

ESTUDIO OPTICO Y ELECTRONICO DE LA INTERFAZ ZnS-Cu

Jesús M. Siqueiros, Roberto Machorro, Luis E. Regalado, Leonel S. Cota y

* Georgina Navarrete

Instituto de Física, UNAM, Laboratorio de Ensenada
Apartado Postal 2681, Ensenada B.C., México, CP 22800

* Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada
Apartado Postal 2732, Ensenada. B. C., México, CP 22800

RESUMEN

La mayoría de las películas metálicas sufre algún tipo de cambio químico en su superficie cuando se exponen al ambiente y en muchas ocasiones estos cambios son indeseados. Una forma de evitar que esto suceda es recubrir el metal con una sobrecapa dieléctrica, químicamente estable, preferiblemente transparente y resistente al intemperismo. Utilizando el ángulo de Abelès o pseudo Brewster, es posible caracterizar ópticamente ambas películas simultáneamente. En este trabajo presentamos el estudio de un sistema ZnS/Cu/vidrio, en donde la capa de sulfuro de zinc actúa como sobrecapa protectora de una película de cobre depositada sobre vidrio. La zona de interacción en la interfaz ZnS-Cu es analizada por espectroscopia de electrones Auger.

INTRODUCCION

Los cambios químicos y físicos que sufren las superficies metálicas al contacto con un ambiente dado, constituyen fenómenos sumamente interesantes con impacto en el estudio de propiedades básicas de los materiales y en las aplicaciones tecnológicas. Existen materiales como el cromo y el aluminio que al contacto con una atmósfera que contenga oxígeno, forman rápidamente una capa de óxido metálico. Esta capa es transparente en el visible y sumamente dura por lo que resulta muy útil en gran cantidad de aplicaciones. Las películas de óxido que se forman sobre superficies como el cobre o el hierro, por el contrario, afectan negativamente sus propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas, degradando su comportamiento en la mayoría de sus aplicaciones importantes. La oxidación no es el único proceso que afecta a las películas metálicas, la plata, por ejemplo, sufre un proceso de sulfatación en la superficie en contacto con la atmósfera, que deteriora notablemente sus propiedades ópticas.

En este trabajo proponemos recubrir algunas superficies metálicas con un material protector mecánicamente resistente y químicamente estable, con el fin de evitar el degradamiento del material y conservar, especialmente, sus propiedades ópticas. Aunque las películas de Sulfuro de Zinc no son particularmente resistentes desde el punto de vista mecánico, el sistema ZnS-Cu resulta especialmente apropiado para propósitos de estudio. Aquí reportamos los resultados obtenidos con esta combinación.

Las muestras fueron preparadas por evaporación térmica al vacío depositando el metal sobre vidrio y, a continuación, la capa de dieléctrico. El sistema ZnS-Cu-vidrio fue caracterizado ópticamente por espectrofotometría y por reflexión total atenuada.

El método de Reflexión Total Atenuada (RTA) ha demostrado ser una herramienta poderosa en la

caracterización óptica de superficies metálicas [1]. Los parámetros experimentales obtenidos mediante esta técnica proporcionan información suficiente para la caracterización óptica de la superficie del medio activo bajo estudio. Sin embargo, resulta imposible determinar simultáneamente la constante dieléctrica compleja, el espesor de la capa metálica y los parámetros correspondientes de la sobrecapa de dieléctrico. Para superar esta limitante, Regalado y colaboradores [2] han sugerido la utilización del ángulo de Abelès o pseudo Brewster, θ_p [3], como información complementaria para la determinación de las propiedades ópticas de cada capa del sistema en una configuración tipo Kretschmann para RTA. El ángulo de Abelès es un parámetro experimental observado a ángulos menores que el crítico θ_c y que corresponde a reflexión cero en la interfaz película-aire para luz polarizada tipo p. A este ángulo de incidencia, la sobrecapa de dieléctrico se comportará como un medio semiinfinito y como consecuencia de esto, la magnitud y el corrimiento de fase de la reflectancia serán independientes del espesor del dieléctrico. θ_p depende sólo de las propiedades ópticas del prisma y del dieléctrico, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\sin \theta = (1/n_p) \cos[\tan^{-1}(1/n_d)] \quad (1)$$

