

REGÍMENES DE ABLACIÓN LÁSER EN LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

KEYFFER J. SALAS P., VÍCTOR J. GARICA, FREDDY FERNÁNDEZ-ROJAS, CARLOS FERNÁNDEZ-ROJAS

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Física,
Grupo de Física de la Materia Condensada, La Hechicera, Mérida 5101 Venezuela. e-mail: salask@ula.ve

Recibido: noviembre de 2007

Recibido en forma final revisado: septiembre de 2010

RESUMEN

En la elaboración de películas delgadas usando un láser pulsado “Deposición por Láser Pulsado” (DLP), un haz de radiación láser es usado para remover y/o vaporizar un material, que posteriormente se depositará sobre un sustrato “Deposición Física de Vapor por Láser” (DFVL). Usando DFVL se identificaron tres interacciones fundamentales: (1) láser-materia (2) plasma-gas en la cámara y (3) plasma-sustrato. En este trabajo nos concentramos en la interacción láser-materia para conocer la física involucrada y así lograr una mejor idea de los diferentes mecanismos de ablación, que nos permitan optimizar el proceso de elaboración de películas delgadas. Se sistematizó la interacción láser-materia en término del tiempo de interacción y la manifestación de procesos térmicos difusivos. Usando el tiempo de interacción láser-materia identificamos tres regímenes de ablación: el régimen de pulsos ultra-cortos y régimen de pulsos cortos, cuando la duración del pulso láser es de picosegundos o más, densidad de potencia menor $1\text{MW}/\text{cm}^2$ en este régimen la vaporización térmica es probablemente el mecanismo que domina el proceso de ablación. El régimen de pulsos largos, con pulsos del orden de los picosegundos o menos y densidades de potencia de $1\text{GW}/\text{cm}^2$, en este escenario, antes que se pueda vaporizar la superficie, materia que se encuentra por debajo de la superficie alcanza la temperatura de vaporización causando que la superficie explote. Esta interacción explosiva se ha descrito como no térmica.

Palabras clave: Ablación láser, Películas delgadas, Plasma, Láser pulsado, Deposición.

REGIMES OF LASER ABLATION IN THIN FILM MANUFACTURE

ABSTRACT

In the manufacture of thin film using a pulsed laser “Pulsed Laser Deposition” (PLD), a beam of laser radiation is used to remove and/or to vaporize a material that later on will be deposited on a substrate “Laser Physical Vapor Deposition” (LPVD). Using LPVD three fundamental interactions we identified: (1) laser-matter (2) plasma-gas in the camera and (3) plasma-substrate. In this work we focused on the laser-matter interaction to understand the underlying physics and so achieve a better idea of the different mechanisms of ablation that allow us to optimize the process of elaboration of thin film. The laser-matter interaction was systematized in terms of the time of interaction and the manifestation of diffusive thermal processes. Using the laser-matter interaction time we identified three regimens of ablation: the regime of ultra-short pulses and regime of short pulses, when the duration of the pulse laser is of picoseconds or more, smaller density of power $1\text{MW}/\text{cm}^2$ and the thermal vaporization is probably the mechanism that dominates the process of ablation. The régime of long pulses, with pulses of the order of picoseconds or less and densities of power of $1\text{GW}/\text{cm}^2$, in this scenario, before it can vaporize the surface, matter that is below the surface reaches the temperature of vaporization causing the surface to explode. This explosive interaction has been described as non-thermal.

Keywords: Laser ablation, Thin film, Plasma, Pulsed laser, Deposition.

INTRODUCCIÓN

La interacción láser-material involucra la transferencia de energía por medios ópticos al sólido, lo que puede resultar en la sublimación y/o vaporización; eyección de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de materia; ondas

de choque; iniciación del plasma y su expansión; y un híbrido de estos y otros procesos.

En la deposición de películas usando un láser pulsado, se irradia con una fuente intensa y pulsada de radiación láser (e.g. ultra violeta) el material de un blanco que se encuentra

al vacío dentro de una cámara y se la origina un plasma en forma de pluma. Materia es removida del material del blanco y partículas como electrones, iones, átomos, moléculas y otros dejan la superficie del blanco y viajan a través del plasma hasta condensarse sobre la superficie del material que se desea recubrir (sustrato) Cherukuri *et al.* (2002).

