

DEPÓSITO DE MATERIALES CON PULSOS LÁSER

Edgar Alfonso O.

Departamento de Física
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

Resumen

En el presente trabajo se describirá el funcionamiento del equipo experimental utilizado en el depósito de materiales en forma de lámina delgada, usados en diferentes aplicaciones tecnológicas, empleando como fuente térmica radiación láser, en lo que se conoce como PLD (Pulsed Laser Deposition). Además, se discutirán los procesos físicos más relevantes que tienen lugar en la técnica de depósito PLD.

Abstract

In this work, the operation of the experimental equipment for the deposition of materials in the form of thin films, that uses a laser as thermal source, known as PLD (Pulsed Laser Deposition), is described. These thin films are used in different technological applications. Also, the main physical processes that takes place in the deposit technique PLD will be discussed.

1. Introducción

Conceptual y experimentalmente, el depósito de materiales con pulsos láser (PLD) es muy simple. Un láser de alta potencia es usado como fuente de energía para evaporar materiales, a fin de

lograr el depósito de éstos en forma de películas delgadas en sustratos escogidos de acuerdo a la aplicación que se quiera lograr (guía de ondas, amplificadores ópticos y diodos láser, entre otras). Para evaporar el material que se desea integrar sobre el sustrato el haz láser se dirige y focaliza sobre éste mediante un conjunto de componentes ópticos (espejos y lentes). El crecimiento de la película puede lograrse en un medio reactivo con cualquier tipo de gas, con o sin excitación del plasma que se forma como producto de la interacción láser-materia. También puede operarse simultáneamente con otro tipo de fuente en una aproximación híbrida. En contraste con la simplicidad del sistema operativo de la técnica, la interacción del láser con la materia es un fenómeno físico muy complejo. La descripción teórica es multidisciplinaria y combina procesos en equilibrio y fuera del equilibrio termodinámico. El mecanismo que conduce a la ablación del material depende de las características del láser, de la óptica y de la topología y de las propiedades termodinámicas del material que se pretenda evaporar.

El plasma que se forma se expande rápidamente en el vacío, perpendicularmente a la superficie del blanco, para formar un flujo de partículas que se describe a través de métodos hidrodinámicos. Este atributo del proceso tiene ventajas y desventajas. Las ventajas son flexibilidad, evaporación energética y evaporación congruente, es decir, películas con la misma estequiometría del material evaporado. Las desventajas son la presencia de partículas de tamaño micrométrico que afectan la calidad de la lámina para aplicaciones ópticas, debido a que estas partículas son centros dispersores de luz, lo que produce pérdidas en una posible aplicación de guía de ondas. Otra desventaja está en las pequeñas áreas cubiertas, del orden del centímetro cuadrado. Esto es debido a que la trayectoria libre media de las colisiones de las partículas del material dentro del plasma están distribuidas dentro de un ángulo sólido confinado espacialmente a una región muy estrecha.

2. Equipo Experimental

La figura 1 muestra un diagrama esquemático del montaje experimental, que básicamente está formado por el láser como fuente de energía y por un sistema de vacío. A continuación se describirán los aspectos más relevantes de estos equipos.

