

**České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**

**Czech Technical University in Prague
Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering**

Ing. Miroslav Jelínek, DrSc

Laserová depozice tenkých vrstev

Laser Thin Film Deposition

Summary

The lecture summarizes the knowledge concerning Pulsed Laser Deposition (PLD). It is a new one, unique and universal deposition technology, which was established among other thin film technologies in relatively short time period. The advantage of the method was demonstrated mainly in deposition of multicomponent and doped materials, as for example high temperature superconductors, ferroelectrics, electrooptical materials, etc. In PLD, the ablation of material from target is a consequence of interaction of laser radiation with target. The interaction of laser radiation with the gas ambient in deposition chamber is weak - it makes possible to deposit the layers in a wide range of pressures. The another advantage is that nearly all materials absorb the radiation at wavelength below 250 nm, what it is the wavelength of most frequently used deposition lasers. The key feature of PLD technology is the possibility to transport material from target to substrate with the same stoichiometry. Deposition of multilayer systems using change of targets is another great advantage of the technology. Spatial directionality of plasma plume from target decreases the risk of contamination of deposited layers with an undesirable dopands. As to hardware the PLD is very simple. System consists of laser, deposition chamber, target and heated substrate holder. As to cost, the main item is price of laser. On the other hand, the same laser can be used for another depositions (another chambers) and for another technological operations as laser lithography, surface modifications, laser annealing, drilling, etc. From point of limitations of PLD technology, there are two problems: coating of a large surfaces and creation of droplets in the layers. The coating of large surfaces is problematic because of the stream of material ablated from the target is distributed in the feed-forward angle. The large surfaces can be coated by scanning of laser beam along the target surface and by movement of the substrate with respect to plasma plume. There is a lot of possibilities how to decrease the unhomogenities in the layer surface. Optimum method has to be set for each deposited material experimentally. Using PLD a wide scale of materials of wide range of application was deposited. The new possibilities are opened using combination of PLD and another techniques. For example the additional discharges for dissociation and activation of reactive gases in the interaction chamber (radiofrequency discharge, its modulation, etc.) offer the new possibilities in the study of new materials. Combination of PLD and magnetron sputtering make possible the creation of gradient layers, nanocomposites and nanocrystalline layers. Perspective is also the cryogenic laser MAPLE (Matrix Assisted Pulse Laser Evaporation) technology, which makes possible the fabrication and study of thin films of organic materials.

At the end, the examples of PLD and MAPLE applications are given (as study of planar waveguide lasers, thin film sensor of gases, and applications in medicine).

Souhrn

Přednáška shrnuje poznatky o pulsní laserové depozici (PLD). Jedná se o novou, unikátní a univerzální depoziční technologii, která se etablovala mezi ostatní tenkovrstvové technologie v relativně krátkém časovém období. Její přednosti se projevily hlavně při depozici vícesložkových a dopovaných materiálů jako např. vysokoteplotních supravodičů, feroelektrik, elektrooptických materiálů, aj. Výhodou metody je, že k ablaci materiálu z terče dochází v důsledku jeho interakce se světelným zářením, konkrétně zářením laseru. Interakce s částicemi plynné fáze v depoziční komoře je poměrně slabá, což umožňuje deponovat vrstvy v širokém rozsahu depozičních tlaků. Další výhodou je, že téměř všechny materiály absorbují záření vlnových délek pod 250 nm, což jsou vlnové délky současně nejběžněji používaných depozičních excimerových laserů. Klíčovým rysem této technologie je schopnost reprodukovat s relativní snadností složení terče. Depozice multivrstvových systémů jednoduchou výměnou terčů je další velkou předností této technologie. Prostorová směrovost plasmového obláčku z terče snižuje riziko kontaminace deponovaných vrstev nežádoucími příměsemi. Po hardwarové stránce je PLD velmi jednoduchá. Systém se skládá z laseru, depoziční komory, terče a ohřívaného držáku podložek. Z hlediska nákladů je podstatná pořizovací cena laseru. Na druhé straně je třeba si uvědomit, že s jedním laserem lze sdílet několik depozic různých vrstev (více depozičních komor = více experimentů) a že lze realizovat i další technologické operace (laserová litografie, modifikace povrchů, laserové žíhání, vrtání, atd.). Z hlediska omezení PLD technologie se jedná o dva problémy : pokrytí velkých ploch a o vytváření kuliček (nehomogenit) ve vrstvě. Pokrytí velkých ploch je problematické vzhledem k dopředné úhlové směrovosti plasmového obláčku (přenosu materiálu z terče). Velké plochy lze v zásadě pokrýt skanováním laserového svazku po terči a pohybem podložky vzhledem k plasmovému obláčku. Možností jak snížit nehomogenity povrchu vrstvy je celá řada. Optimální variantu pro docílení dokonalé povrchové morfologie vrstvy je třeba stanovit pro každý materiál a vhodné depoziční podmínky experimentálně. Laserovou depozicí byla deponována škála materiálů s velmi rozdílným aplikačním zaměřením. Nové možnosti otevírá také kombinace PLD s dalšími technikami. Např. přídavné výboje pro disociaci a aktivaci reakčních plynů v komoře (radiofrekvenční výboj, jeho modulace, atd.) umožňují studium zcela nových materiálů. Kombinace PLD a magnetronu zase umožňuje vytváření gradientních, nanokompozitních a nanokrystalických vrstev. Perspektivní je i kryogenní laserová technologie MAPLE (Matrix Assisted Pulse Laser Evaporation), která zpřístupnila nanášení a studium tenkých vrstev organických materiálů. V závěru přednášky bude na příkladech demonstrována aplikovatelnost PLD a MAPLE pro studium planárních vlnovodových laserů, tenkovrstvových čidel plynů a v lékařství.

Klíčová slova: PLD, MAPLE, tenké vrstvy, laserové aplikace, laserová ablace, tenkovrstvové senzory, vlnovodové lasery, tenké vrstvy v lékařství, organické tenké vrstvy

Keywords: PLD, MAPLE, thin films, laser applications, laser ablation, thin film sensors, waveguiding lasers, thin films in medicine, organic thin films

České vysoké učení technické v Praze

Název : Laserová depozice tenkých vrstev

Autor : Ing. Miroslav Jelínek, DrSc

Počet stran :

Náklad : 150 výtisků

© Miroslav Jelínek, 2005

Obsah

1. ÚVOD	6
2. LASEROVÁ DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV	6
2.1. Mechanismus PLD	6
2.2. Mechanismus MAPLE	9
3. EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA	10
3.1. PLD	10
3.2. Hybridní PLD	11
3.3. MAPLE	12
4. APLIKACE LASEROVÝCH TENKÝCH VRSTEV	12
4.1. Vlnovodové lasery	12
4.2. Čidla plynů	14
4.3. Tenké vrstvy v lékařství	16
4.4. Vrstvy deponované MAPLE technologií	18
5. ZÁVĚR	19
LITERATURA	19
CURRICULUM VITAE	

1. ÚVOD

Laser, jako zdroj „čisté“ energie vyskytující se ve formě monochromatického a koherentního záření je využíván v rozmanitých aplikacích. Po mnoho let bylo na laser nazíráno jako na zajímavý přístroj, ale bez vhodných aplikací nebo využití v praxi, tj. mimo vědecké laboratoře základního výzkumu. Laser je unikátním zdrojem energie charakterizovaný velkou spektrální čistotou, časovou a prostorovou koherencí a vysokou špičkovou intenzitou záření. Každá z těchto vlastností vedla k aplikacím, které využily zmíněné výhody buď jednotlivě, nebo jako celku. Tato práce je zaměřena do oblasti laserové depozice tenkých vrstev. Při laserovém vytváření tenkých vrstev se využívá laserového záření pro ohřev, odpaření, pyrolýzu nebo fotodisociaci pevné látky nebo plynu. Existuje několik základních principů vytváření (depozice) tenkých vrstev:

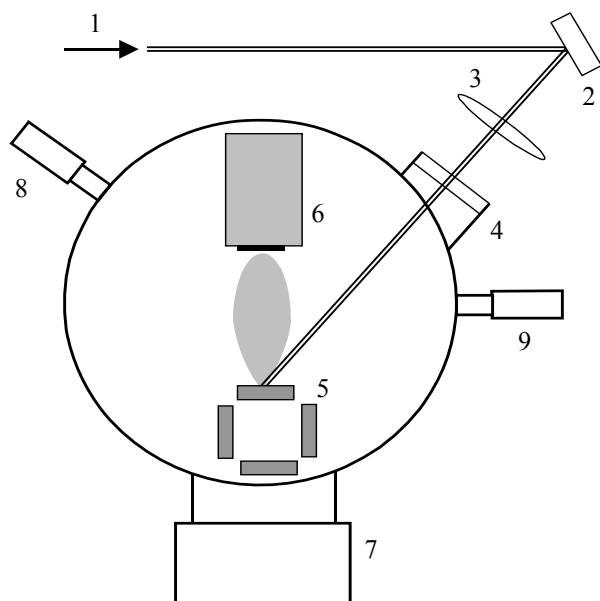
- povrchová modifikace materiálů,
- laser - CVD (laserem stimulovaná chemická depozice tenkých vrstev),
- laser PACVD (laserem stimulovaná plazmochemická depozice tenkých vrstev),
- laserová depozice.

2. LASEROVÁ DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV

V poměrně krátkém časovém období po spuštění prvního laseru (rubínový laser, 1960, Maiman) byl jeho vysoký špičkový výkon využit pro depozici různých anorganických materiálů. Významným předělem v rozvoji depozičních metod byla úspěšná depozice stechiometrických, vysoce kvalitních, epitaxních vrstev složitých struktur vysokoteplotních supravodičů na podzim roku 1987. Tento úspěch podnítil rychlý rozvoj laserové depozice. V současnosti se pro depozici používají převážně excimerové lasery a metoda uvádí pod názvem pulsní laserová depozice (PLD). PLD byla úspěšně používána pro přípravu řady vysoce kvalitních vrstev anorganických materiálů. Pokusy s vytvářením organických vrstev byly převážně neúspěšné. V roce 1999 byla prezentována metoda MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation), která umožňuje i vytváření tenkých vrstev organických materiálů [1-2].

2.1. Mechanismus PLD

K základnímu experimentálnímu uspořádání patří: vakuová depoziční komora, držák podložek umožňující ohřev podložek a přesné měření teploty, materiál terče a laser. Fokuseovaný laserový svazek dopadá na terč, vysokou hustotou záření se materiál terče převede do plazmového obláčku a následně materiál kondenzuje na podložce umístěné nad terčem - obr. 2.1.



Obr. 2.1. Schéma laserové depozice (1 - laserový svazek, 2 - odražeč, 3 - čočka, 4 - vstupní okno depoziční komory, 5 - karusel s terčí, 6 - topný stolek s podložkou, 7 - vakuový čerpací systém, 8, 9 - vakuové měrky)

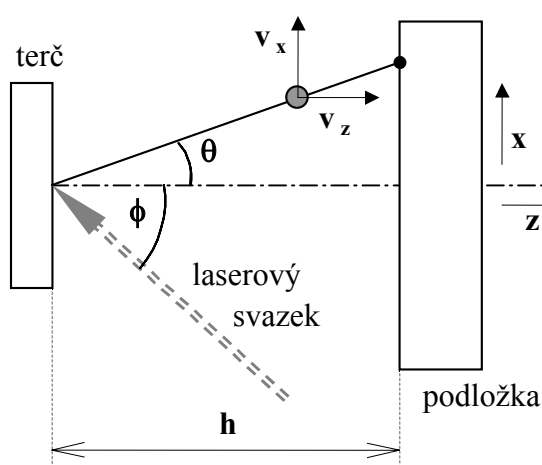
Na rozdíl od poměrně jednoduchého „hardwaru“ je interakce „laser - terč - podložka“ velmi složitým jevem. Teoretický popis jevů kombinuje jak rovnovážné, tak nerovnovážné procesy. Mechanismus vedoucí k ablaci materiálu závisí na parametrech laseru a dále na optických, topologických a

termodynamických vlastnostech terče. Po absorpci laserového záření povrchem terče je elektromagnetická energie konvertována do elektronových excitací a následně do tepelné, chemické a i mechanické energie, která způsobí ablaci, excitaci, formování plazmatu a exfoliaci (tj. uvolnění částic z terče tepelně-mechanickým rázem). Částice v plazmovém obláčku jsou směsí energetických částic jako atomů, molekul, elektronů, iontů, klastrů a pevných částic o mikronových rozměrech. Obláček velmi rychle expanduje do vakua (do komory) směrem od terče a tvoří „trysku“ s charakteristikami hydrodynamického toku. Hlavní výhodou metody je možnost docílení stechiometrického (kongruentního) vypařování materiálu terče. Na kvalitu vrstvy, její tloušťku a plochu mají vliv následující parametry a interakce: parametry laseru (vlnová délka laseru, délka impulsu a opakovací frekvence), interakce laserového záření s terčem (hustota výkonu laserového záření na terči, velikost stopy, materiálové vlastnosti terče a kvalita jeho povrchu, prostředí v depoziční komoře), interakce plazmového obláčku s prostředím v depoziční komoře a s podložkou (tlak a složení plynu, vzdálenost terč - podložka), materiálové vlastnosti podložky (mřížkové parametry, tepelná vodivost, koeficient tepelné roztažnosti, kvalita povrchu podložky), režim růstu vrstvy (depoziční rychlost, opakovací frekvence laseru - tj. frekvence s jakou materiál dopadá na podložku, tloušťka deponované vrstvy, teplota podložky).

Proces přípravy vrstvy metodou PLD může být stručně popsán ve třech následujících krocích:

- absorpce fotonů laserového svazku v terči a vypaření povrchové vrstvy terče,
- transport vypařených částic, které formují plazmový obláček, kolmo k povrchu terče směrem k podložce a interakce částic s okolním prostředím,
- kondenzace částic na povrchu podložky a růst vrstvy.

Procesy probíhající během PLD zahrnují v podstatě tři vzájemně provázané druhy interakcí: laserové záření - pevná látka, plasma - pevná látka a plasma - laserové záření. Komplexní model PLD dosud neexistuje a jednotlivé pokusy teoreticky vysvětlit PLD jsou obvykle omezeny na popis subprocesů, které jsou považovány za vzájemně nezávislé. Podrobněji je proces PLD rozebrán např. v [3]. Fáze transportu plynné fáze materiálu z terče začíná v okamžiku, kdy se materiál začíná vypařovat. Interakce laserového záření s terčem způsobí vznik velmi vysokého tlaku vypařeného materiálu v blízkosti terče. Zahřátý materiál může být znázorněn jako plyn s vysokým tlakem a velmi malým objemem. Vzhledem ke gradientu tlaku se rychle rozpíná. Teoretický popis vývoje plasmového obláčku se obvykle rozděluje do tří fází. Nejprve je vytvořen oblak vypařeného terčového materiálu, následuje 1D expanze obláčku kolmo



Obr.2.2. Depoziční geometrie a úhel plasmového obláčku

k povrchu terče a nakonec dochází k 3D adiabatické expanzi do prostoru směrem k podložce. Obláček materiálu vypařeného z terče má kuželový tvar s úzkou distribucí vyjádřenou vzorcem $\cos^n \theta$ (kde θ je úhel k normále k povrchu terče) (obr. 2.2) a n se obvykle pohybuje v rozmezí $8 < n < 12$.

