

PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DE Al Sn DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LASER.

H. De Rosa⁽¹⁾, R. Zimmerman⁽¹⁾, A. Perrone⁽²⁾, A. Zocco⁽²⁾.

(1) Laboratorio de Películas Delgadas Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires.

(2) Dipartimento di Fisica. Università di Lecce, Lecce, Italia.

E-mail: hderosa@fi.uba.ar-Alessio.Perrone@le.infn.it

El AlSn en forma de película delgada es uno de los sistemas metálicos binarios más usados para lubricación sólida. Sus propiedades tribológicas están fuertemente influenciadas por la estructura de la película y la morfología de la superficie. Si bien la técnica más difundida para la obtención de este compuesto es la de "magnetron sputtering" hemos utilizado por primera vez para su depósito el método de ablación laser por haz pulsado de alta potencia (PLD). Se estudió la estructura y morfología de películas obtenidas por irradiación con un laser de XeCl ($\lambda = 308$ nm, $\tau = 30$ ns.) de blancos rotatorio de AlSn de dos composiciones diferentes. Los depósitos se hicieron sobre Si (100). La caracterización de las películas se efectuó mediante SEM y EDX. Los resultados se compararon con los obtenidos por sputtering.

Al Sn as a thin film is one of the metallic systems most frequently used so far for solid lubrication. Its tribological properties are strongly influenced by the structure of the film and the morphology of the surface. Although high rate magnetron sputtering is the technic most used, we have deposited for the first time Al Sn films by high pulsed laser ablation using a Xe Cl laser ($\lambda = 308$ nm, $\tau = 30$ ns.) Two different atomic composition of Al Sn bulk targets were used. Depositions were performed on Si (001). Characterization of the films was made by SEM and EDX. The results were compared with those obtained by sputtering.

INTRODUCCIÓN

Uno de los sistemas metálicos binarios más usado para lubricación sólida es el sistema Al Sn en forma de película delgada⁽¹⁾. Sus propiedades tribológicas están fuertemente influenciadas por la estructura de la película y la morfología de la superficie⁽²⁾. Ambas están relacionadas con la nucleación y el crecimiento.

Si bien la técnica más difundida para la obtención de estos materiales compuestos es la de magnetron sputtering⁽³⁾, cada vez se involucran más procesos de alta tecnología para su depósito. Uno de éstos es el de ablación por haz de laser pulsado de alta potencia (PLD)⁽⁴⁾. Experimentalmente el PLD es probablemente la más simple entre todas las técnicas de crecimiento de películas delgadas por evaporación física.

En contraste con la simplicidad de la instalación (ver figura 1), el mecanismo que produce la ablación láser es un fenómeno físico complejo; depende de las características del láser; así como de las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco. Cuando la radiación láser es absorbida por la superficie sólida, la energía electromagnética se convierte en excitación electrónica y luego en energía térmica, química y también mecánica que producen evaporación, ablación, excitación, formación de un plasma y exfoliación. El material evaporado forma una pluma, que consiste en una mezcla de especies

energéticas que incluyen átomos, moléculas, electrones, iones, clusters y glóbulos fundidos.

Algunas ventajas de este método son: flexibilidad, respuesta rápida, evaporantes energizados y evaporación congruente. Sus desventajas son la presencia de partículas microscópicas (droplets)⁽⁵⁾ y la limitada distribución angular.

Como ya dijimos la interacción laser-sólido es un fenómeno muy complejo. El modelo más simple se basó en el efecto térmico que puede aplicarse bien para densidades de potencia bajas; cuando se usan densidades de potencia por encima de 10^8 W/cm² (típica en un experimento de PLD) dicho modelo es inadecuado. Sobreestima la temperatura superficial y no puede explicar la emisión de electrones; además no tiene en cuenta la interacción entre la radiación laser con el plasma de la pluma. Posteriormente se desarrollaron modelos más completos que tienen en cuenta tres tipos de absorciones: absorción volumétrica por los electrones y fonones de la red, absorción en la superficie por portadores libres y absorción por la pluma.

