

NANAŠANJE TANKIH PLASTI S PULZNIH LASERJEM

Darja Kek in Peter Panjan, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

Pulsed laser deposition of thin films

ABSTRACT

High-power laser pulses can be used to vaporize a small area of the target. Generated cloud of the target material is then deposited onto the substrate. Laser radiation passing through the vapor cloud can also ionize a high percentage of the vapor. The most common laser type is the excimer laser with wavelength from 151-351 nm depending on the selected gas mixture (ArF - 193 nm, KrF - 248 nm, XeCl - 308 nm) or solid Nd:YAG lasers (266-1064 nm). Lasers operate in pulses of energy between 0,1 to 1 J per pulse, duration time is between 5 and 45 ns and commonly used repetition rates of 1 to 100 Hz. This technique is ideal for the deposition of complex, multicomponent materials like high-temperature superconductors, ferroelectric and ferromagnetic materials.

POVZETEK

Visokoenergijski pulz laserske svetlobe lahko uporabimo za uparitev majhnega volumna na površini tarče. Oblak delcev materiala tarče, ki pri tem nastane, kondenzira na podlagah. Laserska svetloba hkrati do visoke stopnje ionizira pare materiala. Za ta namen je najprimernejši ekscimerski plinski (ArF - 193 nm, KrF - 248 nm, XeCl - 308 nm) ali trdni Nd-YAG laser (266-1064 nm). Laserji delujejo v pulzih, ki trajajo med 5 in 45 ns, frekvenca ponavljanja je med 1 in 100 Hz, energija enega pulza pa je približno 0,1-1 J. Ta tehnika nanašanja je idealna za nanos tankih plasti kompleksnih, večkomponentnih materialov, kot so visokotemperaturni superprevodniki, feroelektrične in feromagnetne snovi.

1 Uvod

Nanašanje tankih plasti s pulznim laserjem je relativno nova tehnika priprave tankih plasti /1/, čeprav so bile prve teoretične in eksperimentalne raziskave, ki so obravnavale interakcije med lasersko svetlobo in trdno snovjo, uparitev trde snovi in nanos le-te v obliki tanke plasti na podlage /2,3/, objavljene kmalu po odkritju visokoenergijskega rubinovega laserja leta 1960 /4/. Po prvih odkritjih je razvoj nanašanja tankih plasti s pulznim laserjem nekako zastal, verjetno zaradi skromne laserske tehnologije in intenzivnega razvoja konkurenčnih metod priprave tankih plasti (npr. naprševanje, naparevanje, epitaksija z molekularnim curkom). Zanimanje za ta postopek se je močno povečalo leta 1987, ko so z njo uspešno pripravili prve tanke plasti visokotemperaturnih superprevodnikov na osnovi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ /5/. Bistvo postopka je »uparitev« in delna ionizacija materiala tarče s pulzom laserske svetlobe. Stopnja ionizacije par je relativno velika. Lasersko »uparevanje« snovi imenujemo pogosto tudi lasersko odnašanje (laser ablation), lasersko naprševanje ali lasersko naparevanje. Slednja dva pojma pa glede na mehanizem »uparevanja« materiala tarče nista ustrezna.

Pri večini postopkov nanašanja tankih plasti je tlak preostalih plinov oz. tlak reaktivnih plinov v vakuumski posodi omejujoč dejavnik. Pri naparevanju z elektronskim curkom ta tlak ne sme biti višji od 10^{-4} mbar, medtem ko pri naprševanju delni tlak reaktivnega plina določa hitrost nanašanja. Pri nanašanju tankih plasti s pulznim laserjem pa tlak preostalih plinov ni ovira, zato lahko s to tehniko nanašamo tudi tanke plasti pri delnem tlaku reaktivnega plina (npr. kisika) več kot 1 mbar.