PARTES PRINCIPALES DE UN SISTEMA DE ABLACIÓN LÁSER

Las partes principales de un sistema para la deposición de recubrimientos usando un láser pulsado son: fuente de radiación láser, el blanco, sustrato, la pluma o plasma, y la cámara de vacío.

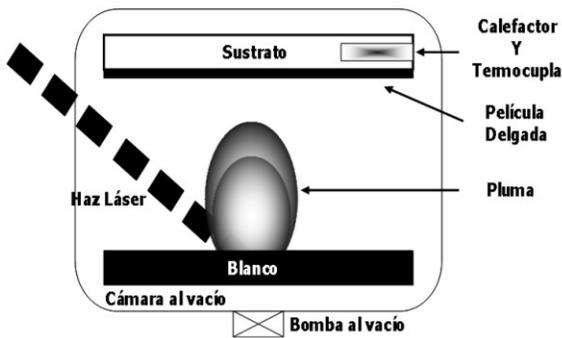


Figura 1. Partes principales de un sistema para la deposición de películas usando láser pulsado.

Existen cuatro factores que gobiernan la interacción entre el láser y la superficie del material Folkes (1997):

1. La longitud de onda del haz de radiación láser.
2. La energía emitida por pulso por unidad de área normal al haz, la cual se denota como densidad de energía del láser o fluencia. La fluencia multiplicada por el número total de pulsos recibe el nombre de dosis o fluencia total.
3. La energía que incide sobre la superficie del material del blanco, proveniente de la fuente de radiación láser, por unidad de tiempo es la potencia o flujo de energía. El flujo de energía radiante que incide por unidad de área recibe el nombre de densidad de potencia del láser.
4. El tiempo de interacción. Incluye el tiempo de duración del pulso por el número total de pulsos.

METODOLOGÍA

Para desarrollar un método sistemático que permita optimizar el proceso de ablación y deposición de la película, es

necesario comprender los procesos básicos que ocurren a escala de las especies atómicas y moleculares en el plasma. Muchos de estos procesos se pueden controlar cambiando los parámetros del experimento. En la figura 2 se señalan tres interacciones fundamentales para la optimización del proceso de ablación y deposición de la película sobre el sustrato: (1) la interacción del láser con el material del blanco, (2) la interacción de la pluma con el gas en la cámara, y (3) la interacción de la pluma con la superficie del sustrato.

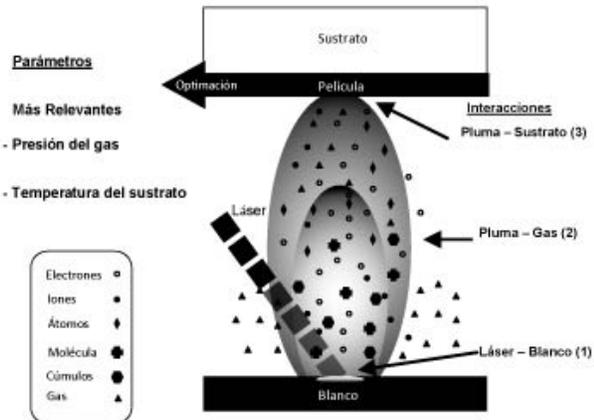


Figura 2. Interacciones fundamentales para la optimización del proceso de ablación y deposición de la película sobre el sustrato (Okada, 1999).

Se han desarrollado varios modelos para describir el proceso de ablación y en general los modelos incorporan algunos de los mecanismos físicos responsables de la ablación. Estos modelos en general son aplicables solo bajo condiciones limitadas. No existen modelos que describan completamente el proceso de ablación.

Dentro del conjunto de parámetros que controla el proceso de ablación podemos mencionar la densidad de potencia, las propiedades térmicas; difusividad y conductividad, así como propiedades ópticas absorción y reflexión del material.

En general se conoce que el mecanismo físico que conduce a la remoción de material (ablación) puede ser de origen térmico y no-térmico. En la ablación térmica ocurre vaporización del material y en la ablación no-térmica ocurre una sublimación directa del material. Aunque en un proceso normal de ablación láser pueden ocurrir los dos mecanismos ¿cuál mecanismo de ablación es el preponderante? Depende del tiempo de interacción láser – materia. En general tenemos que el mecanismo de ablación que predomina es:

1. Ablación térmica, si:

- a. Tiempo de interacción láser-materia es del orden

de los nanosegundos.

b. Tiempo de interacción láser-materia es del orden de los picosegundos.