El objetivo del trabajo, fue caracterizar películas de Al Sn depositadas por primera vez por la técnica de ablación de laser pulsado de blancos de Al Sn. Se investigaron las primeras etapas de crecimiento de la película y su evolución estructural a medida que aumenta el espesor de la misma.

Los resultados se compararon con los obtenidos por sputtering.

PARTE EXPERIMENTAL.

El depósito de las películas fue realizado en el Laboratorio de Radiación Física del Departamento de Física de la Universidad de Lecce.

La figura 1 muestra un esquema del equipo. Se trata de una cámara de acero inoxidable que es evacuada a una presión menor que 10^{-5} Pa con una bomba turbomolecular. El haz de laser (Xe Cl $\lambda = 308$ nm, $\tau = 30$ ns) fue dirigido con un ángulo de incidencia de 45° respecto a la superficie de los blancos que durante el experimento fueron rotados con una frecuencia de 3 Hz. La fluencia del laser se fijó en 6 J/cm^2 ; para este propósito se usó una lente de 30 cm de distancia focal. La distancia blanco colector fue fijada en 5 cm.

Para el depósito se usaron series de pulsos de laser de 5×10^4 y 1×10^5 con una frecuencia de 10 Hz. Se utilizaron blancos de Al Sn 50% 50% y 20% 80% en peso fabricados en el laboratorio.

Las películas se depositaron sobre obleas de Si(001). Se estudió la microestructura por SEM y la composición por EDX.

Los espesores de las películas se midieron con un perfilómetro (α -step).

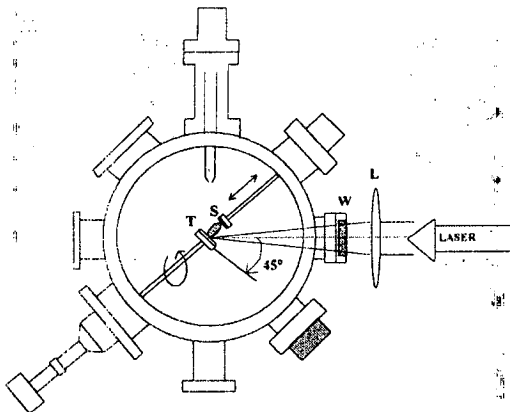


Figura 1

Esquema del equipo

Las condiciones experimentales se indican en la tabla 1.

TABLA 1

Laser excimeroXeCl ($\lambda = 380$ nm, $\tau = 30$ ns).
Energía (laser) luego de la lente = 83 mJ.
Energía (laser) en la cámara (absorción de la ventana 10%) $83 \cdot 0.9 = 74$ mJ.
Dimensiones de la mancha láser $= (0.72 \cdot 1.7) \text{ mm}^2 = 120 \text{ mm}^2$.
Fluencia laser $= 74 \text{ mJ} / 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 = 6 \text{ mJ/cm}^2$.
D (blanco-sustrato) = 50 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Blanco de Al Sn 50 50

En la figura 2 se muestra la micrografía SEM de una película obtenida con una exposición de 5×10^4 pulsos.

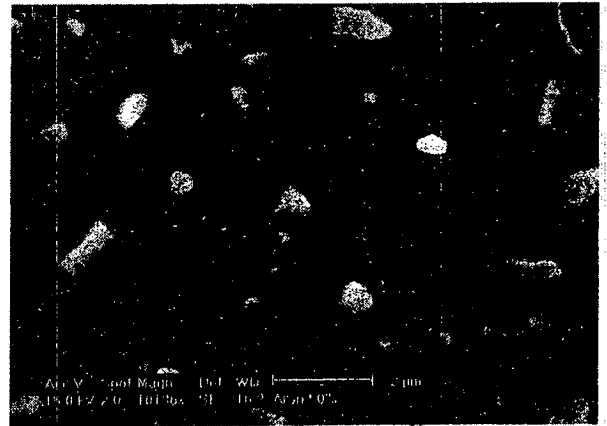


Figura 2

La matriz oscura corresponde al Al que cubre la superficie en forma continua.

