

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LA ABLACIÓN LÁSER PULSADA SOBRE FERRITAS DE Ba/Sr

SPECTROSCOPIC STUDY OF THE PULSED LASER ABLATION ON Ba/Sr FERRITES

M. I. Oliva*^{1,2,3,4}, **F. A. Soria**₁, **C. I. Zandalazini**_{1,2,5}, **C. A. Rinaldi**_{4,6} Y **J. C. Ferrero**_{1,4}

1 Centro Láser de Ciencias Moleculares INFIQC - Departamento de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas -
Universidad Nacional de Córdoba – Ciudad Universitaria – (5000) Córdoba – Argentina

2 Grupo de Ciencia de Materiales - Facultad de Matemática Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba – Ciudad
Universitaria – (5000) Córdoba – Argentina

3 SeCyT - Universidad Nacional de Córdoba – Ciudad Universitaria – (5000) Córdoba – Argentina

4 Investigador CONICET

5 ANPCyT – FoNCyT

6 Comisión Nacional de Energía Atómica

e-mail: omarcos@famaf.unc.edu.ar

Las películas delgadas de ferritas han sido preparadas empleando diversos métodos tales como sputtering, sputtering por radio frecuencia, deposición sol-gel, liquid-phase epitaxy y ablación por láser pulsado, entre otros. La ablación por láser pulsado es una de las técnicas más versátiles y poderosas para producir películas delgadas, donde uno de los principales objetivos es poder replicar en la capa depositada la estequiometría del blanco utilizado. En función de este objetivo resulta importante controlar las especies emitidas durante la ablación encontrando las condiciones que aseguren valores estables de las especies emitidas entre sí. En este trabajo se realizaron mediciones de los espectros emitidos por el material eyectado en la ablación, utilizando como blanco ferrita comercial de Ba/Sr luego de ser tratados térmicamente bajo distintas condiciones. Además se determinó la composición estructural de los blancos por difracción de RX. La ablación se realizó a presión atmosférica, utilizando un láser Nd:Yag con longitud de onda de 532 nm y con una frecuencia de pulsos de 10 Hz. Se utilizó el láser en el rango de fluencia 1-31 J/cm², variando la potencia del mismo y manteniendo un spot de área 0,0054 cm². Para el análisis espectral de la emisión del plasma se emplearon dos espectrómetros Ocean Optics HR400 con redes para trabajar en el rango de 200-400 nm y 400 – 600 nm respectivamente. Ambos espectrómetros fueron utilizados con una rendija de entrada de 25 mm lo que les permite trabajar con una resolución de 1 nm.

Palabras Claves: Ablación Laser, Películas Delgadas,, Ferritas, PLD.

Thin films of ferrites have been prepared using diverse methods such as sputtering, sputtering for radio frequency, sol-gel deposition, liquid-phase epitaxy and pulsed laser ablation, among others. The pulsed laser ablation is one of most versatile and powerfull techniques to produce thin films, where one of the main objectives is to be able to reply the estequiometric of the used target into the deposited layer. In function of this objective it is important to control species emitted during the ablation finding the conditions that assure stable values of the species emitted to each other. In this work they were carried out mensurations of the spectra emitted by the material ejected in the ablation, using as target commercial ferrite of Ba/Sr, thermally treated under different conditions. Structural composition of the targets was also determines for XR diffraction. The ablation was carries out to atmospheric pressure, using a Nd: Yag laser of 532 nm wave longitude and pulses to a frequency of 10 Hz. The laser fluencia was 1-31 J/cm², varying the power of the same one and maintaining a spot of area 0,0054 cm². For the spectral analysis of the emission of the plasm, two spectrometers Ocean Optics HR400 were used, working in the range of 200-400 nm and 400 - 600 nm respectively. Both spectrometers were used with slit entrance of 25 mm what allows them to work with a resolution of 1 nm.

Key Word: Laser Ablation, Thin Films, Ferrites, PLD.

