

Obtención de capas delgadas por ablación láser

L. PONCE*, M. FERNÁNDEZ-GUASTI,
E. JIMÉNEZ* Y E. HARO-PONIATOWSKI

*Laboratorio de Optica Cuántica, Departamento de Física
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*

Apartado postal 55-534, 09340 México, D.F., México

Recibido el 23 de noviembre de 1993; aceptado el 20 de abril de 1994

RESUMEN. Se reporta la implementación de la técnica de ablación láser para efectuar el depósito de capas delgadas. Se revisa el estado actual de este método, los principios físicos responsables del proceso y algunos de los mecanismos propuestos para explicar los fenómenos observados. Se describe el dispositivo experimental en el régimen de altas energías y tiempos cortos. Asimismo, se muestra el sistema espectroscópico utilizado para caracterizar el plasma inducido por el láser.

ABSTRACT. We report the implementation of the laser ablation technique used for thin film growth. Some of the physical mechanisms responsible for the process are studied as well as the present state of this field. The experimental setup in the high energy pulsed regime is described together with the spectroscopic system used to characterize the laser induced plasma.

PACS: 81.15.Fg

1. INTRODUCCIÓN

A mediados de los años sesenta se reportó por primera vez el depósito de capas delgadas por la técnica de ablación láser [1]. Aunque durante los años siguientes se realizaron varios trabajos en la obtención de capas delgadas utilizando un láser como evaporador, no es sino hasta entrada la década de los ochenta en que se produce un resurgimiento de la técnica con el crecimiento de capas semiconductoras, siendo la obtención de superconductores de alta temperatura crítica la que le dio un impulso definitivo. De esta forma, el método se ha convertido en los últimos 5 años en una alternativa para la obtención de capas delgadas, resultando en determinados aspectos ventajosos respecto a otros procesos como *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), *Molecular Organic Chemical Vapour Deposition* (MOCVD) y *Sputtering* [2]. En la actualidad existe una amplia gama de materiales evaporados por esta técnica, incluyendo compuestos de alto punto de fusión. Dichos materiales comprenden, entre otros, semiconductores [3], dieléctricos [4] y superconductores de alta temperatura crítica [5].

Las principales ventajas de este método son: i) la posibilidad de evaporar compuestos de elevada complejidad conservando la estequiometría, ii) la capacidad de controlar el espesor de la capa con buena precisión, lo que ha permitido trabajar en sistemas de baja dimensionalidad donde se requieren espesores de unas cuantas monocapas [6]; iii) la

*IMRE, Universidad de la Habana, Vedado 10400, La Habana, Cuba.

limpieza del proceso debida, por un lado, a que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de evaporación y, por otro, al bajo nivel de incorporación de impurezas debido a la corta duración del proceso, típicamente del orden de unos cuantos microsegundos. Las desventajas más relevantes son el salpicado (*splashing*), que consiste en el depósito de gotas sobre la película y la dificultad de obtener capas homogéneas en áreas grandes.

El sistema consiste en un láser como fuente de excitación y una cámara de vacío donde se realiza la evaporación. Se utilizan distintos tipos de láseres en operación continua o pulsada y con frecuencias desde el infrarrojo hasta el cercano ultravioleta. Los sistemas pulsados han sido favorecidos debido a la conservación estequiométrica y mayor limpieza [2]. Frecuencias más altas favorecen la evaporación y reducen el salpicado. Por estas razones, los láseres más utilizados actualmente son los de excímero y los de Nd:YAG, con densidades de energía por pulso entre 10^6 y 10^{10} W cm⁻² y pulsos de nanosegundos de duración. La cámara de evaporación se trabaja con presiones desde vacío mecánico de 10^{-3} torr hasta ultra alto vacío 10^{-9} torr. En algunos casos, el proceso se efectúa en atmósferas enriquecidas. El blanco y el sustrato situados en el interior de la cámara están separados por varios centímetros. El blanco comunmente se coloca en rotación para eliminar la formación de un cráter. El sustrato frecuentemente se calienta para mejorar ciertos parámetros como la adherencia y el crecimiento epitaxial [7].

