

FOTORESPUESTA DE LAS PELICULAS DELGADAS DE OXIDO DE TI PREPARADAS POR "SPUTTERING"

Mónica Gómez, Juan Rodríguez, Sten-Eric Lindquist* y Claes Granqvist**

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Lima, Perú

*Departamento de Físico Química, Universidad de Uppsala, Uppsala, Suecia

**Departamento de Ciencias de los Materiales, Universidad de Uppsala, Uppsala, Suecia.

RESUMEN

Películas de óxido de Ti policristalino fueron depositadas empleando DC "sputtering" reactivo con magnetron de platos de Ti en una atmósfera de O₂+Ar sobre láminas de vidrio pre-cubiertas con ITO (óxido de indio dopado con estaño). Las fases anatasa y rutilo se obtuvieron por calentamiento del sustrato durante el depósito de las películas. La eficiencia en la conversión foton-incidente-corriente (denominado "IPCE" de la expresión inglesa Incident Photon-to-Current Efficiency) se estudió en función de diferentes parámetros de preparación, tales como la temperatura del sustrato, el espesor de la película y la relación de flujos O₂/Ar. La fotorespuesta se midió usando un sistema de tres electrodos empleando un electrolito acuoso de 0.1 M de KI, que fue purgado con nitrógeno. El espectro de la fotorespuesta se obtuvo en un rango de longitud de onda entre 280 y 400 nm. Se encontró que la fotorespuesta dependió grandemente de la estequiometría del material, del espesor de las películas, así como de la estructura cristalina del óxido de Ti.

ABSTRACT

Polycrystalline Ti oxide thin films were prepared by reactive DC magnetron sputtering of Ti in O₂ + Ar onto Indium Tin Oxide (ITO) coated glass. Rutile and anatase phase films were obtained by heating the substrate during the deposition. Incident photon-to-current efficiency (IPCE) was studied as a function of several sputtering parameters such as temperature of the substrate, film thickness, and O₂/Ar. The IPCE increased as the crystallinity of Ti oxide was systematically varied from amorphous to a mixture of anatase and rutile, and it was also enhanced in films deposited at low O₂/Ar ratios. The photoresponse was measured using a three-electrode set-up with an electrolyte consisting of an aqueous 0.1 M KI solution purged with nitrogen. Action spectra were scanned between 280 and 400 nm in wavelength. The photogenerated current was found to be highly dependent on the composition, thickness, and structure of Ti oxide films.

INTRODUCCION

El óxido de titanio es un material con propiedades muy interesantes. Es de gran dureza y también presenta gran resistencia química a varios ácidos. Además, por el alto valor del índice de refracción es empleado en varias aplicaciones ópticas. Son diversas las técnicas que se pueden emplear para obtener películas de óxido de Ti, entre las que destacan se encuentran, el depósito de vapor químico, DC y RF "sputtering", o el depósito de recubrimientos por medio procesos de sol-gel [1]. Entre estas técnicas, la técnica DC "sputtering" es de especial interés ya que por medio de ella se

puede garantizar una buena calidad de recubrimientos, y además es posible recubrir con ella grandes áreas.

Después del descubrimiento de las propiedades fotoelectroquímicas del óxido de Ti [2], muchos son los estudios que se han realizado para mejorar estas propiedades fotoelectroquímicas para su uso como fotocatalizador o como celda solar.

El objetivo del presente trabajo es mostrar como depende la fotorespuesta de las películas de óxido de Ti preparadas con la técnica DC "sputtering" reactivo con magnetron respecto a los parámetros de obtención de las películas.

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS

Las películas fueron preparadas por DC "sputtering" con magnetron usando una cámara de vacío tipo Balzers UTT [3]. Antes del depósito, se realizó una evacuación hasta $\sim 10^{-7}$ Torr por medio de una bomba turbo molecular. El material blanco consistió de platos circulares de Ti metálico (99.9%) ubicados a 13 cm del sustrato. El crecimiento de las películas se llevó a cabo en una atmósfera de Ar (99.998%) mezclado con O_2 (99.998%).