Úzce dopředně směřovaný svazek částic má stejnou stechiometrii jako terč. V průběhu transportu materiálu k podložce dochází k určitému rozdělení rychlostí a energií částic, což bezprostředně ovlivňuje strukturu, stechiometrii a tloušťkový profil vrstvy. Úhlové rozdělení plasmového obláčku závisí na: topografii terče, na vzdálenosti terč - podložka, tvaru a velikosti stopy laserového záření na terči, parametrech laseru (vlnová délka, hustota výkonu, délka impulsu), druhu a tlaku plynu přítomného při depozici (reaktivní depozice).

V zásadě se PLD liší od ostatních depozičních technik hlavně dvěma rysy:

- pulsy obsahující vysoké toky par a energetické částice (trvání ~ 1 ms) jsou periodicky střídány obdobími bez příchodu par (trvání ~ 100 ms),
- částice dopadající na podložku obsahují ionty (energie až řádu keV) a neutrální atomy (energie několika eV).

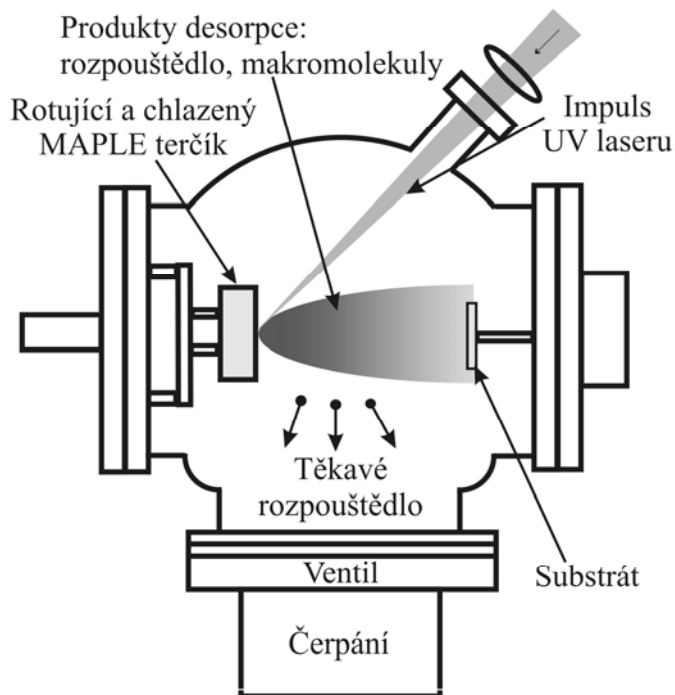
Výhody PLD lze sumarizovat následovně: lze docílit stechiometrického přenosu materiálu z terče na podložku (a to i pro případ vícesložkových materiálů), možnost epitaxního (vysoce texturovaného) růstu vrstvy - je dána mj. i emisí iontů s vysokou kinetickou energií, vysoká rychlost růstu vrstvy, jednoduchost a vysoká univerzálnost metody (lze deponovat téměř všechny materiály na širokou škálu podložek), lze deponovat za velmi nízkého a i velmi vysokého tlaku okolí, depoziční proces je velmi čistý (terč je ohříván laserovým svazkem

pouze bodově), velmi malá spotřeba materiálu terče, ostře definovaná oblast emise materiálu z terče, snadná příprava terče, terč malých rozměrů (~ průměr 1 cm), do vrstvy lze z terče přenést i stopové prvky a dopanty, lze deponovat v reaktivním okolním, plynném prostředí, deponované tenké vrstvy mají vysokou hustotu materiálu, dobrou morfologii a často preferenční krystalovou orientaci [1], zařízení je relativně jednoduché a finančně přijatelné, s laserem umístěným mimo komoru, není zapotřebí drahý a časově náročný výzkum prekurzorů (jako u některých jiných metod).

Hlavní **nevýhody** laserové depozice jsou následující: na povrchu vrstvy se vytvářejí kapičky a plocha deponované vrstvy je poměrně malá (obvykle 1 - 2 cm²). Za optimálních depozičních podmínek a uspořádání však lze nanášet velmi kvalitní, homogenní, hladké vrstvy i na podložky o průměru až 10 cm.

2.2. Mechanismus MAPLE

Při PLD dochází po dopadu laserového svazku na terč k ablaci materiálu a vytváří se plazmový obláček, ve kterém jsou atomy, molekuly, ionty, atd., daného materiálu terče. Tento tok částic dopadá na podložku a lze vytvořit vrstvu stechiometricky shodnou s terčem. Tzn., že jednotlivé částice se zase na podložce „složí“ a vytvoří původní (i vícesložkový) materiál ve formě tenké vrstvy. Tato technika je vhodná pro vytváření vrstev anorganických materiálů, nicméně není použitelná pro depozici tenkých vrstev složitých organických molekul (až na několik výjimek - jako polytetrafluoretylén), zvláště polymerů a biomateriálů (biopolymery a proteiny). Je to dáno skutečností, že interakce UV laserového záření s polymerem má obvykle za následek fotochemický rozklad přenášeného materiálu. Po dopadu intenzivního záření na organický terč se emitovaný materiál totiž nesloží ve vrstvě do původní struktury. Toto úskalí lze nyní překonat pomocí nové depoziční technologie MAPLE, která umožňuje laserem nanášet vrstvy organických polymerů, biopolymerů, organik a biomateriálů bez degradace jejich fyzikálních a chemických vlastností. - viz obr. 2.3. Metoda je založená na selektivní absorpci laserového záření ve speciálně připraveném terči, chlazeném na nízké teploty (- 40°C až - 190°C). Terč se skládá z látky, kterou chceme přenést do vrstvy (polymeru, organické sloučeniny, atd.) a z rozpouštědla, které účinně absorbuje danou vlnovou délku depozičního laseru. Nejprve je připraven roztok aktivní látky (koncentrace 0.05 - 5.0 wt.%) a rozpouštědla. Při takto nízké koncentraci obklopuje rozpouštědlo každou molekulu deponované látky, a tím ji separuje od ostatních. Z tohoto důvodu se pro rozpouštědlo často používá termín matrice. Jako rozpouštědlo se používá voda, chloroform, methanol, butanol, atd. Terč se vyrábí zmrazením roztoku v tekutém dusíku. Při dopadu laserového záření na terč je záření absorbováno rozpouštědlem (matricí) a tím nedochází k poškození organické molekuly.



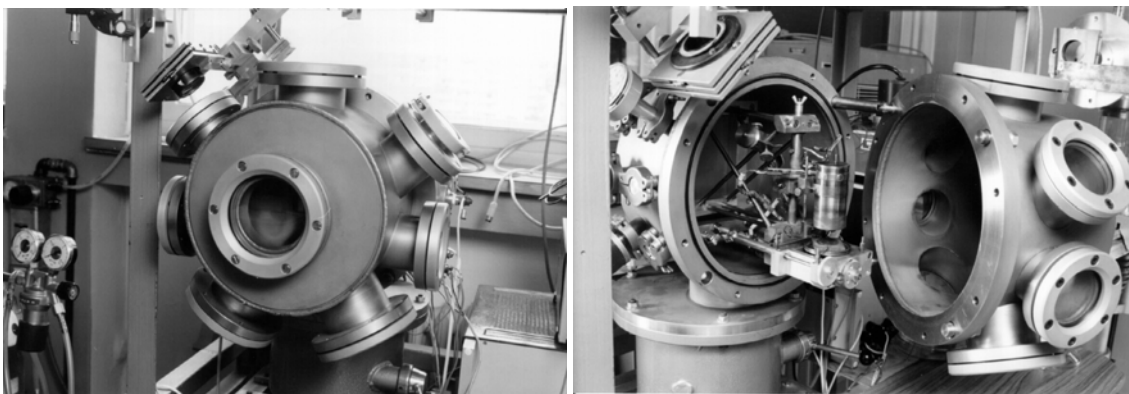
Obr. 2.3. Schéma MAPLE depozice tenkých vrstev

MAPLE je tedy v zásadě odlišná od PLD způsobem přípravy terče, význačně se liší i interakce laserového záření s terčem a mechanismus přenosu materiálu. Jedná se o mnohem jemnější (pozvolnější) mechanismus přenosu různých složek s malou i velkou molekulovou váhou, jako např. cukry a molekuly polymerů, od fáze kondenzované až do fáze plynné.

3. EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

3.1. PLD

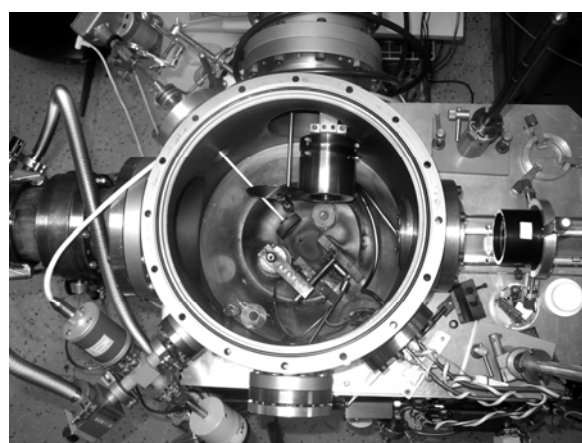
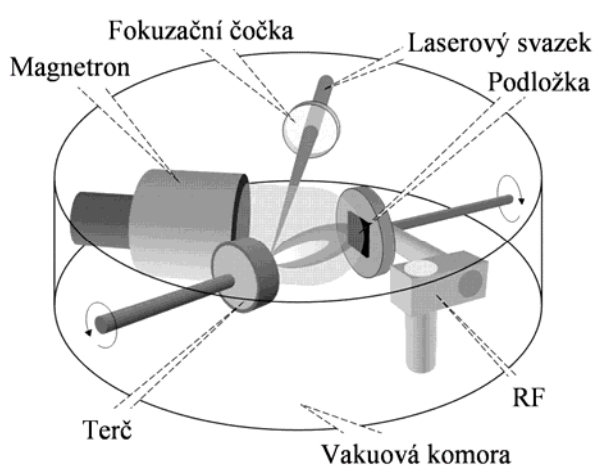
Mezi základními prvky laserové depozice patří laser a depoziční komora. V posledních letech se používají převážně excimerové lasery a to díky vysokému výstupní energii a krátké vlnové délce výstupního záření. Absorpční koeficient materiálů s kratšími vlnovými délkami roste a záření je tedy absorbováno v tenčí povrchové vrstvě - je odpařena tenčí vrstva povrchu terče. Vyšší absorpce na kratších vlnových délkách má dále za následek snížení ablačního prahu. Pro depozici je nutná homogenní stopa laserového záření na terči a je tedy vyžadován kvalitní výstupní svazek. Laserový svazek musí dopadat přímo, bez omezení, na terč, umístěný ve vakuové komoře. Okno pro vstup laserového záření by mělo být dostatečně velké, aby bylo možno případně skanovat laserový svazek po terči. U laserové depozice je tok materiálu z terče velmi směrový podél normály k terči. Nicméně jistá část materiálu kondenzuje i na ostatním povrchu komory, včetně vstupního okna. Materiál deponovaný na oknech snižuje energii laserového svazku, a proto je třeba vhodně volit geometrické rozměry komor. Snadná depozice multivrstev je jednou z výhod PLD. V takovém případě musí terčový karusel obsahovat několik výměnných terčů. Substrát musí být obvykle při depozici ohříván. Pro většinu materiálů je běžná depoziční teplota do $\sim 800^{\circ}\text{C}$, přičemž teplota musí být regulována s přesností $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$. Jednou z výhod PLD je, že vyžaduje jednoduchý a relativně ekonomický čerpací systém. Příklad PLD komory pro depozici multivrstev je na obr. 3.1a,b.



Obr. 3.1a,b. Schéma depoziční komory (a - čelní pohled, b - otevřená komora)

3.2. Hybridní PLD

I přesto, že možnosti PLD jsou velmi široké a PLD umožňuje vytvářet tenké vrstvy většiny anorganických materiálů, je v některých případech výhodné kombinovat PLD s dalšími technikami. Např. při syntéze hypotetického materiálu $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (měl vykazovat extrémní mechanické, chemické a elektrické vlastnosti), vznikl problém, jak dosáhnout vysokého podílu dusíku ve vrstvě. Východiskem byla kombinace PLD a výbojů (ss výboje, radiofrekvenčního výboje, výboje v duté katodě). Pomocí výboje bylo možno zvýšit v komoře reaktivitu pomocného depozičního plynu (dusíku) a tím docílit zvýšení jeho koncentrace ve vrstvě [4]. Takovýto systém rovněž umožnil vytváření vrstev nanokrystalického diamantu v amorfnní uhlíkové matici, nebo snížení depoziční teploty u krystalických vrstev BN. Jiným příkladem hybridního systému je kombinace PLD a magnetronu. - viz obr. 3.2.

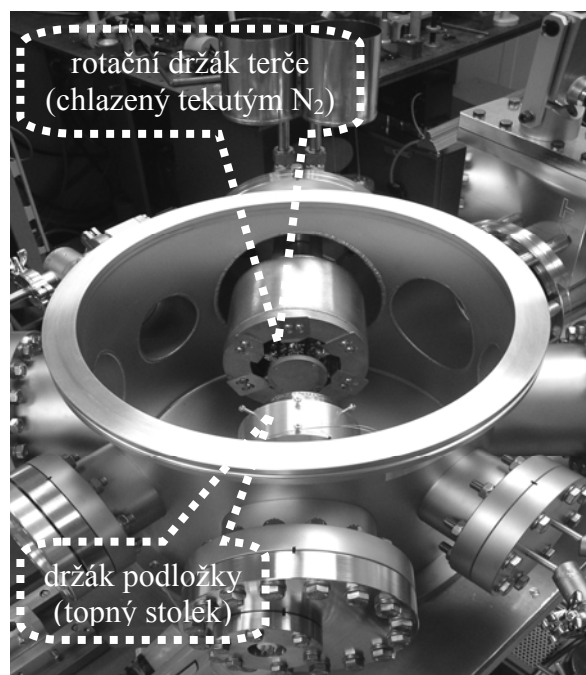


Obr. 3.2. Komora pro hybridní laserovou a magnetronovou depozici (a- principiální schéma, b- foto komory)

Toky materiálu z obou zdrojů se protínají na podložce. Tato kombinace vysoko - energetického toku částic z PLD a nízko - energetického toku z magnetronu umožňuje realizovat materiály nových vlastností za zcela netypických depozičních podmínek. Změnou opakovací frekvence laseru a výkonu magnetronu lze vytvářet gradientní vrstvy s proměnným materiálovým profilem. Vhodnou volbou depozičních podmínek lze syntetizovat i nanokrystalické a nanokompozitní vrstvy za technologicky příznivých podmínek.

3.3. MAPLE

Depozice tenkých vrstev organických materiálů vyžaduje nový přístup k řešení depozičního systému. Klíčovým prvkem je rotační držák terče, umožňující chlazení připevněného terče na teplotu kapalného dusíku (- 196°C, 77 K), při současné rotaci terče. Příklad vyvinutého MAPLE systému je na obr. 3.3.



Obr. 3.3. Fotografie kryogenní MAPLE komory.

