

## COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub> DEPOSITADOS SOBRE SILÍCIO

R. C. Carriel<sup>1</sup> e M. F. Pillis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IPEN/CNEN-SP. Av. Prof. Lineu Prestes, 2242. CEP 05508-000 São Paulo - SP

Email para correspondência: mfpillis@ipen.br

### RESUMO

*Filmes finos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> depositados sobre substrato de Si (100) foram obtidos por meio da técnica MOCVD nas temperaturas de 500 e 600°C. Os resultados indicaram que foi possível crescer filmes finos de TiO<sub>2</sub> sobre substrato de silício monocristalino numa única etapa utilizando-se isopropóxido de titânio como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. Observou-se que a temperatura de crescimento dos filmes influencia a espessura e a morfologia dos mesmos. A fase formada foi anatase em ambas as temperaturas e os filmes apresentaram crescimento preferencial em (112). Os testes de voltametria cíclica indicaram que os filmes apresentam características capacitivas.*

Palavras-chave: filmes finos, TiO<sub>2</sub>, voltametria cíclica

### INTRODUÇÃO

Titânia (TiO<sub>2</sub>) é um óxido semiconductor com grande estabilidade química, não tóxico, apresenta forte atividade catalítica e alta eficiência na conversão fotoelétrica. Estas propriedades físicas e químicas únicas, o torna um excelente material para várias aplicações, como em fotocatalise, células solares, sensores de gás, e aplicações eletroquímicas<sup>(1-3)</sup>. Filmes finos de TiO<sub>2</sub> com tamanho de cristalito em escala nanométrica têm se tornado importantes no desenvolvimento tecnológico como armazenadores de energia, como em baterias e capacitores<sup>(4)</sup>. As propriedades das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> são função da estrutura cristalina, do tamanho da nanopartícula, da morfologia e dependem muito do método de síntese utilizado.

Vários métodos podem ser utilizados para a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$ , como processo PVD<sup>(5)</sup>, dip coating<sup>(6)</sup>, sol-gel<sup>(7)</sup> e CVD<sup>(8)</sup>. Dentre os métodos mais modernos de preparação de filmes finos destaca-se o processo MOCVD (sigla em inglês para deposição química de organometálicos em fase vapor). Trata-se de um processo atrativo para deposição de filmes finos dielétricos e outros revestimentos, porque necessita de temperaturas de crescimento relativamente baixas, apresenta altas velocidades de crescimento, e permite o recobrimento de substratos de forma complexas.

Neste trabalho foram crescidos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  sobre substratos de Si(100) nas temperaturas de 500 e 600°C. Os resultados preliminares referentes à caracterização desses filmes estão apresentados a seguir.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O crescimento de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  foi efetuado em um equipamento MOCVD horizontal. Isopropóxido de titânio  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  (TiP) foi utilizado como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste do TiP e como gás vetor. Foram utilizadas temperaturas de crescimento de 500 e 600 °C. O fluxo de  $\text{N}_2$  foi de 0,5 slm tanto para o gás vetor quanto para o de arraste. A pressão de crescimento foi fixada em 50 mbar dentro da câmara de reação. Foram crescidos dois filmes a 500°C (24 min e 1h) e um filme a 600°C (21 min).

Os substratos utilizados consistem de lâminas de Si (100) que foram previamente lavadas numa solução de 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em água durante 3 minutos, enxaguadas em água deionizada em abundância, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator.

Os filmes obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) num equipamento FEI Quanta 600. Foram observadas a superfície e a secção transversal das amostras. Difração de raios-X (DRX) foi utilizada para a identificação das fases formadas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X Philips X'Pert, tubo de  $\text{CuK}\alpha$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de aquisição de 10 s.

O comportamento eletroquímico foi avaliado por meios de testes de voltametria cíclica em um potenciostato SP-200 da BioLogic Science Instruments, em eletrólito de 0,1 M de  $\text{NaHPO}_4$  e pH=7. Foi utilizada uma célula eletroquímica padrão de três

eletrodos, utilizando eletrodo de Calomelano como eletrodo de referência, e platina como contra-eletrodo. O eletrólito foi desaerado com argônio durante 10 minutos. Os testes foram iniciados após a estabilização do potencial de circuito aberto. Os testes de voltametria cíclica consistiram em 11 ciclos e foram feitos com velocidades de varredura de 5, 10, 20, 50 e 100 mV/s.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig.1 estão apresentados os espectros de difração dos filmes obtidos. Nos três filmes a fase identificada foi anatase, e em todos eles foi observada orientação preferencial (112).

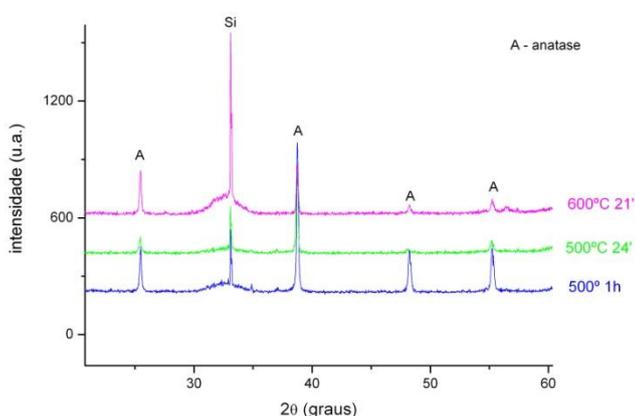


Figura 1: Espectros de difração dos filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos a 500 e 600°C.

A partir dos diagramas de difração mostrados na Fig.1 foram estimados os tamanhos de cristalitos, mostrados na Tab.1, para cada um dos filmes.

Tabela 1: Valores de tamanho médio de cristalito e espessura dos filmes

Temperatura (°C)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Espessura média do filme (nm)
500 – (1h)	49	2070
500 – (24 min)	39	762
600	53	481

Na Fig.2 estão apresentadas as micrografias do filme crescido a 500°C por 24 minutos, sob pressão de 50 mbar. Na Fig. 2a está apresentada a superfície do filme.

A Fig. 2b é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se que o filme apresenta estrutura colunar. A espessura média do filme é de 762 nm e o tamanho médio de cristalito é 39 nm, conforme mostra a Tab.1.

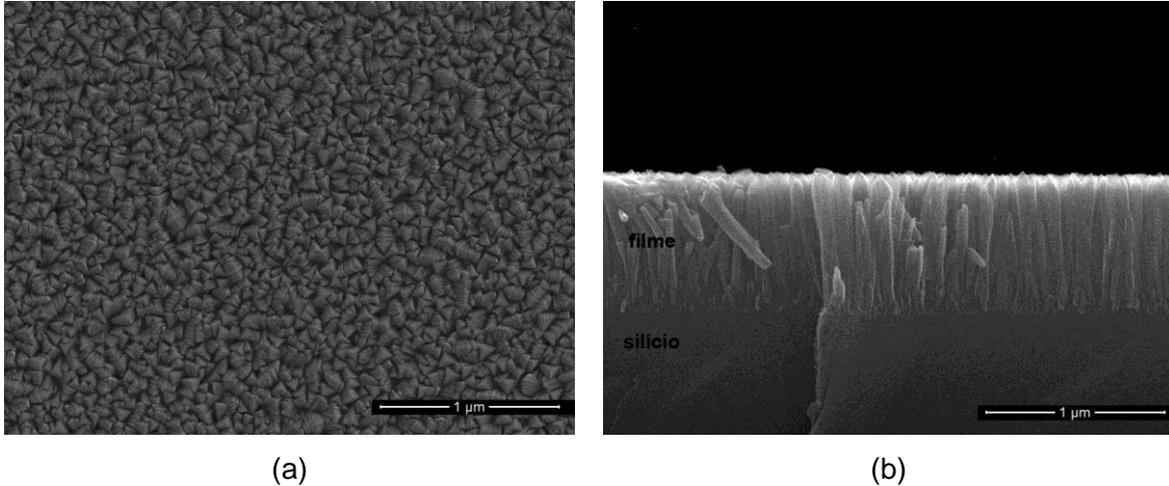


Figura 2: Filme de TiO<sub>2</sub> crescido sobre Si(100) por 24 minutos a 500°C. (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Fig.3 estão apresentadas as micrografias do filme crescido a 500°C por 1h, sob pressão de 50 mbar. Na Fig. 3a está apresentada a superfície do filme. A Fig. 3b é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se um filme de estrutura colunar. A espessura média do filme é de 2070 nm e o tamanho médio de cristalito é de 49 nm, conforme mostrado na Tab.1.