La relación O_2/Ar se mantuvo constante a un valor Γ durante el depósito de la película, el crecimiento de las películas se realizó a una presión de 12 mTorr. Por medio de una resistencia la temperatura del sustrato se mantuvo a un valor τ_s y la uniformidad de las películas se consiguió rotando constantemente el sustrato durante su crecimiento. Los sustratos fueron láminas de vidrio pre-cubiertas con una película conductora de $In_2O_3:Sn$ con una resistencia cuadrada de 14Ω .

Los datos de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Siemens D5000 con una fuente de Cu y un dispositivo que permitió evaluar la incidencia rasante del haz. Para identificar los picos del material depositado se emplearon los datos de valores estándar del TiO_2 [4], además se empleó la fórmula de Scherrer para determinar el tamaño de grano promedio. La figura 1 muestra los difractogramas de películas depositadas a diferentes valores de τ_s . El espesor de todas las películas fue de ~ 220 nm y el valor de Γ fue 0.05.

Como se puede observar para una temperatura menor a $100^\circ C$ no se presenta ningún pico que provenga del óxido de Ti. Sin embargo a $150^\circ C$ se presenta un pico correspondiente a la reflexión (101) de la fase anatasa. Este pico se hace más prominente a $200^\circ C$. Sólo a $250^\circ C$ se presenta una señal proveniente de la reflexión (101) de la fase rutilo. Los tamaños calculados para los granos cristalinos de la reflexión (101) de la fase anatasa para las películas depositadas a 150, 200 y $250^\circ C$ fueron 7, 13 y 18 nm respectivamente. Datos similares se han reportado anteriormente para películas delgadas de óxido de Ti [6].

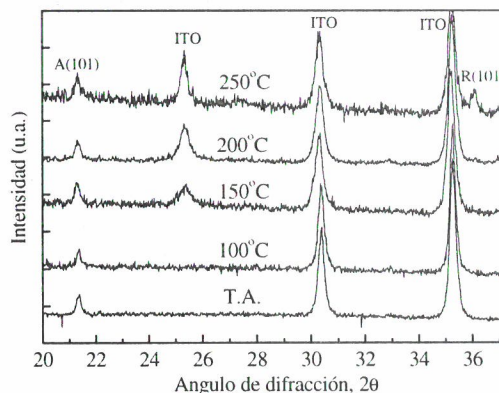


Fig. 1.- Difractograma de rayos X de películas de óxido de Ti depositadas sobre ITO. Las películas fueron depositadas a temperatura ambiente (T.A.) y a cuatro temperaturas elevadas. Los ángulos de difracción se asignaron a las fases anatasa (A) y rutilo (R).

EFICIENCIA EN LA CONVERSION FOTON-INCIDENTE-CORRIENTE

La figura 2 muestra el sistema empleado para las medidas de la eficiencia en la conversión fotón-incidente-corriente (IPCE). Como fuente luminosa se empleó una lámpara Xe de 450 W cuyo haz fue direccionado a través de un filtro de agua de 80-mm, a un arreglo óptico y luego a un monocromador (Scchoeffel GM 252); el haz se dividió en dos por medio de una ventana de cuarzo, una de las partes se direccionó hacia un fotodiodo para la lectura de la potencia de la radiación, y la otra parte de la radiación se dirigió hacia la muestra. El sistema fue calibrado empleando un medidor de potencia óptica (Photodyne Modelo 44XL) con un fotodiodo de silicio (Modelo 400 AS). Las películas de óxido de Ti se colocaron como electrodo de trabajo en una celda electroquímica de tres electrodos. El contraelectrodo fue una rejilla de Pt ubicada en un tubo de vidrio con una conexión de vidrio fritado en un extremo. Como referencia se empleó a un electrodo de Calomel saturado. Para las medidas electroquímicas se utilizó un potenciostato Princeton Applied Research, Modelo 173. El electrolito fue una solución acuosa 0.1 M de KI purgada con nitrógeno. El pH se mantuvo a 6.6 por medio de un buffer de fosfato de potasio.