2. Ablación no-térmica, si:

a. Tiempo de interacción láser-materia es del orden de los femtosegundos.

Se habla de ablación térmica cuando la duración del pulso láser es de picosegundos o más y la densidad de potencia es menor que $\sim 1 \text{ MW/cm}^2$, la vaporización térmica es probablemente el mecanismo que domina el proceso, influenciando la remoción de materia del blanco. El tiempo de relajación de fonones es del orden de 0,1 ps, y la energía óptica absorbida es convertida en energía térmica. El tiempo de disipación de energía térmica y de vaporización es muy corto en comparación al tiempo de duración del pulso láser.

A pesar que esta interacción se define como vaporización, la energía se suministra en muy corto tiempo en una forma muy localizada. Los modelos termodinámicos no describen completamente la interacción. También, las propiedades térmicas y ópticas del material varían durante la irradiación con el pulso láser. Todo esto hace muy difícil predecir precisamente la cantidad de energía transferida al blanco y la cantidad de masa removida. Sin embargo, la interacción es predominantemente térmica. Fusión o fundición es común y es posible la vaporización diferenciada; elementos con alta presión de vapor se evaporan con más facilidad y enriquecerán el vapor. La figura 3 ilustra los principales procesos físicos que ocurren durante la ablación térmica.

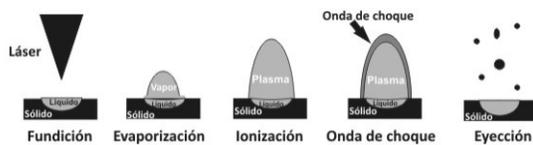


Figura 3. Principales procesos físicos que ocurren durante la ablación térmica de materiales.

A altas densidades de potencia, mayores de 1 GW/cm^2 con pulsos láser de duración del orden de picosegundos o menos, focalizados sobre cualquier material, ocurre una explosión. La temperatura de la superficie se eleva instantáneamente; a través de la absorción de un fotón, absorción de múltiples fotones y otros mecanismos adicionales no definidos. Así la temperatura de la superficie supera la temperatura de vaporización. La temperatura de vaporización de la superficie se excede en una fracción de tiempo mucho más pequeña que el tiempo de duración del láser; la disipación de energía a través de la vaporización desde la superficie es lenta relativa al ancho del pulso láser. Antes que se pueda

vaporizar la superficie, material que se encuentra por debajo de la superficie puede alcanzar su temperatura de vaporización. La temperatura y presión del material por debajo de la superficie pueden incrementarse superando los valores críticos, causando que la superficie explote. La presión sobre la superficie irradiada puede alcanzar valores de $\sim 100.000 \text{ MPa}$ ($1.000.000$ atmósferas). Esta interacción explosiva se ha descrito como “no-térmica” y con frecuencia no se observa restos del material fundido en el cráter. Sin embargo, durante esta interacción explosiva, se inicia un plasma sobre la muestra. La temperatura del plasma excede $\sim 10.000 \text{ K}$, y debido al transporte de energía térmica por fotones “energía térmica radiactiva” se establece la interacción plasma-materia. La duración del plasma es del orden de los microsegundos, lo cual es suficientemente largo en comparación a la duración del pulso. Vaporización diferencial puede ocurrir durante esta interacción plasma-material, y en una buena medida este es el caso de una interacción directa que resulta en vaporización.

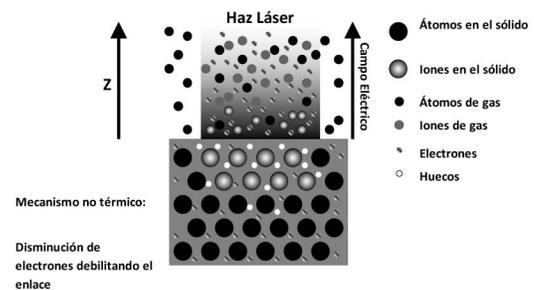


Figura 4. Mecanismo de ablación no-térmica. Los fotones rompen directamente los enlaces atómicos, a través de un mecanismo que envuelve la excitación de electrones y el establecimiento de un campo eléctrico.

Densidades de potencia en el rango de 1 MW/cm^2 a 1 GW/cm^2 pueden causar ablación térmica; vaporización y ablación no-térmica, los dos procesos simultáneamente, o mecanismos adicionales que no se han identificado.

