CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS MULTIFUNCIONALES BASADOS EN TIO_2 OBTENIDAS POR SPUTTERING A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE OXÍGENO

A. Arias[1], J. C. Caicedo[1,], L. Ipaz [1], W. Aperador[1], L. Tirado-Mejía[2], G, Zambrano[1], M. E. Gomez[1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1479-1483

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS MULTIFUNCIONALES BASADOS EN TIO_2 OBTENIDAS POR SPUTTERING A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE OXÍGENO

A. Arias[1], J. C. Caicedo[1], L. Ipaz [1], W. Aperador[1], L. Tirado-Mejía[2], G, Zambrano[1], M. E. Gomez[1]*

1: Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali - Colombia.
2: Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia – Colombia

** E-mail: gzambra@calima.univalle.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se depositaron películas delgadas de TiO_2 sobre sustratos de silicio y de acero AISI D3 mediante la técnica de magnetrón sputtering d.c reactivo, utilizando un blanco de Ti (99.9%) y variando la concentración de oxígeno en la mezcla Ar/O_2, para estudiar el efecto del contenido de oxígeno en las películas sobre su estructura y propiedades electroquímicas. Los patrones de difracción de rayos X para el TiO_2 exhiben las orientaciones cristalográficas [110] y [211] correspondientes a la fase tetragonal anatasa y rutilo, respectivamente. Los análisis de FTIR mostraron que las películas presentaron modos activos asociados a los enlaces Ti-O-Ti del TiO_2 y al enlace O-O característico de los óxidos presentes en este material. Mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel se determinaron las velocidades de corrosión de las muestras depositadas para diferentes relaciones (Ar/O_2) y se encontró que fueron menores comparadas con el acero sin recubrir, mostrando el efecto protector de la monocapa de TiO_2.

Palabras Claves: *Oxido de titanio fase anatasa, magnetrón sputtering reactivo, propiedades electroquímicas.*

Abstract

TiO_2 films were deposited on silicon and AISI D3 steel substrates by reactive d.c. magnetron sputtering technique , using a Ti (99.9%) target, and varying the oxygen concentration in the Ar/O_2 gas mixture, to study the effect of the oxygen content in films on their structural and electrochemical properties. TiO_2 X-ray diffraction patterns exhibits the crystallographic orientations [110] and [211] of anatase tetragonal phase, and rutile phase, respectively. The FTIR analysis showed the presence of active modes associated to the TiO_2 Ti-O-Ti bonds, and the O-O bonds characteristic of oxides present in these films. By means of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Tafel polarization curves, were determined the corrosion velocity for the samples deposited at different Ar/O_2 ratio, and it was found that it was lower that the corrosion velocity of steel without coating, showing the protective effect of TiO_2 monolayer.

Keywords*: Anatase titanium oxide phase, reactive magnetron sputtering, electrochemical properties.*

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio TiO_2 es conocido como un semiconductor tipo-n con una amplia banda prohibida de energía [1], así como por sus aplicaciones en el campo de la fotocatálisis electroquímica y fotoelectroquímica debido a su excelente transmisión óptica, altos índice de refracción y estabilidad química [2]. En cuanto a las películas nanocristalinas de TiO_2, las propiedades ópticas se han estudiado en los últimos años y algunos resultados interesantes han sido obtenidos y reportados [1,2]. Además, se han encontrado aplicaciones para películas de TiO_2 en el tratamiento superficial de metales como aislantes anticorrosivos, que también han sido reportadas [4,5]. El interés en el uso de las técnicas de PVD para el depósito de películas delgadas de TiO_2 se debe a que presentan una buena homogeneidad, facilidad de control de la composición y estructura, baja temperatura de procesamiento, continuidad en la superficie y posibilidad de obtener la fase anatasa y rutilo, ya que éstas son las que exhiben mayor grado de aplicabilidad para los múltiples usos que ofrece el TiO_2 [6,7]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto de la variación de la concentración oxígeno en la mezcla de gases (Ar/O_2) y su efecto sobre el contenido de oxígeno en las películas y

