

CAPÍTOL 3. TECNIQUES EXPERIMENTALS USADES

En aquest capítol es relaten les tècniques tant de caracterització com de preparació de mostres que hem utilitzat.

3.1. DESCRIPCIÓ DE LA TÈCNICA MOCVD

La tècnica del CVD (fig.3.1) pot ser definida com el dipòsit d'un material mitjançant la reacció química en fase vapor d'uns precursors, normalment sobre d'una superfície calenta, escalfada a altes temperatures. En contacte amb aquesta superfície i sota certes condicions, els precursors descomponen i reaccionen per formar una capa sòlida. Els subproductes finals de la reacció són eliminats.^{1,2}

El gran avantatge d'aquesta tècnica resideix en la seva versatilitat; es tracta d'una tècnica molt útil per a la preparació de capes primes i recobriments de diferents tipus de materials, com poden ser metalls, semiconductors i òxids en fases cristal·lina, vítria i policristal·lina sobre d'una gran varietat de substrats.

Un altre avantatge d'aquesta tècnica és el relatiu baix cost de l'equip utilitzat, en comparació amb els sistemes d'alt buit necessitats per a les tècniques de PVD (mètodes físics de dipòsit, "Physical Vapour Deposition"). A més, els equips de CVD són fàcilment escalables per a aplicacions industrials i són fàcilment adaptables per a aplicacions en sistemes de dipòsit continu.

En contrast amb les tècniques de PVD que són fortament direccionals en els seus creixements, el gran avantatge del CVD és que permet el recobriment de grans superfícies amb geometries complicades (com corbes, tubs,...)

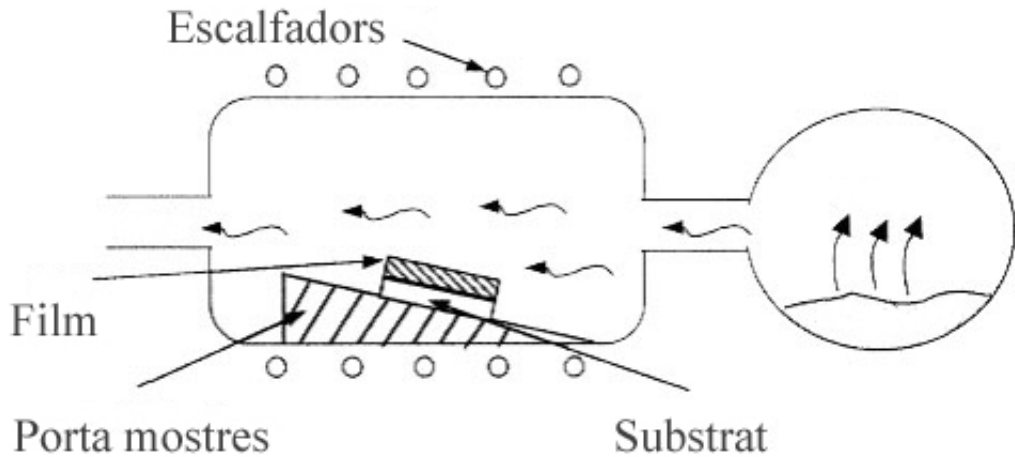


Figura 3.1. Esquema d'un procés CVD.

Però per altra banda la tècnica no està lliure de desavantatges, i encara que el seu principi és senzill, la seva principal dificultat resideix en l'alt nombre de paràmetres a controlar. Entre ells podem citar:

- El ritme d'evaporació de cada precursor.
- El flux de gas transportador per a cada precursor.
- La pressió total.
- La pressió parcial per a cada precursor.
- La temperatura de reacció.

Altres inconvenients i/o paràmetres a tenir en compte amb aquesta tècnica són:

- a) La seguretat s'ha d'extremar, ja que en utilitzar fase vapor alguns compostos poden ser inflamables o explosius.
- b) Dificultat de fer multicomponents en un mateix dipòsit degut a que el ritme d'evaporació i reacció és diferent per a cada precursor, encara que noves tècniques dins del CVD, com són el PIMOCVD (Pulsed Injection Metal Organic Chemical Vapour Deposition) i l'aerosol CVD presenten una major facilitat.

En el procés de CVD hi intervenen diferents etapes com són:

1. La formació de la barreja de precursors en forma gasosa que conté els elements químics a dipositar.
2. El transport de la barreja a la zona de reacció mitjançant un gas inert.
3. El procés de formació del film.
4. L'evacuació dels subproductes de la reacció.

S'han de mantenir una sèrie de precaucions durant el transport de la fase gas cap a la zona de reacció tal com prevenir possibles condensacions o fins i tot dipòsits no desitjats en punts intermitjos de l'equipament que podria reduir el rendiment de la reacció així com variar la composició final del dipòsit.

Una vegada la fase gas arriba a la zona de reacció, la piròlisi dels precursors (en cas de que siguin organometàlics) es porta a terme, en una reacció heterogènia, és a dir a la superfície del substrat. Els precursors es descomponen, generalment donant lloc a la producció de CO_2 i H_2O , i l'element metàl·lic que transporten es absorbit per la interfase de creixement .

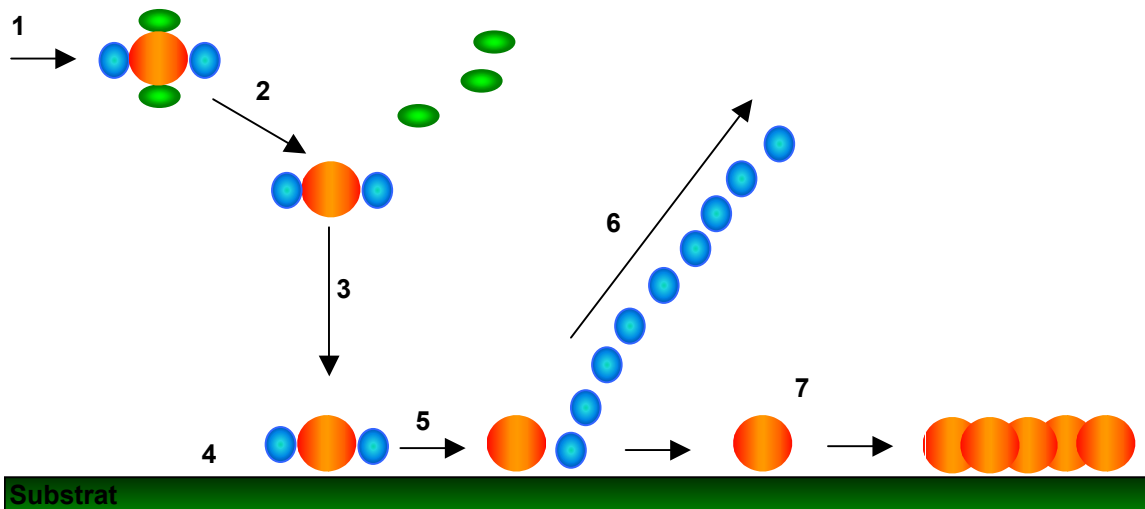


Figura 3.2: il·lustració de com es produeix la reacció sobre la superfície del substrat

El procés de formació del film, etapa 3, pot ser descrit per les següents fases (fig. 3.2):

Fase 1. La barreja de precursors arriben a la zona reactiva en forma gasosa.

Fase 2. Es perd part del seu radical orgànic.

Fase 3. Les espècies químiques resultants de la fase 2 es dirigeixen a la superfície del substrat.

Fase 4. Aquestes queden adsorbides a la superfície.

Fase 5. Es desplacen per la superfície.

Fase 6. Es produeix la piròlisi total; els elements químics reaccionen per donar el material.

Fase 7. La molècula arriba a un pou d'estabilitat i es produeix la nucleació.

De tots aquests processos el més lent serà el que determinarà la velocitat final de creixement de la capa. Així, un pot distingir dues maneres extremes de controlar la velocitat de dipòsit d'acord al coeficient de difusió de les espècies químiques cap al substrat o la seva velocitat de reacció sobre la superfície.^{3,4}

A. Control per transferència de massa (o mode controlat per difusió). La velocitat de reacció superficial és tant gran que d'aquesta manera el ritme de creixement del dipòsit ve controlat per la transferència de les espècies reactives cap al substrat. El ritme de creixement és, així, independent de la temperatura de reacció ja que la difusió de les espècies reactives mostra una pobre dependència amb la temperatura. Com l'aportació de matèria per efecte de la difusió és petita, el fenomen de difusió superficial està afavorit en comparació amb el fenomen de nucleació i per tant s'aconsegueix una bona qualitat en el creixement cristal·lí. Amb aquest mode es pot aconseguir un creixement epitaxial.

B. Control per la reacció superficial (mode de control cinètic). Aquí, la velocitat del transport de massa per difusió és molt alta comparada amb la velocitat de reacció química. El ritme de creixement està determinat per la cinètica de la reacció i depèn fortament de la temperatura de dipòsit. El fenomen de nucleació està privilegiat en front de la difusió. Les capes obtingudes són normalment policristal·lines o amorfes.

La pressió i la temperatura de la fase gasosa són els principals paràmetres que determinen directament els modes de difusió i/o reacció. Aquests dos paràmetres fixaran el mode de creixement. El mode cinètic està caracteritzat per una baixa temperatura de dipòsit o baixa pressió i el mode de difusió per una alta temperatura o pressió. La figura 3.3 dona la típica representació d'Arrhenius de la variació dels ritmes de creixement en funció de la inversa de la temperatura de dipòsit. D'ella es pot avaluar l'energia aparent d'activació del mode cinètic.

