



Doctoral Thesis

## Thin metal oxide films by PLD tracing the oxygen and understanding its role

**Author(s):**

Esposito, Martin

**Publication Date:**

2011

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006930383> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 19867

**THIN METAL OXIDE FILMS BY PLD: “TRACING” THE  
OXYGEN AND UNDERSTANDING ITS ROLE**

A dissertation submitted to ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
**MARTIN ESPOSITO**  
Dipl. Material Science, Milan-Bicocca University  
born 08.07.1974  
citizen of Republic of Italy and Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A Wokaun, examiner  
Prof. Dr. D. Günther, co-examiner  
PD Dr. Th. Lippert, co-examiner

2011

## ABSTRACT

The deposition of thin oxide films with well-defined oxygen contents, which for many compounds determines the properties of these materials, has been studied and optimized for many years. Thin films with controlled composition, structure, interface etc., can be grown with *Pulsed Laser Deposition* (PLD), which is a suitable technique for making thin films with complex stoichiometry. The aim of this work was to investigate the behavior of the oxygen species from the ablation, with a direct analysis of the plasma plume to the deposited thin oxide films, where an analysis of the obtained film composition has been performed.

The perovskite-type compounds, e.g.  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  (LCMO), were selected for this study for two main reasons. First, this class of material is well known and was studied previously in our group (with a different composition) and therefore, reproducible results can be achieved. Second, this material presents interesting electrical and magnetic properties depending (in part) on the oxygen content in the deposited thin films. In order to compare deposition conditions and film growth an approach based on mass spectrometry measurements was chosen. This allows to investigate two fundamental problems in thin oxide film deposition: how to control the oxygen content and how to determine the oxygen content quantitatively. These approaches have been selected in order to investigate under which conditions the oxygen content reaches an optimal value.

A quadrupole mass spectrometer was employed as the main analytical tool to study the ablation plume. Furthermore, emission spectroscopy and Langmuir probe analysis were performed in order to compare and complement the results from mass spectrometry. The direct analysis of the plasma plume as a function of the different deposition parameters allows to determine whether the composition of the plume can be controlled by these parameters. The plume generated by ablation with an 193 nm ArF excimer laser from a  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  target was studied for different laser fluences and environmental conditions. The mass distribution and the plume composition of the species were analyzed with a quadrupole mass filter. Particular importance has been given to the abundance of diatomic species, which could have a pronounced influence on the oxygen content of the film. The kinetic energy behavior of the positive and negative ions as well as the neutral species in the plume was measured using two methods. For the first measurements, the electrostatic detection energy analyzer of the mass spectrometer was employed. Later, the mass spectrometer coupled with an external TOF-card was used to measure the time of arrival of the different plume species.

The data indicates that the oxygen content increases when using reactive background gases, such as  $N_2O$  and  $O_2$ . Moreover, through the analysis of the deposited films a direct correlation between the increase in the plume reactivity, i.e. concentration of atomic oxygen, and an increase of the content of oxygen in the film was found. This led to the conclusion that in order to incorporate the necessary amount of oxygen into the film the amount of oxide species in the plume has to be enhanced.

The kinetic energy of the particles from the plume, which can be controlled by the laser fluence and background pressure, is important for the growth of the films. In vacuum, the oxygen ions possess higher kinetic energies compared to the other plume species, suggesting that the oxygen deficiencies in these films might be due to re-sputtering of the growing films by the high kinetic energy species. Furthermore, with a background gas, atomic oxygen still possesses higher kinetic energies, but the metal oxide species present the lowest kinetic energies, which could be the reason for the increase of the oxygen content in the grown films, because they would keep oxygen “in the growing film”. The ablation process also creates a large amount of negative ions during PLD in background gases, which has never discussed for PLD and almost not at all for laser induced plasmas. The negative ions, may also have an important role in the plume dynamics and composition, and could influence considerably the composition and the properties of the films, e.g. the highest amount of negative ion were detected under conditions where the “best” films were grown. The formation mechanism of negative species and their role in the growth of the oxides remains an open question at the moment.