sobre la estructura y propiedades electroquímicas de las películas de TiO_2, depositadas por la técnica de magnetrón sputtering d.c. reactivo. La estructura cristalográfica fue determinada por difracción de rayos X (XRD), los enlaces presentes en las películas fueron examinados por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y las propiedades electroquímicas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las películas de TiO_2 fueron crecidas sobre sustratos de silicio (100) y de acero AISI D3 utilizando la técnica del magnetrón sputtering, empleando una fuente d.c y un blanco de Ti con un diámetro de 2.5 cm y de una pureza de 99.9%. La potencia (50 W), presión de trabajo ($2.6x10^{-3}$ mbar) y la temperatura del sustrato (260°C), fueron dejados constantes, variando el porcentaje de oxígeno (10, 20 y 50 %) en la mezcla de gases (Ar/O_2). Para determinar la estructura cristalina de las películas obtenidas se empleó un difractómetro D8 Advance de Bruker en el modo de haz rasante. Los análisis de las películas por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimatzu 8000 (550 – 1000 cm^{-1}) en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La caracterización electroquímica se realizó en un equipo Gamry PC-14 mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm^2, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino como contra-electrodo en una solución de NaCl al 3.5% preparada con agua destilada. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 100 kHz hasta 0.001 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de curvas de polarización Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en un rango de voltajes de -0.25V a 0.25V. Por último, se evidenció el proceso de degradación de la película de TiO_2 como función del ataque de la solución de NaCl mediante un microscopio óptico Olympus PME-3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto de la variación de la concentración de oxígeno en la mezcla de gases (Ar/O_2) sobre las películas de TiO_2, se fijaron valores para el O_2 de 10%, 20% y 50% dejando constantes todos los demás parámetros de deposición.

3.1 Análisis de XRD

En la figura 1 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para las de películas TiO_2 que fueron depositadas a 50% de O_2 y después de un previo recocido a 700 ^oC. Allí se presentan las estructuras tetragonales en las orientaciones cristalográficas [110] de anatasa a $2\theta = 25.01^o$ y [211] del rutilo a $2\theta = 55.55^o$, determinadas mediante el patrón internacional (JCPDS 21-1276), formando como resultado una mezcla de fases de ambos sistemas. Lo anterior está de acuerdo con los resultados obtenidos por Yin Zhao, *et al*. [6].

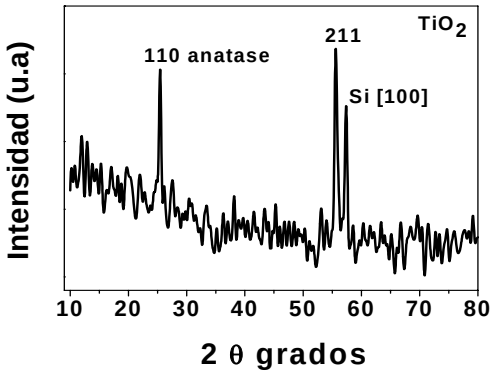


Figura 1. Espectro XRD obtenido para una película de TiO_2 depositada con 50% O_2 después de un recocido a 700 ^oC

3.2 Análisis de FTIR

Debido a que el silicio es transparente al IR, se realizan los análisis de FTIR en las películas depositadas sobre sustratos de Si (100). En la figura 2 se observan numerosas bandas en la región del infrarrojo cercano, y las más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes a las bandas de absorción de energía de los modos activos asociados a los enlaces Ti-O-Ti del TiO_2 entre 750 cm^{-1} y 850 cm^{-1} y una banda asociada al enlace O-O característica de los óxidos presentes en estas películas a 570 cm^{-1} [7,8]. En general se encuentra en la literatura que la concentración de O_2 tiene una fuerte influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces presentes en las películas, generando esto un ensanchamiento notorio de las bandas a medida que se incrementa el contenido de oxígeno en la mezcla de gases (Figura 2).