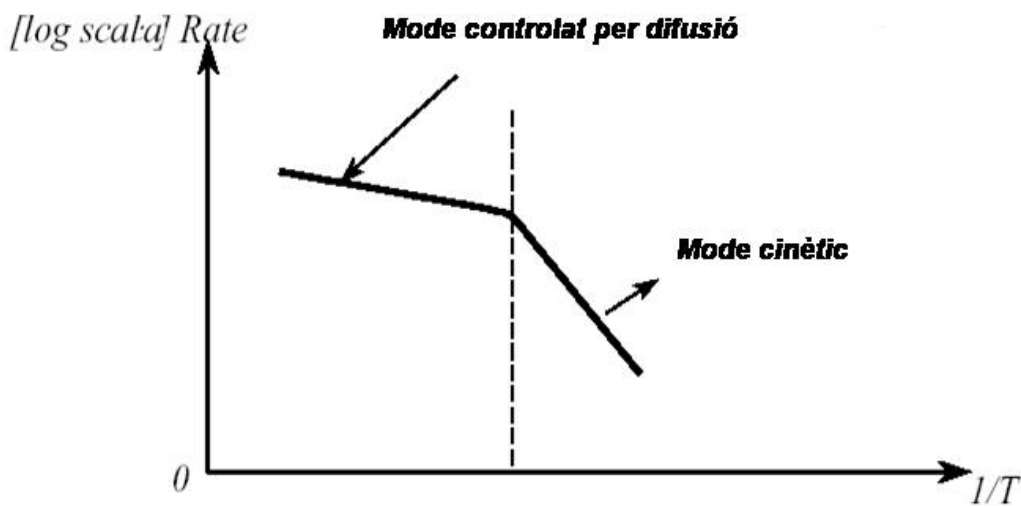


Figura 3.3. Representació gràfica de la velocitat de creixement en funció de la inversa de la temperatura. Poden observar-se dues zones ben diferenciades que representen els dos modes que controlen el creixement.

És evident que un estudi a nivell fonamental de la dinàmica de creixement de les capes preparades per CVD, la qual està directament relacionada amb la morfologia i estructura de les capes, ha de ser realitzat com a requeriment tecnològic per a obtenir uns dipòsits de major qualitat. En aquest sentit, el desenvolupament de models de creixement en els sistemes CVD és important. Els passos que poden succeir en un procés CVD són els següents:

a. Les espècies precursors poden ser tant introduïdes en el reactor com formades en fase gas dins d'aquest.

b. Aquestes difonen cap a la interfase de creixement per trajectòries aleatòries, sense seguir trajectòries balístiques com en altres tècniques. El camí lliure pot ser relativament llarg, d'algunes micres. És important fer menció que una partícula en una trajectòria aleatòria té una més alta probabilitat de xocar amb un sortint de la superfície que impactar en una depressió d'aquesta. Aquesta característica és l'origen de la inestabilitat en la difusió del creixement del procés de CVD, el qual es pensa que determina la morfologia del film en llargues escales temporals i espacials.

c. La incorporació de partícules no només es dona per l'arribada a la interfase de creixement seguint trajectòries aleatòries sinó que les partícules xoquen amb la superfície aleatòriament. Aquest fet per si mateix suposa un dels mecanismes principals de la rugositat superficial.

d. La incorporació d'espècies precursors son difoses: a) cap a la superfície, depenent de la temperatura del substrat, o b) poden ser desadsorbides en un altre lloc, depenent en els dos casos de la pressió de vapor del film i la temperatura del substrat. Aquests dos processos són mecanismes de creixement estabilitzadors i actuen, normalment, a escales petites de distància.

e. Les espècies precursors físioadsorbides poden donar lloc a una reacció química sobre les cares de creixement amb probabilitat de quedar-se adherides, finalment sent quimiabsorbides e incorporant-se a la superfície de creixement. La no incorporació de les molècules precursors condueix cap a reenviaments des de la superfície i, eventualment, depenent de la morfologia superficial poden quedar-se adsorbides en un altre lloc de la interfície i ser incorporada al film en aquest lloc. En aquest sentit, el procés de reemissió pot ser considerat com un procés estabilitzador.

3.1.1 PRECURSORS

Una de les més significants contribucions a l'èxit en la preparació de capes primes per CVD és la cerca d'un precursor adequat. Un precursor ha de tenir les següents característiques:

- Alta estabilitat tèrmica durant el procés d'escalfament.
- Alta volatilitat.
- Alta estabilitat química.
- Alta puresa.
- Els productes resultants de la piròlisi haurien de ser inerts.

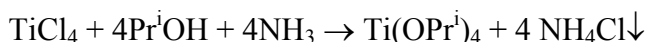
La varietat de gasos i reactius utilitzats fins a l'actualitat en sistemes CVD és molt gran. Solen mencionar-se diferents famílies de reactius volàtils:

- Halurs (clorurs, fluorurs, bromurs): són altament reactius, s'hidrolitzen espontàniament a temperatura ambient, i es requereixen extremar les mesures de seguretat quan s'emmagatzemen i quan s'utilitzen.
 - Hidrurs: típicament diborans, amoníac, silans.
 - Hidrocarburs: com són el metà, propà i butà.
 - Compostos organometàl·lics: els quals per les seves característiques especials donen lloc a una varietat de CVD conegut com Organometàl·lic CVD (MOCVD).

La importància d'aquest últim grup és que pràcticament qualsevol metall pot formar un component organometàl·lic conegut. Són volàtils a temperatures relativament baixes i descomponen tèrmicament quan entren en contacte amb la superfície calenta del substrat.

El precursor utilitzat en el nostre cas es el tetra isoproxid de titani $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$. (la seva abreviació és TTIP). Es tracta d'un compost organometàl·lic altament volàtil.^{5,6}

La seva preparació es fa mitjançant el tractament d'una solució de tetraclorur de titani amb isopropanol en toluè i amoníac:



El producte final d'aquesta reacció es destil·la a 80 °C i a una pressió de 2 mm Hg. El producte obtingut es analitza per RMN per tal de verificar-ne la puresa.

Les propietats físiques del TTIP sintetitzat són:

- Pes molecular: 284.26 u.m.a.
- Temperatura de fusió: 18–20°C
- Temperatura d'ebullició: 232°C
- Flash point: 22°C
- Solubilitat en aigua a 20°C: descomposa
- Tensió de vapor a 50°C: 0.1 Torr (ca. 15Pa)
- Líquid incolor

Incompatibilitats:

- A l'aigua.
- Als oxidants forts.

Cal per tant posar una atenció especial en la manipulació del precursor (tetra isopropòxid de titani) tant per raons de seguretat com per evitar la degradació del producte.

Les precaucions són degudes a que el material és:

- Inflamable.
- Irritant als ull, aparell respiratori i a la pell.
- S'hidrolitza fàcilment.
- Els productes de combustió o de descomposició poden produir fums de monòxid de carboni o diòxid de carboni.

3.1.2. TIPUS DE CVD

La tècnica del CVD s'anomena d'una forma diferent en funció de la font d'energia utilitzada per activar la reacció. Per exemple tenim,

- el CVD tèrmic, on la font d'energia que activa la reacció és una font de calor, en general un forn de radiació (paret calenta) o una font de radiofreqüència (RF) (paret freda).
- UV-CVD activat per una font de radiació ultraviolada.
- PECVD activat per una plasma RF o bé per microones.

- LECVD mitjançant un làser.

En els nostres experiments s'ha utilitzat un CVD tèrmic.

3.2 MICROSCOPIA DE FORCES ATÒMIQUES (AFM).

3.2.1. DESCRIPCIÓ DE LA TÈCNICA AFM PER A L'OBTENCIÓ DE LA TOPOGRAFIA SUPERFICIAL

La microscòpia de forces atòmiques (“Atomic Force Microscopy” o AFM) va ser desenvolupada per Binnig i Quate al 1986, a partir dels descobriments obtinguts per la microscopia d'escombratge d'efecte túnel (“Scanning Tunneling Microscopy” o STM) i amb l'objectiu de solventar algunes de les seves limitacions. Es pot afirmar que la tècnica STM ha donat lloc a una nova generació de microscopies que permeten sobrepassar els límits de la mera caracterització morfològica.⁷

Dites microscopies, englobades dins les sigles SPM (“Scanning Probe Microscopy”), basen el seu mode d'operació amb les interaccions que apareixen entre la punta de la sonda i la superfície d'una mostra quan es troben separades entre sí per una distància d'uns pocs angstroms. Normalment, aquesta interacció entre punta i mostra sol ser més forta quan menor és la distància. El mode bàsic d'operació consisteix en mantenir constant la interacció entre punta i mostra conforme la primera es desplaça sobre la segona, utilitzant per a això un sistema electrònic de realimentació. Amb això es manté també fixa i constant la distància entre punta i mostra i, gràcies a un sistema de piezoelèctrics solidari amb la punta, aquesta pot escombrar la topografia superficial de la mostra sense tocar-la o danyar-la. Així, el procés de formació de la imatge topogràfica no precisa utilitzar cap altres tipus de lent, ni tampoc és imprescindible la condició d'alt buit, el que simplifica i economitza els equips. La resolució horitzontal aconseguida ve determinada pel diàmetre final de la punta, i la seva resolució vertical és tan gran quan més acusada és la dependència de la interacció amb la distància.

