

Producción de películas delgadas de TiO₂ obtenidas por la técnica de arco catódico

TiO₂ thin films production by Cathodic Arc technique

Liliam Cristina Agudelo Morimitsu¹, Daniel Escobar Rincón¹, Jhonattan De La Roche Yepes¹, Elisabeth Restrepo Parra¹, Pedro José Arango Arango¹

¹Laboratorio de Física del Plasma, Departamento de Física y química, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia

jdey@unal.edu.co

Resumen—Películas delgadas de Dióxido de Titanio (TiO₂) fueron crecidas usando deposición física de vapor asistida por plasma (DFVAP) en un sistema de arco catódico a partir de un blanco de Ti. Para la producción de las películas, dentro de la cámara de reacción se ubicaron dos electrodos enfrentados (blanco y sustrato) a una distancia inter-electródica de 4 mm, la cámara de reacción se llenó con una mezcla de gases de argón y oxígeno hasta alcanzar la presión óptima de trabajo (2 mbar). Las descargas se realizaron a partir de un circuito RLC, el cual permite hacer variaciones de voltaje inter electródico de 0 a 300 voltios, con una corriente máxima de 300 amperios. Con GIXRD (Difracción de Rayos X a Incidencia Rasante) se evaluaron las fases cristalinas, el coeficiente de textura, tamaño del cristalito, micro deformación y el parámetro de red de las películas. Usando la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño del cristalito y la micro deformación teniendo en cuenta el ensanchamiento instrumental del equipo de XRD, además, para el refinamiento Rietveld se empleó una función pseudo voigt empleando el software TOPAS. El análisis de GIXRD muestra la formación de las fases rutilo y anatasa del TiO₂, con estructura cristalina tetragonal y orientación en los planos (210), (004) y (204) respectivamente. Por medio del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX), micrografías y la composición elemental de los recubrimientos fueron obtenidas. Usando μ -RAMAN se corroboró la presencia de las fases correspondientes al TiO₂.

Palabras clave— DFVAP, TiO₂, Arco Catódico, GIXRD, SEM, EDX, μ -RAMAN.

Abstract— Titanium dioxide thin films (TiO₂) were grown using plasma assisted physical vapor deposition (PAPVD) in a cathodic arc system by using a Ti target. For the films production in a reaction chamber, two opposite electrodes were placed (sample and substrate) with an inter-electrode distance of 4 mm. The reaction chamber was filled with a mixture of argon and oxygen in order to reach the suitable working pressure (2 mbar). The discharges were carried out by using a RLC circuit, which allows to vary the inter electrode voltage between 0 and 300 V, with a maximum current of 300 A. By means of GIXRD (X-ray diffraction in the grazing incidence mode) crystalline phases, texture coefficient, crystallite size, micro strain and lattice parameter of the films were identified. Crystallite size and micro strain taking into account the instrumental broadening of the XRD equipment using the

Scherrer equation were determined. Moreover, a pseudo voigt function was used for the Rietveld refinement using TOPAS software. GIXRD analysis shows the formation of the rutilo and anatase phase of TiO₂ with tetragonal crystal structure and planes orientation in (210), (004), and (204) respectively. Using the Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive spectroscopy X-ray (EDX) analysis, micrographs and elemental composition of the coatings were obtained. Using μ -Raman the TiO₂ phases were corroborated.

