



MX0100071

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER

Escobar Alarcón L. ^a, Camps Carvajal E. ^a, Falcon B. T., Carapia M. L., Haro Poniatowski E. ^b,
Camacho López M.A. ^b,

^a *Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México DF 11801, México*

^b *Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Apdo. Postal 55-532, México DF 09340, México*

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al depositar películas delgadas de TiO_2 , utilizando la técnica de ablación láser. Se han depositado películas delgadas a diferentes temperaturas de sustrato y diferentes presiones de oxígeno, con el propósito de estudiar la influencia de estos parámetros de depósito en las características estructurales de las películas obtenidas. La caracterización estructural se realizó mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD), la morfología superficial de las capas depositadas se verificó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados indican que las películas obtenidas son de TiO_2 en fase rutilo, lográndose esto a bajas temperaturas de sustrato, su morfología muestra una superficie suave con algunas partículas salpicadas y buena adherencia.

1. Introducción

La técnica de ablación láser para la obtención de películas delgadas [1], se ha vuelto muy popular debido a las ventajas que presenta respecto a otras técnicas de depósito, particularmente la posibilidad que ofrece para crecer películas en atmósferas reactivas, por ejemplo oxígeno, hace a esta técnica atractiva para crecer películas delgadas de óxidos; mediante esta técnica se han obtenido entre otras, películas delgadas de CeO_2 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, LiCoO_2 , V_2O_5 , [2-5], entre otras

Las películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) se han investigado extensivamente en los últimos años [6-8], encontrándose que tienen una amplia variedad de aplicaciones, debido a

sus propiedades químicas, eléctricas y ópticas. Por ejemplo, las películas delgadas de TiO_2 pueden usarse como recubrimientos antirreflejantes y como capas protectoras sobre elementos ópticos, también pueden usarse en sensores de gas y humedad, como electrodos de compuerta para dispositivos metal-óxido-semiconductor, como convertidores de energía solar, también son ampliamente usadas en fotocatalisis.

Hay tres fases cristalinas diferentes del TiO_2 [9], conocidas como: brookita (ortorómbica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales). La fase rutilo es una fase estable de alta temperatura ($>800^\circ\text{C}$) y tiene propiedades únicas, tales como una alta constante dieléctrica y un alto índice de refracción (aproximadamente 2.7). La anatasa se forma a bajas temperaturas ($<800^\circ\text{C}$) y tiene un índice de refracción de aproximadamente 2.5. El rutilo tiene la mejor calidad para ser usado para propósitos ópticos, electrónicos, así como para ser usado en la electrólisis de agua [10].

Varios trabajos han reportado la obtención de películas de TiO_2 , empleando diversas técnicas de depósito tales como: sol-gel [11], pulverización catódica con magnetron [12], pulverización catódica reactiva [13], depósito químico en fase vapor [14], entre otras. En general se sabe que la estructura de las películas delgadas depositadas depende fuertemente de la temperatura del sustrato durante el depósito, así como de las propiedades superficiales del sustrato. Se sabe que para el caso de sustratos a baja temperatura se obtienen películas de titanía en fase amorfa, obteniéndose la fase rutilo a temperaturas de sustrato altas,

típicamente de 800 a 1200 °C dependiendo de la técnica utilizada para el depósito.

Ya ha sido reportada la obtención de películas delgadas de TiO₂ por evaporación láser [15-17], sin embargo no se han estudiado las características estructurales de las películas obtenidas y se ha depositado rutilo a temperaturas mayores a 800 °C. Como se mostrará en este trabajo se han obtenido capas de rutilo a temperaturas menores a 300 °C, lo que resulta importante para algunas aplicaciones.

2. Procedimiento Experimental

El arreglo experimental utilizado para la obtención de películas delgadas de TiO₂, ha sido descrito con anterioridad [18]. Se utilizó un láser de Nd:YAG duplicado en frecuencia ($\lambda = 532$ nm, 10 ns de duración de pulso) a una repetición de 10 Hz, se enfocó el haz láser sobre el blanco utilizando una lente esférica de 140 mm de distancia focal, haciéndolo incidir a un ángulo de 45°, durante el depósito el blanco se mantiene girando con el propósito de irradiar una área mayor y evitar la formación de un cráter que de como resultado una mayor cantidad de salpicado (*splashing*). Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio pyrex, colocados a una distancia de aproximadamente 3.5 cm del blanco. Previamente al depósito los sustratos se limpiaron con acetona, etanol y agua destilada. Se trabajó a diferentes temperaturas de sustrato en el intervalo de temperatura ambiente hasta 500 °C, la presión parcial de oxígeno se varió desde 1 mTorr. hasta 200 mTorr.