L'AFM es basa en la força que experimenta una punta molt afilada al aproximar-se a molt curta distància dels àtoms de la superfície de la mostra, fenomen que permet analitzar materials tant aïllants com conductors. Una bona descripció de la dependència amb la distància d'aquestes forces interatòmiques s'obté a partir del potencial de Lennard-Jonnes. Aquest potencial descriu l'energia d'interacció en funció de la distància de dos àtoms o molècules aïllades quan es troben separades d'uns pocs angstroms. Per a distàncies molt curtes, la força que produeix aquest potencial és repulsiva. Per a distàncies majors (10-200 Å), la força canvia de signe degut al predomini de forces atractives de tipus Van der Waals, que sorgeixen com a conseqüència de la polarització dels núvols electrònics que rodegen els nuclis. En el règim de forces repulsives, la resolució és considerablement major que en el règim de forces atractives, podent arribar, en alguns casos, a resolucions atòmiques. Existeixen dos modes de treball en AFM:

1. Mode o mètode de contacte: Es el més utilitzat. La punta es troba en contacte amb la superfície de la mostra en el règim de forces repulsives. L'inconvenient d'aquest mètode resideix en que les mesures es troben molt influenciades per la presència de forces laterals intenses durant el desplaçament continu de la punta sobre la superfície de la mostra. Aquestes forces poden ocasionar el trencament de la punta o de la mostra. Es per això que es fan servir puntes de nitrur de silici, més resistents. En determinades mostres es poden arribar a resolucions atòmiques o moleculars.

2. Mode o mètode de contacte intermitent ("tapping"): Aquest mode s'utilitza per a analitzar mostres, l'estudi de les quals en el mode de contacte resulta problemàtic. S'utilitzen puntes de silici. En aquest mode la punta no està en contacte continu amb la superfície de la mostra sinó en contacte intermitent o discret. D'aquesta manera es redueix la interacció entre la punta i la mostra. Amb l'equip utilitzat només es pot obtenir informació topogràfica i no és possible arribar a resolució atòmica.

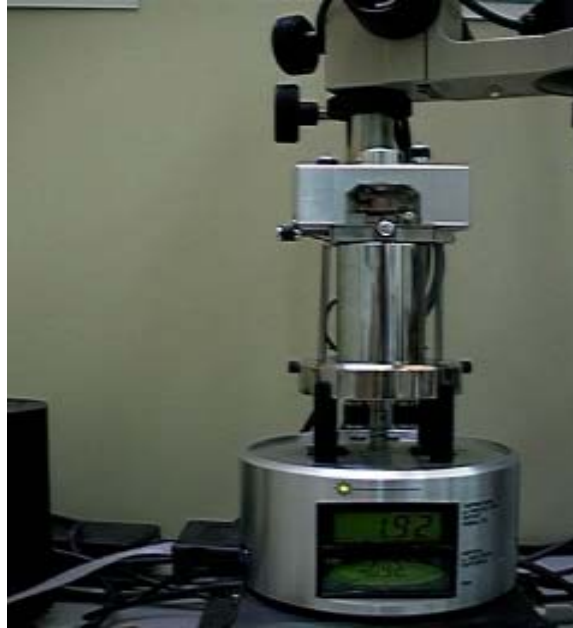


Figura 3.4: Imatge del microscopi AFM utilitzat per fer les mesures.

En aquest treball s’han obtingut imatges d’AFM de les pel·lícules de TiO_2 en condicions atmosfèriques mitjançant un microscopi NANOSCOPE III de Digital Instruments (Santa Barbara, CA). El mètode sobre el que s’ha treballat ha estat el de “taping” i utilitzant una punta de silici.

3.2.2 ESTUDI DELS MECANISMES DE CREIXEMENT

L’anàlisi dels resultats obtinguts mitjançant AFM permeten establir els mecanismes que controlen el creixement de pel·lícules crescudes per MOCVD.^{7,8}

L’estructura i per tant les propietats dels materials preparats en forma de làmina prima estan estretament relacionades amb els seus mecanismes de creixement. Per aquesta raó, l’estudi d’aquests mecanismes constitueix un aspecte d’importància creixent en la ciència dels materials. El principal impediment per als avanços en aquesta direcció radica en la dificultat que comporta la comprensió dels processos cinètics quan es troben lluny de l’equilibri termodinàmic que caracteritza a la majoria de les tècniques de deposició d’interès tecnològic, i més concretament per al CVD⁹.

Està ben acceptat que el creixement de sistemes propers a l'equilibri termodinàmic pot classificar-se en tres tipus de processos que porten el nom dels seus descobridors originals¹⁰: Frank-van der Merwe (FM) per al creixement bidimensional o monocapa a monocapa, Volmer-Weber (VW) per al creixement tridimensional per illes, i Stranski-Krastanov (SK) per al creixement inicial d'una capa bidimensional continuat amb un creixement tridimensional.

3.2.2.1. Teoria de l'escalat dinàmic

L'AFM ex-situ, permet després d'un estudi d'una sèrie de capes a les quals s'ha fet variar el temps de dipòsit, aproximar quins han estat els mecanismes que han governat el seu creixement.

La morfologia superficial d'una capa prima hauria de ser, dins d'uns determinats rangs, invariable sota transformacions d'escala¹¹. Això vol dir que si l'alçada local de la seva superfície es representa per una funció $h(\mathbf{r})$ es podria trobar sempre factors de rescalat horitzontal, ω , i vertical, ω' , tal que $h(\mathbf{r})$ sigui equivalent a $\omega'h(\omega\mathbf{r})$. Aquesta característica es anomenada com autoafinitat i ha estimulat l'aplicació de la geometria fractal al creixement de materials¹².

La magnitud més utilitzada per a caracteritzar estadísticament la morfologia superficial d'un sistema de mida L , observat a un temps t , és la rugositat $\sigma(L,t)$. Aquesta magnitud es defineix com la desviació quadràtica mitja de l'alçada local respecte de l'alçada mitja.¹³

$$\sigma(L,t) = \sqrt{\langle h(r,t) - \langle h(r,t) \rangle_L \rangle^2} >_L \quad \text{Equació 3.1}$$

Segons la llei de l'escalat¹⁴ existeix un temps (i per tant un gruix) determinat τ per el qual es compleix $\tau \sim L^{-z}$ que defineix una transició de la rugositat (veure el significat de z a la pàgina següent).

Per a temps suficientment petits, la rugositat es fa independent de la mida L del sistema (està saturada espacialment) i només augmenta amb el temps i amb l'exponent β , segons la formula:

$$\sigma(L,t) \propto t^\beta \text{ per } t \ll \tau \quad \text{Equació 3.2}$$

Aquesta expressió permet la determinació experimental de β , si la rugositat (σ) es mesura en funció del temps de dipòsit per escales de longitud L suficientment grans a on σ està saturada.

Per a temps de dipòsit suficientment llargs, la rugositat assoleix un regim estacionari a on es fa independent del temps i augmenta amb la mida del sistema segons l'exponent α , seguint la formula:

$$\sigma(L,t) \propto L^\alpha \text{ per } t \gg \tau \quad \text{Equació 3.3}$$

A més de la rugositat, un altra magnitud que caracteritza la morfologia superficial d'un sistema és la longitud de correlació lateral, $\xi(L, t)$, que representa l'amplada típica de les estructures que es generen (per exemple mida de gra, distribució de forats o depressions que tinguin una certa periodicitat,..). Segons la teoria de l'escalat dinàmic es compleix¹⁴ amb les següents dependències en funció del temps de dipòsit.

$$\xi(L,t) \propto t^{1/z} \text{ per } t \ll \tau \quad \text{Equació 3.4}$$

$$\xi(L,t) \sim L \text{ per } t \gg \tau \quad \text{Equació 3.5}$$

Als exponents α , β i z , se'ls anomena exponents de rugositat, de creixement i de engrossiment i ens permetran, en casos ideals, la identificació dels mecanismes de creixement de les capes crescudes mitjançant CVD.

3.2.2.2 Estabilitat morfològica

L'arribada d'espècies reactives a la superfície que esta creixent és aleatòria tant en l'espai com en el temps: això dona lloc a fluctuacions locals. Aquestes fluctuacions són l'origen de la rugositat superficial que desenvolupen les capes primes durant el seu creixement.

Els sistemes de creixement governats exclusivament per les fluctuacions microscòpiques es coneixen com a sistemes de dipòsit aleatori i venen caracteritzats per un exponent $\beta=2$ ^{14,15}. Els dos altres exponents no estan definits ja que la manca de correlacions espacials implica la generació d'una morfologia superficial no auto afí.

Durant el creixement d'una pel·lícula hi ha mecanismes que redistribueixen lateralment les espècies incidents (*mecanismes estabilitzadors*) que competeixen amb els mecanismes que promouen el creixement vertical (*mecanismes desestabilitzadors*). La rugositat superficial dependrà doncs del mecanisme majoritari.

Entre els mecanismes estabilitzadors trobem tres tipus que estan perfectament estudiats i catalogats:

i) Mecanisme de difusió superficial. Aquí les espècies químiques absorbides es difonen sobre de la superfície “buscant” les zones de curvatura positiva (vall) a fi d'omplir-les. Els coeficients prevists en aquest cas són : $\alpha=1$, $\beta=1/4$ $z=4$. La morfologia obtinguda, que és molt plana, es coneix com MBE ja que és similar a l'obtinguda en pel·lícules preparades per la tècnica de creixement anomenada Molecular Beam Epitaxy.¹³

ii) Mecanisme de Edwards-Wilkinson (evaporació/condensació). Les espècies químiques un cop a la superfície s'evaporen de les zones de curvatura negativa (puntes) per a condensar-se en les de curvatura positiva (valls). Els coeficients prevists són: $\alpha=0$, $\beta=0$ i $z=2$ ¹³. La rugositat té un valor molt important en la morfologia resultant i s'hi troben moltes punxes acompanyades de valls profundes.

iii) Mecanisme de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ). Les zones laterals d'alta pendent creixen a una velocitat més gran que la dels mínims (valls) i màxims (puntes) locals. Els coeficients prevists són: $\alpha=1$, $\beta=1/4$ i $z=4$. Aquest mecanisme es troba moltes vegades en competició amb altres mecanismes amb el que la morfologia que presenta no està clarament definida, encara que es pot definir com una morfologia corbada on es troben regions que sobresurten d'altres en forma d'illes.