4. APLIKACE LASEROVÝCH TENKÝCH VRSTEV

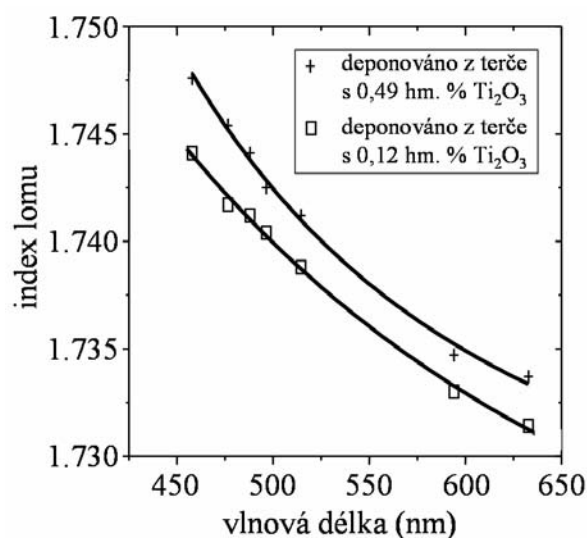
Aplikační oblast vrstev a multivrstvových systémů je velmi široká. Byly studovány vrstvy nových hypotetických materiálů, vrstvy pro optiku, optoelektroniku, mechanické inženýrství, chemii, životní prostředí, atd. [4]. V této části je pozornost soustředěna pouze na některé oblasti, jako jsou aktivní planární vlnovody, senzory a aplikace v lékařství.

4.1. Vlnovodové lasery

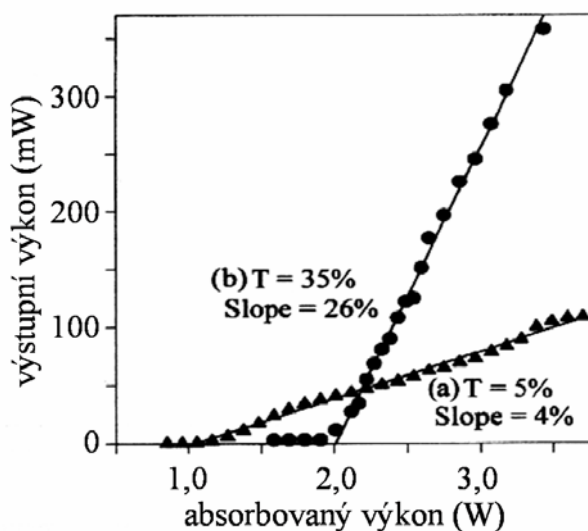
Aktivní, nebo pasivní, planární vlnovody jsou novými komponentami integrované optiky a optoelektroniky pro generaci a zpracování viditelného a IČ záření a pro vývoj nové generace součástkové základny umožňující vytváření tenkovrstvových generátorů a nelineárních struktur a detektorů na jediné podložce. Základní výhoda planárních vlnovodových laserů (PVL) spočívá ve

vlnovodové geometrii umožňující „uzavření světla“ a jeho vedení v úzké vrstvě vlnovodu. Planární vlnovody vedou optické vlny v jedné dimenzi. Ve vlnovodu nedochází k divergenci světla a světelná vlna má vysokou intenzitu podél celého vlnovodu. Ve srovnání s optickým buzením objemových laserů, kde probíhá buzení díky fokuzaci budícího svazku pouze v malém objemu, může dojít u PVL k dobrému objemovému buzení v celé vrstvě vlnovodu. Vedení generovaného světelného svazku vlnovodem omezuje jeho aperturu a lze docílit vysoké intenzity generace. Další výhodou PVL je v dobrém módovém překrytí budícího a generovaného svazku. Vzhledem k tomu, že v principu se jedná o pevnolátkový laser, má PVL i přednosti pevnolátkových laserů, tj. generaci v široké spektrální oblasti a vysokou kvalitu výstupních parametrů svazku (šířka čáry a koherentní délka). Podle druhu aktivního prostředí lze připravit PVL s úzkou šířkou čáry (např. Nd:YAG), nebo naopak přeladitelné (Ti:safírový laser laditelný v širokém pásmu od 660 nm do 1100 nm), lasery kontinuální nebo impulsní a lasery generující na různých vlnových délkách.

V naší laboratoři jsme studovali vlnovodové vrstvy materiálů jako Ti:safír, Nd:YAG, Nd:YAP, Nd:Sklo, Nd:KGW, Er:YAG, Er:YAP, Eu:Y₂O₃, Eu:Lu₂O₃, Pr:GGG, Yb:Gd₃Ga₅O₁₂, ZnO, N - dopovaný ZnO, BaTiO₃, SnAcAc a PLZT. Aktivní vlnovody byly studovány s cílem vývoje planárních vlnovodových laserů, zatímco pasivní vlnovody byly určeny převážně pro vývoj tenkovrstvových čidel. Jako příklad aktivního vlnovodu lze uvést vlnovod na Ti:safíru. Disperzní křivka je na obr. 4.1. a parametry realizovaného planárního vlnovodového laseru jsou na obr. 4.2.



Obr. 4.1. Disperzní křivka Ti:safírové vrstvy. Index lomu měřen metodou módové spektroskopie [5]



Obr. 4.2. Závislost výstupního výkonu Ti:safírového planárního laseru (délka aktivního prostředí 3,8 mm, tloušťka vrstvy 12 μ m; Anderson A. A., Jelínek M.: Opt.Letters, 1997)

4.2. Čidla plynů

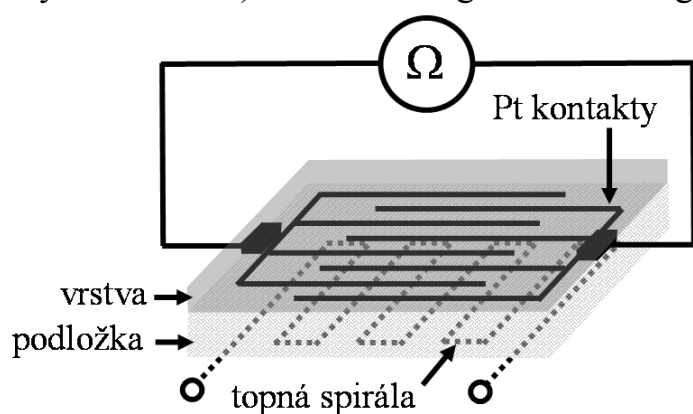
Pracovní princip čidel je obecně založen na detekci změny jejich fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností pod vlivem detekované složky. Tenkovrstvová čidla určená pro detekci malých koncentrací redukčních a oxidačních plynů (asi 10 ppb - 1000 ppm) by měla vykazovat vysokou citlivost a selektivitu na plynné složky, rychlou odezvu, krátkou dobu zotavení a dlouhodobou stabilitu těchto parametrů. Pracovní teplota čidla by neměla být vyšší než $\sim 250^{\circ}\text{C}$. Uvedené požadavky splňují např. tenkovrstvová čidla plynů založená na změně elektrické vodivosti, nebo na změně optických vlastností.

Vodivostní čidla - jsou pro detekci plynů používána nejčastěji. Mají malé rozměry, jednoduchý provoz, malou spotřebu a lze je snadno integrovat do dalších přístrojů. Základním prvkem čidla je aktivní vrstva. Ta obvykle obsahuje základní materiál, dopant a katalyzátor. Během detekce dochází k výměně elektronů mezi molekulami detekovaného plynu a povrchem aktivní vrstvy. Vodivost aktivní vrstvy je řízena extrahovanými elektrony. Aktivní vrstva je obvykle deponována mezi dvě elektrody (obr. 4.3). Nastavením pracovní teploty čidla T_m (ohřevem vrstvy ze spodní strany podložky) můžeme ladit citlivost vrstvy pro různé plyny. Citlivost S_i je závislá na T_m , koncentraci detekované plynné složky c_i , a je určena poměrem odporu vrstvy na vzduchu R_{air} k odporu v atmosféře obsahující detekovaný plyn R_{gas} :