Lasersko nanašanje tankih plasti je zlasti primerno za pripravo večkomponentnih oksidov, kot npr. visokotemperaturnih superprevodnikov (Bi-Sr-Ca-Cu-O, YBCO) /6/, feroelektričnih (PZT- $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) /7/ ter feromagnetnih materialov (npr. $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{1,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) /8/. Prednost laserskega nanašanja tankih plasti visokotemperaturnih superprevodnikov je v tem, da stehiometrija plasti ustreza tisti, ki jo ima tarča. V primeru YBCO je bistveno, da je vsebnost kisika $x=7$, zato poteka nanašanje pri visokem delnem tlaku kisika v vakuumski posodi, ki pa ga je nemogoče zagotoviti pri klasičnih postopkih nanašanja (epitaksija z molekularnim curkom, naparevanje, naprševanje). Druga prednost je relativno velika hitrost nanašanja. Slaba stran pa je predvsem majhna površina podlage, na katero lahko pripravimo tanko plast z enakomerno debelino in sestavo. Vendar je bil v zadnjih letih tudi na tem področju dosežen določen napredek. V nekaterih sistemih lahko s skeniranjem laserskega žarka, vrtenjem tarče in podlag pripravimo tanke plasti na 8-palčne (20 cm) silicijeve rezine.

2 Fizikalne osnove

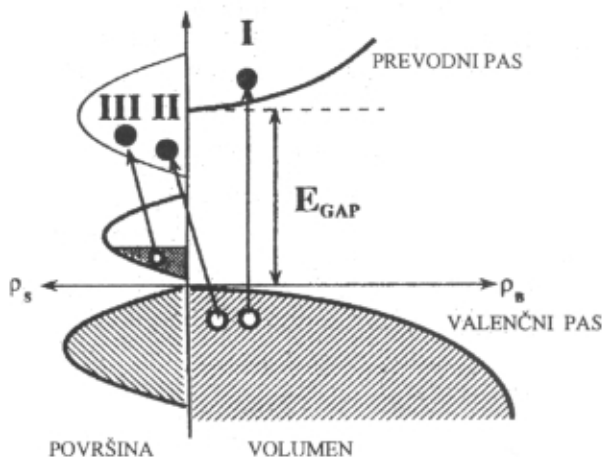
Bistvo postopka nanašanja tankih plasti z laserjem je odnašanje materiala tarče s pulzom kratkovalovne laserske svetlobe. Ko na tarčo fokusiramo pulz takšne kratkovalovne laserske svetlobe, se le-ta absorbira. Koeficient absorpcije materiala tarče in presek za vzbujanje atomov uparjenega materiala sta zelo odvisna od valovne dolžine svetlobe. Ultravijolično sevanje ekscimerskega laserja se absorbira v vrhni plasti tarče (do približno 100 nm). Absorbirana energija povzroči hitro segrevanje (10^8 K/s) majhnega področja tarče do temperature več tisoč stopinj celzija, medtem ko področje pod njim ostane na sobni temperaturi. Takšno neravnotežno segrevanje povzroči izbruh uparjenega materiala. Na mestu, ki ga zadane laserska svetloba z gostoto energijskega toka 1 J/cm^2 , tlak v materialu naraste do 100 bar. Deyer in Srinivasan /9/ sta odkrila, da pride do izbitja materiala 4-6 ns po začetku laserskega pulza. Nad površino tarče se oblikuje svetleč oblak par. Z laserjem uparjen material potuje zelo usmerjeno skozi vakuum do podlag, kjer kondenzira. Ekspanzija oblaka izparejnih delcev materiala je odvisna od tlaka v vakuumski posodi. Hitrostna porazdelitev uparjenih delcev je podana z Maxwell-Boltzmannovo porazdelitvijo. Pare uparjenega materiala so delno ionizirane. Do ionizacije pride pri prehodu laserske svetlobe skozi oblak par.