El blanco utilizado, fue elaborado a partir de TiO₂ comercial en forma de polvo (ALDRICH 99.99% de pureza). Se prepararon pastillas de 2 cm de diámetro compactando a presiones de 5 Ton/cm² y sinterizando posteriormente por 5 hrs. a 800°C. La pastilla obtenida consistía de TiO₂ en la fase rutilo.

La caracterización estructural de las películas depositadas, se realizó mediante espectroscopía Raman y se confirmó en algunos casos por difracción de rayos X. El

espectrómetro Raman usado consiste de un doble monocromador Spex modelo 1403 con un tubo fotomultiplicador Rca No C31034 como detector y un sistema de colección y análisis de datos Spex Scamp. La excitación de la muestra se hizo con un láser de iones de argón Coherent modelo CR6 utilizando la línea de 514.5 nm a niveles de potencia de 100 mW. Los espectros de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron usando un difractómetro Siemens D-5000, se utilizó la radiación K _{α} del cobre ($\lambda_K = 1.5406$ Å).

La morfología superficial de las películas obtenidas se estudio por SEM, se usó un microscopio electrónico de barrido Phillips modelo XL 30.

El espesor de las películas delgadas se midió utilizando un perfilómetro SLOAN DEKTAK II.

3. Resultados y discusión

Para estudiar el efecto de la temperatura del sustrato en las características estructurales de las películas, se obtuvieron películas delgadas de TiO₂, a una presión de oxígeno de 50mTorr y con espesores de aproximadamente 450 nm.

La figura 1 muestra el espectro Raman del blanco utilizado, donde se observan los picos característicos de la fase rutilo del TiO₂ (144 cm⁻¹, 236 cm⁻¹, 444 cm⁻¹ y 609 cm⁻¹), las posiciones de estos picos han sido reportadas previamente [19-21].

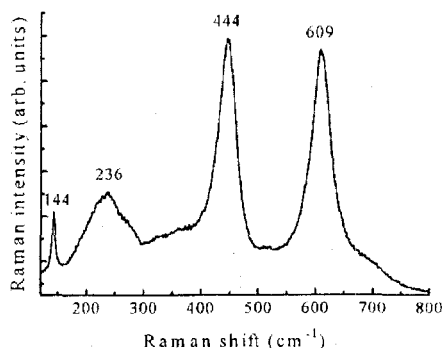
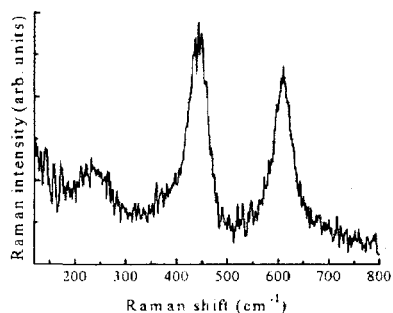
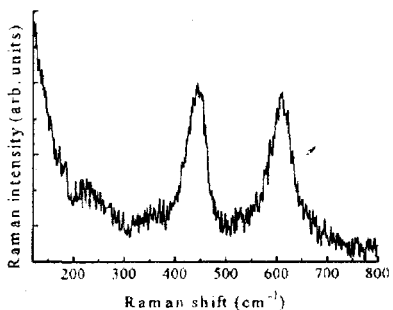


Figura 1. Espectro Raman del blanco utilizado, correspondiente al rutilo.

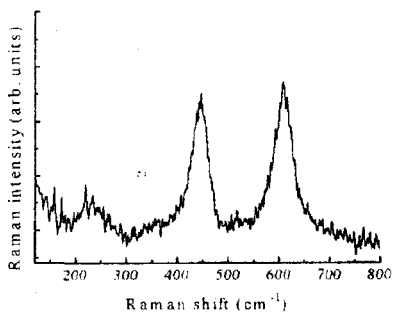
En la figura 2 se presentan los espectros Raman correspondientes a películas de TiO_2 crecidas a diferentes temperaturas de sustrato.



a)



b)



c)

Figura 2. Espectros Raman de películas depositadas a temperaturas de sustrato de a) 100 °C, b) 200 °C y c) 300 °C.

La película de TiO_2 que se obtuvo con el sustrato a temperatura ambiente, es completamente amorfa, esto puede deberse a la baja energía y poca movilidad de las partículas que inciden sobre el sustrato frío, esto es, debido a la baja difusión superficial que poseen.

