

CALIBRACION DE UNA MICROBALANZA DE CUARZO PARA LA MEDICION DE ESPORES UTILIZANDO METODOS OPTICOS

M. Leyva-Lucero
Escuela de Ciencias Físico-Matemáticas,
Universidad Autónoma de Sinaloa, Apdo. Postal 1287
Culiacán, Sinaloa, México

M. Flores-Acosta, R. García-Llamas¹ y L. E. Regalado
Centro de Investigación en Física. Universidad de Sonora.
Apdo. Postal 5-088, 83190 Hermosillo Sonora, México.

RESUMEN

Para calibrar una balanza de cristal de cuarzo (BC) utilizamos películas delgadas de ZnS de espesores ópticos correspondientes a múltiplos enteros de $\lambda_0/4$ determinados con un monitor óptico. Las muestras se preparan por evaporación térmica en una campana de vacío a una presión aproximada de 10^{-5} mbar. Simultáneamente, se utiliza una balanza de cuarzo para determinar directamente el espesor físico de dichas películas. Este espesor depende de tres parámetros que se suministran a la balanza (impedancia acústica, densidad del material y un factor geométrico). Los espesores físicos de las películas se comprueban por medio de un ajuste teórico experimental de espectros de transmitancia obtenidos con un espectrofotómetro y por mediciones interferométricas (microscopio interferencial tipo Fizeau Tolansky).

Los espesores físicos obtenidos de las mediciones anteriores, se comparan con los espesores medidos con la balanza de cuarzo y con ellos se modifican los parámetros de entrada de la balanza para lograr el objetivo de determinar correctamente los espesores depositados.

INTRODUCCION

El espesor de las películas delgadas es un parámetro muy importante para investigaciones básicas en el estudio de nuevos materiales, como para su aplicación en la fabricación de componentes ópticas. En la mayoría de las aplicaciones ópticas se requieren recubrimientos de espesores bien controlados y bien definidos, ya que los resultados obtenidos en la fabricación de componentes ópticas, utilizando películas delgadas, ha demostrado que es el espesor de las capas el que determina el buen funcionamiento de tales dispositivos. Algunos de los ejemplos de su aplicación son recubrimientos antireflectores, filtros de interferencia, películas formadas por multicapas para polarizadores, para divisores de haz, capas protectoras para espejos, etc.

Existen varios métodos para determinar el espesor físico (geométrico) de películas delgadas. Algunos se utilizan para películas ya terminadas, como el microscopio interferencial, otros se utilizan durante el proceso de crecimiento, como el método de pesado (balanza) y monitoreo óptico. De los métodos más utilizados, los más viejos son posiblemente los métodos ópticos, en los cuales la más alta precisión es del orden de $\pm 3 \text{ \AA}$ (método de Tolansky) /1/. Trabajos recientes han reportado

mediciones de espesores de $\pm 1 \text{ \AA}$ empleando un microscopio interferencial modificado /2/. El método de Tolansky conocido también como interferómetro de haz múltiple, está basado en la medición del corrimiento de franjas de igual espesor (Franjas de Fizeau) debidas al cambio de fase provocado por un escalón en la película /3/. El método de pesado utiliza balanzas que pueden registrar diferencias de microgramos (balanzas de torsión), las cuales se utilizan para determinar la densidad superficial (masa por unidad de área del sustrato) de la película que dividida entre la densidad específica del material en volumen, da el espesor de la película evaporada. Otra versión más moderna que existe de estas balanzas, la cual ha recibido bastante atención en los últimos años, es la balanza de cristal de cuarzo piezoeléctrico. Esta balanza determina el espesor y razones de evaporación de películas delgadas, a través de los cambios de frecuencia del cristal, debidos a los cambios de masa en su superficie provenientes del depósito del material evaporado. Este método combina alta sensibilidad con sencillez y es uno de los más utilizados en la actualidad para controlar el espesor de películas en el momento de su crecimiento /4/.

