próg zniszczeń odpowiadał fluencji promieniowania, dla której średnia temperatura szczytowej dwuwarstwy osiągała temperaturę topnienia jednego z jej materiałów składowych.

Dyskusja

Z użyciem powyżej opisanego modelu wykonano symulacje numeryczne progów zniszczeń dla zwierciadlanych powłok wielowarstwowych pracujących w zakresie tzw. „okna wodnego”. W obliczeniach wykorzystano parametry optyczne (na podstawie bazy danych CXRO), stałe materiałowe (masę molową, gęstość i temperaturę topnienia) oraz wartości entalpii w funkcji temperatury dla Li, Li₂O, B, B₄C, a-C, a-Si, c-Si, SiC, Si₃N₄, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, CoO, Ni, NiO, Cu, Mo, Mo₂B₅, Mo₂C, Ru, Sb, La, W and Pt [32,49]. Aby umożliwić porównanie wytrzymałości radiacyjnej różnych wielowarstw, z uwagi na ograniczenia w dostępie do parametrów fizycznych materiałów, musiałem dokonać kolejnych założeń, opisanych poniżej.

Rozważane próbki składały się z 600 dwuwarstw (możliwość tworzenia podobnej grubości powłok została udokumentowana w pracy [50]). W trakcie symulacji obliczono zarówno progi zniszczeń, jak i maksymalną reflektancję próbek w funkcji energii fotonów w zakresie 60-620 eV (co odpowiadało długości fali promieniowania od 20 do 2 nm) Zakładano przy tym, że okres struktury jest zoptymalizowany tak, by spełniał zmodyfikowane prawo Bragga [51,52].

Z uwagi na niekompletne dane termodynamiczne dla cienkich warstw i ich zależność od metody napylania warstw, wykorzystano dane dla materiałów litych. Ponadto przyjęto, że wszystkie materiały z wyjątkiem a-C i a-Si, są krystaliczne, ponieważ dane dotyczące fazy amorficznej nie były dostępne.

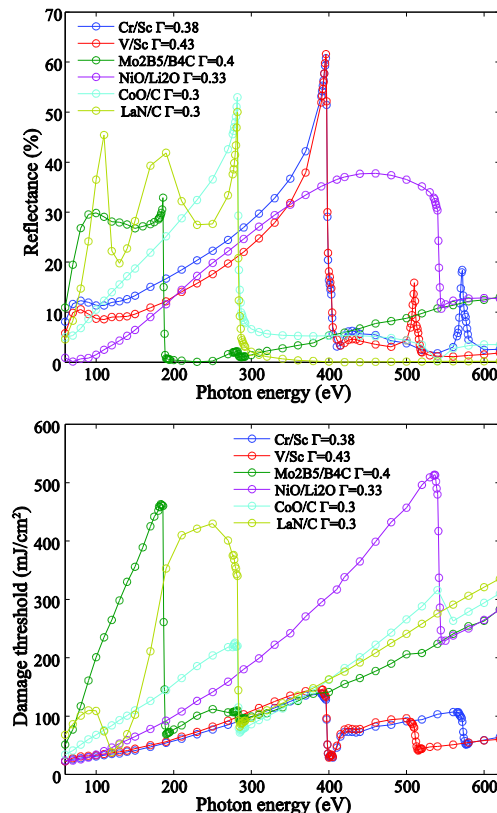
Aby zilustrować różnicę między progami zniszczeń dla struktur zawierających warstwy krystaliczne i amorficzne, rozważono przykłady wielowarstwy Mo/Si z dwoma różnymi postaciami krzemu, amorficzną (a-Si) i krystaliczną (c-Si). Zbadano wpływ na obliczony próg zniszczeń następujących parametrów zależnych od struktury krzemu: temperatury topnienia, zależności temperaturowej entalpii, współczynników optycznych. Próg zniszczeń nie zależał w widoczny sposób od zamiany stałych optycznych. Po zamianie entalpii krystalicznego Si na te zmierzone dla amorficznego Si, próg zniszczeń zwiększał się o około 6 %. Z kolei przy zamianie temperatury topnienia z 1687 K (c-Si) na 1250 K (a-Si), obliczony próg zniszczeń wzrastał o 34%.

W modelu założono, że nie zachodzi przemieszanie materiałów w obszarach międzypłaszczyznowych a ich szorstkość jest pomijalnie mała. Pominięto tym samym tworzenie się związków między różnymi materiałami w tych obszarach. Uprościło to bardzo obliczenia i porównanie między różnymi próbkami, przy zachowaniu dokładności modelu. Tworzenie się związków mogło zmniejszyć progi zniszczeń tylko pod warunkiem, że miałyby one niższą temperaturę topnienia, co nie jest spotykane.

W przypadku wielowarstw zawierających amorficzny węgiel, zaproponowałem, że zniszczenia mogą zachodzić w temperaturze niższej niż temperatura topnienia. Badania z użyciem femtosekundowych

impulsów promieniowania o energii fotonów 91.8, 177.1 eV i 830 eV na źródłach FEL pokazały, że warstwa amorficznego węgla mogła krystalizować w temperaturze 1050 K [P27], dużo niższej niż temperatura topnienia (3900 K). Oznaczało to dużo niższe wartości progów, przy czym mechanizm zniszczeń różnił się od rozważanego poprzednio. Zmiany strukturalne w próbce pod wpływem ich naświetlania prowadziły do zmian gęstości materiału, a w konsekwencji do zmian struktury warstwowej i współczynnika odbicia.

Z uwagi na podane powyżej ograniczenia, prezentowane wartości progów zniszczeń miały charakter jedynie szacunkowy. Tym niemniej, były to pierwsze badania tego typu i wprowadzały nowe propozycje układów wielowarstwowych, które mogły znaleźć zastosowanie dla krótkofalowych źródeł promieniowania.



Rysunek 15 Współczynnik odbicia (góra) i próg zniszczeń (dół) zwierciadlanych powłok wielowarstwowych zoptymalizowanych w zakresie energii fotonów „okna wodnego” i poniżej krawędzi absorpcji boru, węgla i skandu. Rysunek zaadaptowano z [H3].

Wykorzystując wyżej opisany model przetestowano 4 grupy powłok wielowarstwowych: zoptymalizowanych dla promieniowania o energii fotonów poniżej energii krawędzi absorpcji boru (188 eV), poniżej krawędzi absorpcji węgla (284 eV), poniżej krawędzi absorpcji skandu (420 eV) i w całym zakresie okna wodnego (284 – 532 eV). Ogólne kryteria wyboru były określone jako: (1) duża różnica w stałych optycznych między kolejnymi materiałami dwuwarstwy (tzw. reflektor i warstwa dystansowa – ang. reflector i spacer), (2) niskie współczynniki absorpcji promieniowania, (3) niska mieszalność między materiałami (czyli niski współczynnik dyfuzji atomowej oraz niska reaktywność chemiczna), (4) jednorodny i ciągły wzrost warstw w trakcie ich nakładania, (5) łatwość użycia. Ostatnie kryterium było określone przez dostępność materiału, zagadnienia związane z bezpieczeństwem i higieną pracy [51]. Obok największej osiągalnej reflektancji, innymi ważnymi parametrami oceny były szerokość pasmowa, naprężenia i długookresowa stabilność termiczna.

Przegląd najbardziej interesujących struktur wielowarstwowych został przedstawiony na Rysunku 15. Pokazuje on maksymalny teoretyczny współczynnik odbicia oraz obliczone progi zniszczeń w funkcji energii fotonów w zakresie od 60 do 620 eV. W pobliżu krawędzi absorpcji boru, najbardziej obiecującą strukturą z wysokim progiem zniszczeń była $\text{Mo}_2\text{B}_5/\text{B}_4\text{C}$, trochę lepsza od $\text{LaN}/\text{B}_4\text{C}$. W pobliżu krawędzi węgla, CoO/C oraz LaN/C były dobrą alternatywą dla Co/C lub V/C . W przypadku krawędzi absorpcji skandu (i wanadu) zaproponowano użycie V/Sc zamiast szeroko stosowanego Cr/Sc . Jako alternatywę dla obecnie używanych systemów wielowarstwowych o ograniczonym zastosowaniu w zakresie tzw. „okna wodnego”, zaproponowano nowe kombinacje materiałów z LiO_2 jako warstwą dystansową.

