

# *Correlación Entre las Propiedades del Plasma y de las Películas de Cu Preparadas con Ablación Laser<sup>1</sup>*

## *Correlation Between Plasma and Copper thin Films Properties Grown by Laser Ablation*

**Henry Riascos Lándazuri**

*PhD. En Física*

*Magister en Física del Plasma*

*Físico*

*Docente Universidad Tecnológica de Pereira*

*Grupo de Investigación Plasma Láser y Aplicaciones*

*hriascos@utp.edu.co*

**Liliana Patricia Vera Londoño**

*Estudiante de Ingeniería Física*

*Universidad Tecnológica de Pereira*

*Grupo de Investigación Plasma Láser y Aplicaciones*

*lilianavera07@hotmail.com*

**Jaime Andrés Pérez Taborda**

*Ingeniero Físico*

*Universidad Tecnológica de Pereira*

*Grupo de Investigación Plasma Láser y Aplicaciones*

*jaimeandres@ingenieros.com*

Recibido Octubre 22 de 2010 – Aceptado Junio 15 de 2011

## **RESUMEN**

*Se han estudiado los espectros emisión óptica del plasma de cobre, producidos por un láser pulsado Nd:YAG de 1064 nm, con un ancho de pulso de 9 ns y una fluencia de 7 J/cm<sup>2</sup>. Con los plasmas de cobre se han crecido películas delgadas sobre un sustrato amorfo (vidrio) a temperatura ambiente. Se*

---

1. Documento derivado del proyecto de investigación “Caracterización de plasmas por Espectroscopia de Emisión Óptica”, proyecto desarrollado por el grupo de investigación Plasma Láser y Aplicaciones y avalado por la Universidad Tecnológica de Pereira.

*ha variado la presión del gas ambiente, argón (9 mTorr, 100 mTorr, 150 mTorr y 200 mTorr). En el rango 480 nm a 530 nm del espectro de emisión del plasma de Cu se identifican las líneas espectrales, entre ellas las de mayor intensidad son las que le dan el color verde característico al plasma de cobre. Las líneas de emisión del cobre neutro (Cu I) son más intensas que las del ion de cobre (Cu II), la emisividad se incrementa con el aumento de la presión, debido a que el gas confina el plasma y aumenta el número de colisiones entre las especies generando más especies ionizadas y excitadas. En los espectros Raman de las películas delgadas de cobre con variación de presión se observan algunos picos entre  $367\text{ cm}^{-1}$  y  $602\text{ cm}^{-1}$ , que se pueden analizar como picos correspondientes a enlaces Cu-O, lo que sugiere el proceso fácil de oxidación del Cu metálico, estos tienen un corrimiento al rojo que se puede interpretar como el efecto de los fonones en la red cristalina de la película. El estudio morfológico de las películas por medio de SEM demuestra que son películas suaves, lisas y con los resultados de perfilometría se corrobora que son películas ultradelgadas.*

**Palabras clave:** Espectroscopía de emisión óptica, crecimiento de películas delgadas, ablación láser, Cu, Raman, SEM.

## ABSTRACT

Optical emission spectra of plasma copper were obtained and they have been studied using optical emission spectroscopy, these plasmas were produced by a Nd: YAG pulsed laser (1064 nm, 9 ns, 500mJ) and at laser fluence  $7\text{ J/cm}^2$ . With the copper's plasmas have been thin films grown over an amorphous substrate (glass) at room temperature. The argon gas pressure has changed to 9 mTorr, 100 mTorr, 150 mTorr and 200 mTorr. The 480-530 spectrum range line spectral were identified, the characteristic green color of copper plasma is obtained from the most intensities spectral lines. These spectra are dominated by neutral copper (Cu I) followed by ion copper (Cu II). The intensities lines increases as pressure increases, due to the plasma is confined by gas pressure, increasing the collisions

number between different species increasing ionized species. The Raman spectra of copper thin films at different gas pressure show some peaks between  $367\text{ cm}^{-1}$  and  $602\text{ cm}^{-1}$ , these peaks are associated with to Cu-O bonds. It suggests the easy process of oxidation of metallic Copper, these spectra have a redshift that can be interpreted as the effect of phonons in the crystal lattice of the film. The morphological analysis of the films by SEM shows that films are soft, smooth and profilometry results are corroborated ultrathin films.