Para determinar el espesor de una película delgada por medio de una Balanza de Cuarzo (BC), se suministran los

valores de dos parámetros que están íntimamente relacionados con el material, éstos son: la densidad (ρ) y la impedancia acústica (IA). También se proporcionan las distancias del sustrato y de la BC a la fuente de evaporación, relación conocida como "factor geométrico" (FG). La densidad del material en volumen que se va a evaporar y su impedancia acústica, se pueden encontrar en un Manual de Física.

El espesor de una película determinada por medio de una BC, puede ser altamente modificado por el cambio de uno de los parámetros antes mencionados. Es por eso que el conocimiento exacto de los dos parámetros relacionados con la estructura de la película nos llevarán a determinar más exactamente su espesor.

Debido a que la densidad de una película delgada depende de las condiciones de preparación, nos dimos a la tarea de determinar la densidad real de las películas que preparamos en nuestro laboratorio.

Trabajos realizados por Sennet y Scott /5/ muestran que la estructura de una película cambia con la razón de crecimiento, y ésta, a su vez, depende de la presión de vacío a la que realiza la evaporación. Por otro lado, la temperatura del sustrato también modifica la densidad de la película ya que con sustratos más calientes (del orden de 300°C), la película se forma por cúmulos relativamente grandes, permitiendo así la formación de pequeños espacios vacíos entre éstos dando lugar a una densidad que se aproxima a la del material en volumen y provocando que la superficie sea menos homogénea (más rugosa). Las películas crecidas a temperatura ambiente (del orden de 30°C), tienen una menor densidad de empaquetamiento ya que los granos son más pequeños y se forman más espacios vacíos entre éstos, así mismo la superficie de estas películas se muestra más homogénea (más lisa) /6/.

El presente trabajo se desarrolló evaporando cuatro películas de ZnS (Sulfuro de Zinc) a espesores ópticos de $\lambda_0/4$, $\lambda_0/2$, $3\lambda_0/4$ y λ_0 , con los valores de IA y de ρ tomados de un manual /7/ y $\lambda_0=6328 \text{ \AA}$ (laser de He-Ne). El monitor óptico se utiliza para asegurar que los espesores ópticos sean los indicados antes. Utilizando la BC se obtiene un valor para el espesor de la película en base a la densidad del material en volumen. Por medio de un microscopio interferencial se mide el espesor de las películas bajo prueba y se comparan con los espesores registrados por la BC. Modificando el parámetro densidad en la BC se modifica el valor del espesor registrado hasta lograr un ajuste.

Utilizando el mismo criterio de comparación, se determina el espesor físico de las películas por medio de un ajuste teórico experimental de curvas de

transmitancia contra longitud de onda (T vs λ), ver figura 1. Las curvas experimentales se obtienen en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 9. Las curvas teóricas de T vs λ se obtienen usando un algoritmo tomado de la referencia /8/, el cual está basado en la representación de la función dieléctrica compleja de un material como una suma de osciladores clásicos. Debemos recordar que cualquier espectro de transmitancia (o de reflectancia) depende del espesor óptico del medio, ver referencia /9/, de ahí que para determinar el espesor físico de una película se requiera conocer su índice de refracción en la longitud de onda de trabajo.

MONTAJE EXPERIMENTAL

El equipo experimental que se utiliza para monitorear ópticamente las películas, se muestra en la figura 2. Se cuenta con una campana de vacío para preparar las muestras. Las películas son depositadas en sustratos de vidrio portaobjetos a una presión de 5×10^{-5} mbar y a una razón del orden de 10 \AA/seg . La presión se incrementa a 10^{-5} mbar durante el proceso de evaporación. La luz del laser (He-Ne) es modula en amplitud y la transmisión, a través de la película, se colecta con un fotodiodo unido, con un cable coaxial, a un amplificador con amarre de fase y frecuencia (Lockin), que también recibe la señal del modulador de amplitud, que permite que la señal del experimento sea separada de señales parásitas (ruido ambiental). Por medio de comunicación en serie entre el Lockin y la computadora se pasan los datos y se grafican en tiempo real. De esta manera se obtiene la curva de monitoreo óptico en el preciso momento del crecimiento de la película.

