

DEPOSITION OF Ti_xO_y THIN FILMS BY TRIODE MAGNETRON SPUTTERING FOR APPLICATION AS TRANSPARENT AND CONDUCTIVE OXIDE

R. S. Santiago¹, D. A. Duarte¹, R. G. Delatorre¹, F. D. Origo², J. C. Sagás³

¹ Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/DEM) – Joinville – SC

² Instituto de Estudos Avançados (DCTA/IEAv) – São José dos Campos – SP

³ Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CCT) – Joinville – SC

rodrig_santiago@hotmail.com, diego.duarte@ufsc.br, rafael.delatorre@ufsc.br,
dondeo@ieav.cta.br, julio.sagas@udesc.br

Abstract. Titanium dioxide is used in several applications. As transparent and conductive oxide, it has similar transmittance of glass; however; high resistivity. One way to fix it is using nonstoichiometric structures, such as, TiO and Ti_2O_3 . This paper presents a study of titanium suboxides thin films produced by triode magnetron sputtering and analyzed by profilometry, four probe electrical measurements and optical spectrophotometry. Results show that this material is a promising candidate as TCO due to its transmittance in the visible and NIR spectra (~40%) and low resistivity ($\sim 10^{-4}$ Ohm.cm).

Palavras-chave: TiO_2 , filmes finos, TCO, plasma.

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento dos óxidos transparentes e condutores (TCOs), foi possível reescrever o cenário optoeletrônico por meio do desenvolvimento de monitores com tela plana, painéis de toque e diodos emissores de luz. Na indústria, a fabricação e o avanço no processamento destes materiais possibilitaram melhorar as características gerais das células solares de silício e o desenvolvimento de novas tecnologias como as células solares sensibilizadas por corante, conforme descrito pelos trabalhos de Müller *et al.* [1] e Regan *et al.* [2].

O óxido de índio dopado com estanho ($Sn:In_2O_3$) e o óxido de estanho dopado com

flúor ($F:SnO_2$) são considerados os melhores TCOs do mercado (baixa resistividade e alta transparência), conforme mostra Granqvist [3]. Estes semicondutores dopados com seus respectivos elementos são conhecidos como ITO (*Indium Tin Oxide*) e FTO (*Fluored Tin Oxide*), dos quais o ITO é o mais condutor. No entanto, o elevado preço de mercado do índio tem estimulado a pesquisa por substitutos mais viáveis, conforme descrito por Minami [4]. Assim, diversos candidatos, descritos nas Refs. [3, 4], têm sido sugeridos. Entre eles, o dióxido de titânio (TiO_2) é um candidato promissor.

O TiO_2 é um semicondutor utilizado em vários ramos da ciência e tecnologia. As principais estruturas do TiO_2 são as fases anatase e rutilo. A fase anatase é uma estrutura com a largura da banda proibida $E_g = 3,2$ eV, como mostra Mohamad *et al.* [5], e uma das suas principais características é a não-estequiometria superficial causada pela perda natural de oxigênio, conforme explica Diebold [6]. A fase rutilo possui largura da banda proibida $E_g = 3,0$ eV (Ref. [5]) e, de acordo com Kadoshima *et al.* [7], é indicada para aplicação como dielétrico de porta em dispositivos microeletrônicos.

Tanto a fase anatase quanto a fase rutilo possuem a transparência do vidro comum, quando obtidas no TiO_2 estequiométrico. Porém, a resistividade nestas condições é elevada para aplicação como TCO ($>10^2$ Ω .cm em temperatura ambiente) (Ref. [6]), mesmo com a perda natural de oxigênio na superfície. Desta forma, uma das maneiras de aumentar a condutividade deste material, é por meio da fabricação de estruturas não-

