

# Películas delgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre silicio preparadas por ablación láser

A. Lamagna<sup>(\*)</sup>, S. Duhalde<sup>(\*\*)</sup>, L. Carrera<sup>(\*\*\*)</sup> y S. Nicoletti<sup>(\*\*\*)</sup>

**Resumen** Se depositaron películas delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ablación láser sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  para utilizarlas como aislante térmico y eléctrico en dispositivos sensores de gases. Se analiza la microestructura de estas películas en función de las condiciones de la deposición (densidad de energía del láser, presión de oxígeno, distancia blanco-substrato y temperatura del substrato). Los estudios de difracción de rayos X, utilizando geometría de ángulo rasante, muestran que sólo puede observarse la reflexión coincidente con la (116) del corundum. Cuando las películas se tratan térmicamente a temperaturas superiores a  $1.200^\circ\text{C}$  sufren un cambio en su cristalinidad que depende de las condiciones de la deposición. Utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por EDAX, se comparan la estequiometría y la morfología de las películas con y sin tratamiento térmico.

Palabras clave: **Alúmina. Deposición por láser pulsado. Ablación láser. Sensores de gases.**

## Pulsed laser deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3$ thin film on silicon

**Abstract**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films were fabricated by pulsed laser deposition (PLD) on  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , to improve the thermal and electrical isolation of gas sensing devices. The microstructure of the films is analyzed as a function of the deposition conditions (laser fluence, oxygen pressure, target-substrate distance and substrate temperature). X-ray analysis shows that only a sharp peak that coincides with the corundum (116) reflection can be observed in all the films. But, when they are annealed at temperatures above  $1,200^\circ\text{C}$ , a change in the crystalline structure of some films occurs. The stoichiometry and morphology of the films with and without thermal treatment are compared using environmental scanning electron microscopy (SEM) and EDAX analysis.

Keywords: **Alumina. Thin film. Pulsed laser deposition. Laser ablation. Gas sensors.**

## 1. INTRODUCCIÓN

El monitoreo de la calidad ambiental es un campo de creciente interés que requiere de un control cada vez mayor de varias especies tóxicas que producen efectos nocivos sobre el ambiente y la salud. Actualmente se apunta al desarrollo de un nuevo sensor de gas, donde la instrumentación analítica es sustituida por un sensor de estado sólido, utilizando la tecnología de película delgada (film sensible de óxido metálico semiconductor depositado sobre una membrana de material dieléctrico que la aísla del sustrato de silicio). En general, la sensi-

bilidad y la selectividad para un determinado gas dependen fuertemente de la temperatura de trabajo de la película semiconductor (1-3). Para lograr una temperatura controlada y uniforme en el área sensible y mejorar la adherencia, es necesario depositar una capa de material dieléctrico entre la película sensora y el substrato. Por otro lado, también esta capa dieléctrica modifica la morfología de la película sensible. Uno de los materiales más utilizados es el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , normalmente depositado por CVD (chemical vapor deposition). Los resultados obtenidos con este material muestran que en el caso de tener un ensamble de microsensores trabajando a diferentes temperaturas, el control sobre cada uno de ellos presenta algunos problemas.

El propósito de este trabajo es la deposición de películas delgadas de alúmina por ablación por láser pulsado (PLD) y el estudio de su microestructura para optimizar el funcionamiento del dispositivo. Por otro lado, la utilización de la técnica de

(\*) Dpto. de Física. Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250. 1429-Buenos Aires (Argentina).

(\*\*) Dpto. de Física, Fac. de Ingeniería, Univ. de Buenos Aires, Pº. Colón 850. 1063-Buenos Aires (Argentina).

(\*\*\*) Instituto LAMEL-CNR. Via Gobetti 101. 40129-Bologna (Italia).

PLD permite la deposición sucesiva de la capa aislante y de la película sensible sin extraer la muestra de la cámara.

A pesar de sus interesantes propiedades, existen pocos trabajos publicados sobre películas delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y menos aún utilizando PLD. En general se depositan por *sputtering*, CVD o evaporación y entre sus aplicaciones se encuentra su utilización como guías de ondas en circuitos ópticos integrados, en *packaging*, recubrimientos duros, etc. (4-9). Resulta interesante, por lo tanto, el estudio de la microestructura y de la morfología de películas de este material debido a sus potenciales aplicaciones.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se depositaron por ablación de un blanco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  con un láser excímero pulsado de  $\text{XeCl}$  (308 nm). El sistema experimental permite la rotación del blanco y el barrido del haz sobre él para mejorar la uniformidad de la película. En todos los casos, se eligió una frecuencia de 5 Hz y oxígeno como gas residual, en la cámara previamente evacuada. Se utilizaron substratos de  $20 \times 20$  mm de silicio (100) tipo *p* con una capa de  $98,5 \pm 2$  nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ó  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ , depositadas por CVD. Para este depósito, se usaron las siguientes condiciones: temperatura del horno, 800 °C, 30 sccm de DCS y 130 sccm de  $\text{NH}_3$ , 350 mtorr de presión, 29 min de deposición.

