

INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA MICROESTRUTURA DE FILMES FINOS DE TiO₂ OBTIDOS POR MOCVD

M.F.Pillis¹; A.T.Bussolin¹; L.P.Cardoso²; M.Sacilotti³

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo-Brasil.

(2) Instituto de Física da Universidade de Campinas. São Paulo-Brasil

(3) Instituto de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Recife-Brasil.

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000 São Paulo – SP

mfpillis@ipen.br

RESUMO

Filmes finos de TiO₂ foram crescidos em um reator MOCVD horizontal, sobre substratos de Si(100). O precursor utilizado foi isopropóxido de titânio, e nitrogênio foi utilizado tanto como gás de arraste do precursor quanto como gás vetor. Os ensaios foram conduzidos a 500°C. As variáveis de processo estudadas foram a pressão de crescimento (50 e 100 mbar), o fluxo de nitrogênio (0 a 0,8 slm), o tempo de crescimento (15 e 60 min) e a temperatura da fonte de isopropóxido (35 e 40°C). A caracterização das amostras foi feita por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e difração de raios-X. Em todos os casos as estruturas de TiO₂ apresentaram crescimento colunar e a velocidade de crescimento dos filmes variou entre 16 e 50 nm/min.

Palavras-chave: TiO₂, filmes finos, MOCVD

INTRODUÇÃO

Revestimentos nanocristalinos são conhecidos por exibirem dureza e resistência mecânica elevadas. Nesta última década, aplicações específicas foram encontradas para revestimentos cerâmicos de alta dureza e alta resistência ao desgaste no setor industrial. TiO₂ vem sendo extensivamente utilizado em

aplicações tecnológicas como cosméticos, pigmentos, materiais para construção, superfícies bactericidas, materiais bio-compatíveis, entre outros ^(1, 2).

Há três fases cristalinas de TiO₂ bem conhecidas: rutilo, anatase e brookita. Rutilo é a fase mais estável em materiais massivos ^(3, 4). Anatase e brookita são fases meta-estáveis e se transformam em rutilo quando aquecidas ⁽³⁾. A fase brookita aparece, em geral, junto a rutilo e anatase ^(3, 5). A maioria dos crescimentos do TiO₂ são compostos de várias fases ⁽⁶⁾.

As propriedades das nanoestruturas de TiO₂ são função da estrutura cristalina, do tamanho da nanopartícula, da morfologia e dependem muito do método de síntese utilizado. A estabilidade da estrutura cristalina tem sido relacionada tanto à nucleação, quanto ao crescimento das diferentes fases do TiO₂, e são determinadas pela química do precursor utilizado ⁽⁴⁾.

Foi demonstrado que fases meta-estáveis podem existir em materiais nanocristalinos. Zhang e Bandfield ⁽⁷⁾ reportaram que anatase é a fase mais estável termodinamicamente para tamanho de cristalito inferior a 11 nm, brookita é a fase mais estável para cristalitos de tamanho entre 11 e 35 nm, e rutilo é a fase mais estável para cristalitos de tamanho superior a 35 nm. De acordo com esses resultados, brookita pode se transformar diretamente em rutilo, anatase pode se transformar em brookita e em seguida em rutilo, ou diretamente em rutilo. Ye et al. ⁽⁶⁾ reportaram que a brookita se transforma em anatase e em seguida em rutilo. Concluíram ainda, que a energia de ativação necessária para transformar anatase em brookita é baixa (11,9 kJ/mol). Assim, essa transformação pode ocorrer em temperaturas mais baixas. A energia de ativação para transformar brookita em rutilo é maior (163,8 kJ/mol), de forma que essa transformação ocorre provavelmente a altas temperaturas⁽⁷⁾.

Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares sobre a influência de alguns parâmetros de processo de crescimento (pressão de crescimento, fluxo de nitrogênio, tempo de crescimento e temperatura da fonte de organometálico sobre a microestrutura de filmes de TiO₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

O crescimento de filmes finos de TiO_2 foi efetuado em um equipamento MOCVD horizontal. Este equipamento é composto essencialmente de uma câmara de reação, que consiste de um reator em quartzo aquecido por um forno de paredes frias, com aquecimento por lâmpadas de infravermelho, um cilindro aquecido que contém o precursor organometálico, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação numa pressão inferior à atmosférica. As linhas de condução do organometálico são mantidas aquecidas (70°C), para evitar condensação do precursor nas paredes internas. $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (TiP) foi utilizado como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado tanto como gás de arraste do TiP quanto como gás vetor. Foram utilizados tempos de crescimento de 15 minutos e 1h, e temperatura de crescimento de 500°C . O fluxo de N_2 variou entre 0 e 0,8 slm. A pressão de crescimento foi fixada em 50 e 100 mbar dentro da câmara de reação. Os substratos utilizados consistem de lâminas de Si (100) que foram previamente lavadas numa solução de 5% H_2SO_4 em água deionizada, enxaguadas em água deionizada em abundância, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator. As variáveis de processo estudadas foram o tempo de crescimento, a pressão de crescimento, os fluxos de N_2 vetor e de arraste do TiP, e a temperatura da fonte de TiP. A velocidade de crescimento dos filmes foi obtida pela espessura medida em MEV dividido pelo tempo de crescimento do filme.

Os filmes obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), e difração de raios-X (DRX). A caracterização por difração de raios-X foi feita utilizando-se tubo $\text{CuK}\alpha$ e passo de 0,05 para determinação das diversas fases cristalinas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I estão sumarizadas as variáveis de processo estudadas e as velocidades de crescimento de TiO_2 obtidas.

Tabela I: Variáveis de processo estudadas a 500°C

Pressão (mbar)	Tempo (min)	Velocidade de crescimento (nm/min)	Temperatura da fonte (°C)	Fluxo de N ₂ vetor (slm)	Fluxo de N ₂ de arraste (slm)	Fluxo total (slm)
100	60	31	40	0,5	0,5	1,0
50	60	30	40	0,5	0,5	1,0
50	15	32	40	0,5	0,5	1,0
50	60	50	40	0,0	0,5	0,5
50	60	24	40	0,5	0,3	0,8
50	60	28	40	0,5	0,8	1,3
50	15	16	35	0,5	0,5	1,0

Influência da pressão de crescimento

Na Fig.1 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV do filme crescido a 500°C por 1 h. A temperatura da fonte foi mantida em 40°C e os fluxos de N₂ vetor e de arraste do TiP foram mantidos em 0,5 slm cada. Na Fig. 1a está apresentada a superfície do filme crescido sob pressão de 50 mbar. A Fig. 1b é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se o crescimento com estruturas colunares. O filme apresentou velocidade de crescimento de 30 nm/min. O espectro de difração, mostrado na Fig. 2, sugere a presença da fase anatase.