**Key words:** Optical Emission Spectroscopy, growth of thin films, laser ablation, Cu, Raman, SEM.

## 1. INTRODUCCIÓN

En nuestra civilización el cobre es uno de los elementos más utilizados y es un material que está incrementando sus aplicaciones microelectrónicas [Pfleger, 1996]; es por esta razón que el estudio de películas delgadas de Cobre y Óxido de Cobre se ha hecho más intenso, siendo estas últimas de mucho interés debido a su potencial aplicación en celdas solares y sensores de gas [Chen 2008]. En la actualidad, existen una gran variedad de técnicas para la obtención de películas delgadas, que permiten la preparación de un material en forma monocristalina, policristalina o amorfa.

En los últimos años la Ablación Láser ha sido utilizada para numerosas aplicaciones, destacándose como una técnica versátil para el crecimiento de películas delgadas, [Chrissey, 1994] producción de nanopartículas y clusters [Amoruso, 2004]. En deposición por láser pulsado (PLD), el haz de un láser de alta potencia se focaliza sobre la superficie de un material denominado blanco que está ubicado en el interior de una cámara de vacío, como la energía por unidad de superficie en ese punto es tan alta (en un intervalo de tiempo muy pequeño) se da la evaporación del material (ablación) y a la formación de un plasma. Los primeros en utilizar esta técnica fueron Smith y Turner en 1965 mediante un láser de rubí en una cámara de vacío [Smith, 1965]. Las técnicas más comunes para el crecimiento de películas delgadas son

ALD (atomic layer deposition) [Li, 2006], unbalanced magneton sputtering [Xuelian, 2008] y SYLAR [Lindroos, 2004].

En este trabajo analizamos el espectro de emisión óptica de un plasma de cobre producido por un láser pulsado de Nd:YAG, emitiendo en el infrarrojo, mediante espectroscopía de emisión óptica. Las películas delgadas de cobre son crecidas sobre un sustrato de vidrio y son caracterizadas por espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido (SEM). Las propiedades de estas películas son correlacionadas con las características del plasma de cobre.

## 2. DETALLE EXPERIMENTAL

El haz de un láser Nd: YAG de 1064 nm, de 9 ns de duración por pulso, energía por pulso de 500 mJ, tasa de repetición de 10 Hz y una fluencia de 7 J/cm<sup>2</sup>, se enfocó por medio de una lente de 24.5 cm de distancia focal a través de uno de los puertos de la cámara de vacío. Sobre un portablanco se ubica la muestra de Cu, de 95 % de pureza; el sustrato sobre el que se creció fue vidrio y la distancia blanco sustrato fue de 4.5 cm. Se trabajó bajo una atmósfera de Argon y se varió la presión de 9.1 mTorr, 100 mTorr, 150 mTorr y 200 mTorr; el sustrato se mantuvo a temperatura ambiente. El montaje experimental de la técnica de crecimiento y de la toma de los espectros de plasma se muestra en la Fig. 1. En la tabla 1 se encuentran los parámetros experimentales.