Interakcije laserske svetlobe z materialom tarče je prvi obravnaval Ready /10/. Mehanizem interakcije med lasersko svetlobo in trdnim materialom temelji na vzbujanju elektronov s fotoni. Ta interakcija je zelo komplicirana in še vedno ni splošno privzetega fizikalnega modela. Razikovalci se strinjajo, da poteka več mehanizmov hkrati. Upoštevati moramo vsaj tri vrste vzbujanja:

- vzbujanje elektronov in fononov v kristalni strukturi
- vzbujanje prostih elektronov
- vzbujanje oblaka plazme.

Kateri od teh procesov prevladuje, je odvisno od lastnosti materiala tarče in karakteristike laserske svetlobe. V primeru kovinskega materiala bo laserska svetloba interagirala v glavnem s prostimi elektroni. Tak proces lahko opišemo kot pretežno termičen proces /11/. Pri dielektričnih materialih, kjer prostih elektronov praktično ni, absorpcija svetlobe poteka z vezanimi elektroni v kristalni mreži. Pri polprevodnikih imamo kombiniran mehanizem interakcije laserske svetlobe s prostimi in vezanimi elektroni. Natančnejši mehanizem je odvisen od oblike energijskih pasov in od energije defektnih stanj v kristalni strukturi. Proces vzbujanja lahko zelo grobo opišemo, če primerjamo energijo fotona $h\nu$ s širino prepovedanega pasu E_G materiala tarče. V primeru, ko je $h\nu < E_G$, pride do vzbujanja in prenosa elektronov znotraj energijskih pasov, ki se kaže v vibracijah kristalne mreže. Efektivnih prenosov elektronov iz prevodnega pasu (površine materiala) je malo tudi pri večkratnem (zaporednem-pulznem) vzbujanju (slika 1). V primeru, ko je energija fotona večja od širine prepovedanega pasu ($h\nu - E_G > 0$), se presežna energija fotonov transformira v energijo fononov, kar povzroči segrevanje osvetljene površine materiala tarče /12/. Če imamo npr. tarčo iz feroelektričnega PLZT keramičnega materiala (širina prepovedanega pasu je $E_G=3,6$ eV) in ekscimerski laser valovne dolžine 308 nm (s pripadajočo energijo fotona 4,03 eV), potem pride pri interakciji do hitrega segrevanja in celo taljenja materiala. Tak proces opišemo kot pretežno termičen proces odnašanja /13/. Zaradi majhne toplotne prevodnosti in sevalnih izgub v tarči se površina tarče segreje na temperaturo uparjanja (T_V) v času t_{th} od začetka interakcije z laserskim pulzom. Ko je dosežena kritična energija za začetek procesa, se sproži verižna reakcija, ki ustvari pogoje za »izparitev« velikega števila atomov, ionov in molekul s površine.

Pri nizkih tlakih »izparitev« povzroči nastanek plazme, ki se širi adiabatno. Taka plazma je sestavljena iz nevtralnih in ioniziranih atomov, molekul, elektronov in večjih, nanometrskih delcev. Ker se plazma razširi v prostor, skozi katerega poteka laserski žarek, lahko interagira s fotoni laserskega žarka. Ta interakcija spremeni lastnosti primarno uparjenega materiala, npr. temperatura plazme se poveča, delci se gibljejo hitreje, poveča se ionizacija itd. Večja površinska difuzija pa lahko odločilno vpliva na rast tanke plasti materiala na podlagi.

