

Lézertükrök és plazmonikus nanostruktúrák ultragyors roncsolási folyamatai

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ

NAGY BENEDEK

Témavezető: DOMBI PÉTER
Wigner Fizikai Kutatóközpont

2021

Pécsi Tudományegyetem, Fizika Doktori Iskola
Lézerfizika, nemlineáris optika és spektroszkópia program



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Lézertükrök roncsolási küszöbe és az azt meghatározó roncsolási mechanizmusok	6
2.1. Roncsoláshoz kapcsolódó fizikai mechanizmusok	7
2.2. Roncsolási küszöb mérésének módszerei, szabványok	11
2.3. Roncsolási küszöb függése az impulzusparamétereiktől	14
3. Plazmonikus nanostruktúrák és alkalmazásai	19
3.1. Felületi plazmonok	19
3.2. Nanostruktúrák előállítása és főbb jellemzőik	23
3.3. Alkalmazási területek	24
3.3.1. Nemlineáris optikai alkalmazások	24
3.3.2. Egyéb alkalmazások	25
3.4. Nanorészecskék roncsolása	26
4. Kísérleteimhez használt lézerrendszerek	28
4.1. 35 fs-os regeneratív titán:zafír erősítő	28
4.2. 120 fs-os hosszú rezonátoros titán:zafír oszcillátor	29
5. Új eljárás lézertükrök roncsolási küszöbének meghatározására	31
5.1. Az eljárás leírása	31
5.2. Az új módszer jellemzőinek diszkussziója	32
5.3. Eredmények, összehasonlítás más mérési eredményekkel	33
6. Femtoszekundumos roncsolási küszöb MHz-es ismétlési frekvencia esetén	37
6.1. A vizsgált minták és a mérési módszer	37
6.2. Mért roncsolási küszöbértékek kHz-es és MHz-es ismétlési frekvenciák mellett	38
6.3. Az észlelt jelentős különbség oka	40
7. Plazmonikus nanostruktúrák roncsolási küszöbének meghatározása	44
7.1. A vizsgált minta és a mérési módszer	44
7.2. Eredmények, diszkusszió	45

8. Intenzitásfüggő közeltér-indukált roncsolás és közeltér-térképezés	49
8.1. Kísérleti módszer	49
8.2. Morfológiai átmenet, „forró folt” hatások	49
8.3. Közeltér térképezése nanoablációval	51
9. Összegzés és kilátások	54
Köszönetnyilvánítás	56
Tézispontokhoz használt saját publikációk	57
Hivatkozások	58
Summary	69

1. Bevezetés

A világ élvonalába tartozó nagy intenzitású lézerrendszerek esetében a különböző optikai elemek roncsolási küszöbe egy kritikus paraméter. Ha egy lézererősítő-láncban egy vagy több elem roncsolás miatt kiesik, az jelentős veszteséget jelent nem csak a végső lézernyaláb teljesítményében és minőségében, hanem időben és anyagiakban egyaránt. A használható intenzitás végessége miatt az erősítőrendszerekben a nyalábok kitágítása szükséges, ami esetenként méteres nagyságrendű átmérővel rendelkező optikai elemeket tesz szükségessé. Ezeket az elemeket a megfelelő minőségben gyártani nehéz és drága feladat, ami egy ilyen nagy lézerrendszer tervezésekor jelentős költséggel bír.

A teljesség igénye nélkül a Rutherford Appleton Laboratory Astra Gemini projektje, A National Ignition Facility, A Max-Planck Institut für Quantenoptik Petawatt-Field-Synthesizer projektje valamint az Extreme Light Infrastructure is különösen nagy intenzitásra törekszik, vagy már el is érte azt. Mindezek miatt fontos ismerni a használt optikai elemek roncsolási küszöbét és elengedhetetlenné vált femtoszekundumos roncsolási küszöb mérések szisztematikus elvégzése, mely hozzájárul az intenzitásállóbb tükrök és más optikai elemek tervezéséhez.

A legnagyobb lézerrendszereken túlmenően fontos megemlíteni a szállézer-alapú, nagy átlagteljesítményű femtoszekundumos lézerrendszerek elterjedését, ahol nagy ismétlési frekvenciával (10-100 kHz - MHz) érkező impulzusokra kell méretezni az optikai elemeket, így ezeken az ismétlési frekvenciákon is ismerni kell a roncsolási küszöböt.

Ezzel párhuzamosan akkor is nem várt problémába ütközünk, ha a lézer-anyag kölcsönhatási kísérleteink során használt, nagy gondossággal készített minták nem bírják el a rájuk rótt intenzitásterhelést. A mai fény-anyag kölcsönhatások vizsgálatát célzó kísérletek nagy százaléka használ valamilyen nanotechnológiai eljárással készült, rendkívül sérülékeny mintát, melynek előállítása nem pusztán időt és anyagi ráfordítást, hanem komoly szakértelmet is igényel. Emiatt különösen fontos, hogy tisztában legyünk a mintáink használatának felső korlátjaival, ne tegyük tönkre azokat idő előtt a kísérletek során. Ezek a kérdések különösen is fontosnak bizonyultak nanoplazmonikus minták használata során, ahol a kialakuló közeltér a megvilágító lézerimpulzus elektromos terének akár százszorosa is lehet, és így igen könnyen optikai roncsolás indulhat be.

A fenti megfontolások alapján a disszertációban bemutatom azokat az eredményeimet, melyet lézertükrök roncsolási küszöbének vizsgálata során értem el, először adva egzakt összehasonlítást kHz és MHz ismétlési frekvencián mért roncsolási küszöbre egy általam kidolgozott, számos előnnyel bíró eljárást használva.

Továbbá bemutatom eredményeimet elektronsugaras litográfiával készült plazmonikus nanostruktúrák roncsolási küszöbéről, amelynek keretében tudomásom szerint szintén elsőként mutatom be a közeltér térképezés során tapasztalt abláció és szimulációval hozzá rendelt térerősség eloszlás egyértelmű kapcsolatát. Az általam fellelt korábban megjelent szakirodalomban fém plazmonikus nanostruktúrák roncsolási folyamatai során tapasztalt ablációs képeket nem támasztották alá térerősség szimulációval, ilyet egyetlen dielektrikum nanorészecskére találtam.

2. Lézertükrök roncsolási küszöbe és az azt meghatározó roncsolási mechanizmusok

Fizikai roncsolás a nagy (>3 eV) tiltott sávú anyagok esetén és a pikoszekundumos impulzushossz tartományban az atomi rétegek ablációja, hagyományos olvadás, forrás, szín elváltozások és rácshibák [1]. A femtoszekundumos tartományban Coulomb tasztítás lép fel a különböző ionizációs folyamatok miatt, valamint plazma keletkezhet és termoelasztikus törés is létrejöhet [2].

Egy esemény akkor nevezhető optikai roncsolásnak, ha nem visszafordítható változás jön létre. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy modern nagy felbontású képalkotó rendszerrel vagy egyéb megfelelő módon látható változás keletkezik az anyag felületén [1]. A következőkben az ehhez kapcsolódó alapfogalmakat tisztázom. A roncsolási küszöb az a maximális teljesítménysűrűség, ami még nem okoz roncsolást a felszínen. Az ablációs paraméter egy kvantitatíven is mérhető paramétere a roncsolt felületnek, mint például az ablált kráter mélysége vagy átmérője. Az ablációs küszöb az a maximum teljesítménysűrűség, ami még nem okoz ablációt [1]. A roncsolási küszöb alatt úgy nevezett inkubáció figyelhető meg, ami még visszafordítható és nem követi abláció [3].

A lézer indukált roncsolási küszöb (továbbiakban az angol rövidítés alapján LIDT, laser induced damage threshold) szokásos mértékegysége a csúcfluxus J/cm^2 mértékegységben. Ez a következőképpen írható fel [2]:

$$F = 2 \frac{\bar{P}}{f_{rep}} \frac{\cos \theta}{w_0^2 \pi}, \quad (1)$$

ahol \bar{P} az átlagteljesítmény, f_{rep} az impulzus ismétlési frekvencia, θ a nyaláb beesési szöge, w_0 a nyalábnyak sugara ($1/e^2$ sugár, Gauss-nyalábot feltételezve). A csúcfluxus az átlagteljesítmény, a fókuszfolt és az ismétlési frekvencia ismeretében egyértelműen meghatározható, ily módon a kifejezésben az intenzitás is szerepel. A saját méréseim során egy mérési sorozatban kizárólag az átlagteljesítményt változtattam, ami így meghatározza az intenzitást és azon keresztül a többi paraméter változatlanul hagyásával a csúcfluxus értékét is. Ennek megfelelően a kísérleteket leíró folyamatokban és a diszkusszióban intenzitásra fogok hivatkozni, míg a konkrét mérési eredményeket csúcfluxusban fogom megadni.

2.1. Roncsoláshoz kapcsolódó fizikai mechanizmusok

Általánosságban elmondható, hogy a roncsolást a vezetési sáv kritikus elektronsűrűsége okozza ($10^{16} - 10^{18}$ $1/\text{cm}^3$). Ez a kritikus teljesítménysűrűségnek megfelelő tethető, ami már nem visszafordítható változást okoz az anyagban. Ez a kritikus elektronsűrűség és a hozzá tartozó kritikus teljesítménysűrűség függ a lézerimpulzusok különböző paramétereitől.

A 3 eV-nál nagyobb tiltott sávú dielektrikumokban néhány tíz pikoszekundumos és a hosszabb impulzusok gerjesztik a vezetési sáv elektronjait és növelik az elektronok kinetikus energiáját. Ez az energia továbbadásra kerül a rács számára, és amikor így elegendő hő kerül átadásra, bekövetkezik a roncsolás. Ez a modell a roncsolási küszöb $\tau^{\frac{1}{2}}$ függését jósolja, ha τ a lézer impulzushossza [1, 4]. A modell 20 ps-nál hosszabb impulzusok esetén működik megfelelően, ugyanis ez az az időskála, amíg az elektronok kinetikus energiája a rácshoz kerül. A hő először a rácshibáknál és felületi sérüléseknél növekszik, mivel ezeken a helyeken nagyobb az abszorpció, mint az anyag többi részén. Roncsoláshoz a hőmérsékletnek a lokális abszorpció helyén meg kell közelítenie az olvadáspontot, vagy azt a hőmérsékletet, ahol az anyag már megreped. A hőmérséklet növekedését a rács termikus diffúziója szabályozza, ami a LIDT $\tau^{\frac{1}{2}}$ skálatörvényéhez vezet. A tipikus időskála a rács energiaátadásához 0,1-1 ps. Ezt von der Linde és munkatársai figyelték meg femtoszekundumos lézerrel indukált felületváltozás monitorozásával, melyet femtoszekundumos időbontott mikroszkóppal végeztek [5].

A femtoszekundumos tartományban a fotoionizáció gerjeszti az elektronokat a vegyértéksávba, de a túl rövid ideig tartó kölcsönhatás miatt az energiájukat nem tudják átadni a rácsnak. Az egymás után érkező impulzusok egyre több energiát közölnek az elektronokkal, és ütközéses lavinaionizáció kezdődik. Egy bizonyos impulzushossz alatt a lavina ionizáció elegendő a roncsoláshoz. Tovább csökkentve az impulzushosszt a LIDT csökkenése is lelassul. Ez annak köszönhető, hogy a termikus jelenségek kisebb szerepet játszanak, hiszen az elektronsűrűség a vezetési sávban közel állandó, és telítődés figyelhető meg. Ugyanakkor 100 fs alatt egy letörés várható a roncsolási küszöbön [1], a többfotonos ionizációnak köszönhetően. Ezt Merő és munkatársai mutatták ki Al_2O_3 -on [6] és Stuart és munkatársai SiO_2 -n [1].

A dielektrikumok esetében a tiltott sáv meglehetősen széles, a vezetési sáv üres és az anyag gyakran átlátszó a látható tartományban. Femtoszekundumos lézerekkel

az infravörös (IR) és közeli infravörös (NIR) tartományokban az egyfotonos ionizáció közel lehetetlen a dielektrikumokban lévő széles tiltott sáv miatt. Végeztek méréseket 7 fs-os lézerekkel is [3]. Ezen impulzushossz esetén nemlineáris effektusok (többfotonos ionizáció, alagút ionizáció) képesek az elektronokat a vezetési sávba gerjeszteni. A töltéshordozó elektronok kinetikus energiája tovább növekszik a folyamatos lézersugárzás hatására és egy kritikus kinetikus energia felett ütközéssel is képesek további elektronokat gerjeszteni a vegyértéksávból a vezetési sávba. Ezt hívják ütközési ionizációnak. Az újonnan gerjesztett elektronok további energiára tehetnek szert a lézersugárzásból, amivel további elektronokat képesek a vezetési sávba gerjeszteni, és így tovább. Ezt nevezik lavina ionizációnak. 350 fs impulzushossz alatt alagút ionizáció kezd jelentősebb szerepet játszani [3], de bizonyos esetekben csak az alagút ionizáció is domináns lehet [7]. Az ionizált dielektrikum fémként kezd viselkedni egy időfüggő elektronsűrűséggel a vezetési sávban. Az elektronok kinetikus energiájukat ütközéssel adják át a rácsnak.

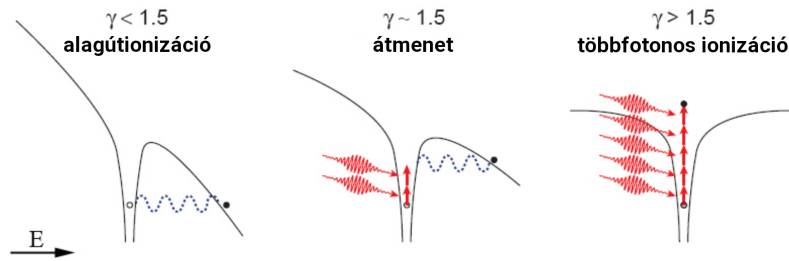
Az ionizáció leírása a Fokker-Planck egyenletekből felírható [1] és az elektronsűrűség rátaegyenlethez vezet [3]:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{n_v - n_e}{n_v} (w_{PI} + n_e w_{AI}) - \frac{n_e}{\tau_r}, \quad (2)$$

ahol n_e és n_v sorban az elektronsűrűség a vezetési- és vegyértéksávban, w_{PI} a fotoionizációs ráta $1/\text{cm}^3\text{s}$ egységben, w_{AI} a lavina ionizációs ráta $1/\text{s}$ egységben és τ_r pedig az elektron relaxációs ideje a vezetési sávban. Alacsony energiákon két elektron ütközése dominál, amit foton emisszió kísér. Magas energiákon háromrészeske ütközés is megtörténhet. Az egyszerű modellekben a fotonoknak vagy elektronoknak átadott energia a folyamatokat leegyszerűsítve csak a vezetési sávban lévő elektronokhoz kerül. Elképzelhető, hogy a szabad töltéshordozók relaxációja egy metastabil saját-csapdázott exitonba kerül (STE) [8]. Ez megnöveli az ablációs küszöböt 50 fs-nál hosszabb impulzushosszak esetén és egyúttal csökkenti az elektronok maximális kinetikus energiáját a vezetési sávban. Továbbá, mivel az impulzushossz hosszabb a rekombinációs időnél, az STE visszagerjeszthető a vezetési sávba fotoionizációval vagy lavina ionizációval.

A fotoionizáció függ az elektromágneses tértől, amit Keldis mutatott be elméletében [9]. A Keldis paramétert gyakran használják az elektromágneses tér jellemzésére:

$$\gamma = \omega \frac{\sqrt{m^* U}}{e E_l}, \quad (3)$$



1. ábra. Sematikus ábra egy elektron fotoionizációjáról különböző Keldis paraméterhez tartozó atomi potenciálban. Szilárd anyagokban az elektron inkább a vegyértéksávból a vezetési sávba kerül fotoionizáció helyett. [10]

ahol E_l a lézersugárzás elektromos tere, e az elemi töltés, U a tiltott sáv szélessége, m^* az elektron effektív tömege és ω pedig a lézer középfrekvenciája. Ez a paraméter meghatározza, hogy melyik ionizációs folyamat a domináns egy adott intenzitás, hullámhossz és ionizációs potenciál esetére [10]. Ha a Keldis paraméter jelentősen 1,5 alatt van, akkor alagút ionizációról beszélünk, ha jelentősen felette, akkor pedig többfotonos ionizáció történik. Ha 1,5 közelében van a Keldis paraméter az alagút- és a többfotonos ionizáció közötti átmenet dominál. A különböző Keldis paraméterekhez tartozó folyamatokat sematikusán az 1. ábra mutatja. A Keldis elmélet helytállóságát impulzus üzemi lézerekre megkérdőjelezte egy az elmélettől eltérő eredményt mutató mérés [11], ennek ellenére nem csak atom- és molekulafizikában széles körben használt és alátámasztott elméletről beszélünk hanem a különböző fémes fotoemissziós folyamatok leírására is használják.

A Keldis elméletnek megfelelően többfotonos ionizáció dominál a kis intenzitás esetén és az alagút ionizáció elhanyagolható [3]. A tényleges tiltott sáv csökken a lézerintenzitás növelésével a Keldis paraméter szerint, a többfotonos ionizáció kevésbé jelentős és ennek megfelelően a tényleges fotoionizációt alábecsüljük tisztán a többfotonos ionizációt figyelembe véve. Nagyobb intenzitásoknál megnő az alagútionizáció lehetősége és az alagútionizáció dominánssá válhat, ahogyan azt a Keldis paraméter is mutatja. Ütközéses ionizáció akkor történik, ha a szabad elektronok energiája elég magas ahhoz, hogy másik elektront gerjesszen a vegyértéksávból a vezetési sávba. Ez az energiaszint az ionizációs potenciál felett van és a lézer intenzitásától valamint a vezetési sávban lévő elektronsűrűségtől függ.

Amint az elektron a vezetési sávba kerül (többfotonos- vagy alagút ionizációval) Joule-hő csökkentheti az energiáját a lézerimpulzus még hátralévő időtartama alatt.

A termikus energia (W_{th}) időfüggése a következőképpen írható [4]:

$$\frac{\partial n_e W_{th}}{\partial t} = \frac{1}{2} \sigma_R E^2 - P_{imp} n_e J_{eff} \quad (4)$$

ahol E a lézer elektromos tere, σ_R a vezetőképesség, tehát $\frac{1}{2} \sigma_R E^2$ az elektronok Joule-hőnek megfelelő energiacsökkenése, $P_{imp} n_e J_{eff}$ az ütközéses ionizáció során bekövetkezett energiaveszteség mivel P_{imp} a elektronütközéssel történt ionizáció valószínűsége és J_{eff} az egy ciklusra átlagolt ponderomotoros energiát is magában foglaló effektív tiltott sáv. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a tiltott sáv J csökken az elektron ponderomotoros energiájának köszönhetően és így az elektron kevesebb energiával is gerjeszthető.

Fontos meghatározni az egyes modellekben a LIDT definícióját. Egy egyszerű megközelítés a Drude-Lorentz modell alapján a vezetési sávban kialakuló kritikus elektronsűrűsége vezet [2, 12]:

$$n_{cr} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{el} m^*}{e^2} \omega^2, \quad (5)$$

ahol m^* az elektron effektív tömege, ϵ_{el} a kötött elektronok szuszceptibilitása, ω a lézer központi frekvenciája, ϵ_0 a vákuum permittivitás és e az elemi töltés. Többen is úgy találták, hogy ez a kritikus elektronsűrűség 10^{21} cm^{-3} körül van [1, 6, 11, 13]. Ennek a kritikus sűrűségnek a közelében az abszorpció mélység összemérhető a hullámhosszal. Ez azt jelenti, hogy a kevéssel roncsolási küszöb fölött lévő impulzus hatására egy vékony réteg plazma keletkezik az impulzus végén. Ez a réteg annál vékonyabb lesz, minél inkább nagyobb az ionizáció a küszöb feletti intenzitások esetében [1]. A roncsolási és ablációs küszöb gyakran összefüggésben van a vezetési sávban lévő elektronsűrűséggel, különösen a kritikus elektronsűrűséggel. Amikor az elektronsűrűség meghaladja a kritikus elektronsűrűséget ($n_{cr} = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ üvegben egy 800 nm-es lézer hullámhossz esetén [13]), az anyag magasan abszorbeálóvá válik. A $n_e = n_{cr}$ feltétel egy szükséges feltételt jelent a visszafordíthatatlan változáshoz (roncsolás vagy abláció) de általánosságban nem adja vissza pontosan a numerikus és kísérleti feltételeit egy ilyen változásnak [3].

Fontos megjegyezni, hogy az egy lövéses és több lövéses LIDT jelentősen eltérhet egymástól, amit az elmélet is alátámaszt. A fentiekből kiderül, hogy vannak mechanizmusok, melyek több impulzust igényelnek és amennyiben egy darab impulzus nem rendelkezik elegendő energiával, több impulzus elegendő energiát közölhet a mintával a mechanizmus elindulásához, mely roncsoláshoz vezet. Ezért nyilvánvaló, hogy a LIDT csökken, ahogyan az impulzusszám nő. Ugyanakkor egy bizonyos

impulzusszám felett a küszöb fluxus már nem csökken jelentősen [14, 15], mivel a csapdázott elektronok száma arányos a vezetési sávban lévő elektronok számával és a létező hibahelyekkel. Ez a folyamat újabb energiaszinteket és gerjesztési utakat tesz lehetővé a következő lézerimpulzus számára. A további szabad vagy gerjesztett elektronok indítása kombinálva a többfotonos- és alagút emisszióval lecsökken az impulzusszám növelésével, míg egy konstans szintet el nem ér [15].

2.2. Roncsolási küszöb mérésének módszerei, szabványok

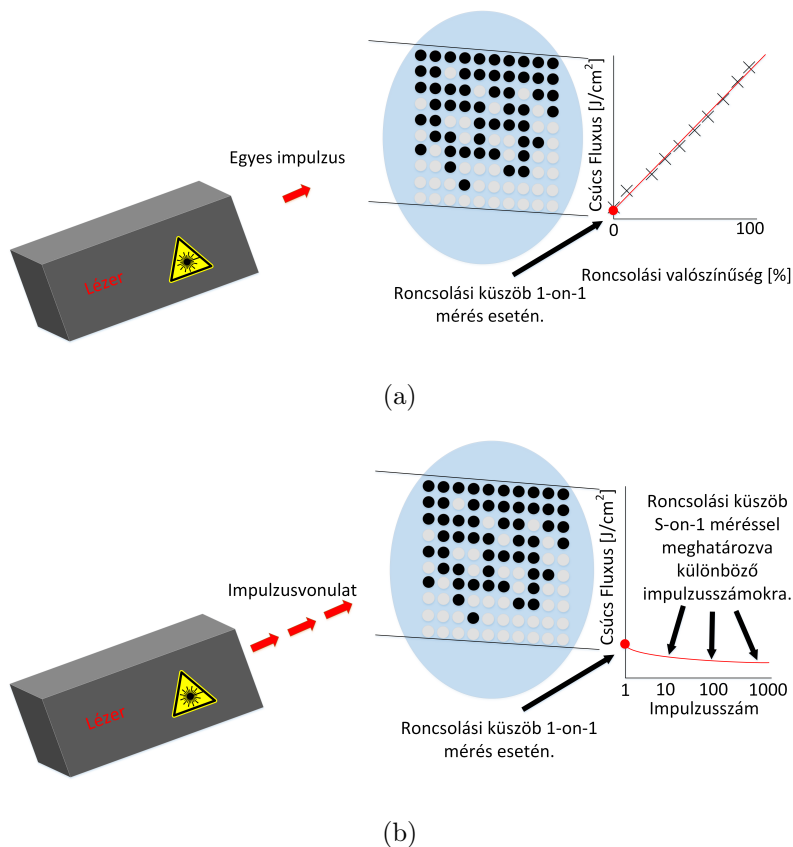
A LIDT mérési eljárás többnyire az ISO 11254¹ szabványon alapul [16]. Az ISO szabvány két fő módszert határoz meg, az egyik a 1-on-1 és a másik az S-on-1 mérési eljárás. Az alapja az, hogy a LIDT értékét egyetlen impulzussal vagy S darab impulzussal indukált roncsolással mérjük. Ennek megfelelően a két eljárás különbözik, amit a szabvány a következő módon definiál [16]:

1-on-1 Több mérési ponton kell meglőni a mintát egyetlen impulzussal különböző lézerteljesítményeken. Minden teljesítményen legalább 10 pontot szükséges megvizsgálni. A kiválasztott teljesítménytartományban kell lennie olyannak, ahol a 10 pontból egy sem sérül a lövés után, és olyannak is, amely 100%-os valószínűséggel sérül. Az így kapott adatokból a roncsolási küszöb meghatározható (2(a). ábra).