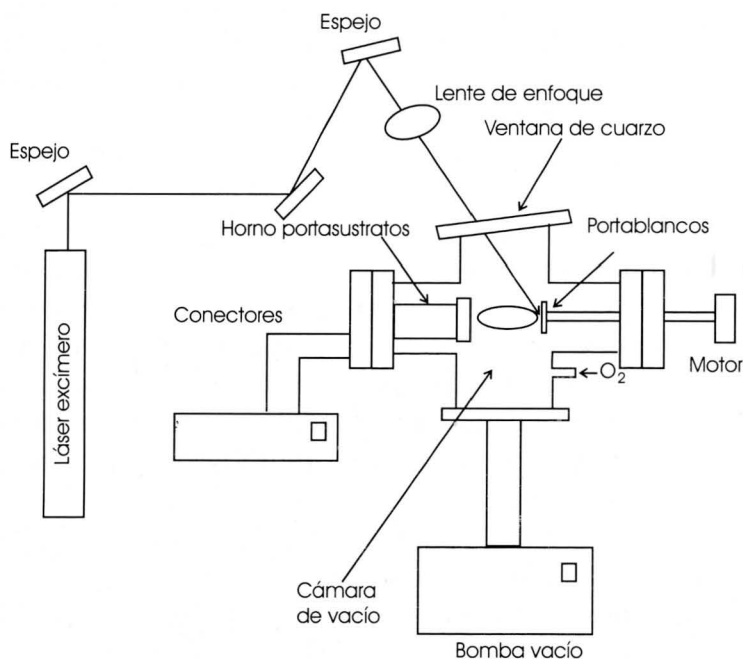


Figura 1. Esquema general del equipo utilizado en la técnica de ablación láser.

1. Láser Pulsado. Dependiendo del tipo de material que se requiera depositar se elegirá la longitud de onda de emisión del láser a utilizar. Por ejemplo, la mayoría de los óxidos con interés electro-óptico son materiales que tienen un coeficiente de absorción óptico alto entre los 200–500 nm, por lo que se usan láseres exímeros, como fuentes de energía, por ejemplo KrF, que es un láser pulsado que emite en 248 nm, y el de Nd:YAG, láser de estado sólido que, doblado en frecuencia, emite en los 514 nm. Con estos láseres se pueden tener energías nominales del orden de los 300 mJ/pulso,

con frecuencias de disparo de 1 a 50 Hz, y dependiendo de la lente utilizada en la focalización de la radiación láser sobre el material se logran densidades de energía del orden de julios por centímetro cuadrado, con lo cual se logran velocidades de evaporación del orden de hasta $1 \text{ \AA}/\text{disparo}$ del láser para evaporar diferentes materiales [1, 2, 3].

Un aspecto importante de considerar en el depósito de materiales con láser es la característica del haz láser que impacta al blanco, ya que si su distribución espacial de energía no es homogénea se producirá una evaporación preferente en algunas zonas, y la probabilidad de tener láminas con baja calidad, en lo que se refiere a la homogeneidad, aumenta.

2. Sistema de vacío. Las cámaras de vacío diseñadas pensando en ser usadas en esta técnica deben contar como mínimo con los siguientes elementos: **a.** ventana de entrada del láser; **b.** bomba de vacío; **c.** sistema de calentamiento del portasustratos; **d.** portablanco (donde está el material a evaporar); **e.** sistema de inyección de gases, y **f.** un sistema de rotación del portablanco. En casos donde se quieran hacer estudios in-situ de composición del plasma, espesor de la lámina y/o luminiscencia del plasma se deberá pensar en un diseño más versátil.

Las presiones de trabajo en las que se realizan los depósitos de material dependen fundamentalmente del tipo de material que se quiera ablacionar. Así por ejemplo, en el caso de los óxidos arriba mencionados los valores de presión última de trabajo están en el orden de 10^{-1} mbar .

El sistema de rotación del material resulta útil en esta técnica a fin de que la radiación láser esté cambiando el punto de interacción con el material y de esta manera evitar una posible recrystalización, que como se verá más adelante, puede afectar el estado final de la película.

3. Mecanismos Físicos de la Ablación con Láser

Cuando la radiación láser es absorbida por la superficie de un sólido la energía electromagnética primero se convierte en excitación electrónica y de ahí en térmica, y aún en energía mecánica. Esto produce la erosión de la superficie y posteriormente la eyección del material, formando una fase gaseosa que interactúa con el pulso incidente. Los elementos evaporados forman un plasma consistente de una mezcla de especies energéticas que incluyen iones, átomos, moléculas, y partículas de tamaño nano y micrométrico [1]. Debido a que los pulsos del láser son de aproximadamente 20 ns y que la evaporación tiene lugar en tiempos del orden de los picosegundos [4] el material evaporado absorbe parte de la luz ultravioleta incidente y forma un plasma con gran reactividad. Los componentes del material dejan la superficie a través de un flujo hidrodinámico en el que hay múltiples colisiones. El plasma se expande, sus componentes reaccionan entre sí y con el gas residual hasta llegar al sustrato donde crece la lámina. Todos los procesos involucrados en esta reacción tienen un alto grado de complejidad; por lo tanto, en este trabajo sólo se resumen algunos aspectos básicos de la interacción radiación láser-materia.