Los aspectos más relevantes del proceso de ablación no-térmica en diferentes escalas de tiempo se muestran en la figura 5. En la escala de los femtosegundos, el átomo es muy pesado para moverse. Los electrones absorben los fotones de energía del haz láser y son promovidos a niveles de energía más altos. En la región de los picosegundos, los electrones de alta energía superan la función trabajo y salen de la superficie del sólido. Átomos e iones del sólido aparecen en la región de los nanosegundos y se forma un plasma denso. Finalmente en la región de los nanosegundos son eyectadas partículas con tamaño del orden de los micrómetros.

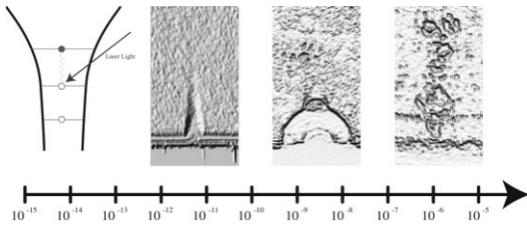


Figura 5. Aspectos más relevantes del proceso de ablación no-térmica en diferentes escalas de tiempo (Russo, 2004).

La interacción láser-materia involucra la transferencia de energía por medios ópticos al sólido, lo que puede resultar en la sublimación y/o vaporización.

Un análisis del proceso requiere la consideración de los diferentes mecanismos de absorción de luz y las diferentes constantes de tiempo envueltas en la transferencia de energía desde el haz láser a la superficie del sólido; t_{ei} (tiempo de transferencia de energía electrón-ión), t_{TET} (tiempo de conducción de energía térmica TET) y t_p (tiempo de duración del pulso láser).

Los mecanismos de absorción de luz en sólidos pueden ser: Absorción intrabanda y la contribución de portadores de cargas libres en metales y semiconductores, transición interbandas y excitación molecular, absorción por excitación colectiva (excitones y fonones), absorción debido a las impurezas y defectos.

Dependiendo del tiempo de duración del pulso láser podemos identificar tres regímenes en la interacción del láser con la materia Gamaly (2003): (1) Un régimen correspondiente a pulsos ultra cortos, donde se cumple que: $t_{ei} \sim t_{TET} \gg t_p$. (2) Un régimen correspondiente a pulso láser de corta o intermedia duración, donde: $t_{ei} \sim t_{TET} \sim t_p$ y (3) Un régimen asociado con pulsos largos, donde: $t_{ei} \gg t_{TET} \sim t_p$.

El *régimen de pulsos ultra cortos* corresponde a condiciones donde el tiempo de transferencia de energía y el tiempo de conducción de calor excede significativamente la duración del pulso: $t_{ei} \sim t_{TET} \gg t_p$. En este régimen los electrones absorben gran parte de la energía ϵ_e y los iones permaneces “fríos”, así $\epsilon_{ion} \ll \epsilon_e$. Este fenómeno origina inhibición de la expansión térmica convencional. Sin embargo, si la intensidad del láser es bastante alta, los electrones pueden ganar la energía que necesitan para superar la función trabajo y escapar del material. El campo electromagnético creado por la separación de cargas; electrones muy cerca de la superficie y huecos o iones en la superficie del material, arrastra los iones fuera del material. Este régimen es bastante probable cuando la duración del pulso láser es: $t_p < 200$ fs y el flujo de energía radiante que incide por unidad de área (densidad de potencia del láser) se encuentra por encima de

$10^{13} - 10^{14}$ W/cm².

El *régimen de pulsos cortos* ocurre cuando el tiempo de duración del pulso láser de 0,5 ps $\ll t_p \ll 100$ ps y la densidad de potencia del pulso láser es del orden de 10^{11} W/cm². Este régimen se caracteriza porque $t_{ei} \sim t_{TET} \sim t_p$ y la temperatura de los electrones T_e es similar a la temperatura de los iones T_i ; $T_e \sim T_i$. La descripción más apropiada del proceso de calentamiento y expansión en este régimen es dado por el modelo convencional de doble temperatura, el cual considera por separado el calentamiento de los electrones más externos y el de los iones.

Cuando los *pulsos del láser son largos* $t_p > 10$ ps, los procesos que dominan la ablación son la conducción de energía térmica y el movimiento hidrodinámico. En este régimen $t_p \gg t_{ei} \sim t_{TET}$, los electrones y los iones de la red se encuentran en equilibrio antes de comenzar el pulso láser $T_e \sim T_i$. La ablación térmica resulta apropiada para la descripción del mecanismo de ablación en el régimen de pulsos largos. El umbral de ablación es definido por la energía absorbida del láser, esta energía es usada en el rompimiento de los enlaces entre átomos, que se encuentran en una capa de espesor definido por la difusión de energía térmica durante el pulso del láser.