S-on-1 Egy korábban nem használt mérési pontra irányított nyalábbal N_p impulzussal és egy tipikus impulzus Q_{tp} intenzitással sugározzák a mintát. Ha a valós idejű roncsolás detektálás roncsolást érzékel az N_p számú impulzus beérkezése előtt, a mérést le kell állítani és fel kell jegyezni N_{min} számot, amely a roncsolást okozó impulzusok számának felel meg. Ezt az eljárást többször meg kell ismételni a különböző intenzitásoknál. Az N_p impulzus számot nem szabad változtatni a mérés során (2(b). ábra).

Mindkét eljárás esetén a roncsolási küszöb a legmagasabb beeső lézerintenzitásnak felel meg, ahol a roncsolás valószínűsége nulla. A két eljárásban az egyes intenzitásértékekhez tartozó valószínűség különbözik. A 1-on-1 eljárás esetén a valószínűség pusztán a roncsolt helyek aránya az összes mérési ponthoz képest az adott intenzitáson. Az S-on-1 eljáráshoz tartozó valószínűségek meghatározása bonyolultabb. Az impulzus energia skálát intervallumokra kell osztani ($Q - \Delta Q, Q + \Delta Q$)

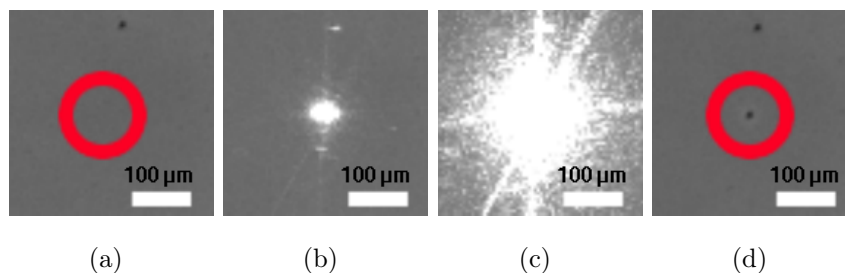
¹A frissített szabványt 2011-ben adták ki (ISO 21254) de a lényegi része nem változott.



2. ábra. A 1-on-1 (a) és az S-on-1 (b) ISO szabványnak megfelelő mérési módszerek sematikus mérési elve.

úgy, hogy lefedje a mérés során elérhető tartományt. A roncsolási valószínűség kiszámítására egy adott Q intenzitásra és egy kiválasztott N impulzusszámra, úgy kapjuk meg, hogy a mért pontok közül $(Q - \Delta Q, Q + \Delta Q)$ tartományba eső pontokat kell figyelembe venni. Azok a pontok, ahol $N_{min} \leq N$ roncsolt pontoknak számítanak, míg a többi, ahol $N_{min} > N$ vagy $N_p \geq N$ nem roncsolt pontok a mérés során. Az adott Q intenzitáshoz tartozó valószínűség a roncsolt pontok aránya az összes figyelembe vett pontok számához képest [16].

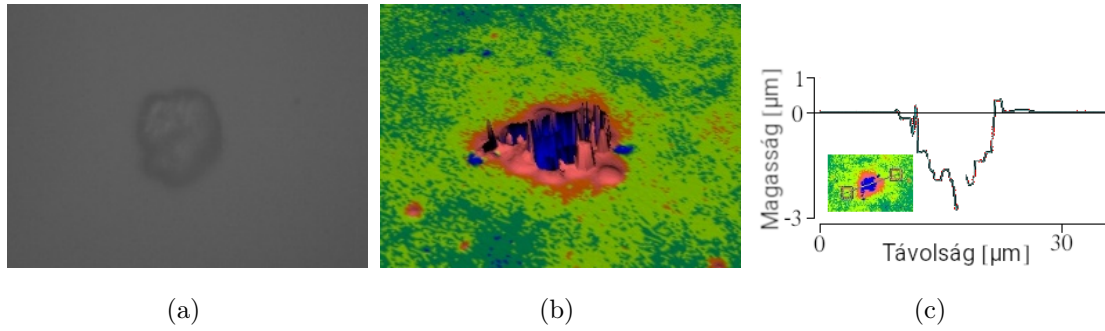
Gyakori, nem az ISO szabványnak megfelelő módszer az R-on-1 eljárás, mely során adott impulzusszámmal lőnek ugyanarra a helyre növekvő lézerintenzitással amíg roncsolás nem történik. Ekkor több ponton mérnek ugyanazon impulzusszámmal és ugyanolyan lépésközzel növelve az intenzitást, majd pedig ezekből határozzák meg a roncsolási küszöböt. Amennyiben elegendő ponton végzik el ezt az eljárást, úgy minden egyes intenzitáshoz rögzítve a roncsolás elmaradását vagy megtörténtét a teljes roncsolás valószínűségi görbe meghatározható, amiből a roncsolási küszöb az ISO szabványhoz hasonlóan a nulla valószínűségű helyre tehető [12].



3. ábra. CCD kép roncsolás előtt (a), roncsolási küszöb alatti teljesítménnyel történő besugárzás (b), egy $0,01 \text{ J/cm}^2$ csúcfluxussal nagyobb besugárzás (c), látszódo roncsolás (d). A roncsolást egyértelműen jelzi a megnövekedett szórás.

A 3. ábrán bemutatok egy lehetséges detektálást a roncsolásra, ami a CCD-n érzékelt visszavert szórt kép változásán alapszik. Jól látható a mérés kezdetekor tiszta felület (3(a) ábra) melyen a szórt nyaláb nem jelentős (3(b) ábra) majd a roncsolás bekövetkeztékor a szórás megnő (3(c) ábra). Ezután a mérés helyén megjelenő folt egyértelműen jelzi a roncsolást (3(d) ábra).

A roncsolási foltokat érdemes lehet más eszközzel is megvizsgálni a mérés elvégzése után. Optikai mikroszkópon túl (4(a) ábra) más eszközök is hasznosak lehetnek. Alkalmas például egy fehérfényű interferométer is, mellyel az abláció különböző paramétereit lehet elemezni. Meg lehet nézni a kráter mélységét egy metszeti képen (4(c) ábra) illetve akár háromdimenziós képet is készíthetünk (4(b) ábra). A 4. ábrán vizsgált minta egy nagy reflexiójú dielektrikumtükör, mely $\lambda/2$ rétegből áll. Látható a metszeti ábrán, hogy a kráter mélysége többszöröse egy réteg vastagságának, tehát a roncsolás meglehetősen mélyen kifejti hatását. Egy teljes mérési sorozat vizsgálatával a roncsolási küszöbön kívül akár ablációs küszöböt is meg lehet határozni [3], mivel a maradandó elváltozás nem minden esetben jelent kilökődést. Különösen vastag rétegek esetében lehetséges elszíneződés, felület alatti látható maradandó változás. Ablációs küszöbnek azt a legnagyobb intenzitást nevezzük, ahol abláció még nem történik meg. Lehetséges az ablációs küszöb meghatározása az ablált foltméretek alapján is [17], ekkor a különböző intenzitásokon keletkezett különböző méretű ablált foltokat a nulla mérethez extrapoláljuk. Ehhez az eljárásához nem szükséges olyan mérési pont, ahol a minta sértetlen marad.



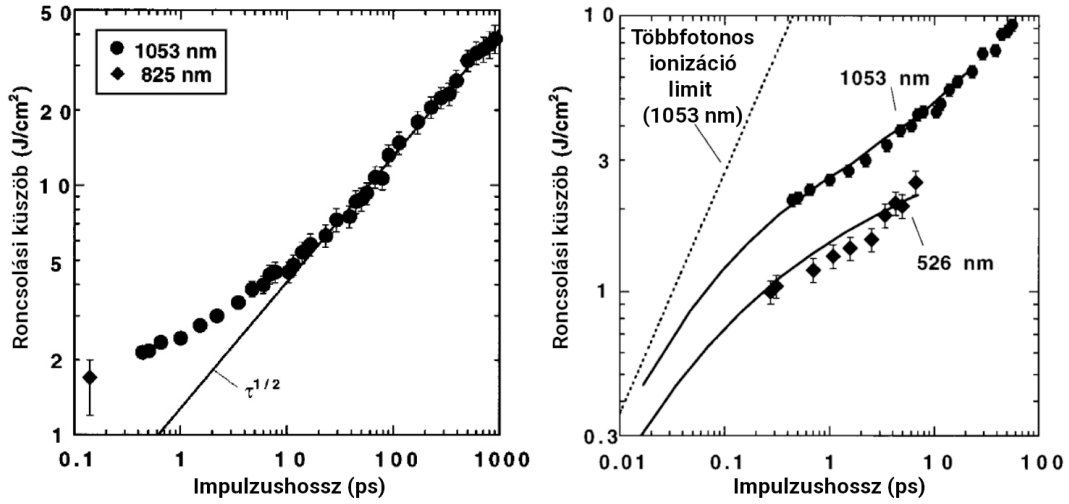
4. ábra. Nagy reflexiójú dielektrikumtükör egy roncsolási pontjáról készült felvételek a fehér fényű interferométer optikai mikroszkópjával (a), az interferométerével három dimenzióba renderelve (b) és egy metszeten mért mélysége (c).

2.3. Roncsolási küszöb függése az impulzusparamétereiktől

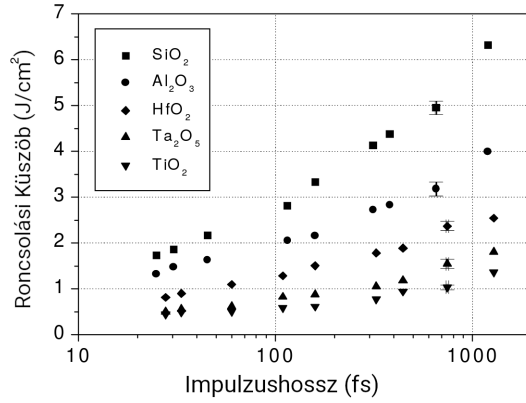
Az impulzushossztól való függés Ahogyan fentebb is tárgyaltam, a LIDT gyökösen függ az impulzushossztól ($F \propto \tau^{\frac{1}{2}}$) a pikoszekundumos tartományban. Ez pikoszekundum alatti tartományban nem igaz, mivel ott nincsen elegendő ideje a lézermimpulzusnak termikus energiát közvetlenül átadnia a rácsnak. 100 fs alatt pedig egy letörés figyelhető meg a LIDT csúcsfluxusban a többfotonos ionizáció limithez közeledve [1, 6]. A roncsolási küszöb impulzushosszfüggését mutatja az 5. ábra.

Az impulzus ismétlési frekvenciától való függés Kevés mérés történt, ami közvetlen módon vizsgálta a LIDT impulzus ismétlési frekvenciától való függését Hz-kHz közötti tartományban, és ezek szintén nem mutatnak egyezést minden esetben. Merő és munkatársai Ta_2O_5 és más vékonyrétegeken végeztek mérést 1, 10, 100 és 1000 Hz ismétlési frekvenciával és nem mértek lényeges különbséget vagy trendet az értékek között. [14]. Hertwig és munkatársai hasonló eredményt értek el ionadalékolt üveg mintán [19]. Ezekkel ellentétben Bonse és munkatársai bemutattak csökkenő trendeket a LIDT értékekben 10, 100 és 1000 Hz ismétlési frekvencián $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ nagy reflexiójú többrétegű szerkezeten [20]. Egy nagyságrend növekedés az ismétlési frekvenciában hozzávetőlegesen 25%-os csökkenést okoz a roncsolási küszöbben. Merő és társai eredményét mutatja a 6. ábra.

Ezen felül még rozsdamentes acélban mutattak ki impulzus ismétlési frekvenciától való roncsolási küszöb függést azonban lényegesen hosszabb impulzusokkal, ahol Di Niso és munkatársai szintén a magasabb ismétlési frekvencián mértek ala-



(a) (b)

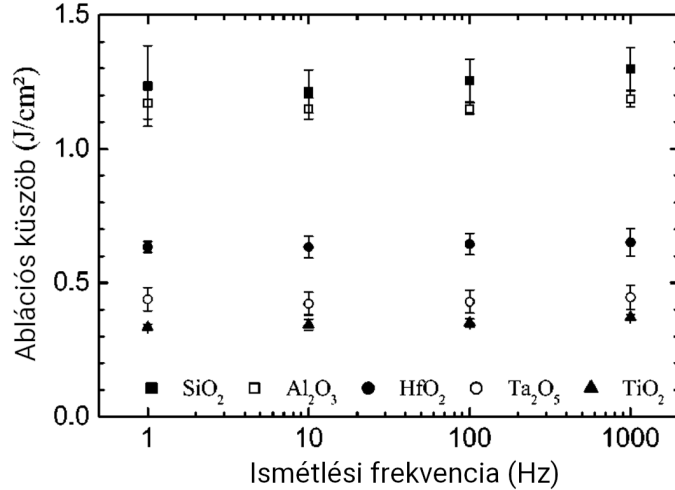


(c)

5. ábra. Üveg roncsolási küszöbének impulzushosszfüggése [1] (a). 1053 és 526 nm-en mért és számolt (folytonos vonal) roncsolási küszöb [1]. A pontozott vonal tisztán többfotonos ionizációból számolt roncsolási küszöb korlátját mutatja (b). TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , Al_2O_3 és SiO_2 rétegek roncsolási küszöbének impulzushosszfüggése [18](c).

csonyabb roncsolási küszöböt [21]. Ők akkumulációval magyarázzák eredményüket, melyet még külön is vizsgálnak.

A nyalábátmérőtől való függés Hertwig, Martin és munkatársai megvizsgálták a LIDT fókuszfolt mérettől való függését [19,22]. Egy korábbi tanulmányt használtak a függés megjósolására, amit DeShazer és munkatársai publikáltak 1973-ban [23]. Eredményeik jól alátámasztották az elméletet, ezért ezt itt röviden összefoglalom. Az elméleti modell Poisson eloszlást feltételez a hibahelyekre a felületen és a hibahelyeknél alacsonyabb LIDT értéket tesz fel. Annak a valószínűsége, hogy a Gauss



6. ábra. TiO₂, Ta₂O₅, HfO₂, Al₂O₃ és SiO₂ rétegek roncsolási küszöbének impulzus ismétlési frekvencia függése 100 impulzussal és 30 fs impulzushosszal [14].

lézer nyaláb eltalál egy hibahelyet

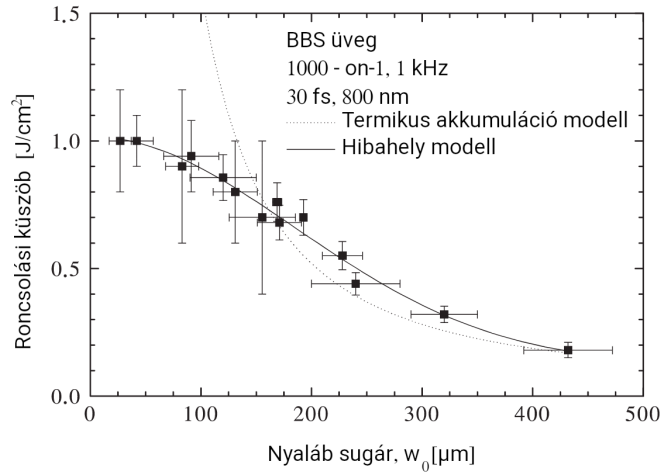
$$P(w_0) = 1 - \exp \left[-\frac{\pi}{8} \ln 2 \left(\frac{w_0}{d_0} \right)^2 \right], \quad (6)$$

ahol w_0 a Gauss nyaláb mérete és d_0 pedig a hibahelyek átlagos távolsága. A következő lépésként a modell felteszi, hogy a sérült helyeken az F_d roncsolási küszöb lényegesen alacsonyabb, mint a sértetlen helyek F_i roncsolási küszöbe. Ennek megfelelően a LIDT megadható a (6) egyenlet felhasználásával:

$$F(w_0) = F_d P(w_0) + F_i [1 - P(w_0)]. \quad (7)$$

Ez egy növekvő LIDT-hez vezet csökkenő foltméret esetén. Meg kell jegyeznünk, hogy az elmélet által jóslott LIDT hamar elér egy F_d limitet a $\frac{w_0}{d_0}$ aránytól függően növekvő foltméret esetén, hiszen a (6) egyenlet alapján a hiba eltalálásának valószínűsége 1-hez tart, ha $\frac{w_0}{d_0} \rightarrow \infty$. Ez akkor történik, amikor a foltméret nő és sokkal nagyobb az átlagos hibahely távolsághoz képest. A foltméret csökkenése F_i -hez vezet, mivel $F(w_0 \rightarrow 0) \rightarrow F_i$. Tehát elmondható, hogy egy bizonyos érték fölött tovább növelve, vagy bizonyos érték alatt tovább csökkentve a fókuszfolt méretet, az már nem befolyásolja jelentősen a mérhető LIDT értéket. Ezt szemlélteti a 7. ábra.

A központi hullámhossztól való függés A titán-zafír lézerek elterjedtségének köszönhetően sok eredmény áll rendelkezésre 800 nm-en. Ezért a hullámhossz függő mérések is 800 nm környékén vannak. A LIDT függése a központi hullámhossztól Jupé és munkatársai tanulmánya alapján összefoglalható [13]. A lavina ionizáció



7. ábra. A roncsolási küszöb függése a nyalábsugártól [22].

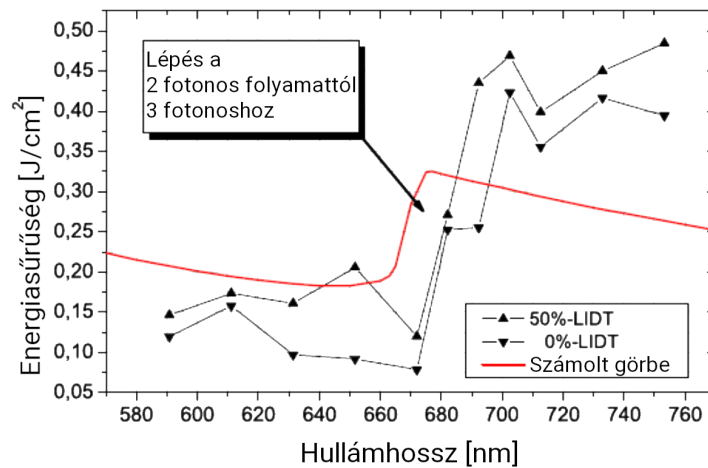
(W_{AI}) egyenesen arányos a abszorpciós hatáskeresztmetszettel σ , és így a Drude modellből kapjuk a következőt:

$$\sigma = \frac{e^2}{c\epsilon_0 n_0 m} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}, \quad (8)$$

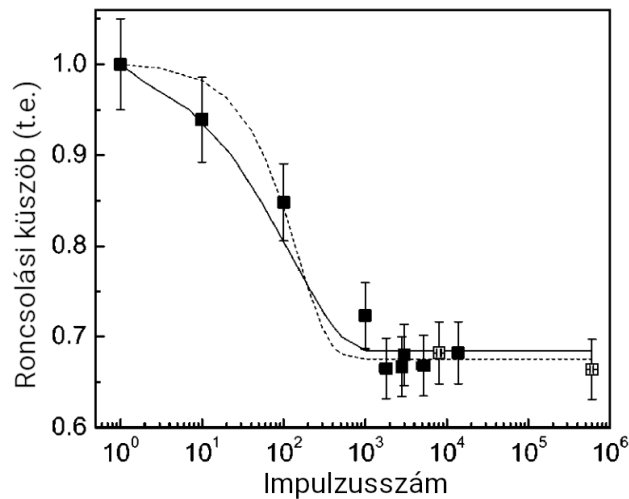
ahol τ_c a két ütközés közötti átlagos idő, ω a lézer frekvencia (a hullámhosszhoz tartozó periódusidő reciproka), m^* az elektron effektív tömege, e az elemi töltés, n_0 a fotonszám és ϵ_0 a vákuum permittivitás. A többfotonos ionizáció hozzájárulása lényeges eleme az ultrarövid impulzusokkal indukált roncsolás mechanizmusainak. Figyelembe véve a hatáskeresztmetszetek különbségét n és $n+1$ foton abszorpciója esetén, egy lépcsőzetes viselkedés elvárható. Jupé és munkatársai ezt egy kvantitatív elméletben írják le az ionizációs karakterisztikában ahol a szükséges fotonenergia a többfotonos folyamat rendjétől függ. Emiatt a LIDT-nek is változást kell mutatnia az n és $n+1$ fotonszám közötti átmenetek esetén. Ezt mutatja a 8. ábra. Arany felület esetén a két- és háromfotonos ionizáció közötti lépés 670 nm környékére tehető amit kísérletileg is ki lehet mutatni. Ennek a modellnek megfelelően a LIDT nem monoton módon függ a hullámhossztól: minden egyes n és $n+1$ fotonszám átmenetnél egy lépcső és utána lassú relaxáció következik a következő $n+1$ és $n+2$ közötti fotonszám átmenetekig. Az effektust többek között Ristau és munkatársai mérték meg [24].

Impulzusszámtól való függés Többen is kimutatták, hogy az impulzusszám növelésével csökken a LIDT [14, 25]. Az egy impulzustól indulva növelve az impulzusszámot egyre kisebb roncsolási küszöböt kapunk, míg a mérés egyéb paramétereitől

függően (impulzushossz, fókuszfolt méret, minta anyaga, stb...) 10 és 1.000 lövés-szám között beáll a LIDT, ahonnan már méréssel igazolható változás nem történik. Ezt mutatja a 9. ábra.



8. ábra. TiO₂ monoréteg roncsolási küszöbének hullámhosszfüggése. Kb. 670 nm alatt kétfotonos abszorpció történik. 680 nm-nél a roncsolási küszöbben elméletileg megjósolt lépcső egyértelműen látszik. [13].



