

Optimización de una descarga arco para la obtención de films de TiO₂

H. DELLA TORRE¹, D. GRONDONA^{1*}, A. KLEIMAN¹, D. LAMAS^{2*}, A. MARQUEZ^{1*}

¹ INSTITUTO DE FISICA DEL PLASMA (INFIP), CONICET – DEPARTAMENTO DE FISICA, FCEyN, UBA. CIUDAD UNIVERSITARIA PABELLON I, (1428) CIUDAD DE BUENOS AIRES.

² CENTRO DE INVESTIGACIONES EN SOLIDOS (CINSO), CITEFA – CONICET. ZUFRIATEGUI 4380, (1603) VILLA MARTELLI, PROVINCIA DE BUENOS AIRES.

* MIEMBRO DEL CONICET

e-mail: kleimanariel@yahoo.com.ar

El objetivo de este trabajo fue optimizar el diseño y operación de un equipo de descarga arco a baja presión para la producción de películas de dióxido de titanio. Se empleó una descarga arco continua de 100 A, realizada entre un cátodo de titanio y la cámara de vacío que actúa como ánodo. El sustrato se colocó en una subcámara que posee un sistema de evacuación independiente de la cámara principal de descarga, y que es conectada a la misma a través de un orificio. De esta forma se hizo circular O₂ sobre el sustrato, manteniendo una presión diferencial más elevada en la subcámara respecto de la cámara principal. Se realizaron series de recubrimientos sobre sustratos de diversos materiales variando la posición del sustrato y el caudal de entrada de oxígeno. Las muestras se analizaron por difracción de rayos X (XRD). El TiO₂ se presentó en fase amorfa. Luego de un tratamiento térmico se observaron las fases cristalinas anatase y rutilo. Los recubrimientos con mayor proporción de TiO₂ se obtuvieron sobre los sustratos ubicados más cerca de la cámara principal (y del cátodo) y trabajando con flujos de oxígeno de aproximadamente 20 cm³/min.

The aim of this work was to optimize the design of a low pressure DC arc device for the production of TiO₂ thin films. The arc was run with a current of 100 A between a titanium cathode and a vacuum chamber used as a grounded anode. The substrate was located in a new additional chamber which has an independent connection to the vacuum system. The chambers were connected with a small hole. Oxygen was injected in the new chamber, so discharge chamber pressure stayed lower than in the substrate chamber. Coatings obtained on different substrate materials and under different conditions (varying substrate position and oxygen flow rate) were studied. The films have been analyzed by X-ray diffraction (XRD). All films were amorphous, but phase transitions (amorphous to anatase, anatase to rutile) were observed after annealing process. The largest proportion of TiO₂ on the films was obtained with an oxygen flow rate of 20 ml/min and when the substrate was located closer to the cathode.

Introducción

El interés por el TiO₂ radica en sus propiedades electromagnéticas (alta constante dieléctrica y alto índice de refracción), que le permiten ser un excelente cobertor de lentes y fibras ópticas. Otra aplicación frecuente de este compuesto es su utilización como material sensible en sensores de gas y humedad. El TiO₂ puede presentar fases con diferentes estructuras cristalinas, las más comunes son anatase y rutilo. La producción de películas delgadas de TiO₂ se ha realizado a través de diferentes métodos. Una técnica que se encuentra en desarrollo actualmente es mediante el empleo de

arcos a baja presión^[1]. Un arco es una descarga de alta corriente (~ 100 A) y baja tensión (~ 20 V) que se realiza entre un par de electrodos inmersos en una cámara de vacío. En estos equipos se genera un jet de plasma formado por iones metálicos del material del cátodo^[2]. Al colocar un sustrato que intercepte el jet de plasma, e inyectando un gas reactivo, se logra depositar sobre la superficie un compuesto formado por la combinación de los iones metálicos con el gas ambiente.

Anteriormente en el INFIP se realizaron recubrimientos de TiO₂ empleando un equipo de descargas arco continuo (DC1) con resultados

no del todo satisfactorios^[3]. Al depositarse TiO₂ sobre el sustrato, también se recubrieron las paredes de la cámara que actuaban como ánodo. Como el TiO₂ es semiconductor, aumentó la resistividad en la cámara y la corriente se concentró en determinados puntos de la pared. Se produjo un sobrecalentamiento de la región y aumentó la tensión cátodo-ánodo llegando a interrumpirse la descarga.

El objetivo de este trabajo fue optimizar el diseño del equipo DC1 para la obtención de recubrimientos de TiO₂. Con este fin, se adosó una subcámara de vacío a la cámara de descarga del equipo DC1. El sustrato se ubicó en la nueva cámara de manera que el gas fue inyectado en la misma, la presión en la cámara principal se mantuvo relativamente baja y la descarga no fue afectada por la presencia del gas. Una vez modificado el equipo se estudiaron los recubrimientos obtenidos con distintos flujos de oxígeno y distintas posiciones del sustrato.

Experimento

Descripción del equipo

El equipo DC1 cuenta con una fuente DC de alta potencia (modelo ARCC 18KW 150A) conectada entre un cátodo de titanio y la cámara de vacío que actúa como ánodo. En la figura 1 se muestra un esquema del dispositivo completo. La cámara de vacío es un cilindro de acero inoxidable de 25 cm de diámetro y 40 cm de longitud. El sistema de vacío consta de una bomba difusora (BD) asistida por una bomba mecánica (BM). Tanto la cámara como el cátodo son refrigerados por un circuito de agua, debido al calentamiento producido por efecto Joule. Para iniciar la descarga se utiliza un electrodo auxiliar (trigger) en contacto con el cátodo, por el cual circula una pequeña fracción de la corriente total, y al ser retirado hacia adelante crea un canal inicial de plasma. La descarga fue realizada con una corriente de 100 A.

El sustrato se colocó en una subcámara adosada a la cámara de descarga con un sistema de posicionamiento móvil. La cámara adicional es una cruz reductora NW40/16, a la cual se le conectó un sistema de inyección de O₂ con flujo controlado y una boca de evacuación. Las cámaras se comunican por un orificio de 1 cm de diámetro.

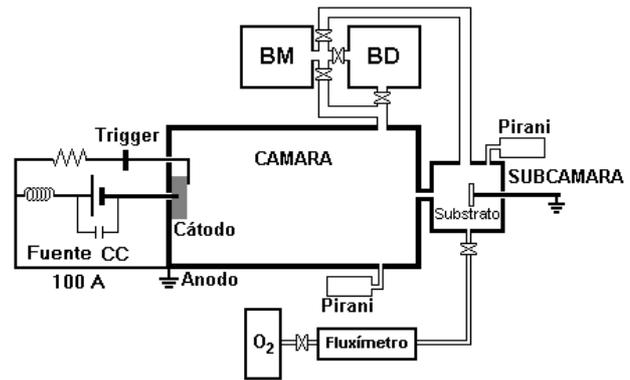


Figura 1. Esquema del equipo utilizado.

Pruebas de vacío diferencial

Se midieron simultáneamente las presiones en ambas cámaras, repitiendo el procedimiento para caudales de oxígeno entre 5 y 50 cm³/min. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos para las presiones establecidas durante un minuto de descarga. En todas las mediciones se observó que la presión en la cámara se mantuvo por debajo de la presión en la subcámara.

	CAMARA	SUBCAMARA
Flujo O₂ (cm ³ /min)	P_{establecida} (mbar)	P_{establecida} (mbar)
5	≤10 ⁻³	2·10 ⁻²
10	≤10 ⁻³	5·10 ⁻²
20	≤10 ⁻³	8·10 ⁻²
30	≤10 ⁻³	1,1·10 ⁻¹
40	≤10 ⁻³	1,3·10 ⁻¹
50	≤10 ⁻³	1,6·10 ⁻¹

TABLA 1. MEDICIONES DE PRESIÓN EN LAS CÁMARAS PARA DISTINTOS FLUJOS DE OXÍGENO.

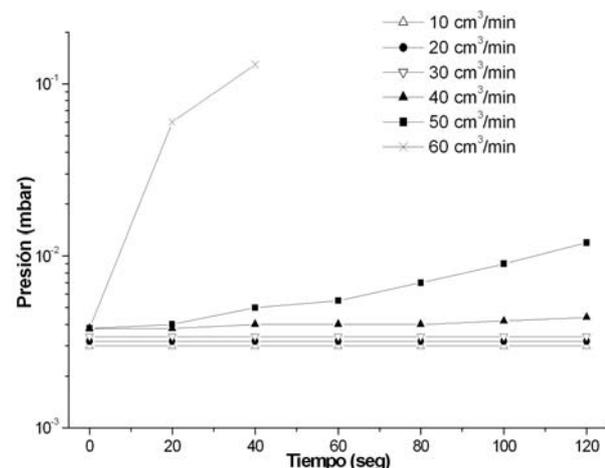


Figura 2. Mediciones de presión en la cámara principal en función del tiempo.

Se repitieron las mediciones para varios flujos con el fin de observar el comportamiento de la presión en la cámara principal en función del tiempo de descarga. En la figura 2 se

muestran los valores registrados. Se observa que para flujos de hasta 30 cm³/min la presión se mantiene prácticamente constante durante 120 segundos, mientras que para flujos mayores la presión aumenta.

Obtención de recubrimientos

Se realizaron diversos recubrimientos en distintas condiciones. Se varió el caudal de O₂ entre valores de 10 a 40 cm³/min. El sustrato se colocó en tres posiciones distintas, a 40, 45 y 50 cm del cátodo. Se utilizaron sustratos de acero, alúmina y vidrio de aproximadamente 3 cm² de área. En todos los casos se trabajó con una presión de base del orden de 10⁻³ mbar. La entrada del gas se abrió simultáneamente con el inicio de la descarga. Las muestras fueron sometidas a descargas de 10 minutos realizadas en intervalos de 2 minutos.

Las muestras fueron pesadas antes y después de los recubrimientos en una balanza de precisión 0,1 mg. Para conocer los compuestos presentes, las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X (XRD) antes y después de un tratamiento térmico cuyo fin es cristalizar los compuestos amorfos. El tratamiento consistió en calentar las muestras durante 1 hora, algunas a 400 °C y otras a 500 °C, a presión atmosférica.

Resultados

Análisis XRD

En la figura 3 se muestran los espectros de XRD característicos de recubrimientos realizados en sustratos de acero. Los gráficos sólo muestran una región de interés del espectro. En los sustratos colocados a 50 cm del cátodo (fig 3a) no se detectaron compuestos de interés. En los colocados a 40 cm (fig 3b) se observó la presencia de titanio puro y luego del tratamiento térmico a 400 °C se detectó TiO₂ en la fase anatase que antes se encontraba en una fase amorfa. La presencia de óxidos de hierro (magnetita y hematita) luego del calentamiento se debió a oxidación del sustrato durante el mismo.

Para evitar la presencia de óxidos de hierro se utilizaron los sustratos de alúmina. Estas muestras fueron sometidas a 500 °C, y luego del tratamiento térmico se detectó TiO₂ en fase rutilo. En la figura 4 se muestra sólo el pico más intenso de rutilo que resulta del análisis XRD de muestras colocadas en distintas posiciones con

el mismo flujo de O₂. En la figura 5 se observa el mismo pico de rutilo para muestras colocadas en la misma posición y realizadas con distintos flujos de O₂.