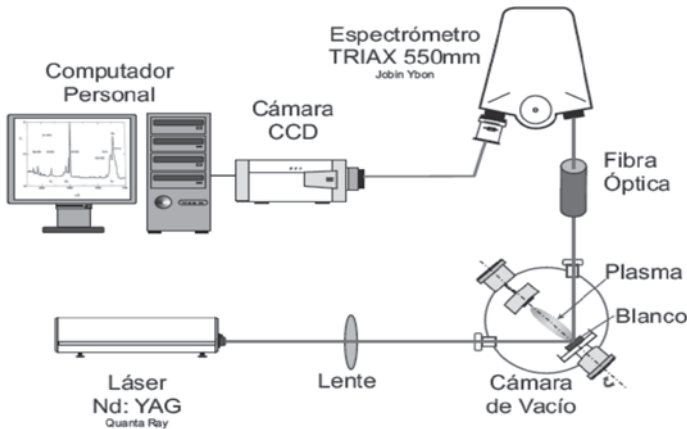


Fig. 1. Esquema del montaje experimental

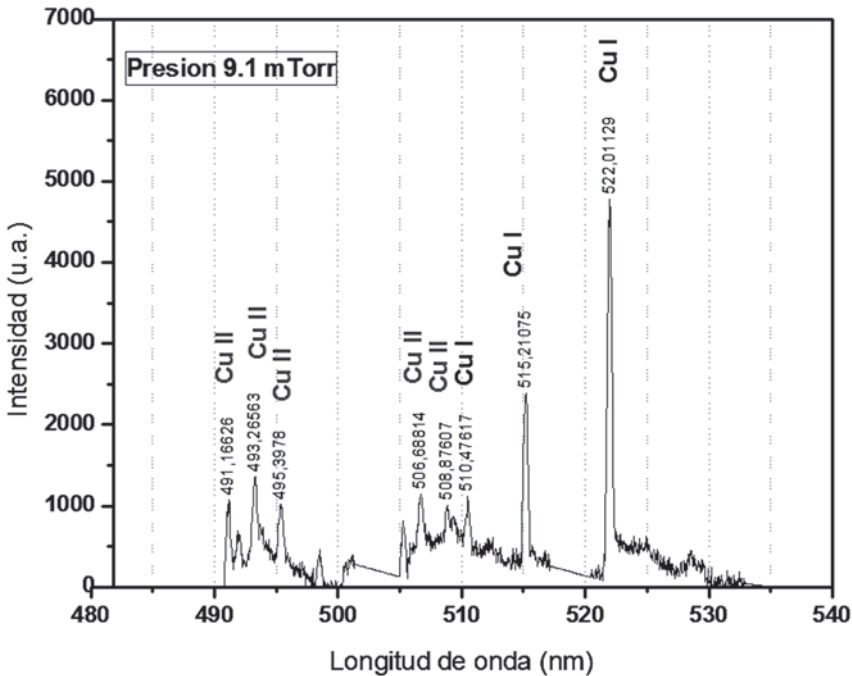
La radiación del plasma captada por la fibra óptica es dispersada por un espectrómetro modelo Triax 550 Jovin Ivon, con una longitud focal de 550 mm, dispersión de 1.55 nm/mm y una resolución de 0.03 nm; con una cámara CCD se registran las líneas espectrales que se observan en el computador. Para las mediciones Raman a temperatura ambiente se utilizó un microscopio m-Raman Confocal LabRamHR Horiba Jobin Yvon de alta resolución con una fuente de radiación monocromática de 473 nm, el foco del microscopio fue 10X, con una potencia del láser aproximada de 12 mw.

**Tabla No. 1** Parámetros experimentales.

Láser Nd:YAG	1064 nm
Fluencia	7 J/cm <sup>2</sup>
Duración del pulso	7 ns
Frecuencia	10 Hz
Tiempo de depósito	10 min
Distancia focal lente de vidrio	24.5 cm
Distancia blanco sustrato	4.5 cm
Blanco	Cu
Sustrato	Vidrio
Presión (mTorr)	9
	100
	150
	200
Temperatura del sustrato	Ambiente