La densidad de energía del láser se fijó en 6,7 y en 2  $\text{J}/\text{cm}^2$ . Los parámetros de deposición para cada película se especifican en la tabla I. Luego de la

TABLA I.— Condiciones de deposición de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

TABLE I.— Deposition conditions for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films.

| Parámetros  | M1                      | M2                      | M3                      | M4                      | M5                      |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Densidad de Energía ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )      | 6,7                     | 6,7                     | 2                       | 2                       | 2                       |
| Velocidad de deposición ( $\text{Å}/\text{pulso}$ ) | 0,05                    | 0,05                    | 0,1                     | 0,1                     | 0,12                    |
| Presión de oxígeno (Pa)                             | 12                      | 12                      | 30                      | 30                      | 60                      |
| Distancia blanco-substrato (cm)                     | 9                       | 6                       | 6                       | 6                       | 4,5                     |
| Espesor de la película (nm)                         | 30                      | 60                      | 100                     | 100                     | 120                     |
| Substrato   | $\text{Ti}_3\text{N}_4$ | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Si}_3\text{N}_4$ |
| Temperatura del substrato (°C)                      | 620                     | 620                     | 620                     | 620                     | 750                     |

deposición, y sin retirar las películas de la cámara se las mantuvo 1 h a 600 °C, descendiendo luego la temperatura a razón de 4 °C/mín para evitar fracturas. Posteriormente, para analizar el proceso de cristalización, las películas se trataron térmicamente a 800 °C, 1.000 °C, 1.200 °C y 1.350 °C, en aire y en atmósfera de oxígeno en algunos casos. La diferencia en atmósferas no produjo diferencias que pudieran apreciarse.

Todas las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X utilizando la geometría de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) y de ángulo rasante con radiación de cobre y de molibdeno. La morfología de las mismas se observó por SEM y para la determinación de espesores se utilizó un medidor Tencor Alpha-step. Se realizaron análisis cuantitativos por EDAX (Phillips) para corroborar la estequiometría elemental de todas las muestras.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1, correspondiente a micrografías del blanco sin irradiar e irradiado con 12.000 pulsos de 2 y 6,7  $\text{J}/\text{cm}^2$ , respectivamente, revela el proceso de fusión-solidificación con la formación de valles, cavidades y canales. Se puede observar que el patrón formado en la superficie es diferente para ambas densidades de energía. Para 6,7  $\text{J}/\text{cm}^2$ , se observa un aglomerado de protuberancias que insinúan la incipiente formación de conos, mientras que para 2  $\text{J}/\text{cm}^2$ , sólo se encuentra un patrón ondulado con cierta periodicidad, a diferencia de lo referido por J. Rothenberg *et al.* (10).

En todos los casos, las películas resultaron claras, transparentes, muy brillantes y resistentes a la humedad, al alcohol y a la acetona. Los diagramas de rayos X obtenidos utilizando la radiación  $\text{K}_{\alpha 1}$  del cobre y geometría convencional  $\theta$ - $2\theta$ , no presentaron ninguna reflexión, salvo la del substrato, revelando una posible estructura amorfa en concordancia con lo observado por J. Thornton *et al.* (11). Sin embargo, cuando los diagramas se obtuvieron con radiación de molibdeno, se insinuaba un pico muy ancho y de muy baja intensidad, correspondiente a  $\sim 1,61$  Å ( $\sim 0,161$  nm). Debido al poco espesor de las películas, la geometría de ángulo rasante permite obtener información más relevante. La figura 2 corresponde a los diagramas de rayos X (radiación  $\text{K}_{\alpha 1}$  del cobre, ángulo rasante) de las películas luego de la deposición. Los diagramas de las películas M1 y M2 resultaron idénticos (Fig.2 a), sin ninguna reflexión, debido posiblemente a su poco espesor. Las figuras 2 b, c y d, correspondientes a las películas M3, M4 y M5, muestran un pico muy intenso en  $2\theta = 57,3 \pm 0,2^\circ$  ( $d \sim 1,60$  Å ( $\sim 0,16$  nm)) y sólo en los correspondientes a M3 y M4 se observa la presencia de otra reflexión de baja