Las películas obtenidas a temperaturas de sustrato de entre 100 °C y 500 °C, presentan estructura cristalina que puede identificarse con la fase rutilo del TiO_2 , como lo indican la presencia de la banda de 236 cm^{-1} y los picos en 444 cm^{-1} y 609 cm^{-1} , sin embargo no aparece el pico de 144 cm^{-1} , esto puede deberse a que la razón señal ruido en este caso es muy débil. Como puede observarse las películas obtenidas a temperaturas de 100 °C, 200 °C y 300 °C, son muy parecidas, excepto el caso de la película a 100 °C en que se observa una diferencia en las intensidades relativas de los picos de 444 y 609 cm^{-1} , esto parece indicar por un lado que la temperatura de sustrato óptima para la obtención de rutilo en forma de película delgada sea de 200 a 300 °C y por otro lado que la estructura cristalina parece ser mejor incluso que a mayores temperaturas. Estos resultados indican que se pueden obtener mediante esta técnica, películas delgadas de TiO_2 en la fase rutilo (la fase de alta temperatura) a temperaturas de sustrato bajas, sin necesidad de tratamientos térmicos post-deposito.

Los resultados de difracción de rayos X, se muestran en la figura 3, éstos confirman que la estructura de las películas obtenidas es rutilo, como lo indican los picos en 27.4° y en 56.6°, que corresponden a los planos (110) y (220) del rutilo, adicionalmente el hecho de que no aparezcan otros picos, sugiere que las películas han crecido con orientación preferencial en el plano (110).

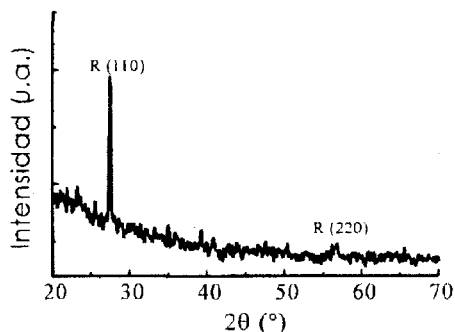


Figura 3. Difractograma de la película depositada a 300 °C, el pico corresponde al plano (110) del rutilo.

La morfología superficial de las películas obtenidas se muestra en la figura 4, como se observa se tienen superficies suaves estando la película firmemente adherida al sustrato. La adherencia se evaluó pegando una cinta adhesiva a la película y posteriormente despegando de manera brusca. Se realizó Raman al área así tratada verificándose que el espectro Raman antes y después de este proceso no cambiaba.

Sin embargo, se observan partículas y gotas dispersas sobre la superficie, el efecto conocido como *salpicado* y característico de la ablación láser. La composición de dichas gotas es aproximadamente la misma, que la de la superficie lisa de la película, de acuerdo con las concentraciones de Ti y O medidas por EDS. El tamaño de las gotas depositadas sobre la superficie de la película se estimó que está en el intervalo de 50 nm hasta 500 nm. En este caso la cantidad tan grande de gotas sobre la superficie de la película delgada, se debe a que el TiO_2 es transparente a 532 nm, de tal manera que la profundidad de penetración óptica del pulso láser es suficientemente grande para dar lugar a un efecto de supercalentamiento subsuperficial, que da origen a microexplosiones que expulsan material fundido de la capa superficial del blanco, el cual se depositará en forma de gotas sobre la superficie de la capa.

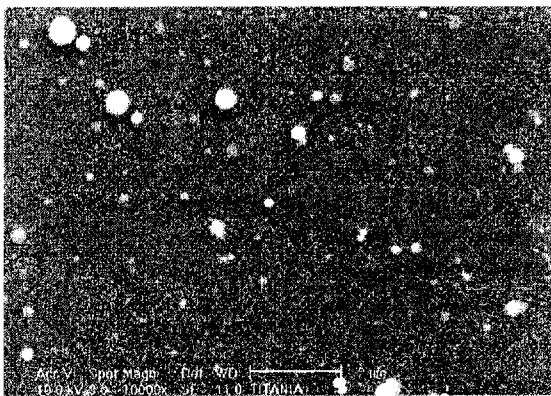


Figura 4. Micrografía de una película delgada de TiO_2 , se observa el salpicado característico de la ablación láser, con gotas de hasta 500 nm de diámetro.

La presión de oxígeno, tiene también un efecto importante en la morfología superficial de las películas delgadas depositadas. Conforme la presión de oxígeno aumenta, la superficie de la película cambia drásticamente como se muestra en la figura 5, de tal manera que a 200 mTorr de presión de oxígeno se tiene una superficie con estructura de tipo granular. Esto puede deberse a procesos de formación de *clusters*, favorecidos por la interacción de las especies del plasma con las moléculas de oxígeno, así como a mecanismos de nucleación y crecimiento del tipo de islas. Cabe señalar que a estas películas también se les hizo la prueba de adherencia con la cinta adhesiva, encontrándose que también están bien adheridas al sustrato.