9. ábra. Ta₂O₅ Roncsolási küszöb függése a beérkező impulzusszámtól 1 kHz ismétlési frekvencián. A folytonos vonal egy vezetési sávban számolt elektronsűrűségből származó modell eredménye, a szaggatott vonal pedig egy szabad paramétereket tartalmazó közelítő analitikus modellel történt illesztés a mért adatokra. [14]

3. Plazmonikus nanostruktúrák és alkalmazásai

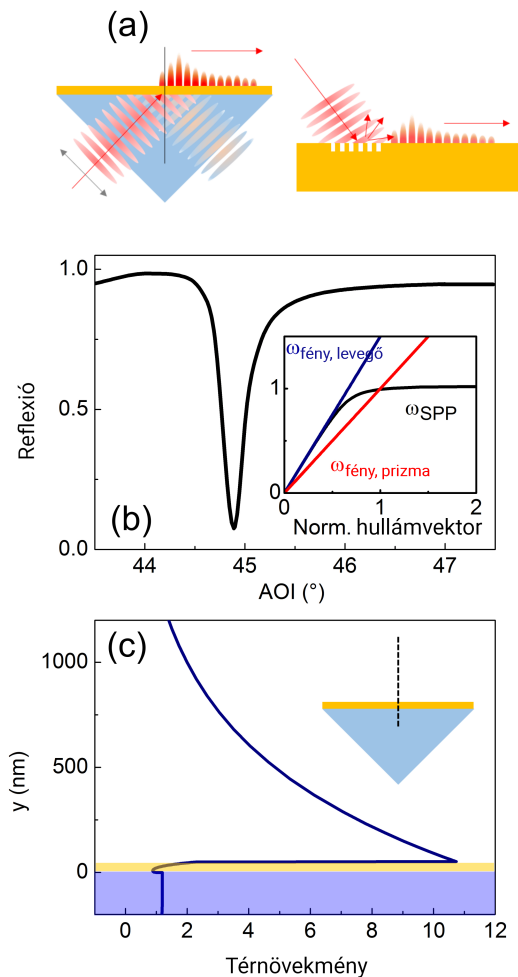
3.1. Felületi plazmonok

Az elmúlt években sok olyan kísérletet végeztem, ahol a felületi plazmonoknak jelentős szerep jutott. Ilyenek voltak például a térnövekmény mérés, fotoelektron irányítás vivő-burkoló fázissal. Ezen kísérletek során tapasztaltam, hogy a használt nanostruktúrák sokszor idő előtt elhasználódnak, és ekkor fordultam a litografált nanostruktúrák roncsolásának vizsgálatához. Az új kísérletek során tapasztaltak is összefüggtek a plazmonikus jelenségek által erősített térnövekménnyel. Ennek megfelelően röviden bemutatom a felületi plazmonok lényegét, bővebb leírások a hivatkozott irodalomban találhatóak.

Fém nanostruktúrák sok ultragyors plazmonikus folyamatban központi szerepet játszanak. A nemlineáris effektusok keltéséhez tipikusan femtoszekundumos lézerek által szolgáltatott nagy lézerintenzitás szükséges. Megfelelően tervezett nanorendszerrel nagy térnövekmény érhető el felületi plazmonok gerjesztésével. Erre a célra mind a lokalizált és a haladó (propagáló) felületi plazmonok megfelelőek [26, 27]. A felületi plazmonok (pontos elnevezéssel haladó felületi plazmonok, azaz felületi plazmon polaritonok - FPP, illetve lokalizált felületi plazmonok - LFP) olyan fém-dielektrikum vagy fém-vákuum határfelületen létrejövő, a felületre merőleges lecsengő elektromágneses tér, mely valamilyen külső gerjesztő tér hatására keletkező periodikus töltésátrendeződés, töltéssűrűség oszcilláció hatására jön létre. Ez akkor történhet meg, amikor a külső tér is időben változó elektromágneses hullám, illetve a nanorészecskének rezonánsnak kell lennie a gerjesztő tér hullámhosszára [28]. Ilyen felületi plazmonok létrejöttét mutatják be a 10. és a 11. ábrák.

Az FPP-k létrehozása során a távol-térből érkező fényt valahogyan be kell csatolni a fémmel érintkező határfelületre. Ilyenkor a fény k_0 hullámszámának fémfelületre vetített részét k_{0x} az FPP k_{FPP} hullámszámához az impulzusmomentum megmaradása miatt [28]. Mivel $k_{FPP} > k_{0x}$, a haladó fényhullámok nem tudnak közvetlenül FPP-t kelteni a felületen. A fém-vákuum határfelületen egy nagy törésmutatójú vékony fémréteg totálreflexió elrendezésével valósítható meg, a felületen evanescens hullám létrehozásával [29, 30]. Az ún. Kretschmann-Raether konfigurációban egy megfelelő szögű prizmat vékony, néhány nm vastag fémréteggel vonnak be (10(a). ábra). Megfelelő beesési szög esetén a lézertér energiájának jelentős része egy nanoméretű rétegbe koncentrálódik a fém vékonyréteg felületén (10(c). ábra). Az FPP gerjesztésében benne van egy erős rezonancia, ami a már említett impul-

zumomentum illesztési követelményből származik. Ez az illesztési követelmény a beeső lézernyaláb és a felülethez kötött FPP hullám között egy adott hullámhosszra könnyen teljesíthető több fémmel is a látható spektrális tartományban.



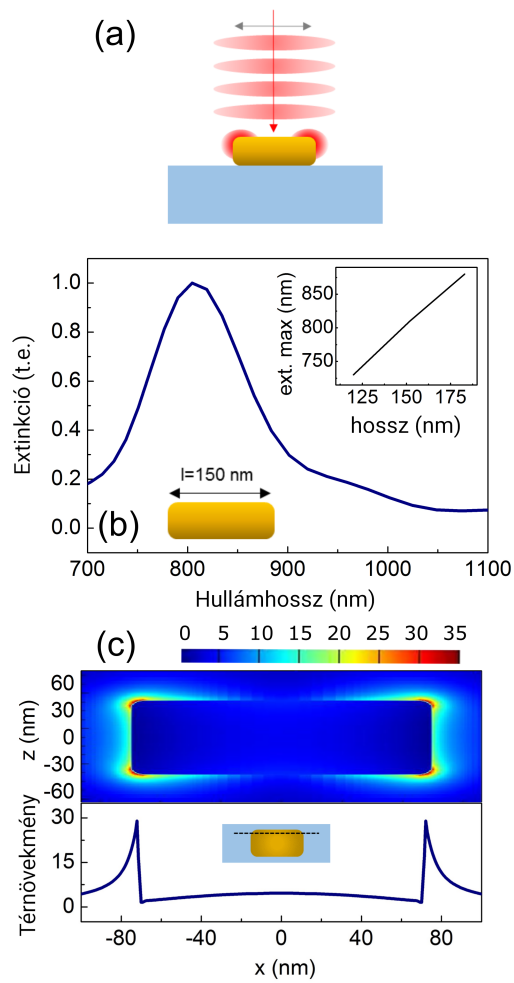
10. ábra. Felületi plazmon polaritonok keltése (a) Kretschmann-Raether konfigurációban és ráccsal. (b) Az FPP gerjesztés rezonanciája a Kretschmann-Raether becsatolási konfigurációban és az FPP diszperziós görbéje (kis grafikon). (c) Tér amplitúdó metszet a szaggatott vonal mentén (a beeső tér amplitúdójának megfelelő egységekben) 50 nm vastag arany plazmonikus felületen 800 nm-es FPP gerjesztéssel. A térnövekmény a réteghatár felületeken olyan gyorsan változik a metszet irányában, hogy az 1000 nm-es lineáris skálán a meredekség nem látható. (Az ábra rendelkezésre bocsátásáért köszönet illeti Pápa Zsuzsannát [31].)

Alternatív megoldásként a k -vektorok illesztése a távol-téri fény és az FPP között egy periodikus rácstruktuurával is megvalósítható, ahol a rács kvázi k -vektora megegyezik a k_{FPP} és a k_{0x} közötti különbséggel [32] (10(a). ábra).

A fenti módszerekkel jelentős, akár 10-es faktorú térnövekmény érhető el megfelelő fém vastagság esetén 800 nm hullámhosszúságú lézer használatával (10(c). ábra). Fémrétegek esetén egy nem tökéletes, szemcsés struktúra segítségével ez a térnövekmény tovább növelhető, ilyenkor a szemcséken lokalizálódó FPP felelős a további növekedésért [33].

Egy, a fentieknél praktikusabb elrendezéssel a felületi plazmonok nagy mértékű nanolokalizációja és jobban kontrollálható térnövekmény érhető el, ilyenkor LFP-kről beszélhetünk. Ezek a geometriák ellenőrzött körülmények között gyártott nanostruktúrákra alapulnak, melyeket például kolloidkémiai eljárásokkal, elektronlitográfiával vagy fókuszált ionnyalábbal lehet előállítani. Ezen a módon a nanorészecskék szilárd hordozóra vihetők fel, könnyen gerjeszthetők a 11(a). ábrának megfelelően. A gyártási eljárások tetszőleges formát lehetővé tesznek, a példában egy nanorúddal kapcsolatos részletet mutatom be.

A maximális LFP térnövekményhez és nanolokalizációhoz a lézer frekvenciájának fedésben kell lennie a plazmonikus nanorendszer extinkciós csúcsával. Ezt a csúcsot a rendszerben lévő nanorészecskék mérete, alakja és dielektromos állandója határozza meg (11(b). ábra). Komplex geometriák lehetővé teszik a plazmonikus rezonancia testreszabását a kísérletek során használt lézerek frekvenciájának megfelelően figyelembe véve a kívánt plazmonokat. A kis méreteknek és a térben jobban lokalizált plazmonoknak köszönhetően az LFP gerjesztéssel magasabb térnövekmény érhető el mint FPP-kel. Ha pedig még komplexebb nanostruktúrákat vonnak be a kísérletekbe, melyekben akár 10 nm görbületes sugárnál kisebbel rendelkező sarkok és csúcsok vannak, plazmonikus csúcspontok keletkeznek lényegesen nagyobb térnövekménnyel [34], ahogyan azt a 11(c). ábra mutatja.



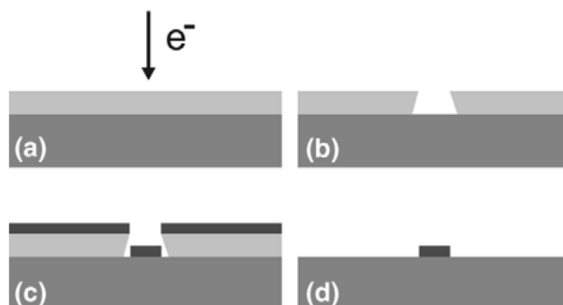
11. ábra. Lokalizált felületi plazmonok. (a) LFP gerjesztés egy fém nanorúdon. (b) Az LFP gerjesztéséhez szükséges spektrális rezonancia egy arany nanorúdra 150 nm hosszal és az extinkciós csúcs helye a nanorészecske hosszának függvényében (kis grafikon). (c) Tér amplitúdó metszet (a beérkező lézertér amplitúdójának megfelelő egységekben) arany nanorészecskére 150 nm-es hosszal az LFP rezonáns hullámhosszának megfelelő lézerral számolva. (Az ábra rendelkezésre bocsátásáért köszönet illeti Pápa Zsuzsannát [31].)

3.2. Nanostruktúrák előállítása és főbb jellemzőik

A lokalizált felületi plazmonok gerjesztéséhez használt nanostruktúrák előállításának egyik legjobb módja az elektronsugaras litográfia [35]. A litográfiai eljárás lényegét a 12. ábra mutatja be. Először a megtervezett mintát bele kell írni a 100 nm vastag PMMA poli-metil-metakril reziszt rétegbe melyet ún. spin-coating eljárással visznek fel az indium-ón-oxiddal (ITO) bevont üveg hordozóra (a). A rezisztet ezután előhívják (b), majd vákuum-párologtatással felviszik a fémet (c) és végül szerves oldószerrel leoldják a reziszt anyagot és megmarad a hordozóra párologtatott fém részecske az eredetileg megírt mintázat negatívjaként (d). Ezt a folyamatot a szakirodalom „lift-offnak” nevezi. Az ITO rétegre vezetőképessége miatt van szükség a fotoemissziós kísérletek során.

Az így előállított plazmonikus nanostruktúrák jól reprodukálhatók és megfelelő optikai tulajdonságokat mutattak LFP-k gerjesztéséhez és nagy térnövekmény eléréséhez [34, 36–38]. A litográfiával előállított nanorészecskék további nanooptikai alkalmazásokhoz is használhatóak [35].

Sok alkalmazás a plazmonikus nanostruktúrákból kilépő elektronokra épül, ezért különösen fontos a hordozóra felvitt ITO réteg a nanostruktúrák feltöltődésének elkerüléséhez. A réteg vastagságát optimálisan kell megválasztani, ugyanis attól függ nem csak a réteg átlátszósága, hanem a teljes réteg ellenállása is. Minél vékonyabb a réteg, annál nagyobb a fajlagos ellenállása, így az elektronemisszió szempontjából a vastagabb réteg megfelelő, ugyanakkor a vastagabb réteg kevésebb fényt enged át [39, 40]. Az ITO vezetőképességére azért van szükség, hogy a mérés végzése során kilépő elektronok által elvitt töltések rekombinálódhassanak, a nanorészecskék ne töltődhessenek fel és ne szenvedhessenek elektrosztatikus sérüléseket.



12. ábra. Ez elektronsugaras litográfia alapelve fém nanostruktúrák készítéséhez [35]. Minta megírása a reziszt rétegbe (a). A reziszt előhívása (b), a fém párologtatása (c) reziszt anyag leoldása (d).

Fontos paramétere ezeknek a nanostruktúráknak, különösen az elektronemissziót használó alkalmazásoknál a megválasztott anyag. Az anyagtól függ ugyanis az elektronok kilépéséhez szükséges kilépési munka, mely meghatározza azt a minimális fotonszámot, amivel többfotonos emisszió esetén az elektron ki tud lépni, tehát a fotoemissziós folyamat rendjét.

A nanorészecskék alakja és mérete pedig jelentősen befolyásolja a lokalizált felületi plazmonok kialakulását, azok mértékét és lokalizációját, ezeknek megfelelően pedig az elérhető térnövekményt [34, 41–44].

Az általam használt nanostruktúrákat a 7.1. fejezetben mutatom be.

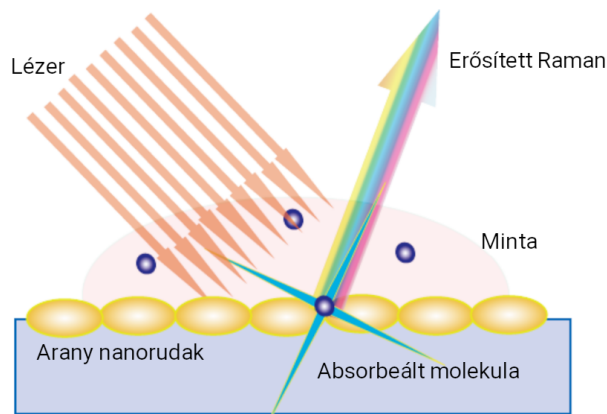
3.3. Alkalmazási területek

A plazmonikus térnövekmény jelensége és a femtoszekundumos lézerek által biztosított rövid impulzusok kombinálása sok érdekes nemlineáris (nano)optikai alkalmazásra ad lehetőséget. Az alábbiakban a lehetséges nemlineáris alkalmazások közül részletesebben bemutatok kettőt, illetve felsorolok több más, gyakorlatban jobban hasznosítható, innovatív felhasználást.

3.3.1. Nemlineáris optikai alkalmazások

Nemlineáris optikai alkalmazás többek között a fénykonverzió alacsony rendű harmonikusokra, THz sugárzás vagy még nagyobb rendű harmonikusok előállítására [45–56]. Ezekben az esetekben használnak csokornyakkendő („bow-tie”) [47–49, 55], téglalap („nanorod”) [50] és háromszög alapú hasáb [51] alakú nanostruktúrákat is egyéb más formák mellett [52–54]. Az alábbiakban két olyan nemlineáris alkalmazást emelek ki és mutatok be részletesen, ahol a térnövekménynek kifejezetten nagy szerep jut.

Erősített másodharmonikus keltés. A másodharmonikus keltés (Second harmonic generation - SHG) plazmonikus effektusokkal való erősítésének lehetőségét már a '80-as években igazolták mind elméletileg [57], mind kísérletileg [58, 59]. A második felharmonikus jel négyzetes skálázása a megvilágító jel intenzitásával jól kiaknázzható azáltal, ha a közeltérben 10-100-szoros elektromos térnövekmény jelenik meg. Ezáltal a másodharmonikus jel intenzitása is több nagyságrenddel megnövelhető. A felületi plazmonok által erősített másodharmonikus keltés FPP-k használatával is megvalósítható [56]. LFP használatával a nanostruktúrák megfelelő alakjával a jelerősség optimalizálható, és különösen azokban az esetekben, ahol a nanostruktú-



13. ábra. A SERS mérési eljárás felépítése. [kép forrása: <https://www.stjapan.de>]

rák valamilyen dipólantenna formában állnak, a jelerősség tovább növelhető [46,60]. Kétszeresen rezonáns, három részből álló antennával a hagyományos dipólantennához képest még jobban megnövelhető a másodharmonikus jel mértéke [60].

Felületerősített Raman spektroszkópia. A felületerősített Raman spektroszkópia (Surface enhanced Raman Spectroscopy - SERS) a '70-es évek közepétől ismert módszer [61], amikor érdes ezüst felületen végzett Raman spektroszkópia során észlelt térnövekményről számoltak be. SERS-t többféle eljárással lehet megvalósítani, ezek közül én most csak a nanostruktúrákra szorítok. Ilyenkor a vizsgálni kívánt mintát a megfelelő felület funkcionálásával a nanorészecskéhez kell kötni. Egy ilyen elrendezést mutat a 13. ábra. Ilyenkor értelemszerűen a térnövekmény nagysága függ a hullámhossztól, hiszen a felületi plazmonok kialakulásához a nanostruktúrának megfelelő, rezonáns hullámhosszon szükséges a kísérlet elvégzése. Az erősítés a SERS esetében is nagy mértékben függ a részecskék alakjától [62]. Számos különböző mintán végeztek SERS kísérleteket, többek között nanokockán [63]. Ezen felül szimulációkról is találunk publikációkat: három-négy-ötszirmú nanovirág, nanoantennán, nanocsillagon és nanorúdon végzett elméleti térnövekmény számolásokkal segítették a SERS közösséget [64,65]. Megfelelő eljárással akkora térnövekmény érhető el, hogy akár egyetlen molekula is detektálhatóvá válik [66].

3.3.2. Egyéb alkalmazások

Az alábbiakban felsorolok néhány további érdekes alkalmazást is. A lineáris gyorsító technológiájának továbbfejlesztéséhez nagyon perspektivikus lézeres fotokatódok fejlesztése, melyek a rövid impulzusú megvilágítás hatására jól kontrollált elektron-

csomagokat állítanak elő. Kimutatták, hogy nanostrukturált felületeket használva fotokatódként növelhető az elektronhozam (a fotoemisszió nemlinearitását kihasználva jelentősen) és az elektroncsomag bizonyos tulajdonságai is kontrollálhatók [44, 67–69]. Továbbá fotoelektron spektroszkópiával nm alatti térerősség meghatározás is lehetséges [70]. Ennek lényege, hogy a mintából a lézerimpulzus hatására kilépő elektronok energiaspektrumát megmérve egy ún. levágási energia meghatározható. Ez a levágási energia a legnagyobb energiával kilépő elektron energiájával azonosítható. Ekkor a ponderomotoros potenciál segítségével a térnövekmény meghatározható a levágási energia ismeretében. A mérés elvégezhető plazmonikus nanostrukturákon és érdes felületeken egyaránt. Egy másik érdekes alkalmazás a vivő-burkoló fázis meghatározása [43]. Ennek alapja szintén fotoelektronok mérése, azonban itt nem energiát, hanem fotoáramot mértek. Egy vivő-burkoló fázis stabilizált lézer használatával meghatározott vivő-burkoló fázisokon végzett mérések során az áramjel spektruma reagál a fázisváltozásra. A háromszög alapú hasábon végzett mérések jártak sikerrel, a nanotéglákon végzett mérések nem adtak megfelelő választ a fázisváltozásra. További alkalmazások még a plazmon-plazmon csatolás [33], felületi plazmon karakterizálás [71], attoszekundum vezérelt fotoemisszió [72] és ultragyors fotoemisszió [34]. Egy általános plazmonikus áttekintő publikációban Stockman sok további alkalmazást is bemutat [73].

3.4. Nanorészecskék roncsolása

Az összes fent bemutatott alkalmazás esetében a térnövekmény és a femtoszekundumos impulzusok együttese által már kis megvilágító intenzitásnál is kialakuló extrém nagy lokális elektromos tér a nanostrukturák gyors degradálódását okozhatja. Ezért ahhoz, hogy a plazmonikus nemlineáris effektusokat a maximális módon fel tudjuk erősíteni (pl. harmonikus jel, fotoelektron áram, stb... maximalizálása), a nanostrukturák lézer-indukált roncsolási mechanizmusainak a megértése szükséges. Szükséges ismernünk például a litográfiával készült felületi nanostrukturák roncsolási küszöbét. A roncsolási küszöb figyelembevételével elvégzett mérések megnövelik a minták élettartamát és fenntartják azok stabilitását a kísérletek során.

A tükrökön elvégzett tipikus roncsolási küszöb mérésekkel ellentétben [T1-T4] a plazmonikus roncsolás valós idejű megfigyelését hátráltatja az a tény, hogy a nanostrukturák túl kicsik optikai módszerekkel történő közvetlen megfigyeléshez (mint pl. optikai mikroszkópia) és ezen felül sok alkalmazás vákuum környezetet igényel

ami még tovább nehezíti a minták állapotának valós idejű monitorozását. A plazmonikus roncsolás problémájának jelentősége ellenére csak néhány szisztematikus tanulmány létezik nanostruktúrák roncsolásáról. Eddig femtoszekundumos lézer által indukált roncsolást magas harmonikus keltés esetén figyeltek meg, ami után a használt nanorudak élei simábbak lettek és eltompultak [45] vagy a nanostruktúrák deformáció és leválás útján roncsolást szenvedtek [74] vagy egyszerűen megolvadtak [75–77].

A szubsztrátról elmozdult nanostruktúrák száma alapján kvantitatív módon is elemzésre került plazmonikus nanotéglák roncsolása [42], ahol $1,2 \text{ mJ/cm}^2$ roncsolási küszöböt határoztak meg. Ezen túl mások hoztak létre nanolyukakat a roncsolási küszöböt jelentősen meghaladó teljesítményen [78]. A nanostruktúrák lézerindukált alakformálása nem segít a roncsolási küszöbök megismerésében, mivel ezek a kísérletek olyan lézerintenzitásokon történnek, ahol a nanostruktúrák már biztosan jelentős alakváltozáson esnek át [79–82].

Mindezek alapján azt tűztem ki célul, hogy meghatározzam azt a legnagyobb fókuszált lézerintenzitást, amely mellett az elektronsugaras litográfiával készült nanostruktúrák még biztonságosan használhatók nemlineáris alkalmazásokhoz. Ezen munka során további érdekes jelenségeket is tapasztaltam, melyeket a 8. fejezetben részletesen is bemutatok.

