



Obtención de películas delgadas de sub-óxidos de titanio (TiO_x con $0 < x < 2$)

E. Hernández-Rodríguez y M. Zapata-Torres

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional,
Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

Resumen

Se prepararon películas delgadas de óxidos de titanio mediante la técnica de rf-sputtering reactivo con magnetrón a partir de un blanco de titanio metálico y en un plasma argón/oxígeno. Con el propósito de obtener películas con deficiencias de oxígeno (TiO_x con $0 < x < 2$) en distinta proporción, el flujo de oxígeno inyectado a la cámara de depósito fué variado para el crecimiento de cada una de las películas. La caracterización por espectroscopía UV-Vis mostró que los distintos flujos de oxígeno utilizados modifican el tipo de material que forma las películas, lo cual es reflejado como un cambio en la transmisión óptica de estas. A partir de las curvas de transmisión óptica se construyeron curvas de Tauc [1] de las cuales se calculó el ancho de banda de energía prohibida (gap) de las películas. El gap depende de manera no lineal con el flujo de oxígeno con que las películas fueron preparadas y tiende hacia un valor 3.34 eV a medida que el flujo de oxígeno se incrementa.

Introducción

La alternancia resistiva inducida por campo eléctrico es un fenómeno muy promisorio para su aplicación en futuras memorias no volátiles conocidas como ReRAM [2,3]. Entre las ventajas de este tipo de memoria están su bajo consumo de energía y su estructura tridimensional multicapa [4]. Sin embargo, aunque este fenómeno ha sido reportado para varios materiales [5-7], mucha investigación es requerida para que el mecanismo de alternancia resistiva sea entendido y el desempeño de las memorias pueda ser optimizado. Entre los materiales que presentan este fenómeno se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2), y con el objetivo de dilucidar como su composición química influye en el fenómeno de alternancia resistiva, en este trabajo se desarrolló una metodología que permite la modificación de su composición química a través de la generación de deficiencias de oxígeno en las películas, esto es, formando sub-óxidos de titanio o TiO_x . La metodología desarrollada permitirá posteriormente la preparación de estructuras metal-sub-óxido-metal con el propósito de estudiar el fenómeno de alternancia resistiva como función de la composición química.

Procedimiento Experimental

Las películas de TiO_x fueron preparadas sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de rf-sputtering reactivo con magnetrón a partir de un blanco de titanio metálico y en un plasma argón/oxígeno. La presión base fue de 5×10^{-6} torr o

menor. El depósito se llevó a cabo con una potencia de 150 W y a temperatura ambiente. Con la finalidad de promover la uniformidad en las películas el sustrato fue rotado. Para obtener películas deficientes de oxígeno, el flujo de oxígeno (F_O) usado en cada uno de los depósitos se varió en un rango de 0 a 1.08 sccm, mientras que el flujo de argón permaneció constante a 50 sccm en todos ellos. El espesor de las películas fue monitoreado mediante una microbalanza de cuarzo, siendo de aproximadamente 50 nm en todas las muestras. Para estudiar la modificación de las películas como función del flujo de oxígeno, estas fueron analizadas por espectroscopía UV-Vis en el modo de transmisión; a partir de las curvas de transmisión se construyeron curvas de Tauc [1], de las cuales se calculó el gap de cada una de las muestras.

Resultados y Análisis

La figura 1 muestra una fotografía de las películas preparadas, en ella se indica el F_O utilizado para la preparación de cada una de las muestras. Claramente se observa que la película preparada sin oxígeno ($F_O = 0$ sccm) es completamente opaca y que a medida que el flujo de oxígeno se incrementa la transparencia de las muestras también incrementa, no obstante, a partir de la película preparada con $F_O = 0.52$ sccm la transparencia se mantiene similar entre las muestras.

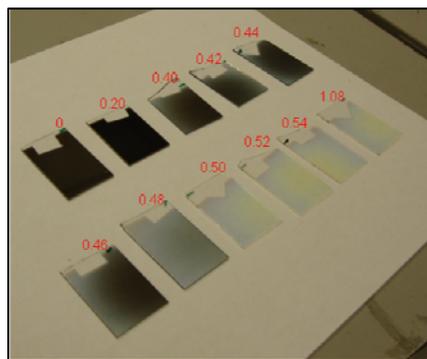


Fig. 1 Coloración de las películas preparadas con distinto flujo de oxígeno.

La figura 2 presenta los espectros de transmisión óptica de algunas de las películas preparadas; El espectro de la muestra preparada con $F_O = 0$ sccm indica que esta película es completamente opaca en la región estudiada, sin embargo, cuando F_O se incrementa a 0.20 sccm un ligero incremento en la transmisión puede ser observado. A medida que F_O se incrementa entre 0.40 y 0.50 sccm la



Memorias en extenso

trasmisión óptica también lo hace, lo cual sugiere una incorporación de oxígeno en las películas, dependiente de la cantidad de oxígeno en la atmósfera de crecimiento, sin embargo, cuando F_O tiene un valor igual o por arriba de 0.52 sccm la trasmisión ya no se modifica, sugiriendo que a partir de este punto, la cantidad de oxígeno presente en la cámara es suficiente para formar una película completamente oxidada.

A partir de las curvas de transmisión se calculó el coeficiente de absorción óptico de las películas y se construyeron curvas de Tauc para la determinación del gap de las muestras; en la figura 3 se observan estas curvas para cuatro de las muestras.

