

Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂

Martínez A.I., Acosta D.

*Depto. Materia Condensada, Instituto de Física UNAM
Ciudad Universitaria, México D.F.

López A.*

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería
Lima Perú.

En este trabajo se prepararon películas delgadas de TiO₂ por la técnica de rocío pirolítico a partir de acetilacetato de óxido de titanio (AAOT) en etanol. Dependiendo de la temperatura de depósito, se obtuvieron películas de TiO₂ amorfas o policristalinas en fase anatasa. Además, se insertaron en la red del TiO₂ iones Sn⁴⁺, partiendo de una solución de AAOT con distintas cantidades de SnCl₄, el depósito se realizó a 450 °C. Se reporta el efecto de la cantidad de iones de estaño en la solución de partida, sobre las propiedades físicas de los recubrimientos resultantes. Se encontró que se forman películas policristalinas de TiO₂:Sn en fase anatasa a bajas concentraciones de Sn en la solución. En cambio, a altas concentraciones de Sn, se obtienen películas amorfas. Mediante estudios de microscopía electrónica de barrido, se observa que las películas de TiO₂:Sn presentan mayor área superficial que las de TiO₂. A partir de los espectros de transmitancia, se calcularon las energías brecha óptica, encontrándose valores de 3.26 para TiO₂ en fase anatasa y de 3.25 a 3.14 eV para las películas policristalinas de TiO₂:Sn.

TiO₂ and tin doped TiO₂ thin films were successfully prepared on glass substrates by spray pyrolysis method. The TiO₂ films are amorphous at deposition temperatures up to 350 °C. Starting at about 400 °C, the films are polycrystalline (anatase phase). Tin doped TiO₂ thin films were prepared at 450 °C with an aerosol stream containing an alcoholic solution of TiO[C₅H₇O₂]₂ and SnCl₄. The relative volume of tin solution was varied in order to obtain different $x_{Sn} = [Sn^{4+}]/([Sn^{4+}]+[Ti^{4+}])$ levels. These films are polycrystalline in anatase phase at x_{Sn} in starting solution up to 0.2. The prepared films have good homogeneity with some porosity, which is suitable for the photocatalytic applications.

Keywords: Dióxido de titanio; Películas delgadas; Rocío pirolítico; Semiconductores compuestos

1. Introducción

El TiO₂ en forma de películas delgadas tienen diversas aplicaciones. Es útil en: fotocatalisis [1], sensores de gas [2], capacitores [3], dispositivos electrocrómicos [4], celdas solares [5], protección de materiales [6]. Por su excelente biocompatibilidad y hemocompatibilidad, es útil en el campo médico-biológico [7].

El TiO₂ cristaliza en tres formas, brookita, anatasa y rutilo; este último es el más denso (4.22-4.26 g/cm³) y es una fase estable a alta temperatura. Las fases tetragonales (anatasa y rutilo) se han encontrado en las películas delgadas depositadas por espurreo, rocío pirolítico y sol-gel. La fase ortorrómbica (brookita) se forma bajo condiciones hidrotérmicas específicas y/o en presencia de pequeñas cantidades de sodio por el método de sol-gel [8].

Aunque la anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, su formación es cinéticamente favorecida a temperaturas menores de 600 °C. Esta fase ofrece una alta área de superficie y una gran densidad superficial de sitios activos para la adsorción. Además, se ha encontrado que esta es la fase más activa para fotocatalisis [1].

Es posible disminuir la cantidad de desechos químicos en agua y aire por medio de fotocatalisis. Los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio son de mayor interés para propósitos ambientales que otros semiconductores [1,9]. Sin embargo, es necesario mejorar su fotoactividad. Se han desarrollado diversos métodos para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO₂, tales

como: doparlo con metales nobles, aumentar el área superficial o preparar semiconductores compuestos [10].

Se ha reportado que mediante semiconductores compuestos es posible aumentar la fotoactividad. Do y colaboradores [11] encontraron que la adición de WO₃ al TiO₂ aumenta la actividad fotocatalítica. Zheng y colaboradores [12] mediante la implantación de iones de estaño a una película de TiO₂, lograron aumentar la actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B.

En este trabajo se prepararon películas delgadas de TiO₂ a distintas temperaturas de sustrato. Con el propósito de incrementar la actividad fotocatalítica, se prepararon películas delgadas de TiO₂:Sn, partiendo de soluciones con distintas cantidades de Sn. Se realizó un análisis de las propiedades ópticas, la estructura y la morfología de la superficie de las películas preparadas.

2. Desarrollo experimental

2.1. Proceso de rocío pirolítico y caracterización

Las soluciones se rociaron sobre sustratos de vidrio sodocálcico calentados a través de una placa de aluminio, la temperatura se midió con un termopar. Se utilizó una cabeza rociadora de vidrio fabricada en nuestro laboratorio y aire comprimido como gas acarreador a una presión P_G controlada por un regulador de presión. Para evitar el enfriamiento del sustrato durante el proceso, se ideó un rociado de t_R segundos, seguido de una interrupción del

mismo por t_f segundos para que se mantenga constante la temperatura del sustrato (T_s) durante el depósito. Todo el sistema se encuentra dentro de una cámara cerrada equipada con un sistema de extracción, cuyo fin es remover los vapores producidos por la reacción pirolítica y obtener un rocío estable.

La estructura cristalina de las películas se caracterizó por medio de un difractor de rayos X Bruker AXS D8 Advance, con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15405$ nm. La morfología de la superficie fue observada por medio de un microscopio electrónico de barrido Jeol 5900LV, sin ningún tratamiento previo de la muestra. El espesor de las películas se determinó en un perfilómetro α -Step 100. La transmitancia de las películas se obtuvo en un espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453.

2.2. Aproximación para la obtención de la brecha óptica

En la región del espectro visible el coeficiente de absorción a está influenciado por la reflexión de la luz en la superficie (si se tiene un material transparente la dispersión de la luz es mayor que la absorción), entonces la transmitancia T se puede calcular por la relación aproximada [13]:

$$T = [(1-R)^2 e^{-a(l)t}] / [1-R^2 e^{-2a(l)t}] \tag{1}$$

donde R es la reflectancia, t es el espesor de la película y l es la longitud de onda. Sin embargo, a longitudes de onda menores, cercanas a la energía de la brecha óptica, las pérdidas por dispersión están dominadas por la absorción fundamental, obteniéndose la siguiente relación [13]:

$$a(l) = t^{-1} \ln(1/T) \tag{2}$$

El coeficiente de absorción por encima del umbral de absorción fundamental sigue una dependencia $a = (E - E_g)^m$, el exponente $m = 1/2$ es característico de una transición directa; para la transición indirecta ($m = 2$). Para energías $h\nu > E_g$, el material absorbe los fotones, en cambio para $h\nu < E_g$, los fotones no son absorbidos y $a = 0$. De acuerdo a resultados teóricos y experimentales, el TiO_2 presenta una transición óptica predominantemente indirecta [13]. El vidrio utilizado como sustrato presenta absorción a longitudes de onda corta (~ 280 nm), por lo tanto no afecta la absorción de las películas preparadas (~ 325 nm).

2.3. Depósito de TiO_2

Se preparó una solución 0.4 M de acetilacetato de óxido de titanio (IV) $\text{TiO}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]_2$ (AAOT) en una disolución de HCl : etanol anhidro con una proporción en volumen de 5:100 -sin la adición de HCl el AAOT es insoluble en etanol-. Se tomaron 10 mL de esta solución y

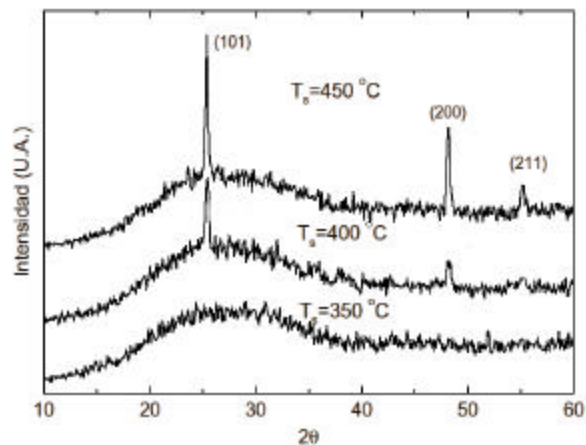


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X de las películas de TiO_2 preparadas a distintas T_s .

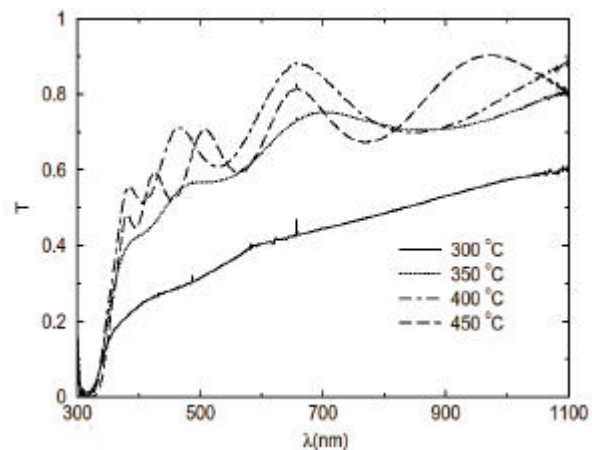


Figura 2. Espectros de transmitancia óptica de las películas de TiO_2 preparadas a distintas T_s .

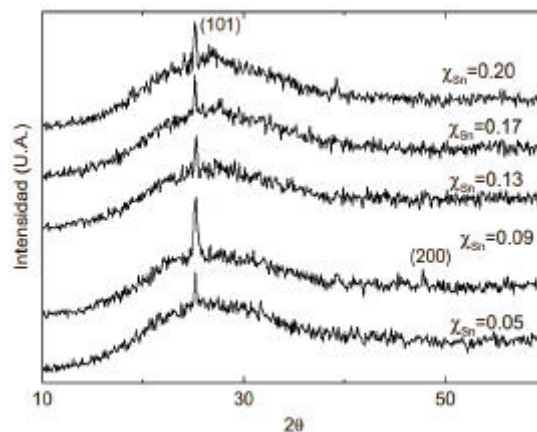


Figura 3. Espectros de difracción de rayos X de las películas de TiO_2 :Sn con distintas concentraciones de Sn.

Tabla 1. Soluciones utilizadas para el depósito de TiO₂:Sn

	L1	L2	L3	L4	H1	H2	H3	H4	H5
mL de SA	5	5	5	5	8	6	4	2	0
mL de SB	-	-	-	-	2	4	6	8	10
mL de SC	1	2	3	4	-	-	-	-	-
x_{Sn}	0.05	0.09	0.13	0.17	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

se diluyeron a 25 mL con etanol anhidro, para posteriormente ser rociados sobre sustratos de vidrio de 7.5 cm², a distintas $T_s = 300, 350, 400$ y 450 °C, con una $P_G = 20$ psi, un flujo de solución de 1.7 mL/s, $t_R = 1$ s y un $t_I = 15-20$ s.

2.4. Depósito de TiO₂:Sn

La solución 0.4 M de AAOT (SA) y otra 0.4 M de SnCl₄ en etanol anhidro (SB), se mezclaron en las proporciones dadas en la tabla 1. Para obtener películas de TiO₂ con pequeñas cantidades de estaño (TiO₂:Sn), se utilizó SA mezclada con una solución 0.1 M de SnCl₄ (SC) en las proporciones dadas en la tabla 1.

La cantidad de estaño en la solución se calcula como:

$$x_{Sn} = [\text{Sn}^{4+}] / ([\text{Sn}^{4+}] + [\text{Ti}^{4+}])$$

Para depositar las soluciones de la tabla 1, estas se diluyeron a 25 mL con etanol anhidro y posteriormente se rociaron sobre sustratos de vidrio de 7.5 cm², a una $T_s = 450$ °C, una $P_G = 20$ psi, un flujo de solución de 1.7 mL/s, un $t_R = 1$ s y un $t_I = 20-30$ s.

3. Resultados

3.1. Películas de TiO₂

El flujo de la solución y la temperatura del sustrato son los parámetros más críticos para que un recubrimiento presente una buena adherencia y buena uniformidad. Por ejemplo, a flujos mayores que 1.5 mL/s, el sustrato se enfría demasiado, y por lo tanto requiere un tiempo de rociado (t_R) menor que cuando se emplean flujos bajos. Otro de los parámetros importantes es el tiempo de interrupción del rociado (t_I), que es el tiempo que tarda en recuperarse la T_s a una T deseada. Por ejemplo, si t_I es bajo, la temperatura de la superficie del sustrato no es la misma que la temperatura que marca el indicador, debido a que el vidrio es un mal conductor térmico, y por lo tanto el depósito no se lleva a cabo a la temperatura indicada. Por

Tabla 2. Dependencia de E_g con respecto a la temperatura del sustrato para películas de TiO₂.

T_s (°C)	t (nm)	E_g (eV)
300	-	-
350	450	3.20
400	520	3.25
450	530	3.26

lo contrario si t_I es muy largo, entonces la película adquiere otras características morfológicas o estructurales que pueden ser indeseables para los usos a los que este destinado el recubrimiento.

Las películas de TiO₂ se depositaron a una T_s entre 300 y 450 °C, en los depósitos realizados a $T \leq 350$ °C se obtienen películas amorfas. Los recubrimientos preparados a $T \geq 400$ °C fueron policristalinos en fase anatasa, con los picos de difracción asociados a los planos (101), (200) y (211), ver figura 1.

Los espectros de transmitancia UV-visible (figura 2) indican que las películas son transparentes en el intervalo de 450 a 1100 nm. A partir de la ecuación (2), se obtiene el coeficiente de absorción (α), asumiendo una transición óptica indirecta, se obtiene E_g .

En la tabla 2 se observa que las películas crecen más rápido a mayor T_s . A bajas T_s la brecha óptica es menor. Se encontró que a $T_s = 400$ y 450 °C las diferencias entre el espesor y E_g son mínimas. Los valores de E_g encontrados son muy cercanos a los encontrados para películas delgadas de anatasa sintetizadas por espureo (3.20 eV) [13,15].

A partir de AAOT es posible obtener películas delgadas de TiO₂ amorfas o policristalinas en fase anatasa. Las películas policristalinas se obtuvieron a temperaturas relativamente bajas, comparadas con las T_s utilizadas por Abou-Helal, et. al. [18] usando como material de partida isobutóxido de titanio (IV), ellos obtienen películas parcialmente cristalizadas a una temperatura de 550 °C. En cambio, en este trabajo partiendo de AAOT, se obtienen películas policristalinas a T_s bajas (400 °C).

3.2. Películas de TiO₂:Sn

Al utilizarse las soluciones con $x_{Sn} = 0.05, 0.09, 0.13, 0.17$, se obtuvieron películas parcialmente cristalizadas en fase anatasa orientadas a lo largo del plano (101), solo a $x_{Sn} = 0.09$ se presentó un pico que corresponde al plano (200) de anatasa. Se determinaron las distancias interplanares d_{101} , para observar que tanto se modifica este parámetro al variar el contenido de estaño en la red de anatasa. Tomando en cuenta que $d_{101} = 3.52$ Å, para un monocristal de anatasa [15]. La película de TiO₂ preparada a $T_s = 450$ °C, presenta una $d_{101} = 3.504$ Å. Al agregar iones Sn(IV) a la película, d_{101} aumenta, debido a que los iones Sn(IV) son más grandes que los iones Ti(IV). Cabe mencionar que cuando x_{Sn} está entre 0.05 y 0.13, la distancia interplanar d_{101} es más cercana a la reportada para un monocristal de anatasa. Se encontró que esta distancia se incrementa a 3.531 Å cuando x_{Sn} es mayor que 0.14.

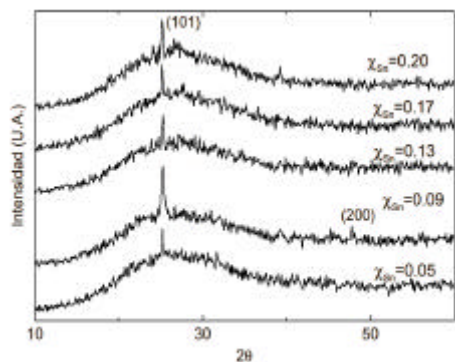


Figura 3. Espectros de difracción de rayos X de las películas de TiO₂:Sn con distintas concentraciones de Sn.

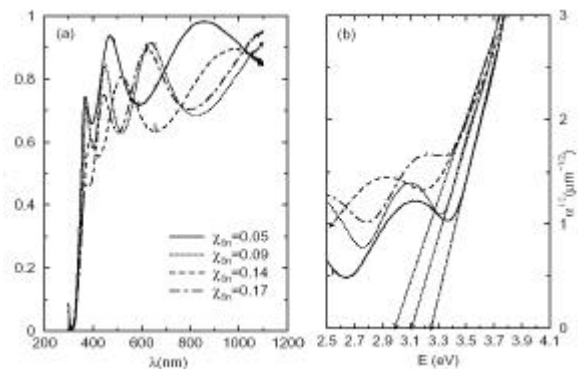


Figura 4. (a) Espectros de transmitancia, (b) $a^{1/2} = f(E)$ para obtener la energía de brecha óptica, para las películas de TiO₂:Sn con distintas concentraciones de Sn.

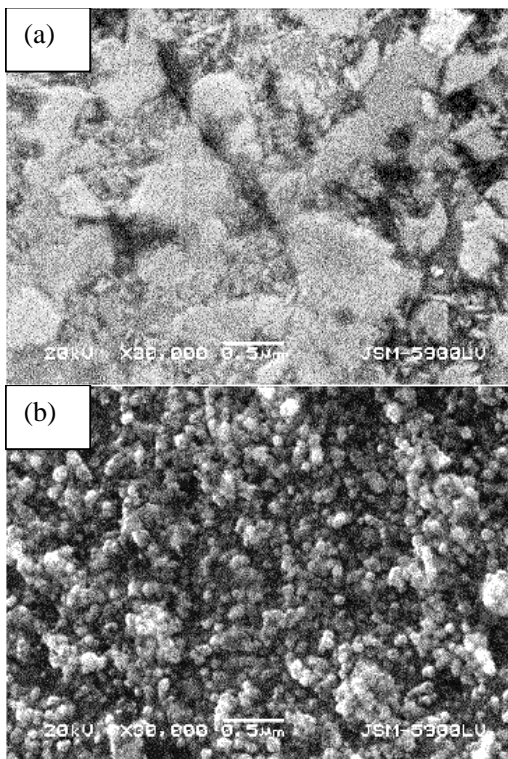


Figura 5. Micrograffías de la superficie de: (a) Película delgada de TiO₂ preparada a una T_s = 450 °C. (b) Película delgada de TiO₂:Sn partiendo de una solución con x_{Sn}=0.2 preparada a una T_s = 450 °C.

A partir de los patrones de DRX, se encontró que las películas preparadas con $x_{Sn} = 0.4$ y 0.6 son amorfas; debido a la fuerte distorsión de las redes cristalinas de la anatasa (TiO₂) y la de tipo rutilo del SnO₂. A $x_{Sn} = 0.8$ se forman películas parcialmente cristalizadas en la fase tipo rutilo del SnO₂ con picos de difracción en las direcciones [110], [200] y [211]. A $x_{Sn} = 1$, se encuentran los picos de difracción asociados a la estructura tipo rutilo del SnO₂ parecida a la obtenida en [17] a partir de SnCl₄ a 500 °C (espectros no mostrados).

Los espectros de transmitancia UV-visible, figura 4(a), indican que las películas son transparentes en el intervalo de 450 a 1100 nm. Se obtiene a partiendo de la ecuación (2), si se grafica $a^{1/2}$ en función de la energía de la luz incidente, se obtiene la brecha óptica (E_g) cuando $a = 0$, ver figura 4 (b).

A partir de MEB se encontró que la película de TiO₂ presenta discontinuidades con granos poco definidos. En cambio, cuando se le aumenta el contenido de Sn $x_{Sn} = 0.2$, la superficie presenta una estructura porosa con agregados de alrededor de 100 nm, ver figura 5.