4. Kísérleteimhez használt lézerrendszerek

A lézertükrök roncsolási küszöbével kapcsolatos kísérleteim során kétféle lézert használtam, egy titán-zafír regeneratív erősítőt 1 kHz ismétlési frekvenciával, illetve egy hosszú rezonátoros titán-zafír oszcillátort 4,3 MHz ismétlési frekvenciával. A két lézer impulzusparamétereit az 1. táblázat mutatja². A használt lézereket a következő fejezetben részletesebben is bemutatom.

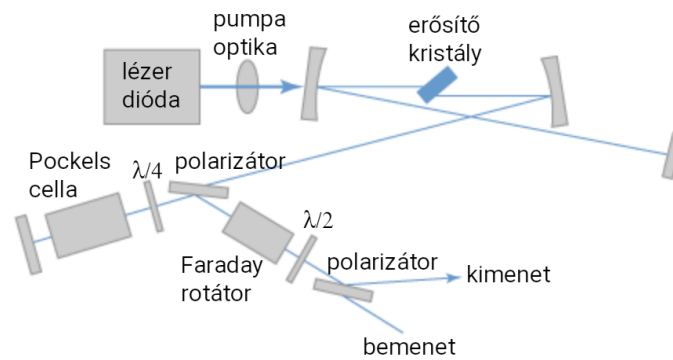
Paraméter	Erősítő	Oszcillátor
Hullámhossz (λ)	803 nm	805 nm
Átlagteljesítmény (\bar{P})	4,1 W	500 mW
Fókuszfoltméret $1/e^2$, Gauss-illesztés	9,8 $\mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$	
Polarizáció	Lineáris, vízszintes	
Ismétlési frekvencia	1 kHz	4,3 MHz
Impulzushossz, FWHM (τ)	120 fs (35 fs TF)	120 fs

1. táblázat. A használt lézerrendszerek adatai. A TF a transzformáció limitált impulzushosszt jelöli.

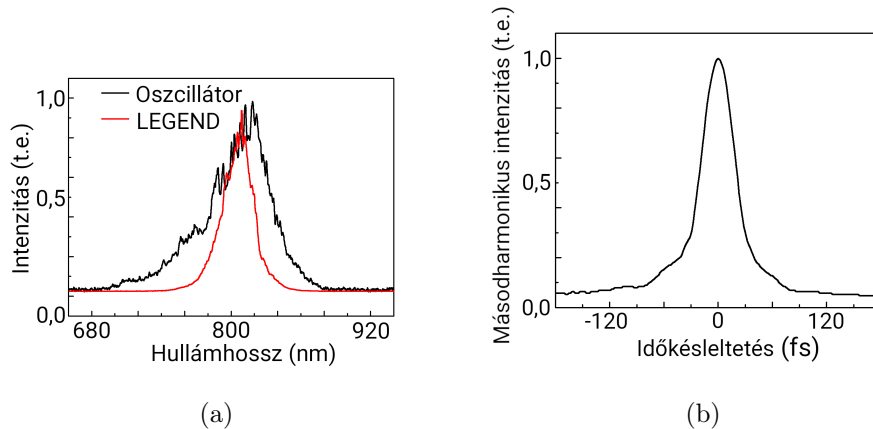
4.1. 35 fs-os regeneratív titán:zafír erősítő

Egy házi építésű módusszinkronizált titán:zafír lézeroszillátor után egy Coherent LEGEND regeneratív erősítő erősítette fel az oszcillátor impulzusait és szolgáltatotta az 1 kHz ismétlési frekvenciájú impulzusokat. A regeneratív erősítő sematikus ábráját a 14. ábra mutatja. Az impulzusok spektruma az erősítés előtt és után a 15(a). ábrán láthatóak. Az impulzushosszt egy APE Mini autokorrelátorral mértem, a mérés eredménye pedig a 15(b). ábrán látható. Az erősítő transzformáció korlátozott impulzushossza 35 fs. Amikor az összehasonlításához szükséges volt, az erősítő kompresszorrácsával megnyújtottam az impulzusokat 120 fs-ra, azért hogy a következő fejezetben bemutatott lézerrel összehasonlítható méréseket tudjak végezni.

²A két különböző lézerrendszert különböző fókuszáló lencsével használtam az összehasonlító mérés során, ennek megfelelően itt a különböző lencsékkel beállított, mindkét esetben azonos fókuszfoltméretet tüntettem fel.



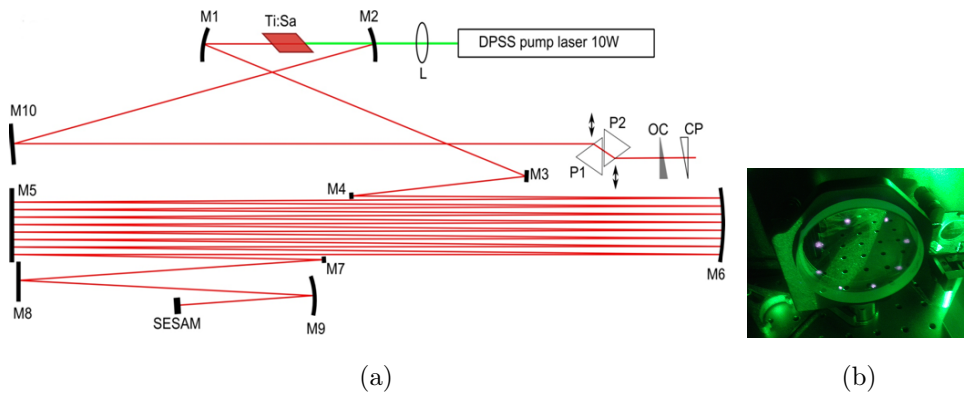
14. ábra. A regeneratív erősítő elvi felépítése [kép forrása: https://www.rp-photonics.com/regenerative_amplifiers.html].



15. ábra. A LEGEND erősítő erősítés előtti (fekete) és utáni (piros) lézerspektruma (a). Az autokorrelátorral mért impulzusalak (b).

4.2. 120 fs-os hosszú rezonátoros titán:zafír oszcillátor

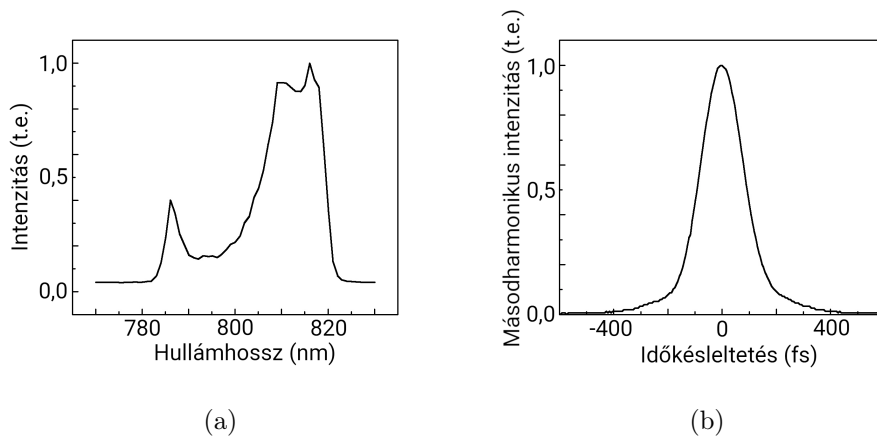
A már fentebb említett 4,3 MHz ismétlési frekvenciájú, ún. Herriott cellával ellátott [83,84] hosszú rezonátoros oszcillátor sematikus rajza a 16(a). ábrán látható. A Herriott cella a rezonátor hosszabbítására szolgál, amivel a módusszinkronizált impulzusok ismétlési frekvenciája csökkenthető és így az impulzusenergia növelhető. A Herriott cella ezt a hosszabbítást az M5 és M6 tükrökön való többszöri visszaveréssel teszi lehetővé, amelynek a megvalósítását a 16(b). ábra mutatja. A Herriott cellába az oszcillátoron belül az M4 tükör csatolja be a nyalábot és az M7 tükör csatolja ki azt. Az M6 tükör gömbtükrő, és egy megfelelő görbületi sugár illetve visszaverődés szám esetén a teljes Herriott cella egy egységmátrixszal írható le, tehát az oszcillátor stabilitása nem változik. A teljes elrendezésben az M1, M2, M6 és M9



16. ábra. A hosszú rezonátoros oszcillátor sémája (a) és az ún. Herriott cellában megjelenő kör alakú mintázat az M5 tükrön (b). M1-M10: csörpölt és nagy reflexiójú tükrök, P1, P2: Brewster prizmák, OC: kicsatoló tükör, CP: kompenzáló üveglemez, L: 60 mm fókusztávolságú lencse, SESAM: semiconductor saturable absorber mirror - félvezető telítődő abszorber tükör.

tükrök gömbtükrök, rendre $R_{M1} = 10$ cm, $R_{M2} = 15$ cm, $R_{M6} = 16$ m, $R_{M9} = 80$ cm sugárral.

Ezzel az összeállítással sikerült megfelelő stabilitást elérni, amihez a 17. ábrán szereplő spektrum és autokorrelátorral mért impulzusalak tartozik.



17. ábra. A hosszú rezonátoros oszcillátor spektruma (a) és autokorrelátorral mért impulzusalak (b).

5. Új eljárás lézertükrök roncsolási küszöbének meghatározására

Kidolgoztam egy új mérési eljárást lézer indukált roncsolási küszöb (LIDT) mérésére. Az ismert és gyakran használt eljárásokhoz képest (ISO 1-on-1, ISO S-on-1 és R-on-1) ez a módszer lényegesen kisebb mintafelületet igényel és jelentősen gyorsabban elvégezhető. Kimutattam, hogy az új eljárás alacsonyabb femtoszekundumos roncsolási küszöbértékeket eredményez az ISO szabványhoz hasonló mérésekhez képest, azonban mivel a mérési eljárás során a valós igénybevételhez hasonlóan van kitéve a tükrök, ezért reálisabban és biztonságosabban használható az általam meghatározott érték a gyakorlatban korszerű femtoszekundumos lézerrendszerek méretezése során. A mérési módszer további előnye, hogy nagyon erősen fókuszált, néhány μm Rayleigh hosszal rendelkező nyalábok esetén is jól használható.

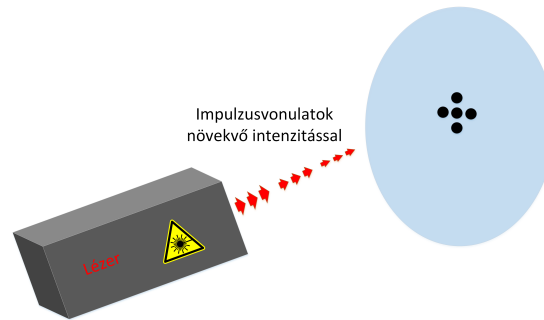
A tézispontoz a következő első szerzős publikációimat használtam fel: T1,T2. A tézispontot alátámasztó, nem első szerzős, az új eljárást felhasználó publikációim: T3,T4.

5.1. Az eljárás leírása

Az eljárás kidolgozásának fő motivációja a mérés során felhasznált felület csökkentése volt. A megfelelő nagyságú mért felület lehetővé teszi ugyanazon minta több mérési helyen történő tesztelését, a roncsolási küszöb különböző paramétereiktől való függésének vizsgálatát ugyanazon a mintán. Így az esetleges gyártás közben előforduló eltérések nem befolyásolják a mért tendenciákat. Ez különösen fontos kis mennyiségben és méretben gyártott speciális tükrök esetében, illetve megkönnyíti a tükrök magasabb LIDT elérését célzó fejlesztését is. Az általam kifejlesztett *Ötpontos módszer* módszer az R-on-1 eljárás egyszerűsített változata, mellyel lényegesen rövidebb idő alatt és lényegesen kevesebb mérési pontból egyszerűbben meghatározható a roncsolási küszöb. A 2.2 fejezetben bemutatott szabványokkal ellentétben az *Ötpontos módszer* kiértékelése is lényegesen egyszerűbb, nem szükséges hisztogram készítése és illesztést sem szükséges elvégezni.

A mérés módszere a következő lépésekben foglalható össze (18. ábra):

1. Egy korábban még nem használt felületre irányítjuk a fókuszált lézernyalábot, majd alacsony intenzitással és meghatározott paraméterekkel (impulzusszám, impulzushossz, hullámhossz, stb...) roncsolási mérést végzünk. A roncsolást



18. ábra. Az *Ötpontos módszer* sematikus mérési elve.

valamilyen élő megfigyeléssel detektáljuk, én egy mikroszkóphoz illesztett kamerát használtam.

2. Roncsolás esetén újratekdjük egy új pontban a mérést alacsonyabb intenzitással, más esetben növeljük az intenzitást és új mérést végzünk.
3. Addig növeljük az intenzitást, amíg roncsolást nem tapasztalunk egy mérés után. Ekkor feljegyezzük az utolsó intenzitás értékét - ahol a roncsolás történt - és az az előtti is - ahol roncsolás még nem történt. A két érték átlagát tekintjük roncsolási küszöbnek.
4. Megismételjük a mérést a tükörfelület másik négy pontján. Ilyenkor a mérés során használt intenzitásértékek optimalizálhatók a korábbi pontoknál mért roncsolási küszöb értékek alapján, ezzel csökkenthető a lépésköz az intenzitásértékekben és a teljes mérés ideje is csökkenthető.
5. Az öt ponthoz tartozó roncsolási küszöb értékeket átlagoljuk, és azt tekintjük a minta roncsolási küszöbének. A mérés hibája pedig az átlagolt értékek szórásából meghatározható.

5.2. Az új módszer jellemzőinek diszkussziója

Mint minden mérési eljárásnak, az *Ötpontos módszernek* is vannak előnyei és hátrányai. Legfőbb előnye a többi mérési eljáráshoz képest kis felületen történő mérés a lényegesen kevesebb mérési pontnak köszönhetően. Kereszt alakú elrendezésben a fókuszolt sugarának tízszeresével rendelkező körön belül kényelmesen elvégezhető, a vizsgált mintától függően akár kisebb területen is.

A kisebb terület egy járulékos előnye, hogy a mérési eljárás nagymértékben ellenálló a beállítási pontatlanságokra nézve, a kis terület alatt a minta nem mozdul

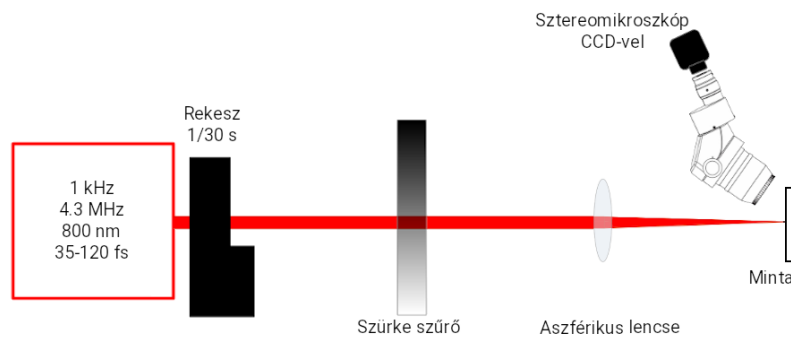
ki a lézernyaláb Rayleigh hosszából, ahol a fókuszfolt mérete még jól meghatározottnak tekinthető. Például ha a mérés során egy 0,5' átmérőjű tükör felületén 1 cm elmozdulás szükséges merőleges beesés esetén, és a tükör a merőleges síkra 5°-os szögben áll, a dőlés irányával párhuzamos 1 cm-es elmozdulás esetén a minta a mérési pontban 0,9 mm-rel kerül előrébb vagy hátrébb. Ez a távolság pedig egy 10 μ m-es nyalábnak és 800 nm-es hullámhosszúságú Gauss-nyaláb 0,4 mm-es Rayleigh hosszának többszöröse. Így a transzverzális elmozdulás szükségszerűen kimozdítja a mintát a lézernyaláb fókuszából. Ez a kis fókuszfoltok esetén jelentősen befolyásolja a mérési eredmények hitelességét, amennyiben nagy felületre van szükség a mérés elvégzéséhez. Ez a járulékos előny a továbbiakban még fontos szerepet fog kapni. A másik előny a mérés sebessége. A kevés pontnak köszönhetően a mérés gyorsan elvégezhető, a nem rögzített lépésközök a mérés közben optimalizálhatók, így az öt pontból több is akár 2-3 lépéssel megmérésre kerülhet.

Mind a kis terület, mind a kevés mérési ponton alapuló mérés együttes hátránya az átfogó statisztika hiánya. Nem készül hisztogram a különböző intenzitásokon történt mérésekről, sok ponton az intenzitáslépések száma ehhez nem is lenne elegendő. Így különböző intenzitásokhoz nem adható meg roncsolási valószínűség, az *Ötpontos módszer* csak egy küszöbértéket eredményez. Szintén a statisztika hiányának tudható be az is, hogy a gyártási rendellenességek és a felület egyenletességére vonatkozóan nem kapunk információt.

Az *Ötpontos módszernek* előnye, hogy az eljárásból fakadóan jobban modellezi a valós igénybevételt. Az ISO szabvány szerinti eljárások nem életszerűek, ritkán fordul elő, hogy egy olyan pontot használunk egy optikai elemen, ami korábban nem kapott semmilyen kivilágítást, ahogyan az is ritka, hogy csak egy adott teljesítményértéken kapna a mérési pont megvilágítást. Így - az R-on-1 eljáráshoz hasonlóan - azok az eljárások, ahol egy mérési pontot több különböző teljesítményű lézernyaláb ér, közelebb áll az optikai elemek mindennapos felhasználásához.

5.3. Eredmények, összehasonlítás más mérési eredményekkel

A méréseim során használt elrendezés a 19. ábrán látható. A mérés helyszínétől függő lézer után egy gyors redőnyt („shutter”) használtam a megfelelő számú impulzusból álló vonulat kivágására, egy átmenetes szürke szűrővel állítottam a teljesítményt, a használt lézertől függő fókusztávolságú lencsével fókuszáltam a nyalábot, amivel a három tengelyű mozgatóra helyezett mintát roncsoltam. A roncsolást egy



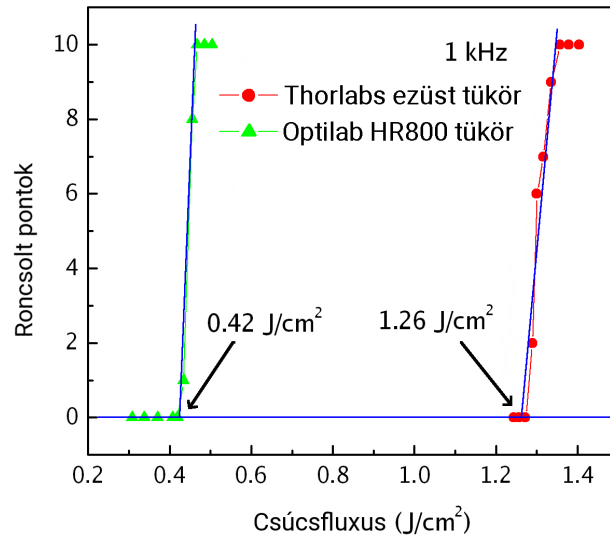
19. ábra. A mérési elrendezés sémája: a regeneratív erősítő (1 kHz) a hosszú rezonátoros oszcillátor (4,3 MHz), egy redőny méréstől függően 1 vagy 30 s-ra állítva, egy folytonos átmenetű szürke szűrő. A minta egy 3D piezo mozgatóra volt helyezve a minta pozíciójának változtatásához, illetve egy CCD kamerával ellátott sztereomikroszkópot használtam a minta megfigyelésére.

mikroszkópra szerelt CCD-vel figyeltem. A detektálás menete a 3. ábrán nyomon követhető.

Az általam alkalmazott mérési eljárás, amivel összevetettem az *Ötpontos módszerrel* mért eredményeket, az ISO szabvány szerinti S-on-1 és 1-on-1 eljárások közötti átmenet. Nem állt rendelkezésemre olyan eszköz, amivel az impulzusvonalat azonnal kikapcsolhattam volna egy roncsolás detektálása után. Így a mérés az S-on-1 mérésnek megfelelően mindig ugyanannyi impulzussal történt, viszont a kiértékelés során a 1-on-1 eljárásnak megfelelő hisztogramból történt. Így a gyakorlatban az általam alkalmazott mérési eljárás menete a következő volt:

1. Egymás után egy adott alacsony teljesítménnyel megvilágítottam a mintát 10 különböző mérési ponton.
2. Rögzítettem 10 mérési pontban történt roncsolások számát a 20. ábrán látható módon.
3. Növeltem vagy csökkentettem a használt intenzitást az eredménytől függően, és visszaléptem a 1. ponthoz.
4. Elegendő 0%, 100% és átmeneti pont felvétele után illesztettem egy egyenest az átmeneti szakaszra, és a tengelymetszetet tekintettem roncsolási küszöbnek, szintén a 20. ábrán látható módon.

A 2. táblázatban láthatóak azok a mérési eredmények, amikor ugyanazon a mintán elvégeztem az *Ötpontos módszernek* és az ISO szabványok átmenetének megfelelő



20. ábra. Két mérési sorozaton elvégzett kiértékelés bemutatása. Az illesztés és a tengely metszetének pontja, mint roncsolási küszöb a tükrökhöz tartozó jelmagyarázatban szerepel.

eljárásoknak megfelelő méréseket is. (A mintákat szintén a következő fejezetben részletesen kifejtem.) Sajnos csak a kHz ismétlési frekvencián tudtam az összehasonlító méréseket elvégezni, ugyanis a MHz-es ismétlési frekvenciával rendelkező oszcillátor esetében mind az oszcillátorba történő fényvisszacsatolás és a nagy foltméret meghiúsította a mérés elvégzését. A táblázatból kiolvasható, hogy az *Ötpontos módszer* a kHz-en végzett mérések során minden esetben alulbecsli a roncsolási küszöböt, ami a mérni kívánt mennyiség lényegéből adódóan nem vezet problémához. A regeneratív erősítőnél nem ütköztem a nagy felületet használó mérések során sem problémába, illetve az oszcillátor visszacsatolás sem okoz gondot az oszcillátor és a mérés helye között lévő erősítő miatt.

Az általánosan tapasztalható alacsonyabb roncsolási küszöb az *Ötpontos módszer* esetében az ISO szabványhoz hasonló eljáráshoz képest feltehetőleg a mérési pontban történő előkészítésnek, inkubációnak [3, 85] tudható be. Ez azt jelenti, hogy az ugyanazon pontra érkező alacsonyabb, még roncsolást nem okozó lézerpulzusok már elindíthatják azt a gerjesztési folyamatot, ami később a nagyobb intenzitásokon már roncsoláshoz vezet, azonban a már elindított gerjesztés miatt végül a roncsoló intenzitás alacsonyabb lesz. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy az *Ötpontos módszer* feltehetőleg pontosabb becslést ad a roncsolási küszöbre, ugyanis a valós felhasználás során nem reális, hogy egy pontot csak egyszer, egy impulzusvonulattal

Minta	Csúcsfluxus (J/cm ²)	
	<i>Ötpontos módszer</i>	S-on-1\1-on-1 köztes módszer
	1 kHz	1 kHz
Thor. Prot. Ag mirror: PF05-03-P01	0,79	1,26
HR800 mirror, Optilab Kft.	0,28	0,42

2. táblázat. Az *Ötpontos módszer* és az S-on-1\1-on-1 köztes módszer összehasonlítása. 1 kHz ismétlési frekvenciával mért roncsolási küszöb ezüst és nagyreflexiójú tükörré.

használunk. Gyakorlatban sok impulzusvonulat éri egymás után ugyanazt a pontot egy tükrön, ami állandóan benne van a nyalábútban.