Przeprowadzone badania pokazują, że próg zniszczeń powłok wielowarstwowych może zmieniać się w szerokim zakresie od kilkunastu do kilkuset mJ/cm^2 . Oznacza to, że struktury te można uznać za wytrzymałe radiacyjnie.

3.7. Znaczenie akumulacji ciepła na proces zniszczeń krzemu naświetlonego wieloma femtosekundowymi impulsami promieniowania XUV z częstotliwością powtarzania 1 MHz [H5]

Wstęp

Badania procesów prowadzących do zniszczeń zwierciadlanych powłok wielowarstwowych wykonałem dla iradiacji z użyciem pojedynczych impulsów. Pozwoliły one na określenie górnej granicy wytrzymałości radiacyjnej – jednostrzałowego progu zniszczeń. Jednak zmiany strukturalne mogą być indukowane w elementach optycznych dla fluencji mniejszych niż ten próg w przypadku naświetleń seriami impulsów o wysokiej średniej gęstości mocy w wyniku zjawiska akumulacji ciepła. Źródła FEL wykorzystujące technologie nadprzewodzących akceleratorów są szczególnie przydatne do badań w trybie wielostrzałowym, kiedy próbka jest naświetlana wieloma impulsami w tym samym miejscu. Źródło FLASH emituje do 800 impulsów promieniowania XUV o długości 10-100 fs z częstotliwością powtórzeń 1 MHz [53]. Odległość między impulsami równa 1 μs jest tego samego rzędu co typowa skala czasowa dyssypacji ciepła z powierzchni próbki do jej objętości, co umożliwia badanie procesów akumulacji ciepła. Wielostrzałowe naświetlanie ciał stałych przy krótkofalowych (jonizujących) użyciu impulsów promieniowania ma pewne przewagi nad doświadczeniami przy użyciu źródeł operujących w zakresie optycznym. Przede wszystkim proces deponowania energii nie jest zaburzony przez nieliniowości optyczne spowodowane przez np. absorpcję wielofotonową czy też absorpcje na swobodnych nośnikach. Następnie, głębokość absorpcji promieniowania może być kontrolowana w zakresie wielu rzędów wielkości poprzez dostrojenie źródła FEL do odpowiedniej długości fali (np. tuż powyżej lub poniżej krawędzi absorpcji). W szczególności ultrakrótkie impulsy promieniowania XUV pozwalają na stworzenie dobrze zdefiniowanych warunków wzbudzenia próbki w dużych jej objętościach [54]. W takim przypadku gradienty temperatury są małe i dyssypacja ciepła jest ograniczona. Użycie źródeł FEL umożliwia rozszerzenie w znaczącym stopniu zakresu optycznych pomiarów strukturalnych przejść fazowych poprzez systematyczne badanie dynamiki zmian, transferu energii, oraz akumulacji ciepła i zniszczeń.

Wśród wielu materiałów badanych pod kątem ich strukturalnej modyfikacji i zniszczeń, krzem pełni rolę szczególną. Ponieważ jest szeroko dostępny a jego fizyczne własności są dobrze znane, jest on traktowany jako materiał referencyjny. Ma także kluczowe znaczenie w elektronice i optyce. Wiele badań poświęconych tej tematyce zostało wykonane przy użyciu różnych źródeł, głównie laserów optycznych o różnych charakterystykach emisji, długości fali (od mikrofal do ultrafioletu próżniowego), długości impulsu (od fs do μs , a nawet w pracy ciągłej), częstotliwości powtórzeń i natężeniu impulsów (przegląd prac można znaleźć w [55]). Krzem przy użyciu pojedynczych femtosekundowych impulsów

promieniowania krótkofalowego był badany w postaci litej [P7, P12-P14, P20] [56-58] oraz warstw amorficznych w wielowarstwach Si/C [P15] oraz Mo/Si [H1]. Doświadczenia pokazały, że zmiany strukturalne pod wpływem pojedynczych impulsów były spowodowane topnieniem próbki. Rozwinąłem te badania przejść fazowych w krzemie indukowanych za pomocą femtosekundowych impulsów promieniowania XUV o badania wpływu kumulacji ciepła na zniszczenia w przypadku naświetlania próbki za pomocą wielu impulsów z dużą częstotliwością powtórzeń (1 MHz). W poniższym rozdziale opiszę wykonane doświadczenia (wielostrzałowe naświetlania krzemu na źródle FLASH) i przeprowadzę dyskusję zmian strukturalnych próbki w kontekście zaproponowanego modelu termodynamicznego.

Wyniki doświadczenia

W badaniach wykorzystano litą próbkę monokrystalicznego krzemu zorientowanego w kierunku (001). Polerowana powierzchnia próbki miała szorstkość niższą niż 0.2 nm (odchylenie standardowe), zmierzoną za pomocą reflektometrii rentgenowskiej i AFM. Eksperyment został przeprowadzony na źródle FLASH przy użyciu układu i metod doświadczalnych opisanych w [H4]. Próbki zostały naświetlone femtosekundowymi impulsami promieniowania o długości fali 13.5 nm. Kąt padania wiązki był równy 15° od normalnej do powierzchni próbki. Czas trwania impulsu był równy około 100 fs (szerokość połówkowa). Próbka naświetlana była seriami 400 impulsów z częstotliwością powtórzeń równą 1 MHz, a po każdej serii przesuwana była w świeże, nieeksponowane miejsce. Energia każdego z impulsów w serii zmieniała się o około 20% w stosunku do wartości uśrednionej po wielu seriach. Z uwagi na nierównomierny rozkład energii impulsów w ramach ich serii, całkowita wariacja energii zaabsorbowanej w dowolnym miejscu była równa 40% wartości średniej energii dla tego miejsca. Maksymalna fluencja wiązki była ograniczona do 64 mJ/cm², znacząco poniżej jednostrzałowego progu zniszczeń równego około 410 mJ/cm². Uniknięto dzięki temu mieszania się różnych warunków naświetlania (jedno- i wielostrzałowych), co mogło wpłynąć na zachodzące procesy modyfikacji strukturalnej. Po naświetlaniach, indukowane na próbkach zmiany zostały scharakteryzowane za pomocą optycznej mikroskopii za różnicowym kontrastem fazowym oraz technika SEM. Zbadałem również przekroje próbek z wybranych miejsc za pomocą techniki TEM.

Dla porównania wykonałem naświetlania tej samej próbki z użyciem 4000 i 400 impulsów przy częstotliwości powtórzeń 10 Hz. Średnia fluencja impulsów zdeponowana w jednym miejscu sięgała 43 mJ/cm², wartości wyższej niż próg modyfikacji strukturalnych przy częstotliwości 1 MHz. W przypadku tym nie zaobserwowano modyfikacji naświetlonych obszarów.

Jednostrzałowe progi zniszczeń nie zostały bezpośrednio wyznaczone dla naświetlań promieniowanie o długości fali 13.5 nm (z uwagi na zbyt niską energię impulsów w opisywanym doświadczeniu). Oszacowałem je na podstawie doświadczalnych wartości progów zniszczeń zmierzonych przy długości fali 32 nm [P12, P14], 0.124 nm (energia fotonów 10 keV) [57,58] oraz przewidywań teoretycznych [59].