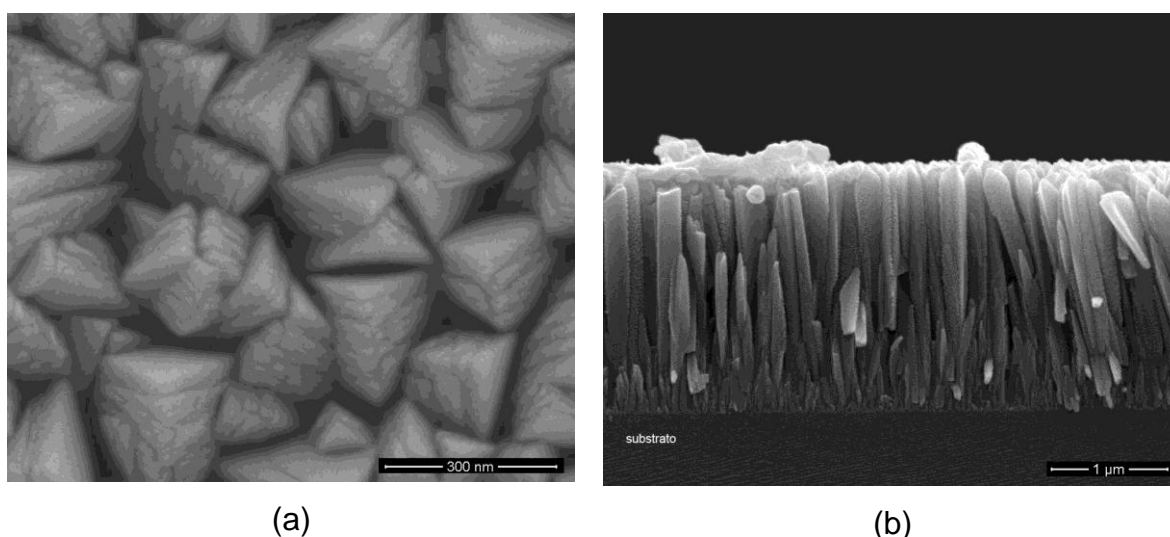


Figura 1: Filme obtido a 500°C após 1h de crescimento, 50 mbar. (a) superfície; (b) secção transversal.

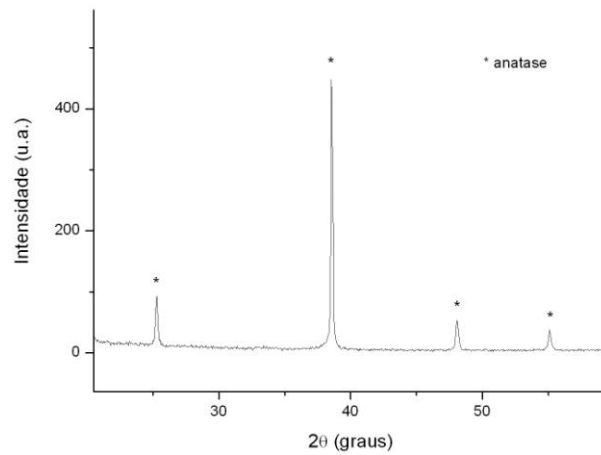


Figura 2: Espectro de difração do filme obtido após 1h a 500°C, 50 mbar.

Na Fig. 3a está apresentada a superfície do filme crescido sob pressão de 100 mbar. A Fig. 3b é a secção transversal do mesmo filme. A velocidade de crescimento foi estimada em 31 nm/min. Observa-se a estrutura colunar. O espectro de DRX mostrou-se similar ao anterior, sugerindo a presença de anatase.

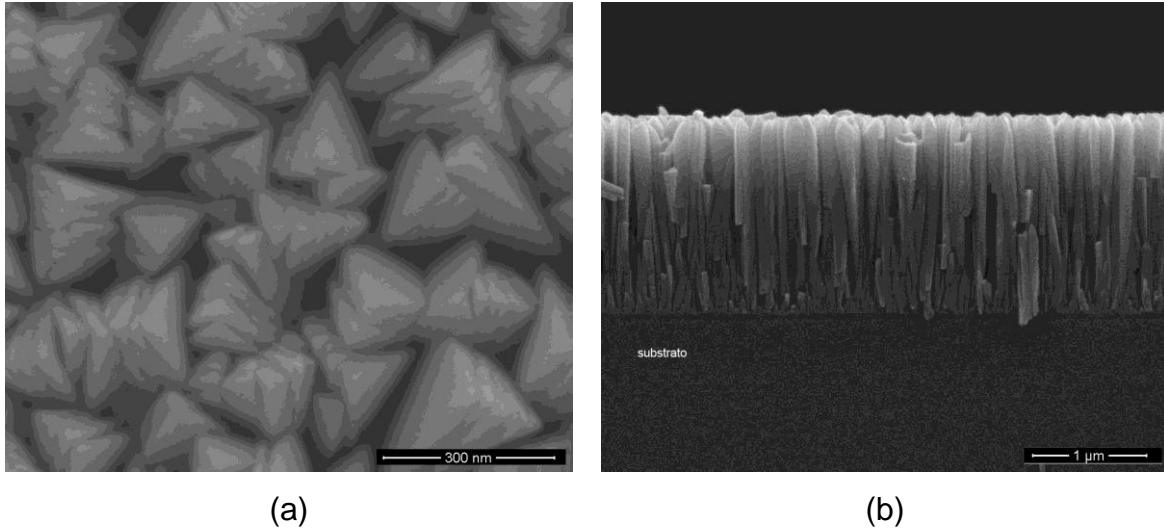


Figura 3: Filme obtido a 500°C após 1h, 100 mbar. (a) superfície; (b) secção transversal.

Nos crescimentos efetuados nas pressões de 50 e 100 mbar não foram observadas diferenças morfológicas por MEV-FEG. As velocidades de crescimento dos filmes são similares, bem como a fase cristalina identificada por DRX. Com base

nessas evidências, não foram observadas diferenças significativas entre os filmes obtidos nas diferentes pressões de crescimento.

Influência do tempo de crescimento

Na Fig. 4a está apresentada a superfície do filme de TiO_2 , obtido a 500°C sob pressão de 50 mbar. O tempo de crescimento foi de 15 min. Em relação à Fig. 1a, nota-se o refino no tamanho de grão, decorrente, provavelmente, do menor tempo de exposição. Na Fig. 4b está apresentada a secção transversal do mesmo filme, que apresenta estruturas colunares. A velocidade de crescimento do filme foi estimada em 32 nm/min. Em relação à velocidade de crescimento referente ao filme mostrado na Fig. 1, pode-se considerar que não houve alterações. Assim, tempos menores de crescimento conduzem à formação de filmes mais finos, com granulação mais fina, e a velocidade de crescimento se mantém praticamente inalterada.

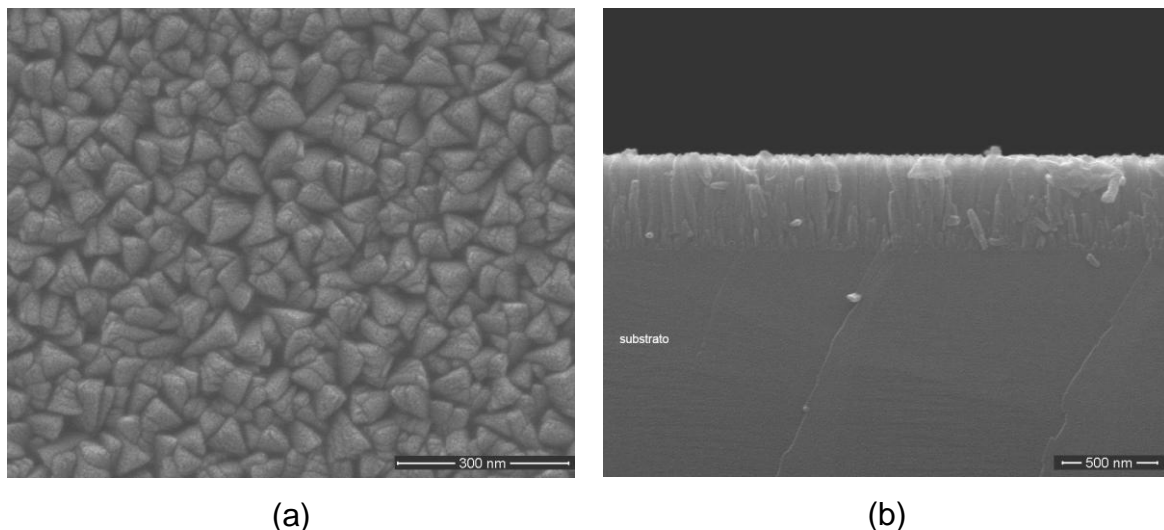
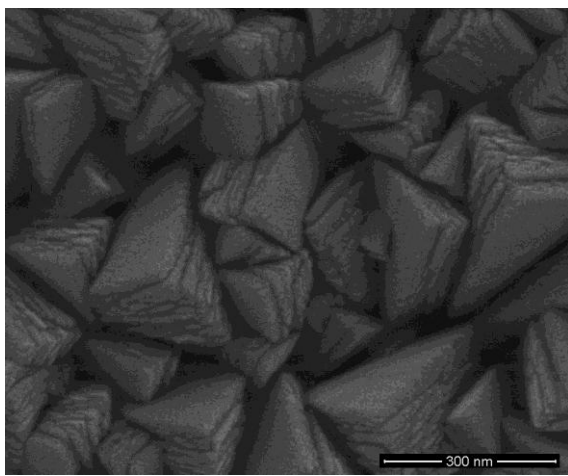


Figura 4: Filme obtido após 15 min de crescimento a 500°C , 50 mbar. (a) superfície; (b) secção transversal.

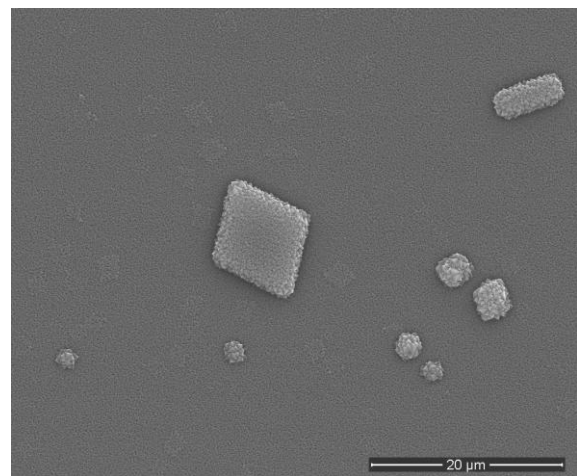
Influência do fluxo de N_2

A Fig.5 mostra o filme obtido a 500°C , após crescimento por 1h a 50 mbar. A temperatura da fonte foi mantida em 40°C . Neste caso, o fluxo de nitrogênio vetor foi suprimido e o fluxo de nitrogênio de arraste do TiP foi mantido em 0,5 slm. Nas Figs. 5a, 5b, 5c estão apresentadas as micrografias da superfície do filme. O tamanho de

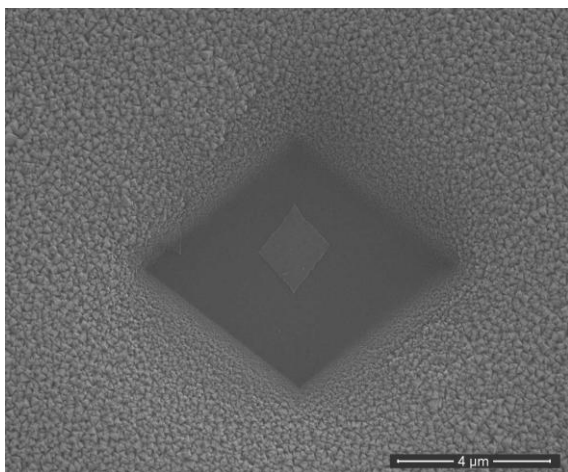
grão (Fig. 5a) é similar ao da Fig. 1a, onde o fluxo do N_2 era de 0,5 slm. Na Fig. 5b observa-se a superfície em menor aumento, com a presença de partículas que se destacaram da superfície, deixando cavidades sobre a mesma, como mostra a Fig. 5c. Na Fig. 5d observa-se a secção transversal do mesmo filme, que apresenta estruturas colunares. A velocidade de crescimento foi estimada em 50 nm/min. O filme é espesso, porém foi observado que o filme se destaca em algumas regiões. A diminuição do fluxo do gás nitrogênio vetor resulta em aumento da pressão parcial dos reagentes e consequentemente a velocidade de crescimento aumenta.