Összességében elmondható, hogy az általam bevezetett *Ötpontos módszert*, az arra épülő eredményeket vezető optikai folyóiratokban publikáltam, így azt a tudományos közösség is elfogadta, mint a roncsolási küszöb mérésének jól használható módszerét. A módszer a roncsolási küszöb értékére jól használható, erősen konzervatív becslést ad, melynek segítségével a mindennapi használat során is elkerülhető a tükrök roncsolása.

6. Femtoszekundumos roncsolási küszöb MHz-es ismétlési frekvencia esetén

Kísérletileg igazoltam, hogy a MHz nagyságrendű ismétlési frekvenciával érkező lézerimpulzusok jelentősen csökkentik a LIDT értékét a kHz-es ismétlési frekvenciával érkezőkkel szemben. Felismertem, hogy MHz-es ismétlési frekvencia esetén nem következik be teljes termikus relaxáció a fókuszfoltban, így a femtoszekundumos roncsoláshoz ennél az ismétlési frekvenciánál termikus hatások jelentősen hozzájárulnak. Mindez a roncsolási küszöb csökkenéséhez vezet. A kísérleti eredményeket numerikus módszerrel modellezett eredményekkel vettem össze és nagy fokú egyezést találtam.

A tézisponthoz a következő első szerzős publikációmot használtam fel: T1.

6.1. A vizsgált minták és a mérési módszer

Kísérleteimet a femtoszekundumos lézerfizika területén jellemzően használt tükrökön végeztem, úgy mint dielektrikumtükrök, védőréteggel ellátott fém tükrök illetve csörpölt tükrök [86,87]. Ez utóbbi mintáról a gyártó (V. Pervak) szerkezeti információt és tervezési hullámhosszat nem árult el, azt ipari titoknak tekinti. Az általam használt másik három tükrő fő paraméterei a 3. táblázatban láthatóak. A HR800 egy 800 nm hullámhosszra tervezett nagy reflexiójú tükrő (LH)²⁴ rétegszerkezettel, ami egy TiO₂-SiO₂ rétegpár 24-szeres ismétlését jelenti, ahol L az alacsony törésmutatójú SiO₂ (n = 1,44), H pedig a magas törésmutatójú TiO₂ (n = 2,3) anyagot jelöli. Az ezüst (Ag) és az arany (Au) tükrő esetében egy közelítőleg 100 nm vastagságú SiO₂ réteg alatt található a közelítőleg 1 μm vastagságú fémréteg üveg hordozón. Az ezüst tükrő 450-2000 nm, az arany pedig 800-20000 nm hullámhosszon használható, szélessávú tükrök.

Tükrő	Anyag	Védőréteg	Tervezési hullámhossz
HR800 tükrő	TiO ₂ -SiO ₂	-	800 nm
PF05-03-P01	Védett Ag	~100 nm SiO ₂	450 nm - 2 μm
PF05-03-M01	Védett Au	~100 nm SiO ₂	800 nm - 20 μm

3. táblázat. A használt tükrök és főbb paraméterek.

6.2. Mért roncsolási küszöbértékek kHz-es és MHz-es ismétlési frekvenciák mellett

Az elmúlt években jelentős előrelépés történt MHz-es ismétlési frekvenciájú, nagyteljesítményű femtoszekundumos lézerek fejlesztése terén. Többek között megjelentek például a passzív módon módusszinkronizált itterbium vékony-réteg lézerek, melyek aránylag magas impulzusenergiával rendelkeznek [88–90], valamint femtoszekundumos, optikai szállal ellátott erősítő rendszerek [91]. Saját eredményeim publikálásáig kevés megbízható adat állt rendelkezésre MHz-es ismétlési frekvencián mért roncsolási küszöbről. Nagyon erősen fókuszált nyalábbal mérték meg 100 MHz-en nagy reflexiójú tükrös roncsolási küszöbét [92], illetve egy ún. round-robin mérésről áll még rendelkezésre eredmény, azonban a sok különböző helyen történt mérések között nagyon sok lényeges paraméterben különbség volt [93]. Angelov és munkatársai végeztek pikoszekundumos impulzusokkal kHz és MHz ismétlési frekvenciákon összehasonlító méréseket, azonban ismeretlen impulzusszámmal. Ők egy kétszeres faktor körüli különbséget mutattak ki a vizsgált anyag tiltott sávjának függvényében [94,95]. Az ismeretlen impulzusszám miatt azonban nem tekinthető a mérés precíz összehasonlításnak a két nagyságrendileg eltérő ismétlési frekvencia által okozott roncsolási küszöbre nézve, mivel bizonyos impulzusszám alatt a roncsolási küszöb még erősen változik [14, 25].

A fenti megfontolásoknak megfelelően kiemelten fontos olyan mérések elvégzése, melyek megfelelnek a következő három feltételnek:

1. femtoszekundumos roncsolási küszöböt vizsgál,
2. kHz és MHz ismétlési frekvencián érkező impulzusvonulatokat használ
3. és minden más egyéb lényeges impulzus- és nyalábparamétert ellenőrzött módon azonos értéken tart mind a MHz-es mind a kHz-es esetben.

Az általam használt impulzusparamétereket az 1. táblázatban megmutattam, a gyors redőnnyel pedig mindkét lézerrel 35.000 kivilágító impulzust választottam ki a tökéletes összehasonlíthatóság érdekében. A 9. ábrán bemutatott összefüggés alapján 1.000 impulzus fölött már nem változik számottevően a roncsolási küszöb, kevés impulzusos méréseket pedig nem tudtam végezni a MHz ismétlési frekvencián. Az általam használt gyors fényzár legrövidebb nyitvatartási ideje 35.000 impulzus átérésztését eredményezte 4,3 MHz-es ismétlési frekvencián, így az összehasonlíthatóság miatt az 1 kHz-es ismétlési frekvencián is ugyanennyi impulzust használtam.

Minta	Roncsolási küszöb (J/cm ²)		$\frac{LIDT_{kHz}}{LIDT_{MHz}}$
	1 kHz	4,3 MHz	
Védett Ag tükör: PF05-03-P01	0,79 ± 0,11	0,17 ± 0,01	4,8
Védett Au tükör: PF05-03-M01	0,42 ± 0,02	0,14 ± 0,01	3,0
HR800 tükör	0,28 ± 0,02	0,10 ± 0,01	2,7
csörpölt tükör	0,19 ± 0,02	0,04 ± 0,01	4,8

4. táblázat. *Ötpontos módszerrel* mért impulzus ismétlési frekvencia függése az ezüst, arany, nagyreflexiójú és csörpölt tükör roncsolási küszöbének. Az utolsó oszlopban az 1 kHz és a 4,3 MHz-en mért értékek hányadosa látható. A kHz-es ismétlési frekvencián 2,7-4,8-szor nagyobb roncsolási küszöböt mértem.

Tudomásom szerint először én végeztem a fenti feltételeknek megfelelő méréseket. A mérés eredményei a 4. táblázatban láthatóak. Megfigyelhető a használt mintától függő 2,7-4,8 közötti szorzófaktor a roncsolási küszöbben a kHz-es ismétlési frekvencián végzett mérések javára.

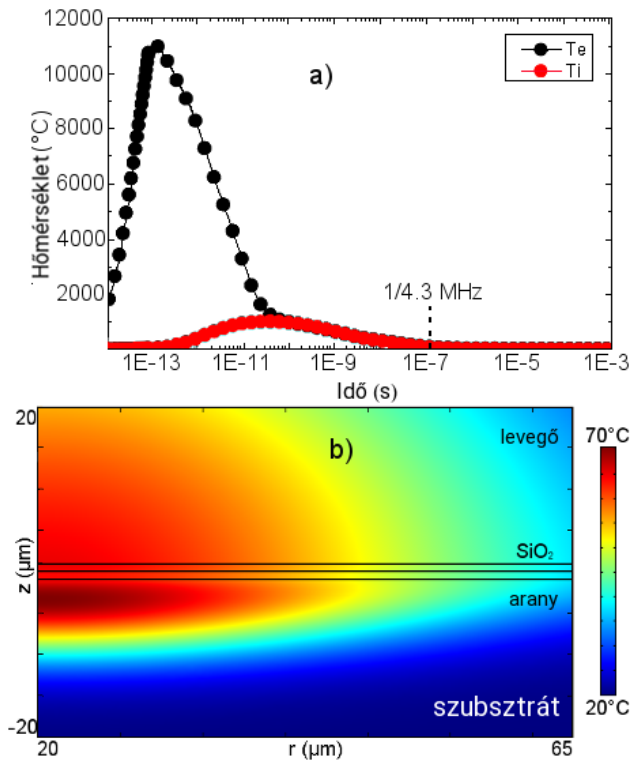
Figyelembe kell venni azt, hogy a regeneratív erősítő rendszer transzformáció korlátozott impulzushossza 35 fs, ahogyan a 15(b). ábrán is látható. Ezt csörpöléssel nyújtottam meg 120 fs-ra, hogy a MHz-es ismétlési frekvenciájú hosszú rezonátoros lézer transzformáció limitált impulzushosszával megegyezzen, a csörpnek pedig lehet hatása a LIDT-re. A regeneratív erősítő sáv szélessége 60 nm 803 nm középhullámhosszal (15(a). ábra). Ennek megfelelően figyelembe véve a SiO₂ és a TiO₂ tiltott sávját (rendre 6,3 eV és 3,5 eV) öt- illetve háromfotonos ionizáció történhet. Az impulzust negatív csörppel nyújtottam meg az erősítő kompresszorrácsával, ami a fotoionizációs ráta emelkedéséhez vezet [96, 97], csökkentve a roncsolási küszöböt. Ismert továbbá, hogy a pozitív vagy negatív csörppel a femtoszekundumos LIDT maximálisan 20%-kal módosulhat [4, 98]. Ugyan ez az effektus az én méréseim során is szerepet játszhat, 20-30%-kal módosítva a kHz ismétlési frekvenciával mért eredményeket, a megfigyelt 2,7-4,8-as faktorú eltérés ezzel bizonyosan nem magyarázható. Ennek megfelelően az eredmények érvényesek maradnak.

6.3. Az észlelt jelentős különbség oka

Mérés során a HR800 dielektrikum tükört hőkamerával megfigyelve kimutattam, hogy a mérési pontban a tükör felmelegszik, a környező 24°C -ról majdnem 70°C -ra. Emiatt arra a következtetésre jutottam, hogy a roncsolás termikusan asszisztált. Ez azt jelenti, hogy maga a roncsolás nem termikusan, pusztán hő átadásától következik be, hanem a több impulzus során átadott hő segíti a kritikus fotoionizációs ráta elérését. Ezt a feltevésemet a hőkamerával végzett megfigyelésen kívül arra alapoztam, hogy a mintának a MHz ismétlési frekvencián kevesebb ideje van elvezetni a hőt a mérési ponttól mint a kHz ismétlési frekvencia esetében, mivel a következő impulzus lényegesen hamarabb beérkezik.

A fenti feltevést együttműködő partnerünk, Laurent Gallais a közösen felállított modellel numerikusan is igazolta. Első közelítésben a termikus lecsengést vizsgálta két egymás utáni beérkező impulzus között. Meghatározta a hőfelhalmozódást a minta szerkezetének függvényében (multiréteg-szerkezet fémmel vagy anélkül) és a besugárzási körülmények függvényében (erősen fókuszált nyaláb kHz és MHz ismétlési frekvencián). A szimulációkat véges-elem módszerrel a COMSOL multiphysics szoftverrel végezte. A hő terjedéséhez a szilárd anyagok hővezetését vettük alapul. A fémtükrök modellezéséhez egy két-hőmérséklet (two-temperature modell, TTM) modellt használt [99] kétdimenziós tengelyszimmetrikus elrendezésben. A két-hőmérséklet modell lényege, hogy az elektron és a rács hőmérsékletét egyszerre kezeli. Ennek megfelelően leírja az elektronnak és a rácsnak is átadott energiát és a hőmérsékletüket. Mindezt egy többrétegű szerkezetben, ami femtoszekundumos lézerpulzusoknak van kitéve, azzal a feltevéssel, hogy az energia a fémrétegben kerül átadásra. A kísérlethez adaptáltuk a szimuláció paramétereit, a már említett rétegszerkezetet és impulzus karakterisztikákat figyelembe véve. A használt fém- és dielektrikumréteg paramétereit és az azokból levezetett hőmérsékletfüggést együttműködő partnerünk korábban bemutatta részletesen [100]. A méretskálákat milliméter környékén választottuk meg, hogy elkerüljük a hőmérséklet növekedését a szimulált tartomány szélén, ahol szigetelő feltétel volt megszabva. Az arany tükrről elvégzett szimuláció eredménye látható a 21. ábrán.

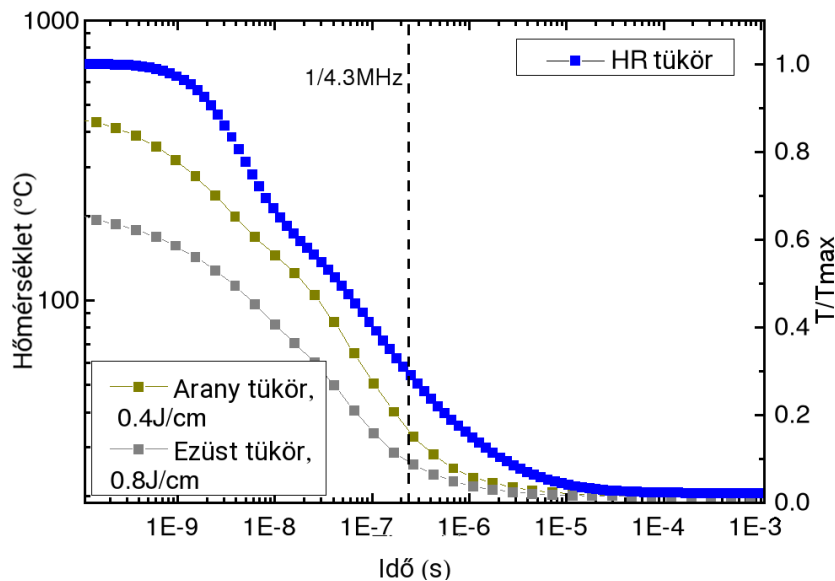
Ezzel a modellel a dielektrikum védőréteggel ellátott fémtükrök jól kezelhetőek, azzal együtt, hogy az energia elnyelése a fémrétegben történik. A 22. ábrán megmutatjuk a közölt hő miatt megnövekedett hőmérséklet időbeli lecsengését az arany és az ezüst tükrök esetére. Az ábrán a dielektrikum multiréteg szerkezettel elvégzett



21. ábra. Két-hőmérséklet modell (TTM) véges-elemes szimuláció védőréteggel ellátott arany tükrökre (üveg szubsztrát - arany - SiO_2 réteg - levegő) $1,2 \text{ J/cm}^2$ csúcshullámmal, 90 fs impulzushosszal 800 nm-en $10 \mu\text{m}$ -es nyalábátmérővel. (a) Elektron (T_e) és rács (T_l) hőmérséklet a besugárzott felület közepén ($r = 0$) és az arany réteg felületén ($z = 0$). (b) Rácshőmérséklet eloszlás $t = 2,3 \mu\text{s}$ idő eltelte után.

szimuláció is szerepel, azonban fontos megjegyezni, hogy a dielektrikum rétegszerkezetben a jelen modell nem működik maradéktalanul, ugyanis a dielektrikumokban lejátszódó fotoionizációs folyamatokat a modell nem írja le. Kvalitatív számítások azonban így is végezhetőek. Az ultrarövid impulzusok esetében az energiaátadás lényegesen rövidebb idő alatt játszódik le, mint a termális diffúzió. Ennek megfelelően a szimulációt partnerünk úgy végezte, hogy a dielektrikumrétegek azonnal elnyelik az energiát, és egy T_{max} hőmérsékletre hevülnek $t = 0$ időpontban az energiaelnyelésnek megfelelő területen, ami a kísérleteknek megfelelően a HR800 felső TiO_2 rétegét jelenti. A kezdeti T_{max} hőmérsékletet egy Gauss eloszlással megszorozva, szintén a kísérleteknek megfelelő $10 \mu\text{m}$ átmérővel, számolta tovább a hőmérséklet alakulását a rétegszerkezetben $t > 0$ s időpontokban.

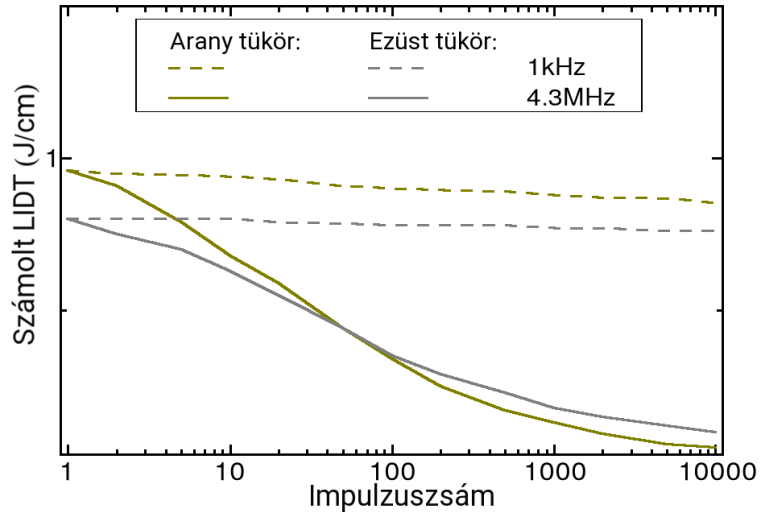
A 22. ábrán jól látszik, hogy kvantitatív információt is adó fémtükrök esetében termikus akkumuláció történhet a 4,3 MHz ismétlési frekvencia esetén, ugyanis a tükrök nem tudnak visszahúlni teljesen, mielőtt a következő impulzus beérkezik. Az



22. ábra. Termikus lecsengés egy $t = 0$ időpontban történt energiaközlés után a védett fémtükrökben és a dielektrikum nagyreflexiójú tükrökben. Az első esetben a hőmérséklet fejlődése (bal skála) 2D TTM modellel számolva a kísérlethez illesztett paraméterekkel (csúcsfluxus, impulzushossz, fókuszfolt méret). A nagyreflexiójú tükrök esetében a TiO_2 rétegbe közöltük az energiát, és normált hőmérséklet elosztást számoltunk (jobb skála).

aranyrétegben $3,5^\circ\text{C}$ hőmérséklet-növekedés történik $0,14 \text{ J/cm}^2$ impulzusenergia mellett, az ezüstrétegben pedig $1,5^\circ\text{C}$ keletkezik $0,17 \text{ J/cm}^2$ impulzusenergia mellett. Emiatt a termikus akkumulációnak jelentős szerepe van a roncsolásban, hiszen az előbbi impulzusenkénti hőmérséklet-emelkedés több ezer impulzus után drasztikus emelkedéshez vezethet. A dielektrikumtükrök esetében a viselkedés hasonló, ahogyan a kvalitatív ábrán is látható. Ennek megfelelően a termikus effektusok jelentős szerepet játszanak $4,3 \text{ MHz}$ ismétlési frekvencián. Az 1 kHz -es ismétlési frekvencián ez elhanyagolható, mert a fókuszált nyalábok esetén az anyag le tud hűlni a következő impulzusig a sugár irányú hővezetésnek köszönhetően, a növekedés $0,01^\circ\text{C}$ alatt van. Ennek következményeként a termikus akkumuláció nem játszik lényeges szerepet a roncsolási mechanizmusban.

Folytatva a fenti gondolatmenetet meghatároztuk az elméleti roncsolási küszöböt a fémtükrökre és azok impulzusszámtól való függését a két különböző ismétlési frekvencián. A nagy impulzusszámra való tekintettel egyszerűsíteni kellett a modellt, és a két dimenziót egy dimenzióra kellett csökkenteni. Ennek megfelelően az egy dimenziós modell nem számol a fókuszált nyaláb esetével és a sugár irányú hővezetéssel, így a kapott elméleti LIDT egy felülbecsülésnek felel meg. A szimuláció



23. ábra. Arany- és ezüstréteg olvadáspontjának eléréséhez szükséges fluxus 1 kHz és 4,3 MHz ismétlési frekvenciával az impulzusszám függvényében. Jól látható, ahogyan a MHz ismétlési frekvencián egyre kisebb fluxus szükséges növekvő impulzusszám mellett.

eredményeit a 23. ábra mutatja, az egydimenziós modell részletei a [100] hivatkozásban megtalálhatóak..

Ahogy fentebb is utaltunk rá, nem várható a kHz ismétlési frekvencián jelentős LIDT csökkenés az impulzusszám függvényében a termikus effektusok következményeként. Ezzel szemben a 4,3 MHz ismétlési frekvencián jelentős termikus akkumulációval kell számolni. 10.000 impulzus után a LIDT egyhuzadára esik az egylövéses értékhez képest. Ezt a csökkenést szükséges összevetni a 4. táblázatban található értékekkel. A 4,8 és 3,0 rendre az ezüst- és aranytükörré lényegesen kisebb. A TTM modell nyilvánvalóan túlbecsüli a roncsolási küszöböt. A valós kísérletben olyan hőveszteségek is fellépnek sugár-irányba, amit a fenti szimulációk nem vesznek figyelembe. Emiatt a számolt csökkenési faktor túlbecsült, és a valóságban ezek az értékek kisebbek. Ennek ellenére az elmélet jól leírja a megfigyelt jelenség okát, arra kvalitatív magyarázatot ad.

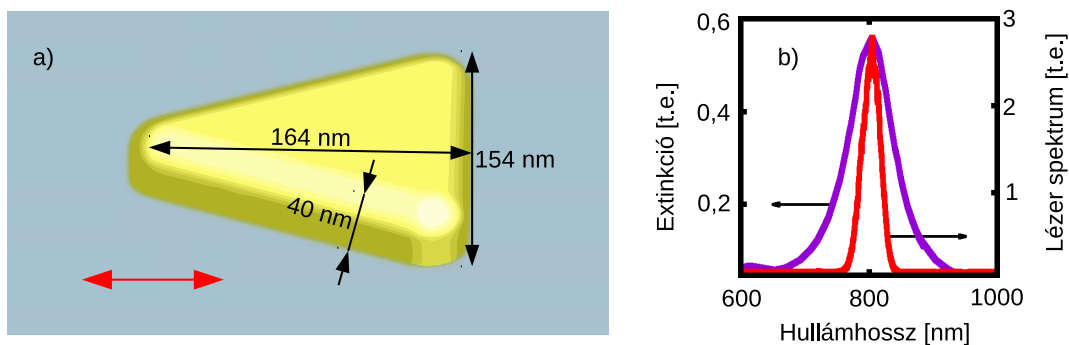
7. Plazmonikus nanostruktúrák roncsolási küszöbének meghatározása

A tükrökkel kapcsolatos vizsgálataimat nanooptikai rendszerekre is kiterjesztettem. Kísérletileg meghatároztam elektronsugaras litográfiával készült plazmonikus nanostruktúrák roncsolási küszöbét. A roncsolás megtörténtét elektronmikroszkóppal validáltam és a mikroszkópképek kiértékelésével, extrapolációs módszerrel határoztam meg az ilyen speciális, ám a nemlineáris optikában fontos szerepet betöltő minták roncsolási küszöbértékét. Abból kiindulva, hogy a kapott érték lényegesen alacsonyabb mint akár a fém, akár a szubsztrát anyagának roncsolási küszöbe, megmutattam, hogy a roncsolást az optikai közeltér indukálja ahol az eredő térerősség a nanorészecske és a lézertér kölcsönhatásának köszönhetően megnő.