4. Conclusiones

A partir de AAOT es posible sintetizar películas policristalinas en fase anatasa a relativamente bajas temperaturas. La inserción de iones Sn⁴⁺ en la red de anatasa muestra distintas modificaciones a las propiedades físicas de las películas. Se observó, que a bajas concentraciones de estaño en la solución de partida, el parámetro de red aumenta a medida que se incrementa la cantidad de Sn⁴⁺. Para concentraciones altas ($x_{Sn} = 0.4$ y 0.6), la estructura resulta predominantemente amorfa. Cuando domina la concentración de estaño en la solución, se forma la fase tetragonal del SnO₂, con parámetros de red mas cortos que para el SnO₂ puro.

A medida que se aumenta la cantidad de Sn en la solución de partida, las películas adquieren mayor área superficial y presentan una brecha óptica menor que las películas de TiO₂ sin dopar, por esta razón, es posible que las películas de TiO₂:Sn presenten mayor actividad fotocatalítica que las películas sin dopar. La anterior aseveración es posible, debido a que con mayor área superficial, se adquiere mayor número de sitios de adsorción, y con una menor energía de brecha óptica es posible generar mayor número de pares electrón – hueco [12].

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo al CONACYT proyecto 34821E y a DGAPA-UNAM por el proyecto IN109500. También se agradece a los Drs. Ivan Puente, Manuel Aguilar, Alexander Malik, Carlos Magaña, Arturo Maldonado y Jaqueline Cañetas, por sus valiosas discusiones científica. A. López expresa un reconocimiento a la UNI de Lima Perú por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

Tabla 5. Espesores (t), energías de brecha óptica (E_g) y distancias interplanares (d_{101}), para las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ con distintas cantidades de Sn en la solución de partida.

x_{Sn}	t (nm)	E_g (eV)	d_{101} (Å)
0.05	290	3.25	3.517
0.09	290	3.11	3.517
0.13	285	2.99	3.517
0.17	295	2.99	3.531
0.20	290	3.14	3.531
0.40	520	2.98	-
0.60	530	2.86	-
0.80	540	3.63*	-
1.00	555	3.75*	-

*Se asume una transición directa.

Referencias

- [1] J.-M. Herrmann, *Cat. Today* **53**, 115 (1999).
- [2] U. Kirner, K.D. Schierbaum, *Sensor Act. B* **1**, 103 (1990).
- [3] G. P. Burns, I. S. Baldwin, M. P. Hastings, and J. G. Wilkes, *J. Appl. Phys.* **66**, 2320 (1989).
- [4] R. Cinnsealach, G. Boschloo, S.N. Rao, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **57**, 107 (1999).
- [5] M. Gómez, J. Rodríguez, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **59**, 277 (1999).
- [6] F. Lapostolle, A. Billard, V. Von Stebut, *Surf. Coat. Tech.* **135**, 1 (2000).
- [7] F. Zhang, N. Huang, P. Yang, X. Zeng, Y. Mao, Z. Zheng, Z. Zhou, X. Liu, *Surf. Coat. Tech.* **84**, 476 (1996).
- [8] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer-Verlag-Berlin Heidelberg, Alemania (1997).
- [9] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [10] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, *Chem Rev* **95**, 735 (1995).
- [11] Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.* **108**, 198 (1994).
- [12] S.K. Zheng, T.M. Wang, W.C. Hao, R. Shen, *Vacuum* **65**, 155 (2002).
- [13] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.* **156**, 200 (2000).
- [14] J.C. Manifacer, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin, *Mat. Res. Bull.* **14**, 163 (1979).
- [15] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- [16] H. Yumoto, S. Matsudo, K. Akashi, *Vacuum* **65**, 509 (2002).
- [17] F. M. Amanullah, K. J. Pratap, V. Hari Babu, *Mater. Sci. Eng. B* **52**, 93 (1998).
- [18] M. O. Abou-Helal, W. T. Seeber, *Appl. Surf. Sci.* **195**, 53 (2002).