estequiométricas do TiO_2 como o TiO e Ti_2O_3 . Neste trabalho, foram realizados estudos com subóxidos (Ti_xO_y) do TiO_2 obtidos pela técnica triodo magnetron *sputtering* reativo (TMS) depositados sobre vidro. As propriedades óticas e elétricas deste material foram investigadas com as técnicas de espectrofotometria ótica e quatro pontas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes de Ti_xO_y foram depositados em lâminas de microscópio (higienizadas com detergente neutro Extran MA02) pela técnica triodo magnetron *sputtering*. As lâminas foram posicionadas sobre o porta amostra aterrado da câmara de deposição que, em seguida, foi evacuado até a pressão base de 1×10^{-4} Torr ($\sim 1,3 \times 10^{-2}$ Pa) com um sistema formado por bombas mecânica (Edwards E2M5) e turbo molecular (Pfeiffer HICUBE 80 eco). As condições de deposição das amostras são apresentadas na tabela 1. Os estudos foram realizados em função da potência fornecida por uma fonte de tensão DC Pinnacle Plus. O alvo de Ti utilizado durante o processo de *sputtering* possui 99% de pureza e diâmetro de ~ 10 cm.

Tabela 1. Parâmetros de deposição dos filmes finos.

Amostra	Potência (W)
1	340
2	370
3	400
4	430
5	460

Antes de cada deposição, foi obtida a curva de histerese do sistema (pressão *versus* fluxo de gás reativo; neste caso, oxigênio) com o objetivo de determinar o ponto de envenenamento do alvo. Todas as deposições foram realizadas um pouco antes deste ponto para que as deposições dos subóxidos fossem possíveis. Todos os filmes depositados nesta condição apresentaram coloração escura (azul/verde). O tempo de

deposição foi fixado em 10 minutos com a pressão de trabalho mantida entre 3,0 ($\sim 0,4$ Pa) e 3,5 mTorr ($\sim 0,47$ Pa) com o fluxo de argônio em 1,7 sccm. Os fluxos de oxigênio variaram de 3,4 até 4,8 sccm, conforme a potência aplicada no alvo. A temperatura do substrato manteve-se entre 49 e 56 °C em todas as deposições.

Após as deposições, os filmes foram analisados por perfilometria mecânica para medida das espessuras, espectrofotometria ótica (JASCO V570) para obtenção da transmitância, refletância e cálculo da largura da banda proibida, e quatro pontas (pontas de AgNi alimentadas por uma SourceMeter Keithley modelo 2400) para determinação da resistividade elétrica. As medidas elétricas foram realizadas em 30°C, onde corrente elétrica é aplicada entre as pontas externas e variações de tensão decorrentes medidas entre as pontas internas. As resistências dos filmes foram calculadas para a tensão elétrica na faixa de -1 até 1 V devido a aplicação desta faixa de tensão em dispositivos fotovoltaicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 indica que a espessura dos filmes aumenta com o aumento da potência aplicada na fonte DC. Este resultado mostra que quanto maior a potência da fonte, mais átomos são arrancados do alvo e, com isso, maior a taxa de crescimento e mais espessos são os filmes.

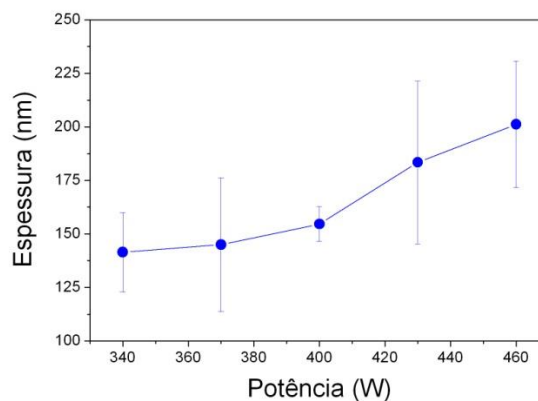


Figura 1. Espessura dos filmes em função da potência de deposição.

