

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE NÍÓBIO OBTIDOS POR SPUTTERING REATIVO

G. Scheidt¹, O. P. V. Silva Junior², E. G. Araújo³, M. F. Pillis⁴

^{1,4} IPEN/CNEN-SP, CCTM. Av. Prof. Lineu Prestes, 2242; 05508-000 São Paulo - SP

² Prest Vácuo Ltda. R.Santa Mônica, 1383 – CEP 06715-865 Cotia – SP

³ UFPE, Depto. Engenharia Mecânica, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – CEP 50670-901 Recife - PE

email para correspondência: mfpillis@ipen.br

RESUMO

Filmes finos de óxido de nióbio foram depositados por meio da técnica de sputtering reativo sobre substratos borossilicato. Foram utilizadas vazões de oxigênio de 4,5 e 15 mL/min e tempo de deposição de 60 minutos. Foram avaliadas a espessura dos filmes e os índices de refração por meio da técnica de elipsometria. A razão Nb/O foi obtida por meio de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e os valores de band gap foram determinados por espectrofotometria. Os resultados encontrados indicaram que o filme depositado com vazão de oxigênio de 15 mL/min apresentou índice de refração de 2,289 e band gap de 3,73 eV. A razão Nb/O encontrada foi de 0,3738 sugerindo a formação do composto Nb₂O_{5,35}. A diminuição da vazão de oxigênio foi acompanhada de densificação do filme e aumento do índice de refração. No filme depositado com vazão de oxigênio de 2 mL/min observou-se a existência do composto NbO₂, além do Nb₂O₅.

Palavras-chave: filmes finos, Nb₂O₅, nióbio, sputtering.

INTRODUÇÃO

Filmes de óxidos de nióbio têm sido usados em muitas aplicações tecnológicas, tais como em sensores ⁽¹⁾, processos catalíticos ⁽²⁾, revestimentos biocompatíveis ⁽³⁻⁵⁾ e na indústria de semicondutores ⁽⁶⁾. Uma das dificuldades em se trabalhar com o óxido de nióbio é a complexidade do sistema cristalino, que apresenta grande variedade de formas polimórficas. Existem pelo menos três óxidos estáveis de nióbio: NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ e cada um desses óxidos tem propriedades específicas ⁽⁷⁾. O composto NbO apresenta supercondutividade a 1,38 K e vem sendo utilizado como resistor em circuitos supercondutores ⁽⁸⁾. O dióxido de nióbio, NbO₂, é um semicondutor e tem se mostrado promissor como suporte para platina na oxidação do metanol e um agente redutor na tecnologia de células a combustível ⁽⁸⁾. O pentóxido de nióbio, Nb₂O₅, tem sido aplicado em várias tecnologias modernas como consequência de suas propriedades físicas e químicas únicas como alto índice de

refração, band gap largo, excelente estabilidade química e resistência à corrosão⁽⁹⁾ e baixa absorção óptica no campo da luz visível até regiões próximas ao infravermelho, sendo amplamente utilizados como filtros de interferência óptica de alta qualidade⁽¹⁰⁾. Bach⁽¹¹⁾ expõe a complexidade do sistema nióbio-oxigênio, mostrando a necessidade de novas investigações, ao relatar as contradições nos estudos existentes quanto à formação e ao comportamento físico-químico do nióbio e seus óxidos.

Este trabalho teve por objetivos proceder à caracterização óptica de filmes finos de óxidos de nióbio, depositados sobre borossilicato, obtidos por meio da técnica de 'sputtering' reativo. Foram avaliados índice de refração, espessura, energia de band gap, transmitância, razão atômica Nb/O e densidade superficial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de óxido de nióbio foram depositados por 'sputtering' reativo sobre substratos de borossilicato, utilizando-se um equipamento convencional, um alvo de nióbio (99,99% de pureza) e atmosfera Ar + O₂. O tempo de deposição foi de 60 minutos à temperatura ambiente. A pressão do sistema foi mantida em $8,40 \times 10^{-2}$ Pa e a distância entre o alvo e o substrato foi de 15 cm. A potência do magnetron sputtering DC foi fixada em 100 W e a vazão de argônio em 100 mL/min. Foram depositados filmes utilizando-se vazões de oxigênio variando entre 15,0 e 2,0 mL/min.