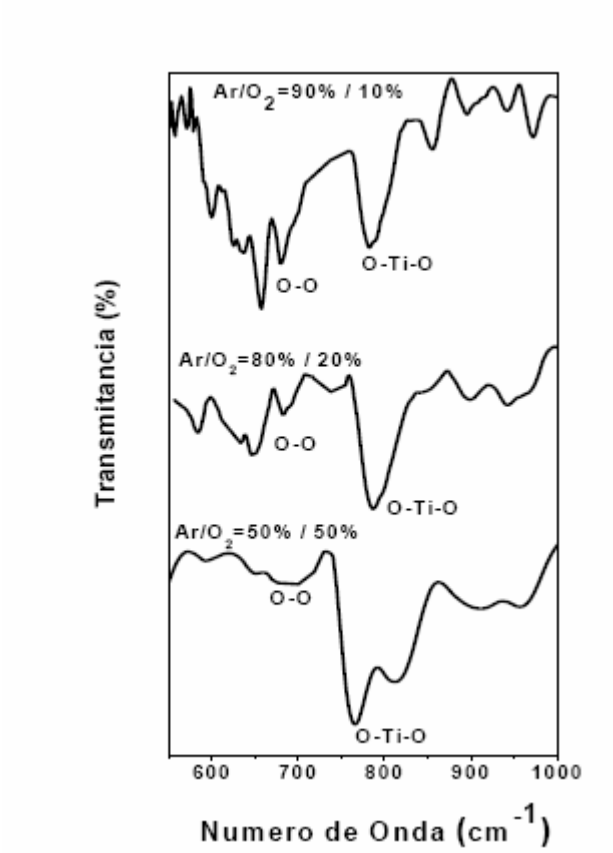


Figura 2. Espectros FTIR obtenidos para películas de TiO_2 depositadas a diferentes concentraciones de O_2.

3.3 Análisis de EIS y curvas de polarización Tafel

En la figura 3 se observan los diagramas de Nyquist correspondientes al substrato y a las películas de TiO_2. Para simular lo que sucede electroquímicamente en la interfaz de los recubrimientos obtenidos se utilizó el circuito que corresponde a la celda de Randles [9], el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [10]. En la figura 4 se presenta el circuito equivalente propuesto. Como podemos ver a partir de la figura 3, los valores de resistencia a la polarización (R_p) se incrementan a medida que se aumenta la concentración de oxígeno en la mezcla de gases (Ar/O_2) [11]. Los valores de R_p se encontraron con los diagramas de espectroscopía de impedancias y las curvas de polarización Tafel se usaron para calcular las velocidades de corrosión que experimentan las películas de TiO_2 cuando son expuestas a soluciones de NaCl.

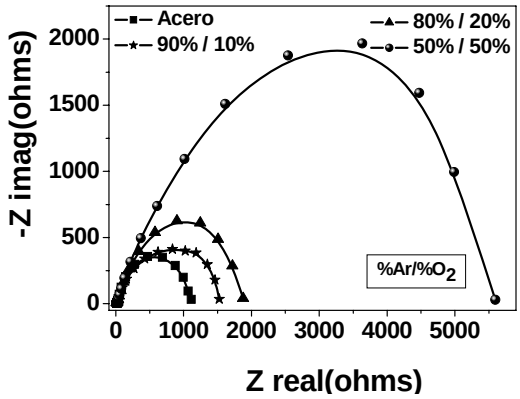


Figura 3. Curvas de EIS para acero sin recubrimiento y con TiO_2 para diferentes concentraciones de Oxigeno.

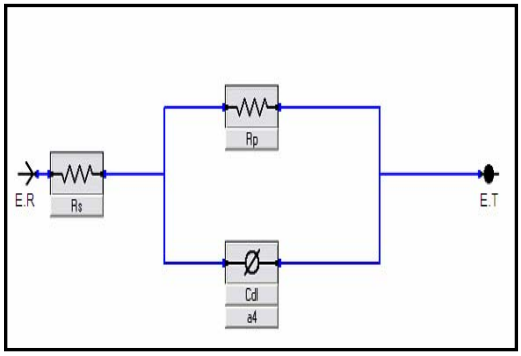


Figura 4. Circuito equivalente correspondiente a la celda electroquímica y el sustrato recubierto con TiO_2 .