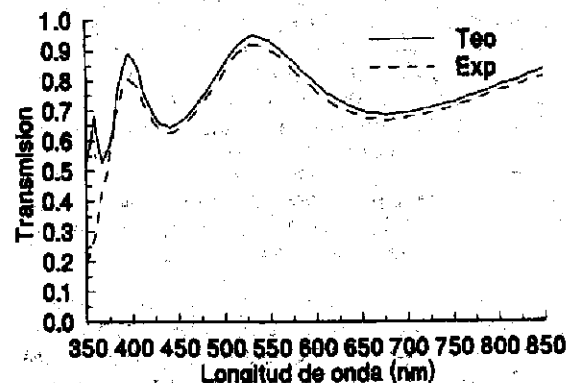


Fig. 1. Curva de Ajuste Teórico-Experimental.

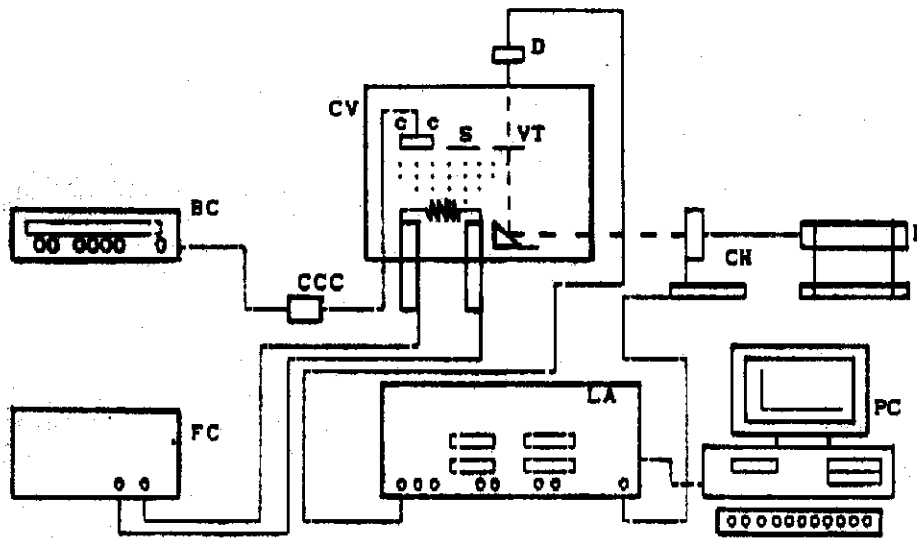


Fig. 2. Se muestra la campana de vacío (CV) en cuyo interior están colocados el cristal de cuarzo (CC), el sustrato (S) y el vidrio testigo (VT). La balanza de cuarzo (BC), el detector (D), el control del cristal (CCC), el modulador de Amplitud (CH), la fuente de corriente (FC), el amplificador Lockin (LA), y la microcomputadora. La función de cada aparato ya fue descrita anteriormente.

A BALANZA DE CUARZO

La balanza de cuarzo es un dispositivo electrónico que proporciona información del espesor de una película y a razón de evaporación del material en el momento de su crecimiento por vaporación térmica. Está basado en los cambios de frecuencia de un cristal oscilador de cuarzo, provocado por los cambios de la masa del mismo debido al constante depósito de material. La dependencia del cambio de la frecuencia del cristal con el cambio de masa en su superficie es lineal, pero ésta no se puede mantener indefinidamente. La siguiente ecuación: $\Delta f \propto f^2 (\Delta m)$, donde f es la frecuencia del cristal, establece la proporcionalidad mencionada. La frecuencia del cristal se ve afectada por el depósito del material en su superficie, de tal manera que llega un momento en que la sensibilidad del cristal para detectar los cambios de masa disminuye considerablemente, perdiéndose la proporcionalidad directa, y por lo tanto la exactitud de las medidas del espesor. Sin embargo para evitar tal efecto podemos modificar la impedancia acústica del material que se evapora y así aumentar la sensibilidad del cristal 9/.