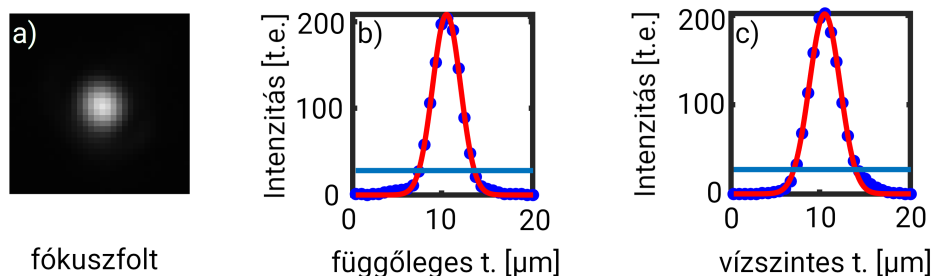
A tézisponthoz a következő első szerzős publikációm használtam fel: T5.

7.1. A vizsgált minta és a mérési módszer

Méréseimet a 24(a) ábrán látható nanoháromszögeken végeztem, melyeket a grazi egyetemen készítettek el a számomra. A háromszögek vékony indium-tin-oxid (ITO) vezetőréteggel bevont üveglapokra kerültek elhelyezésre elektronsugaras litográfiai eljárással. A háromszögek $0,01 \text{ mm}^2$ nagyságú mezőkön 350 nm rácsállandójú rács rácspontjaiban foglaltak helyet. A 40 nm vastag aranyból átlagosan 154 nm alappal és 164 nm magassággal rendelkező háromszögeket alakítottunk ki. Ezeket a dimenziókat úgy választottuk meg, hogy az extinkciós spektrum közel essen a használt lézer spektrumához. Ezt mutatja a 24(b) ábra.



24. ábra. (a) A vizsgált nanorészecske dimenziói és a lézer polarizációs iránya (piros nyíl). (b) A plazmonikus nanorészecske extinkciós spektruma (lila) és a lézer spektruma (piros).



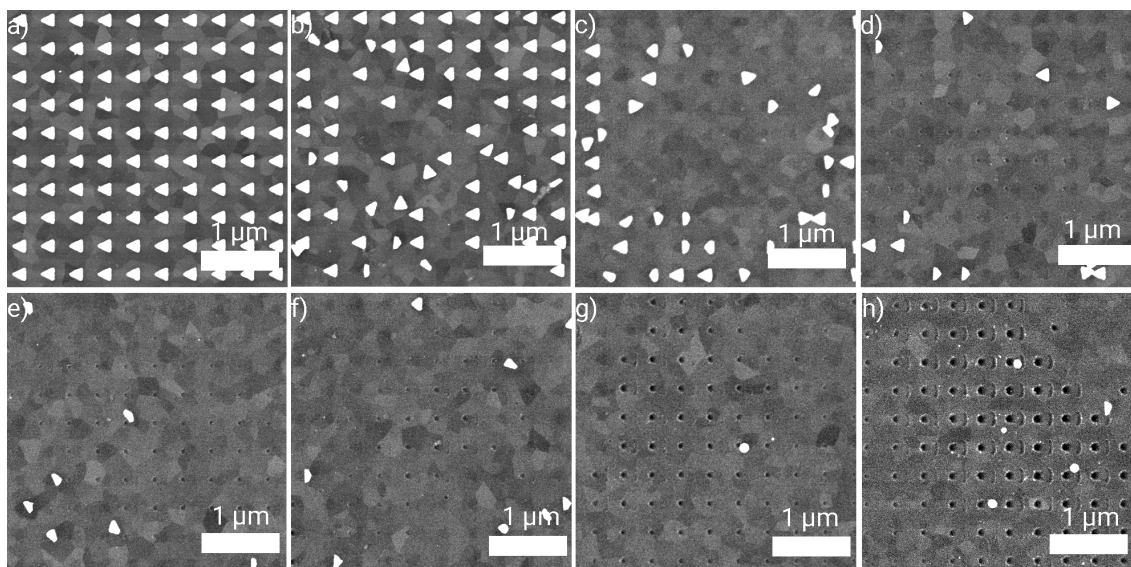
25. ábra. (a) Fókuszfolt képe CCD-n, (b)-(c) Gauss illesztés (piros) a mért fókuszfolt egymásra merőleges függőleges (b) és vízszintes (c) metszetére (kék pontok). A kék vonal a Gauss görbe csúcsának $1/e^2$ szintjét jelöli.

A fenti mintát ezután behelyeztem a korábbi mérések során is használt mérési elrendezésbe, amit a 19. ábrán mutattam be. A tükrökkel végzett kísérletekkel ellentétben ezt a mérést az 1 kHz ismétlési frekvenciájú lézerrel végeztem el, a 35 fs-os regeneratív titán:zafír erősítővel, amit a 4.1. fejezetben írtam le. A redőnyt 1 másodpercre állítottam, ezzel 1.000 impulzust használtam minden egyes lövés során. A nanostruktúrák esetén nem felel meg a valós igénybevételnek az egy impulzusos mérés, így ott a már korábban említett és a 9. ábrán látható impulzusszám függés miatt választottam az 1000 impulzust, amely a mérés idejére is kedvező hatással volt. A fókuszfoltot $6,3 \pm 0,8 \mu\text{m}$ -re állítottam egy 18 mm fókusztávolságú aszférikus lencsével. Ez a fókuszméret lehetővé tette, hogy egy mezőn több mérést végezzek. A fókuszfolt tulajdonságait mutatja be a 25. ábra. Minden egyes lövés után új pontot választottam a mintán, aminek a mozgását a sztereomikroszkóppal követtem. A későbbiek során így minden mérési pontot egyértelműen be tudtam azonosítani és hozzárendeltem az adott ponton használt intenzitásértéket.

A megfelelő intenzitás sorozat kiválasztásával sikeresen meghatároztam a minta roncsolási küszöbét. Minden mérési pontot egy Tescan MIRA3 pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam. 18 kV gyorsítófeszültséget használtam a megfelelő élesség eléréséhez. A kontraszt növelésének érdekében pedig kevert visszaszórt- és szekunder elektronokkal készítettem felvételeket 80/20-as aránnyal.

7.2. Eredmények, diszkusszió

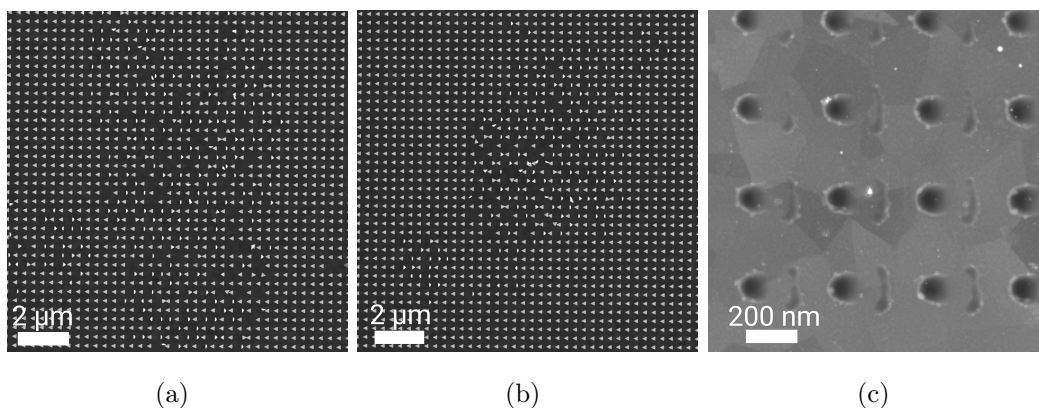
A növekvő intenzitáshoz tartozó roncsolási képeket a 26. ábra mutatja. A választott intenzitástartomány $2,0 \text{ mJ/cm}^2$ és $114,3 \text{ mJ/cm}^2$ közé esett. Az ábrán láthatóan nyolc különböző intenzitáson vizsgáltam meg a roncsolási jelenséget. A legalacso-



26. ábra. Különböző intenzitással lőtt mérési pontok SEM képe. A skálával meg-
 egyező irányú a lézer polarizációja. (a) A lézer fókuszoltjának középső területe egy
 sértetlen mintán $2,0 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxus használata után. (b) Néhány nanorészecske
 elmozdult $3,3 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál. (c) Még több elvált nanorészecske $6,5 \text{ mJ/cm}^2$
 csúcsfluxusnál. (d) A háromszögek eredeti csúcsának megfelelő helyen apró roncsolt
 pontok jelennek meg $11,4 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál. (e) Növekednek a pontok a hordo-
 zón $19,6 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál. (f) A roncsolást jelző pontok alkalmanként a három-
 szögek alapját is kijelölik $32,7 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál. (g) Az alapot jelölő roncsolt
 pontok száma növekszik $65,3 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál. (h) $114,3 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál
 a háromszög teljes kontúrja kirajzolódik, a roncsolt pontok a hordozón a háromszög
 csúcsán és alapján jelennek meg a térnövekménynek megfelelően.

nyabb teljesítményen nem történt látható változás (26(a)). Növelve az intenzitást
 néhány részecske elvált a szubsztráttól illetve más helyre került (26(b-c) ábra). Ezek
 a helyek könnyen beazonosíthatóak a nagyobb területen is jellegzetes képet mutató
 foltokról (27(a) és 27(b) ábra). $11,4 \text{ mJ/cm}^2$ intenzitásnál apró lyukak keletkeztek
 a hordozón (26(d)), majd tovább növelve az intenzitást ezek a lyukak megnöttek
 (26(e) ábra). Még tovább növelve az intenzitást pedig a háromszögek kontúrja is
 megjelenik a hordozón (26(f-h) és 27(c) ábra).

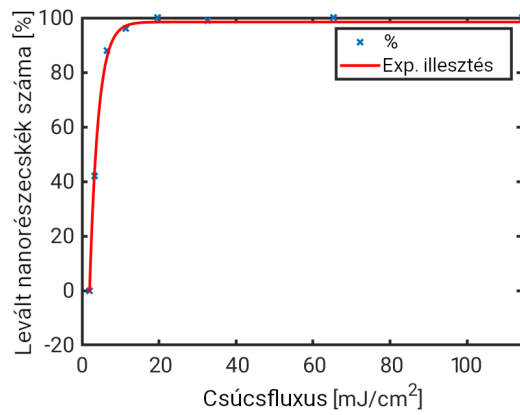
A fenti konkrét mérési eredményekből két kézenfekvő módja van a roncsolási
 küszöb meghatározásának. Az egyik lehetőség, hogy a legmagasabb még nem ron-
 csoló vizsgált intenzitás ($2,0 \text{ mJ/cm}^2$) és a legalacsonyabb már roncsoló intenzitás
 ($3,3 \text{ mJ/cm}^2$) átlagát számoljuk, mivel a tényleges roncsolási küszöb valahol a kettő
 között van. Ezzel $2,75 \pm 0,70 \text{ mJ/cm}^2$ értéket kapunk a roncsolási küszöbre. A má-



27. ábra. Alacsony intenzitáson végzett mérési helyek SEM képe, (a), (b), nagy intenzitás hatására megjelenő kontúrok (c).

sik lehetőség, hogy kiszámoljuk a különböző intenzitásértékekhez tartozó elmozdult (még pontosabban az áthelyezett vagy jelentősen eltorzult, megolvadt) részecskék arányát [42]. Erre az adatsorra illesztettem egy exponenciális függvényt és meghatároztam a x-tengelymetszetet, mely a 0% elmozdult részecskének felel meg. Ezzel egy $2,0 \pm 0,4 \text{ mJ/cm}^2$ roncsolási küszöb értéket kaptam. A konkrét pontokat és az illesztést mutatja a 28. ábra. A két fentebb meghatározott érték eléggé közel áll egymáshoz, hibahatáron belül vannak. Ugyanakkor a roncsolási küszöb sajátosságából megfelelő az alacsonyabb értéket eredménynek tekinteni. A $2,0 \text{ mJ/cm}^2$ pedig összemérhető a korábban mért $1,2 \text{ mJ/cm}^2$ értékkel, amit plazmonikus nanorudakon határoztak meg [42]. A különbség pedig magyarázható akár a mintakészítési eljárásból fakadó különbséggel vagy a háromszögek és rudak közti közel-tér eloszlással is.

Összességében elmondhatom, hogy szisztematikus mérést végeztem elektronsugaras litográfiával készült plazmonikus háromszög alapú hasáb nanostruktúrák roncsolási küszöbének megmérésére, melyre $2,0 \text{ mJ/cm}^2$ adódott. Ez az eredmény konzisztens a hasonló mintákon mások által végzett eredményekkel.



28. ábra. A sztochasztikusan leválasztott nanorészecskék száma százalékban. Egy exponenciális függvényt illesztettem az adatsorra, ami a 0%-nak megfeleltethető roncsolási küszöböt $2,0 \pm 0,4$ mJ/cm² csúcsfluxusnál metszi. Így definiáltam a lokális tér indukálta roncsolási küszöböt plazmonikus nanostruktúrákra.

8. Intenzitásfüggő közeltér-indukált roncsolás és közeltér-térképezés

Részletesen megvizsgáltam felületre írt plazmonikus nanostruktúrák morfológiai változásait a roncsolási folyamatok szempontjából kritikus intenzitástartományban. Ennek során új jelenségként észleltem a nanostruktúrák közeltér-indukálta részleges elválását a felülettől, valamint a részecskék lokális átfordulását és sztochasztikus eltávolítását. Megmagyaráztam a kísérletek során észlelt nanostruktúra-ablációs jellemzőket külön kísérletsorozatot végezve a jelenség vizsgálatára és az eredményeket numerikus modellezési eredményekkel is összevettem mely megmutatta, hogy az ablált mintázat pontosan feltérképezi a közeltér eloszlását.

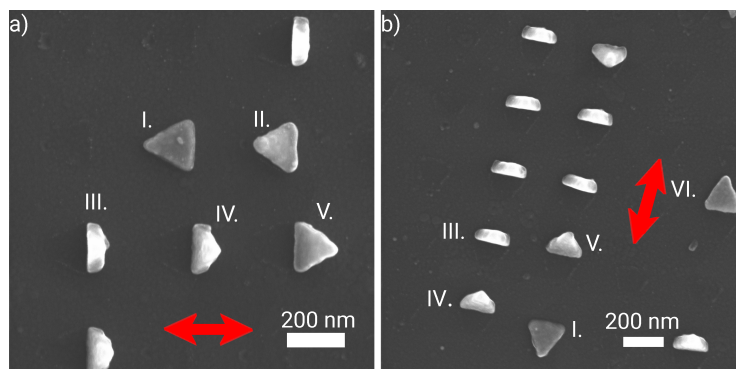
A tézisponthoz a következő első szerzős publikációmot használtam fel: T5.

8.1. Kísérleti módszer

A megfelelő intenzitáson végzett méréseket a 7.1. fejezetben leírtak szerint végeztem, szintén Tescan MIRA3 elektronmikroszkóppal vizsgáltam meg a mérések eredményét, a fentiekhez képest a fókusz-távolság csökkentésével növelve a nagyítást. Így jól láthatóvá váltak az intenzitással összefüggő morfológiai átmenetek, a nanostruktúrák leválásának folyamatához tartozó fázisok illetve a közeltér térképezésre alkalmas legnagyobb intenzitással végzett mérések is.

8.2. Morfológiai átmenet, „forró folt” hatások

A 26. ábrán jól láthatóak a morfológiai átmenetek az intenzitás növelésével. Megfigyelhető, hogy a kezdeti, $2,0 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxus nem roncsolja a mintát, a nanostruktúrák eredeti helyükön maradnak. Növelve az intenzitást azonban egyre erőteljesebben változik a kép. $3,3 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál már elmozdult, néhol pedig hiányzó nanostruktúrákat találunk egyéb más sérülés nélkül. A következő lépésben $6,5 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál még csak az elmozdult és eltűnt nanostruktúrák száma nő, más hatás továbbra sem látszik. Tovább növelve az intenzitást azonban már a szubsztrát is sérül. $11,4 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxusnál már apró pontok jelennek meg a szubsztráton. Magasabb intenzitásnál ($19,6 \text{ mJ/cm}^2$ és $32,7 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxus) a pontok nagyobbak lesznek, és több pont lesz a szubsztráton. Továbbá a fókusz-folt közepén gyakorlatilag nem marad a helyén egy részecske sem. $65,3 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxus már a pontok további növekedése mellett újabb sérülést okoz, néhol a



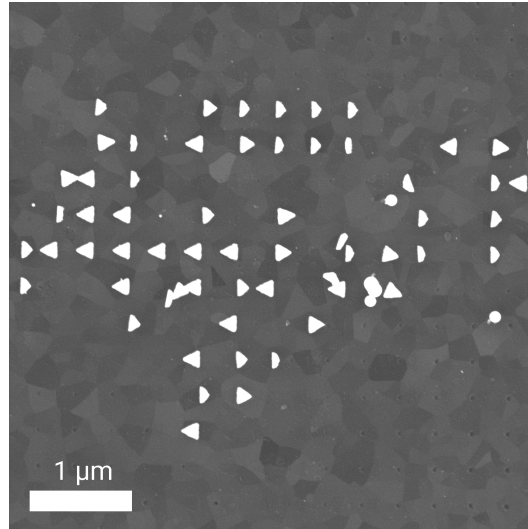
29. ábra. Két tipikus kép a mérés utáni nanoháromszögekről nanostruktúra forró folt leválás megjelenésével (a) és (b). (b) 20°-kal lefelé, a lézer polarizációjával párhuzamosan döntött felvétel. A lézer polarizációs irányát a piros nyíl jelzi. A sztochasztikus leválás jelenségei: I. Nanorészecske intakt marad. II. A forró folt jól láthatóan elválík. III. A háromszögek merőlegesen állnak a szubsztráton. IV.-V. A háromszögek átfordultak az alapjukon. VI. A háromszög teljesen átfordult, újra a szubsztráton fekszik.

nagy pontok között kisebbek is megjelennek a szubsztráton. A mérések során használt legnagyobb intenzitással ($114,3 \text{ mJ/cm}^2$ csúcsfluxus) pedig már a háromszögek kontúrja is kirajzolódik.

Figyelmesen megvizsgálva a mintát a különböző mérések után kitűnik, hogy az ablált pontok először a háromszögek csúcsában keletkeznek, és ennek megfelelően ugyanolyan rácsállandójú rácsot képeznek, mint a háromszögek középpontjai. Az is látszik, hogy a kisebb pontok megjelenése a háromszögek alapjának két végét jelölik ki, a nanorészecske forró foltjainak („hot spot”) megfelelően. A legnagyobb intenzitásokon kör alakúvá olvadt nanorészecskéket is találunk.

A folyamat megértéséhez megvizsgáltam a fókuszfolt szélét, ahol a közepéhez képest kisebb, viszont gyorsabban változó intenzitással találkoznak a nanostruktúrák. A háromszögek csúcsnál kezdődő leválását nanostruktúra forró folt leválásnak neveztem el. A leválás során különböző jelenségek figyelhetők meg, melyeket a 29. ábrán is bemutatok. Ezek a jelenségek a következők: (I) nanostruktúra intakt marad, (II) a csúcs helyén a nanoháromszög jól láthatóan elválík, (III) a háromszögek merőlegesen állnak a szubsztráton, (IV-V) a háromszögek átfordulnak az alapjukon, (VI) a háromszög teljesen átfordult, a hátán fekvő újra a szubsztráton van.

Mindezek tükrében megállapítom, hogy a nagyobb intenzitásoknál bekövetkező sérülések a szubsztráton csak akkor tudnak bekövetkezni, ha a nanoháromszög tovább a helyén marad, ugyanis a nanostruktúra forró folt leválás elindulásakor a háromszög csúcsa már nem tud kárt tenni a szubsztrátban. A vizsgált képek alapján



30. ábra. Heterogén képet mutató rész. A kép közepén több helyén maradt álló és átfordult háromszög is látszik, miközben az ablációs pontok körbe veszik azokat (a kép bal felső sarkát leszámítva egyértelműen látszanak).

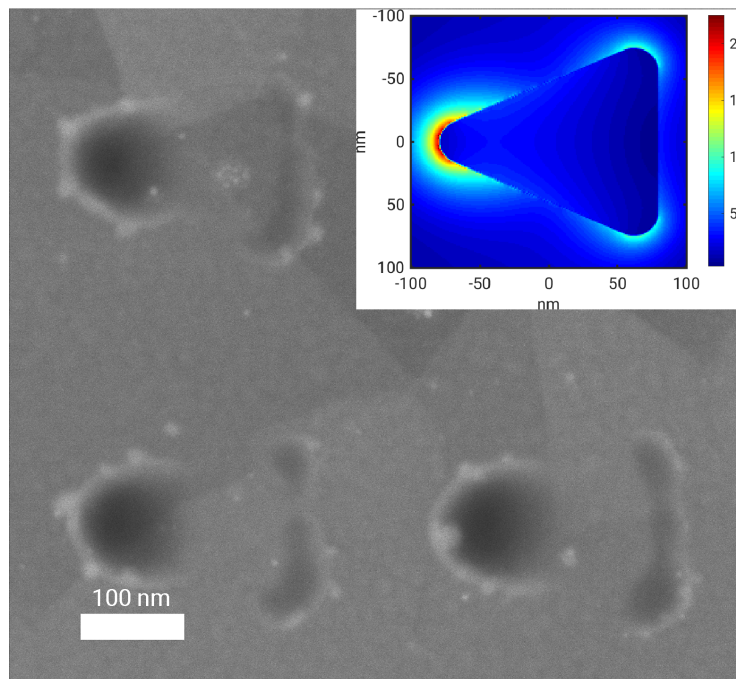
az is nyilvánvaló, hogy a szubsztrátot érő sérülések a háromszögek plazmonikus forró foltjaiban indulnak el, ami esetemben a háromszögek csúcsait jelenti. A megfigyelt jelenségek okára a következő alfejezetben adok egy lehetséges magyarázatot.

Vélhetően a folyamat végbemenetelét az intenzitáson kívül a minta lokális adhéziós tulajdonságai is meghatározzák. Vannak teljesen heterogén részek, ahol helyükön megmaradt, álló és átfordult háromszögek is megtalálhatóak, miközben a közelükben már az ablációs pontok is megfigyelhetők (30).