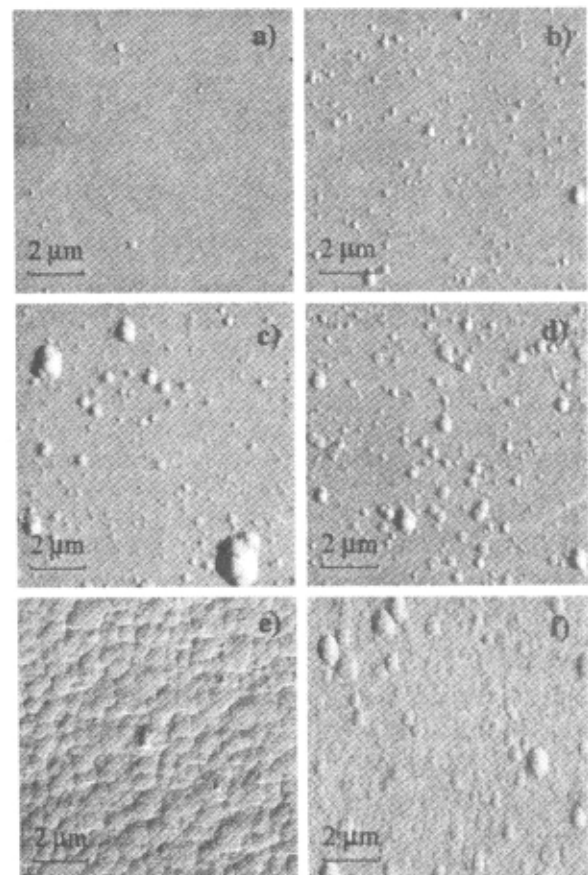


Slika 1: Shema možnih elektronskih vzbujanj na površini trdnih materialov.

Hitrost izparjenih delcev je odvisna od moči laserskega žarka in lastnosti tarče materiala, kakor tudi od tlaka v vakuumski posodi. Primer: pri interakciji med lasersko svetlobo valovne dolžine 248 nm in kovinsko tarčo aluminiji se večina »izparjenih« delcev širi s hitrostjo med 5 in 34 km/s v vakuumu /14/. Delci dosežejo največjo hitrost pri gostoti energije žarka $7,2$ J/cm².

Mehanizem rasti tanke plasti je odvisen od pogojev, ki jih imamo v vakuumski posodi, lastnosti materiala, ki ga nanašamo, lastnosti podlag, moči laserskega žarka in temperature podlage. Pri procesu laserskega odnašanja nastajajo poleg nevtralnih in ioniziranih atomov, molekul in elektronov tudi večji delci mikrometrskih dimenzij. Ti delci navadno nastanejo pri interakciji laserskega žarka s staljeno površino materiala tarče. Obstoj teh delcev (slika 2) poslabša strukturne lastnosti tankih plasti, zlasti tiste za optično uporabo.

Teoretične in eksperimentalne raziskave procesov laserskega odnašanja so pokazale, da obstaja neposredna povezava med eksperimentalnimi pogoji (gostota plazemskega fluksa, energija delcev, temperatura podlage) in nekaterimi lastnostmi plasti (debelina, adhezija, struktura in sestava). Temperatura podlage je pomemben parameter, s katerim lahko kontroliramo tako kristalno strukturo plasti, kot tudi ohranjamo stehiometrično sestavo večkomponentnih plasti. Parame-



Slika 2: AFM-slika amorfnih feroelektričnih plasti pri različnih gostotah laserskega žarka a) 0,4, b) 0,66, c) 1,0 in d) 2,0 J/cm². Velikost največjih delcev je okoli 1 μm. Sliki e) in f) prikazujeta plasti na slikah a) in d) po segrevanju pri povišani temperaturi.