Symulacje numeryczne

Badania doświadczenia uzupełniłem o symulacje numeryczne transportu i akumulacji energii za pomocą prostego jednowymiarowego modelu dyfuzji ciepła. Użyłem tzw. metody entalpii [60], w której zmiany ciepła topnienia uwzględniane były w postaci zmian lokalnej entalpii oraz jej zależności temperaturowej. Poczyniłem następujące założenia. Wybrałem geometrię jednowymiarową, w której temperatura i entalpia były jednakowe wzdłuż płaszczyzn równoległych do powierzchni próbki a zmieniały się w kierunku do niej prostopadłym (w głąb). Wynikało to z faktu, że średnica wiązki w trakcie naświetlań była rzędu 300 mikrometrów i lateralne gradienty temperatury i entalpii były dużo mniejsze od tych prostopadłych. W takim przypadku, zakładając że ciepło właściwe nie zależy od temperatury w rozważnym jej zakresie (a co za tym idzie nie zmieniało się w głąb próbki) równanie dyfuzji ciepła miało postać:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k}{C} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + S, \quad (1)$$

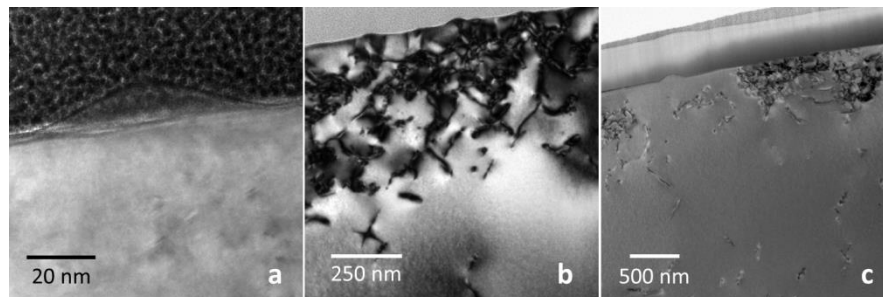
gdzie h było lokalną entalpią zależną od zmiennych przestrzennych (x) i czasu (t), k było całkowitą przewodnością cieplną (suma wkładów elektronowych i fononowych), C było pojemnością cieplną a S odpisywało źródło ciepła. Zależność temperaturową entalpii przyjęto za [61], zaś zależność stosunku k/C od entalpii obliczyłem na podstawie danych z [62]. Zakres studiowanych entalpii można podzielić na trzy obszary: dla h mniejszych niż około 3.0 GJ/m^3 , gdzie próbka była w stanie stałym a temperatura była niższa niż temperatura topnienia krystalicznego krzemu $T_{\text{melt}} = 1683 \text{ K}$, h pomiędzy 3.0 i 7.17 GJ/m^3 , gdzie temperatura była stała i równa T_{melt} dla wszystkich wartości entalpii, oraz dla h większych niż 7.17 GJ/m^3 , gdzie próbka była w stanie ciekłym (przejście w stan gazowy nie było rozważane w moich badaniach). Gdy temperatura była równa T_{melt} , pojemność cieplna zmierzała do nieskończoności (kiedy dodajemy energię do systemu a temperatura się nie zmienia) a stosunek k/C był równy zero.

Wyrażenie opisujące źródła ciepła odpowiadało wykładniczej absorpcji promieniowania. Zgodnie z prawem D'Alemberta jego zależność od głębokości była proporcjonalna do $\sim \exp(-x/L_{\text{abs}})$, przy czym L_{abs} było równe 568.5 nm (głębokość absorpcji promieniowania o długości fali 13.5 nm przy kącie padania 15.5° od normalnej, na podstawie [26]). Przyjęto grubość próbki równą $900 \mu\text{m}$. Założyłem brak transportu na granicach próbki. Obserwowany w symulacjach numerycznych wzrost temperatury próbki na jej spodzie był mniejszy niż 1 K . Początkowa wartość entalpii była równa zero dla wszystkich położań, a temperatura próbki równa 298 K . Pomimo tego, że czas trwania impulsu XUV był równy około 100 fs , skala czasowa wyrażenia opisującego źródła była przyjęta jako 2 ps . Czas ten odpowiada charakterystycznej stałej czasowej sprzężenia elektron-fonon reprezentującej czas potrzebny do transferu energii zaabsorbowanej przez elektrony do sieci [63]. Maksymalna gęstość mocy wyrażeniu S była funkcją fluencji promieniowania (F), współczynnika odpicia próbki ($R \approx 0$), oraz głębokości absorpcji L_{abs} : $p = (1-R) \times F/L_{\text{abs}}$. Z uwagi na małe gradienty temperatury w badanym układzie, zdefiniowane głównie przez głębokość absorpcji, dyfuzja energii w gazie elektronowym przed termalizacją z siecią krystaliczną była pomijana. Przeprowadziłem symulacje numeryczne dla wielostrzałowych naświetlań w następującej sekwencji. Wpierw równanie dyfuzji ciepła było rozwiązywane na odcinku czasu równym $1 \mu\text{s}$ odpowiadającym odstępowi między kolejnymi impulsami FEL. Następnie końcowy stan próbki dla pierwszego impulsu był przyjmowany za początkowy stan dla drugiego impulsu. Kroki te były powtarzane 400 krotnie. Szacowany błąd obliczeń był równy około 20% i był związany z omówionymi powyżej przybliżeniami oraz dokładnością użytych parametrów modelu (jak przewodność cieplna etc.)

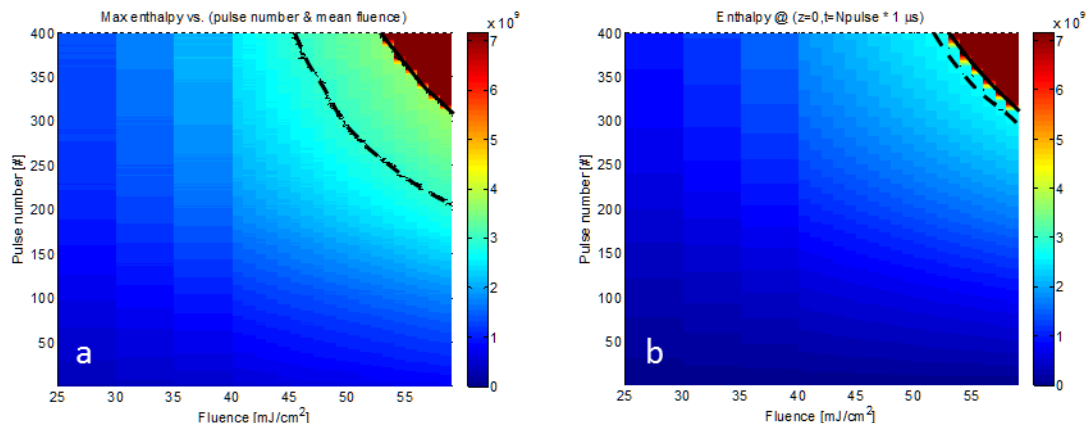
Dyskusja

Przeprowadziłem analizę otrzymanych danych doświadczalnych. Zaobserwowano trzy typy zmian morfologicznych i strukturalnych indukowanych naświetlaniem seriami 400 femtosekundowych impulsów promieniowania XUV z częstotliwością powtarzania 1 MHz . Modyfikacje te zależały w sposób progowy od średniej fluencji padającej serii impulsów. Powyżej najniższego progu równego 38 mJ/cm^2 , na powierzchni próbki pojawiły się nanokrople (patrz Rysunek 16 (a)). Powstały one prawdopodobnie w wyniku relokacji lokalnie stopionego materiału na powierzchni próbki. Proces topnienia zaszedł jedynie na powierzchni próbki (górne kilka nanometrów) i miał niższy próg niż ten dla topnienia litego materiału. Można to wyjaśnić przez niższy próg topnienia (wyrażony w jednostkach entalpii) materiału na powierzchni próbki, zależącego głównie od właściwości powierzchni po zakończeniu procesu polerowania próbki. Drugi próg równy 40 mJ/cm^2 był związany z powstawaniem dużej ilości defektów sieci na głębokości sięgającej $0.5 \mu\text{m}$ (patrz Rysunek 16 (b)). Zjawisko to można wytłumaczyć przez zwiększoną elastyczność sieci kiedy temperatura sięga temperatury topnienia. W tych warunkach atomy sieci ulegają dyslokacji w wyniku ruchów termicznych i zerwanych termicznie wiązań. Kiedy próbka ulega schłodzeniu defekty ulegają zamrożeniu i lokalizacji. Proces ten był powtarzany wiele razy i liczba

dyslokacji wzrastała wraz z liczbą zaabsorbowanych impulsów promieniowania; następowała akumulacja zniszczeń próbki. Dużo mniejsza liczba defektów była widoczna powyżej trzeciego progu równego 42 mJ/cm^2 (Rysunek 16 (c)). W tych warunkach próbka prawdopodobnie osiągała stan ciekły na końcu serii impulsów. Wskazuje na to wypiętrzenie materiału w środku naświetlonego obszaru, powstałe prawdopodobnie w wyniku hydrodynamicznego ruchu stopionego materiału. Proces zestalenia był wystarczająco powolny by mogła się uformować krystaliczna struktura w wyniku (kwazi)epitaksjalnego wzrostu. Część z deformacji uległa zamrożeniu, ale ich gęstość była dużo mniejsza niż w poniżej najwyższego progu, kiedy próbka nie osiągnęła w pełni stanu ciekłego.