En la figura 5 se muestran las curvas de polarización Tafel. Estas curvas nos permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, las cuales son necesarias para calcular un valor acertado de la velocidad de corrosión para cada uno de los casos estudiados.

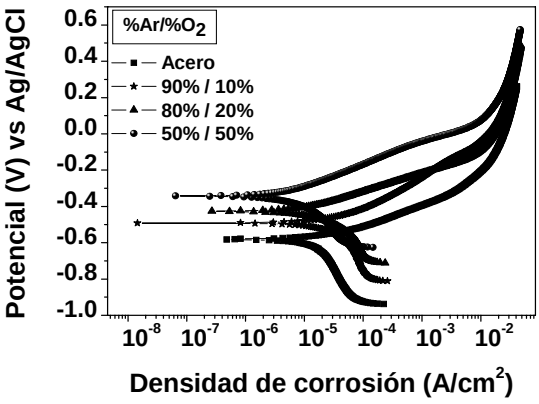


Figura 5. Curvas de polarización Tafel para acero sin recubrimiento y con TiO_2 para diferentes concentraciones de Oxigeno.

Podemos observar que las películas de TiO_2 depositadas bajo las diferentes concentraciones (10%, 20%, 50%) de O_2 tienen un desplazamiento hacia la zona superior de la gráfica con respecto al acero, lo que indica que se ha generando un potencial de corrosión más protector que el del substrato [12]. De otro lado también se puede concluir que el acero recubierto con una capa TiO_2 depositada a una concentración de 10% de O_2, presenta un amplio desplazamiento hacia la izquierda indicando una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada. Lo anterior es debido a que la baja concentración de oxígeno en la mezcla de gases afecta la estequiometría de la capa de TiO_2 obtenida y esto impide a su vez la formación de un porcentaje significativo de la fase anatasa que es la que actúa como capa protectora. Sin embargo las películas se pasivan generando una capa protectora que hace que éstas se comporten mejor frente a fenómenos corrosivos en comparación con el acero D3 sin recubrir.

En la figura 6 se muestra la tendencia de la resistencia a la polarización (Rp) y la velocidad de corrosión (Vc) como función del incremento de la concentración de O_2 en las películas de TiO_2. En esta gráfica se puede observar que para el substrato de acero D3 sin película, la resistencia a ser polarizada la superficie del mismo es baja y exhibe a su vez un aumento drástico de la velocidad de corrosión en comparación con los aceros recubiertos con películas de TiO_2 depositadas a diferentes concentraciones de O_2. Finalmente se puede concluir que la película de TiO_2 depositada con 50% exhibe el mejor comportamiento electroquímico, lo que se puede relacionar con la mayor presencia de la fase anatasa y un mayor porcentaje de bandas de absorción de energía de los modos activos asociados a los enlaces Ti-O-Ti del TiO_2, como lo confirman los análisis de XRD y de FTIR.

3.4 Análisis de microscopia óptica

En la figura 7, mediante microscopia óptica, se evidencia el proceso de degradación de la película de TiO_2 como función del ataque de la solución de NaCl. En estas imágenes se nota claramente el ataque superficial que sufre el sustrato de acero D3 sin recubrimiento, figura 7a, y cada unas de las películas, generando daños sobre la superficie del substrato por picadura y rompimiento de la continuidad de las películas (figuras 7b y 7c),

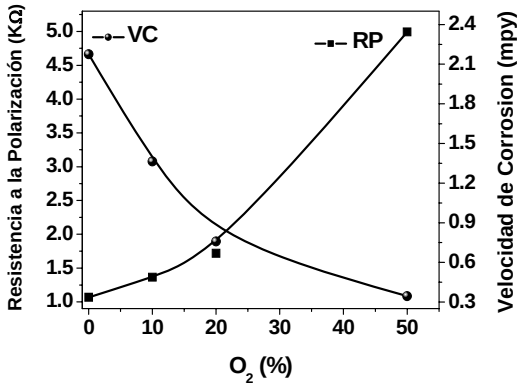


Figura 6. Curvas de resistencia a la polarización (Rp) y velocidad de corrosión (Vc) frente a la concentración de oxigeno para el acero D3 sin recubrimiento y recubierto con películas de TiO_2.