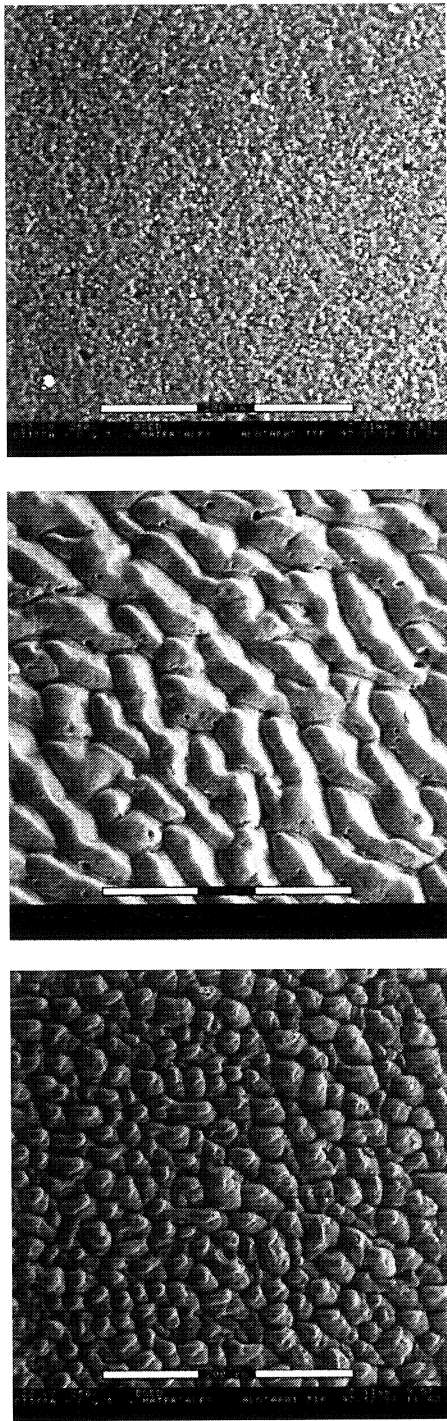


FIG. 1.— Micrografías del blanco de  $Al_2O_3$  por microscopía electrónica de barrido (ESEM). La imagen superior corresponde al blanco sin irradiar. La imagen central, al blanco irradiado con 12.000 pulsos de  $2 J/cm^2$  y la inferior al blanco irradiado con 12.000 pulsos de  $6,7 J/cm^2$

FIG. 1.— Scanning electron micrography of the  $Al_2O_3$  target. Top image corresponds to the target without irradiation, central image to the target irradiated with 12,000 pulses of fluence  $2 J/cm^2$  and bottom image to the target irradiated with 12.000 pulses of fluence  $6.7 J/cm^2$ .

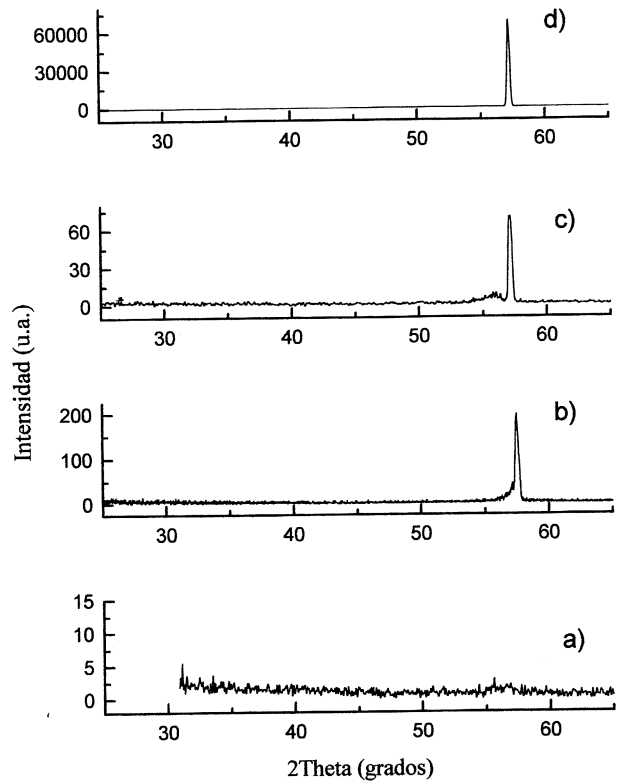


FIG. 2.— Diagramas de rayos X (radiación  $K_{\alpha 1}$  del cobre, ángulo rasante) de las películas de alúmina luego de la deposición. a) película M1, b) M3, c) M4 y d) M5.

