



Doctoral Thesis

## **Analysis of Laser-Induced Plasmas Utilizing $^{18}\text{O}_2$ as Oxygen Tracer**

**Author(s):**

Chen, Jikun

**Publication Date:**

2014

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010247053> →

**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. 22019

**Analysis of Laser-Induced Plasmas Utilizing  $^{18}\text{O}_2$  as Oxygen Tracer**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

JIKUN CHEN

Master of Engineering, Chinese Academy of Sciences, China

born: 25.09.1985

citizen of People's Republic of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner

Prof. Dr. T. Lippert, co-examiner

Prof. Dr. D. Günther, co-examiner

2014

# Abstract

In this dissertation, the correlation between the background gas as well as ablation PLD conditions and the corresponding plasma / film properties during pulsed laser deposition has been investigated. Combinational plasma analysis approaches, such as kinetic energy resolved mass spectrometry, emission wavelength and time resolved plasma imaging and Langmuir probe measurements have been used to analyse the plasma properties over a large variety of material types using different PLD conditions, such as background pressure, background type, ablation fluence, ablation photon energy. Rutherford back scattering (RBS) and elastic recoil detection analysis (ERDA) have been used to characterize the composition of the deposited thin films.

From the physical interaction aspect, background interactions have been observed to vary the metallic plasma / film composition, apart from reducing the plasma kinetic energy. A congruent, elemental transfer during pulsed laser deposition of target metal species for *as grown*, non-annealed films is achieved in two constant pressure windows: below  $10^{-3}$  mbar (quasi-vacuum plasma expansion) and the low  $10^{-1}$  mbar range (shockwave plasma expansion). When using pressures in the  $10^{-2}$  mbar range or pulsed reactive crossed-beam laser ablation (PRCLA), a cation deficiency for light metallic element has been observed as a result of pronounced elastic scattering effects as well as the less effective confinement of the plasma species due to the lack of the formation of a shockwave front. Time and emission wavelength resolved plasma imaging results confirm these observations. For using  $10^{-2}$  mbar constant pressure or PRCLA a narrower spatial distribution has been observed for excited La as compared to Mn, while same spatial distribution for La and Mn has been observed using  $10^{-1}$  mbar pressure. This insight will provide guidance how to approach successfully oxide thin film growth of complex materials, implying that the pressure window to obtain

films with a desired composition is narrow requiring careful adjustment.

From the chemical reaction aspect, the positive metal-oxygen ions have been observed as the main product from the oxidization of metallic species by background gas molecules. From a systematic investigation of the relative amount of positive metal-oxygen ion ( $\text{MO}^+$ ) compared to the metallic ion ( $\text{M}^+$ ) over a large variety of metallic elements and  $\text{O}_2 / \text{N}_2\text{O}$  background pressures, it has been shown that the chemical stability of  $\text{MO}^+$  largely influence the oxidization probability of the metallic species by the background molecules. For  $\text{MO}^+$  with dissociation energy larger than that of the background molecule, the  $\text{MO}^+ / (\text{M}^+ + \text{MO}^+)$  ratio significantly increases with the used  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$  pressure and exceeds 90% at the low  $10^{-1}$  mbar pressure range. In contrast, when the dissociation energy of  $\text{MO}^+$  is smaller than that of the background molecules, a large  $\text{MO}^+ / (\text{M}^+ + \text{MO}^+)$  ratio is not achievable even at the largest used pressure, and the metallic elements arrive at the substrate as metallic atoms or ions rather than as metal-oxygen species.

By labelling the target material or substrate with  $^{18}\text{O}$  isotope, a quantitative characterization has been carried out to determine the origin of oxygen for plasma species and thin films. Background molecules have been shown to be the most important oxygen source for plasma species and thin films when using a pressure of  $10^{-1}$  mbar  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$  as well as using PRCLA ( $\text{O}_2$ ) for a  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  deposition.

From a fundamental aspect, a better understanding of how plasma / background interactions influence the plasma / deposition properties during PLD has been presented in this dissertation. From the practical application aspect, some guidance for designing deposition strategies, i.e. how to choose the background gas, deposition pressure, ablation fluence and wavelength, are also provided.

# Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit behandelt die Zusammenhänge zwischen Hintergrundgas, Ablationsbedingungen und den entsprechenden Plasma- und Filmeigenschaften in Pulsed Laser Deposition (PLD). Kombinierte Herangehensweisen der Plasmaanalyse, wie energieaufgelöste Massenspektrometrie, Emissionswellenlänge, zeitaufgelöste Plasma Abbildungen, Langmuir Sonde und weitere Methoden werden auf eine Vielzahl von Materialien angewandt. PLD Bedingungen werden variiert, beispielsweise bezüglich des Hintergrundsdrucks, des Hintergrundgases, der Laser Energiedichte oder der Photonenenergie. Rutherford Backscattering (RBS) und Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) geben zudem Aufschluss über die präzise Zusammensetzung von den jeweils abgeschiedenen Dünnschichten.

Vom Standpunkt physikalischer Wechselwirkungen zeigt diese Doktorarbeit, dass die Hintergrundwechselwirkungen abgesehen von dem erwarteten Einfluss auf die kinetische Energie des Plasmas auch einen Einfluss auf die metallische Film- und Plasmazusammensetzung haben. Ein kongruenter Transfer der metallischen Elemente des Targets wird für unter bestimmten Bedingungen hergestellte, nicht thermisch nachbehandelte Filme in zwei Druckfenstern erreicht: Unterhalb von  $10^{-3}$  mbar (Quasi-Vakuum Plasmaausdehnung) und um  $10^{-1}$  mbar (Schockwellen Plasmaausdehnung). Im Druckbereich von  $10^{-2}$  mbar oder bei Pulsed Reactive Crossed-Beam Laser Ablation (PRCLA) wird ein Kationenverlust für leichte metallische Elemente beobachtet. Der Grund dafür liegt in ausgeprägten Streueffekten sowie in der durch das Fehlen einer Schockwelle weniger effektiven räumlichen Einschränkung der Plasmaspezies.

Von dem Standpunkt der chemischen Reaktion werden positiv geladenen Metalloxidionen als Hauptprodukt der Oxidation metallischer Spezies durch

Hintergrundgasmoleküle beobachtet. Die relative Menge an positiven Metalloxidionen ( $\text{MO}^+$ ) verglichen mit dem entsprechenden metallischen Ion ( $\text{M}^+$ ), wurde für eine Vielfalt metallischer Elemente und  $\text{O}_2$  /  $\text{N}_2\text{O}$  Hintergrunddrücke systematisch untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die chemische Stabilität von  $\text{MO}^+$  die Oxidationswahrscheinlichkeit der metallischen Spezies durch Hintergrundgasmoleküle weitgehend beeinflusst. Für  $\text{MO}^+$  mit grösserer Dissoziationsenergie als die der Hintergrundmoleküle nimmt das  $\text{MO}^+ / (\text{M}^+ + \text{MO}^+)$  Verhältnis signifikant mit dem verwendeten  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  Druck zu und übersteigt 90% im unteren Bereich von  $10^{-1}$  mbar. Wenn die Dissoziationsenergie von  $\text{MO}^+$  hingegen kleiner ist als die der Hintergrundmoleküle kann ein hohes  $\text{MO}^+ / (\text{M}^+ + \text{MO}^+)$  Verhältnis nicht erreicht werden, auch nicht für die höchsten verwendeten  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  Drücke ( $10^{-1}$  mbar Bereich): Das metallische Element kommt in der Regel unoxidiert beim Substrat an.

Durch Markieren des Substrates mit dem  $^{18}\text{O}$  Isotop kann eine quantitative Charakterisierung durchgeführt werden um den Ursprung des Sauerstoffes in Plasma und Film zu bestimmen. Wechselwirkungen mit dem Hintergrund haben sich als die wichtigste Sauerstoffquelle für das Plasma sowie den Film erweisen. Hierfür wurde ein  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$  Druck von  $10^{-1}$  mbar verwendet, beziehungsweise PRCLA mit  $\text{O}_2$  für eine Fallstudie an LSMO Abscheidungen.

Es wird erwartet, dass diese Beiträge zur Forschung zu einem besseren Verständnis der fundamentalen physikalischen und chemischen Prozesse im Plasma während des PLD Prozesses führen. Ausserdem werden aus einem anwendungsorientierten Blickwinkel einige Richtlinien für den Entwurf von PLD Strategien für neue Materialien vorgestellt.