As concentrações atômicas de nióbio e oxigênio nos filmes de óxido foram obtidas por meio da técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS). As análises foram feitas usando-se um feixe de hélio de energia 2.2 MeV num acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, e o ângulo de detecção das partículas retroespalhadas foi de 170 graus. O elipsômetro modelo AUTO EL IV NIR-3/4D/SS1 da Rudolph Research foi utilizado para obtenção da espessura e do índice de refração dos filmes. O ângulo de incidência utilizado foi de 70 graus e o comprimento de onda incidente foi de 405 nm. Foi utilizado o espectrofotômetro modelo CARY 500 Scan UV-Vis-NIR da marca Varian para obtenção dos espectros de transmitância em função do comprimento de onda no intervalo de 300-2000 nm. A partir destas medidas foram obtidos os coeficientes de absorção, dados pela Eq. A, onde (T) é a transmitância e (d) a espessura do

filme⁽¹²⁾. O valor do band gap pode ser calculado utilizando-se o método de Tauc⁽¹³⁾ usando-se a Eq. B, e extrapolando a parte linear da curva (borda de absorção próximo ao UV) do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ até a absorção ser zero⁽¹⁴⁾.

$$\alpha = \ln \left(\frac{1}{I} \right) / d \quad (A)$$

$$\alpha(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (B)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig.1 está apresentado o espectro RBS, assim como o espectro simulado pelo programa SIMNRA⁽¹⁵⁾, do filme de óxido de nióbio depositado por 60 minutos sobre borossilicato, com vazão de oxigênio de 7,5 mL/min. Esta análise foi efetuada em todos os filmes obtidos e os espectros apresentaram perfil semelhante e possibilitaram determinar as razões atômicas e a densidade superficial dos filmes, apresentadas na Tab.1.

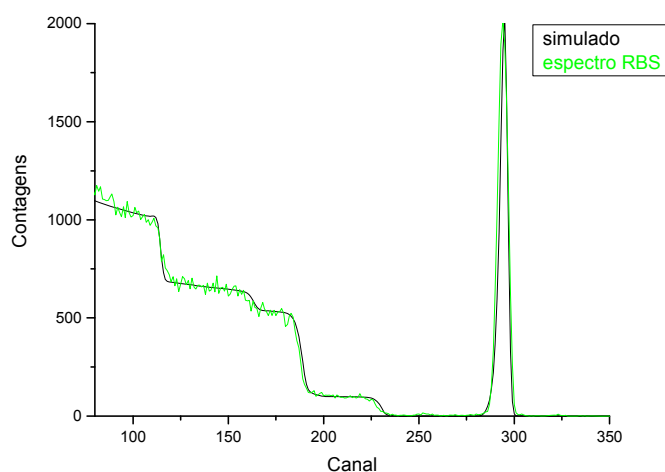


Figura 1: Espectro de RBS do filme de óxido de nióbio depositado sobre borossilicato; tempo de deposição de 60 minutos e vazão de oxigênio de 7,5 mL/min.

A análise destes dados mostra um aumento da razão Nb/O com a diminuição da vazão de oxigênio, o que sugere que os filmes obtidos com vazão de oxigênio de 4,0; 3,5 e 2 mL/min não sejam formados exclusivamente por Nb₂O₅, uma vez que a razão Nb/O é maior que a razão teórica de 0,4 para o Nb₂O₅. Resultados

apresentados por Foroughi-Abari e K.C. Cadien⁽⁸⁾ mostraram que durante o processo de deposição o filme pode incorporar íons metálicos, com a diminuição da pressão de deposição. Venkataraj et al.⁽¹⁶⁾ concluíram, utilizando resultados obtidos por RBS, que filmes sub-estequiométricos se formam quando baixas vazões de oxigênio são utilizadas durante a deposição.

Tabela 1: Razão atômica e densidade superficial obtidas por RBS para as amostras de borossilicato.

Vazão de oxigênio (mL/min)	Razão Nb/O	Densidade superficial (10^{18} átomos/cm ²)	Índice de refração	Espessura (nm)	Band gap (eV)
15,0	0,3738	145	2,289 ± 0,006	133,2 ± 0,8	3,73
7,5	0,3893	183	2,401 ± 0,003	135,5 ± 0,3	3,66
5,0	0,3971	202	2,400 ± 0,005	135,5 ± 1,3	3,69
4,5	0,3932	235	2,436 ± 0,004	135,9 ± 0,8	3,74
4,0	0,4172	243	2,442 ± 0,001	136,5 ± 0,4	3,62
3,5	0,4092	318	2,514 ± 0,007	140,1 ± 0,4	3,67
3,0	0,3991	310	2,447 ± 0,003	136,6 ± 0,6	3,69
2,0	0,4316	442	2,946 ± 0,019	132,1 ± 0,8	3,61 (Nb ₂ O ₅) 0,13 (NbO ₂)

A. Foroughi-Abari e K.C. Cadien⁽⁸⁾ depositaram um filme composto por multicamadas de óxidos de nióbio e utilizaram vazão de oxigênio entre 0 e 20 mL/min. Concluíram que vazões acima de 6 mL/min são necessárias para se obter Nb₂O₅ e que os óxidos NbO e NbO₂ podem ser obtidos com vazões de oxigênio de 2 mL/min e 4 mL/min, respectivamente.