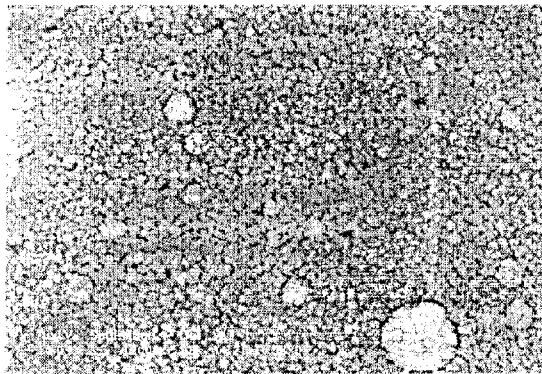


Figura 5. Micrografía de una película delgada crecida a 300 °C de temperatura de sustrato y 200 mTorr de presión de oxígeno, se observa un cambio en la morfología superficial de esta película comparada con películas crecidas a menor presión de oxígeno.

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio, utilizando la técnica de ablación láser. Los resultados de la espectroscopía Raman muestran que la estructura de las películas obtenidas corresponde a la fase rutilo del TiO_2 , lográndose esto a baja temperatura de sustrato. Los resultados de difracción de rayos X indican que las películas han crecido con orientación preferencial en la dirección (110). Los

resultados obtenidos muestran que la temperatura de depósito óptima para obtener TiO₂ en fase rutilo es de aproximadamente 300 °C y una presión parcial de oxígeno del orden de 50 mTorr. Adicionalmente, los resultados muestran que a temperaturas de sustrato mayores a 350 °C la calidad cristalina de las películas disminuye, ocurriendo lo mismo a presiones de oxígeno mayores a 50 mTorr.

Referencias

- [1] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Eds., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Wiley, New York, 1994).
- [2] K. L. Narasimhan, S. P. Pai, V. R. Palkar, R. Pinto; *Thin Solid Films*, **295**, 104 (1997).
- [3] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. Fernández-Guasti, A. Perea, C.N. Afonso, T. Falcón; *Appl. Phys. A*, **69**, 949 (1999).
- [4] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, C. Julien, M. Massot, J. Jimenez-Jarquín; en: **Solid State Ionics V**, Eds. Gholam-Abbas Nazri, Christian Julien and Aline Rougier, 223-228 (1999).
- [5] C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, J. Jimenez-Jarquín; *Mater. Sci. Eng. B*, **65**, 170 (1999).
- [6] A. Yeung and K. W. Lam; *Thin Solid Films*, **109**, 169 (1983).
- [7] J. Huusko, V. Lantto and H. Torvelsa; *Sens. Actuators B*, **16**, 245 (1993).
- [8] W. D. Brown and W. W. Grannemann; *Solid State Electron.*, **21**, 837 (1978).
- [9] M. A. Butter and S. Ginley; *J. Mater. Sci.*, **15**, 19 (1980).
- [10] J. Jiménez-Becerril, L. Escobar-Alarcón, S.M. Fernández-Valverde; *Proceedings of the 13^o World Hydrogen Energy Conference*, 1146 (2000).
- [11] J. Augustynki; *Aspects of Photo-Electrochemical and Surface Behaviour of Titanium (IV) Oxide*, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [12] G. S. Brady and H. R. Clauser; *Materials Handbook*, 13th edn., Mc Graw Hill, New York p. 849 (1991).
- [13] Giovanni A. Battiston, Rosalba Gerbasi and Marina Porchia; *Thin Solid Films*, **239**, 186 (1994).
- [14] Nicolas Martin, Christophe Rousselot, Daniel Rondot, Franck Palmino and René Mercier; *Thin Solid Films*, **300**, 113 (1997).
- [15] P. Lobl, M. Huppertz and D. Mergel; *Thin Solid Films*, **251**, 72 (1994).
- [16] J.P. Lu, J. Wang and R. Raj; *Thin Solid Films*, **204**, 113 (1991).
- [17] C. M. Dai, C. S. Su, and D. S. Chuu, J.; *Appl. Phys.*, **69**, 3766 (1991).
- [18] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-Lopez, M. Fernández-Guasti, J. Jimenez-Jarquín y A. Sanchez-Pineda; *Surface Engineering*, **15**, 411 (1999).
- [19] E. Haro Poniatowski, R. Rodríguez Talavera, M. de la Cruz Heredia and O. Cano Corona; *J. Mater. Res.*, **9**, 2102 (1994).
- [20] C. A. Melendres, A. Narayanasamy, V. a. Maroni, and R. W. Siegel; *J. Mater. Res.*, **4**, 1246 (1989).
- [21] U. Balachandran and N. G. Eror; *J. Solid State Chem.*, **42**, 276 (1982).