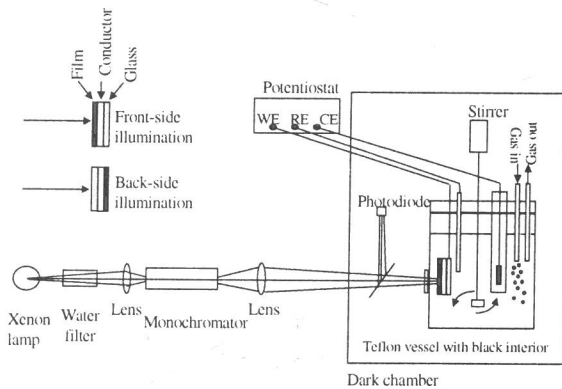


Fig. 2.- Esquema del montaje experimental para las medidas de la fotorespuesta

El espectro de la fotorespuesta se registró en el rango ultravioleta (280 a 400 nm). El electrodo de trabajo se conectó a un potencial bias de 0.3 V y al inicio de cada medida se esperó que la corriente oscura llegara al mínimo. Para evitar errores sistemáticos en las medidas se tomaron valores aleatorios de λ . El IPCE se calculó por

$$IPCE = \frac{1240 i_{fc}}{P \lambda}$$

donde $P(\mu W/cm^2)$ y $\lambda(nm)$ son la densidad de la potencia óptica por unidad de área y la longitud de onda del haz incidente, respectivamente, y i_{fc} es la fotocorriente ($\mu A/cm^2$). No se realizó ninguna corrección debido a la absorción y reflexión del sustrato.

Influencia de la temperatura del sustrato

Las Figs. 3a y 3b muestran la fotorespuesta de la iluminación frontal e iluminación posterior, respectivamente, para películas depositadas a las temperaturas empleadas en la figura 1. En la Fig. 3a se puede observar que la película obtenida a $\tau_s = 250^\circ C$ presenta una fotorespuesta máxima de 0.14 a una longitud de onda igual a 300 nm. La tendencia general para todas las muestras es que la fotorespuesta disminuye a medida que disminuye la temperatura de depósito. Además el máximo de la fotorespuesta se presenta a $\lambda = 300$ nm en todas las películas. El espectro para la iluminación posterior (Fig. 3b) muestra una correlación entre τ_s y la fotorespuesta similar al

caso anterior, pero se puede distinguir para $\lambda < 250$ nm, la adsorción característica proveniente del vidrio. A pesar que la magnitud de la fotorespuesta es relativamente baja, es importante recalcar que la mezcla de las fases anatasa y rutilo generaron la mejor fotorespuesta para las películas de óxido de Ti depositadas por sputtering. Este resultado contrasta con resultados previos donde las películas de anatasa presentan mayor fotoactividad que las correspondientes a la mezcla de las fases anatasa-rutilo [7].