donde n y n_p son los índices de refracción del prisma y de la película dieléctrica, respectivamente. En un experimento típico de RTA, el acoplamiento de ondas electromagnéticas superficiales (SEW, de las siglas en inglés Surface Electromagnetic Waves), presenta una resonancia (mínimo de reflectancia después del ángulo crítico) y por medio de un procedimiento de ajuste de curvas se pueden determinar las propiedades ópticas de la película delgada. Sin embargo, para el caso de diferentes espesores de la sobrecapa, es necesario superponer varias curvas experimentales y, para esto, se requiere normalizar los datos. Para evitar este último procedimiento, el ángulo de Abelès se puede determinar a través de medidas de cambios de fase en reflectancia utilizando un elipsómetro. Esta es la técnica que se utilizará en este trabajo.

Con el objeto de detectar evidencias de actividad química en las interfaces Aire-ZnS, ZnS-Cu y Cu-vidrio, se realizaron estudios por espectroscopía de electrones Auger, para determinar la composición química como función de la profundidad.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Por requerimiento de la técnica que se emplea para caracterizar ópticamente la muestra, es necesario depositar, sobre la película metálica, al menos dos espesores diferentes de material dieléctrico. Simulando previamente el sistema (ZnS-Cu-vidrio), es posible determinar los espesores más adecuados para que la caracterización óptica sea más sencilla y precisa. En nuestro caso estos valores fueron 28 nanómetros para el cobre y 65 y 83 para las dos capas de dieléctrico, medidas con una microbalanza de cuarzo. El depósito se hizo por evaporación térmica a una presión de 5×10^{-6} Torr, sobre portaobjetos de microscopio.

CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

Caracterización óptica

Utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 330, se obtuvo la transmitancia espectral $T(\lambda)$ de las películas recién depositadas. Aunque la $T(\lambda)$ de las películas depende del índice de refracción y del espesor, ésta curva no se utilizó en el cálculo de las propiedades ópticas sino para monitorear la transmitancia como función del tiempo, o más precisamente, en función de los cambios que sufre la muestra en el tiempo y que afectan la transmitancia, Fig. 1. El monitoreo de $T(\lambda)$ en el tiempo se encuentra en proceso y se reportará posteriormente.

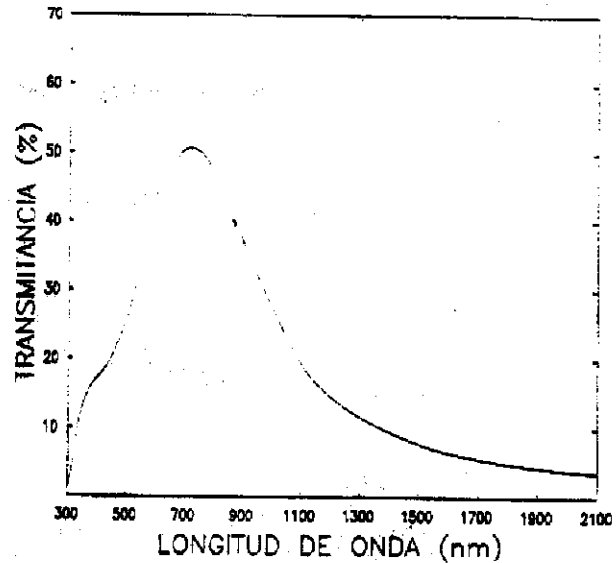


Figura 1.- Espectros de transmitancia contra longitud de onda de la muestra recién depositada.

La caracterización de las muestras se realizó en el arreglo de la Fig. 2, que consiste esencialmente en un elipsómetro con la muestra montada en la cara plana de un prisma semicilíndrico utilizando aceite acoplador de índices, es decir, en un arreglo de Kretschmann. La fuente de luz utilizada fue un láser de Helio-Neón, para minimizar la dispersión de luz. El ángulo de incidencia se varió entre 36 y 39 grados. El cero de intensidad se buscó de la forma usual, girando el polarizador (P) y el analizador (A) hasta encontrar el mínimo. En cada