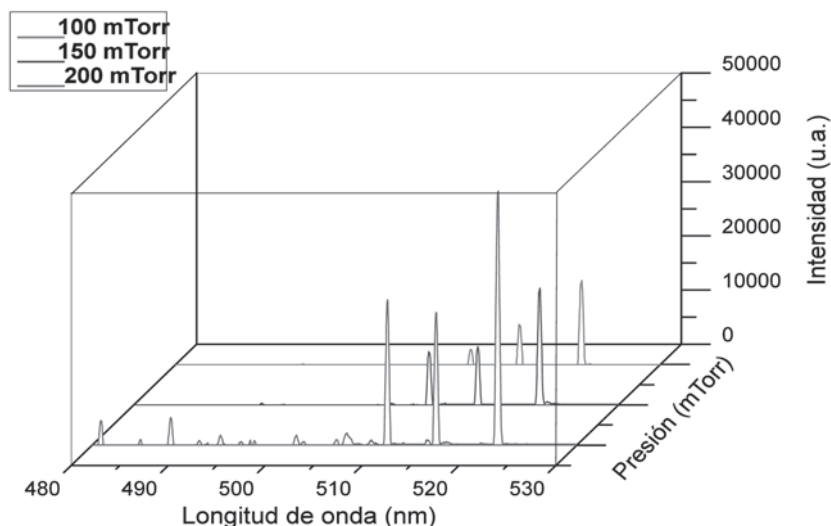
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el espectro del plasma de cobre a 20 °C y presión de 9.1 mTorr (fig. 2.), se identifican los picos correspondientes a Cu I en 510.48 nm, 515.21 nm y 522.01 nm y Cu II en 491.17 nm, 493.27 nm, 495.40 nm, 506.69 nm y 508.88 nm; para la toma de los espectros de emisión, el ancho de la ranura de entrada del espectrómetro fue de 1mm. Los espectros de emisión del plasma de cobre correspondientes a las presiones del gas de Argon de 100 mTorr y 150 mTorr fueron tomados con un ancho de la ranura del espectrómetro de 3 mm. En estos espectros no se observan las líneas de emisión correspondiente al cobre ionizada (Cu II), pero para el espectro de emisión a una presión de 200 mTorr si se observan líneas de emisión del Cu II.



*Fig. 2. Espectro de emisión óptica del plasma de Cu producido por deposición por laser pulsado a 9 mTorr.*

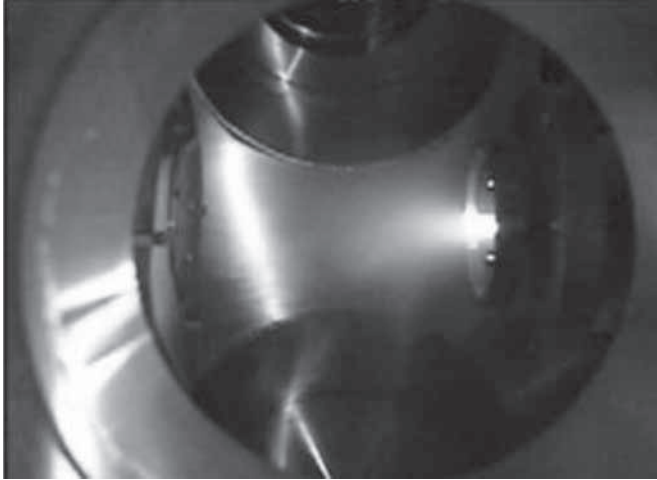
Esto puede ser debido a que al aumentar la presión se generan más especies excitadas o ionizadas, ya que a mayor presión el plasma se encuentra más confinado, incrementando el número de colisiones entre las diferentes especies, generando una mayor emisión de las líneas espectrales (Fig. 3.). La radiación que abluiona el blanco no es igual de intensa cuando ya se ha formado la pluma, ya que ésta absorbe parte de la intensidad del haz; entonces la absorción de la radiación láser por el gas ambiente y la pluma, juega un papel importante en el proceso de evaporación del blanco metálico y de las características de emisión [Nemet, 1995]. Es por esto que en el espectro a 9 mTorr a pesar de ser a una presión baja, se pueden observar picos del Cu II, pues apenas se está formando la pluma.