3.1. Interacción del haz láser con el blanco

La interacción del láser con la materia puede esquematizarse mediante el ciclo térmico que aparece en la figura 2. En la figura se presentan los pasos que sigue el proceso de evaporación del material una vez que el láser incide sobre él. Aunque este ciclo depende de varios factores como: la densidad de energía en el pulso, la longitud de onda, el coeficiente de absorción óptica del material y de las propiedades termodinámicas del material, el ciclo describe bastante bien la fenomenología del proceso. La manera como afectan los mencionados factores al ciclo térmico se resumen en:

- La temperatura máxima que se alcanza en el sólido y la profundidad a que llega a fundirse son funciones de la densidad de energía del láser.

- El pulso térmico penetra más en los sólidos con bajo coeficiente de absorción y alta conductividad térmica.
- Pulsos láser cortos producen mayores velocidades de fundido y recristalización.

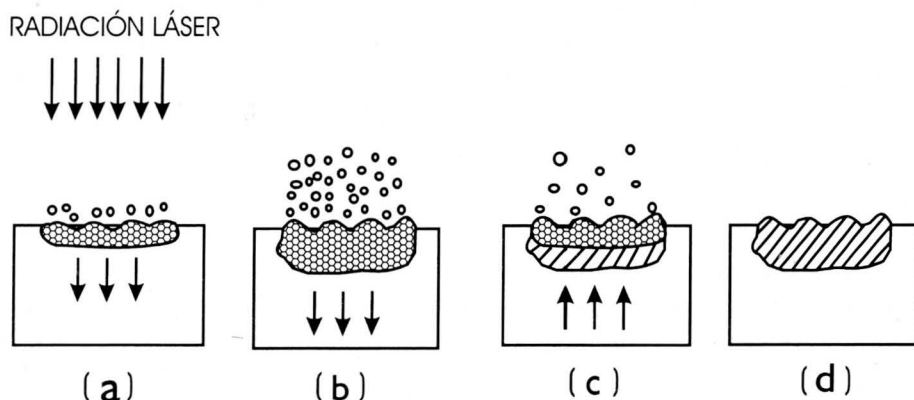


Figura 2. Esquema del ciclo térmico inducido por el pulso láser en un sólido: **a.** el pulso es absorbido y empieza el fundido y la vaporización del material. El área oscura indica el material fundido y las flechas el movimiento de la intercara (sólido-líquido); **b.** el frente de fusión se propaga en el sólido, acompañado de vaporización; **c.** el frente de fusión retrocede (la zona a rayas indica el material resolidificado); **d.** se completa la solidificación y ondas superficiales de congelación alteran la superficie.

Lo fundamentalmente importante de este planteamiento es que la superficie del blanco es modificada física y químicamente por los pulsos del láser. Aparecen cambios morfológicos en forma de estructuras periódicas; ondulaciones y formación de conos. La modificación química se aprecia en la parte superficial del blanco, donde, tras la resolidificación, puede aparecer una composición diferente a la inicial. Esto último produce uno de los mayores inconvenientes que se presentan en la ablación láser, ya que aparecen conos de material recristalizado de diferente composición química. Esto sucede

principalmente cuando los blancos permanecen estacionarios durante el depósito. Estos conos se forman en las partes más erosionadas del blanco y van creciendo con la acumulación de pulsos láser en el blanco y apuntan en la dirección de incidencia del haz. La presencia de conos no sólo modifica la estequiometría de la superficie, sino que, al partirse, se depositan sobre el sustrato y son los causantes de las inhomogeneidades de las láminas; además, influyen para que disminuyan los ritmos de depósito [5]. Para contrarrestar estos efectos se hace necesario cambiar constantemente el punto de contacto entre la superficie del blanco y el haz láser; por lo general esto se consigue rotando el blanco. Una amplia revisión sobre este tema esta consignada en [1, 6, 7].