En el presente trabajo se reporta la implementación de un sistema de ablación donde se utiliza un láser de Nd:YAG pulsado, una cámara de vacío de fabricación propia acoplada a una bomba difusora y un sistema de detección óptica para la caracterización del plasma. Con este sistema se han crecido capas de selenio amorfo y grafito. Estas muestras se han caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas, así como por rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados serán publicados próximamente.

2. EL PROCESO DE ABLACIÓN

La interacción de la radiación con el blanco provoca inicialmente la fusión del material y la creación de un plasma en un régimen fuera de equilibrio. Posteriormente, la radiación puede ser absorbida por el sólido y por el plasma [8]. La penetración de la radiación en el sólido depende de las propiedades ópticas y termodinámicas del material. En determinados casos se produce un sobrecalentamiento en una zona situada por debajo de la superficie, originándose una microexplosión, que es la causa predominante de la salpicadura [9]. Este efecto es relevante cuando la penetración de la radiación es mayor que la longitud de propagación del calor en el lapso que dura el pulso y disminuye para frecuencias más elevadas donde la absorción es mayor.

La radiación absorbida por el plasma provoca el aumento de su temperatura y consecuentemente favorece una expansión súbita. La recombinación del plasma con el sólido produce una evaporación secundaria del material. Podemos considerar para un tiempo dado tres regiones del plasma [10] mostradas en la Fig. 1. La primera zona consiste en un plasma de elevada densidad que absorbe fuertemente la radiación. La evolución posterior del plasma, cuya duración es típicamente de varios microsegundos, sucede generalmente en tiempos mayores al del pulso láser. En la segunda zona predomina un plasma recombinante de elevada luminosidad, rico en iones positivos. Y finalmente, la última zona posee una

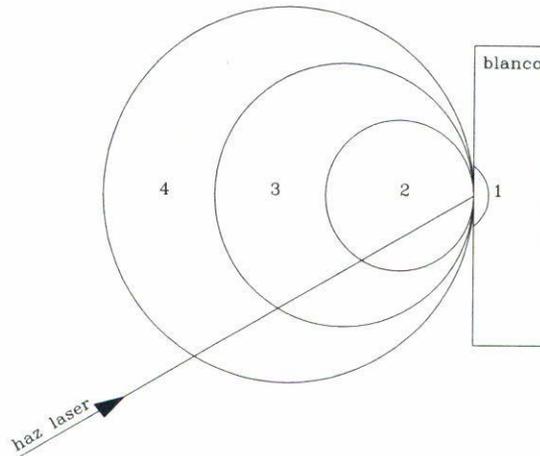


FIGURA 1. Esquema de la estructura del plasma inducido por láser. 1: material fundido. 2, 3, 4: diversas zonas del plasma.

alta densidad de electrones, pues son los que se desplazan a mayor velocidad debido a su masa más pequeña.

Existen diversos modelos teóricos que describen distintos aspectos de la interacción entre la radiación y la materia en estos regímenes altamente no lineales [11]. Las controversias entre las diversas propuestas ponen de manifiesto la complejidad del problema [12].

El crecimiento de la capa sobre el sustrato no difiere en sus aspectos básicos con respecto a otras técnicas. Sin embargo, en la ablación láser las especies evaporadas pueden tener una diversidad que no se alcanza en otros casos. Así, dependiendo de la potencia, de la frecuencia del haz incidente y del tipo de material, pueden aparecer en el plasma originado, agregados de átomos (*clusters*), iones, electrones, especies neutras, micropartículas, fotones ultravioletas e incluso rayos X blandos [2].

El papel de estas especies en el proceso de depósito es muy importante. En particular, se ha comprobado la influencia benéfica que pueden tener los iones con determinado intervalo de energía en el crecimiento de capas epitaxiales semiconductoras [13]. Esto puede ser utilizado como una vía para realizar el proceso a menores temperaturas de crecimiento, disminuyendo consecuentemente la difusión de los elementos desde el sustrato hacia la capa en crecimiento.