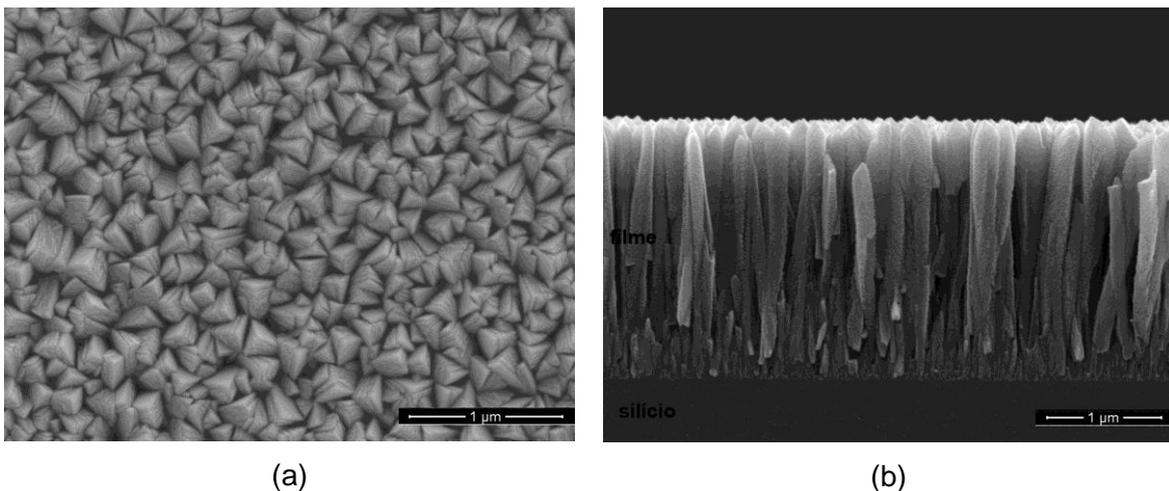


Figura 3: Filme de TiO<sub>2</sub> crescido sobre Si(100) por 1h a 500°C. (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Fig.4 estão apresentadas as micrografias do filme crescido a 600°C por 21 minutos, sob pressão de 50 mbar. Na Fig. 4a está apresentada a superfície do filme.

A Fig. 4b é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se que o filme apresenta crescimento colunar. A espessura média do filme é de 481 nm e o tamanho médio de cristalito é de 53 nm, conforme mostra a Tab.1.

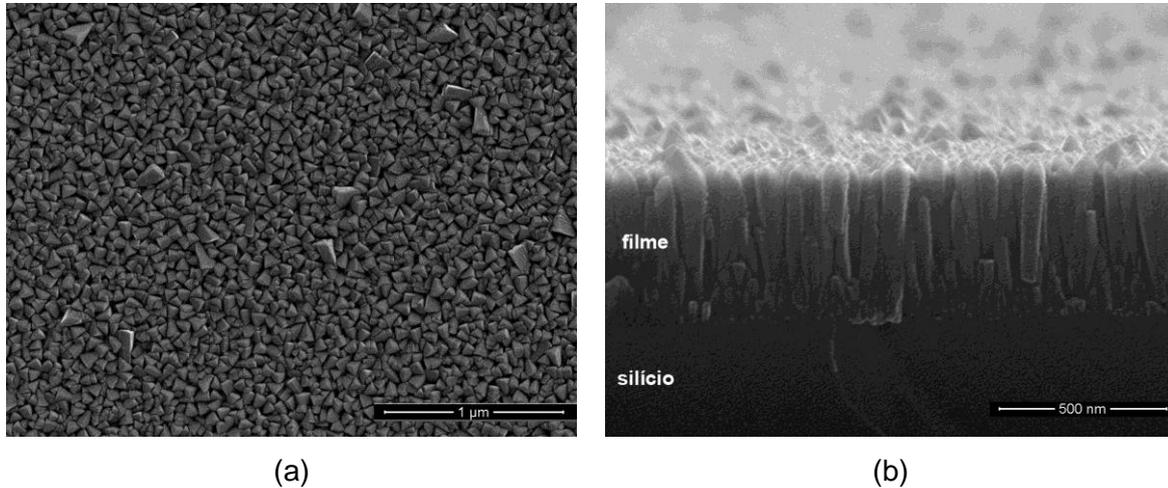


Figura 4: Filme de  $\text{TiO}_2$  crescido sobre  $\text{Si}(100)$  por 21 minutos a  $600^\circ\text{C}$ . (a) superfície; (b) secção transversal.

Nas Fig. 5 e 6 estão apresentados voltamogramas que ilustram a influência do número de ciclos sobre os valores de pico das correntes anódica e catódica. Para o filme crescido a  $500^\circ\text{C}$ , Fig.5, estão representados os ciclos 5, 8 e 11. Para o filme crescido a  $600^\circ\text{C}$ , Fig.6, estão representados os ciclos 2, 5, 8 e 11. Essas medidas mostram um pequeno decréscimo nas correntes de pico anódica e catódica com o aumento do número de ciclos, o que também foi observado por R.A. Zoppi et al.<sup>(9)</sup>.

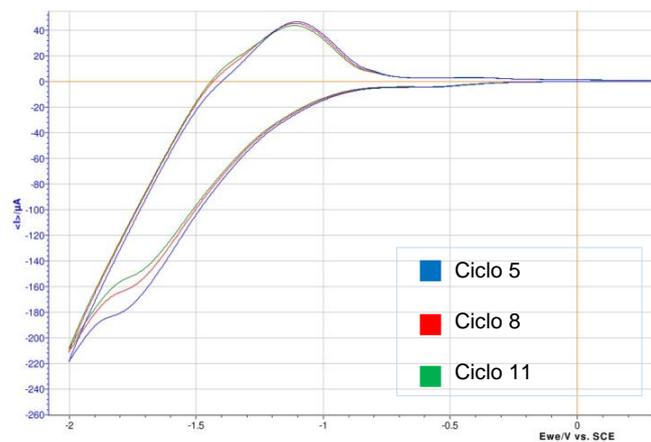


Figura 5: Voltamograma cíclico do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido a  $500^\circ\text{C}$  por 1h, velocidade de varredura 10 mV/s.

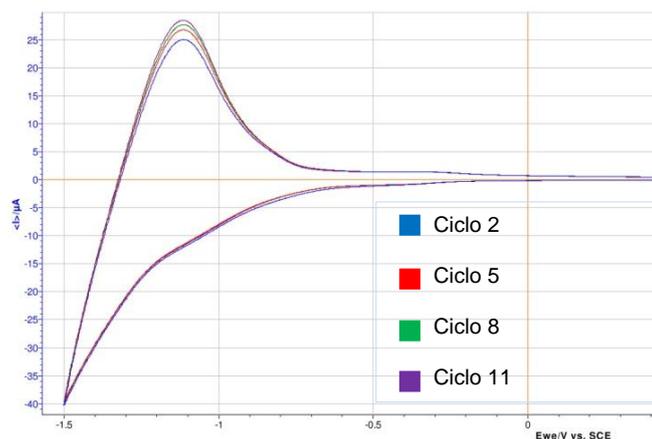


Figura 6: Voltamograma cíclico do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido a  $600^\circ\text{C}$ , velocidade de varredura  $10 \text{ mV/s}$ .

Nas Fig. 7 e 8 estão apresentados voltamogramas que ilustram o efeito da velocidade de varredura sobre a corrente e o potencial de pico. Os voltamogramas cíclicos dos filmes obtidos a  $600$  e  $500^\circ\text{C}$  estão mostrados nas Fig. 7 e 8, respectivamente. Em todos os casos observou-se um aumento da corrente de pico ( $i_p$ ) com o aumento da velocidade de varredura. Simultaneamente, foi observado o deslocamento dos potenciais de pico ( $E_p$ ), sendo que o pico anódico se desloca para potenciais menos negativos. Um grande pico positivo é observado, correspondente à descarga da carga acumulada no capacitor enquanto a corrente estava negativa. Os voltamogramas mostram claramente um pico anódico após a voltagem de retorno ser atingida. Entretanto, antes desse ponto, um pico catódico não é obtido, mesmo que o potencial de retorno seja progressivamente levado a valores mais negativos. Resultado semelhante foi relatado por Fabregat-Santiago<sup>(4)</sup>.

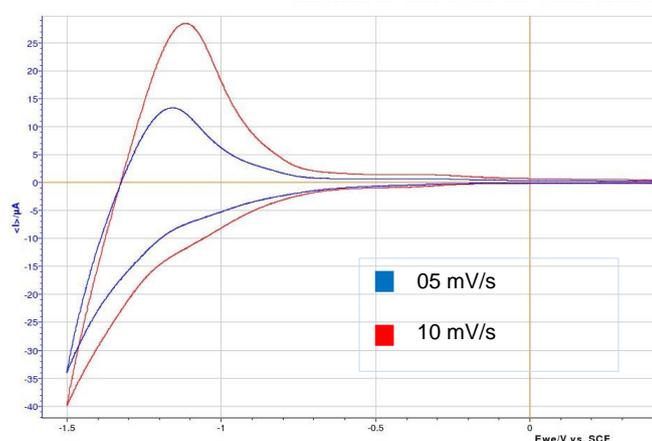


Figura 7: Voltamograma cíclico do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido a  $600^\circ\text{C}$ .