FIG. 2.— X-ray patterns of the as-deposited films ( $Cu K_{\alpha 1}$  radiation, grazing angle geometry) a) M1 film, b) M3, c) M4 and d) M5.

intensidad y muy ancha para  $2\theta$  entre  $55^\circ$  y  $57^\circ$ . De todas las fases polimórficas posibles del óxido de aluminio, sólo el corundum ( $Al_2O_3 \alpha$ ) presenta un pico en  $2\theta = 57,50^\circ$  de alta intensidad (índices (116)). Según el trabajo de Thornton y Chin (11), en el cual analizan la estructura y los tratamientos térmicos de películas de alúmina depositadas por sputtering, evaporación y CVD, sería esperable la obtención de películas amorfas, teniendo en cuenta las temperaturas que utilizamos para la deposición. Sin embargo, obteniéndolas por PLD, esto no ocurre. Las distintas estructuras que presenta la alúmina en general se clasifican según el ordenamiento de los átomos de oxígeno (12) y, por tanto, no podríamos descartar la formación de fases cristalinas polimórficas metaestables producto de las características inherentes a la técnica de deposición (plasma de muy alta temperatura, rico en especies iónicas y atómicas y electrones) (13). Por otro lado, los resultados obtenidos por EDAX en todas las películas arrojaron sistemáticamente un cociente  $Al/O = 0,6 (\pm 0,06)$ , que corresponde, dentro de los márgenes de error, a una fórmula  $Al_2O_{3,33}$ . Para

corroborar este resultado, se van a emprender una serie de estudios complementarios más precisos.

La morfología de todas las películas, observada por microscopía electrónica de barrido, presentó un aspecto muy suave y uniforme, sin estructura particular, aun para el mayor aumento con el que se pudieron observar ( $\times 24.600$ ). Sólo la M5, depositada a 60 Pa, estaba libre de partículas en su superficie, mientras que el resto presentaba una gran cantidad de partículas esféricas de 1mm o menores, lo cual indica que la presión desempeña un papel importante en la eliminación de las mismas. En las películas M1 y M2, a pesar de estar muy alejadas del blanco, igual pudieron observarse algunas partículas, debido fundamentalmente a la alta densidad de energía del láser utilizada durante su deposición.

Las películas M3, M4 y M5 se trataron térmicamente a 800 °C, 1.000 °C, 1.200 °C y 1.350 °C. Los tratamientos a 800 °C y 1.000 °C no mostraron diferencia alguna ni morfológica ni estructural en ninguna de las muestras. A 1.200 °C, se observa un cambio en su reflectividad presentando un color blanco casi transparente y una leve disminución de su brillo. La figura 3 muestra en la parte superior una micrografía de la película M4 sin tratamiento térmico, que resulta ser equivalente a las de las otras películas, salvo por la ausencia de micropartículas en la M5. En el centro, se encuentra la micrografía de la misma muestra, pero tratada durante 8 h a 1.200 °C. Se observa una superficie rugosa, característica de una densidad más alta de centros de cristalización y crecimiento. La micrografía inferior corresponde a la película M5 bajo el mismo tratamiento térmico. Sorprende la gran diferencia en la morfología de ambas muestras, ya que esta última presenta un fondo suave y uniforme con ramificaciones orientadas al azar en la superficie. Análisis en ambas zonas de la película mostraron que tenían la misma estequiometría. Es sabido que el método de preparación no sólo determina la forma estructural inicial, sino también la secuencia de transformación por tratamiento térmico (11). Los valores de la presión de oxígeno y de la temperatura del sustrato utilizados en la deposición de la M4 y M5 modifican sus características estructurales. Analizando en detalle los diagramas de rayos X de ambas muestras sin tratar, se pudo concluir que el correspondiente a la M5 no presentaba la reflexión sumamente ancha y de baja intensidad en  $2\theta$  entre  $55^\circ$  y  $57^\circ$ , aún amplificando esa zona con barridos muy lentos. Por otro lado los patrones obtenidos presentaron repetidamente una relación señal-ruido muy baja debido a la alta intensidad del pico en  $2\theta = 57,1^\circ$ .