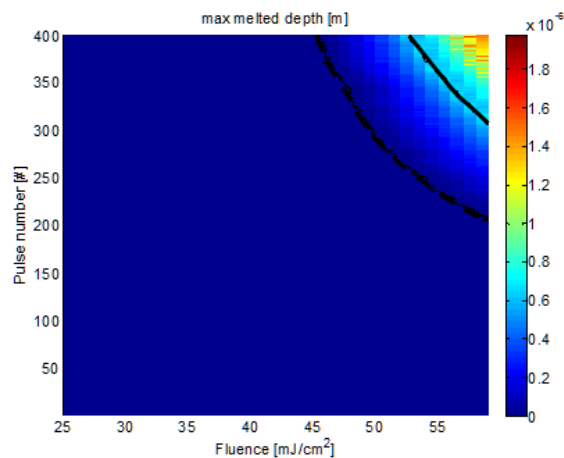
Rysunek 16 Obrazy TEM przekroju próbki w trzech obszarach: (a) “krople” na powierzchni próbki powstałe powyżej najniższego progu zniszczeń, (b) przypowierzchniowa warstwa o grubości $0.5 \mu\text{m}$ z dużą ilością defektów sieci krystalicznej powyżej środkowego progu zniszczeń, (c) przypowierzchniowe defekty sieci w pobliżu najwyższego progu zniszczeń. Na górze każdego z obrazów widać polikrystaliczną warstwę Pt, zabezpieczającą próbkę w trakcie przygotowywania jej przekroju. Rysunek zaadaptowany z [H5].



Rysunek 17 (a) Maksymalna entalpia osiągnięta po każdym impulsie oraz (b) maksymalna entalpia tuż przed absorpcją kolejnego impulsu dla różnych wartości średniej fluencji (oś pozioma) i numeru impulsu w serii (oś pionowa). Czarnymi liniami (przerwaną i ciągłą) są zaznaczone dwa izokontury fluencji odpowiadające wartościom 3.0 (osiągnięcie temperatury topnienia) i 7.17 GJ/m^3 (całkowite stopnie materiału). Kolory na mapie odpowiadają entalpii w zakresie od 0 (temperatura pokojowa) do 7.17 GJ/m^3 (faza ciekła). Rysunek zaadaptowany z [H5].

Powyższą interpretację danych doświadczalnych wsparły wyniki symulacji numerycznych przeprowadzonych w zakresie fluencji od 25 do 60 mJ/cm^2 dla 400 następujących po sobie z częstotliwością powtórzeń 1 MHz impulsów. Obliczenia pokazały, że w momencie kiedy rozpoczynał się kolejny impuls, znacząca część ciepła po poprzednim impulsie pozostawała na powierzchni próbki. Oznaczało to, że w przypadku naświetlania wielostrzałowego następowała akumulacja ciepła. Maksymalna entalpia osiągnięta po każdym impulsie oraz maksymalna (zakumulowana) entalpia tuż przed absorpcją kolejnego impulsu zostały obliczone dla różnych wartości średniej fluencji i numeru impulsu w serii (Rysunek 17). Progowe wartości fluencji, przy których próbka osiągała temperaturę

topnienia (45 mJ/cm^2) oraz przechodziła w pełni w stan ciekły (54 mJ/cm^2) zgadzały się granicach niepewności pomiarowych i symulacji z wartościami doświadczalnie wyznaczonych progów zniszczeń. Symulacje numeryczne pokazały, że w momencie, kiedy osiągnięta została temperatura topnienia, dyssypacja ciepła z powierzchni próbki gwałtownie zwolniła (z powodu braku gradientu temperatury w tych warunkach). Większość energii zaabsorbowanej po osiągnięciu T_{melt} nie ulegała dyfuzji z powierzchni i była przekształcana w ciepło topnienia, aż do całkowitego stopienia próbki. Wyjaśniało to, dlaczego oba progi były tak bliskie siebie.



Rysunek 18 Mapa maksymalnej głębokości stopionej warstwy przypowierzchniowej dla różnych wartości średniej fluencji (oś pozioma) i numeru impulsu w serii (oś pionowa). Czarnymi liniami (przerwaną i ciągłą) są zaznaczone dwa izokontury fluencji odpowiadające wartościom 3.0 (osiągnięcie temperatury topnienia) i 7.17 GJ/m^3 (całkowite stopnie materiału). Kolory na mapie odpowiadają głębokości w zakresie od 0 do $2 \text{ }\mu\text{m}$. Rysunek zaadaptowany z [H5].

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia potwierdzały także zaproponowane wyjaśnienie dużej ilości defektów w przypowierzchniowej warstwie o grubości $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ dla fluencji powyżej drugiego progu zniszczeń. Według symulacji do podobnej głębokości próbka osiągała temperaturę topnienia nie ulegając jednak całkowitemu stopieniu na powierzchni (patrz Rysunek 18). Przykładowo, tuż poniżej progu całkowitego stopienia powierzchni, próbka osiągała temperaturę topnienia (w wyniku absorpcji) a następnie ulegała schłodzeniu (w wyniku dyfuzji ciepła) około 150 razy. Ponieważ formowanie się defektów nie ulegało odwróceniu np. poprzez epitaksjalny wzrost z fazy ciekłej, gęstość defektów zwiększała się po każdym impulsie i następowała ich akumulacja.

Nie zaobserwowano żadnych zmian powierzchni próbki po naświetleniu seriami 400 i 4000 impulsów z częstotliwością powtórzeń 10 Hz , kiedy badany system miał wystarczająco czasu (100 ms) do relaksacji pomiędzy strzałami. Było to zgodne z obliczonym w symulacjach progiem topnienia dla pojedynczego impulsu równym 410 mJ/cm^2 , dużo większym niż maksymalny fluence osiągnięty w doświadczaniu. Wskazywało to na znaczącą rolę akumulacji ciepła w badanych procesach. Jeśli opóźnienie między impulsami było wystarczająco krótkie (w naszym przypadku $1 \text{ }\mu\text{s}$) ciepło nie miało wystarczająco czasu by w całości uciec z przypowierzchniowej warstwy i następowała akumulacja ciepła.

Obok znaczenia dla zrozumienia podstawowych procesów akumulacji ciepła i zniszczeń w wyniku wielostrzałowych naświetlań wyniki moich prac mają charakter aplikacyjny. Są one istotne przy określeniu geometrycznych ograniczeń oraz strukturalnych i materiałowych wymagań dla elementów optycznych i detektorów promieniowania dla nowych źródeł krótkofalowego promieniowania ze źródeł FEL.