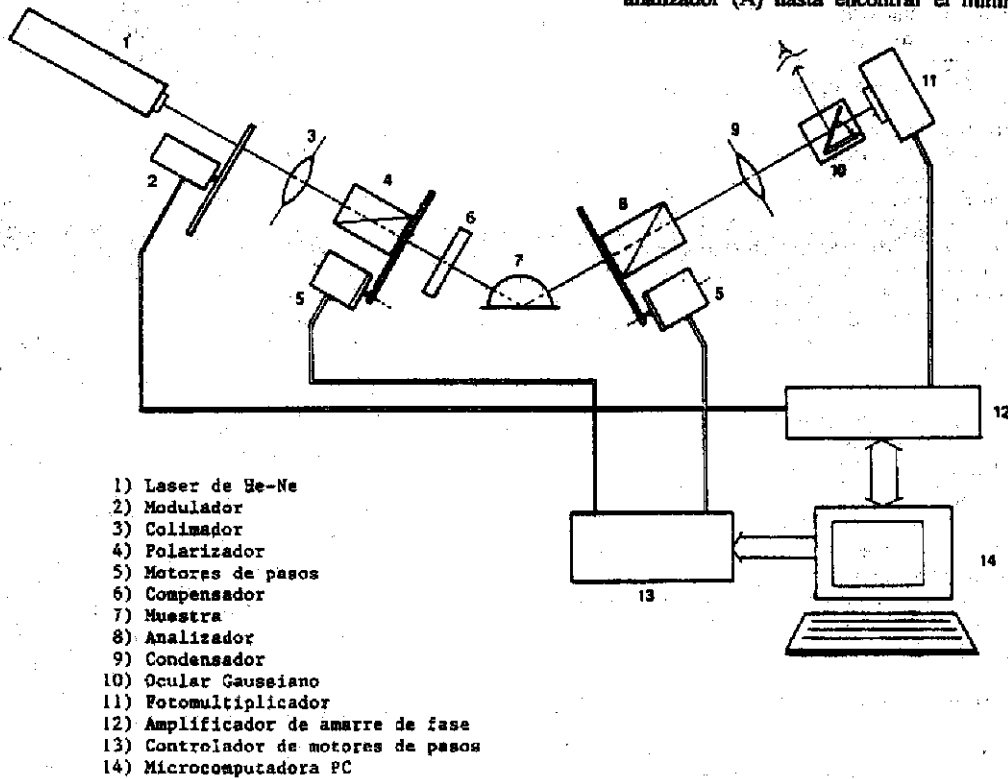


Figura 2.- Arreglo elipsométrico con la muestra montada en configuración de Kretschmann para medir corrimientos de fase por reflexión.

posición de P (ó A), se mide la intensidad de la luz y a los datos se les ajusta una parábola (I vs P ó vs A). El polarizador (analyzer) es movido al punto correspondiente al vértice de la parábola y a partir de él se inicia de nuevo el proceso.

Una vez que se tienen las lecturas (P.A) para cada ángulo de incidencia, se utiliza el programa de análisis propuesto por McCrackin [4] para obtener los índices de refracción del metal y del dieléctrico, suponiendo los espesores conocidos. Con esta información, los corrimientos de fase para ambas polarizaciones son fácilmente calculados y graficados como función del ángulo de incidencia. La Fig. 3(a) muestra las curvas obtenidas de la simulación y la 3(b) las curvas experimentales. La intersección corresponde al ángulo predicho, $\theta_p = 37.6$. En este caso, el ángulo de Abelés se utiliza como punto ancla por el que forzosamente deberán pasar las curvas de fase en reflectancia vs ángulo de incidencia, para diferentes espesores de la sobrecapa de dieléctrico.