La figura 4 corresponde a los espectros de rayos X (radiación  $K_{\alpha 1}$  del cobre, ángulo rasante) de la película M4, a) sin tratamiento térmico, b) tratada 8 h a 1.200 °C y c) 2 h más a 1.350 °C. En b) se

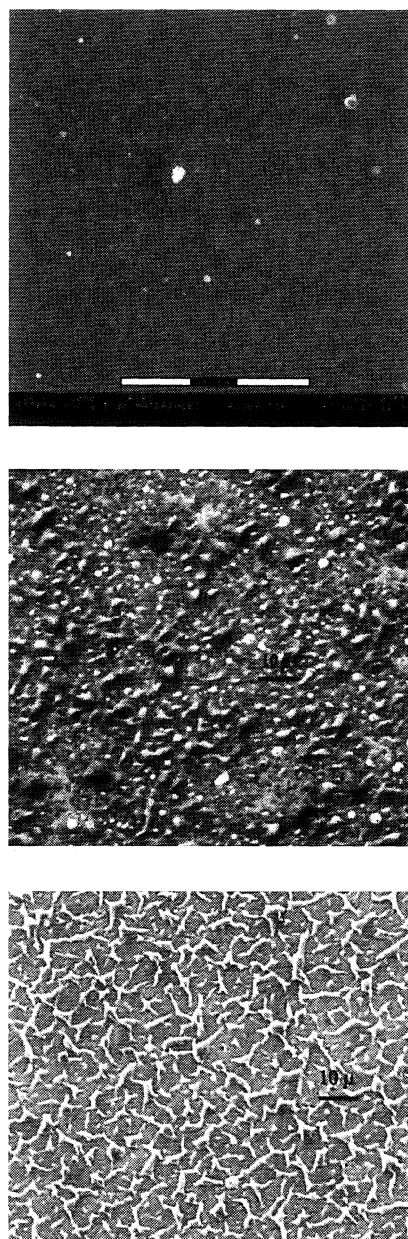


FIG. 3.— Micrografías de las películas de  $Al_2O_3$  por microscopía electrónica de barrido. La imagen superior corresponde a la película M4 sin tratamiento térmico, que resulta ser equivalente a la de las otras películas, salvo por la ausencia de micropartículas en la M5. En el centro, se encuentra la micrografía de la misma muestra, pero tratada durante 8 h a 1.200 °C. La micrografía inferior corresponde a la película M5 bajo el mismo tratamiento térmico.

FIG. 3.— Scanning electron micrography of the  $Al_2O_3$  films. The top image corresponds to the as-deposited M4 film that is equivalent to the others as-deposited films images, except for the M5 film which is free from droplets. The central image belongs to the same M4 film but annealed for 8hs. at 1200 °C. The image at the bottom corresponds to the M5 film annealed under the same conditions.

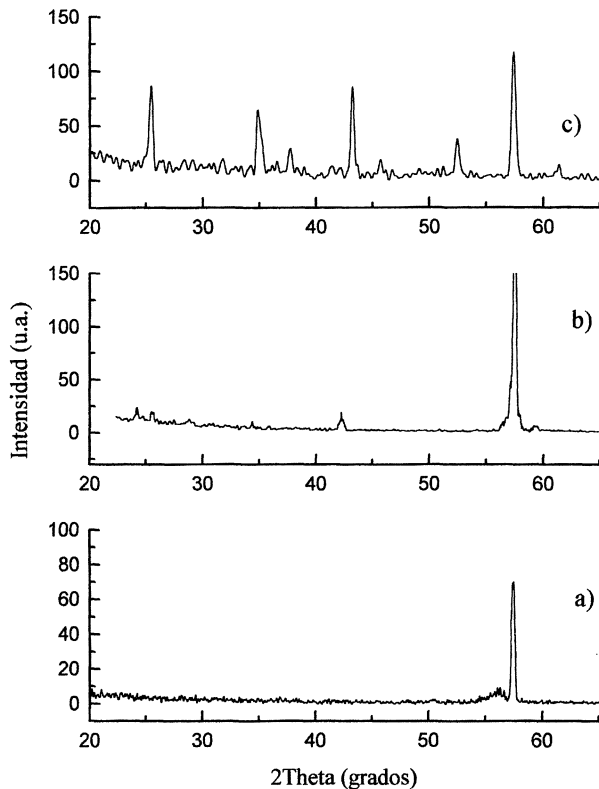


FIG. 4.— Diagramas de rayos X de la película M4 (radiación  $K_{\alpha 1}$  del cobre, ángulo rasante), a) sin tratamiento térmico, b) tratada durante 8 h a 1.200 °C y c) 2 h más a 1.350 °C .