3. ARREGLO EXPERIMENTAL

El arreglo experimental consiste en una cámara de ablación que se compone de un tubo de vidrio de 6 cm de diámetro exterior con dos sellos de Wilson de acero inoxidable que posibilita la visualización y fácil limpieza del sistema. En un extremo se encuentra sujeta la cámara con posibilidad de ajuste en el ángulo de inclinación. En este mismo extremo se localiza la conexión a una bomba difusora con capacidad de bombeo de 50 litros por minuto, alcanzándose un vacío de 10^{-4} torr. En la parte interior de la cámara se encuentran situados el blanco y el sustrato a una distancia que puede ajustarse entre 1

y 7 cm. Como blanco, típicamente se utilizan pastillas prensadas de 1 a 2 cm de diámetro y hasta 5 mm de espesor que se sitúan sobre el eje de un motor especial para vacío que gira a 180 rpm. El sello tiene un atravesador para alimentar eléctricamente al motor. El sustrato se encuentra en el extremo opuesto de la cámara montado en un soporte cuyo desplazamiento permite el ajuste de la distancia al blanco. A mayores distancias disminuye la cantidad de material depositado, pero aumenta la homogeneidad en el espesor de la capa.

Las pastillas del blanco pueden moldearse a partir de trozos del material, como en el caso de los metales, o fabricarse a partir del material en polvo bajo presiones de hasta 15 toneladas. Puede ser adecuado para algunos materiales, un tratamiento térmico de la pastilla previo a la ablación para reducir el efecto de salpicado. En nuestro caso, se elaboraron pastillas de grafito por el primer método y de selenio por el segundo. Se utilizaron como sustratos portamuestras de microscopio de vidrio *pyrex*.

El cilindro de vidrio debe tener una baja absorción para la longitud de onda de irradiación. Se utilizó vidrio *pyrex* adecuado para trabajar en el visible e infrarrojo cercano, pero no para el ultravioleta. El haz del láser penetra a la cámara a través del vidrio, incidiendo con un ángulo de 45 grados respecto a la perpendicular a la superficie del blanco, donde es enfocado con una lente esférica de 15 cm de distancia focal externa a la cámara, como se muestra en la Fig. 2. Se utilizó un láser de Nd:YAG con energía máxima en el fundamental (1064 nm) de 1.2 J por pulso. También se utilizó el segundo armónico (532 nm) con energía máxima de 600 mJ por pulso. La duración del pulso en el régimen de Q-switch es de 10 ns y la repetición utilizada fue de 10 Hz.

La densidad de energía por pulso es un parámetro fundamental del proceso, cada material posee un umbral a partir del cual comienza la evaporación [14]. Dicha energía puede regularse variando la descarga eléctrica del láser, modificando la distancia entre el plano focal y el blanco, o atenuando la radiación mediante filtros de densidad neutral. Es conveniente elevar la frecuencia de repetición de los pulsos para aumentar la velocidad de crecimiento. Sin embargo, a altas repeticiones (> 5 KHz) existe un fenómeno de traslape o solapamiento térmico entre pulsos contiguos que altera la estequiometría. En nuestra instalación, cuya repetición máxima es de 20 Hz, la frecuencia de repetición no juega un papel importante. El espesor de las capas es controlado mediante el número de pulsos. La cantidad de material extraído por pulso depende además de la densidad de energía, de la longitud de onda y el material del blanco. Las velocidades de depósito en nuestro sistema pueden variarse entre 3 y 100 ángstroms por pulso. Por esta técnica se han reportado películas con espesores desde varias monocapas [15] hasta algunas decenas de micras [16].

4. CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA

La dinámica del plasma y su efecto en las características de las capas crecidas es un fenómeno complejo que está recibiendo creciente interés [17]. El análisis espectroscópico se realizó, en nuestro caso, utilizando un espectrómetro en el intervalo visible con resolución de 0.01 nm. La fluorescencia del plasma se localizó espacialmente por medio de un sistema de dos lentes, permitiendo la detección a distintas distancias perpendiculares al blanco. La conversión optoelectrónica se realizó con un fotomultiplicador de respuesta rápida. Un