8.3. Közeltér térképezése nanoablációval

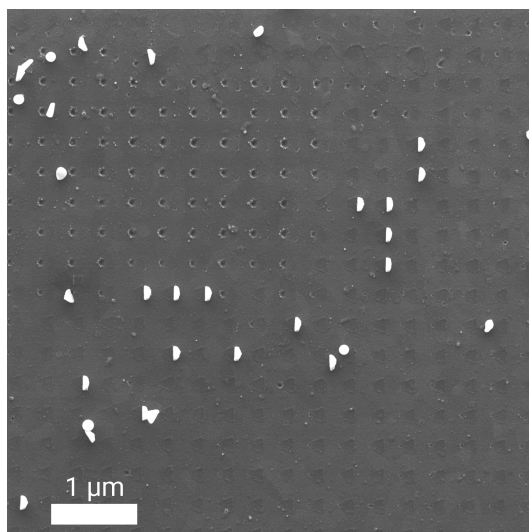
Növelve az intenzitást a háromszögek teljes kontúrja abláció formájában is megjelenik a közeltér térnövekményének megfelelően (a 31. ábra). Ennek alátámasztására a közeltér eloszlásáról egy időbeli végesdifferencia módszerrel (FDTD) végzett szimulációval kiszámoltuk a térerősséget. A szimulációt Lumerical FDTD szoftverrel Pápa Zsuzsanna kolléganőm végezte (a 31. ábra beillesztett képe), a paramétereket a valós minta alapján együtt választottuk meg. A számolt térerősség eloszlás nagyon jól illeszkedik a mérés során megfigyelt mintázatra a 31. ábrán bemutatott SEM képeken. A nanostruktúrák méretét az intakt mintáról készült SEM képek alapján határoztuk meg. A szimulációs térfogatot 350 nm x 350 nm-nek választottuk meg, illeszkedve a minta rácsállandójához. A több háromszögből álló mező imitálásához pedig kolléganőm periodikus határfeltételt állított be. A megvilágításhoz egy rövid

lézerpulzust alkalmazott, ami megfelelt a kísérletek során használt fényforrásnak. A 31. ábrán három egymás melletti olyan terület látható, ahol a lézertér hatására történt abláció a szubsztrát felületén, a háromszög alapú hasábok pedig teljesen leváltak a helyükről. Ezzel a közeltér eloszlással megtámogatva a kísérleteim egy újabb érdekes példáját mutatják a femtoszekundumos lézerral végzett plazmonikus közeltér-térképezésnek [41]. Ezek alapján pedig még inkább nyilvánvaló, hogy a nanoablációs folyamatnak addig kell végbemennie, amíg a háromszögek még a helyükön vannak, mivel nem csak a háromszögek legforróbb pontja, de az alapja és a két szára is látható. Ez a nanoablációs folyamat nagyobb felületeken is megfigyelhető, a felület mérete feltehetőleg a Gauss-nyaláb intenzitásának lecsengésével van összefüggésben. Így megfigyelhető az átmenet a háromszög csúcsait jelző nanoablációt mutató területekről arra, ahol már csak a háromszögek helye vehető ki, mivel a csökkenő lokális intenzitás nem elegendő a nanoablációhoz (32. ábra).



31. ábra. SEM kép három háromszög kontúrjáról 114.3 mJ/cm^2 csúcsfluxussal történt mérés után (skála 100 nm) és egy háromszög alakú nanostruktúra időbeli végesség-differencia módszerrel számolt elektromos térnövekménye.

A lézer polarizációs iránya a 31. ábrán vízszintes irányú volt, ennek megfelelően a háromszögek egyenlő szárai által bezárt szög kitüntetett irányban van, emiatt ott a szimuláción is látható módon nagyobb a térnövekmény. Feltevésem szerint a szubsztráton keletkező sérülést Joule-hő okozza a háromszög csúcsánál, miközben



32. ábra. SEM kép egy nagyobb területről. Jól látható az átmenet a kép bal felső részén lévő nanoablált területről a nanoablált foltok csökkenésén keresztül átlósan jobbra lefelé haladva a háromszögek eredeti helyét mutató kontúrok felé.

az kölcsönhat a beérkező lézerimpulzusokkal. Fontos megjegyezni, hogy a minták rezonanciája tervezhető a nanostruktúra méreteinek változtatásával. Esetemben a minta rezonanciája a lézer spektrumával egybeesett, amint a 24. ábra mutatja. Ez a konfiguráció pedig más hőelnyeléshez vezet, nem a háromszög közepén disszipálódik a legtöbb mint Baffou és társai esetében [101]. Ki tudjuk számolni a közeltér-erősítést a háromszög körül konkrétan a kísérletek során használt lézer spektrumát figyelembe véve (a 31. beillesztett ábra), és ez nagy térnövekményt mutat a háromszög csúcsában és valamivel kisebb térnövekményt az ellenkező oldalon. A nanostruktúra besugárzásával fotoelektronok lépnek ki a mintából [34, 102, 103]. A legnagyobb térnövekménnyel rendelkező forró folt nagy lokális áramhoz vezet. Ennek oka véleményem szerint az, hogy a kilépett fotoelektronok által okozott pozitív töltés kiegyenlítése a földelt szubsztráton keresztül történik. Ez a magas és erősen koncentrált áram lehet a felelős az ilyen nyomokért a szubsztráton, mely még azelőtt keletkezik, hogy a háromszög leválna a felületről. Ez az áram lehet a felelős a lokálisan változó adhézión tulajdonságokért is, ami az előző fejezetben tárgyalt nanostruktúra forró folt leválást is előidéz.

9. Összegzés és kilátások

A fentiekben bemutatam saját kísérleti eredményeimet a femtoszekundumos lézerfizika terén, melyek szerint egy új módszer bevezetésével járultam hozzá a roncsolási küszöb mérésének pontos és hatékony elvégzéséhez. A mérés a minta öt helyén, öt ponton történik, majd az öt pont alapján határoztam meg roncsolási küszöböt. Előnye, hogy nagyobb átmérőjű nyalábok esetén is jól használható, mivel kevesebb mérési pont szükséges, így kisebb felületre van szükség a mérés elvégzéséhez. A módszer összehasonlítva az ISO szabvánnyal nem mutat jelentős eltérést, ugyanakkor a módszer sajátosságaiból kifolyólag a roncsolási küszöböt alulbecsli. Ez viszont a roncsolási küszöb jellegéből, a lézerrendszerek méretezésénél betöltött szerepéből fakadóan nem okoz problémát. Egy másik járulékos előny, hogy a kevés mérési pont miatt olyan esetekben is jól használható az eljárás, ahol a fókuszált nyaláb nagyon kicsi és a minta nagymértékű elmozdítása miatt nem biztosítható a Rayleigh hosszön belüli mérési tartomány egy ISO szabvány szerinti mérés során. Az *Ötpontos módszer* lényegesen rövidebb idő alatt elvégezhető, mint az ISO szabvány által előírt variánsok. Továbbá az általam definiált és demonstrált módszer a lézertükrök valós igénybevételét jobban modellezi, mivel növekvő intenzitással történik mérés egy ponton. Az ISO szabvány szerinti eljárás meglehetősen életszerűtlen, hiszen egy ponton egy intenzitásértéken követel meg egyetlen mérést. A valós igénybevétel során azonban sokkal gyakoribbak az olyan esetek, amikor egy optikai elem tartós igénybevételnek van kitéve ugyanazon a ponton és a pontot érő intenzitás is változik. Ezt az *Ötpontos módszer* jobban modellezi.

Az *Ötpontos módszer* segítségével kimutattam, hogy a MHz ismétlési frekvencián lényegesen alacsonyabb roncsolási küszöb mérhető a kHz ismétlési frekvencián mérthez képest. 2,7-4,8-szoros különbséget mutattam ki femtoszekundumos lézerrendszerek esetén gyakran használt tükörtípusokra, arany- és ezüsttükrökre, valamint csörpölt és nagy reflexiójú dielektrikumtükrökre. A különösen nagy eltérés oka, hogy a MHz ismétlési frekvencián olyan sűrűn érkeznek az impulzusok, hogy a mintáknak nincsen elegendő idejük egy impulzus után a teljes termikus relaxációra, a következő impulzus beérkezése előtt még maradványhő van a kivilágított felületen. Ez pedig több impulzus esetén csökkenő roncsolási küszöbhez vezet, az impulzus-szám növelésével a kHz és MHz ismétlési frekvenciákon mérhető roncsolási küszöb közötti eltérés egyre szembetűnőbbé válik. Az általam választott 35.000 impulzus már a nagy eltérést mutató tartományba esik. A fenti feltevéseket együttműkö-

dő partnerünk numerikus módszerekkel, a két-hőmérséklet modell alkalmazásával támasztotta alá. Ez a munka egyedülállónak és úttörőnek tekinthető, ugyanis az általánosan elfogadott elmélet szerint a femtoszekundumos impulzusok túl rövidek ahhoz, hogy hő formájában energiát adjanak át és így első sorban nem termikus roncsolás következik be. A mérések - és azok elméleti alátámasztása - azonban azt mutatja, hogy termikus folyamatok által segített roncsolás történik nagy ismétlési frekvenciákon, impulzusvonulat alkalmazása esetén.

Végeztem vizsgálatokat háromszög alapú hasáb alakú, elektronsugaras litográfiával készült plazmonikus nanostruktúrákon is. Kevés szisztematikus roncsolási küszöb mérés történt ilyen típusú mintákon, és ezek számát növeltem az elvégzett mérésekkel. Meghatároztam a nanostruktúrák roncsolási küszöbét, és a mérések kétféle kiértékelése hibahatáron belüli eredményre vezetett. A roncsolási küszöb végül $2,0 \text{ mJ/cm}^2$ -nek adódott, mely összemérhető a korábban mások által más alakú nanorészecskén mért értékkel.

A roncsolási küszöb mérések közben tapasztaltam olyan érdekes jelenségeket, melyek további megfigyelésre és elemzésre is érdemesek voltak. Ezek a roncsolási küszöb feletti intenzitásokon létrejövő különböző morfológiai átmenetek és az azokhoz kapcsolódó ablációs képek voltak. Azt tapasztaltam, hogy különböző intenzitásoknál a roncsolt struktúra eltérő képet ad ki. Egyrészt változik a szubsztrátról leváló részecskék száma, másrészt pedig a szubsztráton is megjelenik valamilyen ablációs mintázat. A leválásnak is fázisai vannak, először elemelkedik a háromszög legforróbb pontjánál a nanostruktúra, majd átfordul az alapján, végül pedig teljesen átfordul és a hátára fekszik. Az ablációs mintázat pedig szintén intenzitás függő, növelve az intenzitást egyre határozottabban és több nanostruktúra helyén jelenik meg. Ennek végső fázisa, amikor a háromszög alapú hasáb nanostruktúra egész alapja kirajzolódik a szubsztráton. Ilyenkor jól kivehetőek a „forró pontok” a háromszög csúcsainál, ezeken a pontokon a legszembevetőbb az abláció.

A nanostruktúrákra elvégzett numerikus térnövekmény számítások segítségével sikerült alátámasztani az ablációs kép és a lokális térerősség egyértelmű kapcsolatát. A nagyobb térnövekményhez tartozó részek a nagyobb ablációt elszenvedő részekhez tartoznak. Ily módon megvalósítható a köztér-térképezés, miszerint egy nanostruktúra által hátrahagyott szubsztráton az ablációs képből következtetés vonható le a fény-anyag kölcsönhatás során kialakult köztérre. A lézerimpulzus paramétereinek ismeretében pedig a nanostruktúra térnövekményére is megállapítások tehetőek.

Az összes, a disszertációban bemutatott saját eredményt referált folyóiratokban publikáltam. Eredményeimet olyan szakfolyóiratok fogadták be, mint az Optics Letters és a Plasmonics.

Úgy gondolom, hogy lézerindukált roncsolás területén a jövőbeli kutatások is nagyon fontosak lesznek, hiszen a lézerrendszerek fejlődése, az új kísérleti eljárások megjelenése az alap- és alkalmazott kutatásban mindig hoznak olyan problémákat, amik szükségessé teszik a direkt roncsolással kapcsolatos vizsgálatokat, legyen szó akár a lézerrendszerek alapelemeit jelentő tükrökről és egyéb optikai elemekről, akár olyan nanostrukturált mintákról, amelyeket innovatív spektroszkópiai, fotokatód-fejlesztési vagy akár integrált optikai alkalmazásokban használunk.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dombi Péternek, aki az MTA „Lendület” Ultragyors Nanooptika csoport vezetőjeként lehetőséget biztosított számomra a kísérletek elvégzéséhez és támogatott idejével és szakmai tudásával.

Köszönet illeti a csoportban megfordult kollégáimat is, akik tanácsaikkal és észrevételeikkel segítették munkámat. Többek között Rácz Pétert, Sándor Pétert, Lovász Bélát, Bódi Balázst, Bánhegyi Balázst és Csajbók Viktóriát. Külön kiemelném Pápa Zsuzsannát, aki az FDTD szimulációt végezte kísérleti eredményeim alátámasztásához.

Köszönet illeti szintén szakmai segítségért Laurent Gallais együttműködő partnerünket, aki szintén numerikus számításokkal járult hozzá eredményeim alátámasztásához.

Hálás vagyok jelenlegi kollégáimnak is, különösen Ellenrieder Péternek és Krauter Gisbertnek, akik a nehéz pillanatokban motiváltak és kitartóan agitáltak a fokozat megszerzésére.

Külön köszönettel tartozom családomnak, feleségemnek Nagyné Fazekas Borbálának, aki mindvégig támogatott és kitartásra biztatott, illetve két kisgyermekemnek, Domonkosnak és Johannának, akik elviselték, hogy édesapjuk a szabadidejét nem rájuk fordította.

Tézispontokhoz használt saját publikációk

- T1 B.J. Nagy, L. Gallais, L. Vámos, D. Oszetzky, P. Rácz, P. Dombi, „Direct comparison of kilohertz- and megahertz-repetition- rate femtosecond damage threshold,” *Optics Letters* **40** (11), 2525-2528, (2015).
- T2 B.J. Nagy, L. Vámos, D. Oszetzky, P. Rácz, P. Dombi, „Femtosecond damage threshold at kHz and MHz pulse repetition rates,” *Proc. SPIE* **9237**, 923711, (2014).
- T3 V. Csajbók, L. Szikszai, B.J. Nagy, P. Dombi, „Femtosecond damage resistance of femtosecond multilayer and hybrid mirrors,” *Optics Letters* **41** (15), 3527-3530, (2016).
- T4 V. Csajbók, Z. Bedőházi, B.J. Nagy, P. Dombi, „Ultrafast multipulse damage threshold of femtosecond high reflectors,” *Applied Optics* **57** (2), 340-343, (2018).
- T5 B. J. Nagy, Zs. Pápa, L. Péter, C. Prietl, J. R. Krenn, P. Dombi, „Near-field-induced Femtosecond Breakdown of Plasmonic Nanoparticles,” *Plasmonics* **15** (2), 335-340, (2020).

Hivatkozások

- [1] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, „Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics,” *Phys. Rev. B* **53**, 1749–1761 (1996).
- [2] A. von Conta, „Characterization of the laser induced damage threshold of mirrors in the ultra short pulse regime,” Bachelor’s thesis, Ludwig Maximilian Universität, München (2010).
- [3] B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, and J. C. Kieffer, „Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime,” *Phys. Rev. B* **84**, 094104 (2011).
- [4] E. Louzon, Z. Henis, S. Pecker, Y. Ehrlich, D. Fisher, M. Fraenkel, and A. Zigler, „Reduction of damage threshold in dielectric materials induced by negatively chirped laser pulses,” *Applied Physics Letters* **87**, 241903 (2005).
- [5] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, „Laser–solid interaction in the femtosecond time regime,” *Applied Surface Science* **109–110**, 1–10 (1997).
- [6] M. Merő, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, „Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films,” *Phys. Rev. B* **71**, 115109 (2005).
- [7] N. Sanner, O. Uteza, B. Chimier, M. Sentis, P. Lassonde, F. Legare, and J. C. Kieffer, „Toward determinism in surface damaging of dielectrics using few-cycle laser pulses,” *Applied Physics Letters* **96**, 071111 (2010).
- [8] D. Grojo, M. Gertsvolf, S. Lei, T. Barillot, D. M. Rayner, and P. B. Corkum, „Exciton-seeded multiphoton ionization in bulk SiO₂,” *Phys. Rev. B* **81**, 212301 (2010).
- [9] L. Keldysh, „Ionization in the field of a strong electromagnetic wave,” *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307–1314 (1965).
- [10] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, „Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses,” *Measurement Science and Technology* **12**, 1784 (2001).

- [11] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, „Femtosecond optical breakdown in dielectrics,” *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4076–4079 (1998).
- [12] D. Ristau, *Laser-induced damage in optical materials* (CRC Press, 2015).
- [13] M. Jupé, L. Jensen, A. Melninkaitis, V. Sirutkaitis, and D. Ristau, „Calculations and experimental demonstration of multi-photon absorption governing fs laser-induced damage in titania,” *Opt. Express* **17**, 12269–12278 (2009).
- [14] M. Merč, M., D. Ristau, J. Krüger, S. Martin, K. Starke, B. Clapp, J. C. Jasapara, W. Kautek, and W. Rudolph, „On the damage behavior of dielectric films when illuminated with multiple femtosecond laser pulses,” *Optical Engineering* **44**, 051107 (2005).
- [15] X. Wang, G. Lim, H. Zheng, F. Ng, W. Liu, and S. Chua, „Femtosecond pulse laser ablation of sapphire in ambient air,” *Applied Surface Science* **228**, 221–226 (2004).
- [16] „ISO 11254: Optics and optical instruments. lasers and laser related equipment. test methods for laser induced damage threshold of optical surfaces. part 1: 1 on 1-test, 2000, part 2: S on 1 test, 2001, part 3: Assurance of laser power handling capabilities 2006,” International Organization of Standardisation (2006).
- [17] P. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. O’Connor, and T. Glynn, „The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air,” *Applied Surface Science* **233**, 275–287 (2004).
- [18] M. Mero, J. Liu, A. Sabbah, J. C. Jasapara, K. Starke, D. Ristau, J. K. McIver, and W. G. Rudolph, „Femtosecond pulse damage and predamage behavior of dielectric thin films,” (International Society for Optics and Photonics, 2003), vol. 4932, p. 202.
- [19] A. Hertwig, S. Martin, J. Krüger, and W. Kautek, „Interaction area dependence of the ablation threshold of ion-doped glass,” *Thin Solid Films* **453–454**, 527–530 (2004).

- [20] J. Bonse, S. Baudach, W. Kautek, E. Welsch, and J. Krüger, „Femtosecond laser damage of a high reflecting mirror,” *Thin Solid Films* **408**, 297–301 (2002).
- [21] F. Di Niso, C. Gaudiuso, T. Sibillano, F. P. Mezzapesa, A. Ancona, and P. M. Lugarà, „Role of heat accumulation on the incubation effect in multi-shot laser ablation of stainless steel at high repetition rates,” *Optics Express* **22**, 12200 (2014).
- [22] S. Martin, A. Hertwig, M. Lenzner, J. Krüger, and W. Kautek, „Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses,” *Applied Physics A* **77**, 883–884 (2003).
- [23] L. G. DeShazer, B. E. Newnam, and K. M. Leung, „Role of coating defects in laser-induced damage to dielectric thin films,” *Applied Physics Letters* **23**, 607–609 (1973).
- [24] D. Ristau, M. Jupé, and K. Starke, „Laser damage thresholds of optical coatings,” *Thin Solid Films* **518**, 1607–1613 (2009).
- [25] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi, „Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **69**, S373–S376 (1999).
- [26] H. A. Atwater, „The promise of plasmonics,” *Scientific American* **296**, 56–62 (2007).
- [27] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, „Plasmonics for extreme light concentration and manipulation,” *Nature Materials* **9**, 193–204 (2010).
- [28] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111 of *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988).
- [29] A. Otto, „Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **216**, 398–410 (1968).

- [30] E. Kretschmann and H. Raether, „Notizen: Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light,” *Zeitschrift für Naturforschung A* **23**, 2135–2136 (1968).
- [31] P. Dombi, Z. Pápa, J. Vogelsang, S. V. Yalunin, M. Siviş, G. Herink, S. Schäfer, P. Groß, C. Ropers, and C. Lienau, „Strong-field nano-optics,” *Reviews of Modern Physics* **92**, 025003 (2020).
- [32] Y.-Y. Teng and E. A. Stern, „Plasma radiation from metal grating surfaces,” *Physical Review Letters* **19**, 511–514 (1967).
- [33] J. Budai, Z. Pápa, I. Márton, P. Wróbel, T. Stefaniuk, Z. Márton, P. Rácz, and P. Dombi, „Plasmon–plasmon coupling probed by ultrafast, strong-field photoemission with $<7 \text{ \AA}$ sensitivity,” *Nanoscale* **10**, 16261–16267 (2018).
- [34] P. Dombi, A. Hörl, P. Rácz, I. Márton, A. Trügler, J. R. Krenn, and U. Hohenester, „Ultrafast strong-field photoemission from plasmonic nanoparticles,” *Nano Letters* **13**, 674–678 (2013).
- [35] A. Hohenau, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, „Electron beam lithography, a helpful tool for nanooptics,” *Microelectronic Engineering* **83**, 1464–1467 (2006).
- [36] J.-C. Weeber, C. Girard, J. R. Krenn, A. Dereux, and J.-P. Goudonnet, „Near-field optical properties of localized plasmons around lithographically designed nanostructures,” *Journal of Applied Physics* **86**, 2576–2583 (1999).
- [37] J. Weeber, J. Krenn, A. Dereux, E. Bourillot, J. Goudonnet, B. Schider, F. Aussenegg, and C. Girard, „Optical near-field properties of lithographically designed metallic nanoparticles,” *MRS Proceedings* **571**, 95 (1999).
- [38] J. Krenn, R. Wolf, A. Leitner, and F. Aussenegg, „Near-field optical imaging the surface plasmon fields of lithographically designed nanostructures,” *Optics Communications* **137**, 46–50 (1997).
- [39] J. George and C. Menon, „Electrical and optical properties of electron beam evaporated into thin films,” *Surface and Coatings Technology* **132**, 45–48 (2000).

- [40] H. R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, and H. Steki, „The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ito films prepared by e-beam evaporation,” *Materials Research Bulletin* **42**, 487–496 (2007).
- [41] P. Leiderer, C. Bartels, J. König-Birk, M. Mosbacher, and J. Boneberg, „Imaging optical near-fields of nanostructures,” *Applied Physics Letters* **85**, 5370–5372 (2004).
- [42] R. K. Harrison and A. Ben-Yakar, „Role of near-field enhancement in plasmonic laser nanoablation using gold nanorods on a silicon substrate,” *Optics Express* **18**, 22556 (2010).
- [43] W. P. Putnam, R. G. Hobbs, P. D. Keathley, K. K. Berggren, and F. X. Kärtner, „Optical-field-controlled photoemission from plasmonic nanoparticles,” *Nature Physics* **13**, 335–339 (2017).
- [44] R. G. Hobbs, Y. Yang, A. Fallahi, P. D. Keathley, E. De Leo, F. X. Kärtner, W. S. Graves, and K. K. Berggren, „High-yield, ultrafast, surface plasmon-enhanced, au nanorod optical field electron emitter arrays,” *ACS Nano* **8**, 11474–11482 (2014).
- [45] G. Vampa, B. G. Ghamsari, S. Siadat Mousavi, T. J. Hammond, A. Olivieri, E. Lisicka-Skrek, A. Y. Naumov, D. M. Villeneuve, A. Staudte, P. Berini, and P. B. Corkum, „Plasmon-enhanced high-harmonic generation from silicon,” *Nature Physics* **13**, 659–662 (2017).
- [46] M. Celebrano, X. Wu, M. Baselli, S. Großmann, P. Biagioni, A. Locatelli, C. De Angelis, G. Cerullo, R. Osellame, B. Hecht, L. Duò, F. Ciccacci, and M. Finazzi, „Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation,” *Nature Nanotechnology* **10**, 412–417 (2015).
- [47] T. Hanke, G. Krauss, D. Träutlein, B. Wild, R. Bratschitsch, and A. Leitenstorfer, „Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses,” *Physical Review Letters* **103**, 257404 (2009).