A Fig. 2 mostra o comportamento da transmitância dos filmes em função do comprimento de onda da radiação incidente nas amostras. Os resultados indicam que o aumento da potência diminui a transmitância. Este efeito é atribuído ao aumento da espessura das películas que aumenta os processos de espalhamento da radiação com a matéria quando a radiação é transmitida pelo material.

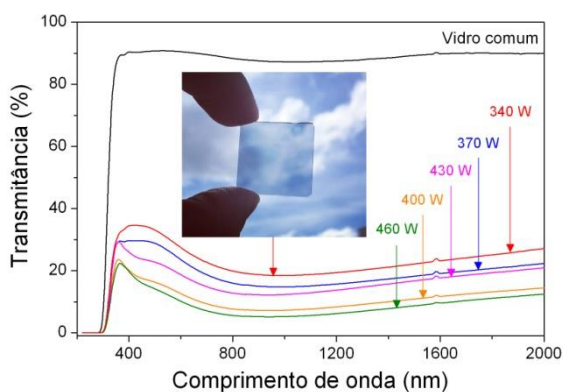


Figura 2. Transmitância dos filmes entre 220 e 2000 nm (espectros UV, visível e NIR).

Para calcular a largura da banda proibida, foi utilizado o método de Tauc para transições diretas. Os resultados na Fig. 3 indicam que a potência de deposição não alterou a largura da banda proibida dos filmes, mas indicam que existem estados eletrônicos em 4 e 0,8 eV. Os estados em 4 eV representam os elétrons da camada de valência – BV – (orbitais O2p) (Ref. [6]) enquanto os estados eletrônicos em 0,8 eV representam os elétrons do fundo da banda de condução – BC – (orbitais Ti3d) (Ref. [6]). Com a presença de estados eletrônicos em 0,8 eV, é natural que o filme apresente baixa transmitância nos espectros visível e NIR, pois a absorção aumenta nesta região.

O Ti possui quatro elétrons em sua valência, assim, ao realizar ligação química com dois átomos de O, o Ti compartilha dois pares de elétrons com os oxigênios vizinhos, formando estruturas do tipo $O^{2-}-Ti^{4+}-O^{2-}$. Desta forma, quando um átomo de O é perdido da rede cristalina, os dois elétrons

em sua valência são injetados na rede e capturados pelos estados Ti^{4+} dando origem aos estados Ti^{3+} ou Ti^{2+} . Neste momento, o Ti_2O_3 e TiO são formados.

O Ti faz parte da banda da condução do Ti_xO_y e quando ele captura um elétron deixado pelo O, este elétron fica fracamente ligado na camada de valência do Ti. Logo, é necessário menos energia para injetá-lo na BC do material. Quando radiações de baixa energia interagem com os elétrons dos estados Ti^{3+} , eles são promovidos para a BC. Assim, o Ti_xO_y exibe uma aparência menos transparente.

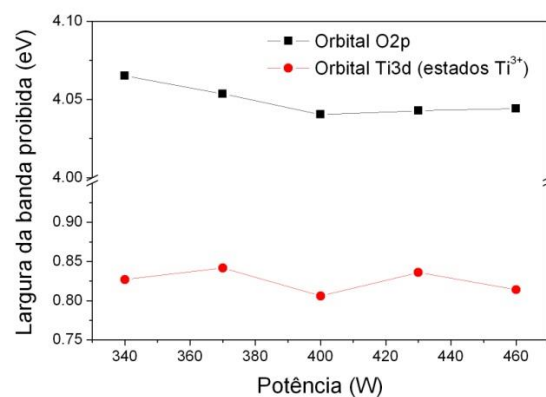


Figura 3. Largura da banda proibida dos filmes em função da potência de deposição.

A Fig. 4 apresenta o comportamento da resistividade e resistência elétrica dos filmes em função da potência de deposição. Segundo Liang *et al.* [10], a diminuição de ambas as grandezas com o aumento da espessura está relacionada com a modificação da estrutura cristalina e morfológica do filme.

