

## CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub> CRESCIDOS SOBRE BOROSSILICATO

Marcello, B.A.<sup>(1)\*</sup>; Geríbola, G.A.<sup>(1)</sup>; Pillis, M.F.<sup>(1)</sup>.

Av. Lineu Prestes, 2.242. Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo – SP

\* [bianca\\_marcello@hotmail.com](mailto:bianca_marcello@hotmail.com)

<sup>(1)</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

### RESUMO

*Este trabalho teve por objetivo o crescimento de filmes finos de TiO<sub>2</sub> por meio da técnica MOCVD sobre substratos de borossilicato. Os crescimentos foram realizados em um reator horizontal convencional. Isopropóxido de titânio foi utilizado como precursor tanto de titânio quanto de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado tanto como gás de arraste quanto como gás vetor, e o fluxo em ambas as linhas foi de 0,5 mL/min. Os crescimentos foram realizados sob pressão de 50mbar a 400°C e 500°C, com tempo de crescimento de 1h e a temperatura do precursor foi mantida em 39°C. A morfologia e a espessura dos filmes foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. As análises por difração de raios-X sugerem a formação de anatase a 400°C e a 500°C.*

*Palavras Chave: MOCVD, filmes finos, TiO<sub>2</sub>.*

### INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio é um oxido semicondutor, possui boas propriedades ópticas, dielétricas e catalíticas, alta estabilidade química, não apresenta toxicidade<sup>(1-3)</sup> e possui diversas aplicações industriais, como por exemplo, a degradação de poluentes<sup>(3,4)</sup>. O dióxido de titânio apresenta três estruturas cristalinas: rutilo, anatase

e bruquita. Tem sido demonstrado que as propriedades finais deste material dependem do tamanho, morfologia e fase cristalina. Devido as propriedades citadas acima, o  $\text{TiO}_2$  é muito utilizado em filmes finos, vários métodos podem ser utilizados para depositar filmes de  $\text{TiO}_2$  como processo PVD <sup>(5,6)</sup>, dip coating <sup>(7)</sup>, sol-gel <sup>(8)</sup> e CVD <sup>(1,9-11)</sup>. A natureza do substrato influencia a microestrutura e as propriedades dos filmes de  $\text{TiO}_2$ <sup>(10)</sup>. Dentre os métodos mais modernos de preparação de filmes finos destaca-se o processo CVD (sigla em inglês para deposição química de vapores), em particular a técnica de MOCVD (sigla em inglês para deposição química de vapores organometálicos) que oferece bom controle da estequiometria e da espessura, uniformidade na deposição e possibilidade de recobrimento de grandes áreas <sup>(12)</sup>.

Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares do crescimento de filmes finos de dióxido de titânio, pelo método MOCVD nas temperaturas de 400°C e 500°C, e a caracterização de suas propriedades estruturais e morfológicas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Substrato

Os substratos utilizados consistem de lâminas de borossilicato com dimensões 20 mm x 25 mm e espessura de aproximadamente 1 mm, previamente lavadas numa solução de 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enxaguadas em água deionizada em abundância, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator.

Foram utilizados por conveniência os substratos de Silício (100) para a realização da análise de secção transversal e espessura dos filmes.

### Crescimento dos filmes

O crescimento dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  em substrato de borossilicato foi realizado no equipamento MOCVD horizontal em duas diferentes temperaturas, 400 e 500°C, com tempo de crescimento de 1h. Foi utilizado como precursor o isopropóxido de titânio, fonte de titânio e oxigênio. As linhas de condução do organometálico foram mantidas aquecidas a 70°C, para evitar condensação do precursor nas paredes internas das linhas. O nitrogênio foi utilizado como gás vetor

e de arraste e o fluxo em ambas as linhas foi de 0,5 mL/min. A pressão de crescimento foi fixada em 50 mbar dentro da câmara de reação, e a temperatura do precursor foi mantida em 39°C. A fig. 1 mostra esquematicamente o equipamento utilizado para crescimento dos filmes finos de TiO<sub>2</sub> por MOCVD.