*Fig. 3. Comparación de los espectros de Cu al variar la presión dentro de la cámara de vacío.*

Las líneas correspondientes al cobre neutro (Cu I) son las más intensas; el potencial de ionización para el Cu II es más alto comparado con el Cu I (20.29 eV y 7.7 eV respectivamente) [Franco, 2008], por lo que hay una mayor probabilidad de emisión de los picos cercanos a 510 nm, 515 nm y 522 nm que corresponde a Cu I en estado de excitación. Estos picos intensos

se encuentran en la región del verde del espectro visible, de ahí que el color de plasma de cobre sea verde igual que la tonalidad de las películas delgadas de cobre crecidas sobre vidrio (Fig. 4.).



*Fig. 4. Fotografía del Plasma de Cu obtenido durante la deposición*

Los espectros Raman de las películas delgadas de cobre para las presiones del gas de Argon de 9 mTorr y 150 mTorr se muestran en Fig. 5. y Fig. 6. respectivamente. Se evidencia que en la presión de 9 mTorr hay un pico en  $280\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde al modo de oscilación característico de  $\text{CuO}$ , lo que nos garantiza el crecimiento de la película de cobre sobre vidrio, pero también su propia reacción con el oxígeno. A partir de estos espectros también se descarta la presencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , debido a la ausencia de picos para una frecuencia raman de  $225\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los modos de oscilación característicos del Oxido Cuproso.

Las frecuencias características del  $\text{SiO}_2$  principal componente del vidrio no se distinguen en la muestra a 9 mTorr, pero si es distinguible para el espectro a 150 mTorr ( $428\text{ cm}^{-1}$ ); esta frecuencia esta asociada a los modos vibracionales simétricos de estiramiento de enlaces O-Si-O. Igualmente para la fig.6., se puede observar un pico en  $601\text{ cm}^{-1}$  el cual esta asociado a moléculas



de  $\text{SiO}_2$ , que están unidos en forma de anillo corroborando así, la presencia de dichas moléculas sobre el sustrato [Gonzales-Hernández, 2000]. Para la muestra a 150 mTorr, la frecuencia raman de  $302 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración  $A_{1g}$  del  $\text{CuO}$ , mientras la frecuencia de  $483 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde al modo  $B_{2u}$  según se reporta en la literatura [Wei, 1990].

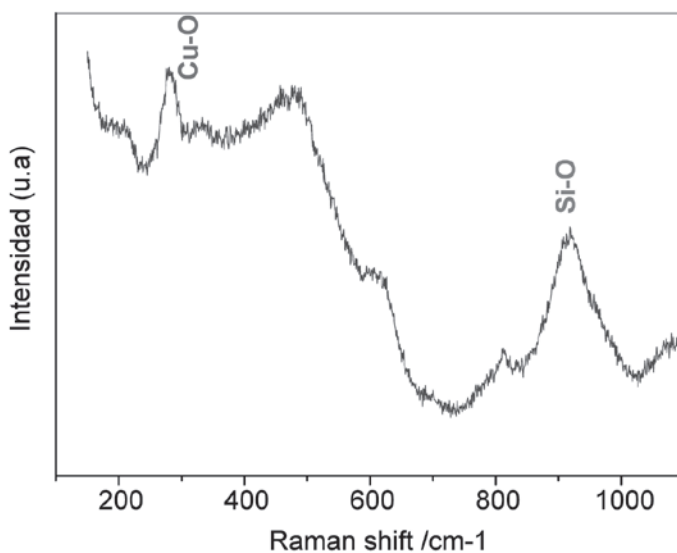


Fig. 5. Espectro Raman para una presión de 9 m torr.