A resistividade ρ foi obtida por meio da equação apresentada por Girotto *et al.* [8]:

$$\rho = (V/i) \times w \times F_3 \quad (1)$$

em que V/i é o coeficiente angular da curva $V-i$ (resistência), w é a espessura dos filme e F_3 é um fator de correção para amostras com geometria retangular crescidas sobre vidro (4,4548). Para comparação, foram medidas as resistividades de filmes de Ti ($w = 60$ nm) e TiO_2 ($w = 32,5$ nm) que apresentaram

resistividades de 1×10^{-4} e $\sim 10^{-4}$ Ohm.cm, respectivamente. Desta forma, os filmes de Ti_xO_y possuem resistividades entre $1,8 \times 10^{-2}$ e $7,8 \times 10^{-3}$ Ohm.cm e estão próximos da resistividade do filme de titânio puro.

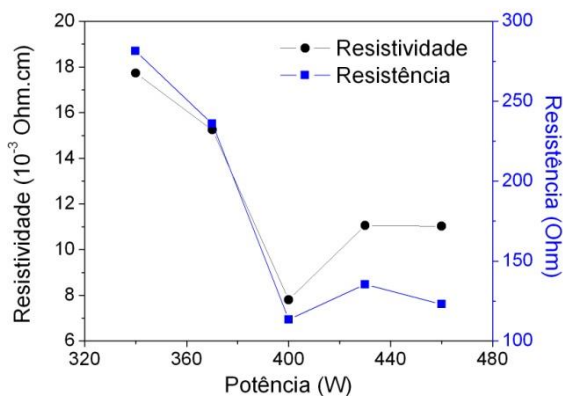


Figura 4. Resistividade e resistência dos filmes de Ti_xO_y em função da potência de deposição.

Um dos atuais substitutos para os atuais TCOs, é o TiO_2 dopado com Nb e trabalhos conduzidos por Furubayashi *et al.* [9] mostram que os filmes de TiO_2 dopados Nb possuem resistividades entre 2×10^{-4} e 3×10^{-4} Ohm.cm, indicando que os filmes de Ti_xO_y são promissores para aplicação como TCO.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os trabalhos conduzidos neste artigo mostram que filmes finos de Ti_xO_y possuem resistividades próximas de filmes de titânio puro e transparência na faixa do visível e NIR, tornando-se um material adequado para ser utilizado como eletrodo transparente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Ótica e Filmes Finos da UDESC Joinville pelas medidas de perfilometria mecânica. O autor Rodrigo Silveira de Santiago agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Müller, B. Rech, J. Springer and M. Vanecek, "TCO and light trapping in silicon thin film solar cells", *Solar Energy*, vol. 77, 2004, pp. 917-930.
- [2] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", *Nature*, vol. 353, 1991, pp. 737-740.
- [3] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, 2007, pp. 1529-1598.
- [4] T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, 2005, pp. S35-S44.
- [5] M. Mohamad, B. U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali and R. Hussain, "A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs", *Mater. Sci. Semi. Proc.*, vol. 31, 2015, pp. 405-414.
- [6] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, 2003, pp. 53-229.
- [7] M. Kadoshima, M. Hiratani, Y. Shimamoto, K. Torii, H. Miki, S. Kimura and T. Nabatame, "Rutile-type TiO_2 thin film for high-k gate insulator", *Thin Solid Films*, vol. 424, 2003, pp. 224-228.
- [8] E. M. Giroto e I. A. Santos, "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente", *Quim. Nova*, vol. 25, 2002, pp. 639-647.
- [9] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, "A transparent metal: Nb-doped anatase TiO_2 ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, 2005, pp. 252101.
- [10] H. Liang, J. Xu, D. Zho, X. Sun, S. Chu and Y. Bai, "Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering", *Ceram. Int*, vol. 42, 2016, pp. 2642-2647.