Tabela 1: Hitrosti nanašanja tankih plasti za različne kovinske materiale /19/

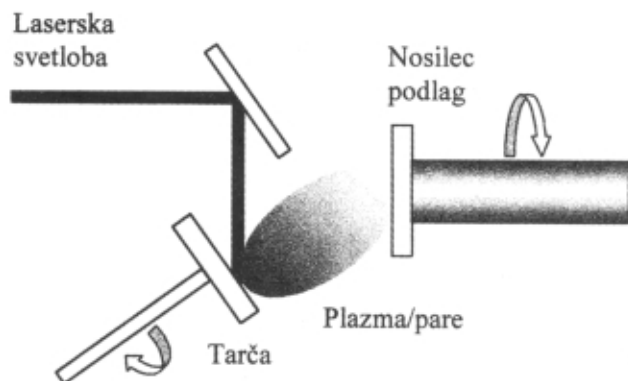
kovina	laserski žarek	hitrost rasti (pm/pulz)	razdalja tarča-podlaga (mm)
Au	1064 nm / 20 ns / 5 Jcm ⁻²	1	17
	308 nm / 20 ns / 5 Jcm ⁻²	23	25
Al	1064 nm / 20 ns / 5 Jcm ⁻²	3	17
Cu	308 nm / 27 ns / 4,5 Jcm ⁻²	1,2	40
Fe	308 nm / 27 ns / 4,5 Jcm ⁻²	3,2	40
Pt	248 nm / 30 ns / 4J cm ⁻²	8	20
Ti	308 nm / 27 ns / 5 Jcm ⁻²	2,5	34
Co	308 nm / 27 ns / 4,5 Jcm ⁻²	2,4	40

tre plazme (gostota plazemskega fluksa in energijo delcev) kontroliramo s spreminjanjem energijskih in spektralnih lastnosti laserskega žarka. Ugotovili so, da dovolj visoka gostota plazemskega fluksa omogoča pripravo zelo tankih plasti celo na nesorodne materiale /16/. Rezultat tega so periodične, večplastne strukture tankih plasti, ki so ena od prednosti (posebnosti) tehnike laserskega odnašanja.

Hitrost nanašanja tanke plasti je odvisna od vrste materiala tarče in moči laserskega žarka. Tabela 1 prikazuje hitrost nanašanja za različne kovinske materiale. Pri nekovinskih materialih pa naj omenimo le feroelektrične tankih plasti, katerih značilna hitrost nanašanja je med 0,25 in 0,4 nm/s /15/.

3 Opis naprave za nanašanje tankih plasti s pulznim laserjem

Shema in slika naprave za nanašanje tankih plasti z laserjem sta prikazani na slikah 3 in 4. Izvir laserske svetlobe je ekscimerski (ArF - 193 nm, KrF - 248 nm, XeCl - 308 nm) ali Nd-YAG laser (266-1064 nm), ki delujeta v pulzih (5-20 ns, 5 Hz) z energijo približno 300 nJ/pulz. Tarča in nosilec podlag se nahajata v vakuumskem sistemu, ki ima okno, prepustno za izbrano lasersko svetlobo. Za ArF ekscimerski laser je odgovarjajoče steklo kremenovo. Z notranje strani okna dovajamo kisik ali argon, da preprečimo nanos