3.8. Inne prace związane z osiągnięciem habilitacyjnym

Publikacje przedstawione w Załączniku 4 Rozdział A Sekcja [2] są blisko związane z osiągnięciem habilitacyjnym, ale nie są do niego włączone ponieważ mój wkład nie był wiodący. Dzielią się one na następujące zagadnienia:

Strukturalne przejścia fazowe

Prowadziłem dalsze badania strukturalnych przejść fazowych (topnienia, ablacji) indukowanych w różnych ciałach stałych pod wpływem naświetlania femtosekundowymi impulsami krótkofalowych FEL (FLASH, w Niemczech, VUV FEL i SACLA w Japonii, LCLS w USA) w funkcji m.in. energii fotonów i kąta padania wiązki. W większości doświadczeń stosowano metody opisane w [H4], a te przeprowadzone na źródle FLASH wykorzystywały przygotowany przeze mnie układ doświadczalny [H4]. Byłem jednym z głównych wykonawców prezentowanych badań, nadzorowałem przygotowania doświadczeń, brałem udział w pomiarach i ich interpretacji oraz w przygotowaniu manuskryptów publikacji.

W jednym z pierwszych doświadczeń, przeprowadzone zostały pomiary mikroskopii optycznej z rozdzielczością czasową powierzchni litych próbek Si oraz GaAs naświetlonych silnymi, femtosekundowymi impulsami promieniowania o długości fali 32 nm. Wspierane były pomiarami ex-situ trwałych zniszczeń powierzchni próbki [P12]. Analiza danych doświadczalnych pokazała, że głównym mechanizmem formowania się kraterów ablacyjnych jest wyrzut stopionego materiału. Określono progowe fluencje topnienia i ablacji. Zaobserwowano znaczące różnice w porównaniu z odpowiedzią tych próbek na wzbudzenie za pomocą optycznych impulsów laserowych, które zostały powiązane ze zwiększoną głębokością penetracji promieniowania XUV i brakiem nieliniowości w procesie absorpcji.

Wśród jednych z najlepiej zbadanych znajdowały się materiały ważne dla optyki XUV i rentgenowskiej - B₄C i SiC. Zmierzone progi zniszczeń silnie zależały od energii fotonów, jednak w zakresie 38-830 eV miały wartości bliskie fluencjom potrzebnym do termicznego stopienia próbek [P14, P18, P22]. Progi zniszczeń dla materiałów litych były większe niż dla cienkich (mikrometrowych) warstw. Dane doświadczalne wskazywały, że przy energii fotonów równej 38 eV i dla fluencji większych niż próg topnienia kraterzy powstawały w wyniku podobnych procesów, jak te opisane do próbek Si i GaAs. W przypadku naświetlań próbek SiC i B₄C pod normalnym kątem padania przy energii fotonów równej 830 eV zaobserwowano pęknięcia materiałów wokół kraterów, co mogło być spowodowane większą głębokością penetracji wiązki rentgenowskiej w porównaniu do zakresu widmowego XUV. W przypadku naświetleń cienkich warstw B₄C i Ru przy energii fotonów 7 i 12 keV dla kątów padania poniżej kąta krytycznego mierzone progi zniszczeń były wiele rzędów wielkości większe niż można by naiwnie sądzić na podstawie naświetleń pod kątem normalnym [P31]. Aby wyjaśnić dane doświadczalne na bazie wcześniejszych modeli konieczne było uwzględnienie transportu energii przez pierwotne i wtórne fotoelektrony o energiach rzędu keV.

Do innej grupy próbek ważnych dla optyki dla krótkofalowych źródeł FEL należały cienkie warstwy amorficznego węgla (a-C) na podłożu krzemowym i lite próbki diamentu (ang. chemical-vapor-deposited carbon – CVD diamond). Brałem udział w badaniach doświadczalnych i teoretycznych zmian strukturalnych diamentu pod wpływem naświetlań silnymi ultrakrótkimi impulsami promieniowania o energii fotonów z zakresu 24-275 eV. Wyniki doświadczeń pokazały, że naświetlony diament przechodzi strukturalną przemianę fazową w grafit (bez zmiany stanu skupienia) [P29]. Zastosowanie ultrakrótkich impulsów pozwoliło na zidentyfikowanie kolejnych faz badanego nietermicznego procesu: wzbudzenie elektronów walencyjnych, zapadnięcie się struktury pasmowej, po którym następował ruch atomów do nowych położeń równowagowych. Progi zniszczeń obliczone na podstawie modelu teoretycznego były zgodne z wartościami doświadczalnymi. W przypadku próbki a-C naświetlonej pod kątem normalnym do powierzchni promieniowaniem o energii fotonów 38 eV, próg zniszczeń odpowiadał fluencji koniecznej

do termicznego stopienia próbki [P14]. Jednakże przy naświetlaniach promieniowaniem o energii fotonów 91.8 i 177.1 eV pod różnymi kątami padania, powyżej i poniżej kąta krytycznego [P17, P24] oraz promieniowaniem o energii fotonów 830 eV pod kątem normalnym do powierzchni próbki [P27], zaobserwowano inny mechanizm zmian strukturalnych. Dane doświadczalne wskazywały na grafityzację, podobnie jak w przypadku diamentu. Oddziaływanie fotonów o energii 830 eV z próbką opisano za pomocą dokładnego modelu wiążącego dynamikę jonizacji próbki z modelem dwutemperaturowym. Obliczona mała szybkość jonizacji i wysoka temperatura sieci atomowej wskazywały na termiczny charakter procesu, inaczej niż dla próbki diamentowej. Następnie brałem udział w badaniach oddziaływania impulsów FEL o energii fotonów 177.1 eV z siatką dyfrakcyjną, będącą przykładem próbki o geometrii innej niż płaska [P26]. Pomiary mikroskopowe i AFM pokazały, że dla fluencji powyżej wartości progowej, zniszczenia pojawiały się na krawędziach „zębów” siatki dyfrakcyjnej od strony padającego promieniowania. Bazujące na równaniu Helmholtza symulacje rozkładu pola elektrycznego pokazały, że osiąga ono maksima właśnie w tych rejonach. Zwiększenie natężenia pola elektrycznego na krawędziach siatki dyfrakcyjnej prowadziło do zmniejszenia progów zniszczeń w porównaniu z płaską próbką.

W przeciwieństwie do modelu opisującego zniszczenia powłok wielowarstwowych, teoretyczne modele zmian strukturalnych poniżej progu ablacji, przedstawione w powyższych publikacjach, uwzględniały jedynie lokalne zmiany uporządkowania atomów (jak topnienie, grafityzacja) pomijając dyfuzję atomową na odległościach rzędu nanometrów i zmiany chemicznej struktury materiałów.

Brałem także udział w badaniach współczynnika odbicia zwierciadlanych powłok wielowarstwowych Si/C dla natężeń wiązki o długości fali 32 nm sięgających 3×10^{14} W/cm² [P15]. Pomimo tego, że próbki ulegały ostatecznie całkowitemu zniszczeniu, w trakcie trwania impulsu o długości 25 fs zachowywały one swoją strukturę warstwową i nie wykazywały zmian grubości większych niż 3 Å. Przeprowadzone doświadczenia wykorzystano do zademonstrowania, że silne, ultrakrótkie impulsy promieniowania XUV nie powodują znaczących strukturalnych zniszczeń w trakcie ich trwania, uwiarygadniając tym samym ideę obrazowania dyfrakcyjnego pojedynczych cząstek biologicznych.

Innym poruszonym przeze mnie zagadnieniem były synchrotronowe badania dyfrakcyjne naprężeń w litej próbce krzemowej indukowanej impulsami z krótkofalowych źródeł FEL w eksperymentach z wiązkami o wysokim natężeniu, ważne przy projektowaniu próbek i matrycy ich naświetlań [P20, P25, P28, P33]. Lite próbki krystalicznego krzemu zostały naświetlone za pomocą pojedynczych, silnych impulsów promieniowania FEL o energii fotonów równej 92, 1892 i 2000 eV, co doprowadziło do stopienia i ablacji materiału. Za pomocą synchrotronowej techniki topografii dyfrakcyjnej przy użyciu wiązki prostopadłej do powierzchni próbki zmierzono pole deformacji struktury krystalicznej wokół powstałych kraterów na całej grubości próbki krzemowej. Określono geometryczny kształt i zasięg deformacji, które przybliżono za pomocą inkluzji o kształcie kropki i pręta.