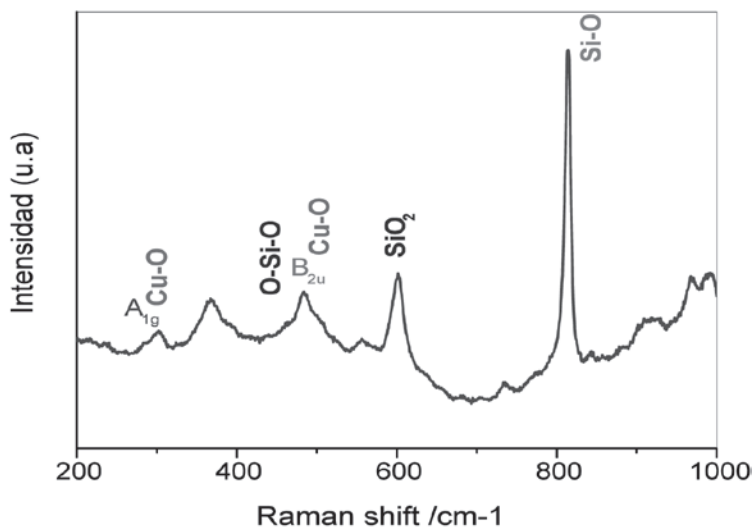
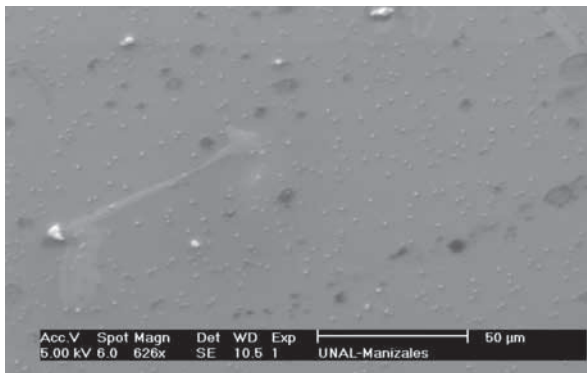


Fig. 6. Espectro Raman para una presión de 150 m torr.

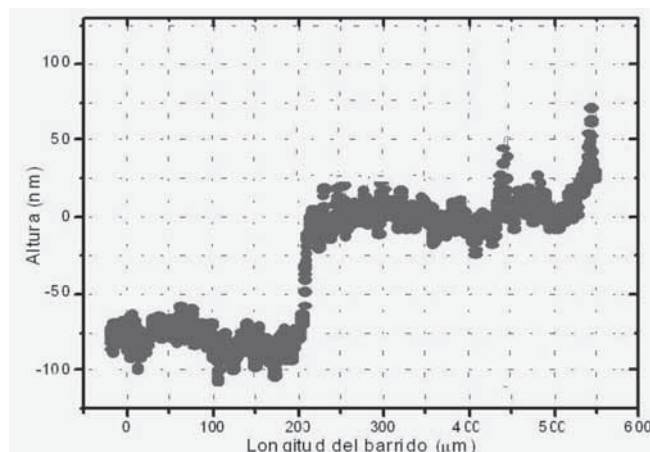
El pico asociado a  $918\text{ cm}^{-1}$  es un pico característico de óxido de silicio y por su ancho de  $100\text{ cm}^{-1}$  indica el carácter amorfo de la estructura en la muestra de 9 mTorr. Para la muestra a 150 mTorr este pico se hace más angosto, esto debido posiblemente a que al inicio del crecimiento hasta una capa límite se ha formado CuO-SiO que favorece cierto ordenamiento.

Por medio de análisis SEM podemos ver que la morfología que presenta la película a una presión de 150 mTorr es suave, lisa y de una tonalidad clara debido a que la película es ultradelgada; se presentan algunas irregularidades que pueden ser impurezas adquiridas en el ambiente al manipular las películas, por contaminación en la cámara o por irregularidades del vidrio sobre el que se creció (la imagen SEM para esta muestra se observa en la Fig. 7.). A los sustratos se les realizó limpieza química para remover las impurezas y se hizo un enjuague con el respectivo proceso de ultrasonido para remover partículas de polvo.