Es importante resaltar las principales diferencias en el mecanismo de ablación de los regímenes de pulsos largos y ultra cortos.

Primero, el mecanismo de absorción de la energía del láser es diferente. La densidad de potencia de los pulsos largos se encuentra en el rango de $10^8 - 10^9$ W/cm², con el cambio de duración del pulso desde los nanosegundos a los picosegundos. La absorción de radiación debida a la transición interbandas, defectos y excitaciones se reduce. En el régimen de los femtosegundos la densidad de potencia es superior a 10^{13} W/cm². Cualquier dieléctrico puede ser ionizado en la zona de interacción, si se usan pulsos láser con estas densidades de potencia. Por lo tanto, la absorción es debida al Bremsstrahlung inverso y al mecanismo de absorción.

Segundo, el tiempo que caracteriza el intercambio de energía electrón-ion en el régimen de pulsos largos es de varios órdenes de magnitud más corto que la duración del pulso. Por esta razón, los electrones e iones se encuentran en equilibrio, y la ablación tiene un carácter convencional de expansión térmica (ablación térmica). En contraste con el régimen de pulsos cortos, el tiempo que caracteriza el intercambio de energía electrón-ion, así como el tiempo de conducción de calor, resultan ser superiores al tiempo que dura el pulso y los iones permanecen fríos. Los electrones pueden tomar energía del láser, superar el nivel de Fermi

y la función trabajo y escapar del material. El campo eléctrico que se origina por la separación de cargas arrastra los iones fuera del material, estableciéndose en condiciones de no-equilibrio un mecanismo eficiente para la ablación no-térmica (Gamaly, 2003).

MÍNIMA FLUENCIA NECESARIA PARA REMOVER MATERIAL DEL BLANCO

En las secciones previas se definieron y discutieron los diferentes regímenes de ablación. Ahora estamos interesados en lograr una ecuación que nos permita estimar la mínima fluencia o densidad de potencia necesaria para lograr remover materia del material, en otras palabras, para lograr la ablación en los distintos regímenes. Este valor de mínima fluencia define un umbral, por debajo del cual no es posible que ocurra la ablación. La tabla 1 muestra las expresiones que permiten estimar el valor del umbral de

ablación en metales y materiales dieléctricos en el régimen de pulsos láser ultra cortos, las cuales fueron derivadas en Salas (2004); y en la tabla 2, se presentan algunos ejemplos de la mínima fluencia necesaria para que ocurra la ablación. Se ha incluido como referencia el valor experimentalmente medido de la mínima fluencia necesaria para que ocurra ablación cuando el blanco es una aleación casi cristalina de Al-Cu-Fe reportado por Teghil (2000). Resulta importante comentar que Teghil (2000), identificó dos regímenes de ablación, dependiendo de la fluencia de energía: (1) cuando la fluencia es de 5,5 J/cm² y que se caracteriza por una ablación diferenciada, que se puede explicar focalmente en los valores estimados en la tabla 2, para el Al, Cu y Fe y (2) cuando la fluencia es del orden de 22 J/cm², régimen que se caracteriza por una ablación no diferenciada, donde los productos de la ablación que se encuentran en la pluma tienen las proporciones en las que se encuentran en el material del blanco.

Tabla 1. Umbral de ablación para los regímenes de pulsos ultra cortos y largos. Se asume que la densidad de potencia del láser permanece constante durante el pulso, Salas (2004) y Gamaly (2003).

Régimen	Mínima fluencia para que ocurra la ablación	Definición de variables
Pulsos ultra cortos $t_p < 200 fs$ (metales)	$F_{th}^m = \frac{3}{8}(\epsilon_b + \epsilon_{esc}) \frac{cn_e}{\omega}$	ϵ_b Energía de enlace atómico, ϵ_{esc} función trabajo, n_e densidad de electrones libres, c velocidad de la luz, ω frecuencia del láser.
Pulsos ultra cortos (dieléctricos)	$F_{th}^d = \frac{3}{4}(\epsilon_b + J_I) \frac{l_s n_e}{A}$	J_I Potencial de ionización, l_s espesor de la capa superficial que es penetrada por el campo, o donde ocurre la absorción, A absorción del material.
Pulsos largos $t_p > 10 ps$	$F_{th} = \frac{(kt_p)^{1/2} \epsilon_b n_a}{A}$	n_a Densidad de átomos neutros, k coeficiente de difusividad térmica, t_p tiempo de duración del pulso láser.