Els mecanismes desestabilitzadors, que accentuen el creixement vertical, apareixen, per exemple, en els processos CVD, on es generen gradients de concentració, com a conseqüència del ràpid consum sobre la superfície de les espècies precursors. Tots els mecanismes desestabilitzadors estan caracteritzats per exponents α i β elevats, generalment superiors a $1/2$. Aquests règims poden ésser els causants de la pèrdua del caràcter auto afí de la superfície o en tot cas donen lloc a l'obtenció de coeficients no ben definits en els mecanismes explicats i que dificulten la seva atribució.

3.2.2.3 Densitat espectral de potència (PSD)

Existeixen diferents mètodes per a obtenir més informació sobre la morfologia superficial d'una capa a partir de les imatges d'AFM. Un dels més utilitzats consisteix en analitzar la funció coneguda com a densitat espectral de potència ("Power Spectral Density" o PSD)¹⁴. A diferència de l'estudi de la rugositat superficial, la funció PSD proporciona informació sobre les correlacions laterals de la superfície i les mides característiques de les estructures que la componen. Si es considera una imatge de mida $L \times L$, la dita funció pot expressar-se de la següent manera:

$$\text{PSD}(k) = \frac{4\pi^2}{L^2} \langle H(k_x, k_y) \cdot H^*(k_x, k_y) \rangle_k \quad \text{Equació 3.6}$$

on $H(k_x, k_y)$ és la transformada de Fourier bidimensional discreta de la superfície, definida en l'equació 3.7 i $H^*(k_x, k_y)$ és el seu valor conjugat:

$$H(k_x, k_y) = \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \sum_{n,m} h(n\Delta, m\Delta) \exp[-i(k_x n\Delta + k_y m\Delta)] \quad \text{Equació 3.7}$$

En aquesta expressió Δ és la mida del píxel en una imatge de $N \times N$ píxels ($\Delta = L/N$), recordem que L és la mida de la imatge, i $h(n\Delta, m\Delta)$ el perfil d'alçades de la superfície, amb els índex n i $m = 1 \dots N$. L'operador promig de l'expressió 3.6 $\langle \dots \rangle_k$, actua sobre un valor de freqüència k constant, que correspon al mòdul del vector (k_x, k_y) i satisfà la relació $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. Per tant, la funció PSD, amb argument k , és una representació unidimensional de l'espai recíproc de la superfície, i en conseqüència de la intensitat amb que les estructures de diferent mida (o freqüència espacial) contribueixen a la seva rugositat. Aquesta interpretació geomètrica és tant sols correcta en el cas de materials isotrops. La integral de la funció PSD està relacionada amb la rugositat superficial mitjançant l'expressió següent:

$$\sigma^2(L) = 2\pi \int_{1/L}^{1/\Delta} PSD(k) \cdot k \cdot dk \quad \text{Equació 3.8}$$

Destacar que els límits d'integració corresponen al rang de freqüències discretes sobre el que es defineix la funció PSD. El factor 2π procedeix de la integració angular d'aquesta funció.

Com a exemple a la figura 3.5 es representa una funció PSD típica d'una mostra d'òxid de titani dipositada sobre vidre. En aquesta figura es poden distingir dues regions, una regió on la PSD és independent de la freqüència, per a freqüències baixes ($PSD(k) = ct$ per $k \ll k_c$) i una regió on la PSD decreix per a freqüències altes ($k \gg k_c$). La primera indica que la superfície està descorrelacionada per a escales superiors a la longitud de correlació $\xi_c = 1/k_c$ tal i com succeïa en una superfície generada aleatòriament amb soroll blanc. La dependència decreixent de la segona regió indica que la superfície mostra algun grau de correlació lateral per a escales menors que ξ_c . Per tant, ξ_c representa l'amplada característica de les estructures de major mida generades a la superfície. La pendent de la regió decreixent és una representació doblement logarítmica que està relacionada amb l'exponent de rugositat α segons l'expressió següent:

$$PSD(k) \propto k^{-(2\alpha+d)} \quad \text{Equació 3.9}$$

On d és la dimensionalitat del substrat, igual a 2 per el sistema estudiat. Com ja s'ha explicat en el capítol 3.2.2.2, l'exponent de la rugositat α és característic de cada mecanisme de creixement. Per tant un sistema governat per més d'un mecanisme pot presentar varies regions decreixents en la funció PSD diferenciades per diferents exponents α . El rang de freqüències sobre el que es manifesta una regió de α , per exemple entre k_1 i k_2 , defineix el rang de domini espacial del mecanisme corresponent sobre la rugositat superficial (entre $1/k_1$ i $1/k_2$). Així, l'equació 3.8 proporciona un mètode per estimar la contribució a la rugositat de les estructures generades per un mecanisme determinat si els límits de integració es substitueixen per les freqüències de transició inferior i superior (k_1 i k_2):

$$\sigma_{integrada}^2 = 2\pi \int_{k_1}^{k_2} PSD(k) \cdot k \cdot dk \quad \text{Equació 3.10}$$

A la figura següent proposem un exemple de representació de la funció PSD d'una capa d'òxid de titani calculada segons l'algoritme abans descrit.

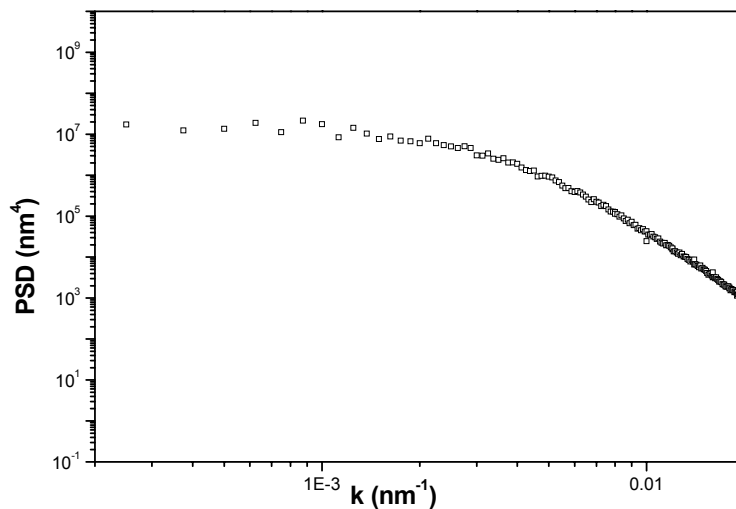


Figura 3.5 Funció PSD calculada a partir d'una imatge d'AFM de 5 x 5 μm corresponent a la superfície d'una pel·lícula de TiO₂.

3.3 ESPECTROSCÒPIA DE RETRODISPERSIÓ RUTHERFORD

(RBS)

3.3.1 DESCRIPCIÓ DE LA TÈCNICA

La tècnica de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) ha estat desenvolupada a partir d'experiments en física nuclear produïts durant la primera meitat del segle anterior. En la dècada dels 60 es va erigir com un mètode d'anàlisi particularment útil en el camp de creixement de semiconductors.

És una tècnica que s'utilitza àmpliament en la determinació d'estequiometria, concentració dels elements químics i distribució d'impureses en el film¹⁶.

El principi en el que es fonamenta està basat en la cinemàtica de col·lisions. Un feix de partícules conegudes amb massa M_1 es direccionat cap a la mostra, amb una energia E_0 , que conté partícules M_2 que són les que volem investigar (veure figura 3.6).

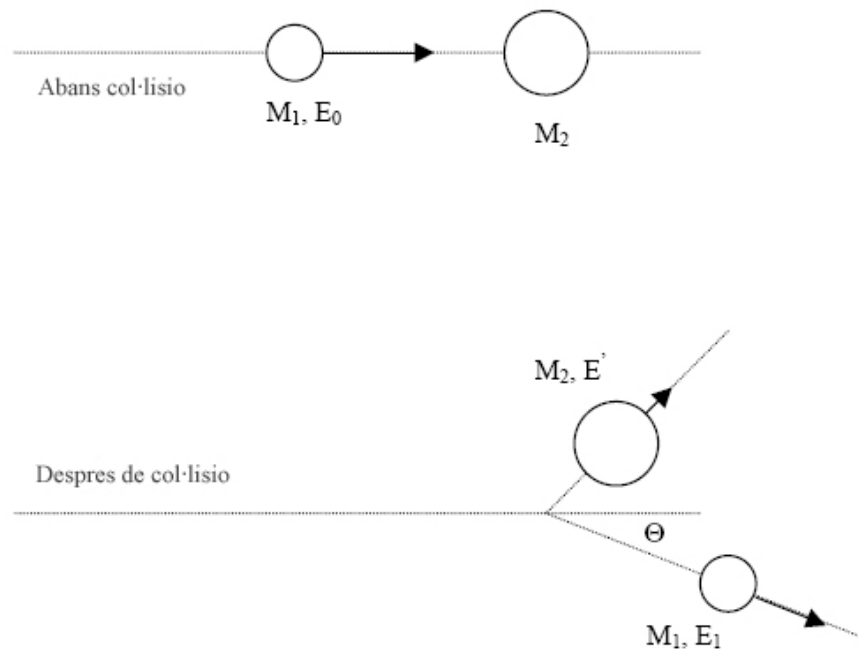


Figura 3.6. Diagrama explicatiu dels efectes produïts en els xocs en RBS.

Una vegada s'ha produït el xoc es pot calcular l'energia E_1 i l'angle Θ de les partícules. A partir de les lleis de conservació de l'energia i del moment és possible deduir la massa de les partícules de la mostra a analitzar, M_2 . A més a més, a partir de la probabilitat de dispersió en un angle conegut, anomenat secció eficaç de Rutherford, és també possible estimar la concentració (abundància) de M_2 contant la fracció de partícules dispersades M_1 en un cert angle, a on està el detector.

Existeixen dues geometries diferents per realitzar experiments RBS conegudes com IBM i Cornell. Per a totes dues geometries el feix incident és horitzontal i la superfície de la mostra vertical. En la geometria Cornell el detector està per sota del feix incident; el feix incident i el feix retrodispersat es troben en un pla vertical. Per a la geometria IBM, el feix retrodispersat, el feix incident i la normal de la mostra es troben tots en el mateix pla horitzontal. En el nostre cas es tracta d'una geometria IBM.

Un muntatge típic consisteix en utilitzar un accelerador de partícules que pot donar feixos d'ions de baixa massa amb un rang d'energies de MeV. El feix incideix té al voltant d'un mil·límetre de diàmetre quan colpeja sobre la mostra. El detector està muntat normalment a un angle de retrodispersió Θ d'almenys 170° respecte al feix incident. Com les partícules incidents penetren dins de la mostra, algunes d'elles pateixen interaccions coulombianes amb els nuclis dels àtoms de la mostra i són desviades del seu camí. Aquestes col·lisions contribueixen a la secció eficaç de Rutherford i un petit, però suficient, nombre de ions desviats son retrodispersades al detector.

El feix incident de les partícules de baixa massa al moment en que col·lisionen perd part de la seva energia E_0 en altres processos diferents als xocs elàstics de Rutherford. De totes maneres és possible determinar la pèrdua d'energia de les partícules penetrants, en el camí d'anada i tornada, i obtenir dades acurades. Si es coneixen els elements químics que componen la mostra analitzada, aquesta pèrdua d'energia pot ser convertida a una escala de profunditat i d'aquesta manera la tècnica de RBS pot ser usada per determinar perfils de composició d'espècies atòmiques.

L'espectre que s'obté dona el percentatge de partícules retrodispersades en funció de la seva energia. A efecte de fixar uns valors estàndard és també convenient fer un espectre de calibració amb una mostra coneguda.

En el nostre cas l'equipament utilitzat, el diagrama del qual es mostra a la figura 3.7, es troba en el Centro Nacional de Aceleradores a la ciutat de Sevilla. Es tracta d'un accelerador Tandem Pelletron 9SH-2 de 3 MV, model 9SDH-2, de la firma NEC, amb dos fonts de ions i set línies de feix disponibles. Nosaltres hem utilitzat la camera universal situada a 0° en la que el feix està menys localitzat (de l'ordre de 1 mm) en comparació a d'altres tècniques. Per a les mesures s'ha treballat en una geometria IBM.

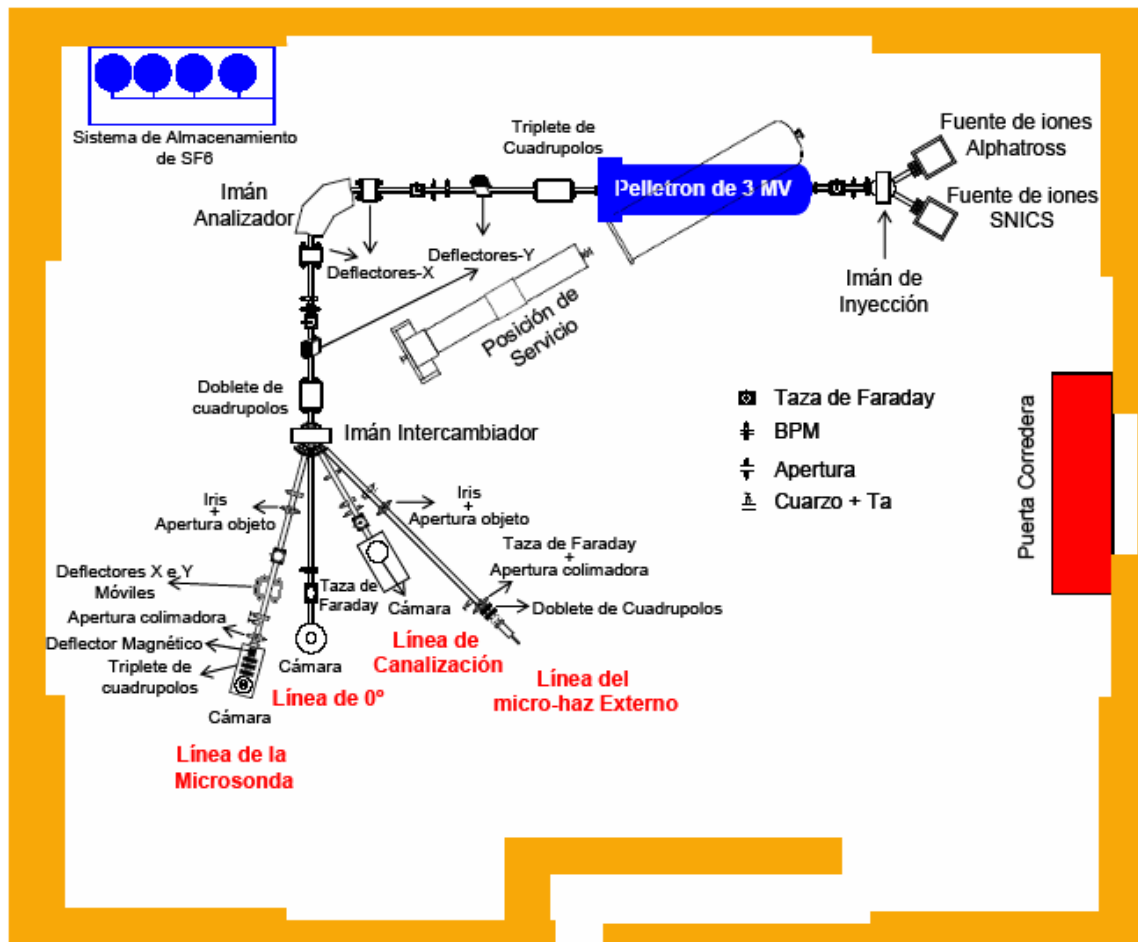


Figura 3.7. Esquema del sistema RBS acoblat a un accelerador de partícules instal·lat al CNA-CSIC a Sevilla. La camera utilitzada per als anàlisi ha estat la camera universal (imatge subministrada pel CNA-CSIC).

Per a produir els ions desitjats, aquest accelerador disposa de dues fonts de ions, situades a les entrades de $+30^\circ$ i -30° d'un imant injector que es troba just abans del tanc accelerador. Una d'aquestes fonts, la font alphasross, genera ions negatius a partir de gasos com H_2 , He i N_2 entre d'altres. Inicialment, en aquesta font, mitjançant un oscil·lador de radiofreqüència es crea un plasma de gas (H^+ , He^+ o He^{++} , etc), el qual, després de passar per un canal de rubidi e intercanviar la carrega, surt en forma de ions negatius. L'altra és una font de "sputtering" de cesi (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*, SNICS), que genera ions negatius mitjançant l'erosió d'un blanc sòlid que conté l'element d'interès. Després de la seva producció, els ions són extrets de les fonts aplicant un potencial a la sortida d'uns 60 kV, transportats posteriorment a una línia de buit (10^{-7} mbar) que inclou diferents instruments de focalització, transport i control del feix¹⁷.

Els ions produïts en la font de ions són transportats fins al tanc accelerador on s'acceleren en dues etapes. En els acceleradors de tipus Tandem, els dos extrems del tanc estan connectats a terra i el terminal d'alt voltatge es troba en el centre. Per tant, a la primera etapa, els ions negatius són accelerats fins al terminal, que en aquest cas pot arribar fins a un voltatge màxim de 3 MV. Aquest voltatge es subministra utilitzant un sistema de transport de carrega format per unes cadenes de cilindres metàl·liques separades entre si per un material aïllant. En el terminal, l'estat de carrega dels ions passa de negatiu a positiu gràcies a la interacció que pateixen amb el gas (nitrogen, en aquest accelerador) que reomple un canal denominat *stripper*. Finalment, els ions, ara amb carrega positiva, son rebutjats pel terminal, amb carrega positiva també, i per tant accelerats fins al final del tanc.

Una vegada passat el tanc accelerador el feix es dirigit primer cap a l'imant analitzador i després, cap a l'imant intercanviador (*switcher magnet*), que són dos dels elements més importants en la línia del feix. El primer imant deflecta 90° , seleccionant l'energia del feix de ions que es requereix; el segon, dirigeix el feix fins a la línia d'anàlisi on es portarà a terme l'experiment. En tota la línia també es troben diferents estacions de buit, i diferents mecanismes per focalitzar, transportar i controlar el feix, com lents quadropolars, elèctriques i magnètiques, BPM (de l'anglès, Beam Profile Monitor) i taces de Faraday. A més, entre els dos imants, es troben els filtres d'energia que permeten estabilitzar el sistema^{18,19}.

3.3.2. SOFTWARE DE SIMULACIÓ

Durant l'última dècada molts programes han estat desenvolupats per a la simulació d'espectres de RBS. El més conegut és Doolittle's RUMP^{20,21}. De totes maneres, RUMP utilitza moltes aproximacions per tal de guanyar temps en les simulacions, la qual cosa pot fer perdre resolució en contrapartida a un guany de temps. L'increment del poder de càlcul en els ordinadors durant els últims anys ha fet possible eliminar moltes de les aproximacions utilitzades per RUMP.