The mass spectrometer was also used to analyze the deposited thin films. In this case secondary ions mass spectrometry (SIMS) was used. This instrument was used for the first time in our group, therefore some time was spent to establish measurement procedures. In particular the  $SrTiO_3$ – $LaAlO_3$  (STO–LAO) system was investigated in detail. For these experiments different thin films (LAO or STO) on  $^{18}O$ –exchanged substrates (LAO or STO) were deposited. The analysis in depth profile mode was focused on the diffusion of  $^{18}O$  from the substrates into the deposited films. The oxygen diffusion from the substrate to the films was therefore demonstrated unambiguously with experimental data. These important results are presented for the first time and they show clearly that the substrate is an important oxygen source during PLD of thin metal oxide films.

The LCMO thin films were analyzed with RBS and SIMS in order to measure the composition, and a good agreement between both methods was obtained. An interesting phenomenon for oxygen and diatomic compounds was found via depth profiling at the interface,

i.e. positive and negative species reveal different positions for the film–substrate interface. In this “interface gap” the oxygen presents a composition deficiency. This phenomenon is not yet understood, and requires further investigation.

The crystalline quality and electrical properties of the films were also studied, and related to the film composition. Moreover, it was possible to correlate the high quality crystalline film with the plume composition and kinetic energies of the particles. In particular the presence of negative oxide species in the plume with low kinetic energies enhanced the crystalline quality of the films, suggesting that more attention should be given to negative ions in PLD.

## RIASSUNTO

La deposizione di film sottili di ossidi con un ben determinato contenuto di ossigeno, che per molti composti determina le proprietà del materiale, sono stati studiati ed ottimizzati negli ultimi anni. Film sottili con una composizione, strutture, interfaccia, etc. controllata possono essere cresciuti usando *Pulsed Laser Deposition* (PLD), che è una tecnica vantaggiosa per preparare film sottili con stechiometria complessa. La motivazione principale di questo lavoro è stata quella di investigare il comportamento delle varie componenti dell'ossigeno partendo dall'ablazione, con un'analisi diretta del plasma generato, fino alla deposizione dei film sottili di ossidi, con l'analisi della composizione dei film cresciuti.

I composti con la struttura della perovskite, per esempio  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  (LCMO), sono stati selezionati per questo studio per due ragioni principali. Innanzitutto, questa classe di materiali è già stata analizzata nel nostro gruppo (con una diversa composizione), quindi è già conosciuta e perciò la riproducibilità del processo di deposizione è garantita. Inoltre, questi materiali sono interessanti dal punto di vista elettrico e magnetico e queste proprietà dipendono (in parte) dalla quantità di ossigeno presente nel film depositato. Per comparare le condizioni di deposizione e la crescita dei film sottili, un approccio basato sulla spettrometria di massa è stato scelto. Ciò permette di indagare due dei problemi fondamentali nella deposizione di film sottili di ossidi: come controllare la quantità di ossigeno e come determinare questa quantità quantitativamente. Questo approccio è stato selezionato per determinare in quali condizioni la quantità di ossigeno raggiunge un valore ottimale.

Uno spettrometro di massa quadripolare è stato utilizzato come strumento principale per studiare l'ablazione. Inoltre, per comparare e completare i risultati ottenuti con la spettrometria di massa, sono stati condotti esperimenti di spettroscopia di emissione e Langmuir probe. L'analisi diretta del plasma "plume" (letteralmente piuma) in funzione dei differenti parametri di deposizione permette di determinare se la composizione del "plume" possa essere controllata dai suddetti parametri. Il plasma generato tramite l'ablazione di un target di  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$  attraverso un laser ArF ad eccimeri (lunghezza d'onda 193 nm), è stato studiato per diverse fluenze e condizioni ambientali. Per studiare la composizione del fascio di particelle del "plume" generato e la sua distribuzione delle diverse masse in esso è stato utilizzato il filtro quadripolare dello spettrometro. Particolare importanza è stata data all'abbondanza delle specie diatomiche, in quanto potrebbero avere una pronunciata influenza sulla quantità di ossigeno nei film. Per misurare l'energia cinetica degli ioni, positivi e negativi, e delle specie neutre presenti nel "plume" due diversi metodi sono utilizzati. Le

prime misure sono state condotte utilizzando il principio di funzionamento dello spettrometro e quindi attraverso le piastre di deflezione che costituiscono l'analizzatore energetico dello strumento. Successivamente, lo spettrometro di massa è stato accoppiato con una TOF-card esterna che è stata impiegata per misurare il tempo di arrivo delle diverse specie presenti nel plasma "plume". I dati indicano che il contenuto di ossigeno cresce quando si utilizzano, come atmosfera controllata, dei gas reattivi come  $N_2O$  oppure  $O_2$ . Inoltre, attraverso l'analisi dei film sottili depositati una correlazione diretta tra la reattività del "plume", cioè la concentrazione di ossigeno atomico, e la quantità di ossigeno nei film è stata trovata. Questo ci permette di concludere che per incorporare nei film sottili la quantità di ossigeno desiderata è necessario aumentare la quantità delle specie ossidanti nel plasma.