Los parámetros proporcionados a la BC para su operación son determinantes para obtener resultados muy próximos a la realidad de la película. Por ejemplo, el factor geométrico que se determina por la relación que existe entre las distancias

de la fuente de evaporación al cristal oscilador y al sustrato, sirve para compensar los efectos geométricos del depósito, ya que los espesores en cada parte son proporcionales pero no iguales. Por otro lado el espesor que determina la BC depende directamente de la densidad de la película, y ésta a su vez depende de la razón de depósito y de la presión de vacío de trabajo. Para que la BC determine el espesor de una película evaporada a cierta velocidad y presión, es necesario proporcionarle la densidad del material evaporado, y no la densidad del material en volumen.

EL MONITOR OPTICO

Un resultado interesante utilizado por nosotros fué el hecho de monitorear con luz el espesor de una película: cuando el espesor óptico llega a un múltiplo entero (m) de $\lambda_0/4$, la pendiente de la curva se hace cero, es decir, la curva de monitoreo toma un máximo o un mínimo. Cuando se está monitoreando en transmisión el depósito de un material con índice mayor al sustrato por ejemplo, la curva empieza con un valor grande (mínima reflectancia), y cuando el espesor óptico es $\lambda_0/4$ toma su primer mínimo ($m=1$), el primer máximo ($m=2$) se alcanza cuando el espesor óptico llega a $\lambda_0/2$, y así sucesivamente. Una curva experimental de monitoreo óptico se muestra en la figura 3. Este método permite seleccionar el espesor físico de la película en cuartos de onda y con

ayuda de un interruptor se cubre el sustrato cuando el espesor ha llegado a valores preestablecidos; estos valores se logran con un pequeño margen de error que depende de la tasa de evaporación (v) y del tiempo de respuesta (τ) del mecanismo de interrupción, que en este caso fue manual; valores típicos empleados en el laboratorio fueron de $v=50\text{\AA}/\text{seg}$ y $\tau=0.2$ seg haciendo una incertidumbre del orden $v\tau = \pm 10 \text{\AA}$ y puede ser acumulativo dependiendo del número de escalones. A incidencia normal la relación es: $nd = m(\lambda_0/4)$, donde d es el espesor físico de la película y n es su índice de refracción. Se puede notar, de la relación anterior, que el espesor físico de la película depende directamente del número m , y que para determinar el espesor de esta relación se requiere que su caracterización óptica.

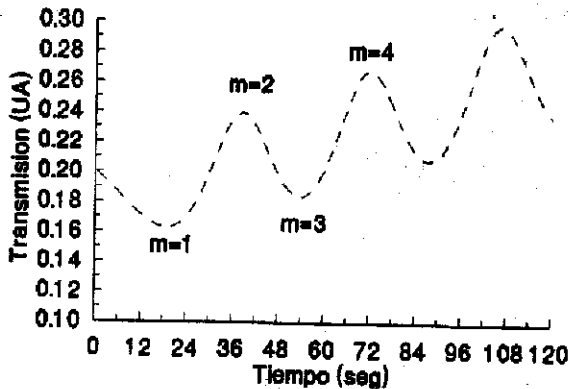


Fig. 3. Curva de Monitoreo Óptico.

EL MICROSCOPIO INTERFERENCIAL

Para determinar el espesor de una película delgada por medio del microscopio interferencial, se prepara una muestra con un escalón que tendrá el mismo espesor que la película estudiada. El escalón se forma cubriendo una parte del sustrato de tal manera que deja un borde recto abrupto. Debido a que se requiere que la muestra sea altamente reflejante (para las múltiples reflexiones) y eliminar efectos de fase, la muestra escalonada es cubierta con una capa delgada de aluminio.

Para llevar a cabo la medición, la muestra se coloca directamente abajo de un espejo multidieléctrico, el cual debe quedar levemente inclinado (poco menos de 0.01 mm) formando una pequeña cuña entre éstos. Se hace incidir en dirección normal al espejo un haz de luz monocromática, y debido a las múltiples reflexiones que se generan en la cavidad de aire, se forma un patrón de interferencia compuesto por líneas paralelas de igual espesor las cuales

están desplazadas debido al escalón de la muestra. La medición de la separación de las franjas y del desplazamiento relativo de las mismas, proporciona la información para determinar la altura del escalón (espesor de las película). El espesor de la muestra se determina con la siguiente ecuación: $d = (\lambda/2)(\Omega/\Delta)$ donde λ es la longitud de onda de la luz del microscopio, Ω es el corrimiento de las franjas, y Δ es la separación de las franjas. Se puede notar que la determinación del espesor físico de la película, en este caso no depende del índice de refracción.