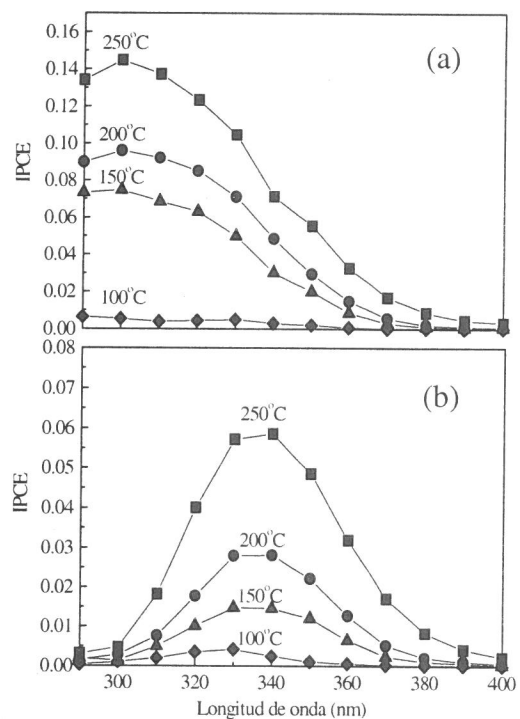


Fig. 3.- Fotorespuesta (IPCE) para la incidencia frontal (a) y posterior (b) de películas de óxido de Ti depositadas por sputtering a las temperaturas indicadas.

Influencia de la relación de los gases O₂/Ar

Las Figs. 4a y 4b muestran la fotorespuesta de la iluminación frontal y posterior, respectivamente, de películas depositadas a $\tau_s = 250^\circ C$ a una presión total de 12 mTorr. Las películas son de un espesor de ~600 nm y la velocidad de crecimiento fue de 0.5 nm/s. La fotorespuesta para la iluminación frontal para la relación de gases O₂/Ar = 0.069 alcanzó un máximo de 0.75 para un $\lambda = 310$ nm. Este valor es mayor a los valores hasta ahora reportados para películas de TiO₂ policristalinas [7,8]. Los datos de la

fotorepuesta para la iluminación frontal de las películas depositadas a $\Gamma = 0.071$ y $\Gamma = 0.073$ muestran el mismo perfil del espectro de la fotorepuesta, pero el aumento de oxígeno en la mezcla de gases produce la disminución de la fotorepuesta. Para películas depositadas a mayor concentración de O_2 la tendencia se mantiene sin embargo la película depositada a $\Gamma = 0.075$ muestra dos picos (370 y 310 nm) en el espectro de la fotorepuesta, mientras que la película depositada a $\Gamma = 0.078$ muestra sólo un máximo a un $\lambda = 340$ nm. En el caso de la iluminación posterior (Fig. 4b) se observa también la tendencia a disminuir la fotorepuesta debido al incremento del valor de Γ , sólo que el máximo en cada espectro se desplaza hacia longitudes de onda menores.

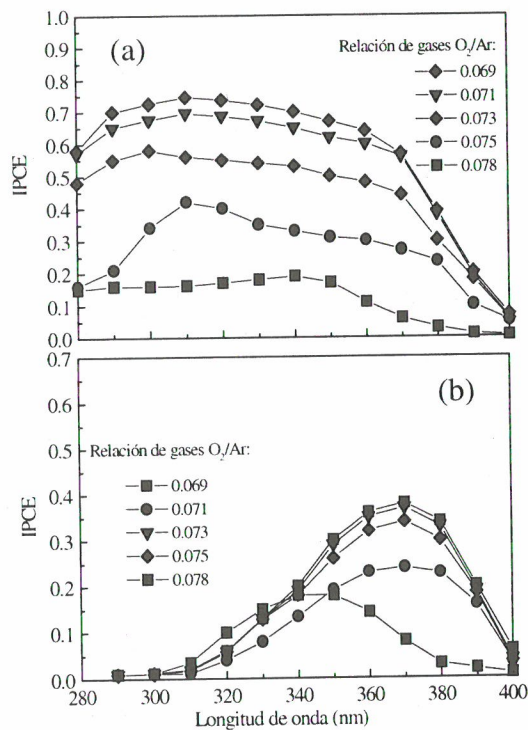


Fig. 4.- Fotorrespuesta (IPCE) para la incidencia frontal (a) y posterior (b) de películas de óxido de Ti depositadas por sputtering a diferentes relaciones de los gases O_2/Ar .

