

Estudio del Efecto de la Temperatura de Síntesis Sobre la Morfología y Estructura Cristalina de Películas Delgadas de TiO_2 Preparadas por el Método CVD

W. Vallejo¹, C. Quiñónez¹ y G. Gordillo²

¹Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

²Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

En este trabajo se hizo un estudio del efecto de la temperatura de síntesis sobre las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de películas delgadas de TiO_2 (óxido de titanio) depositadas sobre sustratos de vidrio y sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido conductor transparente (TCO), usando el método CVD (Chemical vapor deposition). Las propiedades del TiO_2 fueron estudiadas a través de medidas de difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM) y de microscopía electrónica de barrido (SEM). Las medidas de XRD indicaron que las películas de TiO_2 depositadas a temperaturas inferiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ son amorfas, y para temperaturas mayores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ estas crecen con una estructura cristalina tipo rutilo. De otro lado se encontró que la morfología es significativamente afectada por la temperatura de síntesis y el tipo de sustrato utilizado.

Palabras claves: TiO_2 , método CVD, propiedades estructurales.

Abstract

In this work a study was made of the effect of the synthesis temperature on the optical, structural and morphological properties of thin films of the TiO_2 (titanium dioxide) grown by Chemical Vapor Deposition (CVD) on glass substrate and on glass substrate coated with a transparent conductor oxide thin film (TCO). The properties of the TiO_2 films were studied through measurements of SEM (scanning electron microscopy), AFM (atomic force microscopy) and XRD (X ray diffraction). The XRD measurements indicated that the TiO_2 films grown at temperature lower than $350\text{ }^\circ\text{C}$ are amorphous, whereas the film deposited at a temperature greater than $350\text{ }^\circ\text{C}$ grows with a rutile type polycrystalline structure. On the other hand it was found that the roughness and the grain size are significantly affected by the synthesis temperature and substrate type.

Keywords: TiO_2 , CVD technic, structural properties.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

El TiO_2 es un material que ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades especiales que lo hacen interesante en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas [1,2]. En las últimas dos décadas, las películas de TiO_2 han venido siendo usadas en la fabricación de celdas solares electroquímicas, también conocidas como celdas solares DSSC (dye sensitized solar cells). En este tipo de celdas solares, el

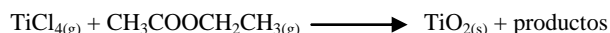
TiO_2 depositado sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (Óxido de estaño dopado con indio) es usado como fotoelectrodo de la celda y una capa delgada de platino depositada también sobre vidrio recubierto con ITO es usada como contra-electrodo. Para mejorar la respuesta espectral del dispositivo, la película de TiO_2 es sensibilizada con un colorante (por lo general complejos de rutenio). [3]

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de TiO₂ por el método CVD y a través de un exhaustivo estudio de parámetros y de la correlación de estos con los resultados obtenidos a través de la caracterización de las muestras de TiO₂, se logró encontrar un conjunto de parámetros, que permiten fabricar películas delgadas de TiO₂ con propiedades adecuadas para ser utilizadas como fotoelectrodo en dispositivos DSSC.

2. Síntesis de las películas delgadas de TiO₂.

Las películas delgadas de TiO₂ fueron sintetizadas usando un reactor de paredes calientes HW-APCVD (Hot Wall-Atmospheric pressure-CVD) [4]. Para tal efecto se usaron como precursores, tetracloruro de titanio (TiCl₄) 99.99%, y acetato de etilo (EtOAc) grado analítico. La Fig. 1 muestra un esquema del reactor diseñado y construido para la síntesis del TiO₂ y en la tabla 1 se listan los principales parámetros de síntesis usados y su rango de variación.

La reacción general de síntesis del TiO₂ es la siguiente:



3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de las películas delgadas de TiO₂

El efecto de la temperatura de síntesis sobre la morfología y sobre la estructura cristalina de las películas de TiO₂ fue estudiado mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM); la fase y estructura cristalina fueron determinadas mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando la radiación CuK α generada con un difractómetro Shimadzu -6000 operado a 40KV y 30mA.

a) Caracterización estructural

La Fig. 2 muestra difractogramas típicos de películas delgadas de TiO₂ depositadas a diferentes temperaturas de síntesis, en un rango de 250°C a 590°C. Estos muestran que las películas depositadas a temperaturas menores que 350 °C, crecen con una estructura amorfa, mientras que las muestras depositadas a temperaturas superiores a 350 °C crecen con una estructura policristalina. Las medidas de XRD revelaron que en general, las películas de TiO₂ depositadas a temperaturas mayores a 350 °C crecen con estructura cristalina tetragonal tipo rutilo y orientadas a lo largo del plano (110), independientemente de la temperatura de síntesis. Sin embargo se encontró que algunas muestras presentaban una reflexión ($2\theta=31.37$) a lo largo del plano (111) correspondiente a la fase cristalina brokita.

b) Caracterización morfológica

En la Fig.3 se muestran imágenes AFM de películas delgadas de TiO₂ depositadas sobre sustrato de Vidrio y sobre

sustrato de vidrio recubierto con ITO. En la tabla 2 se presentan los valores de rugosidad y tamaño de grano de las muestras de TiO₂ mostradas en la Fig. 3.