RESULTADOS

En la siguiente tabla se muestran los resultados de las mediciones hechas. En la segunda y tercera columnas se muestran los espesores ópticos a múltiplos enteros de $\lambda_0/4$, y el número de muestras estudiadas. En las siguientes tres columnas aparecen los espesores físicos obtenidos con cada método. Se midieron los espesores de cuatro muestras y se obtuvieron la media y la desviación standard.

De los resultados de la tabla I podemos calcular el índice de refracción por medio de la siguiente fórmula:

$$nd = m\left(\frac{\lambda_0}{4}\right), \quad (m=1, 2, 3, 4)$$

El índice de refracción para cada espesor promedio se muestra en la tabla II:

TABLA II. Índices de refracción.

ESPESOR	BALANZA	MICROSCOPIO	AJUSTE
1	1.8992	1.8699	1.9060
2	2.1292	2.1942	2.0545
3	2.2013	2.0734	2.1427
4	2.2721	2.3003	2.1429

Tomando los valores que se muestran en la tabla II se calcula el índice de refracción promedio, obtenido por cada método. Se muestran a continuación:

BALANZA	MICROSCOPIO	AJUSTE
$\bar{n} = 2.125$	$\bar{n} = 2.109$	$\bar{n} = 2.061$

En los resultados de la Tabla II se nota que por lo menos en las primeras dos columnas el índice de refracción tiende al valor reportado por E. D. Palik, 2.3520 (ver referencia /10/). Esto es porque para películas de ZnS crecidas por evaporación térmica a espesores arriba de 100 nm. manteniendo la razón de

TABLA I. Espesores físicos y su desviación media.

Espesor	m	#	ESPESOR FISICO (ANGSTROMS)		
			BALANZA	MICROSCOPIO	AJUSTE
$\lambda_0/4$	1	1	906	864	880
		2	875	892	850
		3	800	802	800
		4	749	823.5	790
$\lambda_0/4$	2	1	1447	1429	1490
		2	1435	1417	1570
		3	1597	1487	1590
		4	1465	1436	1510
$\lambda_0/4$	3	1	1991	2196	2220
		2	2178	2278	2210
		3	2210	2345	2230
		4	2245	2335	2200
$\lambda_0/4$	4	1	2769	2730	2970
		2	2724	2695	2950
		3	2782	2753	2910
		4	2866	2827	2980
	n		MEDIA DEL ESPESOR FISICO A		
$\lambda_0/4$	1		833	846	830
		2	1486	1442	1540
		3	2156	2289	2215
		4	2785	2751	2953
	n		DESVIACION MEDIA DEL ESPESOR FISICO A		
$\lambda_0/4$	1		58	33	35
		2	56	22	40
		3	83	52	10
		4	40	39	23

aporación y la presión constantes, el material tiende a acomodarse de tal manera que permite menos espacios vacíos en su interior y una estructura más uniforme y por lo tanto una mayor uniformidad de empaquetamiento.

Considerando la siguiente ecuación tomada de la referencia 5, podemos calcular la densidad de nuestras películas.

$$\frac{\rho_f}{\rho_v} = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \frac{n_v^2 + 2}{n_v^2 - 1}$$

nde y son las densidades del material película y en volumen y, n_f y n_v son los correspondientes índices de refracción. Esta ecuación muestra que cuando la densidad de la película se va aproximando a la densidad del material en volumen, el índice de refracción tiende a un valor correspondiente al material en volumen.

Utilizando la ecuación anterior para calcular la densidad de las películas con los valores de n de la tabla II, ρ y n dados de las referencias 7 y 10 respectivamente obtenemos:

TABLA III. Densidad de las películas en gr/cm^3 .