Key Word — PAPVD, TiO₂, Cathodic Arc, GIXRD, SEM, EDX, μ -RAMAN.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las aleaciones de óxido de titanio se han convertido en materiales de gran importancia para una gran variedad de campos de investigación, debido a sus propiedades particulares y sus potenciales aplicaciones en ámbitos como la foto-electroquímica, óptica y la microelectrónica [1]. También su baja densidad y su estabilidad química y térmica lo hace un material llamativo tanto en la investigación como en aplicaciones de tipo industrial [2]. El TiO₂ en forma de recubrimiento de película delgada tiene aplicaciones como: recubrimiento antirreflector y capa protectora en elementos ópticos [3], sensores de humedad [4], barreras de difusión en dispositivos semiconductores [5] y en fotocatalisis [6]. Las fases más estables del material TiO_x son los bien conocidos polimorfos de TiO₂, Anatasa, Rutilo [7] y Brookita [8]. Aunque también existen otras estequiometrias que han sido identificadas en el rango de $0.166 \leq x \leq 2.77$, observándose estructuras cristalinas desde la monoclinica y la triclinica correspondientes a fases con estructura cúbica tipo Na-Cl. [9]. Para la preparación del TiO_x de este material se han empleado diversas técnicas, tales como: Ablación Laser [7], Deposición Química a Vapor (CVD) [10], Magnetron Sputtering en atmosfera reactiva [11] y Deposición por Arco Catódico [12]. La técnica de Arco Catódico Pulsado ha sido ampliamente implementada para la producción de películas delgadas, gracias al mejoramiento de múltiples condiciones en el proceso de obtención, su alta potencia comparado con

los sistemas continuos [13, 14, 15 y 16].

En el desarrollo de este trabajo se obtuvieron películas delgadas de Dióxido de Titanio (TiO_2), sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 por la técnica de Arco Catódico Pulsado obteniéndose las fases para el TiO_2 correspondientes a Rutilo y Anatasa, con estructura cristalina tetragonal.

II. DETALLE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de TiO_2 , fueron sintetizados en un sistema no comercial de arco catódico pulsado; el cual consiste de una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 30 cm de longitud, 20 cm de diámetro y 6.35 mm de espesor, posee un sistema híbrido de vacío que consiste en una bomba mecánica y turbomolecular las cuales pueden generar vacíos del orden de 10^{-6} mbar. La descarga es generada mediante un banco de condensadores (54 mF a un voltaje máximo de 450 V) por un circuito RL ($R=0.54$ Ohm y $L=2.3$ mH) entre dos electrodos enfrentados. El tiempo de descarga es aproximadamente de 30ms, la ignición de ésta se realiza mediante un sistema de disparo que consiste en un electrodo de tungsteno encapsulado en vidrio, cuyo potencial de 10 kV produce una chispa de inicio, la cual se encarga de romper la rigidez dieléctrica del oxígeno [17]. El blanco utilizado fue Titanio al 99.995% de pureza, que se ubica en el cátodo del sistema, mientras que el sustrato formado por probetas de acero inoxidable AISI 304, se sitúa en el ánodo. Para la producción de todos los recubrimientos se alcanzó un vacío del orden de 10^{-6} mbar, posteriormente se procedió a realizar purgas de argón a una presión de 3 mbar, finalmente se ingresó la mezcla de oxígeno/argón hasta alcanzar la presión óptima de trabajo de 2 mbar, el voltaje del sistema RLC fue de 150 V y se realizaron 4 descargas con una distancia entre electrodos de 4 mm y tiempos de arco de 30 ms. Los recubrimientos se produjeron a temperatura ambiente.

La morfología de los recubrimientos se obtuvo usando un equipo SEM Philips XL30 mediante la evaluación por electrones secundarios (SE) y la composición elemental por medio de análisis de espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX) con una sonda estándar EDAX. La formación de las fases en el sistema de recubrimiento se analizó utilizando un Difractómetro de Rayos - X (XRD) Bruker-AXS D8 ADVANCE de haces paralelos con geometría $\theta/2\theta$, radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406$ Å), con una velocidad de barrido de 2 seg/paso con incrementos de 0.02° . El equipo fue manipulado a 40 kV y 30 mA, para este análisis. Además, se observó la formación de los enlaces de titanio y oxígeno mediante el uso de un espectrómetro μ -RAMAN Lab Ram HR 800 Horiba Jovin Yvon con fuente de radiación monocromática de 473 nm DPSS (Diode pulsed solid state) por sus siglas en ingles, con una potencia del laser de 100mW, objetivo de 50X; la señal fue colectada usando un detector CCD, refrigerado eléctricamente (efecto Peltier) y con una configuración de medida BACKSCATTERING.

III. RESULTADOS Y ANALISIS

A. Análisis SEM – EDX

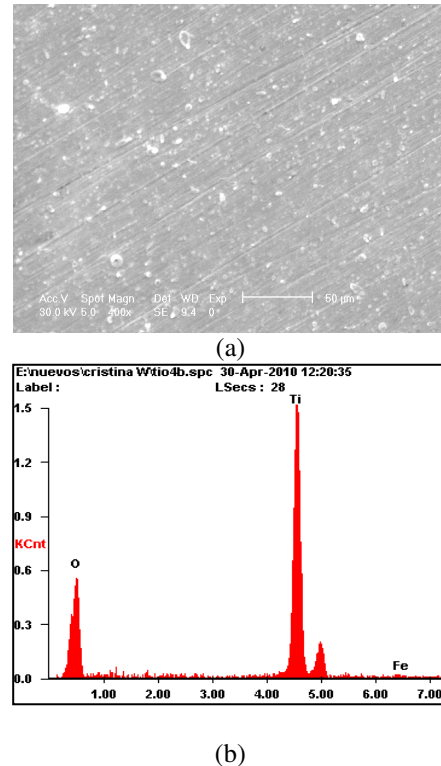


Figura.1. (a) Micrografía SEM para la capa de TiO_2 producida por la técnica de Arco Pulsado a 2 mbar. (b) Espectro EDX de la capa de TiO_2

En la Figura 1(a). Se puede apreciar la morfología de la capa de TiO_2 sobre sustrato de acero AISI 304, que posee una superficie relativamente uniforme, con microgotas distribuidas aleatoriamente y algunas imperfecciones relacionadas con la preparación de los sustratos de acero que se han recubierto con esta capa. Además, no se detectan microgrietas, probablemente, gracias a la alta energía y temperatura producida durante el proceso de evaporación. Para el análisis de composición química elemental del recubrimiento usando EDX. En la Figura 1(b), se evidencia la contribución de los elementos constituyentes de este tipo de recubrimiento, incorporados en la película crecida a 2 mbar. La presencia de titanio en la película tuvo un máximo de 46,39% wt, y un 52,56 % wt de oxígeno, además se observó la presencia de hierro con una contribución menor de 01,05% wt, el cual corresponde a uno de los elementos principales del tipo de sustrato AISI 304.

B. Análisis XRD

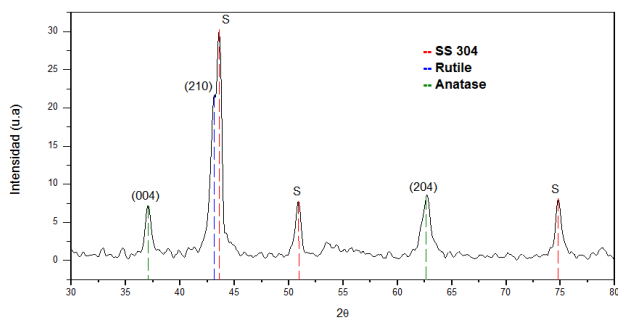


Figura 2. Espectro de XRD para la capa de TiO₂ crecida a 2 mBar

En la Figura 2, se presenta el patrón de difracción para la película de TiO₂, en el que se encontraron las fases características de este tipo de material, correspondientes a las fases Anatasa y Rutilo. Se encontraron fases correspondientes a una estructura tetragonal con grupo espacial para la fase de Anatasa I41/amd y para el Rutilo P42/mnm, respectivamente. Las orientaciones cristalográficas en la fase Anatasa se presentaron en los planos (004) y (204) los cuales coinciden con lo reportado por Young Ran Park et. al. [18] y A. Bendavid et al [19] y de acuerdo a la base de datos ICSD 009853. Para la fase Rutilo se encontró que la orientación presente en el sistema corresponde al plano (210); resultado que coincide con el patrón teórico presentado por L. Escobar-Alarcón, et. al. [20] y R. Valencia-Alvarado, et. al. [21]. Hay que tener en cuenta que el tipo de orientación presentada en las películas depende del sistema y de las condiciones de deposición [22]. Para determinar si los recubrimientos presentan textura cristalográfica se realizó el cálculo del coeficiente de textura para los picos de cada fase, haciendo uso de la ecuación (1), obteniéndose valores de 0.71 para el Rutilo y 0.62 para la fase de Anatasa, lo que permite confirmar la inexistencia de una orientación preferencial evidente. Esta característica se ha presentado en otros trabajos donde se reportan coeficientes de textura cristalográfica entre valores de 0.6 y 0.8 [23] o valores menores [24, 25] para otros materiales obtenidos por la misma técnica, con lo que permite atribuir una gran influencia del proceso de crecimiento sobre las fases formadas. En la tabla 1 se presentan los parámetros de red calculados por el método *Rietveld*, empleando una función *pseudo voigt*, para las fases anatasa y rutilo. Estos resultados son coherentes con los reportados en algunos trabajos para el dióxido de titanio tanto en películas delgadas como en bulto [18, 26, 27].

$$T_{C_{h_1,k_1,l_1}} = \frac{I_{h_1k_1l_1}}{I_{h_1k_1l_1} + I_{h_2k_2l_2} + \dots + I_{h_nk_nl_n}} \quad (1)$$

FASE	Parámetro de red (Å)
Anatasa	a = 3.778 c = 9.557

Rutilo	a = 4.615 c = 2.965
--------	------------------------

Tabla 1. Constantes de red para las fases Anatasa y Rutilo presente en el recubrimiento.

Con el fin de estudiar la estructura cristalina del material, es necesario realizar un análisis del ensanchamiento de los picos, debido a que las imperfecciones de la red y el tamaño de los cristales (cristalito) están directamente ligados a este ensanchamiento [23, 24 y 25]. Se puede obtener un valor cuantitativo de este ensanchamiento midiendo el ancho a la altura media o FWHM (por sus siglas en inglés) de las líneas. Para esto, se emplea la ecuación de Scherrer (2), que posee las dos contribuciones anteriormente descritas y un factor instrumental (β_0) relacionado con la precisión del equipo de medida que para este caso es 0.035° [23, 17].

$$\beta^2 = \left[\frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \right]^2 + [4\epsilon \tan \theta]^2 + \beta_0^2 \quad (2)$$

Donde β es el FWHM del pico experimental, D es el tamaño del cristalito, ϵ es la deformación de la red (micro-deformación), λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X y θ es el ángulo de Bragg. Teniendo en cuenta esto, se realizó un ajuste estadístico de los valores experimentales con la ecuación (2) obteniendo un tamaño de cristalito de 43.31 nm y un valor para la micro-deformación de 0.0018 para la fase anatasa. Este valor de la micro-deformación es bastante bajo en comparación con los de otros materiales obtenidos con la misma técnica, indicando un estado de bajos esfuerzos en la película [23, 24 y 25]. El tamaño del cristalito para este óxido es un poco mayor que para los nitruros obtenidos antes por arco catódico. Esto puede ser resultado de la formación del compuesto de manera más fácil, debido a que se requiere una menor energía para su formación 700 KJ/mol comparados con 2300kJ/mol que corresponden a los nitruros [28], por lo cual se ve favorecida la nucleación y la coalescencia de islas, resultando en una mejor cristalización.

C. Análisis μ -Raman

En la Figura 3, se observa el espectro μ -Raman de la muestra crecida a 2 mbar, que confirma la coexistencia de las fases Anatasa y Rutilo en la capa de TiO₂. En el espectro se puede observar las bandas de vibración correspondientes a la fase Anatasa en 158 y 402 cm⁻¹ y las bandas de vibración del Rutilo en 270 y 607 cm⁻¹, valores aproximados, que coinciden con los obtenidos por K. Padmanabhan, et. al. [29] y Hua Long, et.al. [30], ya que quizás el corrimiento de los picos se deba a la presencia de impurezas, las cuales pueden inhibir el crecimiento de nanocristales, los cuales a su vez estabilizan la fase de Anatasa, o se deba a la falta de calentamiento en el proceso

de síntesis de los recubrimientos, ya que de acuerdo con la literatura la transición de fase Anatasa -Rutilo se genera aproximadamente a 600 °C; sin embargo, se han reportado temperaturas de transición entre 400 y 1200°C [22, 31].

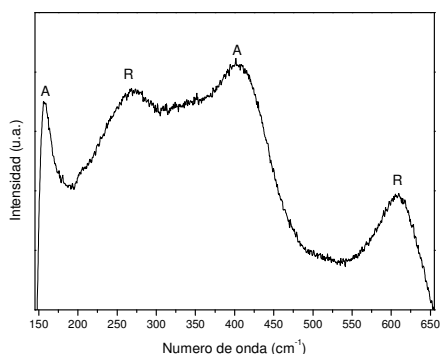


Figura 3. Espectro μ -Raman para las fases de la capa de TiO_2

IV. CONCLUSIONES

Usando el sistema de arco catódico pulsado a temperatura ambiente fue posible sintetizar recubrimientos de TiO_2 . La capa crecida a 2 mbar presentó una morfología superficial uniforme y con alto porcentaje en peso atómico, de los elementos característicos del tipo de recubrimiento. Además se confirmó la existencia de las fases cristalográficas del sistema TiO_2 , con la formación de las fases Rutilo y Anatasa, respectivamente; estables para el dióxido, las cuales corresponden a una estructura cristalográfica tetragonal. También, de acuerdo al análisis realizado por XRD en el recubrimiento, en conjunto con la base de datos del equipo, se logró dilucidar que el material posee cierto grado de amorficidad, lo cual se puede inferir del ensanchamiento de los picos de difracción, posiblemente a la falta de temperatura en el sustrato durante el proceso de crecimiento. Por medio del análisis μ -Raman, se determinó la formación de las dos fases anatasa y rutilo, pero no se observaron fases correspondientes a α - TiO , y β - TiO , que son fases de baja temperatura de formación, habitualmente obtenidas en los tratamientos térmicos convencionales. Estos hechos indican que en el crecimiento de los óxidos no sólo influye la concentración de oxígeno en titanio y la temperatura, sino también la situación de no-equilibrio termodinámico del proceso, lo cual es característico de los procesos PAPVD.

AGRADECIMIENTOS

Los autores queremos dar gracias a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales y a la Dirección de Investigación (DIMA), por su apoyo económico y administrativo en esta investigación, a través del proyecto “SINTESIS Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2

OBTENIDOS POR TECNICA PAPVD” semilleros de investigación, segundo semestre de 2009.

REFERENCIAS

- [1] Hua Long, Guang Yang, Aiping Chen, Yuhua Li, Peixiang, “Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile TiO_2 films on Si substrates”. *Thin Solid Films*, 517 (2008)745-749.
- [2] Amr A. Essawy, A. El-Hag Ali, M.S.A. Abdel-Mottaleb, “Application of novel copolymer- TiO_2 membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization”. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2008)547-552.
- [3] K.S. Yeung, Y.W. Lam. “A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO_2 films”. *Thin Solid Films*, 109(1983)169-178
- [4] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvelsa, “ TiO_2 thick-film gas sensors and their suitability for NO_x monitoring” *Sensors and Actuators B*, 16, (1996) 245-248.
- [5] W. D. Brown, W.W. Grannemann, “C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors”. *Solid-State Electronics*. 21 (1978) 837-846.
- [6] J. Augustynki, “Aspects of Photo-Electrochemical and Surface Behaviour of Titanium_{IV}Oxide”. *Springer*, Berlin, 1988
- [7] J. Pérez-Alvarez, L. Escobar-Alarcón, et al, “Caracterización de bicapas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ depositadas por ablación láser para fotocatalisis”. *Superficies y Vacío* 20 (2007) 26-30.
- [8] Sun-Jae Kim, Kang Lee, Jung Hee Kim, Nam-Hee Lee, Seon-Jin Kim. “Preparation of brookite phase TiO_2 colloidal sol for thin film coating”. *Materials Letters*. 60 (2006) 364-367.
- [9] Ivana Veljković, Dejan Poleti, et. al., “Mechanochemical synthesis of nanocrystalline titanium monoxide”. *Materials Letters* 62 (2008) 2769–2771.
- [10] K. Nishida, K. Morisawa, A. Hiraki, S. Muraishi, T. Katoda. “In-situ monitoring of PE-CVD growth of TiO_2 films with laser Raman spectroscopy”. *Applied Surface Science*, 159-160 (2000) 143-148.
- [11] Laurent Dreesen, Jean-François Colomer, et. al. “Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by reactive DC magnetron sputtering”. *Thin Solid Films*, 518 (2009)112-115.
- [12] Mu-Hsuan Chan, Wei-Yu Ho, Da-Yung Wang, Fu-Hsing Lu. “Characterization of Cr-doped TiO_2 thin films prepared by cathodic arc plasma deposition”. *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007) 962-966.
- [13] André Anders, “Unfiltered and Filtered Cathodic Arc Deposition”, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, 2010 466-531.
- [14] A. Kleiman, A. Márquez, D.G. Lamas. “Anatase TiO_2 films obtained by cathodic arc deposition”. *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 6358-6362.

- [15] B.K. Tay, Z.W. Zhao, D.H.C. Chua, "Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique", *Materials Science and Engineering: Reports*, 52 (2006)1-48.
- [16] A. Devia, Y.C. Arango, D.M. Devia. "Implementation of a switched DC arc power supply for the production of hard coatings". *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 2919-2924.
- [17] A. Devia, V. Benavides, E. Restrepo, D.F. Arias, R. Ospina, "Influence substrate temperature on structural properties of TiN/TiC bilayers produced by pulsed arc techniques". *Vacuum* 81 (2006)378–384.
- [18] Young Ran Park, Kwang Joo Kim. "Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping". *Thin Solid Films* 484 (2005) 34–38.
- [19] A. Bendavid, P. J. Martin, Å. Jamting, H. Takikawa, "Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition". *Thin Solid Films* 355-356 (1999)6-11.
- [20] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, et. al, "Structural characterization of TiO thin films obtained by pulsed laser deposition". *Applied Surface Science* 137 (1999) 38–44.
- [21] R. Valencia-Alvarado, et al., "Oxygen implantation and diffusion in pure titanium by an rf inductively coupled plasma" *Vacuum* 83 (2009) 264–S267.
- [22] Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation". *Journal of materials science*, 46 (2011) 855–874
- [23] D.F. Arias, Y.C. Arango, A. Devia, "Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique". *Applied Surface Science* 253 (2006) 1683–1690.
- [24] V J Benavides, C D Salazar, M E Espitia, D M Devia, A Devia, "Study of TiC/a-C thin films growth by cathodic arc discharge varying the substrate temperature". *Phys.Scr.* T131 (2008) 014021 3pp.
- [25] O.A. Trujillo, L.C. Agudelo, C.D. Salazar, P.J. Arango, A. Devia, "structural stability upon annealing of pulsed arc deposited (Ti,Zr)N Films". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2009; S1 (3): 1089-1093.
- [26] Cardarelli, François, "Materials handbook: A Concise Desktop Reference", *Springer*, London, New York (2000).
- [27] Sin-iti Kitazawa, Yeongsoo Choi, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, "Rutile and anatase mixed crystal TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition". *Thin Solid Films* 515 (2006) 1901–1904.
- [28] Francis J Di Salvo, Simon J Clarke, "Ternary nitrides: a rapidly growing class of new materials". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*,1 (1996) 241-249.
- [29] K. Padmanabhan, N.E. Harvey, et. al. "Structural studies of titanium oxide films deposited with metalorganic decomposition". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249 (2006) 540–543.
- [30] Hua Long, Guang Yang, Aiping Chen, Yuhua Li, Peixiang Lu. "Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile TiO₂ films on Si substrates" *Thin Solid Films* 517 (2008) 745–749.
- [31] Giovanni A. Battiston, Rosalba Gerbasi, Marina Porchia, Antonio Marigo, "Influence of substrate on structural properties of TiO₂ thin films obtained via MOCVD". *Thin Solid Films*, 239, (1994) 186-191.