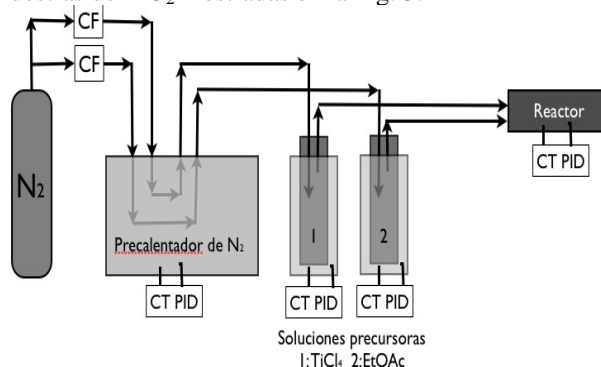


Fig.1: Esquema general del reactor usado para la síntesis del TiO₂, por el método CVD

Tabla 1: Lista de parámetros usados para síntesis del TiO₂ con su rango de variación.

Parámetros	Rango de variación
Temp. de síntesis (° C)	250 - 550
Flujo de TiCl ₄ (L/min.)	0 - 0.5
Flujo de EtOAc (L/min.)	0 - 0.5
Temp. del TiCl ₄ (° C)	68
Temp. de EtOAc (° C)	42
Temp. Precalet. (° C)	150
Tiempo reacción (min.)	10

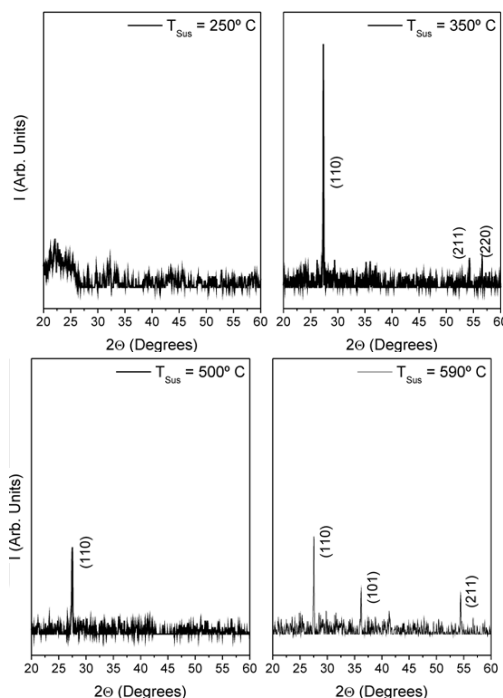


Fig. 2: Difractogramas de películas delgadas de TiO₂ depositadas a diferentes temperaturas de síntesis.

Los resultados muestran que el tipo de sustrato afecta significativamente el tamaño de grano y la rugosidad de las películas delgadas de TiO₂. Se observa que las muestras crecidas sobre sustrato de vidrio presentan una mayor rugosidad y menor tamaño de grano que las crecidas sobre ITO. Adicionalmente se observa que las películas de TiO₂ depositadas sobre ITO presentan un mayor grado de recubrimiento del sustrato que las depositadas sobre vidrio.