Las partículas claras facetadas de Sn tienen forma irregular con dimensiones en el rango de 1 a 2 μm , separadas por distancias varias veces superiores a su tamaño.

Partículas de estaño grandes, con una separación del orden de su tamaño, sugieren una alta movilidad del estaño sobre la superficie del aluminio⁽⁶⁾. La forma facetada indicaría que el crecimiento se produce por el desarrollo de superficies energéticamente favorables⁽⁷⁾.

El espesor medido fue de 70 nm.

La figura 3 corresponde a la observación SEM de una película obtenida con 10^5 pulsos.

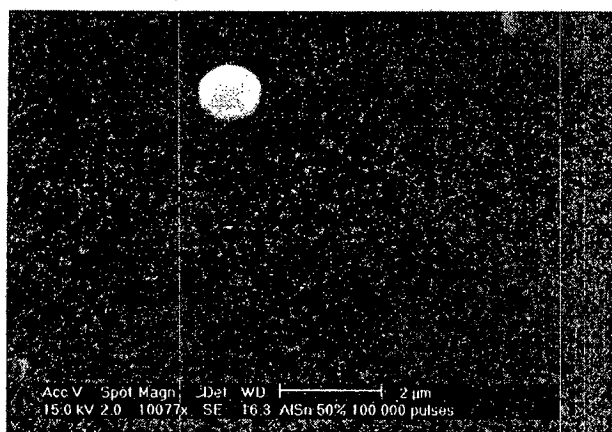


Figura.3

Se observa un cambio importante, las partículas de estaño son de tamaño mucho menor y su densidad es considerablemente mayor. Si bien se expuso el blanco el doble de tiempo, el espesor resultó menor: 46 nm

Blanco de Al Sn 20 80

La figura 4 muestra la micrografía SEM de una película obtenido con 5×10^4 pulsos

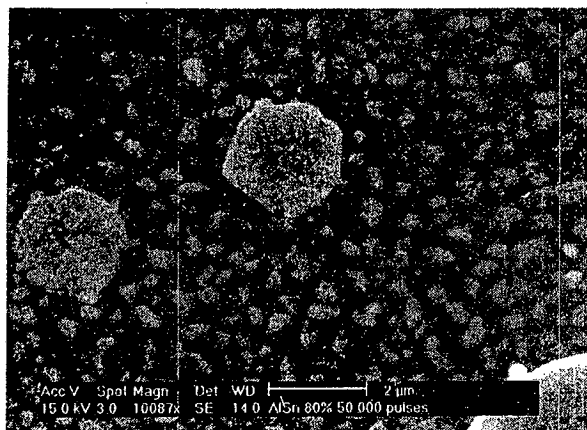


Figura.4

Se observa una mayor densidad de partículas. Las partículas de estaño son de forma regular y de un tamaño aproximado de $0,5 \mu\text{m}$ separadas por distancias del mismo orden. Se observan "droplets" característicos de este método de depósito.

El espesor medido fue de 170 nm, mayor que con el blanco 50 50 con el mismo tiempo de ablación.