S'ha escollit com a programa de simulació el SIMNRA ja que aquest ofereix més llibertat en l'ús de seccions eficaces de no-Rutherford, aquelles retrodispersions no degudes a xocs elàstics de Rutherford, i permet introduir la possibilitat de reaccions nuclears, tractant a més, aspectes físics com són la dispersió d'ions i la convolució de senyals de manera més precisa.

En aquesta simulació es considera que una mostra està formada per petites subcapes. Aquest programa fa que cada simulació de l'espectre tingui en comte les contribucions de cada isòtop contingut a cada subcapa de la mostra. El programa defineix el gruix de cada subcapa de tal manera que la pèrdua d'energia en cadascuna estigui propera a l'amplada de pas de la detecció de les partícules retrodispersades. Quan les partícules incidents penetren en cada subcapa, perden energia degut a xocs electrònics i nuclears i el feix d'energia es dispersa. SIMNRA calcula l'energia de les partícules retrodispersades des del front i el darrera de la subcapa, i l'energia d'aquestes partícules una vegada arriben al detector després d'haver passat la superfície de la mostra.

3.4. MESURA DE LA VELOCITAT DE FOTODEGRADACIÓ

Com ja s'ha descrit en el capítol referent a la fotocàlisi, el TiO_2 (capítol 1) aprofita la radiació UV per excitar electrons des de la banda de valència a la banda de conducció. Els parells electró-forat produïts són els que a posteriori produiran reaccions redox (d'oxidació i reducció) que permetran degradar certes substàncies en la proximitat de la superfície de la mostra. S'ha dissenyat un sistema capaç de quantificar la capacitat de degradar substàncies en dissolució.

Seguint les indicacions de la IUPAC^{22,23} el sistema emprat controlarà la degradació d'un colorant²⁴ com és el blau de metilè. A la figura següent es representa un esquema del sistema utilitzat.

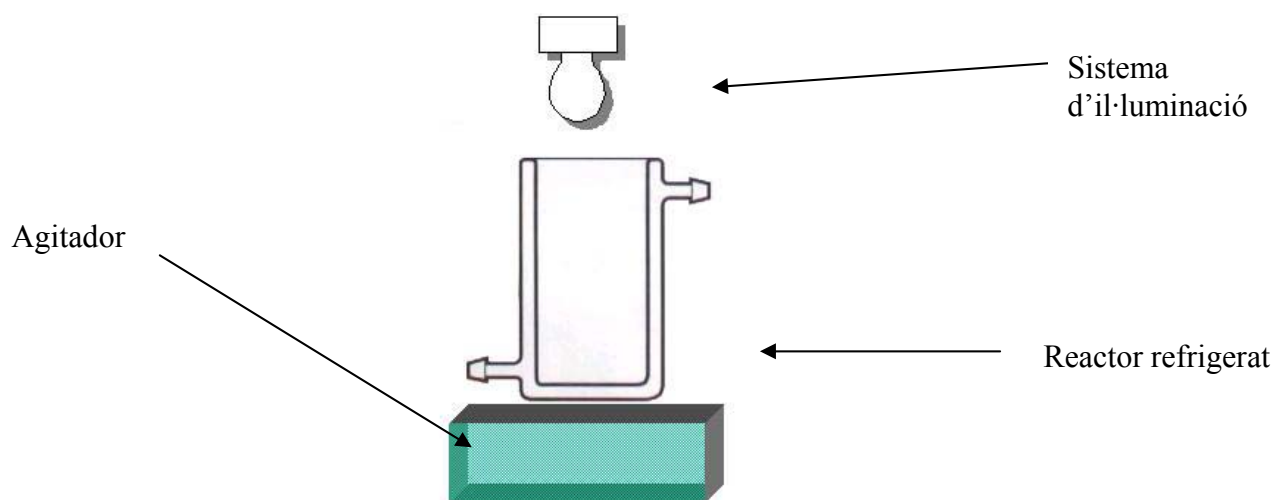


Figura 3.8. Esquema del sistema emprat per mesurar la fotodegradació del blau de metilè en dissolució.

L'equip està format per

- un reactor de camisa refrigerant, per tal de mantenir la temperatura de la dissolució constant. En aquest reactor s'introdueix la solució a degradar i el catalitzador. És important mantenir la temperatura constant i similar a l'ambient per tal d'evitar una possible termòlisis de la solució. Aquest reactor té un volum aproximat de 35 ml.
- Un agitador magnètic que permet mantenir homogènia la solució. La degradació del colorant es produirà sobre de la superfície del catalitzador. Amb l'agitador magnètic el que s'intenta és uniformitzar la concentració i evitar possibles efectes de difusió que alterin la cinètica de degradació.
- Un sistema d'il·luminació, que pot alternar una làmpada UV o bé una làmpada que emet radiació visible. Tot i que fins ara el TiO₂ només ha mostrat activitat fotocatalitzada sota il·luminació ultraviolada creiem necessari realitzar l'estudi amb diferents radiacions, especialment amb una que emeti només en rang visible.

3.4.1 SISTEMA D'IL·LUMINACIÓ

A més de poder treballar amb diferents radiacions cal que el rang d'emissió de cada làmpada sigui fixa i perfectament coneguda. Hem escollit dos sistema d'il·luminació :

★ Un que tingué el seu màxim en intensitat dins de la regió de l'UV i que presentés radiació visible. Per a aquest fi s'ha utilitzat una làmpada OSRAM ULTRAVITALUX de potència radiant 300W. S'hi ha aplicat un filtre per tallar les possibles radiacions de l'UV llunyà, ja que les radiacions a aquesta longitud d'ona són molt energètiques i poden produir la fotòlisi del material a degradar (blau de metilè).

★ Un altra, en aquest cas una làmpada PHILIPS PHILUX de 70W de radiació dins de la regió del visible. Aquesta no presenta radiació per sota de 400nm de longitud d'ona.

En la figura 3.9. podem comprovar la diferència que mostren els dos tipus de làmpades. Per una banda tenim que la OSRAM presenta un espectre d'emissió format de línies discontinues, en canvi per l'altra bombeta, la PHILUX, tenim un espectre continu. La bombeta PHILUX és una bombeta d'incandescència i com a tal presenta aquest espectre continu; pel contrari la làmpada OSRAM és una làmpada de vapor de mercuri i com a tal, la seva emissió està constituïda per línies associades a l'excitació dels electrons d'aquest metall.

També es pot observar que l'inici en l'emissió de les làmpades és diferent. Tenim que per la OSRAM el seu inici es troba més enllà de 300nm, no així per PHILUX que no presenta emissió fins a uns 400 nm i sent aquesta intensitat molt petita. Aquests 400 nm de longitud d'ona ja estan situats dins de la regió del visible.

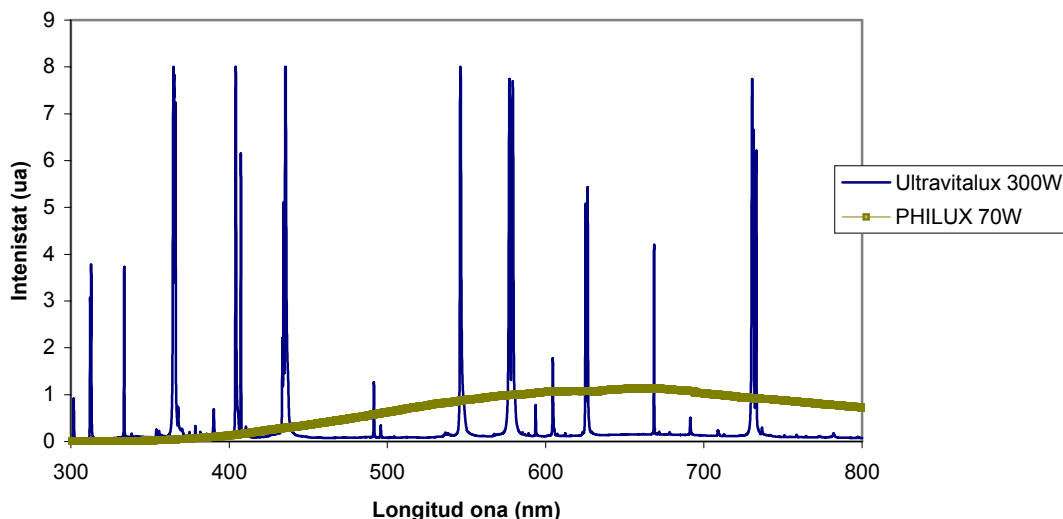


Figura 3.9. Espectre d'emissió de les dues làmpades utilitzades en els experiments de fotodegradació.

Les potències radiants que s'han mesurat per a les dues làmpades són 1.02 mW cm^{-2} per a la làmpada de OSRAM ULTRAVITALUX i 0.403 mW cm^{-2} per a làmpada PHILUX. Aquestes potències estan mesurades en les mateixes condicions en les que s'han produït els experiments de fotocatalisi.

3.4.2 REACTIUS

Com a reactiu s'ha utilitzat el blau de metilè. La IUPAC l'ha indicat com a un dels patrons més recomanables a utilitzar en les mesures de fotodegradació^{25,26}. Es tracta d'un colorant molt emprat en les indústries i laboratoris, i pel que fa que el seu cost és moderat. Al mateix temps la seva eliminació de les aigües residuals, és ja una aplicació industrial. Igualment presenta una toxicitat molt baixa per el que en conjunt presenta una sèrie d'avantatges sobre tots els altres possibles patrons.