FIG. 4.— X-ray patterns of the M4 film ( $Cu K_{\alpha 1}$  radiation, grazing angle geometry), a) as-deposited, b) annealed for 8 h at 1.200 °C and c) annealed 2 h more at 1.350 °C

observa, además del pico intenso en 57,3° la incipiente aparición de otras reflexiones que coincidirían con las del corundum., mientras que en c) el espectro se puede indexar totalmente con el de la  $Al_2O_3$   $\alpha$  policristalina. Sin embargo, y profundizando las diferencias, los diagrama con cobre y molibdeno de la M5 tratada 8 h a 1.200 °C sólo presentan un angostamiento del pico en 57,1° y ningún cambio para el resto de los ángulos.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han depositado películas delgadas de  $Al_2O_3$  mediante la técnica de ablación por láser pulsado en diferentes condiciones. Todas las películas de aspecto transparente y brillante, presentan una morfología suave, sin ninguna estructura particular. Las depositadas a 60 Pa resultaron libres de partículas micrométricas en superficie. Los análisis por difracción de rayos X indican que su estructura no es amorfa, incluso a temperaturas del sustrato de 600 °C, contrariamente a lo que ocurre con otros méto-

dos de deposición (1,6,9 y 11). No se descarta la formación de fases polimórficas como resultado de los procesos de difusión superficial de los adátomos durante la nucleación. Dado que en este óxido el polimorfismo se debe a cambios en la covalencia de los enlaces (14), la presencia de un plasma denso formado por diferentes especies iónicas de los elementos, puede dar lugar a nuevas formas ricas en oxígeno. Para corroborar este resultado, se van a emprender una serie de estudios complementarios más precisos.

Además, se ha encontrado que diferentes parámetros para la deposición, como presión de oxígeno y temperatura del sustrato, dan lugar a películas cuyas transformaciones morfológicas y estructurales frente a tratamientos térmicos se diferencian fuertemente. Las depositadas a temperaturas más elevadas (750 °C ) mantienen su estructura inicial hasta temperaturas de recocido superiores. Este trabajo se continúa con la caracterización de las propiedades dieléctricas de estas películas.

#### REFERENCIAS

- (1) DEMARNE, V. y SANJINÉS, en "Gas sensors: Principles, Operation and developments", Ed. S. Sberveglieri, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht (Holanda), 1992, 89-117
- (2) ROSENFELD, D., SANJINÉS, R., SCHREINER, W.H. y LÉVY, F.W.H. *Sensors and Actuators B*, 1993, 15-16, 406-409.
- (3) SULZ, G., KÜHNER, G., REITER, H., UPTMOOR, G., SCHWEIZER, W., LÖW, H., LACHER y STEINER, K. *Sensors and Actuators B*, 1993, 15-16, 390-395.
- (4) BETHANIE, J. y OLIVERIA, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (12), 1995: 3.336-3.341.
- (5) SMIT, M., ACKET, G. and VAN DER LAAN, C. *Thin Solid Films*, 138, 1986 : 171-81.
- (6) MARUYAMA, T. and ARAI, S. *Appl. Phys. Lett.*, 60 (3), 1992 : 322-23.
- (7) DRAGOO, A. and DIAMOND, J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (11), 1967 : 568-74.
- (8) FREDERICK, B., APAI, G., RHODIN, T. *Surface Science*, 244, 1991 : 67-80
- (9) NAKAGINI, Y., NOBUGAI, K., KANAMARU, F., MIYASATO, T. *Phys. Rev. B*, 45 (11), 1992 : 6148-53.
- (10) ROTHENBERG, J. and KELLY, R. *Nucl. Ins. Meth. Phys. Res.*, B1 (2), 1984 : 291-300.
- (11) THORNTON, J. and CHIN, J. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 (5), 1977 : 504-12.
- (12) DURRANT, P. and DURRANT, B. *Introd. to Advanced Inorg. Chem.*, J. Wiley & Sons, NY, New York, 1962 : 532-34.
- (13) GEOHEGAN, D. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Ed. D. Chrisey and G. Hubler, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1994 : 115-165
- (14) RYSHKEWICH, E. *Oxide Ceramics*, Acad. Press, N.Y., New York, 1960.