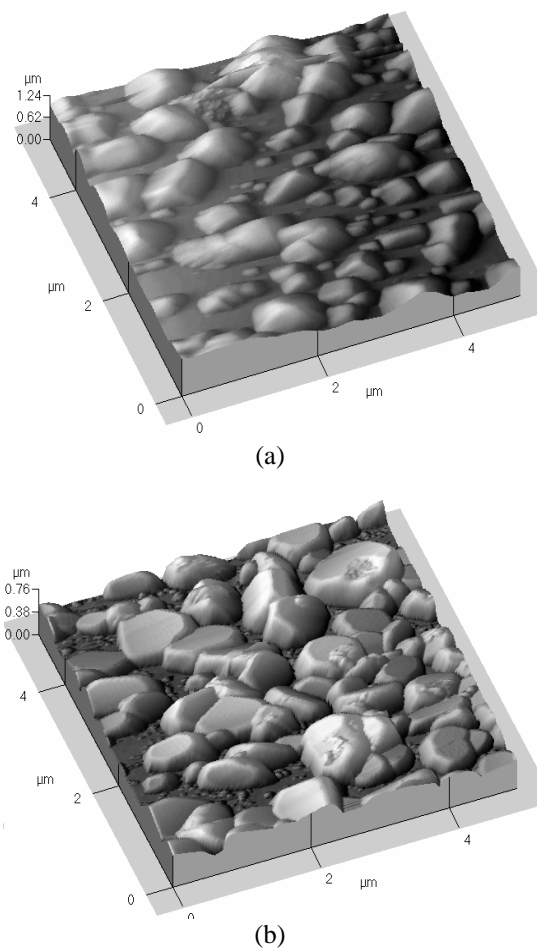


Fig. 4. Imágenes SEM típicas de películas delgadas de TiO₂ depositadas a diferentes temperaturas de síntesis. Se observa que tanto el tamaño de grano como la porosidad aumentan significativamente al aumentar la temperatura de síntesis. Este resultados es de gran relevancia, ya que el aumento de estos parámetros permite lograr mayores áreas de recubrimiento cuando se deposite el colorante, lo cual da lugar a un incremento de la fotocorriente de las celdas DSSC.

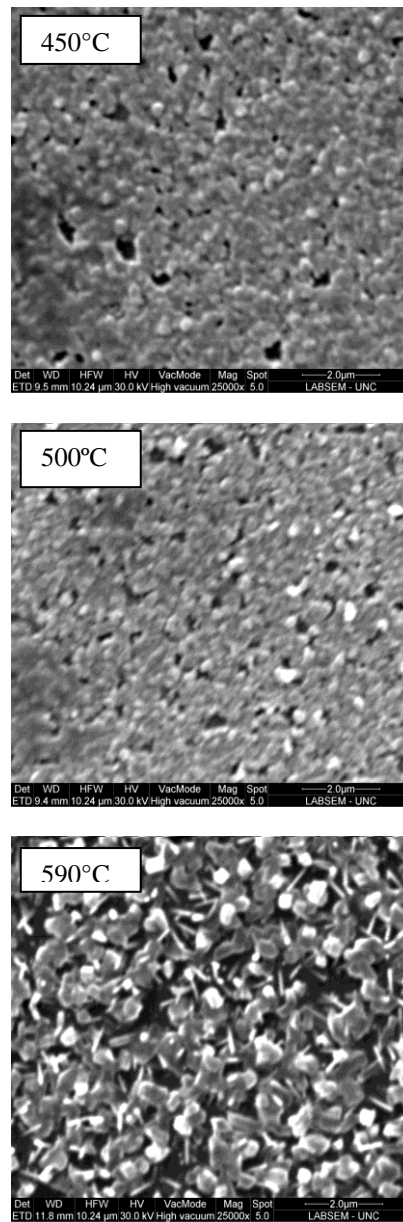


Fig. 4: Microfotografías SEM de películas delgadas de TiO₂ depositadas a diferentes temperatura de síntesis.

4. Conclusiones

Se encontró que la mayoría de los parámetros de síntesis afectan la homogeneidad y las propiedades de las películas delgadas de TiO₂, sin embargo la temperatura de síntesis y el flujo de los precursores (relación TiCl₄/EtOAc) son los parámetros que afectan mas significativamente estas propiedades.

Medidas de XRD revelaron que para temperaturas inferiores a 350°C las películas delgadas de TiO₂ crecen con estructura amorfa mientras que a temperaturas superiores (350-590°C) estas crecen en forma policristalina principalmente

con una estructura tetragonal tipo rutilo orientadas preferencialmente a lo largo del plano (110). Algunas muestras sin embargo presentaron evidencia de la presencia de una fase adicional (brookita). Medidas de AFM y de SEM indicaron que el tipo de sustrato afecta significativamente la morfología de las películas de TiO₂ y que el aumento en la temperatura ocasiona un aumento en el tamaño de grano.

Agradecimientos: este trabajo fue financiado por Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia

Referencias

- [1] Ulrike Diebold; (2003). The surface science of titanium dioxide. Surface Science Report (48 53-299).
- [2] D. Davazoglou.; Chr, Trapalis. (1998). Thin solid Films. 323 (188).
- [3] S, Déb.; J, Frank.; A, Zaban. (1997). Photochemical solar cells base don dye-sensitization of nanocrystalline TiO₂. 26th PVSC; (507509).
- [4] Shane, A.; O'neill, R.; Clark, J.;Parkin, I. (2002). Anatase thin films on glass from the chemical vapor deposition of titanium (IV) chloride and ethyl acetate. Chem. Mater. 15 (46-50).