Charakterystyka silnych wiązek promieniowania XUV i rentgenowskiego

Obok takich parametrów jak czas trwania impulsu, jego całkowita energia, energia fotonów i szerokość pasmowa etc., bardzo istotnym dla wielu doświadczeń jest rozkład przestrzenny gęstości powierzchniowej (fluencji) wiązki promieniowania FEL. Odgrywał on zasadniczą rolę w interpretacji wyników doświadczalnych w badaniach oddziaływania promieniowania laserowego z materią, szczególnie przy zastosowaniu nieidealnych wiązek. Jednak parametr ten nie jest łatwy do określenia w przypadku silnych impulsów promieniowania z zakresu XUV i rentgenowskiego np. z krótkofalowych źródeł FEL. W jednym z pierwszych podejść do tego problemu, opisanym w Rozdziale 3.3 oraz [H1], opracowałem metodę charakterystyki profilu w przypadku wiązki składającej się z wielu części mających charakter gaussowski. Pozwalała ona na pomiaru istotnych parametrów jakimi były: rozmiar (powierzchnia) każdej

z części wiązki i odpowiadająca jej część energii impulsu. Brałem także udział w rozwoju innej metody, którą można było stosować w bardziej ogólnym przypadku wiązek nie-gaussowskich. Szerokie podstawy teoretyczne metody zwanej „skanem fluencji” (ang. fluence scan albo f-scan) oraz przykłady jej zastosowania do charakteryzacji ex-situ zogniskowanych krótkofalowych wiązek FEL przedstawione zostały w serii publikacji [P16, P19, P23, P30, P32]. Metoda wykorzystywała odciski ablacyjne i desorpcyjne w różnych materiałach (PMMA, kryształy jonowe jak Ce:YAG, PbWO₄ etc.) do wizualizacji izo-konturów fluencji wiązki.

Ponadto uczestniczyłem w badaniach fotoluminescencji w monokryształach Ce:YAG naświetlonych silnymi impulsami promieniowania krótkofalowego z trzech źródeł FEL [P37]. Pomiary wykonano dla energii fotonów równej 12.7, 48.4, 92 i 266 eV. Zaobserwowano nasycenie emisji fotoluminescencyjnej. Zjawisko to zostało wyjaśnione poprzez wspólne zduszenie ekscytonów (ang. mutual quenching of excitons) w przypadku dużej gęstości ich wzbudzenia, zanim ich energia mogła być przekazana do jonów Ce³⁺ i wyemitowana w postaci fotonów. Wyniki badań pozwoliły na oszacowanie efektu nasycenia w scyntylatorach używanych w systemach obrazowania promieniowania krótkofalowego i strumieni cząstek.

Strukturalna i magnetyczna charakterystyka trójwarstw Pt/Co/Pt

Badałem nieodwracalny obrót kierunku magnetyzacji próbki (od namagnesowania w płaszczyźnie próbki do namagnesowania prostopadłego) indukowanego w epitaksjalnych trójwarstwach Pt/Co/Pt przez naświetlanie nanosekundowymi impulsami z zakresu widmowego XUV i femtosekundowymi impulsami z lasera optycznego [P34–P36]. Do charakteryzacji próbek przed i po naświetlaniu użyto różnorodnych technik, w tym dyfrakcji i reflektometrii rentgenowskiej, reflektometrii spolaryzowanych neutronów, AFM, oraz magneto optycznego efektu Kerra w konfiguracji polarnej. W zmodyfikowanych próbkach zaobserwowano powstawanie stopu Co-Pt i zmiany naprężeń sieci atomowej skorelowane ze zmianami namagnesowania. W ramach przeprowadzonych prac kierowałem naświetlaniami próbek z użyciem źródła XUV oraz charakterystyką strukturalną próbek.

3.9. Inna aktywność naukowa nie związana z osiągnięciem habilitacyjnym

Badania ciepłej gęstej plazmy

Brałem udział w doświadczalnych badaniach powstawania ciepłej gęstej materii (ang. warm dense matter – WDM) z użyciem źródła FLASH. [P35–P45]. Wiązka XUV FEL została zogniskowana za pomocą optyki wykorzystującej powłoki wielowarstwowe do rozmiarów rzędu mikrometra na cienkich foliach i litych próbkach zamieniając je w silnie wzbudzoną materię o gęstości typowej dla ciał stałych. Własności takiego stanu plazmy uformowanego przez bardzo silne, femtosekundowe impulsy promieniowania XUV zostały scharakteryzowane za pomocą pomiarów transmisji w zakresie widmowym XUV, emisyjnej spektroskopii w zakresie XUV i rentgenowskim oraz spektroskopii TOF jonów. Pomiary transmisji pozwoliły zaobserwować zjawisko nasyczonej absorpcji na powłoce L w glinie (Al) przy rekordowych natężeniach wiązki powyżej 10¹⁶ W/cm² w zakresie widmowym XUV. Natychmiast po przejściu impulsu, próbka znajdowała się w egzotycznym stanie, w którym prawie wszystkie atomy Al miały dziurę elektronową w powłoce L, elektrony walencyjne miały temperaturę około 9 eV, podczas gdy atomy znajdowały się wciąż w ich krystalograficznych położeniach. Następnie w wyniku procesu Auger materiał ulegał podgrzaniu do temperatury około 25 eV i osiągał stan WDM, istotny dla badań planetarnych, astrofizyki i fuzji jądrowej. Badania z użyciem spektroskopii emisyjnej pozwoliły doświadczalnie zmierzyć temperatury i gęstości gazu elektronowego tuż po absorpcji impulsu FEL. Były one zgodne z symulacjami struktury elektronowej opartymi na tzw. finite temperature density functional theory. Ponadto, spektroskopia TOF jonów oraz analiza kraterów ablacyjnych pozwoliły na

scharakteryzowanie oddziaływania femtosekundowych impulsów promieniowania XUV (o natężeniach sięgających 10^{17} W/cm²) z warstwami Nb i V silnie domieszkowanymi wodorem i deuterem. Powstawała gorąca plazma o temperaturach sięgających 400 eV (co odpowiada 4.6 milionom K). W wyniku ekspansji plazmy do próżni i związanej z tym separacji ładunków (elektronów i jonów), emitowane były jony o kinetycznych energiach rzędu 5 keV dla protonów i deuteronów oraz 20 keV dla wielokrotnie zjonizowanych jonów metali. Wraz z narastającą gęstością zaabsorbowanej mocy zaobserwowano zjawisko nasycenia, związane z chwilową transparentnością powierzchni próbki w trakcie trwania impulsu. Badane zjawisko było następnie użyte do znalezienia położenia ogniska silnej wiązki promieniowania XUV.

W wyżej opisanych pracach, opracowałem i przygotowałem system detekcji promieniowania XUV dla potrzeb pomiarów współczynnika transmisji próbki, spektrometr TOF jonów, brałem udział w sesji pomiarowej i analizie wyników doświadczalnych oraz w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Optyka wielowarstwowa

Moją inną znaczącą działalnością naukową były badania rozwojowe wielowarstwowych powłok zwierciadlanych. Brałem udział w pierwszych pomiarach porównujących dwie techniki charakteryzacji przesunięcia fazowego promieniowania XUV indukowanego przez zwierciadła wielowarstwowe: total electron yield (TEY) oraz reconstruction of attosecond harmonic burst by interference in two photon transition (RABBITT) [P46]. Obie te techniki bardzo się różnią założeniami fizycznymi i są dostępne na różnych źródłach: promieniowanie synchrotronowe np. w BESSY (w Berlinie, Niemcy) dla TEY, oraz laserowe źródło wysokich harmonicznych np. CELIA (w Bordeaux, Francja) dla RABBITT. Wyniki obu eksperymentów były zgodne, potwierdzając przydatność obu technik. Mój wkład w powyższą pracę naukową polegał na ogólnym zaprojektowaniu badanych powłok wielowarstwowych, uczestnictwie w doświadczeniach na źródle CELIA, analizie i dyskusji wyników.