$$S_i(T_m, c_i) = R_{\text{air}}(T_m)/R_{\text{gas}}(T_m, c_i)$$

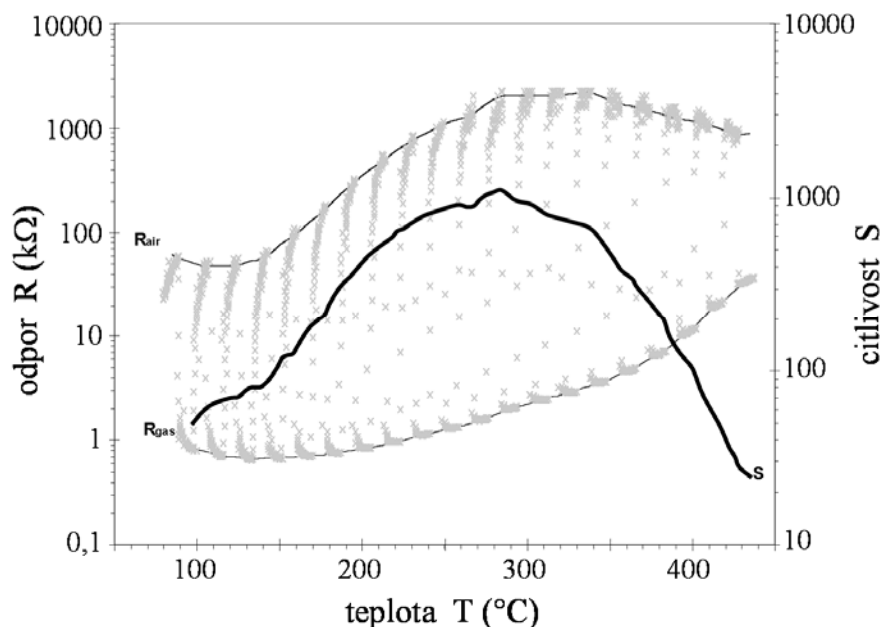
Pro studium senzorů jsme připravili a testovali (ve spolupráci s VŠCHT, doc. V. Myslík a kol.) různé anorganické a organické vrstvy [4]. Vrstvy byly

deponovány na podložky z taveného korundu o rozměrech $2,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$.



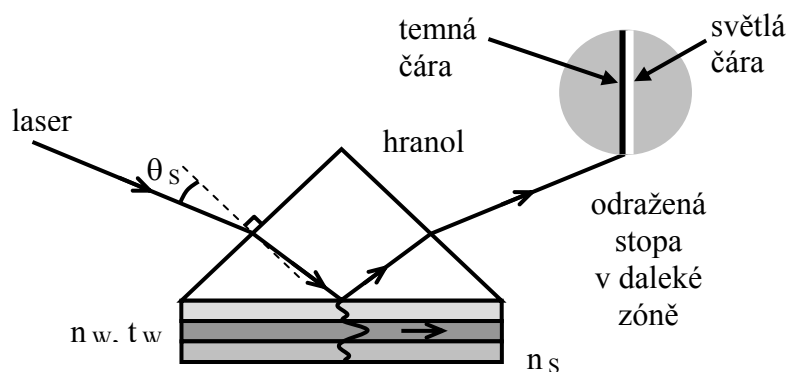
Obr. 4.3. Schéma tenkovrstvého vodivostního čidla

Typický průběh změny odporu při měření citlivosti vrstvy je na obr. 4.4. Teplota vrstvy byla postupně zvyšována na 450°C během 2 hodin a atmosféra v měřicí komůrce byla periodicky vyměňována mezi „čistým“ syntetickým vzduchem a 1000 ppm vodíku.



Obr. 4.4. Závislost odporu (R) a citlivosti (S) na teplotě pro čidlo na bázi SnO_2/Pd . Max. citlivost $S = 1093$ byla docílena při 284°C (1000 ppm H_2 x vzduch).

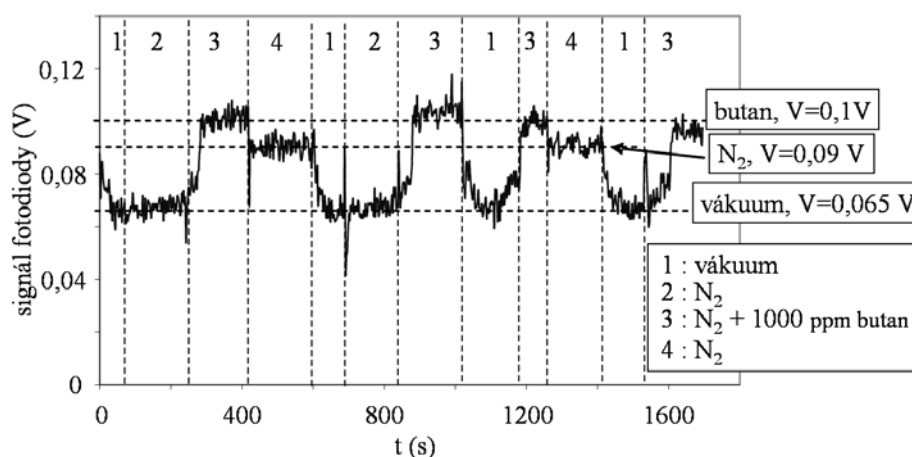
Optická čidla - jsou založená na detekci změn optických vlastností materiálu. V naší laboratoři jsme studovali zejména čidla využívající změn indexu lomu materiálu vrstvy pod vlivem plynného prostředí. Používá se tzv. m - line technika [6]. Podmínkou je vytvořit z aktivní vrstvy a podložky vlnovod, tj. index lomu aktivní (detekční) vrstvy musí být větší než je index lomu podložky. Světlo (laserový svazek) je navázáno do vlnovodu pomocí hranolu pod úhlem θ_s (obr. 4.5). Při této rezonanční vazbě svazku do vlnovodu se na stínítku objeví tmavá čára (zvaná módobá čára nebo m - line). Z velikosti posunu tmavé čáry lze vypočítat změnu indexu lomu vrstvy a tak detekovat



koncentraci plynu. Metoda umožňuje detekovat velmi malé změny indexu lomu ($\sim \Delta n = 10^{-6}$).

Obr.4.5. Princip měření m-line technikou (n_w , n_s : index lomu aktivní vrstvy a podložky; t_w : tloušťka vrstvy)

Na tomto principu bylo vyvinuto, ve spolupráci s Fresnelovým ústavem v Marseille, čidlo na detekci butanu. Změna optických vlastností ZnO vrstvy vlivem detekovaného plynu vedla ke změně optického signálu zaznamenaného fotodiodou (obr. 4.6). Fotodioda byla umístěna v poli odraženého laserového svazku.



Obr. 4.6. Citlivost ZnO vrstvy na 1000 ppm butanu (měřeno za pokojové teploty)