En la figura 5 se muestra la micrografía SEM de una película obtenida con 10^5 pulsos,

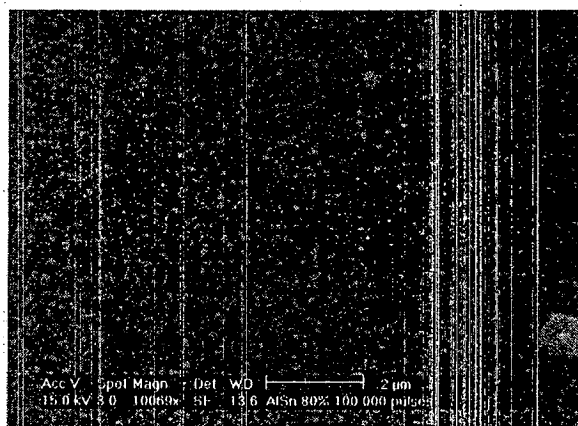


Figura 5

Las partículas son mucho más pequeñas y la densidad es muy grande. Nuevamente aunque el tiempo de ablación fue mayor se obtuvo un espesor menor (50 nm). La cantidad y el tamaño de los "droplets" es menor.

En las películas obtenidas con 10^5 pulsos el crecimiento parece producirse por un mecanismo de agregación limitada.

En la tabla 2 se informa la composición en peso de ambos blancos obtenidas por análisis EDX

TABLA 2

	Blanco Al Sn 50 50		Blanco Al Sn 20 80	
	Al (%)	Sn (%)	Al (%)	Sn (%)
Partículas	45,0	55,0	43,0	57,0
Fondo	76,3	23,7	49,4	50,6
Promedio	69,0	31,0	45,9	56,1

El análisis EDX puso en evidencia un déficit de Sn en las películas depositadas. El origen de este efecto no ha sido determinado hasta el momento.

CONCLUSIONES

A diferencia de lo que ocurre en el sputtering, donde a mayores tiempos de exposición se obtienen mayores espesores, en la ablación laser después de la primera evaporación, con mayor tiempo de exposición se obtuvo un espesor menor.

Esto fue atribuido en primera instancia a la alteración de la superficie del blanco durante la ablación laser debida la formación de conos⁽⁸⁾. (ver figura 6)

Los conos se forman cuando el material es removido por sucesivos pulsos de laser como resultado de un proceso erosivo y crecen en longitud con la exposición. Aparecen como una respuesta del blanco a la radiación repetitiva del laser en un rango específico de frecuencia.

Cuando se desarrollan los conos, el área superficial aumenta y como resultado el promedio de fluencia del láser disminuye⁽⁹⁾. La tendencia decreciente de la velocidad ha sido relacionado directamente con una reducción de la cantidad de material que se vaporiza; es decir que el mayor efecto de esta modificación de la superficie en PLD, es una reducción de la velocidad de depósito, que se pone de manifiesto cuando en una segunda irradiación del blanco, se obtiene menor espesor de la película depositada sobre el sustrato.



Figura 6. 100X. Corte trasnversal del blanco de Al Sn 50 50 , $1,5 \times 10^5$ pulsos

Otro efecto de la disminución de la fluencia es reducir la energía de los evaporandos y en consecuencia su movilidad, lo que explica el aumento de la densidad de islas y la disminución de tamaño de las mismas.

REFERENCIAS

- 1) K. Holmberg and A. Matthews, *Coating Tribology*, Elsevier, Amsterdam (1994)
- 2) H. Bangert, C. Eisenmenger-Sittner, A. Bergauer. *Surface and Coating Technology* 80 (1996) 162-170.
- 3) M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Boston (1992)
- 4) D. B. Chrisey, G.K.Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons, New York (1994). R. Kelly, A. Miatello Cap 3.
- 5) D. B. Chrisey, G.K.Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons, New York (1994). Li-Chyong Chen Cap 6.
- 6) M.Rosmer, C. Eisenmenger-Sittner, H. Hutter, *Mikrochimica Acta* 133: (1-4) 267-271, 2000
- 7) C.Eisenmenger-Sittner, H. Banger, A. Bergauer, *Journal of Cristal Growth* 186 (1998)151-165.
- 8) G.K. Wehner, *J.Vac. Sci. Technol. A* 3 (198) 1821.
- 9) D. B. Chrisey, G.K.Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons, New York (1994).Estephen R Foltyn Cap 4.

CEILAP
CITEFA CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA