

Caracterización de bicapas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ depositadas por ablación láser para fotocatálisis

J. Pérez-Alvarez¹, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero

Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
México, D. F. 11801, México, Apdo. Postal 18-1027

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México 50000, México

S. M. Fernandez-Valverde, J. Jimenez-Becerril

Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
México, D.F. 11801, México, Apdo. Postal 18-1027

(Recibido: 8 de febrero de 2007; Aceptado: 19 de mayo de 2007)

Se depositaron películas delgadas de óxido de estaño y óxido de titanio sobre sustratos de vidrio usando la técnica de ablación láser. Los depósitos obtenidos fueron amorfos y con el propósito de obtener las fases cristalinas se sometieron a tratamientos térmicos. La caracterización de las películas depositadas incluyó composición (EDS y EFA), micro-estructura (espectroscopía Raman y XRD), morfología superficial (SEM), propiedades ópticas (UV-Vis) y resistividad. Los resultados de la caracterización estructural muestran que en el caso del óxido de estaño se obtiene la fase casiterita, mientras que en el caso del óxido de titanio se obtuvo la fase anatasa. En ambos casos los resultados de composición muestran que se obtienen los óxidos estequiométricos, siendo uniformes en profundidad. Las capas de óxido de estaño muestran resistividades del orden de 4.2×10^{-2} ohm-cm, y las bicapas una transparencia óptica del 65 % en el intervalo de 400 a 700 nm. Las bicapas obtenidas tienen propiedades que las hacen potencialmente útiles en fotocatálisis.

Palabras clave: Películas delgadas; Ablación láser; fotocatálisis

Tin oxide and Titanium oxide thin films were deposited on pyrex glass substrates using the laser ablation technique. The obtained deposits were amorphous and were thermally treated in order to obtain the crystalline phase. The characterization of the films included determination of the composition (EDS and EFA), of the microstructure (Raman spectroscopy and XRD), of the surface morphology (SEM), of the optical properties (UV-Vis) and the resistivity. The results of the structural characterization showed that for the tin oxide case the casiterite phase was obtained, whereas for the titanium oxide the anatase phase was obtained. In both cases, the results of the composition measurements showed that the obtained oxides are stoichiometric, and uniform along the film thickness. The tin oxide thin films have a resistivity of the order of 4.2×10^{-2} ohm-cm. The bilayer ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) has an optical transparency of 65 % in the range from 400 up to 700 nm. The obtained bilayer system has properties that make them potentially useful in photocatalysis.

Keywords: Thin films; Laser ablation; Photocatalysis

1. Introducción

El desarrollo de materiales con propiedades fotocatalíticas, ha sido un campo de investigación muy activo en los últimos años, debido a las potenciales aplicaciones de dichos materiales en el área ambiental para la descomposición fotoinducida de compuestos orgánicos o en procesos de fotoelectrólisis para producción de hidrógeno y oxígeno, por mencionar algunas [1]. Dentro de los materiales candidatos para estos propósitos, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente estudiado debido a que presenta propiedades eléctricas, ópticas y químicas singulares. El TiO_2 en forma de película delgada tiene aplicaciones como: recubrimiento antireflector y protector en elementos ópticos [2], sensor de gas y humedad [3], electrodo de compuerta en dispositivos metal-oxido-semiconductor (MOS) [4], en convertidores de energía solar [5] y en fotocatálisis [6] entre otras. El óxido de titanio existe en dos fases cristalinas principales: anatasa y rutilo, ambas con estructura tetragonal que puede describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada

octaedro y la forma de unión de las cadenas; como consecuencia, la anatasa tiene una menor densidad de masa y ancho de banda prohibida (*band gap*), lo que resulta en una mayor área superficial con mas sitios activos, presentando por lo tanto, una mayor actividad fotocatalítica.

En aplicaciones de fotocatálisis, además del material fotocatalizador se requiere de un conductor, de tal manera que un fotoelectrodo debe consistir de una bicapa (dos películas delgadas). Entre los materiales para fabricar recubrimientos conductores transparentes, el óxido de estaño (SnO_2) es un material ampliamente estudiado debido a su baja resistividad y alta transmitancia, adicionalmente a estas propiedades, es químicamente inerte, presenta alta dureza y resiste altas temperaturas, por lo que ha sido utilizado como ventana y reflector de calor en celdas solares, sensor de gas y además ha sido aplicado en pantallas electrocrómicas [7].

Varias técnicas de preparación se han utilizado para crecer películas delgadas de TiO_2 y SnO_2 , entre ellas la denominada ablación láser, la cual ha sido explorada en los últimos años como una alternativa viable para la producción de películas delgadas debido entre otras cosas a

su versatilidad y a características tales como transferencia congruente (se transfiere la estequiometría del blanco a la película delgada), depósito a partir de un plasma altamente energético, baja incorporación de impurezas, entre otras [8].

El objetivo de este trabajo es reportar la síntesis y caracterización de bicapas de TiO_2/SnO_2 , con las propiedades físicas de las capas individuales que hagan al sistema útil en aplicaciones de fotocatálisis.

2. Desarrollo experimental

2.1. Depósito de películas delgadas

Las películas delgadas se depositaron utilizando la técnica de ablación láser. Como fuente de energía se usó un láser de Nd:YAG con emisión en 1064 nm, duración de pulso de 5 ns, trabajando a una frecuencia de repetición de 10 Hz. El haz láser se enfoco sobre un blanco de TiO_2 o de SnO_2 , ambos de alta pureza (99.99 %) haciéndolo incidir a un ángulo de 45° respecto a su superficie. La presión base dentro de la cámara de trabajo fue de 1×10^{-5} Torr. Todos los depósitos se realizaron a temperatura ambiente, sobre sustratos de vidrio Corning y en algunos casos sobre silicio (100), los cuales fueron limpiados previamente al depósito siguiendo procedimientos estándar. La distancia blanco-sustrato se mantuvo constante en 5.0 cm. Para la preparación de las bicapas, se utilizó como substrato del TiO_2 una de las capas de SnO_2 previamente depositada. Los tiempos de depósito fueron: 15 min para las películas de SnO_2 y de 10 min para el TiO_2 . Posteriormente al depósito las capas obtenidas fueron tratadas térmicamente a 430 °C durante 2 horas, en aire, con el propósito de obtener la estructura cristalina deseada.

2.2. Caracterización de las películas delgadas

Las propiedades físicas de las películas depositadas fueron estudiadas de la siguiente manera: la composición se determinó utilizando una microsonda EDS acoplada a un microscopio electrónico de barrido (Philips XL30) el cual se usó para analizar la morfología de las películas obtenidas. La composición se determinó también a partir de mediciones de EFA (Elastic Forward Analysis) utilizando iones de 7Li con energías de 4.0 MeV [9]; la estructura se determinó por espectroscopía Raman utilizando un sistema micro-Raman en la configuración de retrodispersión (LabRam HR 800) y por difracción de rayos X (Siemens D-5000); las propiedades ópticas, índice de refracción y ancho de banda prohibida, se determinaron a partir de los espectros de transmitancia (espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000); el espesor se determinó a partir de los espectros de transmitancia, así como por perfilometría y en algunos casos a partir de imágenes de la sección transversal obtenidas por SEM; la resistividad se determinó utilizando el método de cuatro puntas. El estudio de la respuesta electroquímica de los materiales preparados se llevó a cabo en una celda electroquímica de vidrio Pyrex con ventana de

cuarzo, utilizando como fuente de luz UV una lámpara de Xe de 1000 W, monitoreando las curvas características I-V usando un potenciómetro/galvanómetro (EG&G 273A).

3. Resultados

3.1. Películas de SnO_2

La figura 1b muestra el patrón de difracción de una película delgada de óxido de estaño, en el que se observan picos en 26.94°, 34.29°, 38.44° y 52.49°, que corresponden respectivamente a los planos (110), (101), (200) y (211) de la fase casiterita del SnO_2 . Vale la pena señalar que en todas las muestras obtenidas se observaron patrones similares. Este resultado indica que se está obteniendo óxido de estaño con estructura cristalina después del tratamiento térmico a que fue sometida la película delgada. La figura 1 muestra también los espectros de difracción de una película delgada de óxido de titanio en que aparece la reflexión principal de la fase anatasa (figura 1a) y el espectro correspondiente a una de las bicapas de TiO_2/SnO_2 (figura 1c).

Debido a que la capa de óxido de estaño va a hacer las funciones de conductor eléctrico, es importante caracterizar sus propiedades eléctricas, en la figura 2 se presentan los resultados obtenidos con el método de las cuatro puntas, para una de las muestras depositadas, que muestran un comportamiento ohmico del material, a partir de este gráfico y utilizando un ajuste por mínimos cuadrados de los datos, se determinó la resistencia del material (1683 ohm) y conociendo el espesor (574 nm) se calculó que la resistividad de las películas delgadas es del orden de 9.0×10^{-2} ohms-cm, dato que concuerda con lo reportado en la literatura [7]. Es importante señalar que antes del tratamiento térmico las películas presentaban una resistividad alta (~ 390 ohms-cm), que diminuye como función del tiempo de recocido hasta alcanzar el valor final reportado después de 2 horas.

Los espectros de transmitancia (figura 3) muestran que las películas de SnO_2 obtenidas son transparentes (85-90%) en la región visible del espectro (400-900 nm). A partir de estos espectros se determinó el ancho de banda prohibida del material depositado utilizando el modelo de Tauc, graficando $\sqrt{\alpha E}$ vs E , extrapolando la parte lineal [10] como se muestra en la figura 4. El valor de ancho de banda prohibida obtenido de esta manera es de 3.4 eV, muy similar al reportado en la literatura. Adicionalmente, de la parte de interferencia que se observa en el espectro de transmitancia, se determinó el espesor y el índice de refracción usando el modelo de Goodman [11], los resultados obtenidos fueron de 574 nm para el espesor y 1.87 para el índice de refracción. Con el propósito de verificar el valor del espesor, determinado por el modelo de Goodman, se midió la misma muestra con un perfilómetro; obteniéndose 621 nm; en general la diferencia entre ambas técnicas, para diferentes muestras fue del 8%, lo que indica que el método óptico da resultados bastante razonables.

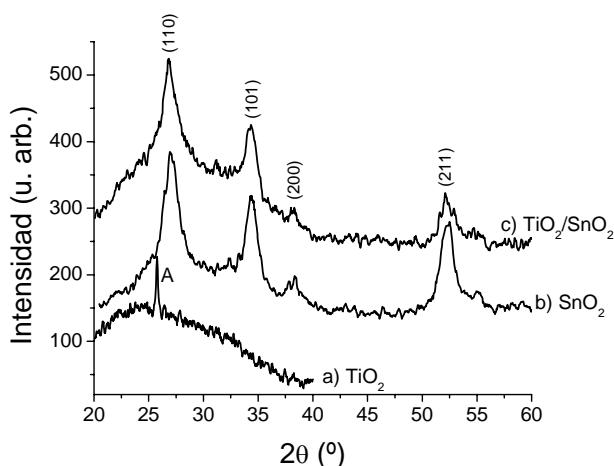


Figura 1. Espectros de difracción de: a) una película delgada de óxido de titanio en que aparece la reflexión principal de la fase anatasa; b) una película delgada de óxido de estaño donde se observan las reflexiones correspondientes a la fase casiterita; c) bicapa de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$.

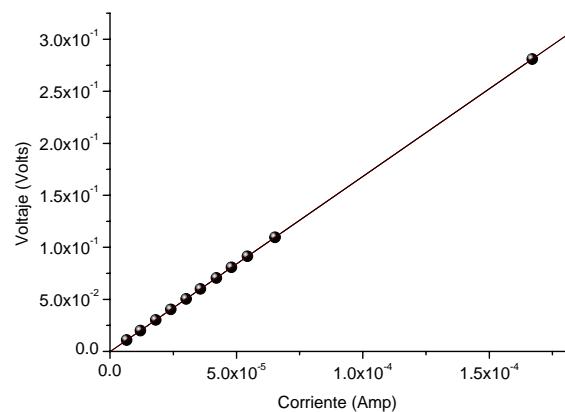


Figura 2. Mediciones de voltaje vs corriente con el método de cuatro puntas para la determinación de resistividad.

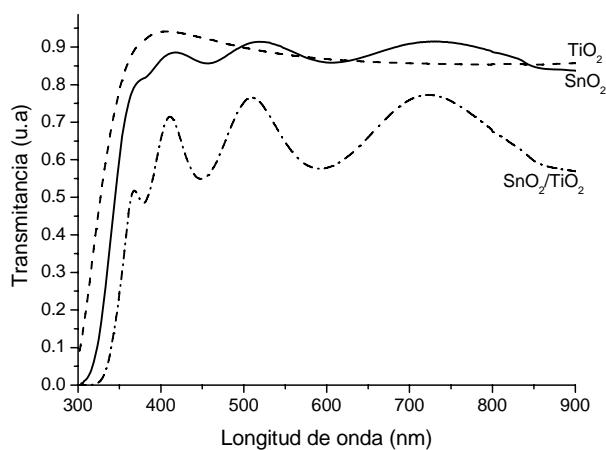


Figura 3. Espectros de transmitancia de las diferentes capas preparadas (TiO_2 y SnO_2) así como de la bicapa.

3.2. Películas de TiO_2

La composición de las películas delgadas se determinó mediante mediciones de EFA, así como por EDS. Tanto en el caso de las capas de SnO_2 como del TiO_2 , solo fueron detectados Sn y O, ó Ti y O, respectivamente. En la figura 5 se muestra un espectro de EFA de una de las películas de óxido de titanio; como se puede observar únicamente aparecen las señales asociadas al Ti y al O. Para la cuantificación se utilizó un programa de computo desarrollado en nuestro laboratorio dando como resultado para este caso TiO_2 .

La figura 6 muestra el espectro Raman de una de las películas de TiO_2 , en el cual se observa la presencia de picos en 145, 197, 396, 515 y 636 cm^{-1} , que caracterizan sin ambigüedad a la fase anatasa del TiO_2 [12]. Los resultados de difracción de rayos X (figura 1) confirman que se obtuvo solo la fase anatasa.

Los espectros de transmitancia mostrados en la figura 3 revelan que las películas de TiO_2 obtenidas tienen una transparencia similar a las de SnO_2 (85-90%) en la región visible del espectro. De manera análoga al caso anterior, se determinó el ancho de banda prohibida mediante el modelo de Tauc, el valor obtenido para estas muestras fue de 3.5 eV. Los valores de espesor e índice de refracción en éste caso fueron de 238 nm y 2.3 respectivamente.

3.3. Bicapas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

Para la obtención de las bicapas, se depositaron películas de TiO_2 sobre las películas de SnO_2 previamente depositadas, dejando una pequeña área sin recubrir para poder hacer contactos eléctricos. En la figura 3 se muestra el espectro de transmisión de una de las bicapas preparadas. Como se puede observar la combinación de las dos capas da como resultado una disminución en la transmitancia hasta valores del orden del 65%. El valor de ancho de banda prohibida de la bicapa se estima en 3.2 eV, mientras que su espesor fue de aproximadamente 795 nm. La disminución en la transmitancia podría atribuirse parcialmente a que se tiene ahora un espesor mayor que absorberá más luz.

La morfología superficial de las bicapas obtenidas revela superficies lisas con algunas partículas dispersas, producto del efecto denominado salpicado, que es característico de la ablación láser. En la figura 7 se muestra una micrografía de una de las películas donde se puede observar lo mencionado anteriormente.

Con el propósito de evaluar la posible aplicación de las bicapas obtenidas como fotoelectrodo para la generación de hidrógeno, se estudió su desempeño electroquímico en medio alcalino de KOH a una concentración del 0.05M bajo tres condiciones diferentes: en la oscuridad, con luz solar y con luz UV (utilizando una lámpara de xenón de 1000 W). En los tres casos se utilizó una celda con tres electrodos: el electrodo de trabajo (la bicapa $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), un electrodo de referencia ($\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ 0.5M) y como contraceléctrodo una malla de platino.

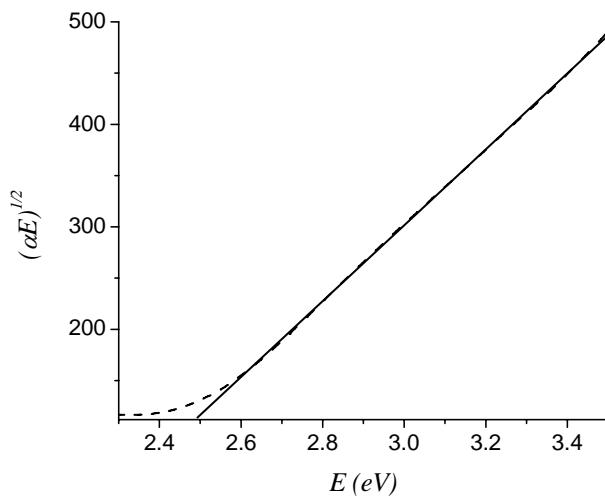


Figura 4. Grafico de $\sqrt{\alpha E}$ vs E , para determinar la brecha óptica de Tauc.

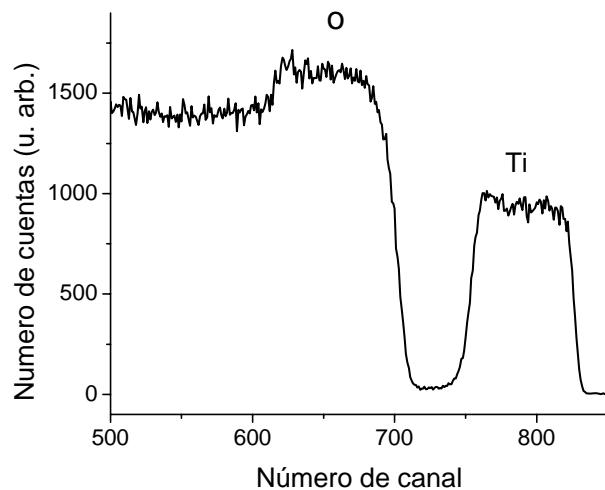


Figura 5. Espectro de EFA de una de las películas de TiO_2 .

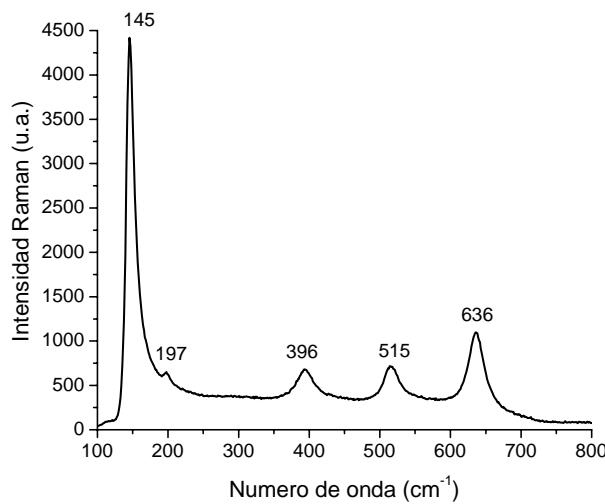


Figura 6. Espectro Raman de una de las películas de TiO_2 característico de la fase anatasa.

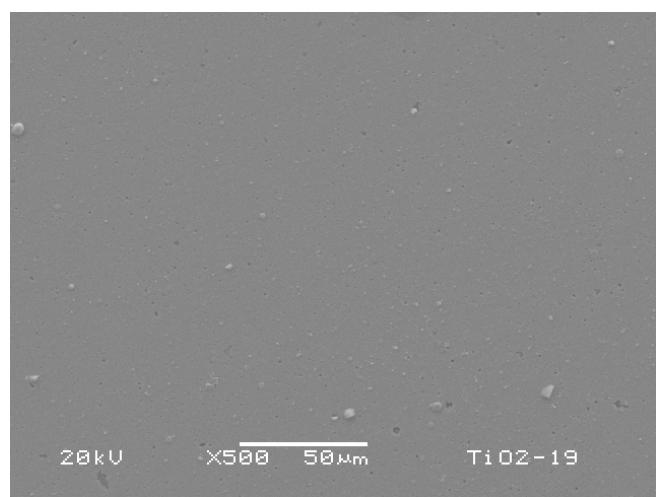


Figura 7. Micrografía de una de las películas depositadas que muestra la morfología superficial obtenida.

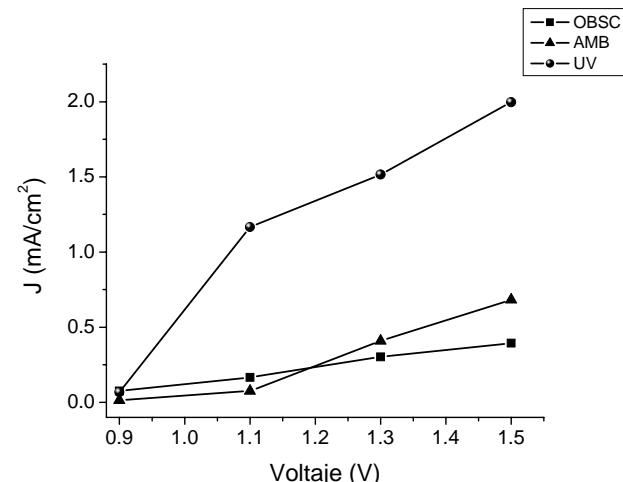


Figura 8. Desempeño electroquímico de una de las bicapas bajo diferentes condiciones de iluminación.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8, donde se observa la respuesta de la bicapa en las tres condiciones mencionadas, se puede observar una mejor respuesta cuando se usa luz UV, obteniéndose densidades de corriente de aproximadamente 2 mA/cm^2 para el máximo voltaje aplicado de 1.5 V , esto es, aproximadamente 3 veces la densidad de corriente obtenida respecto al caso de luz solar.

4. Conclusiones

Se prepararon bicapas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ utilizando la técnica de ablación láser, con propiedades físicas de composición, estructura y ópticas, que las hacen potencialmente útiles para su utilización como fotoelectrodo en fotocatálisis de acuerdo a los resultados de desempeño electroquímico realizados.

Referencias

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- [2] A. Yeung, K. W. Lam, *Thin Solid Films*, **109**, 169 (1993).
- [3] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvelsa, *Sens. Actuators, B* **16**, 245 (1996).
- [4] W. D. Brown, W.W. Grannemann, *Solid State Electron.*, **21**, 837 (1978).
- [5] M. A. Butter, S. Ginley, *J. Mater. Sci.*, **15**, 19 (1980).
- [6] J. Augustinsky, *Aspects of Photo-electrochemical and Surface Behavior of Titanium Oxide*, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [7] K S Shamala, L C S Murthy and K Narasimha Rao, *Bull. Mater. Sci.*, **27**, 295 (2004).
- [8] J. Cheung, A. Sankur, *Solid State and Mater. Sci.*, **15**, 1 (1988).
- [9] Romero S, Fernández M, Murillo G, and Berdejo H M, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **194**, 164 (2002).
- [10] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, **15**, 627 (1966).
- [11] A.M. Goodman, *Appl. Opt.*, **17**, 2779 (1978).
- [12] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. A Camacho-López., M. Fernández- Guasti, J. Jiménez-Jarquín, A. Sánchez-Pineda, *Applied Surface Science*, **137**, 38 (1999).