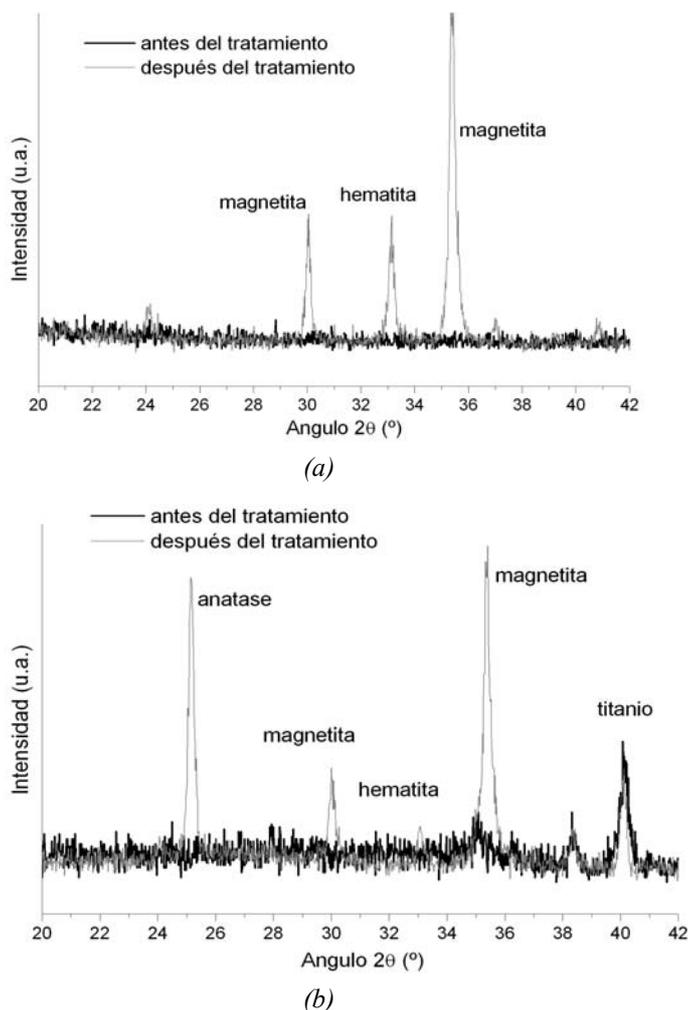


Figura 3. Espectros XRD característicos de muestras realizadas sobre sustrato de acero con flujo de O₂ de 10 cm³/min colocadas a (a) 50 cm, (b) 40 cm del cátodo

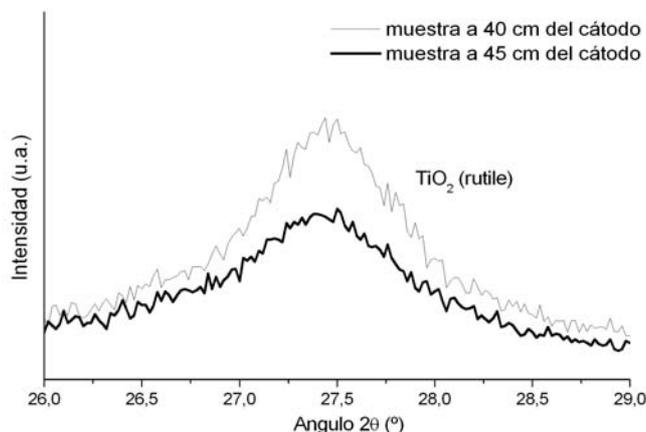


Figura 4. Pico más intenso de rutilo en muestras realizadas sobre alúmina con flujo de O₂ de 10 cm³/min colocadas en distintas posiciones.

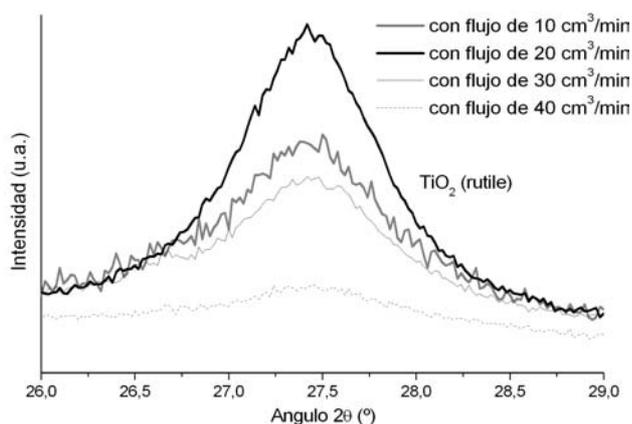
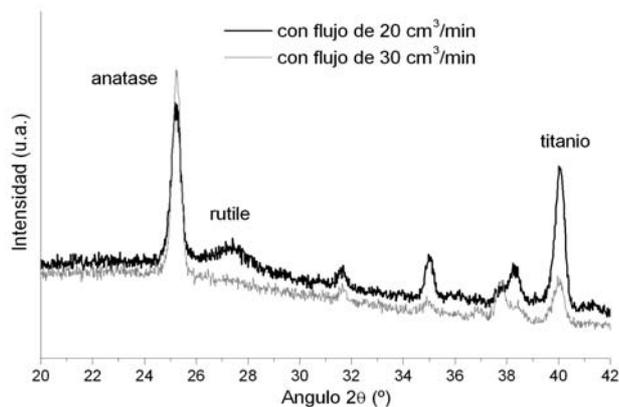
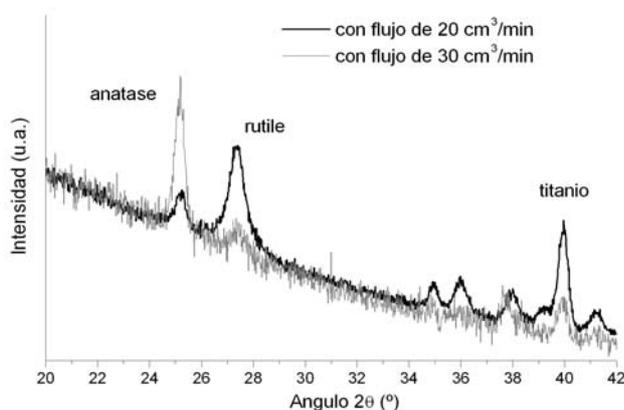


Figura 5. Pico más intenso de rutile en muestras colocadas a 45 cm del cátodo realizadas sobre alúmina con distintos flujos de O_2 .