Utilizando bajas densidades de energía del láser, los blancos emiten pequeñas cantidades de partículas ionizadas y neutras que son detectadas con las técnicas más sensibles, como la de Demtröder y Jantz [8] usada para PLD. En general, la cantidad de estas partículas no es lineal con la densidad de energía del láser. Repetidas irradiaciones del láser sobre la superficie del blanco, con estas densidades de energía, no producen ningún cambio en la morfología de la superficie del blanco. Este rango de densidades de energías se conocen como régimen de bajo umbral. Una gran variedad de procesos de desorción han sido propuestos para tener en cuenta los procesos de fotodesorción en este régimen [9].

Para el crecimiento de láminas se requiere un ritmo razonable de crecimiento de aproximadamente $1 \text{ \AA}/\text{disparo}$ del láser. En algunos materiales, el ritmo significativo de desprendimiento de material del blanco empieza a altas temperaturas, lo que implica tener que emplear una alta densidad de energía láser. Este hecho puede ser utilizado para definir el umbral de la ablación láser, es decir, la densidad de energía en J cm^{-2} que es necesaria para remover material del blanco.

Al aumentar la energía del láser se producen dos efectos: el material es arrancado del blanco a un ritmo alto y se produce la presencia de un plasma luminoso. Estos efectos son debidos a la evaporación y a la subsiguiente absorción de parte del pulso láser por el vapor [1]. El umbral de ablación está relacionado con el incremento

exponencial de la presión de vapor saturado en la superficie, P_s , con la temperatura, mediante la expresión de Clausius–Clapeyron

$$P_s = P_0 \exp \left(\frac{LM}{\rho RT_b} \frac{T - T_b}{T} \right), \quad (1)$$

donde P_0 y T_b son la presión ambiente y temperatura de ebullición a esa presión, ρ , L y M , son la densidad, el calor específico de sublimación y el peso molecular del blanco, respectivamente, y R es la constante universal de los gases.

Para las densidades de energías utilizadas ($5\text{--}10 \text{ J cm}^{-2}$) los ritmos de calentamiento de los blancos son tan rápidos (10^{11} K s^{-1}) que no pueden ser compensados por la difusión térmica ni por otros mecanismos de pérdida de energía y por lo tanto se produce la evaporación.

3.2. Dinámica del Plasma

El gas inicialmente formado consiste en una mezcla de especies atómicas e iónicas. Para un gas en equilibrio termodinámico local la proporción entre la densidad de iones, n_i (en cm^{-3}), y de especies neutras, n_n (en cm^{-3}), se expresa mediante la ecuación de Saha:

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{n_n} &= \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h^3} \exp \left(-\frac{U_i}{k_B T} \right) \\ &\approx 2.4 \times 10^{15} T^{3/2} \exp \left(-\frac{U_i}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

donde T es la temperatura absoluta, k_B es la constante de Boltzmann y U_i es el potencial de ionización en eV ($1\text{--}10 \text{ eV}$), h es la constante de Planck y m es la masa del electrón. El factor exponencial mantiene la fracción ionizada $n_i/(n_n + n_i)$ en un valor pequeño y sólo empieza a ser importante cuando U_i es aproximadamente igual a $k_B T$; entonces el vapor se ioniza formando un plasma.

Las temperaturas medidas por emisión espectroscópica durante la expansión inicial son de aproximadamente 10^4 K ($\approx 1 \text{ eV}$), por

encima de los puntos de ebullición de la mayoría de los materiales (< 3000 K). El coeficiente de absorción para este proceso es:

$$\begin{aligned}\alpha(\text{cm}^{-1}) &= \frac{8\pi e^6 Z^3 n_i^2}{3hc(6\pi m^3 k_B T)^{1/2} \nu^3} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] \\ &\approx 3.7 \times 10^8 \frac{Z^3 n_i^2}{T^{1/2} \nu^3} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right],\end{aligned}\quad (3)$$

donde Z es el número atómico del ion que absorbe, n_i es la densidad de iones presentes en el plasma, y $h\nu$ es la energía de la luz láser, e es la carga del electrón y c es la velocidad de la luz. Esta ecuación predice un mayor coeficiente de absorción para mayores longitudes de onda del láser; sin embargo, se requieren densidades de $n_i \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para obtener una absorción significativa [1].