Ponadto przeprowadziłem badania rozwojowe i szeroką charakteryzację amplitudowych dzielników wiązki dla promieniowania XUV [P47]. Powłoki wielowarstwowe Mo/Si zostały napyłone na cienkich (50 nm) membranach SiN. Poprzez zmianę struktury wielowarstwy (jej okresu, liczby dwuwarstw etc.) mogłem zoptymalizować natężenia wiązki odbitej i przechodzącej przez dzielnik dla wybranych parametrów padającego promieniowania (długości fali, kąta padania etc.). Opracowane i napyłone elementy optyczne zostały scharakteryzowane przy użyciu pomiarów współczynnika odbicia i transmisji, AFM i optycznej interferometrii. W swoich badaniach zwróciłem szczególną uwagę na przestrzenną jednorodność próbek oraz minimalizację zakłóceń frontu falowego. Byłem kierownikiem opisanych prac naukowych, zaprojektowałem powłoki wielowarstwowe oraz brałem udział w ich charakteryzacji.

3.10. Podsumowanie

W ramach prac badawczych stanowiących osiągnięcie habilitacyjne określiłem podstawowe procesy prowadzące do zmian strukturalnych zachodzących w ciałach stałych pod wpływem silnych femtosekundowych impulsów promieniowania z zakresu XUV i rentgenowskiego. W moich badaniach skupiłem się na lustrzanych powłokach wielowarstwowych i litej próbce krzemowej – materiałach mających zastosowanie w optyce nowych generacji źródeł promieniowania, krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach pracujących w zakresie skrajnego nadfioletu i rentgenowskim.

Opracowałem model zmian strukturalnych w zwierciadlanych powłokach wielowarstwowych naświetlonych silnymi femtosekundowymi impulsami promieniowania XUV. W przeciwieństwie do poprzednio używanych modeli, obecny uwzględnia nie tylko miejscowe zmiany porządku atomowego (np. topnienie) indukowane naświetlaniem, ale również przemieszczenie się atomów na odległości rzędu

kilku kilkunastu nanometrów i modyfikacje chemicznego składu materiałów. Przewidywania modelu były zgodne z wynikami doświadczalnymi dla dwóch układów wielowarstwowych – Mo/Si oraz MoN/SiN. Następnie badałem procesy prowadzące do zmian strukturalnych w litej próbce krzemowej pod wpływem naświetlania wieloma silnymi, femtosekundowymi impulsami promieniowania XUV z wysoką częstotliwością powtórzeń (1 MHz). Wyniki doświadczalne wyjaśniłem na bazie modelu dyfuzji ciepła uwzględniającego proces przemiany fazowej (topnienia), transportu energii i procesów akumulacyjnych. Zastosowanie krótkofalowych FEL do badań mechanizmów zmian strukturalnych w ciałach stałych, umożliwiło rozszerzenie w znaczącym stopniu zakresu badań z użyciem laserów optycznych i krótkofalowych źródeł plazmowych, poprzez systematyczne badanie dynamiki zmian, transferu energii, oraz akumulacji ciepła i zniszczeń. Liniowa absorpcja promieniowania z zakresu UV i rentgenowskiego, niezależna od warunków naświetlania i wybranych materiałów, oraz femtosekundowy czas trwania impulsów pozwoliły na rozgraniczenie procesu depozycji energii od jej transferu - czy to w postaci dyfuzji ciepła, czy sprzężenia elektron-fonon oraz wynikających z tego zmian strukturalnych – np. przejść fazowych, dyfuzji atomowej. W efekcie możliwe było uproszczenie modeli teoretycznych opisujących zmiany struktury materiałów.

Przedstawione badania mają znaczenie aplikacyjne. Własności intensywnych wiązek promieniowania FEL stwarzają, obok nowych możliwości pomiarowych, wyjątkowe wymagania dla optyki, głównie w zakresie jej wytrzymałości radiacyjnej. **Wyniki moich badań są istotne przy określeniu geometrycznych ograniczeń oraz strukturalnych i materiałowych wymagań dla elementów optycznych i detektorów promieniowania dla nowych źródeł krótkofalowego promieniowania ze źródeł FEL. W szczególności zaproponowany model został użyty do obliczeń wytrzymałości radiacyjnej wielowarstwowych powłok zwierciadlanych pracujących w zakresie widmowym „okna wodnego”.** Na tej podstawie określone zostały maksymalne dopuszczalne natężenia promieniowania (rzędu kilkunastu do kilkuset mJ/cm^2) oraz wybrane kombinacje materiałów pozwalające na transmisję impulsów o największej fluencji tzn. o wysokiej wytrzymałości radiacyjnej i dużym współczynniku odbicia (np. $\text{Mo}_2\text{B}_5/\text{B}_4\text{C}$, CoO/C , V/Sc).

W pracach opisanych jako moje osiągnięcie habilitacyjne miałem wiodący udział. Byłem kierownikiem badań. Określiłem ich tematykę i zakres, wybrałem stosowne metody doświadczalne (w tym warunki naświetlania próbek, diagnostykę in-situ i metody charakteryzacji strukturalnej ex-situ), nadzorowałem i uczestniczyłem w zbieraniu danych doświadczalnych i ich interpretacji, zaproponowałem modele teoretyczne wyjaśniające otrzymane wyniki eksperymentalne, przygotowałem symulacje numeryczne pozwalające na oszacowanie progów zniszczeń dla różnych materiałów i parametrów promieniowania. Ponadto zaprojektowałem układ eksperymentalny i część z jego elementów (diagnostykę natężenia promieniowania in-situ, uchwyt próbek etc.), nadzorowałem jego techniczną implementację oraz opracowałem wiele z doświadczalnych metod i procedur (justowania, naświetlań, kalibracji detektorów, oszacowania progów zniszczeń). **Opracowane przeze mnie metody pomiarowe oraz układ doświadczalny zostały wykorzystane w prezentowanych badaniach i były dalej stosowane w wielu innych pracach badawczych.**