La detección de la fase anatase en las muestras realizadas en alúmina se dificultó debido a que sus picos coinciden, en el espectro angular, con picos del sustrato, no pudiendo determinarse fehacientemente su presencia. Por este motivo, finalmente se utilizaron los sustratos de vidrio.



(a)



(b)

Figura 6. Espectros XRD de muestras realizadas en vidrio colocadas a 40 cm del cátodo luego del tratamiento a (a) 400 °C, (b) 500 °C.

En la figura 6 se muestran los difractogramas obtenidos para muestras realizadas en vidrio colocadas a 40 cm del cátodo luego del tratamiento térmico a 400 °C (fig 6a) y a 500 °C (fig 6b). Se observa la transición de fase anatase a rutile luego del aumento de temperatura.

Espesor de los recubrimientos

La diferencia de masa en las muestras medida antes y después de los recubrimientos es del orden de la precisión de la balanza. Por lo tanto, a pesar de no poder determinar en forma confiable el espesor de los films a partir de estas mediciones, se estimó una cota superior para los mismos. Teniendo en cuenta la incerteza en dicha medición (0,2 mg), la densidad promedio de los compuestos presentes ($\sim 4 \text{ g/cm}^3$) y el área de los recubrimientos ($\sim 3 \text{ cm}^2$), se obtuvo que los espesores son a lo sumo de 0,15 μm . Una estimación similar se hizo empleando los difractogramas de XRD de las muestras realizadas en alúmina, mediante la comparación entre las intensidades de los picos correspondientes al sustrato antes y después de realizar el recubrimiento. Si bien en los espectros obtenidos en este trabajo no se detectó una disminución clara de la intensidad de estos picos debido a la presencia del recubrimiento, considerando que cambios superiores al 5% serían detectados, se estimó una cota superior para los espesores. Considerando un coeficiente de absorción lineal del orden de 500 cm^{-1} para el TiO_2 , la cota superior para los espesores resultó ser 0,11 μm .

Discusión

Los resultados obtenidos a partir de la medición de la diferencia de masas, y de la atenuación de los picos de XRD correspondientes al sustrato, indican que en todas las muestras los espesores de los recubrimientos son del orden de 0,1 μm . Por otra parte, comparando las áreas de los picos de XRD correspondientes al recubrimiento, se observó que se depositó mayor cantidad de material en las muestras más cercanas al cátodo. Asimismo, se estimó como flujo de O_2 óptimo $20 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Se detectó dióxido de titanio sólo después del tratamiento térmico, o sea el TiO_2 se encontraba en fase amorfa y cristalizó durante el

calentamiento. Al calentar la muestra a 400 °C se detectó TiO₂ en la fase anatase y a 500 °C en la fase rutilo. Siempre se obtuvo dióxido acompañado de titanio puro.

Conclusiones

La introducción de la subcámara permitió trabajar con presiones diferenciales logrando que la presión de la cámara principal se mantuviera relativamente baja. Esto evitó la contaminación de la cámara con TiO₂ y posibilitó realizar descargas más prolongadas. El perjuicio que se presentó con el diseño empleado para instalar la subcámara fue que el sustrato debió ser colocado a distancias de, al menos, 40 cm del cátodo.

Se encontraron condiciones de trabajo para las cuales se obtuvieron recubrimientos con

dióxido de titanio. Sin embargo se debe continuar la línea de la investigación buscando mejorar el diseño de la subcámara y ajustar los parámetros de la descarga para evitar la presencia de titanio puro en los recubrimientos.

Referencias

- [1] H.Takikawa, T.Matsui, T.Sakakibara, A.Bendavid, P.Martin, *Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition*, Thin Solid Films, **348** (1999) 145-151.
- [2] R.Boxman, P.Martin, D.Sanders, *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, Noyes Publications, New Jersey (1995).
- [3] L.Cedrina, *Montaje de un sistema de vacío con un flujo controlado de gases y obtención de recubrimientos de dióxido de titanio*, Laboratorio 6 y 7, Dep. Física, FCEyN, UBA. (2002)