- [48] S. Kim, J. Jin, Y.-J. Kim, I.-Y. Park, Y. Kim, and S.-W. Kim, „High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement,” *Nature* **453**, 757–760 (2008).
- [49] M. Sivis, M. Duwe, B. Abel, and C. Ropers, „Nanostructure-enhanced atomic line emission,” *Nature* **485**, E1–E2 (2012).
- [50] B. Metzger, M. Hentschel, and H. Giessen, „Probing the near-field of second-harmonic light around plasmonic nanoantennas,” *Nano Letters* **17**, 1931–1937 (2017).
- [51] D. K. Polyushkin, I. Márton, P. Rácz, P. Dombi, E. Hendry, and W. L. Barnes, „Mechanisms of thz generation from silver nanoparticle and nanohole arrays illuminated by 100 fs pulses of infrared light,” *Physical Review B* **89**, 125426 (2014).
- [52] T. Hanke, J. Cesar, V. Knittel, A. Trügler, U. Hohenester, A. Leitenstorfer, and R. Bratschitsch, „Tailoring spatiotemporal light confinement in single plasmonic nanoantennas,” *Nano Letters* **12**, 992–996 (2012).
- [53] M. Sivis and C. Ropers, „Generation and bistability of a waveguide nanoplasma observed by enhanced extreme-ultraviolet fluorescence,” *Physical Review Letters* **111**, 085001 (2013).
- [54] K. Iwaszczuk, M. Zalkovskij, A. C. Strikwerda, and P. U. Jepsen, „Nitrogen plasma formation through terahertz-induced ultrafast electron field emission,” *Optica* **2**, 116 (2015).
- [55] H. Kollmann, X. Piao, M. Esmann, S. F. Becker, D. Hou, C. Huynh, L.-O. Kautschor, G. Bösker, H. Vieker, A. Beyer, A. Götzhäuser, N. Park, R. Vogelgesang, M. Silies, and C. Lienau, „Toward plasmonics with nanometer precision: Nonlinear optics of helium-ion milled gold nanoantennas,” *Nano Letters* **14**, 4778–4784 (2014).
- [56] N. Kroo, G. Farkas, P. Dombi, and S. Varró, „Nonlinear processes induced by the enhanced, evanescent field of surface plasmons excited by femtosecond laser pulses,” *Optics Express* **16**, 21656 (2008).
- [57] G. S. Agarwal and S. S. Jha, „Surface-enhanced second-harmonic generation at a metallic grating,” *Physical Review B* **26**, 482–496 (1982).

- [58] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen, „Surface-enhanced second-harmonic generation,” *Physical Review Letters* **46**, 145–148 (1981).
- [59] C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard, and Y. R. Shen, „Surface-enhanced second-harmonic generation and raman scattering,” *Physical Review B* **27**, 1965–1979 (1983).
- [60] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O. J. Martin, „Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae,” *Optics Express* **20**, 12860 (2012).
- [61] M. Fleischmann, P. Hendra, and A. McQuillan, „Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode,” *Chemical Physics Letters* **26**, 163–166 (1974).
- [62] W. C. Zhang, X. L. Wu, C. X. Kan, F. M. Pan, H. T. Chen, J. Zhu, and P. K. Chu, „Surface-enhanced raman scattering from silver nanostructures with different morphologies,” *Applied Physics A* **100**, 83–88 (2010).
- [63] M. Yi, D. Zhang, P. Wang, X. Jiao, S. Blair, X. Wen, Q. Fu, Y. Lu, and H. Ming, „Plasmonic interaction between silver nano-cubes and a silver ground plane studied by surface-enhanced raman scattering,” *Plasmonics* **6**, 515–519 (2011).
- [64] R. Rodríguez-Oliveros, R. Paniagua-Domínguez, J. A. Sánchez-Gil, and D. Macías, „Plasmon spectroscopy: Theoretical and numerical calculations, and optimization techniques,” *Nanospectroscopy* **1** (2016).
- [65] V. Giannini, R. Rodríguez-Oliveros, and J. A. Sánchez-Gil, „Surface plasmon resonances of metallic nanostars/nanoflowers for surface-enhanced raman scattering,” *Plasmonics* **5**, 99–104 (2010).
- [66] S. Nie and S. R. Emory, „Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering,” *Science (New York, N.Y.)* **275**, 1102–6 (1997).
- [67] S. Tsujino, P. Beaud, E. Kirk, T. Vogel, H. Sehr, J. Gobrecht, and A. Wurlich, „Ultrafast electron emission from metallic nanotip arrays induced by near infrared femtosecond laser pulses,” *Applied Physics Letters* **92**, 193501 (2008).

- [68] R. K. Li, H. To, G. Andonian, J. Feng, A. Polyakov, C. M. Scoby, K. Thompson, W. Wan, H. A. Padmore, and P. Musumeci, „Surface-plasmon resonance-enhanced multiphoton emission of high-brightness electron beams from a nanostructured copper cathode,” *Physical Review Letters* **110**, 074801 (2013).
- [69] J. Vogelsang, J. Robin, B. J. Nagy, P. Dombi, D. Rosenkranz, M. Schiek, P. Groß, and C. Lienau, „Ultrafast electron emission from a sharp metal nanotaper driven by adiabatic nanofocusing of surface plasmons,” *Nano Letters* **15**, 4685–4691 (2015).
- [70] P. Rácz, Z. Pápa, I. Márton, J. Budai, P. Wróbel, T. Stefaniuk, C. Prietl, J. R. Krenn, and P. Dombi, „Measurement of nanoplasmonic field enhancement with ultrafast photoemission,” *Nano Letters* **17**, 1181–1186 (2017).
- [71] B. Ahn, J. Schötz, W. A. Okell, F. Süßmann, B. Förg, S. Kim, M. Kling, and D. Kim, „Optimization of a nanotip on a surface for the ultrafast probing of propagating surface plasmons,” *Optics Express* **24**, 92 (2016).
- [72] B. Ahn, J. Schötz, M. Kang, W. A. Okell, S. Mitra, B. Förg, S. Zherebtsov, F. Süßmann, C. Burger, M. Kübel, C. Liu, A. Wirth, E. Di Fabrizio, H. Yanagisawa, D. Kim, B. Kim, and M. F. Kling, „Attosecond-controlled photoemission from metal nanowire tips in the few-electron regime,” *APL Photonics* **2**, 036104 (2017).
- [73] M. I. Stockman, „Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future,” *Optics Express* **19**, 22029 (2011).
- [74] H. Liu, C. Guo, G. Vampa, J. L. Zhang, T. Sarmiento, M. Xiao, P. H. Bucksbaum, J. Vučković, S. Fan, and D. A. Reis, „Enhanced high-harmonic generation from an all-dielectric metasurface,” *Nature Physics* **14**, 1006–1010 (2018).
- [75] N. Pfullmann, C. Waltermann, M. Kovačev, V. Knittel, R. Bratschitsch, D. Akemeier, A. Hütten, A. Leitenstorfer, and U. Morgner, „Nano-antenna-assisted harmonic generation,” *Applied Physics B* **113**, 75–79 (2013).
- [76] N. Pfullmann, M. Noack, J. Cardoso de Andrade, S. Rausch, T. Nagy, C. Reinhardt, V. Knittel, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, D. Akemeier, A. Hütten, M. Kovacev, and U. Morgner, „Nano-antennae assisted emission of extreme ultraviolet radiation,” *Annalen der Physik* **526**, 119–134 (2014).

- [77] N. Pfullmann, C. Waltermann, M. Noack, S. Rausch, T. Nagy, C. Reinhardt, M. Kovačev, V. Knittel, R. Bratschitsch, D. Akemeier, A. Hütten, A. Leitensdorfer, and U. Morgner, „Bow-tie nano-antenna assisted generation of extreme ultraviolet radiation,” *New Journal of Physics* **15**, 093027 (2013).
- [78] N. Nedyalkov, H. Takada, and M. Obara, „Nanostructuring of silicon surface by femtosecond laser pulse mediated with enhanced near-field of gold nanoparticles,” *Applied Physics A* **85**, 163–168 (2006).
- [79] D. A. Zuev, S. V. Makarov, I. S. Mukhin, V. A. Milichko, S. V. Starikov, I. A. Morozov, I. I. Shishkin, A. E. Krasnok, and P. A. Belov, „Fabrication of hybrid nanostructures via nanoscale laser-induced reshaping for advanced light manipulation,” *Advanced Materials* **28**, 3087–3093 (2016).
- [80] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg, „Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles,” *Nature Physics* **2**, 44–47 (2006).
- [81] C. Boutopoulos, A. Dagallier, M. Sansone, A.-P. Blanchard-Dionne, Évelyne Lecavalier-Hurtubise, Étienne Boulais, and M. Meunier, „Photon-induced generation and spatial control of extreme pressure at the nanoscale with a gold bowtie nano-antenna platform,” *Nanoscale* **8**, 17196–17203 (2016).
- [82] R. Thomas, S. Sivaramapanicker, H. Joshi, S. Pedireddy, M. C. Stuparu, Y. Zhao, and S. C. Boon, „Optically induced structural instability in gold–silica nanostructures: A case study,” *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 11230–11236 (2016).
- [83] P. Dombi, P. Antal, J. Fekete, R. Szipőcs, and Z. Várallyay, „Chirped-pulse supercontinuum generation with a long-cavity ti:sapphire oscillator,” *Applied Physics B* **88**, 379–384 (2007).
- [84] P. Rácz, B. J. Nagy, K. Ferencz, and P. Dombi, „Intracavity herriott-cell tested for large-aperture femtosecond optics,” *Laser Physics Letters* **11**, 125805 (2014).
- [85] S. Martin, J. Krüger, A. Hertwig, A. Fiedler, and W. Kautek, „Femtosecond laser interaction with protection materials,” *Applied Surface Science* **208–209**, 333–339 (2003).

- [86] R. Szipöcs, C. Spielmann, F. Krausz, and K. Ferencz, „Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers,” *Optics Letters* **19**, 201 (1994).
- [87] R. Szipöcs and A. Kóházi-Kis, „Theory and design of chirped dielectric laser mirrors,” *Applied Physics B: Lasers and Optics* **65**, 115–135 (1997).
- [88] H. Fattahi, H. G. Barros, M. Gorjan, T. Nubbemeyer, B. Alsaif, C. Y. Teisset, M. Schultze, S. Prinz, M. Haefner, M. Ueffing, A. Alismail, L. Vámos, A. Schwarz, O. Pronin, J. Brons, X. T. Geng, G. Arisholm, M. Ciappina, V. S. Yakovlev, D.-E. Kim, A. M. Azzeer, N. Karpowicz, D. Sutter, Z. Major, T. Metzger, and F. Krausz, „Third-generation femtosecond technology,” *Optica* **1**, 45 (2014).
- [89] M. Delaigue, J. Pouysegur, S. Ricaud, C. Hönniger, and E. Mottay, „100-fs-level diode-pumped yb-doped laser amplifiers,” (International Society for Optics and Photonics, 2013), vol. 8611, p. 86110J.
- [90] S. V. Marchese, C. R. E. Baer, R. Peters, C. Kränkel, A. G. Engqvist, M. Golling, D. J. H. C. Maas, K. Petermann, T. Südmeyer, G. Huber, and U. Keller, „Efficient femtosecond high power yb:lu₂o₃ thin disk laser,” *Optics Express* **15**, 16966 (2007).
- [91] C. Jocher, T. Eidam, S. Hädrich, J. Limpert, and A. Tünnermann, „Sub 25 fs pulses from solid-core nonlinear compression stage at 250 w of average power,” *Optics Letters* **37**, 4407 (2012).
- [92] J. Jasapara, A. V. V. Nampoothiri, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, „Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films,” *Physical Review B* **63**, 045117 (2001).
- [93] J. Bonse, S. Baudach, J. Krueger, W. Kautek, K. Starke, T. Gross, D. Ristau, W. G. Rudolph, J. C. Jasapara, and E. Welsch, „Femtosecond laser damage in dielectric coatings,” (International Society for Optics and Photonics, 2001), vol. 4347, p. 24.
- [94] I. B. Angelov, M. von Pechmann, M. K. Trubetskov, F. Krausz, and V. Pervak, „Optical breakdown of multilayer thin-films induced by ultrashort pulses at mhz repetition rates.” *Optics express* **21**, 31453–61 (2013).

- [95] I. B. Angelov, M. K. Trubetskov, V. S. Yakovlev, O. Razskazovskaya, M. Gorjan, H. G. Barros, F. Krausz, and V. Pervak, „Ultrafast optical breakdown of multilayer thin-films at khz and mhz repetition rates: a direct comparison,” **9237**, 92370H (2014).
- [96] A. S. Arabanian and R. Massudi, „Study on effect of polarization and frequency chirp of incident pulse on femtosecond-laser-induced modification inside silica glass,” *Journal of the Optical Society of America B* **31**, 748 (2014).
- [97] I. B. Angelov, A. von Conta, S. A. Trushin, Z. Major, S. Karsch, F. Krausz, and V. Pervak, „Investigation of the laser-induced damage of dispersive coatings,” (*International Society for Optics and Photonics*, 2011), vol. 8190, p. 81900B.
- [98] J. R. Gulley, „Ultrafast laser-induced damage and the influence of spectral effects,” *Optical Engineering* **51**, 121805 (2012).
- [99] S. Anisimov, B. Kapeliovich, and T. Perel’Man, „Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **39**, 776–781 (1974).
- [100] B. Wang and L. Gallais, „A theoretical investigation of the laser damage threshold of metal multi-dielectric mirrors for high power ultrashort applications,” *Optics Express* **21**, 14698 (2013).
- [101] G. Baffou, C. Girard, and R. Quidant, „Mapping heat origin in plasmonic structures,” *Physical Review Letters* **104**, 136805 (2010).
- [102] P. Dombi, S. E. Irvine, P. Rácz, M. Lenner, N. Kroó, G. Farkas, A. Mitrofanov, A. Baltuška, T. Fuji, F. Krausz, and A. Y. Elezzabi, „Observation of few-cycle, strong-field phenomena in surface plasmon fields,” *Optics Express* **18**, 24206 (2010).
- [103] P. Rácz, S. E. Irvine, M. Lenner, A. Mitrofanov, A. Baltuška, A. Y. Elezzabi, and P. Dombi, „Strong-field plasmonic electron acceleration with few-cycle, phase-stabilized laser pulses,” *Applied Physics Letters* **98**, 111116 (2011).

Summary

For world-leading high-intensity laser systems, the damage threshold of various optical elements is a critical parameter. Failure due to one or more elements in a laser amplifier chain results in a significant loss not only in the performance and quality of the laser beam, but also in time and financial loss. Due to the finite intensity that can be used, amplifier systems require the expansion of the beams, which requires optical elements with a diameter up to one meter. It is a difficult and expensive task to manufacture these elements in the right quality, which is a significant cost when designing such a large laser system. For all these reasons, it is important to know the damage threshold of the optical elements used and it becomes essential to perform systematic femtosecond damage threshold measurements, which contributes to the design of more intensity-resistant mirrors and other optical elements.

In parallel, we encounter an unexpected problem when the carefully prepared nanostructured samples used in our laser-matter interaction experiments do not withstand the intensity load imposed on them. A large percentage of today's experiments to study light-matter interactions use an extremely fragile sample made by nanofabrication process, the production of which requires not only time and financial expenditure, but also serious expertise. For this reason, it is particularly important to know the upper limits on the used samples, not to destroy them prematurely during experiments. These issues have proven to be particularly important in the use of nanoplasmonic samples, where the resulting nearfield can be as much as one hundred times the electric field of the illuminating laser pulse, and thus optical damage can very easily begin.

Damage Threshold of Laser Mirrors

In the case of large (>3 eV) band gap materials and in the range of picosecond pulse lengths physical damage occurs in the form of atomic layer ablation, conventional melting, boiling, color changes, and lattice defects [1]. In the femtosecond range, Coulomb repulsion occurs due to various ionization processes, as well as plasma formation and thermoelastic fracture [2].

An event can be called optical damage if an irreversible change occurs. In practice, this means that a visible change occurs that can be detected with modern, high-resolution imaging system or with another appropriate method on the surface of the material [1]. The damage threshold is the maximum power density that does

not yet cause damage on the surface. The ablation parameter is a quantitatively measurable parameter of the damaged surface, such as the depth or diameter of the ablated crater. The ablation threshold is the maximum power density that does not yet cause ablation [1]. Below the damage threshold, a so-called incubation is observed, which is still reversible and not followed by ablation [3].

In recent years, significant progress has been made in the development of high power femtosecond lasers with a repetition rate in the MHz range. Among others, passive mode-locked ytterbium thin-disk lasers with relatively high pulse energy have emerged [88–90], and femtosecond optical fiber amplifier systems [91]. Until the publication of my own results, little reliable data was available on the damage threshold measured at repetition rates in the MHz range. The damage threshold of a high-reflection mirror at 100 MHz was measured with a very strongly focused beam [92], and a so-called round-robin measurement is available, but there were differences in many important parameters between measurements at many different locations [93]. Angelov et al. performed comparative experiments with picosecond pulses at kHz and MHz repetition frequencies, but with an unknown number of pulses. They showed a difference of about a factor of two as a function of the band gap of the samples [94,95]. However, due to the unknown number of pulses, the measurement cannot be considered as an accurate comparison of the damage thresholds caused by two repetition rates differing by orders of magnitude, because below a certain number of pulses the damage threshold has still a high dependency on the repetition rates. [14,25].

In line with the above considerations, it became very important to perform measurements that meet the following three conditions: (i) they examine a femtosecond damage threshold, (ii) they use pulse trains arriving at repetition rates of kHz and MHz, and (iii) all other relevant pulse- and beam parameters are kept the same in a controlled manner for both the MHz and kHz repetition rates.

Based on the above considerations, I present in the thesis the results I obtained in the examination of the damage threshold of laser mirrors, first giving an exact comparison to the damage threshold measured at kHz and MHz repetition rates using a method developed by me, possessing several advantages. I performed these with a new measurement procedure I developed, which is also presented in the thesis.

Damage Threshold of Plasmonic Nanostructures

Metal nanoparticles play a significant role in many ultrafast plasmonic processes. The high laser intensity provided by femtosecond lasers is typically required to generate nonlinear effects. With a properly designed nanosystem high field enhancement can be achieved by excitation of surface plasmons. For this purpose, both localized and propagating surface plasmons are suitable [26,27]. Surface plasmons (to name them accurately surface plasmon polaritons - SPP, and localized surface plasmons - LSP), are excitons on metal-dielectric or metal-vacuum boundaries which are caused by periodic charge rearrangement and charge density oscillations excited by an external excitation field. This can occur when the external field is an electromagnetic wave to which the charge density oscillations in the nanosystem couple [28].

For many applications, the extremely large local electric field generated by the field enhancement and femtosecond pulses even at low illuminance can cause rapid degradation of the nanoparticles. Therefore, in order to amplify plasmonic nonlinear effects as much as possible (e.g., maximizing the harmonic signal, photoelectron current, etc...), it is necessary to understand the laser-induced damage mechanisms of nanoparticles. It is necessary to know, for example, the damage threshold of nanoparticles produced by lithography. Measurements performed while taking into account the damage threshold increase the lifetime of the samples and maintain their stability during the experiments.

Contrary to typical damage threshold measurements on mirrors [T1-T4], real-time observation of plasmonic damage is hampered by the fact that nanostructures are too small for direct observation by optical methods (such as optical microscopy) and in addition many applications require a vacuum environment which makes it even more difficult to monitor the status of samples in real time. Despite the importance of the problem of plasmonic damage, there are only a few systematic studies on the damage of nanoparticles. So far, femtosecond laser-induced damage has been observed at high harmonic generation, after which the edges of the used nanorods become smoother and blunter [45] or the nanoparticles were destroyed by deformation and detachment [74] or simply melted [76,77].

Based on the number of nanoparticles displaced from the substrate, the damage of plasmonic nanorods [42] was also quantitatively analyzed, where a damage threshold of $1.2 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ was determined. In addition, others have created nanoholes at power well above the damage threshold [78]. Laser-induced deformation of nanop-

articles does not help to understand the damage thresholds, as these experiments take place at laser intensities where nanoparticles are sure to undergo significant deformation [79–82].

Based on all of this, I aimed to determine the maximum focused laser intensity at which nanoparticles produced by electron beam lithography can still be safely used for nonlinear applications. In the scope of this work, I also experienced other interesting phenomena, which I also thoroughly examined.

Results

New method for measuring the damage threshold of laser mirrors

I developed a new measurement method to measure laser induced damage threshold (LIDT). Compared to known and frequently used methods (ISO 1-on-1, ISO S-on-1, and R-on-1), this method requires a significantly smaller sample area and can be performed significantly faster. I have shown that the new method results in lower femtosecond damage thresholds compared to measurements similar to the ISO standard. However, since the measurement procedure exposes the mirror to a load similar to the real exposure, the value I have determined can be used more realistically and safely in sizing modern femtosecond laser systems. Another advantage of the measurement method is that it can be used for very strongly focused beams with a Rayleigh lengths of few μm -s.

This result is presented in the following journal articles where I am the first author: T1,T2. This result is supported by further publications: T3,T4.

Femtosecond damage threshold at a MHz repetition rate

I have experimentally demonstrated that laser pulses arriving at a repetition rate of the order of MHz significantly reduce the value of LIDT compared to those arriving at a repetition rate of the order of kHz. I realized that at repetition rate of MHz complete thermal relaxation does not occur in the focalspot, so thermal effects contribute significantly to femtosecond damage at this repetition frequency. All this leads to a decrease in the damage threshold. I compared the experimental results with numerically modeled results and those showed high agreement.

This result is presented in the following journal article where I am the first author: T1.

Measurement of the damage threshold of plasmonic nanoparticles

I also extended my research on mirrors to nanooptic systems. I experimentally defined the damage threshold of plasmonic nanoparticles prepared by electron beam lithography. I validated the damage with an electron microscope and defined the damage threshold of such special samples, which play an important role in nonlinear optics, by evaluating the microscopic images and using an extrapolation method. From the position that the result is significantly lower than the damage threshold of either the metal or the substrate material, I have shown that the damage is induced by the optical nearfield.

This result is presented in the following journal article where I am the first author: T5.

Intensity dependent nearfield induced damage and nearfield mapping

I investigated in detail the morphological changes of plasmonic nanoparticles written on the surface in the intensity range critical for the damage processes. In doing so, I observed as a new phenomenon the nearfield induced partial separation of nanoparticles from the surface, as well as the local inversion and stochastic removal of the particles. I have shown, using higher intensities, that there is an intensity at which nanoablation on the substrate underneath the nanoparticle can be performed such that the ablated pattern accurately maps the nearfield distribution.

This result is presented in the following journal article where I am the first author: T5.