* Marcos I. Oliva: omarcos@famaf.unc.edu.ar .

I. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de ferritas han sido preparadas empleando diversos métodos tales como sputtering⁽¹⁾, sputtering por radio frecuencia⁽²⁾, deposición sol-gel⁽³⁾, liquid-phase epitaxy⁽⁴⁾ y ablación por láser pulsado^(5,6), entre otros. La ablación por láser pulsado es una de las técnicas más versátiles y poderosas para producir películas delgadas, donde uno de los principales objetivos es poder replicar en la capa depositada la estequiometría del blanco utilizado. Esta técnica denominada deposición por láser pulsado (PLD)⁽⁷⁻⁹⁾, depende de los parámetros del pulso láser, (fluencia, duración del pulso, longitud de onda, tasa de repetición y polarización), así como de las propiedades del material irradiado. El pulso láser incide sobre el material (blanco), provocando en éste, la eyección de especies (clusters, especies metaestables, iónicas, y macropartículas) en la dirección perpendicular a su superficie, formando así el plasma denominado comúnmente “pluma”. Estas especies, que a su vez interactúan con el haz del láser, serán las que condensarán en el sustrato y formaran así la película delgada, por lo que la eficiencia del proceso radica en la optimización de los parámetros del láser.

Si el objetivo es conseguir la estequiometría del blanco en la película depositada, entonces, es de gran importancia poder controlar las especies emitidas durante la ablación y determinar las condiciones que aseguren valores estables de la relación de estas especies emitidas. Uno de los parámetros más relevantes para controlar este proceso es la fluencia del láser, y para determinar su valor óptimo puede observarse la emisión del plasma. Esta emisión puede ser caracterizada basándose en el ancho y la intensidad de las líneas emitidas que son características del material eyectado durante la ablación. De esta manera se pueden diferenciar las especies presentes en la pluma. Además, estas líneas características presentan una dependencia en la emisión con la energía del pulso de láser utilizado que resulta de gran utilidad al estudiar la dinámica del proceso de ablación⁽¹⁰⁾.

II. EXPERIMENTAL

Mediante ablación por láser pulsado se estudiaron las emisiones de las especies que componen el plasma de ferritas de Ba/Sr. En la figura 1 se muestra un esquema de la configuración experimental empleada. Se utilizó un láser Nd:YAG con longitud de onda de 532 nm, duración del pulso 10 ns, y tasa de repetición 10 Hz. Se varió la potencia del pulso del láser para estudiar los procesos de ablación en el rango de fluencia de 1-31 J/cm², manteniéndose el área del mismo en 0.0054 cm². La cámara de ablación se dispuso de tal manera que entre el haz del láser y la lente colectora del espectrómetro haya un ángulo de 90°, es decir, el haz del láser incide con un ángulo de 45° respecto de la superficie del blanco, y la emisión del plasma es colectada con ese mismo ángulo. Para la adquisición de los espectros de emisión se emplearon dos espectrómetros Ocean Optics HR400 con redes para

trabajar en el rango de 200-400 nm y 400-600 nm respectivamente. Ambos espectrómetros fueron utilizados con una rendija de entrada de 25 µm lo que les permite trabajar con una resolución de 0.1 nm. Las mediciones se realizaron utilizando como blancos tres muestras de ferrita de Ba/Sr comercial (M1, M2, M3), M1 no fue tratada térmicamente, M2 fue calcinada por 24 hs. a una temperatura de 1000°C y M3 fue calcinada por 48 hs. a 1200°C. El calcinado de cada muestra se realizó en una atmósfera de aire y enfriadas con una rampa de 1°C por minuto. La composición estructural de cada uno de los blancos fue determinada por difracción de RX.