El blau de metilè té un espectre d'absorció (UV-Vis) bastant característic que es presenta en la figura 3.10. Tal i com podem observar mostra el seu pic de màxima absorbància als 665 nm. A partir de la llei de Beer (veure apèndix 1) l'evolució de la concentració al llarg del temps és fàcilment controlable utilitzant un espectrofotòmetre.

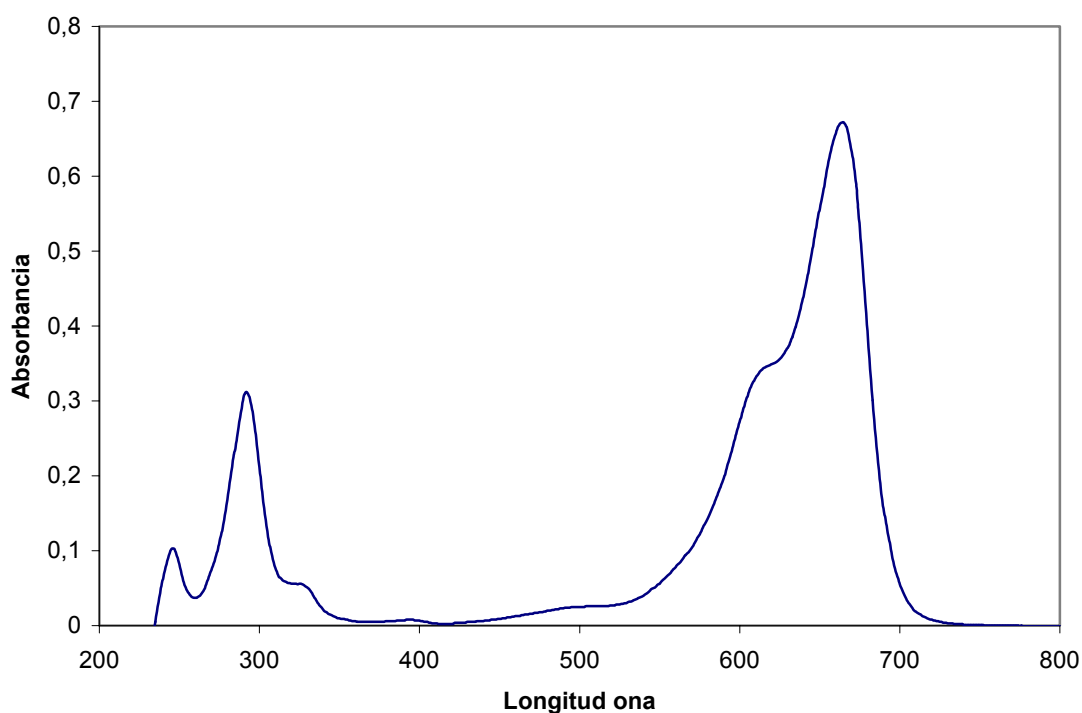


Figura 3.10. Espectre d'una solució de blau de metilè de concentració $1,7 \cdot 10^{-5}$ M. i tal i com s'han realitzat els experiments. S'ha determinat que presenta el seu màxim d'absorbància a 665nm.

La solució de blau de metilè és molt sensible i presenta una certa autodegradació en front a radiacions de UV llunyà que es podrien assignar erròniament a l'efecte del catalitzador. El sistema de filtres que es va utilitzar permeté evitar que aquest radiació pogués afectar al blau de metilè donat que fou eliminada.

La solució patró de blau de metilè es va establir a una concentració de $3.6 \cdot 10^{-5}$ M. La seva preparació consistia en dissoldre 3.2 mg d'aquest producte amb un litre d'aigua destil·lada. Abans d'enrasar totalment aquesta solució es mantenia en un bany d'ultrasons uns 15 minuts. La solució final presenta una absorbància de 0.785 a 665nm, longitud d'ona de màxima absorbància, tal i com ja hem indicat anteriorment.

La velocitat de fotodegradació del blau de metilè es determinarà mesurant l'evolució de la concentració de la solució en funció del temps.

3.5 MESURES DE LA CONCENTRACIÓ

Quan una radiació electromagnètica incideix sobre una mostra part de l'energia pot ésser absorbida per la matèria. Per definició, s'anomena absorbància a la fracció de la radiació incident que es absorbida per la mostra. Es calcula de la manera següent:

$$A = -\log(T) = -\log(P/P_0)$$

On P i P_0 són les potències radiants: P_0 és l'energia radiant que arriba a la mostra i P és la potencia després d'haver passat per la mostra i T és la transmitància que presenta la mostra.

La següent figura il·lustra el cas de l'absorció de la llum a través d'un cubeta i inclou altres processos que fan disminuir la seva transmissió (i per tant augmentar l'absorbància) com són la reflexió i la dispersió.^{27,28}

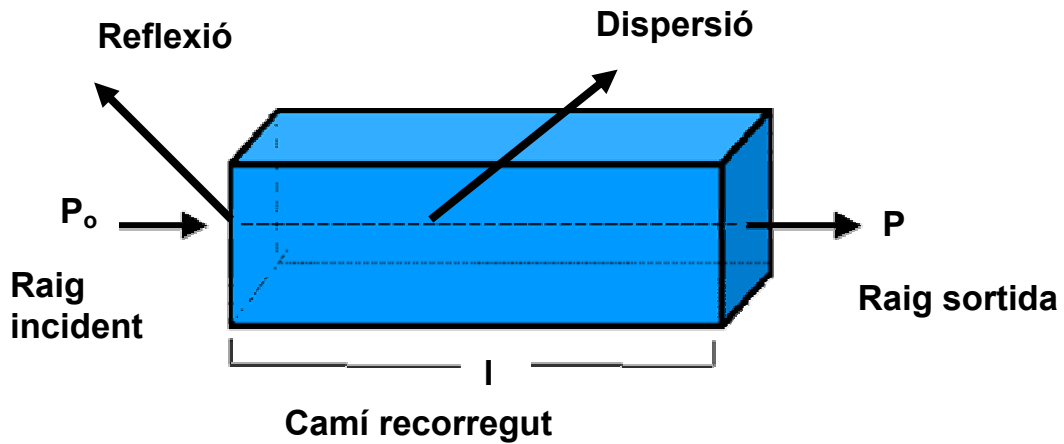


Figura 3.11. Esquema dels diferents camins possibles per a una radiació que incideix sobre un cos.

Aquesta tècnica ha estat emprada per a la mesura de solucions feblement concentrades ja que les condicions d'anàlisi per tal de que es compleixi la llei de Lambert-Beer, així ho estableix.

La llei de Lambert-Beer és la relació lineal entre l'absorbància i la concentració d'una mostra que amorteix una senyal electromagnètica. La llei general de Lambert-Beer es pot escriure generalment com:

$$A = a_{\lambda} \times l \times C$$

On A és la absorbància mesurada, a_{λ} és un coeficient depenent de la longitud d'ona i en menor grau de la concentració, l és la longitud de la trajectòria i C és la concentració de la solució. En treballar en unitats de concentració molars, la llei de Lambert-Beer s'escriu com:

$$A = \epsilon_{\lambda} \times l \times C$$

On ϵ_{λ} és el coeficient molar per a cada longitud d'ona (també anomenat coeficient d'extinció) i que s'expressa en les unitats de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En general el subíndex λ es perd en la comprensió que el valor de ϵ és específic per a cada longitud d'ona. L'absorbància d'una mostra que presenti diferents elements capaços d'absorbir a aquesta longitud d'ona s'expressa com:

$$A = (\epsilon_1 \times l \times c_1) + (\epsilon_2 \times l \times c_2) + \dots$$

On els subíndexs corresponen a l'absorbància i a la concentració molar de cadascuna de les espècies absorbents que hi són presents.

REFERÈNCIES

- ¹ J. Caro, M. Doudkowsky, A. Figueras, J. Fraxedas, G. Garcia, J. Santiso, S. Schamm, F. Ojeda, L. Vazquez, J. M. Albella, R. Cuerno, R. Salvarezza, Handbook of surf. and interf of mat. Edited by HS Nawa, chapter 4 (2001)
- ² K.L. Choy, progress in Materials Science, 107, 1-113 (2001)
- ³ M. Hitchman, J. Zhao, J. Phys IV 9, 357-364 (1999)
- ⁴ G.A. Battiston, R. Gerbasi, A. Tizani, A. Figueras, G. Garcia, Proceedings
- ⁵ I. Justicia, J.A. Ayllon, A. Figueras, G.A. Battiston, R. Gerbasi, J. de Physique IV 11, (2001), 231-239
- ⁶ G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, A. Gasparotto, Chem. Vap. Deposition 5 (1999)
- ⁷ F. Ojeda, “Mecanismos de crecimiento y estructura de Películas delgadas de SiO₂ obtenidas mediante deposición química en fase vapor”, Tesis doctoral (UAM) 1999.
- ⁸ F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza, L. Vazquez, Physical Review Letters, 84 (2000) 3125-3128
- ⁹ F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza, L. Vazquez, Journal de Physique IV, 9 (1999) Pr8, 265-271
- ¹⁰ W.M. Tong, R. S. Williams Ann. Rev. Phys. Chem. 45 (1994) 401-438
- ¹¹ J. Krug, Adv. Phys. 46 (1997), 139-282
- ¹² D. Avnir (Ed), The fractal approach to heterogeneous chemistry: Surfaces, colloids, polymers. John Willey & Sons. New York (1989)
- ¹³ A.L. Barabasi, H. E. Stanley. Fractal concepts in surface growth. Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- ¹⁴ F. Family, Physica A 168, 561-580 (1990)
- ¹⁵ W. M. Tong, R. S. Williams, Ann. Rev. Phys. Chem. 45, 401-438 (1997)
- ¹⁶ J. García López, F. J. Ager , M. Barbadillo Rank, F. J. Madrigal, M. Á. Ontalba, M. A. Respaldiza, M.. D.Ynsa, Nuclear Instruments and Methods. B 161-163 (2000) 1137-1142.
- ¹⁷ A. Paúl, S. El-Mrabet, F. J. Ager, J. A. Odriozola Surface and Interface Analysis 30 (2000) 176-180
- ¹⁸ Tesis doctoral de M.D. Ynsa Alcalá, Sevilla Mayo 2003