Para a determinação da espessura (d) e do índice de refração(n) foram feitas quatro medidas em cada uma das amostras, e calculados os respectivos valores médios e desvios-padrão. Os resultados estão apresentados na Tab. 1 onde observa-se que a espessura diminui com o aumento da vazão de oxigênio. Resultado semelhante foi encontrado por G. Ramírez et al.⁽⁷⁾ para filmes de Nb₂O₅. Os resultados dos índices de refração são compatíveis com os dados apresentados por Serényi et al.⁽¹⁷⁾ de n= 2,44 (para λ = 4050 nm). Ghanashyam et al.⁽¹⁸⁾ obtiveram o valor de n = 2,53 (λ = 4050 nm), maior que o encontrado aqui, porém os autores utilizaram pressão de oxigênio e espessuras maiores que as usadas neste trabalho.

Na Tab. 1 também está apresentada a correlação entre o aumento do índice de refração e a diminuição da vazão de oxigênio, o que pode ser explicado pelos dados obtidos por RBS, que mostram o aumento da densidade superficial do filme com a diminuição da vazão de oxigênio.

Os espectros de transmitância em função do comprimento de onda nas amostras de óxido de nióbio estão apresentados na Fig. 2. A curva mostra claramente uma maior absorção para o filme com vazão de 2 mL/min. O gráfico da Fig. 2 foi convertido através do método de Tauc⁽¹³⁾ no gráfico apresentado na Fig. 3, usado para a determinação do band gap num filme contendo Nb₂O₅. O presente método foi utilizado para todos os filmes.

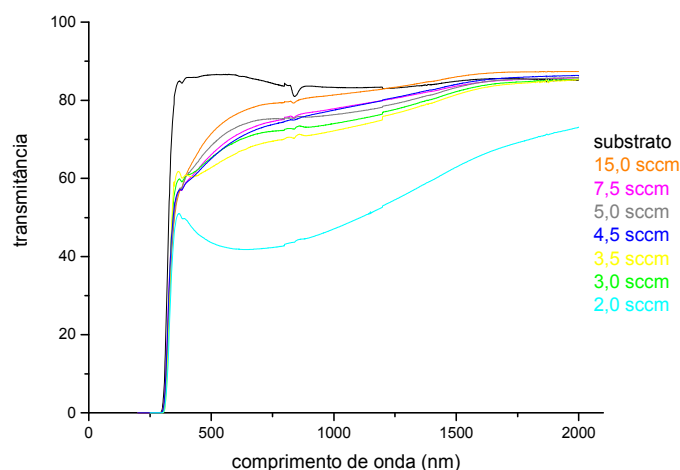


Figura 2: Transmitância em função do comprimento de onda.