Tabla 2. Ejemplos de mínima fluencia para que ocurra la ablación estimada usando las ecuaciones reportadas en la tabla 1. Como referencia se ha incluido la mínima fluencia necesaria para que ocurra ablación en una aleación casi cristalina de Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂.

λ (nm)	Material	ϵ_b (eV/Atom)	ϵ_{esc} (eV/Atom)	n_e (cm ⁻³)	n_a (cm ⁻³)	$\epsilon_b + J_I$ (eV)	l_s / A (nm)	Mínima fluencia para que ocurra la ablación (J/cm ²)
780	Cu**	3,125	4,65	0,845x10 ²³	-	-	-	0,51
1053	Au**	3,37	5,1	5,9 x10 ²²	-	-	-	0,5
1053	Al*	2,97	3,52	2,65x10 ²²	-	-	-	0,17
1053	Cr*	3,64	3,98	1,27x10 ²²	-	-	-	0,97
1053	Zn*	1,20	5,54	5,92x10 ²²	-	-	-	0,40
1053	Fe*	3,81	4,66	9,71x10 ²²	-	-	-	0,82
1053	Si**	-	-	-	10 ²³	12	83,8	2,5
526	Si**	-	-	-	10 ²³	12	63,7	1,2
532	Al ₆₅ -Cu ₂₃ -Fe ₁₂ ***	-	-	-	-	-	-	5,5 - 22

* Valores de ϵ_b y ϵ_{esc} estimados a partir de la energía de cohesión y energía de ionización, ** Valores tomados de Gamaly (2003), *** valor experimental tomado de Teghil (2000).

CONCLUSIONES

La sistematización del proceso de ablación laser nos llevó a identificar tres diferente regímenes de ablación dependiendo del tiempo, del orden de los nanosegundos, del orden de los picosegundos y del orden de los femtosegundos. Partiendo del tiempo de interacción laser-materia y del proceso de deposición: Térmico y No-Térmico, podemos conocer la mínima fluencia necesaria para que ocurra la ablación (tabla 1). En la tabla 2, se presenta la mínima fluencia para diferentes materiales, en este caso metales y dieléctricos. Al realizar el cómputo de la mínima fluencia con diferente tipos de laser (longitud de ondas diferentes) observamos que se requiere mayor fluencia de energía cuando el material del blanco es un dieléctrico. También es de esperar que cuando la densidad de enlaces incrementa se incrementa la fluencia de energía. En sólidos con un gran contenido de enlaces covalentes e iónicos requiere una mayor fluencia de energía para que ocurra la ablación. En aleaciones los resultados experimentales sugiere diferentes regímenes de ablación dependiendo de la magnitud de la fluencia de energía.

REFERENCIAS

- FOLKES, J. (1997). Surface Modification and Coating with Lasers, Materials Science Forum, 246 (Trans Tech Publications Switzerland): pp. 261-278.
- GAMALY, E.G.(2003). Ablation of solid by femtosecond laser: Ablation mechanism and ablation thresholds for metal and dielectrics. Physics Review, Australian National University, Canberra, ACT0200 Australia.
- KEYFFER J., SALAS, P. (2004). Películas de carburo de silicio sobre acero elaboradas usando ablación láser. Tesis de grado Universidad de Los Andes - Facultad de Ciencias, Venezuela.
- OKADA, T. (1999). Laser-Aided Imaging Diagnostics of Laser-Ablation Plume”. Materials Science Forum, 301 (Trans Tech Publications. Switzerland): pp. 95 - 122.
- RUSO, R. (2004). RHttp://teamd.lbl.gov/Folder%20Structure/C%20Research/WPC04-PL03.pdf. In Laser Assited Plasma Epectrogemistry. In 2004 Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry (Lawrence Berkely National Laboratory). 2004 Fort Lauderdale, Florida.
- TEGHIL, R., ALESSIO, D., SIMONE, M.A., ZACCAGNINO, D., FERRRO, D., SORDELET, D.J. (2000). “Pulsed laser ablation of Al-Cu-Fe quasicrystals” Applied Surface Science 168. pp. 267-269.