BALANZA	MICROSCOPIO	AJUSTE
3.160	3.080	3.177
3.676	3.805	3.520
3.820	3.560	3.700
3.950	4.000	3.700

Se nota en la tabla anterior que el valor de la densidad de la película, también se va aproximando a un valor límite. En la primera columna la densidad debe tomar el valor límite de 4.09 gr/cm^3 ya que es la densidad de trabajo que se le proporcionó. En lo que respecta a las columnas 2 y 3 debemos tomar un valor representativo de la densidad, calculando el promedio. Los valores (en gr/cm^3) son los siguientes:

MICROSCOPIO	AJUSTE
$\bar{\rho}_f = 3.611$	$\bar{\rho}_f = 3.524$

CONCLUSIONES.

Se utilizó un monitor óptico para determinar cuatro espesores ópticos diferentes a múltiplos enteros de $\lambda_0/4$. Una balanza de cuarzo para determinar el espesor físico de películas de ZnS en el momento de su crecimiento por evaporación térmica. Un microscopio interferencial tipo Fizeau-Tolanzky para medir el espesor físico de las mismas películas, y un ajuste teórico experimental utilizando curvas de transmitancia en función de la longitud de onda. Los resultados obtenidos en la determinación de los espesores, por cada uno de los métodos utilizados en este trabajo son aproximadamente iguales salvo el margen de error establecido. Se espera que con la densidad obtenida por medio de los métodos de comparación, la balanza de cuarzo pueda determinar espesores más reales de las películas que fabricamos en nuestro laboratorio. Dado que la exactitud que permite cada método es limitada comparada con otros métodos como la elipsometría, concluimos que cualquiera de los dos resultados obtenidos es bueno para acercarnos más al objetivo deseado.

Cabe mencionar que, ya que el oscilador de cuarzo se encuentra en un vacío del orden de 10^{-5} mbar, los espesores determinados por la balanza de cuarzo deben forzosamente ser diferentes a los obtenidos por otros métodos que trabajan la película en el medio ambiente, debido a que en condiciones atmosféricas distintas la densidad de la película es también diferente y de ahí su índice de refracción. Las diferencias en las densidades e índices de refracción de las películas se basa más que otra cosa en el contenido de impurezas que en el ambiente existen. De las impurezas que modifican más marcadamente la densidad de la película es sin lugar a dudas el vapor de agua absorbido en ésta.

Concluimos que el método aquí desarrollado para calibrar una balanza de cuarzo es bueno, ya que el procedimiento podría llevarse a cabo de manera iterativa y los resultados obtenidos mejorando hasta lograr un resultado por demás satisfactorio.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo fué apoyado parcialmente por DGICSA- SEP, bajo el Convenio C90-01-0041.

REFERENCIAS

- /1/. L. Holland, F. Inst. P.; *Vacuum Deposition of Thin Films*; Chapter 7, 199 (1961).
- /2/. Ver referencia 1.
- /3/. Mario E. Alvarez R.; Tesis de Lic. "Construcción de un Microscopio Interferencial"; sección 2.1 (1986).
- /4/. Klaus H. Behrndt; *Film-Thickness and Deposition-Rate Monitoring Devices and Techniques for Producing Films of Uniform Thickness*; *Physics of Thin Films* 3, 2 (1966).
- /5/. H. K. Pulker; *Characterization of optical thin films*; *Applied Optics*, 18, 1969 (1979).
- /6/. Ver referencia 5.
- /7/. R. Mathis Co.; *Operation & Service Manual. Model TM 100 Thickness Monitor*; 26 (1981).
- /8/. Jesús M. Siqueiros, R. Machorro and L. E. Regalado; *Determination of the optical constants of MgF₂ and ZnS from spectrophotometric measurement and the classical oscillator method*; *Applied Optics* 27, 2549 (1988).
- /9/. Born & Wolf; *Principles of Optics*; Fifth Edition, 61 (1975).
- /10/. E. D. Palik Ed.; *Handbook of Optical Properties of Solids*; 612 (1985).

¹Domicilio permanente: Departamento de Física, Universidad de Sonora.