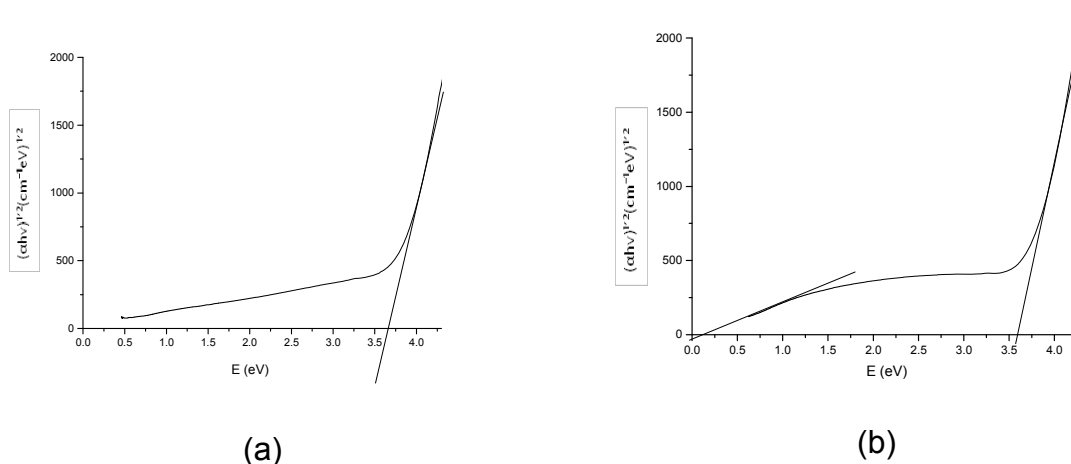


Figura 3: Obtenção do valor do band gap para amostra de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato com vazão de oxigênio de: (a) 7,5 mL/min; (b) 2,0 mL/min.

A partir da análise da Fig. 3 é possível calcular os valores de band gap mostrados na Tab.1. Estes valores estão coerentes com os encontrados na literatura^(7,8,12,18-20) para o composto Nb_2O_5 . O filme obtido com vazão de oxigênio de 2,0 mL/min apresenta dois valores de band gap, como mostra a Fig. 3b, sendo um deles referente ao isolante Nb_2O_5 e o outro ao semicondutor NbO_2 . Resultado semelhante foi apresentado por Foroughi-Abari et al.⁽⁸⁾ e mostra a existência de duas fases em um filme depositado com uma vazão de oxigênio de 4 mL/min. Os autores obtiveram uma curva pelo mesmo método usado aqui e de formato similar, onde também duas inclinações diferentes podem ser observadas, sendo que a menor foi associada ao NbO_2 e ao valor de band gap de 1,1 eV. No mesmo trabalho, o filme depositado com vazão de 7,5 mL/min apresentou em sua composição Nb_2O_5 e valor de band gap de 3,65 eV. Outros dados da literatura⁽¹³⁾ apresentam band gap de aproximadamente 0,1 eV para NbO_2 . Cálculos teóricos foram apresentados por Weibin et al.⁽¹²⁾, onde era esperado o valor de 0,25 eV para a energia do band gap. Entretanto, experimentalmente, obtiveram o valor de 0,7 eV.

CONCLUSÕES

Foi observada uma relação direta entre a diminuição da vazão de oxigênio durante a deposição e a diminuição da razão atômica oxigênio/nióbio nos filmes. A diminuição dessa razão estequiométrica é acompanhada de um aumento do índice de refração e densidade superficial dos filmes.

A razão Nb/O encontrada nos filmes, bem como os valores de índice de refração e band gap mostram que nos filmes depositados com 2,0 sccm de oxigênio foi encontrado o composto NbO_2 , além do Nb_2O_5 . Nessa condição, observou-se um aumento expressivo da absorção ótica. Nos demais filmes, apenas resultados referentes ao composto Nb_2O_5 foram encontrados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFUSP, à EPUSP-Elétrica e às empresas CBMM e Prest Vácuo pelas facilidades oferecidas para a deposição e caracterização dos filmes.