La expansión del plasma se ha estudiado a través de diversos modelos teóricos de hidrodinámica [10] y dinámica de fluidos con gradientes lineales de presión. Sin embargo, colisiones entre los haces de partículas resultan en interesantes efectos hidrodinámicos tales como formaciones de capas Knudsen, redepósito de material en el blanco y choques de frentes de onda. La distribución angular de las distintas partículas es diferente, lo que puede conducir a variaciones en la estequiometría de la lámina.

Los electrones son mucho más móviles que los iones y las especies neutras, pero no llegan a escaparse del plasma debido al fuerte campo electromagnético producido por el movimiento de la carga espacial. Este es el principio del modelo de la aceleración de carga espacial para los iones en el plasma: la atracción coulombiana de iones por electrones que están casi por fuera de la vecindad del plasma produce un campo de carga espacial que tiende a acelerar los iones de acuerdo a su carga Ze [8].

Según este modelo, los iones múltiplemente cargados viajan más rápido que los átomos ionizados una sola vez. Los electrones responden rápidamente a potenciales externos e internos apantallando a la mayoría del plasma de campos eléctricos externos aplicados. La Longitud de Debye, λ_D , es la medida de esta distancia de apantallamiento y está dada por [11]

$$\lambda_D(\text{cm}) = \left(\frac{k_B T_e}{4\pi n_e e^2} \right) \approx 6.9 \left(\frac{T_e}{n_e} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

donde T_e es la temperatura absoluta de los electrones y n_e es la densidad de electrones en cm^{-3} . Incluso después de la expansión del plasma, esta distancia es importante para el estudio del plasma y tiene que tomarse en cuenta si este se quiere comprimir o hacer más denso con campos eléctricos externos, ya que estos sólo penetrarán hasta la longitud de Debye.

Debido a la rápida expansión del plasma, las técnicas de estudio deben funcionar en escalas de los nanosegundos. Las técnicas más utilizadas en el diagnóstico del plasma son: espectroscopia de masas, sonda de iones, espectroscopia óptica, fluorescencia inducida por láser y fotografía e imagen [1].

3.2.1 Distribución angular

Una característica específica de la ablación con láser es que la dirección de expansión del plasma siempre es perpendicular a la superficie del blanco, independientemente del ángulo de incidencia del haz láser [12]. Esto se debe a que la superficie del blanco que se calienta (teóricamente plana e isotrópica) “no guarda memoria” del momento de los fotones absorbidos.

La distribución angular del plasma, medida con respecto al haz luminoso del láser, está determinada por las colisiones entre las partículas que lo componen y parámetros tales como la topografía del material, la distancia al material, las dimensiones del haz láser, su focalización, la densidad de energía, la longitud de onda y la duración del pulso láser, así como la presión de la atmósfera gaseosa en la que se haga el depósito. De los estudios que se han realizado sobre el plasma se ha encontrado una relación de la forma $\cos^n \theta$, con valores de n entre 8 a 14. Esta ley ha sido deducida a través de la distribución de velocidades de Boltzmann con una componente de flujo positiva y suponiendo una expansión adiabática del plasma [14]. La presencia de dos componentes, una muy direccionada superpuesta a otra más ancha, se atribuye a la coexistencia de dos

mecanismos: una componente ablativa de desorción muy rápida (la componente direccionada) y otra componente evaporativa [15]. Sin embargo, se ha sugerido que las partículas presentes en el plasma son las que provocan el ensanchamiento de su distribución angular [16].