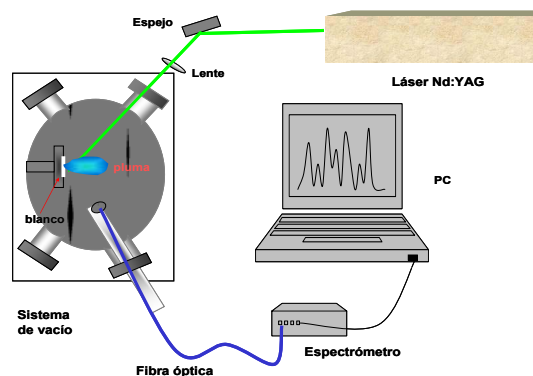


Figura 1. Disposición experimental para estudiar el proceso de ablación de Ba/Sr.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los espectros de difracción de RX de los blancos, mostrados en la figura 2, muestra una leve disminución en los picos obtenidos y un leve ensanchamiento de los mismos como producto del tratamiento térmico realizado.

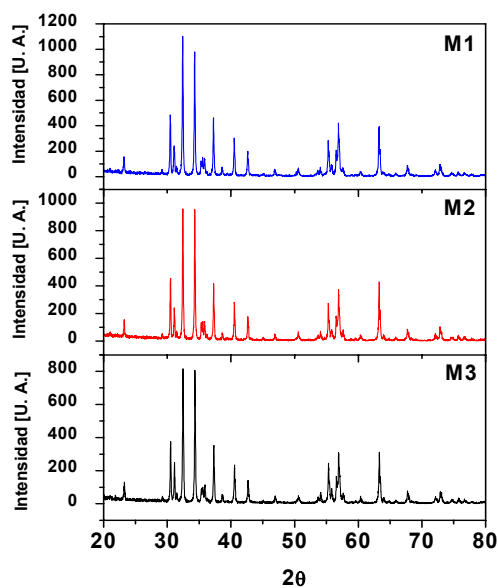


Figura 2. Difracción de RX (XRD) de las muestras.

En las figuras 3, 4 y 5 se muestran los espectros de emisión atómica entre 200 y 600 nm, medidos según los distintos valores de la fluencia del láser, para cada una de las muestras. En estos espectros se identificaron las líneas de los elementos presentes en las muestras, las cuales contenían Fe, Sr y Ba.