REFERÊNCIAS

1. RHO, S.; JAHNG, D.; LIM, J.H.; CHOI, J.; CHANG, J.H.; LEE, S.C.; KIM, K.J. Electrochemical DNA biosensors based on thin gold films sputtered on capacitive nanoporous niobium oxide. ***Biosensors and Bioelectronics*, v.23, p. 852-856, 2008**
2. TAMAI, T.; HANEDA, M.; FUJOTANI, T.; HAMDA, H. Promotive effect of Nb₂O₅ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions. ***Catalysis Communications*, v. 8, p. 885-888, 2007.**
3. MARQUES,C.; LOURO, L.H.L.; SILVA, M.H.P. Bioactive ceramics based on Nb₂O₅ and Ta₂O₅. ***Key Engineering Materials*, v. 396-398, p. 641-644, 2009..**
4. RAMIREZ, G.; RODIL, S.E; ARZATE, H.; MUHL, S.; OLAYA, J.J. Niobium based coatings for dental implants. ***Applied Surface Science*, v. 257, p. 2555-2559, 2011.**
5. NAGARAJAN, S.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. Synthesis and electrochemical characterization of porous niobium oxide coated 316L SS for orthopedic applications. ***Material Chemistry and Physics*, v. 119, p. 363-366, 2010.**
6. JUNG, K.; KIM, Y.; PARK, Y. S.; JUNG, W.; CHOI, J.; PARK, B.; KIM, H.; KIM,W.; HONG,J.; IM, H. Unipolar resistive switching in insulating niobium oxide film and probing electroforming induced metallic components. ***Journal of Applied. Physics*, v. 109, paper 054511, p. 1-4, 2011.**
7. RAMIREZ, G.; RODIL, S.E.; MUHL, S.; TURCIO-ORTEGA, D. ; OLAYA, J.J.; RIVERA, M.; CAMPS, E.; ESCOBAR-ALARCÓN, L. Amorphous niobium oxide thin films. ***Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, p. 2714-2721, 2010.**
8. FOROUGH-ABARI, A.; CADIEN, K.C. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. ***Thin Solid Films*, v. 519, 3068-3073, 2011.**
9. LAI, F.; LIN, L.; HUANG, Z.; GAI, R.; QU, Y. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films. ***Applied Surface Science* v. 253, p. 1801-1805, 2006.**
10. LAI, F.; LI, M.; WANG, H.; HU, H.; WANG, X.; HOU, J.G.; SONG, Y.; JIANG, Y. Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films. ***Thin Solid Films*, v. 488, p. 314-320, 2005.**
11. BACH, D. ***EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors***. Tese (Doutorado), 2009. Karlsruhe, Alemanha, 2009, 204p.
12. WEIBIN, Z.; WEIDONG, W.; XUEMING, W.; XINLU, C.; DAWEI, Y.; CHANGLE, S.; LIPING, P.; YUYING, W.; LI, B. The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. ***Surface and Interface Analysis*, v. 45, p. 1206-1210, 2013.**
13. RUFF, T.; HAHN, R.; KILLIAN, M. S.; ASOH, H.; ONO, S.; SCHMUKI, P. Visible light photo response from N-doped anodic niobium oxide after annealing in ammonia atmosphere. ***Electrochimica Acta*, v. 62, p. 402-407, 2012.**
14. RANI, S.; SANGHI, S.; AGARWAL, A.; KHASA, S. Influence of Nb₂O₅ on the optical band gap and eletrical conductivity of Nb₂O₅.BaO.B₂O₃. [ed.] IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 2 (2009) paper 012041, p.1-4.

Anais...International Seminar on Science and Technology of Glass Materials (ISSTGM-2009).

15. MATEJ, M. **SIMNRA User's Guide**, Report IPP 9/113. Garching, Germany: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1997, disponível em www.simnra.com.

16. VENKATARAJ, S.; DRESE, R.; KAPPERTZ, O.; JAYAVEL, R.; WUTTIG, M. Characterization of niobium oxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering. **Physic State Solid**, v. 188, n.3, p.1047-1058, 2001.

17. SERENYI, M.; LOHNER, T.; PETRIK, P.; ZOLNAI, Z.; HORVÁTH, Z.E.; KHÁNH, N.Q. Characterization of sputtered and annealed niobium oxide films using spectroscopic ellipsometry, Rutherford backscattering spectrometry and X-ray diffraction. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 22, p. 8096-8100, Sept. 2008.

18. GHANASHYAM, M. G.; BHATTACHARYA, A. K. Thickness and oxygen pressure dependent optical properties of niobium oxide thin films. **International Journal of Modern Physics B**, v. 13, n.4, pp. 411-418, 1999.

19. VENKATARAJ, S.; DRESE, R.; LIESCH, C.; KAPPERTZ, O.; JAYAVEL, R. Temperature stability of sputtered niobium-oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 4863-4871, 2002.

20. YOSHIMURA, K.; MIKI, T.; IWAMA, S.; TANEMURA, S. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 281-282, p. 235-238, 1996.

CHARACTERISATION OF NIOBIUM OXIDE THIN FILMS OBTAINED BY REACTIVE SPUTTERING

Abstract

Niobium oxide thin films were deposited over borosilicate substrates by reactive magnetron sputtering. Oxygen flow rates between 15 and 2 sccm, and deposition time of 60 minutes were used. The thickness of the films and the refractive index were evaluated by ellipsometry. The ratio Nb/O has been obtained by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and band gap values were determined by spectrophotometry. The results indicated that the film deposited with oxygen flow rate of 15 sccm showed refractive index of 2.289 and band gap energy of 3.73 eV. The ratio Nb/O was found to be 0.3738 suggesting the formation of the compound Nb₂O_{5,35}. The lowering of the oxygen flow during the deposition resulted in a densification of the film and in an increase of its refractive index. In the film deposited with oxygen flow rate of 2 sccm it was observed the presence of NbO₂ besides Nb₂O₅.

Keywords: thin films, Nb₂O₅, niobium, magnetron sputtering