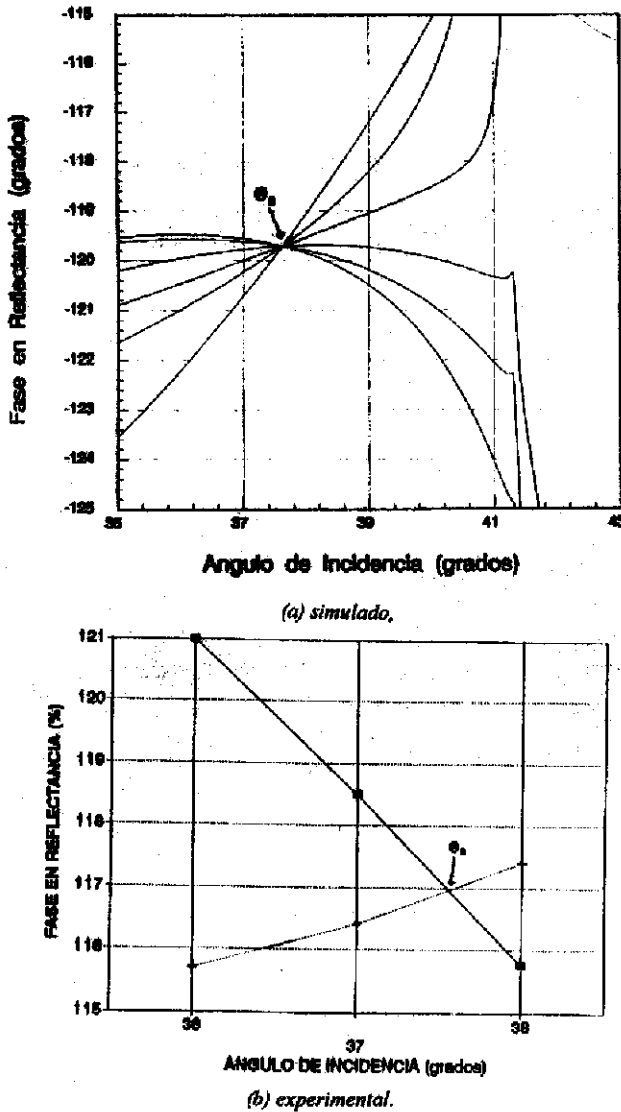


Figura 3.- Gráfica de corrimiento de fase contra ángulo de incidencia.

Los resultados para el sistema Cu-ZnS utilizando el valor medido de θ_p y un prisma de BK7 ($n = 1.514$) para $\lambda = 632.8$ nm son los siguientes:

Capa metálica (Cu) $n_m = 0.235 - i3.18$ $d = 26$ nm
 Capa dieléctrica (ZnS) $n_f = 2.35$ $d = 55$ y 140 nm

CARACTERIZACION ELECTRONICA

Con el objeto de detectar posibles interacciones químicas entre los materiales de las interfaces Aire-ZnS, ZnS-Cu y Cu-Vidrio, se realizaron diferentes tipos de análisis por Espectroscopia de Electrones Auger. Primeramente, se tomó un espectro de la superficie de la muestra, es decir, de la película de ZnS, encontrándose Zn y S en las proporciones correspondientes al ZnS, además de cantidades importantes de carbón y poco menos de oxígeno que aparecen como contaminantes muy localizados en la superficie, Fig. 4.

Para analizar lo que sucede en el interior de las películas y en las interfaces, se bombardeó la muestra con un haz de iones de argón durante cuatro minutos hasta llegar al sustrato de vidrio generando, de esta manera, un cráter de pendiente sumamente pequeña, ($\sim 176/27000$). Posteriormente se tomaron espectros Auger a lo largo de la pared de dicho cráter conforme se avanzaba de la película de ZnS hacia el sustrato.

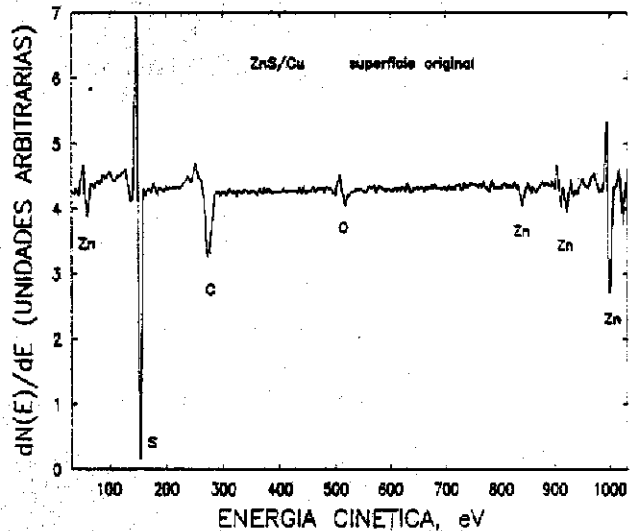


Figura 4.- Espectro Auger de barrido en la superficie de la muestra de ZnS/Cu/Vidrio.