3.2.2 Influencia de la Atmósfera de Gas

Con el fin de conservar las propiedades ópticas de los óxidos, éstos se depositan en una atmósfera de oxígeno. El gas dispersa, atenúa y termaliza el plasma, cambiando parámetros importantes del crecimiento de las láminas, entre los que se destacan la distribución espacial, el ritmo de depósito y la energía cinética de las partículas que se depositan. Además, facilita la formación de moléculas y agregados en el plasma que pueden contribuir a la incorporación del gas en la lámina.

El aumento de la presión de gas tiene los siguientes efectos en el depósito de la lámina:

- El plasma se propaga con una menor velocidad que en el vacío, lo que implica un fenómeno de confinamiento, que produce un aumento en la fluorescencia de las partículas del plasma debido a las colisiones que tienen lugar en el frente de expansión y las colisiones al interior del propio plasma.
- Las partículas del plasma reaccionan con el gas; en el caso del oxígeno, se presentará la oxidación-reducción de las partículas.

4. Conclusiones

Si bien existen otras técnicas que han sido empleadas con éxito en la producción de materiales en forma de lámina delgada (como por ejemplo pulverización catódica de radiofrecuencia, epitaxial en fase líquida, depósito químico en fase vapor, entre las más destacadas), la ablación de materiales con pulsos láser ha empezado a constituirse en una técnica altamente competitiva en la producción

de láminas delgadas de materiales usados en aplicaciones tecnológicas, debido a la gran reproducibilidad en la lámina delgada de las propiedades físicas que presenta el material en bloque, que difícilmente se obtienen con las técnicas antes mencionadas. Por lo tanto, la mayoría de laboratorios de investigación dedicados a lograr disminuir las dimensiones de los sistemas de transmisión y recepción de señales de información cuentan, hoy en día, con equipos de ablación con pulsos láser, lo que les han permitido obtener dispositivos opto-electrónicos, principalmente guía de ondas, en forma de lámina delgada [17].

5. Referencias

1. D. B. Chrisey y G. K. Hubler "Pulsed Laser Deposition Thin Films". John Wiley & Sons. Inc. New York 1994.
2. J. J. Ewing, C. A. Brau, " High Efficiency UV Lasers" in Tunable Laser and Applications (A. Mooradian, T. Jaeger, P. Stokseth, eds) Springer, Berlin, 1976.
3. J. J. Ewing. Optics Today. John . Howard, Editor, New York, 1986. S.
4. Preuss, Mspth, Y. Zhang y M. Stuke. Appl. Phys. Lett. 62(23), 3049, 1993.
5. Kelly. R, y J. E. Rothenberg, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res B7/8, 755, 1985.
6. Dyer, P. J, S. D. Jenkins, y J. Sidhu, Appl. Phys. Lett. 49(8), 453, 1986.
7. Taylor, R. S, K. E. Leopold, D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos, y R. S. Irwin. J. Appl. Phys. 64(5), 2815, 1988.
8. W. Demtröder y W. Jantz. Plasma Phys. 12, 691, 1970.
9. Chuang, T. J. J. Vac. Sci. Technol. B3, 1408, 1985.

10. R. C. Mancini y C. F. Hooper Jr. J Phys. D: appl. Phys. 21, 1099–1111, 1988.
11. R. K. Singh, O.W. Holland y J. Narayan. J. Appl. Phys, 68, 233, 1990.
12. Chen, F. F. " Plasma Diagnostic Techniques, (Richard H. Hunddlestone y Stanley L. Leonard eds.). Academic Press. London, Ch 4, 1965.
13. S. Y. Anisimov, D. Buerle y B. S: Luk'yanchuck. Phys. Rev. B 48(16), 12076, 1993.
14. T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam y J.B Watchman. Appl. Phys. Lett. 52, 1193, 1988.
15. R. Kelly. J. Chem. Phys. 92, 5047, 1990.
16. K. L. Saenger. J. Appl. Phys 70, 5629, 1991.
17. J.E. Alfonso, M. J.Martín, J. Mendiola, A. Ruiz y C. Zaldo. Journal of Appl. Phy. 79(11).