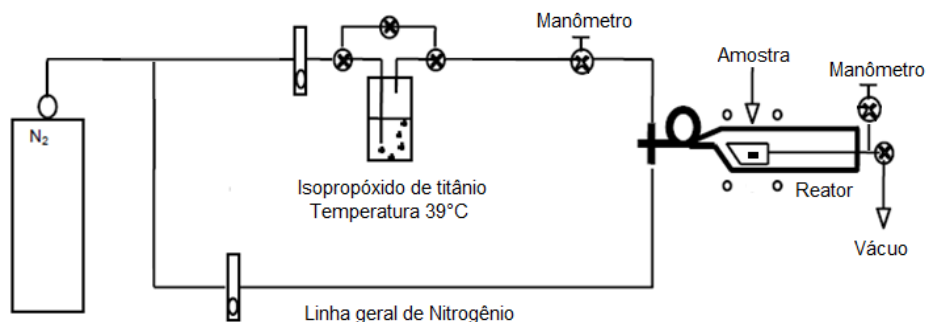


Fig. 1: Esquema do equipamento para crescimento de filmes finos de TiO<sub>2</sub> por MOCVD.

### Caracterização dos filmes

Para a caracterização da estrutura dos filmes foi utilizado um difratômetro de raios X Philips, modelo X' PERT, utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K $\alpha$ . As medidas varreram a faixa de 4 a 90° (2 $\theta$ ), com passo de 0,02°. Para identificação das fases cristalógraficas utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para a caracterização da morfologia e espessura dos filmes (através da análise da secção transversal), foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) FEI QUANTA 600.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Por meio dos difratogramas apresentados na Fig. 2, pode-se observar que, nas temperaturas estudadas, há a formação somente da fase anatase e que houve uma orientação preferencial dos filmes. O filme a 400°C está orientado na direção (200) e a 500°C está orientado na direção (112).

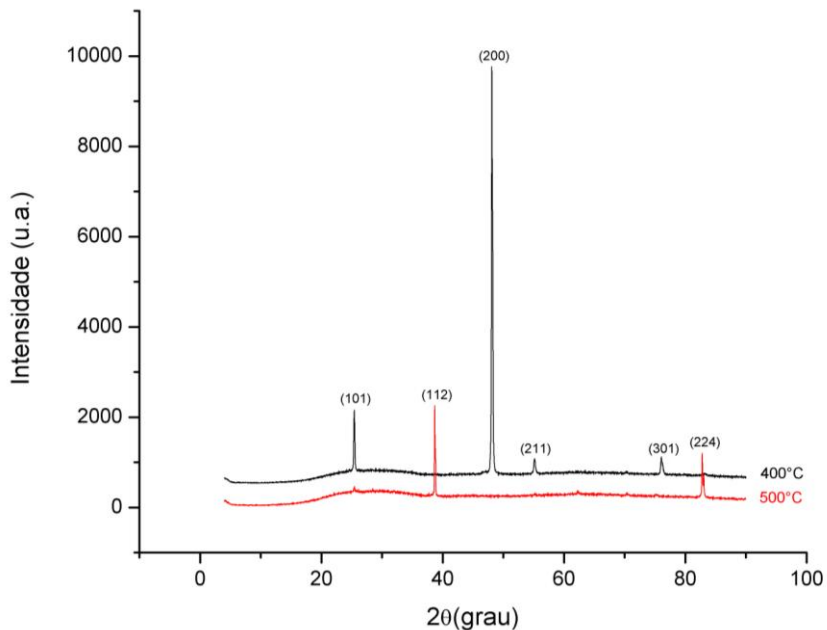


Fig. 2: Espectros de difração dos filmes de  $\text{TiO}_2$  crescidos sobre borossilicato a  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ .

A Tab. 1 apresenta os valores de tamanho médio de cristalito determinados por difratometria de raios X utilizando a equação de Scherrer através do pico de maior intensidade de cada condição

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Onde :

D = Diâmetro médio das partículas

K = Constante que depende da forma das partículas (esfera 0,94)

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação eletromagnética ( $\lambda=0,1542$  (CuK $\alpha$ ))

$\theta$  = Ângulo de difração

$\beta(2\theta)$  = Largura na metade da altura do pico de difração

**Tab. 1:** Tamanho médio de cristalito das amostras de  $\text{TiO}_2$  em função da temperatura de crescimento dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$ .

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tamanho de Cristalito (nm)
400	39
500	53

Sun e colaboradores<sup>(1)</sup> depositaram filmes de TiO<sub>2</sub> sobre vidro utilizando a técnica CVD. Estudaram as variáveis de processo distância entre a entrada do gás e o substrato, e temperatura de deposição. A fase formada nas temperaturas de 300, 400 e 500°C foi anatase.

Duminica e colaboradores<sup>(10)</sup> utilizaram a técnica AP-MOCVD para crescer filmes de TiO<sub>2</sub> sobre substratos de aço inoxidável e Si(100) em temperaturas na faixa de 400-600°C. Os filmes crescidos sobre aço inoxidável a temperaturas inferiores a 420°C eram constituídos apenas de anatase. No intervalo de temperatura entre 430 e 600°C a fase rutilo começa a crescer, levando a uma estrutura mista anatase-rutilo.