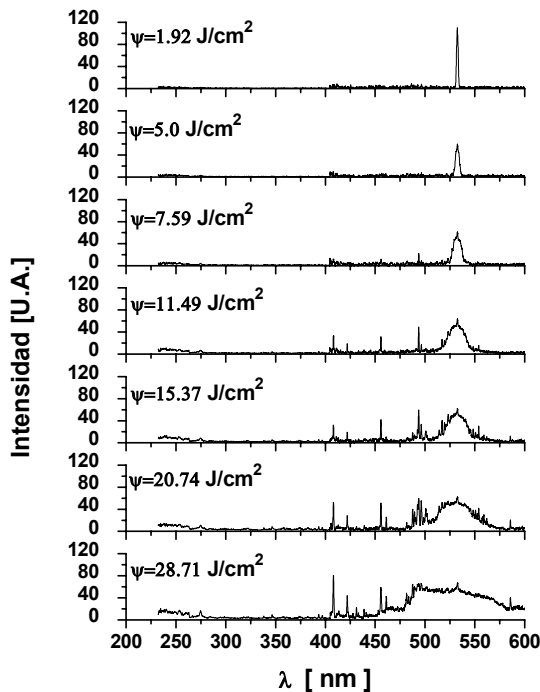


Figura 3. Espectros según fluencia para la muestra M1

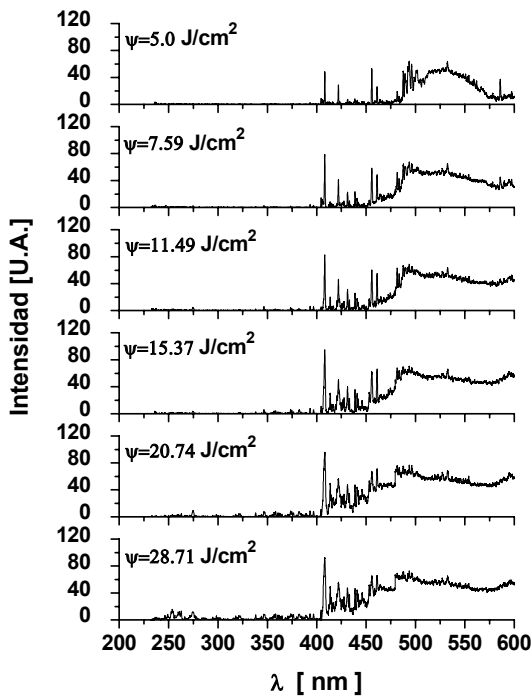


Figura 4. Espectros según fluencia para la muestra M2

Los espectros obtenidos de los blancos previamente tratados térmicamente presentan características

similares entre sí; siendo de menor importancia la línea que corresponde a la reflexión del pulso del láser (532 nm).

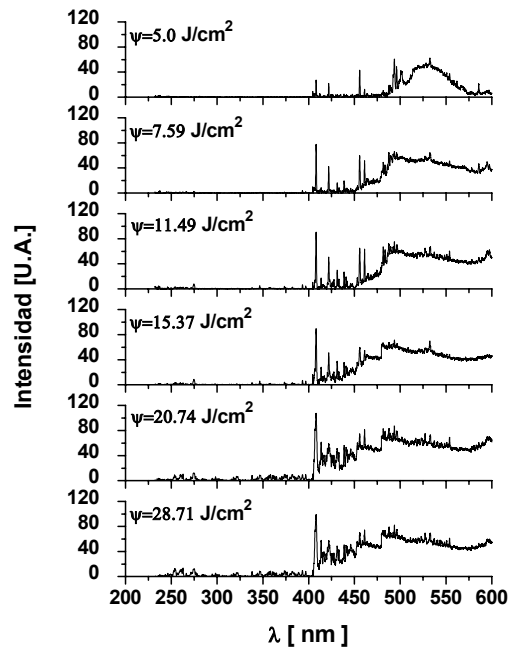


Figura 5. Espectros según fluencia para la muestra M3

Para la determinación del rango de fluencias conveniente para optimizar el proceso de replica estequiométrica del blanco, se analizó la intensidad total emitida para cada fluencia. Estos resultados se encuentran representados en la figura 6, donde se pone en evidencia que a partir de una fluencia de 5 J/cm², que se denomina “fluencia umbral”, la emisión del plasma crece rápidamente hasta alcanzar una fluencia (20 J/cm²) a partir de la cual la emisión del plasma se mantiene aproximadamente constante para las muestras que han sido tratadas térmicamente. La muestra M1 (no tratada térmicamente) no presenta este comportamiento y se precisa mayor fluencia para lograr la estabilidad, lo que indica la dependencia del material en los parámetros óptimos de ablación.

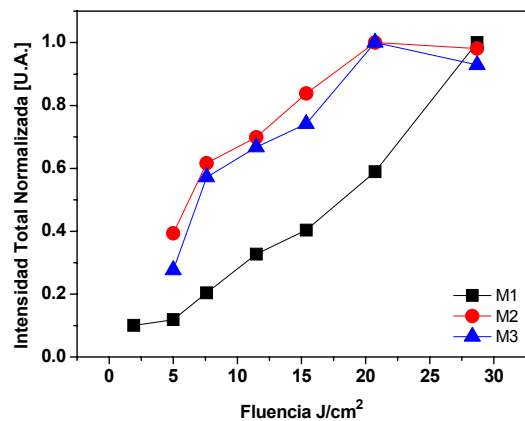


Figura 6. Dependencia de la intensidad total emitida con fluencia del láser.

El análisis individual de las líneas de emisión permite estudiar la emisión relativa de las especies presentes en el plasma respecto a una de ellas.