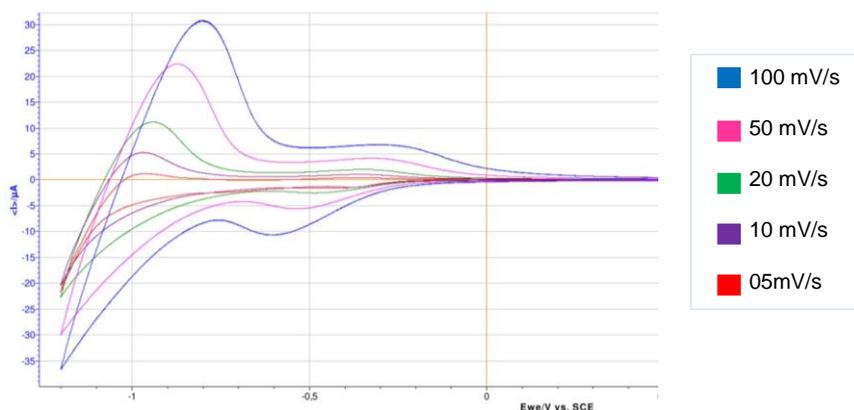


Figura 8: Voltamograma cíclico do filme de TiO<sub>2</sub> obtido a 500°C por 24 minutos.

O estudo das reações do sistema redox que ocorrem nas várias curvas apresentadas está em andamento.

## CONCLUSÕES

O crescimento de filmes finos de TiO<sub>2</sub> pode ser feito em uma única etapa, por meio da técnica MOCVD, utilizando-se como precursor isopropóxido de titânio, como fontes tanto de oxigênio quanto de titânio. Os filmes apresentaram estrutura colunar a 500 e 600°C, fase anatase, e orientação preferencial em (112). Os testes de voltametria cíclica sugerem que o filme apresenta caráter capacitivo. Observou-se que a corrente de pico aumenta com o aumento da velocidade de varredura.

## REFERÊNCIAS

1. BANG, H.G.; CHUNG, J.K.; JUNG, R. Y.; PARK, S.Y. Effect of acetic acid in TiO<sub>2</sub> paste on the performance of dye-sensitized solar cells. ***Ceramics International*, v. 36, p. 2215-2220, 2010.**
2. CHEN, X.B.; LIU, L.; YU, P.Y.; MAO, S.S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. ***Science*, v. 331, p. 746-750, 2011.**
3. TIAN, H.; MA, J.; LI, H.; LI, J. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. ***Ceramics International*, v. 35, p. 1289-1292, 2009.**

4. FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and Reactive properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes in aqueous electrolyte. ***Journal of Physics and Chemistry B*, v. 107, p. 758-768, 2003.**
5. ZYWITZKI, O.; MODES, T.; FRACH, P.; GLOSS, 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. RODRIGUEZ, P.; SIMESCU-LAZAR, F.; MEILLE, V.; BAH, T.; PALLIER, S.; FOURNEL, I. 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.**
7. 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.**
8. 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.**
9. ZOPPI, R.A.; MORTEAN, N.H.R. Dióxido de titânio sol-gel: Propriedades e comportamento eletrocromico. ***Química Nova*, v.23, n.6, p. 727-732, 2000.**

## VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF TiO<sub>2</sub> THIN FILMS DEPOSITED ON SILICON SUBSTRATES

### ABSTRACT

Nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films grown on Si substrate (100) were obtained by MOCVD at 500 and 600 °C. The results indicated that it was possible to grow TiO<sub>2</sub> thin films on monocrystalline silicon substrate in a single step using titanium isopropoxide as source of both oxygen and titanium. It was observed that the growth temperature influences the morphology and the thickness of the films. Anatase was formed at both temperatures and the films showed preferential growth of (112). The cyclic voltammetric tests indicated that the films exhibit strong capacitive character.

Keywords: thin films, TiO<sub>2</sub>, cyclic voltammetry