Por último tenemos la imagen de perfilometría (Fig. 8.), con la que determinamos que las películas presentan un espesor de aproximadamente 80 nm. Para realizar esta prueba, a la muestra se le hace un escalón y con un perfilómetro se recorre desde el sustrato, subiendo el escalón hasta donde está la película delgada. La longitud de barrido fue de 550  $\mu\text{m}$ .



*Fig. 7. Imagen SEM para una película de Cu con 150 mTorr de presión Ar y temperatura ambiente.*



*Fig. 8. Medida obtenida en el perfilometro para una muestra de Cu sobre vidrio a 150 mTorr de argón y temperatura ambiente.*

## 4. CONCLUSIONES

En conclusión, la deposición por láser pulsado ha demostrado ser una técnica eficiente en el depósito de películas delgadas de cobre con un bajo espesor ( $\sim 80\text{nm}$ ), buena calidad morfológica (imagen SEM) y conservación estioquiométrica del blanco. Durante el crecimiento de las películas solo se observa presencia de especies de cobre en el plasma. Los espectros para cobre neutro presentan líneas con mayor intensidad que las especies de Cu II estas especies emiten en la longitud de onda del verde, que se observa en el plasma. Igualmente las películas presentan una tonalidad verde la cual es debida a la oxidación natural del cobre que crea una barrera de oxidos para su protección. Esto se comprueba con espectroscopía Raman donde las películas presentan enlaces Cu-O dicho proceso de oxidación del cobre puede ser atribuible a contaminación en la cámara de crecimiento ó impurezas debido a la manipulación de las películas con el ambiente. Se observa una clara dependencia de la presión de depósito con la emisividad de las especies presentes en el plasma y a su vez con las propiedades de las películas en su ordenamiento de los enlaces CuO sugerido por el modo activo  $A_g \sim 297\text{cm}^{-1}$ .

**AGRADECIMIENTOS:** Este trabajo fue posible gracias al apoyo por parte del Grupo Plasma Láser y Aplicaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira.

## BIBLIOGRAFÍA

- Amoruso, S. (2004), ***“Diagnostics of laser ablated plasma Plumes”***, Thin Solid Films; pp. 562-572.
- Chen, A. (2008, Octubre), ***“Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition”***, Vacuum, núm. 83; pp. 927-930.
- Chrisey, B., Hubler, G.K. (1994), Pulsed Deposition of Thin Films, New York: Wiley.
- Franco, L. (2008). ***Estudio espectroscópico de plasmas del aire cobre y aluminio producidos por láser***. Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira, Trabajo de grado.
- Gonzales-Hernández, J., Pérez- Robles, J. F. (2000, Diciembre) ***“Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión”***. Superficies y Vacío. núm XI, pp. 1-16.
- Li, Z., Rahtu, A. And Gordon, R. ***“Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper (I) Amidinate Precursor”***. Journal The Electrochemical Society. pp 153
- Lindroos, S, Ruuskanen, T, Ritala, M, Leskela, M. (2004), ***“Growth, of Cu thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method”***, Thin Solid Films, núm. 460, pp. 36–40.
- Nemet, B. and Kozma, L. (1995), ***“Time-resolved optical emission spectrometry of Q-switched Nd:YAG laser- induced plasmas from copper targets in air at atmospheric pressure”***. Spectrochimica. Acta Part B, pp.1869-1888.

- Pflöging, W. (1996, Julio), ***“Excimer-laser patterning of copper in LDE “laser dry etching”***, Applied Surface Science, pp. 194-200.
- Smith, H. M. and Turner, A. F. (1965), “Vacuum deposited films thin using a ruby laser”, Applied Optics. núm 4, pp. 147.
- Wei, T. (1990, Diciembre), ***“Raman Scattering of cupric oxide (CuO)”***, Simon Fraser University. pp 1-99
- Xuelian, Q., Chunsheng, R., Tengcai, M. and Younian, W. (2008, Junio), ***“Cu Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering Enhanced by ICP and External MagneticField Confinement”***. Plasma Science and Technology, Vol. X, núm 3, pp 319-322.