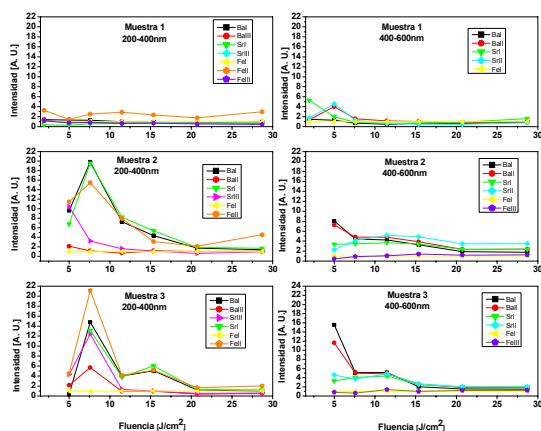


Figura 7. Intensidades de emisión para cada fluencia, respecto a la intensidad del Fe I.

En la figura 7 se muestran los gráficos correspondientes a las intensidades relativas de emisión respecto a una línea de emisión del Fe I⁽¹¹⁾. Para el gráfico correspondiente a la muestra M1, entre 200 y 400 nm, se utilizó como línea de referencia la emitida a 346.5860 nm, en tanto que para las muestras M2 y M3 se utilizó la línea emitida a 363.146 nm. En el rango comprendido entre 400 y 600 nm, para la muestra M1 se utilizó como línea de referencia la emitida a 517.16 nm, mientras que para la muestra M2 y M3 se utilizó la emisión correspondiente a 438.354 nm. Se observa que a fluencias mayores a 20 J/cm² se produce una salida constante de los elementos de la pluma de ablación lo que es favorable para producir depósitos con la misma estequiometría del blanco utilizado.

IV. CONCLUSIONES

Se determinaron los espectros de emisión de la pluma de ablación para distintas fluencias en ferrita

Br/Sr con distintos tratamientos térmicos. Se determinó una fluencia umbral de 5 J/cm², para la emisión y que la intensidad en función de la fluencia permanece prácticamente constante a partir de un valor de 20 J/cm². Este comportamiento es corroborado también mediante el análisis de las intensidades relativas, es decir, la cantidad de cada una de las especies eyectadas, que dejan de depender de la fluencia del láser, lo cual es conveniente para obtener réplicas estequiométricas del blanco, aún trabajando con pequeñas fluctuaciones en la energía del haz del láser. Este comportamiento no es tan marcado en el blanco no tratado térmicamente (posiblemente sea necesario mayor fluencia para observar este mismo comportamiento), lo cual indica cierta dependencia con tratamiento térmico del blanco utilizado.

Referencias

- 1- M.S: Yuan, H.L.Glass, L.R. Adkins, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) p340.
- 2- B.Y. Wong, X. Sui, D.E. Laughlin, M.H. Kryder, J. Appl. Phys. **75** (1994) p5966.
- 3- C. Surig, K.A. Hempel, D. Bonnenberg, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) p2836.
- 4- J.D. Adam, S.V. Krishnaswamy, S.H. Talisa, K.C.Yoo, J. Magn. Magn. Mat. **83** (1990) p419.
- 5- M. Allegrini, F Fuso, G Lorenzi, L.N. Vyacheslavov, E. Arimondo, Appl. Surf. Sci. **106** (1996) p438.
- 6- M.E. Koleva, R.I. Tomov, P.A. Atanasov, Ch. G. Ghelev, O.I. Vankov, N.I. Mihailov, J Lancok, M. Jelinek, Appl. Surf. Sci. **186** (2002) p463.
- 7- W.A. Weiner, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) p2171
- 8- D. Bäuerle "Laser Processing and Chemistry", 3th Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000).
- 9- P. R. Willmott and J. R. Huber. Rev. Mod. Phys. **72**, 1 (2000).
- 10- I. Cabanillas-Vidosa, C. A. Rinaldi, J. C. Ferrero, J. Appl. Phys. , **102**, 013111, (2007).
- 11- http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Agradecimientos: Este trabajo fue parcialmente financiado por CONICET, SECYT UNC; FONCYT y ACC.