Na fig. 3 estão apresentadas imagens obtidas por MEV- FEG do filme fino de TiO<sub>2</sub> crescido a 400°C por 1h. Na fig. 3a está apresentada a superfície do filme crescido sobre borossilicato. A fig. 3b é a secção transversal do filme crescido sobre silício (100). Observa-se a formação de um filme espesso, de aspecto denso. A espessura média do filme crescido a 400°C foi de 1,3 µm.

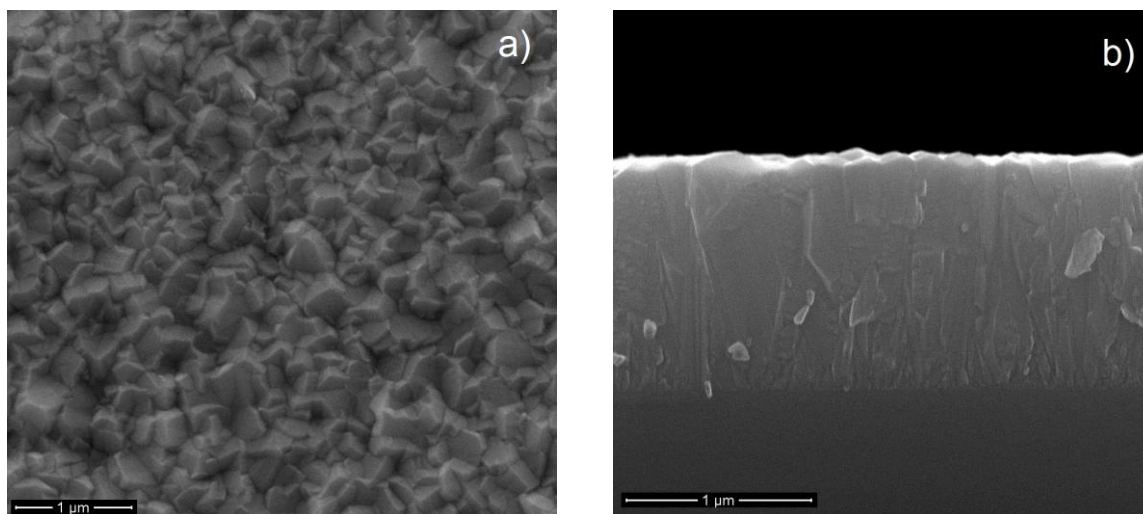


Fig. 3: Crescimento de filme de TiO<sub>2</sub> a 400°C por 1h. a) Superfície. b) Secção transversal.

Na fig. 4 estão apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do filme fino de TiO<sub>2</sub> crescido a 500°C por 1h. Na fig. 4a está apresentada a superfície do filme crescido sobre borossilicato. A fig. 4b é a secção transversal do filme do filme crescido sobre silício (100). Observa-se a formação de estrutura

colunar. A camada crescida a 500°C é mais espessa que a apresentada na fig. 3b. A espessura média do filme crescido a 500°C foi de 2,1 µm.