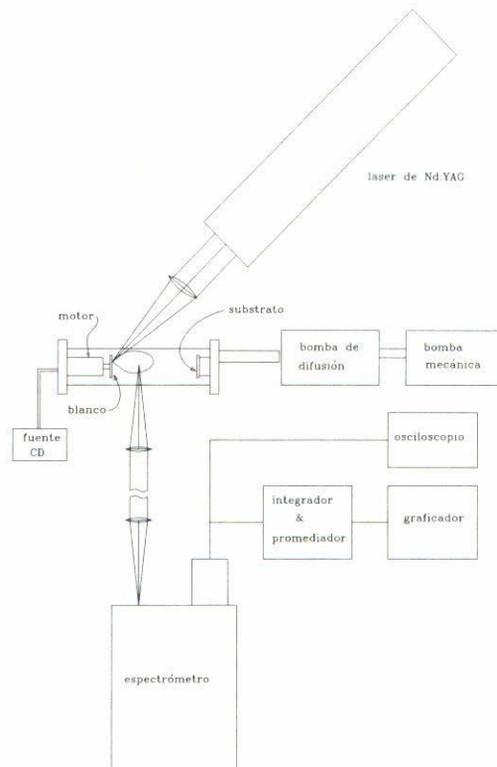


FIGURA 2. Arreglo experimental del sistema. La cámara de evaporación consiste de un cilindro de vidrio de 8 cm de diámetro y 20 cm de longitud.

pulso eléctrico derivado de la excitación de la celda de Pockels del láser se utilizó para sincronizar el sistema de detección. La señal del detector se integró y promedió con un *boxcar* o alternativamente se visualizó con un osciloscopio para resolverla temporalmente.

Focalizando el sistema óptico en una región determinada del plasma y barriendo en frecuencia, se obtienen espectros que típicamente muestran una radiación blanca de fondo proveniente del material fusionado y picos característicos de diversas especies. Por ejemplo, en grafito se observan claramente líneas espectrales de carbono doble y triplemente ionizados. Una vez ubicadas estas líneas, fijando la frecuencia del espectrómetro en una de ellas, se observan distintas regiones del plasma. Este método monitorea la velocidad de propagación y recombinación de la especie [18]. Por otro lado, la evolución temporal de una especie en un punto dado puede dar información de su origen; por ejemplo, existen especies que se observan cuando la radiación láser ya ha terminado, de donde se infiere que éstas se generan durante el proceso de evolución del plasma [19].

5. CONCLUSIONES

Se ha descrito la técnica de ablación láser utilizando un sistema de alta energía. Dicho sistema ofrece una amplia gama de posibilidades para evaporar diversos materiales. Nues-