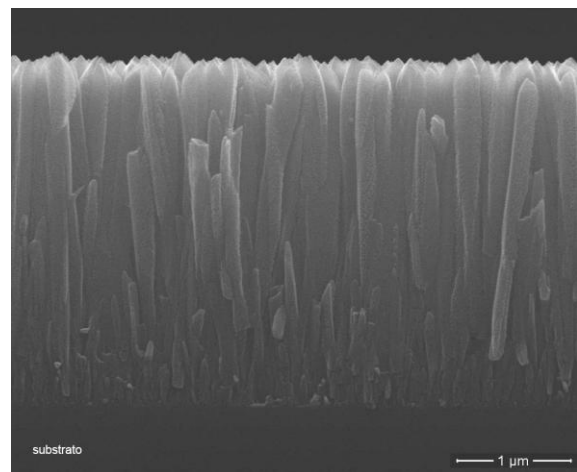
(a)



(b)



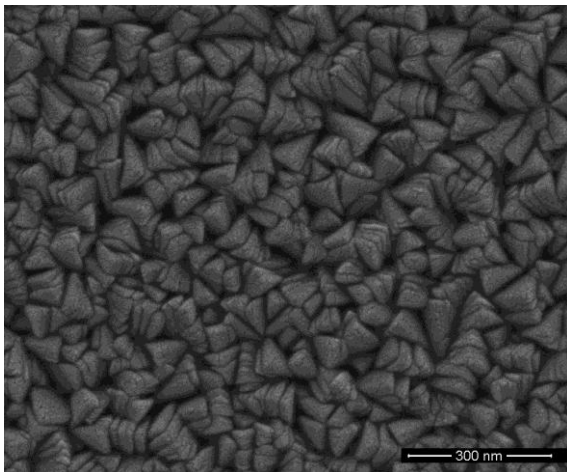
(c)



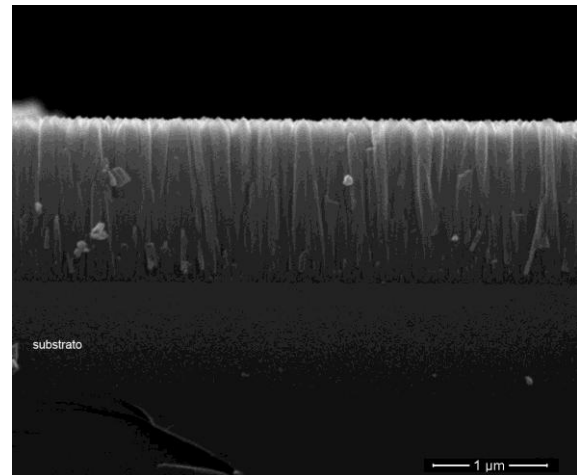
(d)

Figura 5: Filme obtido após 1h de crescimento a 500°C, 50 mbar. Fluxo de N_2 vetor = 0 (a) superfície; (b) superfície mostrando partículas destacadas; (c) cavidades resultantes de partículas destacadas; (d) secção transversal.

Na Fig. 6a está apresentada a superfície do filme crescido durante 1h a 500°C sob pressão de 50 mbar. A temperatura da fonte foi mantida em 40°C. O fluxo de N₂ vetor foi mantido em 0,5 slm e o fluxo de N₂ de arraste foi diminuído para 0,3 slm. Observa-se um refino de grão, em relação ao filme mostrado na Fig. 1a (fluxo de gás vetor 0,5 slm), provavelmente devido à diminuição na disponibilidade do reagente TiP. Na Fig. 6b está apresentada a secção transversal do mesmo filme, que apresenta estrutura colunar. A velocidade de crescimento foi estimada em 24 nm/min. A diminuição do fluxo total pela diminuição do fluxo de gás de arraste levou a um refino de tamanho de grão, e à diminuição da velocidade de crescimento, em relação aos dados apresentados na Fig. 1a, e diferentemente do observado para o filme mostrado na Fig. 4.