Slika 3: Shema naprave za nanašanje tankih plasti z laserskim curkom

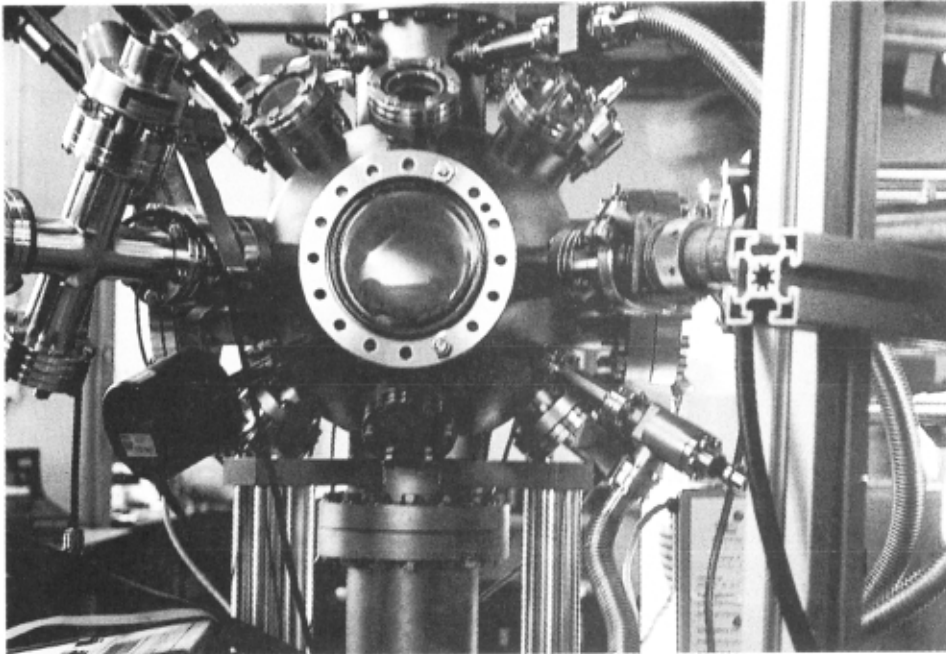
plasti na steklo. Med nanašanjem se tarča praviloma vrti, da izločimo možnost spremembe njene sestave zaradi lokalnega pregretja. S skeniranjem laserskega curka in vrtenjem tarče dosežemo, da se le-ta porablja enakomerno in da ima plast na podlagi čimbolj enakomerno debelino. Značilna razdalja med podlago in tarčo je 2-5 cm. Tarča in podlage so praviloma vzporedne, ker na tak način najlaže dosežemo simetrično porazdelitev debeline plasti na podlagi. Tarča za lasersko nanašanje tankih plasti je veliko manjša od tistih, ki jih potrebujemo npr. za naprševanje. Z merjenjem števila pulzov lahko dokaj natančno kontroliramo debelino plasti. V nekaterih primerih se laserski curek razcepi na dva dela; en del osvetli tarčo, drugi del pa površino podlage. Pri osvetlitvi podlage z laserskim curkom delno vzbudimo molekule kisika in atome kovinskih elementov, ki kondenzirajo na podlagah. Tako je možno vplivati na strukturo plasti in njene lastnosti.

Za nanos kvalitetnih plasti je zelo pomembna tudi priprava tarče. Visokokvalitetne plasti dobimo, če uporabimo tarčo z veliko gostoto. Plasti brez drobnih kapljic dobimo samo v primeru, če je tarča amorfná. Po daljšem obratovanju del tarče, ki smo ga uparili, izgubi začetno stehiometrično sestavo, zato moramo laserski curek usmeriti na tisti del površine tarče, ki še ni bil uparjen.

Ena glavnih prednosti naprave za lasersko nanašanje je njena cena (stane približno 10-krat manj kot konkurenčna metoda epitaksija z molekularnim curkom - MBE). Druga prednost naprave je ta, da je laser kot vir energije ločen od sistema depozicije. Kompleksne večplastne strukture lahko naredimo tako, da preprosto izmenjujemo tarče materialov, ki jih namestimo na vrtljiv nosilec. Dodatno lahko za spremembo poti laserskega žarka uporabimo ogledala. Tako lahko zgradimo nekaj depozicijskih sistemov okoli enega samega laserja.

4 Sklep

Postopek nanašanja tankih plasti s pulznim laserjem najpogosteje uporabljajo raziskovalci, ki poskušajo sintetizirati nove vrste tankih plasti na osnovi večkomponentnih materialov. Številni materiali te vrste, ki so jih tako pripravili, so zelo obetavni. Naštajmo le nekaj primerov: a) tankoplastni kondenzatorji za integrirana



Slika 4: Slika naprave za nanašanje tankih plasti z laserskim curkom

vezja z veliko gostoto na osnovi barij-stroncij-titan oksida; velikost kondenzatorjev se bo dramatično zmanjšala, b) železov oksid za magnetni zapis, c) litij-niobij oksid za uporabo v optoelektroniki.