Bibliografia

- [1] K. Tiedtke *et al.*, New. J. Phys. **31**, 023029 (2009).
- [2] E. Allaria *et al.*, Nat. Photonics **6**, 699 (2012).
- [3] P. Emma *et al.*, Nat. Photonics **4**, 641 (2010).
- [4] M. Yabashi *et al.*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **46**, 164001 (2013).
- [5] S. Roling, B. Siemer, M. Wöstmann, H. Zacharias, R. Mitzner, A. Singer, K. Tiedtke, and I. A. Vartanyants, Phys. Rev. ST Accel. Beams **14**, 080701 (2011).
- [6] D. Attwood, *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications* (Cambridge university press, 2007).
- [7] E. Spiller, Bellingham, WA (1994).
- [8] V. Bakshi, *EUV sources for lithography* (SPIE press, 2006), Vol. 149.
- [9] E. Louis *et al.*, in *Emerging Lithographic Technologies IX, Pts 1 and 2*, edited by R. S. Mackay (2005), pp. 1170.
- [10] H. N. Chapman *et al.*, Nature **448**, 676 (2007).
- [11] B. Nagler *et al.*, Nat. Phys. **5**, 693 (2009).
- [12] M. J. R. Sobierajski, D. Klinger, and J. Krzywinski, “R., J.B. Pelka, H. Chapman, S. P. Hau-Riege, R. London, L. Juha, J. Chalupsky, J. Cihelka, K. Tiedtke, S. Toleikis, H. Wabnitz, U. Jastrow, K. Sokolowski-Tinten, N. Stojanovic, HASYLAB Annual Report 2006, 395 (2006).
- [13] S. P. Hau-Riege *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 145502 (2007).
- [14] S. P. Hau-Riege, R. A. London, H. N. Chapman, and M. Bergh, Physical Review E **76**, 046403 (2007).
- [15] E. Louis, H. J. Voorma, N. B. Koster, F. Bijkerk, Y. Y. Platonov, S. Y. Zuev, S. S. Andreev, E. A. Shamov, and N. N. Salashchenko, Microelectron. Eng. **27**, 235 (1995).
- [16] E. Louis *et al.*, Microelectron. Eng. **23**, 215 (1994).
- [17] H. J. Voorma, E. Louis, F. Bijkerk, and S. Abdali, J. Appl. Phys. **82**, 1876 (1997).
- [18] E. Louis *et al.*, in *International Symposium on Optical Science and Technology* (International Society for Optics and Photonics, 2000), pp. 60.
- [19] I. Nedelcu, R. W. E. v. de Kruijs, A. E. Yakshin, and F. Bijkerk, J. Appl. Phys. **103**, 083549 (2008).
- [20] V. V. Kondratenko *et al.*, Applied Optics **32**, 1811 (1993).
- [21] J. M. Liang and L. J. Chen, J. Appl. Phys. **79**, 4072 (1996).
- [22] I. Nedelcu, R. W. E. van de Kruijs, A. E. Yakshin, and F. Bijkerk, Phys. Rev. B **76**, 245404 (2007).
- [23] P. Jonnard, I. Jarrige, R. Benbalagh, H. Maury, J. M. Andre, Z. Dankhazi, and G. Rolland, Surface Science **589**, 164 (2005).
- [24] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and N. Binggeli, Phys. Rev. B **49**, 114 (1994).
- [25] F. De Boer, R. Boom, W. Mattens, and A. Miedema, Transition Metal Alloys, North-Holland, Amsterdam (1988).
- [26] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181 (1993).
- [27] K. H. Tsang, H. W. Kui, and K. P. Chik, J. Appl. Phys. **74**, 4932 (1993).
- [28] D. L. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition* 2009-2010).
- [29] M. Grimaldi, P. Baeri, M. Malvezzi, and C. Sirtori, International journal of thermophysics **13**, 141 (1992).
- [30] S. Roorda, S. Doorn, W. C. Sinke, P. Scholte, and E. Vanloenen, Phys. Rev. Lett. **62**, 1880 (1989).
- [31] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, and D. C. Jacobson, Applied Physics Letters **42**, 698 (1983).
- [32] Przewodność cieplna cienkich warstw amorficznego krzemu została zmierzona niezależnie przez różne grupy badawcze. Jest równa 1.5 W/m-K i prawie nie zależy od temperatury. Przewodność cieplna ciekłego Si jest znacząco większa: 2 W/m-K. Zakładając podobne zachowanie się przewodności cieplnej cienkich warstw Mo jak innych warstw metalicznych, przyjąłem w moich obliczeniach jej wartość równą 25 ± 15 W/m-K.
- [33] S. Volz, X. Feng, C. Fuentes, P. Guerin, and M. Jaouen, International Journal of Thermophysics **23**, 1645 (2002).
- [34] S. Moon, M. Hatano, M. H. Lee, and C. P. Grigoropoulos, International Journal of Heat and Mass Transfer **45**, 2439, Pii s0017-9310(01)00347-7 (2002).
- [35] P. B. Allen and J. L. Feldman, Phys. Rev. Lett. **62**, 645 (1989).
- [36] H. Kobatake, H. Fukuyama, I. Minato, T. Tsukada, and S. Awaji, Applied Physics Letters **90**, 094102 (2007).
- [37] T. Yamane, Y. Mori, S. Katayama, and M. Todoki, J. Appl. Phys. **82**, 1153 (1997).

- [38] B. Feng, Z. Li, and X. Zhang, *Thin Solid Films* **517**, 2803 (2009).
- [39] H. Nakajima, M. Ikebe, Y. Muto, S. Yamaguchi, and H. Fujimori, *MRS Int'l. on Adv. Mats.* **10**, 405 (1989).
- [40] E. Louis, H. J. Voorma, N. B. Koster, F. Bijkerk, Y. Y. Platonov, S. Y. Zuev, S. S. Andreev, E. A. Shamov, and N. N. Salashchenko, *Microelectron. Eng.* **27**, 235 (1995).
- [41] E. Louis *et al.*, edited by A. D. Elizabeth (SPIE, 2000), pp. 406.
- [42] R. Kärcher, L. Ley, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **30**, 1896, 1984 (1984).
- [43] I. Kusunoki, T. Takaoka, Y. Igari, and K. Ohtsuka, *J. Chem. Phys.* **101**, 8238, 1994 (1994).
- [44] E. P. Donovan, G. K. Hubler, M. S. Mudholkar, and L. T. Thompson, *Surf. Coat. Tech.* **66**, 499, 1994 (1994).
- [45] D. L. Windt, *Comput. Phys.* **12**, 360 (1998).
- [46] H. Jehn and P. Ettmayer, *J. of the Less Common Met.* **58**, 85, 1978 (1978).
- [47] K. Frisk, *Calphad* **15**, 79 (1991).
- [48] B. Ziaja, R. A. London, and J. Hajdu, *J. Appl. Phys.* **99**, 033514 (2006).
- [49] A. E. Morris, H. A. Fine, and G. Geiger, *Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Material Processing, Includes CD-ROM* (John Wiley & Sons, 2011).
- [50] F. Eriksson, N. Ghafoor, F. Schaefer, E. M. Gullikson, S. Aouadi, S. Rohde, L. Hultman, and J. Birch, *Applied Optics* **47**, 4196 (2008).
- [51] C. Montcalm, P. A. Kearney, J. M. Slaughter, B. T. Sullivan, M. Chaker, H. Pepin, and C. M. Falco, *Applied Optics* **35**, 5134 (1996).
- [52] F. Eriksson, *Linköping studies in science and technology-dissertations-* (2004).
- [53] K. Honkavaara, B. Faatz, J. Feldhaus, S. Schreiber, R. Treusch, and M. Vogt, (2015).
- [54] N. Stojanovic *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 241909 (2006).
- [55] D. W. Bäuerle, *Laser processing and chemistry* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [56] R. Sobierajski *et al.*, in *Damage to VUV, EUV, and X-Ray Optics II*, edited by S. B. Libor Juha, Ryszard Sobierajski (SPIE, Prague, 2009).
- [57] T. Koyama *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series* **463**, 012043 (2013).
- [58] T. Koyama *et al.*, *Opt. Express* **21**, 15382 (2013).
- [59] N. Medvedev, Z. Li, and B. Ziaja, *Phys. Rev. B* **91**, 054113 (2015).
- [60] H. Hu and S. A. Argyropoulos, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **4**, 371 (1996).
- [61] Termodynamiczne parametry materiałów zostały wzięte z NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [62] H. Shanks, P. Maycock, P. Sidles, and G. Danielson, *Physical Review* **130**, 1743 (1963).
- [63] A. Rämer, O. Osmani, and B. Rethfeld, *J. Appl. Phys.* **116**, 053508 (2014).

Spis treści

1. Dane osobowe.....	1
2. Osiągnięcia naukowe.....	1
3. Szczegółowy opis osiągnięcia naukowego	3
3.1. Streszczenie.....	3
3.2. Wprowadzenie.....	3
3.3. Układ doświadczalny i procedury zastosowane na źródle promieniowania FLASH [H4].....	4
3.4. Wytrzymałość radiacyjna zwierciadlanych powłok wielowarstwowych Mo/Si stosowanych w optyce FEL [H1].....	13
3.5. Wytrzymałość radiacyjna zwierciadlanych powłok wielowarstwowych MoN/SiN stosowanych w optyce FEL [H2].....	17
3.6. Modelowanie progów zniszczeń zwierciadlanych powłok wielowarstwowych zastosowanych w silnych źródłach promieniowania krótkofalowego [H3].....	24
3.7. Znaczenie akumulacji ciepła na proces zniszczeń krzemu naświetlonego wieloma femtosekundowymi impulsami promieniowania XUV z częstotliwością powtarzania 1 MHz [H5].....	27
3.8. Inne prace związane z osiągnięciem habilitacyjnym.....	32
3.9. Inna aktywność naukowa nie związana z osiągnięciem habilitacyjnym	34
3.10. Podsumowanie	35
Bibliografia.....	37