Lo primero que se observa, conforme se penetra en la muestra, es la desaparición de los picos de carbón y oxígeno en el espectro Auger, lo cual indica que son superficiales y que no se incorporaron al volumen de la película. Este espectro se mantiene a lo largo de todo el espesor de la capa de ZnS. La Fig 5 muestra claramente este comportamiento.

El espectro correspondiente a la película de cobre, Fig 6, muestra trazas de azufre cloro y oxígeno. El azufre muy probablemente proviene del depósito mismo, pero el oxígeno y el cloro parecen ser contaminantes del alambre de cobre que se utilizó como fuente. No hay que olvidar, además, que una limitante de la técnica de análisis es el área de la sección del haz de electrones que, en este sistema, es de 0.2 micrómetros aproximadamente.

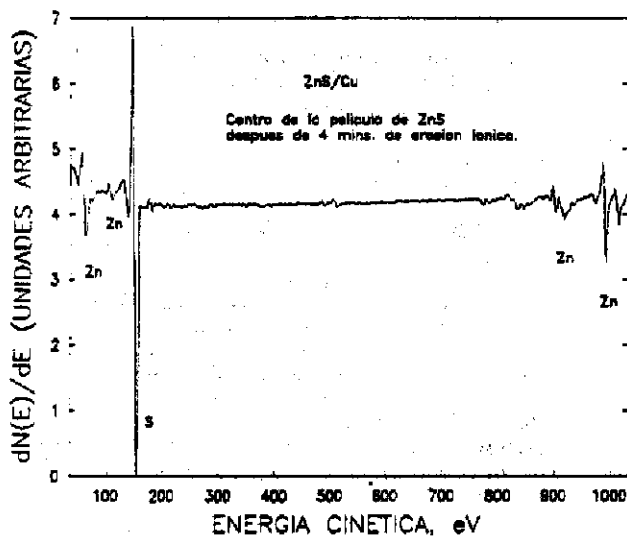


Figura 5.- Espectro Auger debajo de la superficie y del volumen de la película de ZnS, sin carbón y sin oxígeno.

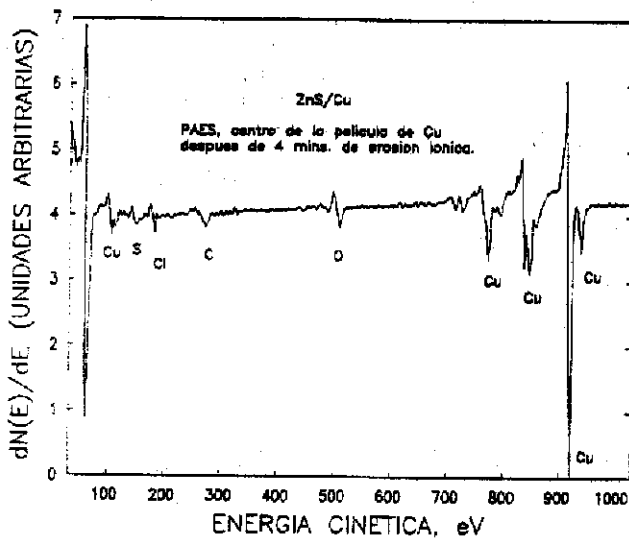


Figura 6.- Espectro Auger del volumen de la película de cobre.

Resulta sumamente interesante observar el perfil de concentraciones relativas que se presenta en la Fig. 7, donde se observa que, considerando constante la tasa de erosión del haz de iones para cada capa, la zona de coexistencia de los dos materiales, es menor que 6 nm.

Resultados de microscopía electrónica de barrido apoyan esta afirmación, aunque estos no se presentan en este trabajo. En la interfaz Cu/Vidrio, se detecta una pequeña cantidad de oxígeno en la región del cobre, lo que podría indicar la presencia de agua en el sustrato antes del depósito, o competencia entre el cobre y el sustrato por el oxígeno del SiO₂. Esto se manifiesta en las gráficas como una interfaz abrupta con el silicio pero no con el oxígeno, que está presente en toda la película de cobre, aunque en pequeñas cantidades.

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

Existen en este trabajo dos resultados interesantes: el primero, es que en este trabajo se muestra que con la ayuda del ángulo de Abelés y una técnica convencional

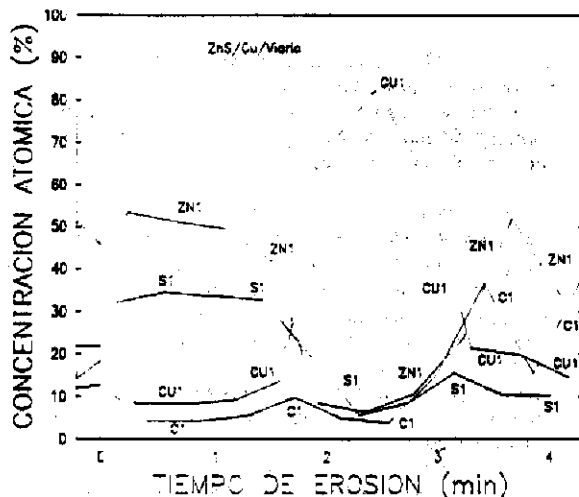


Figura 7.- Perfil de concentraciones relativas como función de la profundidad a lo largo del cráter.

como ATR o elipsometría, es posible determinar simultáneamente las propiedades ópticas de la película metálica y la sobrecapa dieléctrica, aceptando como buenas las medidas de espesor de la microbalanza de cuarzo. La precisión de las medidas elipsométricas de índice de refracción llega, en general, sólo hasta la segunda cifra decimal y, dentro de estos límites, los valores obtenidos con esta técnica son muy cercanos a los reportados por Palik [5].

Otro de los objetivos de este trabajo era mostrar que, mediante el depósito de una sobrecapa dieléctrica es posible preservar las propiedades ópticas de una película metálica. El segundo resultado interesante es que en el caso de cobre recubierto con sulfuro de zinc este objetivo se logra en cierta medida. Por un lado, la capa de ZnS, que es la expuesta al ambiente, es transparente en el visible, bien adherida al cobre y, a corto plazo, resistente al intemperismo. Por otro lado, la región de coexistencia de estos dos materiales es relativamente pequeña y del análisis Auger de muestras más antiguas no se observa crecimiento. Aparentemente la capa de ZnS es químicamente estable en este sistema y las propiedades de la superficie del cobre son bien preservadas, sin embargo, habría que preocuparse del azufre atómico que puede formar compuestos con el cobre y por otro lado, parece existir una incompatibilidad en los coeficientes de dilatación de los dos materiales la cual conduce a un eventual deterioro del sistema. Este resultado se manifiesta en curvas de $T(\lambda)$ tomadas posteriormente y que se reportarán en otro trabajo.

En resumen, se puede decir que para propósitos de probar la técnica que aquí se propone, el sulfuro de zinc funcionó muy bien, por ser un material muy conocido y porque debido a su índice de refracción relativamente alto (~ 2.35), los cruces que determinan θ_B en las curvas de fase y de reflectancia, están mejor definidos. Desde el punto de vista de su aplicación como protección, no resulta muy convincente debido a la reactividad del azufre, a la aparente incompatibilidad de los coeficientes de dilatación y a que, a largo plazo, su resistencia al intemperismo no es buena. Los resultados de este trabajo nos sugieren materiales como el SiO₂, el Si₃N₄ o las películas tipo diamante como protecciones efectivas de vida larga.

REFERENCIAS

- /1/ A. Otto and A. Sohler: "The Influence of the Substrate on the Optical Constants of Al Films", Sol. State Comm. 16, 1319 (1975), also E. Kretschmann: "The determination of Optical Constants of Metals by Excitation of Surface Plasmons", Z.Phys. 241,313 (1971).
- /2/ L. E. Regalado, R. Machorro and J. Siqueiros: "A New Parameter in the ATR Technique for the Determination of the Optical Constants", (Applied Optics, Vol. 33), to be published.
- /3/ F. Abelès, "Classic Method for Determination of Refractive Index", J. of Phys. Rad. 2,310 (1950), see also O. Heavens and H. Liddell, "Influence of Absorption measurements of Refractive Index of Films", Appl. Opt. 4,630 (1965).
- /4/ F. L. McCrackin, Technical Note 479, National Bureau of Standards, April 1969.
- /5/ E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. I, Academic Press Inc. (1985).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CoNaCyT el apoyo económico para la realización de este trabajo, a través del proyecto 0646-E9109