4.3. Tenké vrstvy v lékařství

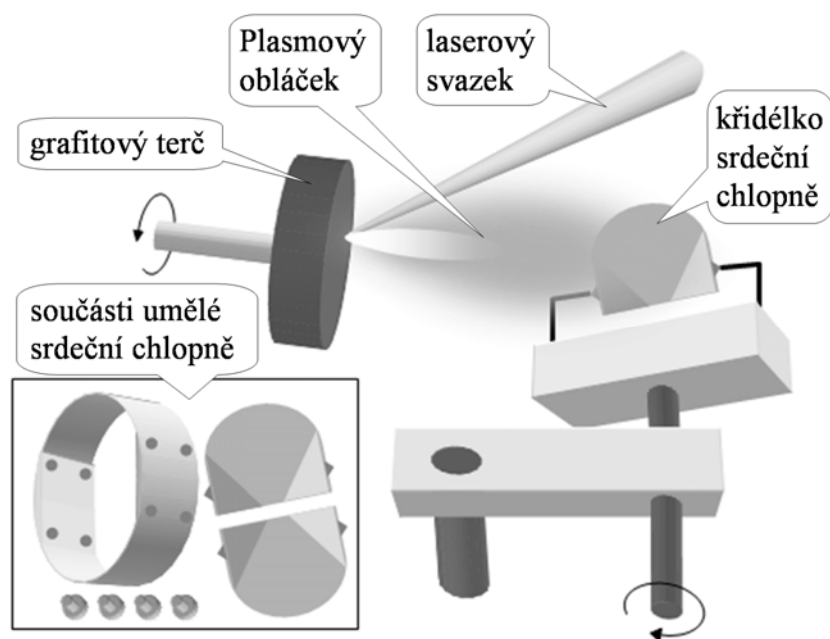
Perspektivní oblastí lékařských tenkovrstvových aplikací je implantologie. Je známo, že lidský organismus obtížně akceptuje cizí tělesa, a proto je snaha se při náhradách co nejvíce přiblížit složení původního materiálu. V případě kostí existuje možnost vyrobit umělé náhrady a implantovat je do lidského organismu. Implantát však musí být vyroben z látky pro tělo přijatelné. Jedním ze závažných problémů je imunitní odpověď organismu, která způsobuje odhojování, nebo nevhojení implantátu. Nejdůležitějším předpokladem úspěšného vhojení je biokompatibilita materiálu. U zubních implantátů, které jsou vystaveny velkým žvýkacím tlakům a působení páčivých sil, vyhovují požadavkům na mechanickou odolnost zejména kovy. Kovy však většinou nesplňují podmínky kladené na chemické vlastnosti. Ty splňují keramické implantáty - jsou však křehké a často dochází k jejich zlomení. Jednou z možností jak zkombinovat výhodné vlastnosti jednotlivých materiálů je pokrytí kovového implantátu ochrannou vrstvou. Pak jsou využity výhodné mechanické vlastnosti kovu s optimálními chemickými vlastnostmi biokeramik. Jedním z nejznámějších biokeramik je hydroxyapatit vápenatý - HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Je to tzv. biologicky aktivní materiál, tj. podporuje vytváření kosti mezi tkání a implantátem. Dalším velmi často používaným materiálem je uhlík, který je biologicky inertní. V našich experimentech jsme se soustředili na studium implantátů pokrytých vrstvou diamantu - podobného uhlíku (DLC - diamond - like carbon) a na protézy pokryté tenkou vrstvou HA.

Protézy a náhrady pokryté vrstvou DLC: diamant je materiál žádaný pro mnoho aplikací díky své extrémní tvrdosti a chemické odolnosti. DLC vrstvy mají vlastnosti podobné diamantu, ale jsou amorfni. Mají vysokou odolnost vůči korozi, velmi malý koeficient otěru a jsou biokompatibilní a thromboresistentní (tj. DLC je např. používán pro pokrytí ortopedických kloubních implantátů a umělých srdečních chlopní).

Náhrada kostí - DLC vrstvy byly deponovány na válcové titanové implantáty (průměr 2 mm a délka 10 mm). Pokryté a nepokryté implantáty (referenční titanové a safírové) byly voperovány do stehenních kostí krys. Po šesti týdnech

byly krysy usmrceny, implantáty vyoperovány a byla studována osteointegrace, tj. podíl plochy implantátů, který srostl s kostní tkání. Poměr mezi integrovanou a neintegrovanou částí implantátu se pohyboval u implantátů pokrytých od 56% do 67%. U nepokrytých titanových a safírových to bylo 45% - 57% a 29% - 37% [7].

Náhrady pro kardiochirurgii - byly pokrývány umělé srdeční chlopně,

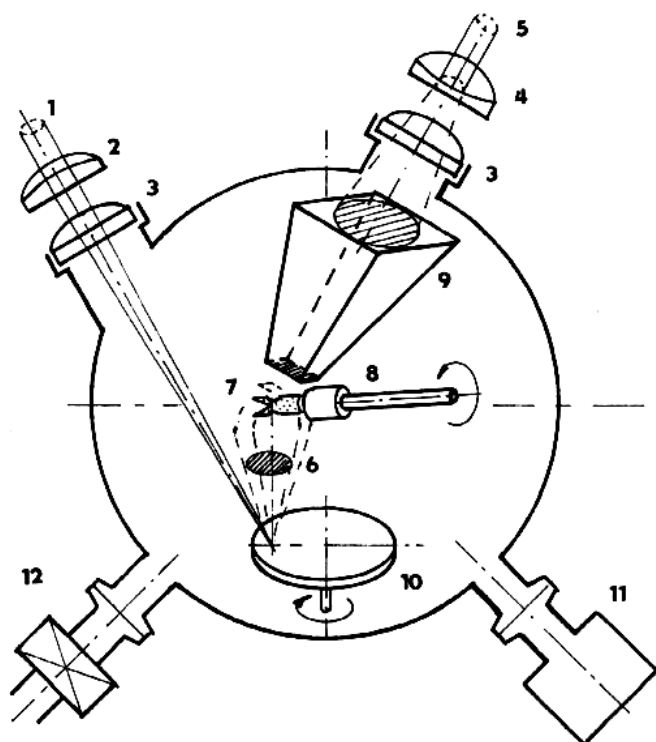


anastomické štíty a pletené cévní náhrady. Pro docílení homogenního pokrytí těchto složitých geometrických tvarů bylo nutno prvky během depozice rotovat a natáčet (obr. 4.7).

Obr. 4.7. Depoziční konfigurace pro pokrytí součástí umělé srdeční chlopně vrstvou DLC

Zubní protézy pokryté vrstvou HA: byla studována vhodnost použití PLD

pro pokrytí zubních protéz tenkou vrstvou HA. Protéza byla uchycena ve speciálním držáku, rotovala a během depozice byla zahřívána na požadovanou teplotu zářením CO₂ laseru (obr. 4.8).



Obr. 4.8. Depozice tenkých vrstev HA na zubní implantáty (1 - svazek KrF laseru, 2 - fokusační optika, 3 - vstupní okno, 4 - ZnSe fokusační optika, 5 - svazek CO₂ laseru, 6 - plasmový obláček, 7 - implantát, 8 - držák implantátu, 9 - homogenizátor, 10 - terč, 11 - napouštění plynů, 12 - vakuový čerpací systém)

Pokryté a nepokryté (kontrolní) implantáty byly voperovány do zubní čelisti miniprasátek. Horní části implantátů byly zaslepeny (nezatížená osseointegrace, pokus bez zubní korunky). V pokusu *in - vivo* byla použita dvouletá miniprasátka a bylo zavedeno celkem 16 válcových implantátů s vrstvou HA. Po 16 týdnech hojící fáze byla miniprasátka utracena, čelisti očištěny a kolem protéz nařezány na tenké segmenty. Mikroskopická vyšetření potvrdila přítomnost nově vytvořené kosti kolem všech implantátů. U kontrolních implantátů, byla přítomna vrstva fibrózního vaziva mezi kostí a implantátem. U vzorků s laserově nanesenou vrstvou HA byla tato vrstva nalezena pouze zřídka. Plocha kontaktu kosti s implantátem se pohybovala u titanových implantátů okolo 75,5% a u implantátů pokrytých HA okolo 77,3%.

Dále byla studována osseointegrace 24 pokrytých zubních implantátů a 4 nepokrytých implantátů z Ti6Al4V v zatíženém režimu. Pro experiment byla



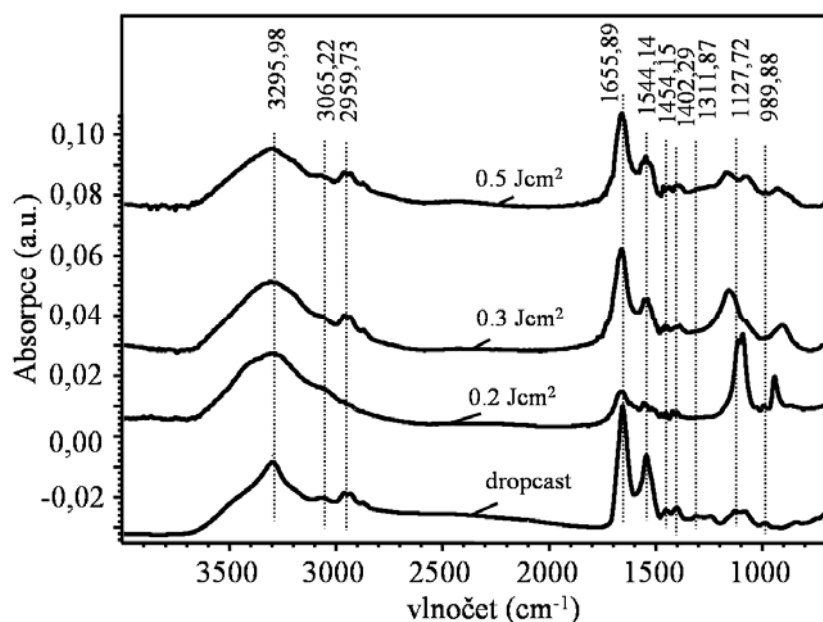
použita 4 miniprasátka. Po 16 týdnech nezatížené osseointegrace byly na implantáty našroubovány metalokeramické korunky. Příklad sanice s implantáty a našroubovanými korunkami je na obr. 4.9.