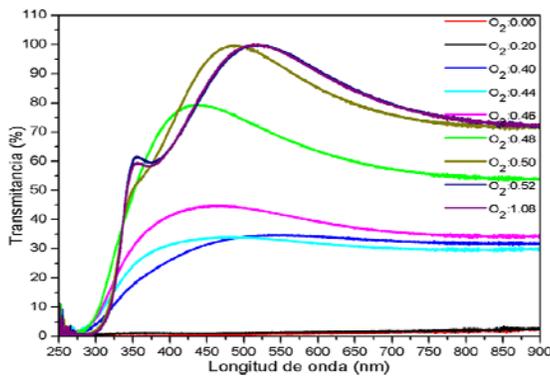


Fig. 2 Cambio de la transmisión óptica como función del flujo de oxígeno inyectado a la cámara de crecimiento durante el crecimiento de las películas.

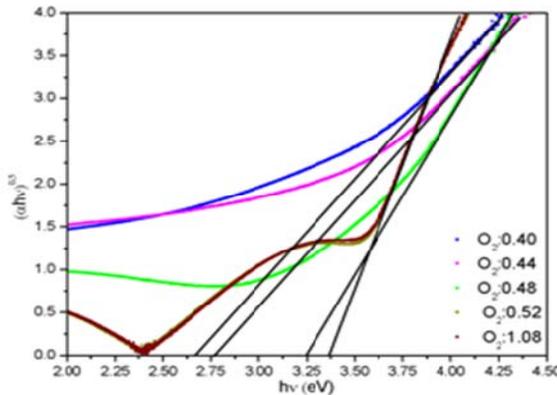


Fig. 3 Curvas de Tauc que muestran el corrimiento del gap de las películas como función del flujo de oxígeno con que fueron preparadas.

La figura 4 muestra el valor del gap de las películas graficado en función del flujo de oxígeno con que cada una de ellas fue preparada, excepto el de la película preparada con $F_O = 0$ sccm, pues su transmisión óptica fue cero, lo cual imposibilita el cálculo del gap y es evidencia de la formación de una película de titanio metálico. Sin embargo, cuando F_O varía desde 0.20 hasta 0.50 sccm, una modulación no lineal del gap es observada, sugiriendo que la cantidad de oxígeno incorporado en las películas varía según el flujo de oxígeno inyectado a la cámara de depósito

y que en esta región de flujos se tienen películas deficientes de oxígeno en distinto grado (o TiO_x con $0 < x < 2$), dando lugar a materiales con distinta estructura de bandas de energía, lo cual se refleja en su gap. También puede observarse que el gap no cambia a partir de $F_O = 0.52$ y se mantiene alrededor de 3.34 eV, lo cual indica que a partir de este punto la cantidad de oxígeno es suficiente para que todo el titanio que forma las películas se oxide y consecuentemente ya no haya una variación de las propiedades ópticas aún cuando el flujo de oxígeno inyectado a la cámara se incremente, dando como resultado dióxido de titanio estequiométrico o TiO_2 .

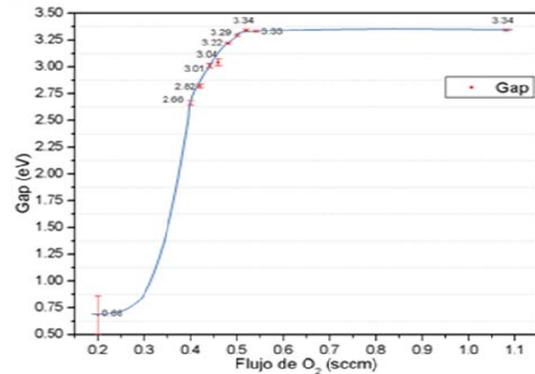


Fig. 4 Ancho de banda de energía prohibida de las películas graficado en función del flujo de oxígeno.

Conclusiones

Fue posible obtener una metodología que permite la preparación de películas delgadas de sub-óxidos de titanio o TiO_x con $0 < x < 2$ mediante la técnica de rf-sputtering reactivo con magnetrón a través de la variación del flujo de oxígeno inyectado a la cámara de depósito. La formación de sub-óxidos de titanio fue observada a través de la caracterización óptica de las películas.

Agradecimientos

Agradecemos al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Secretaria de Investigación y Posgrado (SIP), ambos del IPN por su apoyo a este trabajo.

Referencias

- [1] J. Tauc (Ed.), "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum, New York, 1974 p. 159.
- [2] Akihito, *Materials Today* **11**, 6 28 (2008)
- [3] SawaWojciech Welnic, Matthias Wuttig, *Materials Today* **11**, 6 20 (2008)
- [4] C. Kögeler, M. Meier, R. Rosezin, S. Gilles, R. Waser, *Solid-State Electronics* **53**, 1287 (2009)
- [5] Woo-Young Yang, Wan-Gee Kim, Shi-Woo Rhee, *Thin Solid Films* **517**, 967 (2008)
- [6] Chih-Yang Lin, Dai-Ying Lee, Sheng-Yi Wang, Chun-Chieh Lin, Tseung-Yuen Tseng, *Surface & Coatings Technology* **203**, 628 (2008)
- [7] Chih-Yang Lin, Chung-Yi Wu, Chen-Yu Wu, Chun-Chieh Lin, Tseung-Yuen Tseng, *Thin Solid Films* **516**, 444 (2007)