L'energia cinetica delle particelle del "plume", che può essere controllata attraverso la fluensa del laser e la pressione parziale nella camera di deposizione, è importante per la crescita dei film. In vuoto, gli ioni dell'ossigeno posseggono la più alta energia cinetica in rispetto alle altre specie presenti nel "plume", ciò suggerisce che la deficienza di ossigeno in questi film può essere dovuta a processi di re-sputtering nel crescente film dovuti a queste specie con alta energia cinetica. Inoltre, in atmosfera controllata, l'ossigeno atomico possiede sempre un'alta energia cinetica, ma le specie metallo-ossido posseggono le più basse energie cinetiche del "plume", il che spiegherebbe la crescente quantità di ossigeno nei film cresciuti in queste condizioni in quanto queste specie tratterrebbero l'ossigeno nel film. Il processo di ablazione crea inoltre una grande quantità di ioni negativi durante PLD in atmosfera controllata, il che non è mai stato discusso prima per PLD e quasi mai per plasmi indotti da laser. Gli ioni negativi, potrebbero avere un ruolo importante nelle dinamiche di espansione e nella composizione del "plume", e potrebbero influenzare considerevolmente la composizione e le proprietà dei film, per esempio i migliori film sottili cresciuti sono stati depositati nelle condizioni in cui il maggior numero di ioni negativi è stato misurato. Il meccanismo di formazione degli ioni negativi ed il loro ruolo nella crescita degli ossidi per ora rimane una questione ancora aperta.

Lo spettrometro di massa è stato utilizzato per analizzare i film depositati. In questo caso la tecnica *Secondary Ions Mass Spectrometry* (SIMS) è stata utilizzata. Questo metodo è stato utilizzato per la prima volta nel nostro gruppo, perciò un pò di tempo è stato dedicato per stabilire le procedure per le misure. In particolar modo il sistema  $SrTiO_3$ - $LaAlO_3$  (STO-LAO) è stato analizzato in dettaglio. Per questa serie di esperimenti, diversi film sottili (LAO oppure STO) sono stati depositati su dei substrati (LAO oppure STO) scambiati con

<sup>18</sup>O. L'analisi effettuata in modalità "depth profile" (profili di profondità) era focalizzata sulla diffusione di <sup>18</sup>O dal substrato nel film depositato. Senza alcun dubbio, i dati ottenuti dimostrano la diffusione dell'ossigeno dal substrato al film. Questo importante risultato sono stati presentati per la prima volta e dimostrano chiaramente che anche il substrato è una fonte importante di ossigeno durante il processo di PLD per i film sottili di ossidi.

I film sottili LCMO depositati sono stati analizzati con RBS e SIMS per determinarne la composizione, ed una buona correlazione tra i risultati dei due metodi è stata trovata. Un interessante fenomeno, riguardante il profilo all'interfaccia film-substrato per l'ossigeno e le specie diatomiche, è stato osservato attraverso i profili di profondità, cioè le specie negative e positive rivelano una diversa interfaccia film-substrato. Questo gap all'interfaccia indica una deficienza nella composizione dell'ossigeno. Questo fenomeno non è stato compreso e quindi richiede successive investigazioni.

La qualità cristallina e le proprietà elettriche dei film cresciuti sono state studiate e relate alla stechiometria dei film. Peraltro, è stato possibile correlare l'alta qualità cristallina del film con la composizione del "plume" e l'energia cinetica delle particelle. In modo particolare la presenza di specie negative ed ossidi nel "plume" con energia cinetica molto bassa, aumenta la qualità cristallina del film, il che suggerisce che si dovrebbe prestare una maggiore attenzione alle specie negative nel processo di PLD.