V primerjavi s konvencionalnimi postopki nanašanja tankih plasti (naparevanje, naprševanje, epitaksija z molekularnim curkom itd.) ima nanašanje z laserskim curkom naslednje prednosti:

- a) nanašamo lahko materiale z visoko temperaturo tališča, če absorbirajo lasersko svetlobo
- b) kontaminacije plasti, ki je pri naparevanju iz ladjic ali žarečih nitk velika težava, pri laserskem nanašanju praktično ni
- c) plasti lahko nanašamo pri relativno visokem tlaku kisika, saj v vakuumski posodi ni žarečih ladjic ali nitk za naparevanje
- d) enostavno je zagotoviti stehiometrijsko sestavo plasti (sestava plasti je identična sestavi tarče)
- e) hitro segrevanje majhnega področja tarče omogoča nanašanje plasti pri relativno nizki temperaturi podlag. Tako se lahko izognemo degradaciji občutljivih podlag (npr. integriranih vezij na polprevodniških podlagah)
- f) med nanašanjem tankih plasti s to metodo je treba kontrolirati le majhno število parametrov, zato je postopek enostaven.

Slabosti postopka pa sta predvsem naslednji:

- a) na površini plasti pogosto opazimo veliko število kapljic in izrastkov submikrometrskih dimenzij, ki nastanejo med kristalizacijo plasti. Na nastanek kapljic v veliki meri vplivamo z ustrezno izbiro valovne dolžine laserske svetlobe. Kolikšna je velikost gruč atomov v oblaku izparjenega materiala, še ne vemo natančno. V primeru laserskega

naparevanja visokotemperaturnega superprevodnika na osnovi YBCO v literaturi nekateri avtorji navajajo, da so izbiti delci v glavnem majhne gruče (npr. BaO, Ba₂O₂, YBaO₂) /17/, drugi /18/ pa, da je povprečna velikost gruč 10⁴ atomskih enot mase.

- b) relativno ozka kotna porazdelitev »izparjenih« delcev.

5 Literatura

- /1/ A. Morimoto, T. Shimizu, Handbook of Thin Film Process Technology (Ured. D.A. Glocker in S.I. Shah), IOP Publishing, Bristol, 1995, A1.5:1
- /2/ H.M. Smith & A.F. Turner, Vacuum deposited thin films using a ruby laser, Applied Optics 4/1 (1965), 147.
- /3/ J.F. Ready, Appl. Phys. Lett. 3 (1963) 11.
- /4/ T.H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, Nature, 4736 (1960) 493.
- /5/ D. Dijkkamp, T. Venkatesan, D.X. Wu, S. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 619
- /6/ T. Venkatesan, S.M. Green, The Industrial Physics, 1996, 22
- /7/ S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto, T. Shimizu, Jap. J. Appl. Phys. 29 (1990) L133
- /8/ H. Kidoh, A. Morimoto, T. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 237
- /9/ P.E. Deyer, R. Srinivasan, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 445
- /10/ J.F. Ready, Appl. Phys. Lett. 3 (1963) 11
- /11/ J.M. Hicks, L.E. Urbach, E.W. Plummer, H.L. Dai, Phys. Rev. Lett. 61(1988) 2588.
- /12/ I. W. Boyd, v: Laser Processing of thin films and Microstructures, Springer-Verlag, Berlin (1987), str. 33.
- /13/ Jr. R.F. Hanglund & N. Itoh v: Laser Ablation, Editor J.C. Miller, Springer-Ferlag, Berlin (1994) str 11-52.
- /14/ R. M. Gilgenbach, P.L.G. Vanzek, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1597.
- /15/ J. Lappalainen, J. Frantti, V. Lantto, Appl. Surf. Sci. 142 (1999) 407.
- /16/ S. Metev, K. Meteva, Appl. Surf. Sci. 43 (1989) 402
- /17/ T. Venkatesan et al, Appl. Phys. Lett., 53 (1988), 1431
- /18/ C.H.Becker, J.B. Pallix, J. Appl. Phys., 64 (1988), 5152
- /19/ J.T. Cheng, v: Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Editors D.B. Chrisey, G.K. Hubers, John Wiley&Sons, Inc., New York (1994) str 457.