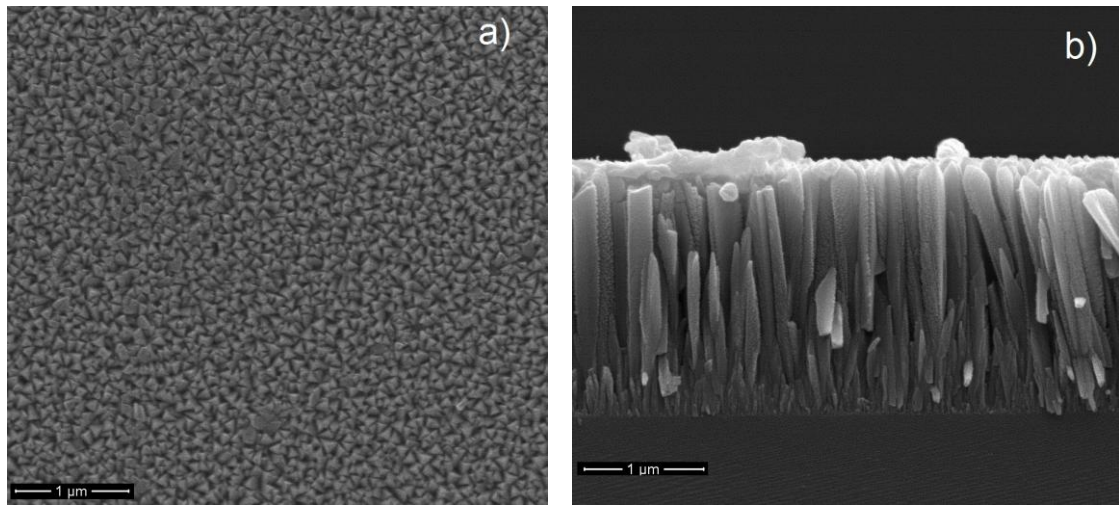


Fig. 4: Crescimento de filme de TiO<sub>2</sub> a 500°C por 1h. a) Superfície. b) Secção transversal.

## CONCLUSÕES

Filmes finos de TiO<sub>2</sub> foram crescidos a 400 e 500°C através da técnica de MOCVD utilizando o Isopropóxido de titânio como precursor. Em ambos os filmes foi observada a presença de anatase. O filme crescido a 400°C está orientado na direção (200) e apresenta tamanho médio de cristalito de 39 nm e estrutura densificada. O filme crescido a 500°C está orientado na direção (112) com tamanho médio de cristalito de 53 nm e estrutura colunar. Observou-se que a morfologia dos filmes é influenciada pela temperatura de crescimento e em temperaturas mais elevadas o filme é mais espesso do que em temperaturas menores.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUN, H.; WANG, C.; PANG, S.; LI, X.; TAO, Y.; TANG, H.; LIU, M. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. ***Journal of Non-crystalline Solids*, v.354, p.1440-1443, 2008.**
2. SARANTOPOULOS, C.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. H.; GLEIZES; MAURY, F. Microfibrous TiO<sub>2</sub> supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification. ***Applies Catalysis B: Environmental*, v.91, p.225-233, 2009.**
3. DUMINICA, F. D.; MAURY, F.; SENOCQ, F. Atmospheric pressure MOCVD of TiO<sub>2</sub> thin films using various reactive gas mixtures. ***Surfaces and Coatings Technology*, v.188–189, p.255–259, 2004.**
4. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D, A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. ***International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, p.2664–2672, 2007.**
5. ZYWITZKI, O.; MODES, T.; FRACH, P.; GLÖSS, D. Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> layers. ***Surface and Coatings Technology*, v.202, p. 2488–2493, 2008.**
6. CHEN, C. C.; YANG, W. J.; HSU, C. Y. Investigation in to the effects of deposition parameters on TiO<sub>2</sub> photocatalyst thin films by rf magnetron sputtering. ***Superlattices and Microstructures*, v.46, p.461-468, 2008.**
7. RODRIGUEZ, P.; MEILLE, V.; PALLIER, S.; SAWAH, M. A. A. Deposition and characterization of TiO<sub>2</sub> coatings on various supports for structured (photo) catalytic reactors. ***Applied Catalysis A: General*, v.360, p.154-162, 2009.**
8. CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel : The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. ***Applied Catalysis B: Environmental*, v.62, p. 255-264, 2006.**

9. KUO, C. S.; TSENG, Y. H.; HUANG, C. H.; LI, Y. Y. Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.270, p.93-100, 2007.**
10. DUMINICA, F. D.; MAURY, F.; HAUSBRAND, R. Growth of TiO<sub>2</sub> thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. ***Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 9304-9308, 2007.**
11. LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. ***Ambiência* v.4, n.2, p.309-325, 2008.**
12. BONNET, G.; AGUILAR, G.; COLSON, J.C.; LARPIN, J.P. The effect of rare earths deposited on steel surfaces by different processes (sol/gel, electrophoresis, OMCVD ) on high temperature corrosion behaviour. ***Corrosion Science*, v. 35, n.5-8, p.893-899, 1993.**

## CHARACTERIZATION OF TiO<sub>2</sub> THIN FILMS GROWN ON BOROSILICATE

### ABSTRACT

*The aim of this work was to grow TiO<sub>2</sub> thin films by MOCVD technique on borosilicate substrate. The growth was performed in a conventional horizontal reactor. Titanium isopropoxide was used as precursor for titanium and oxygen. Nitrogen was used as vector gas and carrier as well, and the flow of both lines was 0.5mL/min. The growth were made under 50mbar pressure and 400°C and 500°C for 1h of growth and the precursor temperature was maintained at 39°C. The films morphology and thickness were evaluated by scanning electron microscopy. Analysis by x-ray diffraction suggest the formation of anatase phase both 400°C and 500°C.*

*Key words: MOCVD, thin films, TiO<sub>2</sub>.*