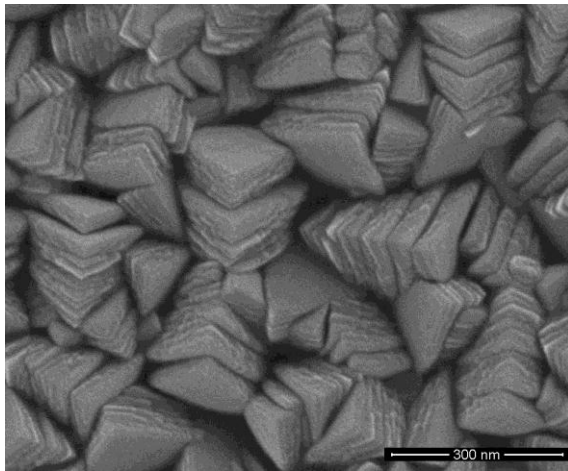
(a)



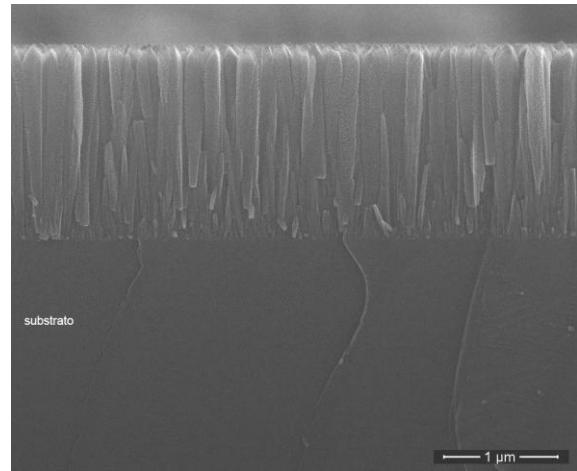
(b)

Figura 6: Filme obtido após 1h a 500°C, 50 mbar. Fluxo de N₂ de arraste = 0,3 slm (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Fig. 7a está apresentada a superfície do filme crescido por 1h a 500°C. A temperatura da fonte foi mantida em 40°C. O fluxo total passou a 1,3 slm, o fluxo de N₂ de arraste foi mantido em 0,5 slm e o fluxo de N₂ vetor passou a 0,8 slm. Na Fig. 7b está apresentada a secção transversal do mesmo filme. A velocidade de crescimento foi estimada em 28 nm/min.



(a)

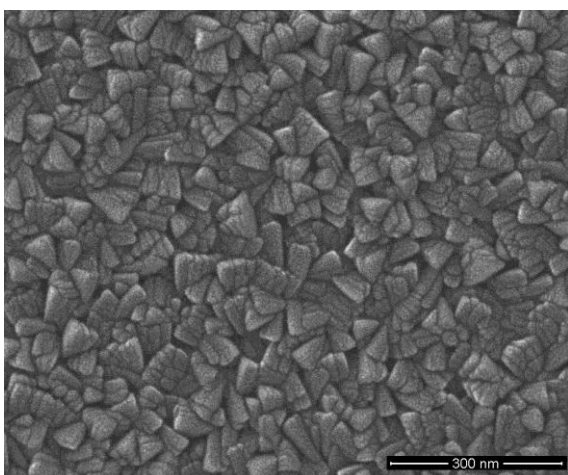


(b)

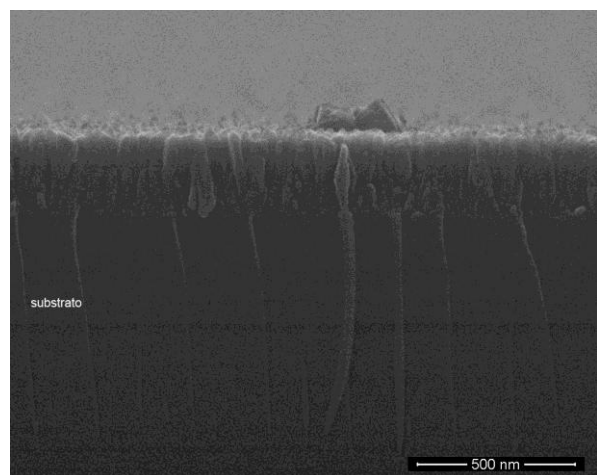
Figura 7: Filme obtido após 1h de crescimento a 500°C, 50 mbar. Fluxo do N₂ vetor = 0,8 slm. (a) superfície; (b) secção transversal.