incrementado así drásticamente la velocidad de corrosión como se confirmó a partir de los análisis electroquímicos. Finalmente se observa en la figura 7d que la película depositada con 50% de concentración de O_2 ofrece mayor resistencia al ataque presentando así una superficie poco degradada.

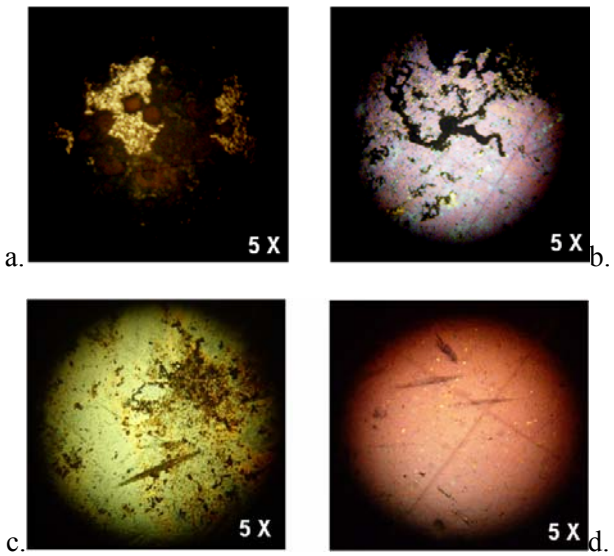


Figura 7. Microscopia óptica donde se muestra el proceso de degradación de la película de TiO_2 con diferentes concentraciones de oxígeno (a) acero D3, (b) 10%, (c) 20% y (d) 50%.

4. CONCLUSION

Se depositaron películas de TiO_2 por d.c. magnetrón sputtering sobre substratos de acero D3 para estudiar el efecto del contenido de oxígeno en el gas de trabajo sobre el comportamiento electroquímico del recubrimiento crecido. De los análisis de EIS y curvas de polarización Tafel, se determinó que las películas de TiO_2 depositadas con una concentración de O_2 en la mezcla de gases Ar/O_2 (50%/50%), corresponden al rango donde se obtiene la fase anatasa estequiométrica [6], por lo que alcanzaron los mayores valores de resistencia a la polarización con un incremento de un 78 % y una reducción en tres (3) ordenes de magnitud en la velocidad de corrosión comparada con el substrato de acero D3 sin recubrir; mostrando así el efecto protector de las películas basadas en TiO_2

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato RC-043-2005 suscrito con COLCIENCIAS.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] B. Oregan, et al. *Nature* 1991, **353**, 737-744.
[2] Q. Huo, et al. *Nature* 1994, **368**, 317- 321.
[3] P. Yang, et al. *Chem. Mater.*1999, **11**, 2813 - 2826.
[4] F.T. Cheng, et al. *Scripta Mater*. 2004, **51** 1041-1046.
[5] J.X. Liu, et al. *Thin Solid Films* 2003, **429,** 225-230.
[6] Yin Zhao, et al. *Advanced Materials Letters* 2007, **61**, 79-83
[7] Hongye Zhang, *et al*. Acta Phys. -Chim. Sin., 2008, 24(4): 607−611.
[8] Yin Zhao, et al. *Materials Letters* 2007, **61** 79-83
[9] J.E.B. Randles, *Discuss. Faraday Soc*., 1947, **1**,11-18.
[10] The-Vinh Nguyen et al, IEEE. 4 7803-8707 2005
[11] Kun-Mu Lee, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2007, **91**, 1416-1420.
[12] M.C. Li et al. *Electrochimica Acta* 2005, **50,** 3401–3406