Influencia del espesor de la película

Las Figs. 5a y 5b muestran la fotorrespuesta de la iluminación frontal y posterior, respectivamente, para películas con diferentes espesores, depositadas a $\tau_s = 250^\circ C$ durante diferentes

periodos de tiempo. La velocidad de crecimiento fue 0.5 nm/s y Γ fue 0.074. Las Figs. 5a y 5b dan una evidencia clara de la importancia de contar con un espesor adecuado. La película más delgada de 279 nm mostró una fotorrespuesta máxima de 0.43 a $\lambda = 300$ nm, mientras la película de 432 nm presentó la fotorrespuesta máxima igual a 0.67 a la misma longitud de onda. Las películas de mayor espesor presentaron una fotorrespuesta menor. La iluminación posterior (Fig. 5b) presentó la misma tendencia que el caso de la Fig. 5a pero los máximos de los espectros se desplazan para longitudes de onda mayores a medida que aumenta el espesor de la película.

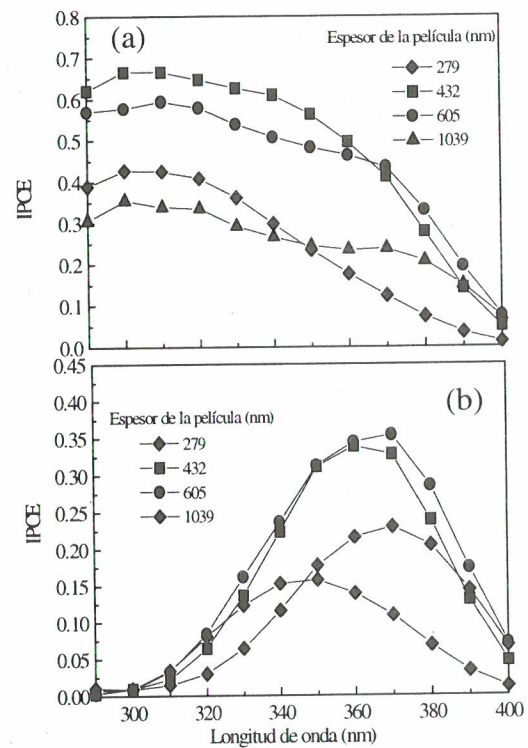


Fig. 5.- Fotorrespuesta (IPCE) para la incidencia frontal (a) y posterior (b) de películas de óxido de Ti de diferentes espesores

RESUMEN

Se han obtenido películas policristalinas de óxido de Ti sobre sustratos conductores empleando la técnica DC "sputtering" reactivo con magnetron. La fotorrespuesta fue medida usando técnicas establecidas. La máxima fotorrespuesta fue de 0.75 para una longitud de onda de 310 nm para una película de estequiometría adecuada con un

espesor de 600 nm. La temperatura del sustrato durante el crecimiento de la película fue de 250 °C, la cual generó una mezcla cristalina constituida de las fases anatasa y rutilo.

El sensible comportamiento de la fotorespuesta originado por los cambios en los parámetros de fabricación, indica que es aun posible mejorar los resultados obtenidos

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo de Nils-Olov Ersson del Laboratorio Ångström, de la Universidad de Uppsala para la obtención de los difractogramas de rayos X. Nuestro reconocimiento al Programa Internacional de Ciencias Físicas de la Universidad de Uppsala por financiar este trabajo, y a la UNI por dar un año de licencia a uno de los autores (M.G).

REFERENCIAS

1. Granqvist, C.G. (1995) Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, pp. 266-267.
2. Fujishima, A. And Honda, K. Nature 238 (1972) 37.
3. Le Bellac, D., Niklasson, G.A. and Granqvist, C.G. J. Appl. Phys. 77 (1995) 6145.
4. Powder Diffraction Files (Int. Center for Diffraction Data) (1997); files 21-1272 and 21-1276.
5. Cullity, B. D. (1959), Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading.
6. Stromme, M., Gutarra, A., Nilasson G.A. and Granqvist, C.G. J. Appl. Phys. 79 (1996) 3749.
7. Ichikawa, S. and Doi, R. Thin Solid Films 292 (1997) 130.
8. Lindquist, S.-E., Finnström, B. and Tegner, L. J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 351.