Influência da temperatura da fonte

Na Fig. 8a está apresentada a superfície do filme crescido por 15 min a 500°C. A temperatura da fonte foi baixada para 35°C. Observa-se a granulação fina na superfície. Na Fig. 8b está apresentada a secção transversal do mesmo filme, que apresenta estruturas colunares. A velocidade de crescimento foi estimada em 16 nm/min, bastante inferior à obtida para temperatura da fonte de 40°C, Fig. 4b.



(a)



(b)

Figura 8: Filme obtido após 15 min de crescimento a 500°C, 50 mbar. Temperatura da fonte = 35°C. (a) superfície; (b) secção transversal.

CONCLUSÕES

- 1) A cinética de crescimento, bem como as características morfológicas dos filmes de TiO₂, não são influenciadas significativamente pela variação da pressão de crescimento (50 e 100 mbar).
- 2) Tempos menores de crescimento conduzem à formação de filmes de TiO₂ mais finos e com grãos de menor tamanho, em relação a tempos de crescimento maiores, mantidas as demais condições.
- 3) A diminuição do fluxo total através da supressão do fluxo de N₂ vetor conduz a altas velocidades de crescimento do filme, porém partículas se destacam do filme.
- 4) A diminuição do fluxo total através da diminuição do fluxo de gás de arraste resultou no refino de grão e em menor velocidade de crescimento do filme de TiO₂.
- 5) A temperatura da fonte tem influência direta sobre a pressão de vapor do isopropóxido de titânio. Quanto maior a temperatura da fonte, maior a espessura do filme.
- 6) Os filmes apresentaram estrutura colunar em todos os casos estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento Fapesp e CNPq a projetos aplicados.

REFERÊNCIAS

- (1) EVANS, P.; SHEEL, D.W. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steels. **Surf. and Coat. Techn.**, v.201, n.22-23, p.9319-9324, 2007.
- (2) SCHMIDT-MENDE, L.; GRATZEL, M. TiO₂ pore-filling and its effect on the efficiency of solid-state dye-sensitized solar-cells. **Thin Solid Films**. v. 500, n.1-2, p.296-301, 2006.

- (3) YANQING, Z., ERWEI, S.; SUXIAM, C.; WENJUN, L.; XINGFANG, H. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites. **J. Mater. Sci. Lett.** v. 19, p.1445-1448, 2000..
- (4) REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; COSS, R.; OSKAM, G. Phase Pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechn.** v. 19, 145605 (10p), 2008.
- (5) KUZNETSOVA, I. N.; BLASKOV, V.; STAMBOLOVA, I.; ZNAIDI, L., KANAIEV, A: TiO₂ pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin-coated film. **Mater .Lett.** v. 59, p.3820-3823, 2005.
- (6) YE, X.; SHA, J.; JIAO, Z.; ZHANG, L. Thermoanalytical characteristic of nanocrystalline brookite-based titanium dioxide. **NanoStruct. Mat.**, v. 8, n.7, p.919-927, 1997.
- (7) ZHANG, H.; BANFIELD, J. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, P.3481-3487, 2000.

INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON THE MICROSTRUCTURE OF TiO₂ THIN FILMS GROWN BY MOCVD

ABSTRACT

TiO₂ thin films were grown in a home made horizontal MOCVD equipment on Si (100) wafers. Titanium isopropoxyde was used as precursor for both titanium and oxygen sources. Nitrogen was used as carrier gas. The tests were carried out at 500°C. The process parameters studied were: growth pressure (50 and 100 mbar), flux of gas (0 to 0.8 slm), growth time (15 and 60 min), and isopropoxyde source temperature (35 and 40°C). The characterization of the films was made by using scanning electron microscopy and X ray diffraction. The films presented columnar grains and their growth rate changed between 16 and 50 nm/min.

Key-words: TiO₂, thin films, MOCVD.