

TEMPERATURE EFFECTS ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND WETTABILITY OF TiO_x FILMS DEPOSITED BY TRIODE MAGNETRON SPUTTERING ON GLASS

Thais Macedo Vieira¹, Julio César Sagás¹, Rodrigo Sávio Pessoa²

¹Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Departamento de Física, Campus Universitário – Joinville - SC

²Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP

Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento – São José dos Campos - SP

thais_macedov@hotmail.com, julio.sagas@udesc.br, rspessoa@univap.br

Abstract. *TiO_x films were deposited onto glass to study the influence of deposition temperature on film properties. It is noticed that the rise of temperature causes the target poisoning at lower O₂ flow. The increase of temperature also changes the crystalline structure from TiO₂ to Ti₂O₃. The films are all hydrophilic.*

Palavras-chave: dióxido de titânio; triodo magnetron sputtering; temperatura.

1. INTRODUÇÃO

Filmes de TiO₂ possuem ampla aplicabilidade, incluindo a produção de células solares e como óxido transparente condutor. O seu emprego depende das suas propriedades, que por sua vez dependem das condições de deposição. O TiO₂ possui três principais fases: anatase, rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as formas mais utilizadas para fins industriais. Além disto, os subóxidos de titânio, como o Ti₂O₃, também possuem aplicações práticas [1].

A deposição de filmes finos é uma ferramenta usada para a modificação das propriedades superficiais de um corpo. Dentre as técnicas de deposição de filmes destaca-se a pulverização catódica (*magnetron sputtering*) [2, 3]. Neste sistema, a inserção de gás reativo permite a realização de deposição reativa, ou seja, a formação de filmes compostos a partir de um alvo metálico. Durante o acréscimo de gás reativo (por exemplo, O₂) a pressão permanece constante, pois todo oxigênio inserido reage

com o metal depositado (Ti, por exemplo). Até que quando não há mais superfície livre para o aumento no consumo de O₂, o alvo se torna "envenenado", o que é detectado pelo súbito aumento de pressão, causado pelo excesso de O₂ que não tem onde reagir.

O aumento da temperatura do substrato durante a deposição leva a uma maior mobilidade superficial dos átomos depositados, o que afeta a estrutura cristalina do filme [4]. O objetivo deste trabalho é verificar se a mudança na temperatura pode alterar o óxido formado durante a deposição.

2. MÉTODO

O sistema de deposição adotado foi o *Triodo Magnetron Sputtering* (TMS) do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do CCT-UDESC. O alvo utilizado é de titânio com pureza de 99,9%.

Foram depositados filmes de TiO_x sobre substrato de vidro em pressão de 3,0 mTorr (0,4 Pa) e distância tela-alvo de 2,0 cm. A temperatura de deposição foi então variada (sem aquecimento externo, 100°C, 200°C, 300°C e 400°C). O tempo de deposição foi de 30 minutos. As amostras foram previamente limpas com acetona e secas com algodão e secador. As deposições foram feitas com as amostras polarizadas a -200 V e a uma frequência de 5 kHz, *duty cycle* de 2% (tempo desligado = 4,0 μs). As descargas foram feitas com argônio (pressão parcial de 0,4 Pa) e oxigênio (pressão parcial próxima

de zero) como gases de trabalho e potência mantida constante em 470 W.

As espessuras dos filmes foram medidas utilizando um perfilômetro da Bruker modelo DektakXT. A ponta do equipamento possui raio de 12,5 μm e a força aplicada de 3 mg (miligrama força).

A medida de ângulo de contato foi realizada através de um goniômetro Ramé-Hart, modelo 590 da serie F4. O volume usado da gota foi de 0,83 μL . As medidas foram feitas antes e após exposição à radiação UV. A lâmpada utilizada para a exposição é de mercúrio com $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ e potência de 4 W. A exposição prolongou-se por 24 horas antes das medidas.

Os padrões de difração de raios-X com ângulo rasante (GIXRD) foram obtidos em temperatura ambiente com o uso de alvo de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, 1,5418Å), 2θ variando de 10° a 80° com velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{s}$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. O ângulo de incidência utilizado durante o processo foi de $0,29^\circ$.

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada no modo contato para obter imagens da superfície do filme. A partir da imagem obtida, o software (*Nanosurf*) permite calcular a rugosidade da amostra.

3. RESULTADOS

3.1 Curvas Pressão x Vazão

Foram obtidas curvas da pressão em função da vazão de O_2 (Fig. 1) antes da deposição, com o fim de descrever o comportamento do envenenamento do alvo (reação do alvo com o gás reativo) para controle da deposição nas diferentes temperaturas. É evidente que com o aumento da temperatura, menor é a quantidade de oxigênio necessária para que o alvo envenene.

O ponto escolhido para deposição é próximo ao ponto imediatamente antes de subir a pressão (pressão parcial de O_2 quase nula). Deste modo, é possível obter uma alta

taxa de deposição e um filme próximo da estequiometria [3].

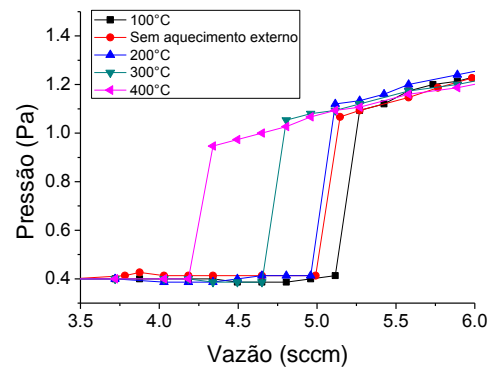


Figura 1: Curva da pressão por vazão (acréscimo de O_2).

O envenenamento do alvo é caracterizado pela transição do modo metálico para o modo óxido, ou seja, há um pico na tensão (Fig. 2). Após a oxidação da superfície do alvo, a tensão cai e torna-se praticamente constante, no caso da corrente esse comportamento é o inverso.

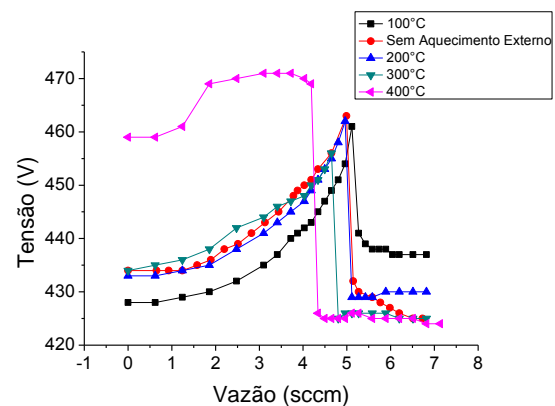


Figura 2: Curva tensão por vazão.

Observa-se pelo gráfico (Fig. 2) que existe uma anomalia referente ao comportamento descrito pela deposição feita a 400°C . Essa distorção ocorre devido a necessidade da fonte de manter a potência em 470 W, para isto ela restringe a tensão.

3.2 Espessura dos Filmes

A Figura 3 apresenta a espessura dos filmes em função da temperatura.

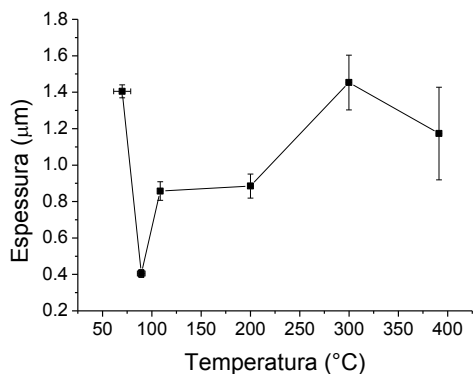


Figura 3: Espessura dos filmes em função da temperatura de deposição.

A grande variação observada na espessura deve-se à instabilidade nas condições próximas ao ponto crítico (envenenamento do alvo).

3.3 Ângulo de Contato

A Figura 5 apresenta a medida de ângulo de contato antes e após a exposição à lâmpada UV.

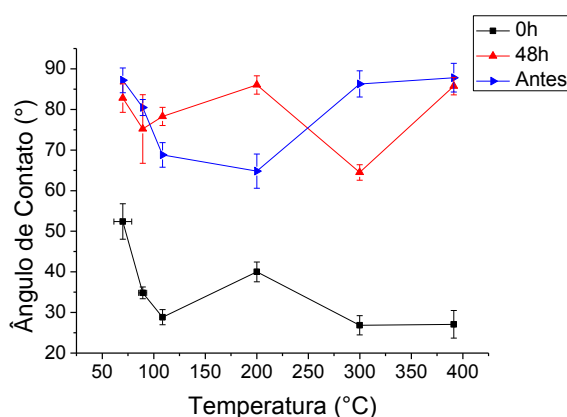


Figura 5: Ângulo de contato sem exposição à lâmpada UV (Antes), imediatamente após a exposição (0h) e decorrido dois dias da exposição (48h)

O ângulo obtido antes da exposição são próximos de 90°, apesar de serem todos hidrofílicos (abaixo de 90°). Depois de 48 horas o ângulo de contato retornou aos valores de antes da exposição. O desvio padrão observado deve-se as irregularidades das amostras, como o surgimento de manchas e a baixa aderência do filme ao substrato. As manchas podem ser decorrentes do processo de limpeza dos

substratos. A energia de superfície (Fig. 7) foi obtida através do método de dois líquidos [5], usando água deionizada (polar) e diodometano (apolar).

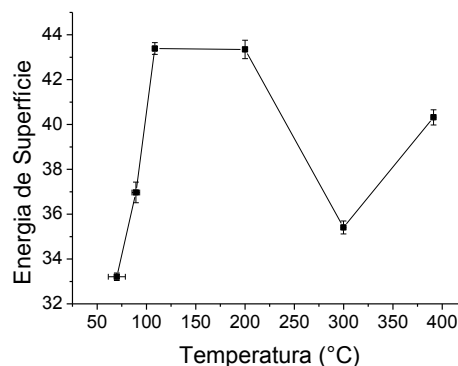


Figura 7: Energia de superfície

As medidas de energia de superfície foram feitas pelo método geométrico.

3.4 Difração de raios-X

A Figura 8 apresenta os espectros de GIXRD que mostram as fases cristalinas: Ti₂O₃ (012), A (011), R (110), Ti₂O₃ (104), A (112), R (111), Ti₂O₃ (202), Ti₂O₃ (024), Ti₂O₃ (116) e Ti₂O₃ (211). Sendo A correspondente à anatase e R à rutilo.

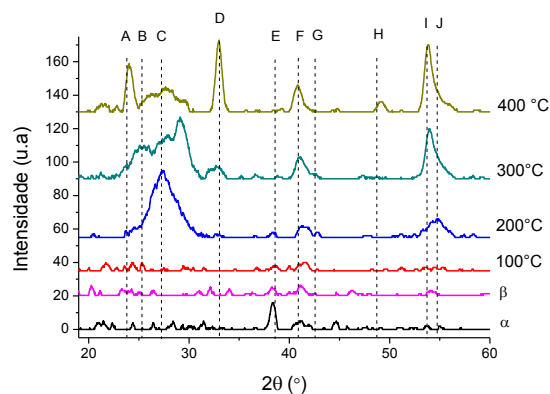


Figura 8: DRX para as amostras depositadas sendo A = Ti₂O₃ (012), B = A (011), C = R (110), D = Ti₂O₃ (104), E = A (112), F = R (111), G = Ti₂O₃ (202), H = Ti₂O₃ (024), I = Ti₂O₃ (116), J = Ti₂O₃ (211), α = sem aquecimento externo (70°C) e β = sem aquecimento externo (89°C).

Com o aumento da temperatura, os picos se tornam mais definidos, indicando

um aumento na cristalinidade. O aumento dos picos é reforçado pelo aumento na espessura. Nota-se também uma diminuição de intensidade dos picos associados à rutile e anatase quando a temperatura aumenta. O pico A(112) desaparece com o aumento da temperatura e os picos R (110) e A (011) diminuem de 300 °C para 400 °C.

Concomitante ao aumento da temperatura há um aumento de intensidade dos picos relacionados à Ti_2O_3 (D, I e J), além do surgimento (em 400 °C) do plano (024) do Ti_2O_3 .

3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O gráfico abaixo (Fig. 9) apresenta a rugosidade calculada por AFM.

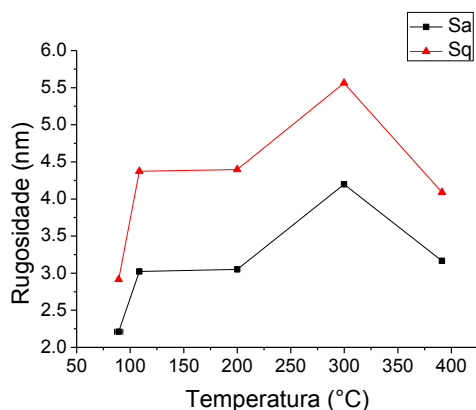


Figura 9: Rugosidade média (S_a) e rugosidade quadrática média (S_q) das amostras por temperatura.

A rugosidade varia pouco, estando em torno de 3,0 nm (S_a , rugosidade média) e 4,0 nm (S_q , rugosidade quadrática média). Não foi notado um aumento significativo dos grãos das amostras.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O aumento da temperatura facilita o envenenamento. Todos os filmes apresentaram uma significativa queda no ângulo de contato após à exposição ao ultravioleta, comportamento típico destes filmes. As medidas de ângulo de contato e

rugosidade mostram que a temperatura pouco influenciou nas características morfológicas. No entanto, a difração de raios-X mostra uma significativa alteração da estrutura cristalina. O aumento da temperatura leva à formação do subóxido Ti_2O_3 em detrimento do TiO_2 . Uma possível explicação é o aumento da dessorção de oxigênio da superfície com o aumento da temperatura, mas uma investigação mais detalhada ainda é necessária.

REFERÊNCIAS

- [1]DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, v. p.53-229, oct. 2002
- [2]FONTANA, Luís César. Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering. 121 f. Tese (Doutorado) - Engenharia Mecânica, UFSC, 1997.
- [3]BERG, S.; NYBERG. T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, v. 276, p. 215-230, 2005.
- [4]BUKAUSKAS, V. et al. Effect of substrate temperature on the arrangement of ultra-thin TiO_2 films grown by a dc-magnetron sputtering deposition. **Thin Solid Films**, v. 585, p.5-12, 2015.
- [5]OWENS, D. K.; WENDT, R. C.. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 13, n. 8, p.1741-1747, 1969