Obr. 4.9. Fotografie sanice s implantáty pro studium zatížené osseointegrace

Jeden rok po tomto úkonu byla prasátka usmrcena. Kolem pokrytých implantátů byla nalezena nově vrostlá kost, prakticky bez nežádoucích fibrozních tkání. Naproti tomu u kontrolní skupiny implantátů (nepokrytých, titanových) bylo toto fibrozní spojení nalezeno. Oblast kontaktu kost - implantát byla pro nepokryté implantáty 62,5% a u implantátů pokrytých HA vrstvou 77,5% [46].

4.4. Vrstvy deponované MAPLE technologií

Výhody této unikátní technologie byly testovány na řadě organických látek jako např.: fibrinogen, pullulan, polyvinylalkohol, kryoglobulin, InAcAc, PhNi, CuTTP a PhCo. Při optimálních depozičních podmínkách bylo docíleno shody mezi terčem a vlastnostmi vrstev. Pozornost byla zaměřena zejména na studium povrchu (AFM), FTIR a Ramanovská spektra. Mnoha experimenty bylo dokázáno, že rychlost růstu vrstev u MAPLE je ve srovnání s PLD menší [9].



Obr. 9. Průběh FTIR spekter vrstev fibrinogenu pro různé hustoty energie laserového záření na terči ve srovnání se základním materiálem (dropcast).

5. ZÁVĚR

Přednáška prezentuje principy laserových metod pro vytváření tenkých vrstev se zřetelem na metodu pulsní laserové depozice a kryogenní metodu MAPLE. Prezentuje i konstrukci unikátních aparatur, včetně hybridních depozičních systémů. Dále jsou uvedeny některé původní aplikační výsledky.

LITERATURA

1. Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Edited by Douglas B.Chrisey, Graham K.Hubler, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
2. A. Piqué, R.A. McGill, D.B. Chrisey, D. Leonhardt, T.E. Mlsna, B.J. Srapgo, J.H. Callahan, R.W. Vachet, R. Chung, M.A. Bucaro, Thin Solid Films 355, 1999, 536.
3. Laser Ablation and Desorption, Edited by J.C.Miller and R.F.Haglund, Vol. 30, Experimental Methods in the Physical Sciences, Academic Press, 1998.
4. M. Jelínek, Doktorská disertační práce, Praha 1999.
5. M. Jelínek, J. Lančok, J. Šonský, J. Oswald, M. Šimečková, L. Jastrabík, V. Studnička, C. Grivas, P. Hříbek P, Czech J. Phys. 48, 1998, 577.
6. Thin films for optical systems, F. Flory (edit.), Marcel Dekker Inc. USA, 1995.
7. Jelínek M., Dostálová T., Fotakis C., Studnička V., Jastrabík L., Havránek V., Grivas C., Hnatowicz V., Kadlec J., Patentlakis A., Peřina V., Int. J. Laser Physics, Vol.5., 1996, 143.
8. T. Dostálová, M. Jelínek, L. Himmlová, C. Grivas, Proc. SPIE Vol.3593, 1999, 81.
9. M Jelínek, R Cristescu, T Kocourek, V Vorlíček, J Remsa, L Stamatín, D Mihaiescu, I Stamatín, I N Mihaiescu, D B Chrisey J.Phys.D., 2005, in print.

Ing. Miroslav Jelínek, DrSc

CURRICULUM VITAE

Kvalifikace a praxe :

1965 - 1970 – ČVUT FEL, technická kybernetika, měřicí technika (Ing.)
1973 – 1978 – aspirantura na ČVUT FJFI, fyz. elektronika, aplik. fyzika (CSc)
1984 – trvá – Fyzikální ústav AV ČR (vedoucí vědecký pracovník)
2000 – DrSc ve vědním oboru 26-10-9, Elektronika a vakuová technika
2003 – trvá – ČVUT FBMI (vědecký pracovník)

Publikace a citace :

Mezinárodní impaktované časopisy: více než 100
 Knihy : spoluautor 1 knihy v češtině
 spoluautor 1 knihy v angličtině
 editor 4 sborníků v angličtině
 Patenty: spoluautor 3 patentů
 Citace : více než 200 záznamů na ISI (Web of Science)

Vedení grantů:

6 bruselských grantů (PECO, INCO Copernicus, IST NANOPHOS, 3 granty Human mobility)
5 grantů GA ČR
1 grant GA AV ČR
2 granty MPO ČR
3 granty MZD ČR
2 granty NATO Linkage
2 granty FRVŠ
8 grantů bilaterální spolupráce (s Francií, Německem, Řeckem, Slovenskem, Polskem)

Stáže a pobyty v zahraničí:

1995 – Laser Facility IESL FORTH, Heraklion, Crete, Greece (2 měsíce)
 1997 – University of Southampton, UK (1 měsíc)
 2005 – Institute Fresnel UMR CNRS, Ecole Généraliste d'Ingenieurs de
 Marseille (1 měsíc)

Vedení studentských prací:

Aspirantské a doktorandské práce – 7 x

Diplomové práce – 6 x

Bakalářské, ročníkové, rešeršní, seminární a jiné – 20 x

Organizační aktivity:

Předseda komise grantové agentury ČVUT

Spoluředitel 3 konferencí NATO (1 x ASI, 2 x ARW)

Člen organizačních a programových výborů konferencí jako CLEO Europe, Laser Physics, Advanced Laser Technology, NATO ASI, Laser Applications, aj.

Výuka - zavedení nového předmětu v řádném studiu:

Tenkové vrstvy a laserová technika (ČVUT FJFI KFE – přednášky pro bakaláře, magistry a doktorandy, 1 semestr) – od roku 2002

Tenkové vrstvy v lékařství a laserová depozice (ČVUT FBMI + celoškolská nabídka, 1 semestr) - - od roku 2004

Biofotonika (ČVUT FBMI, 3. ročník bakalář. studia, 1 semestr) – od roku 2005

Ocenění:

Zvané přednášky – 39 x

Člen celostátní poroty SOČ pro fyziku (od roku 1984)

Televize (Vědník, Popularis, Česká hlava)

Člen redakční rady časopisu Laser Physics Letters

Vzorný pracovník Fyzikálního ústavu AV ČR

Ocenění NATO ASI – In recognition (1995)

Cena na konferenci SPIE, San Jose - za nejlepší prezentaci (1996)

Medaile ČVUT FJFI 1. stupně (2002)

Cena na konferenci MRS Singapore - za nejlepší posterovou prezentaci (2003)

Současné profesní zaměření:

Rozvoj a zdokonalování metodiky nanášení tenkých vrstev metodou pulsní laserové depozice (PLD), vývoj nových hybridních laserových depozičních technologií (v kombinaci laseru, RF výbojů a magnetronu) s cílem vytváření gradientních, nanokrystalických a nanokompozitních vrstev, rozvoj metodiky vytváření tenkých organických vrstev laserovou kryogenní technologií MAPLE (Matrix Assisted Pulse Laser Evaporation), rozvoj biofotoniky do oblastí tenkých vlnododových vrstev a biomedicínských vrstev s aplikacemi v lékařství a v biosenzorech.