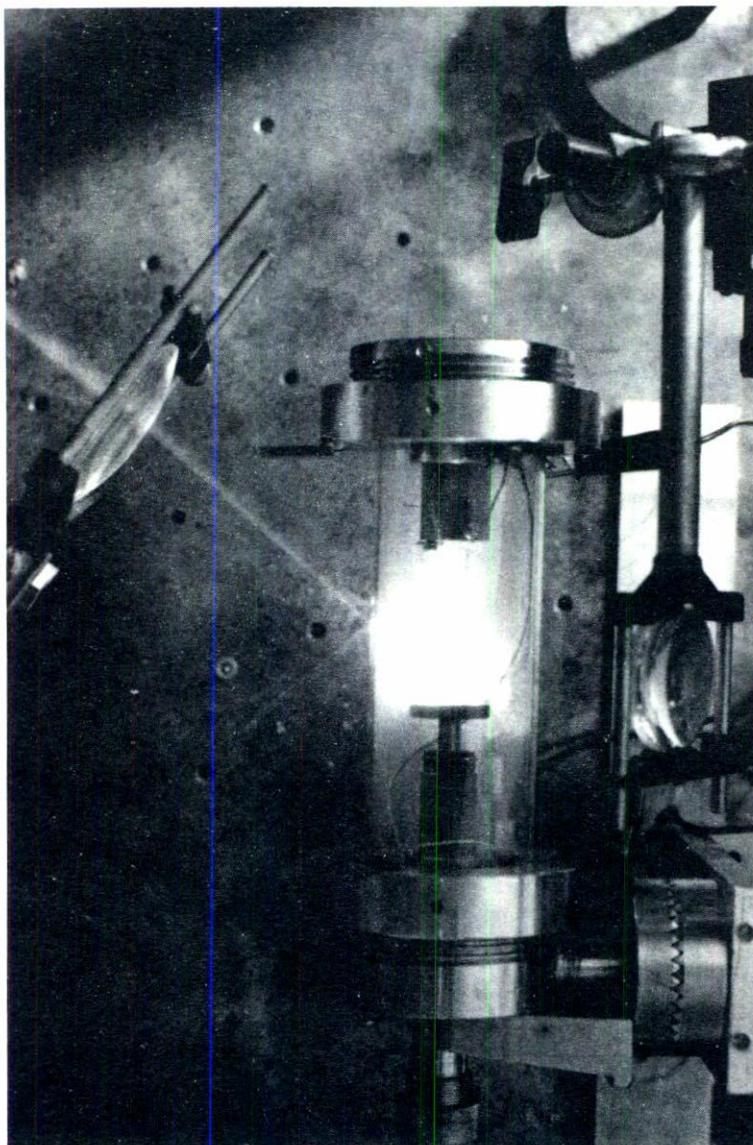


FIGURA 3. Fotografía de la cámara de evaporación en funcionamiento. El haz láser incide por la parte superior sobre una muestra de grafito en el extremo izquierdo. Se observa la emisión luminosa del plasma cercana al punto de excitación y en el extremo derecho se encuentra el sustrato.

tra experiencia actual con esta instalación nos ha permitido evaporar selenio amorfo con buena calidad óptica y evaluar algunos parámetros del plasma durante la evaporación de grafito. En la Fig. 3 se muestra la cámara durante el proceso de ablación.

Las perspectivas en este sistema son múltiples. Es interesante la posibilidad que ofrece esta técnica para trabajar en atmósferas de oxígeno con el objetivo de restaurar la pérdida de este elemento en el proceso de ablación [20]. Esto ha contribuido al éxito para evaporar Itrio Bario Cobre Oxígeno, un superconductor de alta temperatura crítica. Inclusive es po-

sible obtener compuestos cerámicos de buena calidad en sistemas con un vacío pobre [21]. Otro campo que ha recibido creciente interés, es la posibilidad de crecer capas de tipo diamantino a partir de grafito electrolítico. Las implicaciones tecnológicas de este último proceso son muy importantes.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONACYT su apoyo para la realización de este trabajo. Este trabajo fue hecho bajo auspicio del convenio de colaboración entre la Universidad Autónoma Metropolitana y la Universidad de la Habana.

REFERENCIAS

1. H.M. Smith y A.F. Turner, *Appl. Opt.* **4** (1965) 147.
2. J.T. Cheung y H. Sankur, *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, **15** (1) (1988) 63.
3. J.T. Cheung y T. Magee, *J. Vac. Sci. Tech.* **A1** (1983) 1604.
4. H. Sankur y R. Hall, *Appl. Opt.* **24** (1985) 3343.
5. D. Dijkkamp y T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 619.
6. J.T. Cheung y J. Madden J., *J. Vac. Sci. Tech.* **B5** (1987) 705.
7. J.T. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1940.
8. J.F. Ready, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 462.
9. R.K. Singh, D. Bhattacharya y J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2022.
10. C.L. Chan y J. Mazumder, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 4579.
11. R.A. Olstad y E.R. Olander, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 1499.
12. G.K. Hubler (editor) *MRS Bulletin* **17** (1992) 2.
13. S.V. Gaponov, B.M. Luskin, B.A. Nesterov y N.N. Salashenko, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **3** (1977) 234.
14. P.D. Zavitsanos, L.E. Brewer y W.E. Saver, *Proc. Nat. Electron Conf.* **24** (1968) 864.
15. J.T. Cheung, G. Niizawa, J. Moyle, N.P. Ong, B.M. Paine y T.J. Vreeland, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (1986) 2086.
16. Y.A. Bykovskii, A.G. Dudoladov, V.P. Kozlenkov y P.A. Leontiev, *JETP Lett.* **20** (1974) 135.
17. A. Namiki, T. Kawai, Y. Yasuda y T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 270.
18. C.H. Chen, M.P. McCann y R.C. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2701.
19. S.R. Foltyn, R.E. Muenchausen, R.C. Estler, E. Peterson, W.B. Hutshinson, K.C. Ott, N.S. Nogar y K.M. Hubbard, *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, 191 Pitt., PA (1990) 205.
20. P. Schwab, X.Z. Wang y D. Bauerle, *Proc. of the First Italian Workshop on Laser Deposition of Advanced Materials*, Tito, Potenza-Italy (1992) 58.
21. B.E. Watts, F. Leccabue, G. Boccelli, G. Calestani, F. Calderón, O. de Melo, L. Ponce, P. González y D. Carrillo, *Matt. Lett.* **11** (1991) 183.