- ¹⁹ Tesis doctoral presentada per F.J. Ager Vázquez, Sevilla Novembre 1998
- ²⁰ Ager FJ, Ynsa MD, Dominguez-Solis JR, Lopez-Martin MC, Gotor C, Romero LC, Nucl. Instr. Meth B 210 (2003), 401-406
- ²¹ R.Doolittle, Nucl. Instr. Meth B15, 227 (1985)
- ²² A. Salinaro, A. V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, V. K. Ryabchuck, N. Serpone, Pure & Appl. Chem, 71 (2), (1999), 321-335
- ²³ N. Serpone, J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry 104 (1997), 1-12
- ²⁴ CRC Handbook of organic photochemistry and photobiology, CRC Press 1995
- ²⁵ N. Serpone, A. Salinaro, Pure & Appl. Chem 71(2), 303-320(1999)
- ²⁶ A. Salinaro, A. V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Pure & Appl. Chem 71(2), 321-335 (1999).
- ²⁷ D.A. Skoog, J.J. Leary, Analisis Instrumental, 4ª Edició, Mc Graw Hill (1997)
- ²⁸ D. C. Harris, Analisis Químico Cuantitativo, 3ª Edició, Grupo Ed. Iberoamerica (1992)

CAPÍTOL 4. PREPARACIÓ DE CAPES PRIMES DE TiO₂

4.1. OPTIMITZACIÓ DELS PARÀMETRES EXPERIMENTALS

4.1.1. DESCRIPCIÓ DEL REACTOR

Les mostres analitzades en aquest estudi han estat sintetitzades en dos reactors diferents. Inicialment les capes van ser dipositades en un petit reactor d'escala laboratori molt funcional que permet variar amb molta facilitat els paràmetres experimentals. Gràcies a ell s'han optimitzat les condicions de treball que després han estat traslladades a un segon reactor automatitzat de gran escala que permet simular aplicacions industrials. En la figura 4.1. es mostra l'esquema de l'aparell utilitzat inicialment, el reactor d'escala més petita.

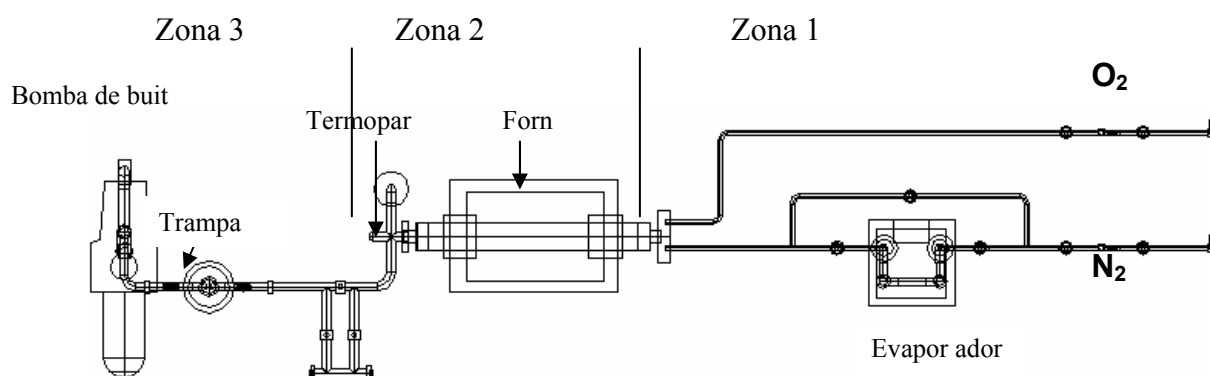


Figura 4.1 Esquema de l'aparell de CVD.

L'equipament MOCVD està compost per diferents parts¹:

- La primera zona on hi ha la barreja de precursors. A l'evaporador el precursor es volatilitza i es arrastra pel gas portador. En el nostre cas nitrogen. A més, a voluntat, si pot afegir un flux addicional extern d'oxigen.

- Els vapors arriben a una segona zona, escalfada mitjançant un forn de radiació on es produeix la reacció de dipòsit. En aquesta zona hi un termoparell que controla la temperatura en la zona del portamostres.
- Una tercera zona formada principalment per una bomba de buit primari que permet realitzar la reacció a baixes pressions així com eliminar els gasos portadors. Una trampa de nitrogen líquid permet recuperar els subproductes de reacció.

Com a substrats per a les capes, s'han utilitzat materials transparents i de baix cost. Principalment s'ha utilitzat vidre i quars. L'avantatge del vidre enfront del quars és el seu baix cost. No obstant és ben conegut que els metalls alcalins i alcalins terris que conté el vidre poden difondre cap a la capa dipositada, disminuint les propietats fotocatalítiques del material^{2,3}. Aquests metalls actuen com a centres de recombinació disminuint la taxa de portadors i per tant reduint la velocitat de fotodegradació.

Tot i coneixent aquest problema des del principi, s'ha intentat compensar la disminució de l'eficiència del procés fotodegradatiu associat a l'ús de substrats de baix cost (vidre) mitjançant un augment suposadament associat a l'optimització dels paràmetres de creixement, l'estat de superfície i més especialment l'extensió de l'espectre d'absorció cap a la radiació visible. Aconseguit això, es faria factible l'ús del vidre en aplicacions industrials que requereixen d'un baix cost dels materials de partida.

4.1.2. INFLUÈNCIA DELS PARÀMETRES EXPERIMENTALS.

Cal recordar que l'òxid de titani té tres fases cristal·lines: l'anatasa, el rutil i la brookita. D'aquestes tres la més estable és el rutil i les dues altres són metaestables a temperatura ambient. En el nostre cas interessa la síntesi de la titania amb l'estructura anatasa ja que aquesta és la fase més activa fotocatalíticament⁴ (veure capítol 1). A la figura 4.2 es recull l'espectre de difracció (DRX) de 4 dipòsits obtinguts a temperatures diferents. L'estructura cristal·lina ha estat determinada com a anatasa. El rang de temperatura de dipòsit ha estat acotat entre 350 y 430°C. Cal remarcar que la pressió de treball s'ha mantingut constant en 80Pa. En el rang de temperatures que s'ha treballat el mode cinètic és el que controla el creixement amb una energia d'activació aparent de 126 KJ/mol.

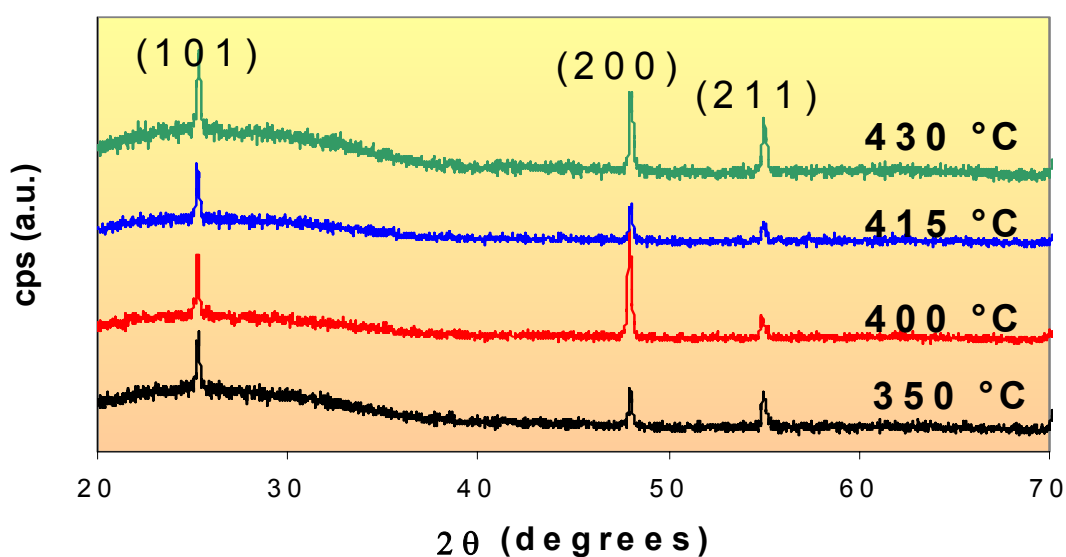


Figura 4.2. Evolució dels espectres de difracció per a mostres dipositades entre 350 i 430°. No s'observa senyal de l'estructura rutil.

Mantenint la temperatura de dipòsit a 400°C, s'han analitzat les variacions en la morfologia, estructura i composició en funció dels paràmetres experimentals. En capítols posteriors es determinarà l'influència d'aquestes característiques del dipòsit en les seves propietats fotocatalítiques.

Flux

S'ha variat el flux total de gasos en el interior del reactor així com la seva composició. En la taula següent es mostren les condicions estudiades així com el gruix de capa obtingut per un temps de dipòsit de 30 minuts. Es pot observar com els espessors semblen ésser independents tant del flux total de gas emprat com de la seva composició i molt especialment de la pressió parcial d'oxigen.

| Nom | Espessor (nm) | Flux N ₂ / Flux O ₂ (scm) |
|-----|---------------|---|
| Ts1 | 578 | 60/0 |
| Ts2 | 571 | 50/5 |
| Ts3 | 574 | 50/20 |
| Ts4 | 580 | 50/40 |

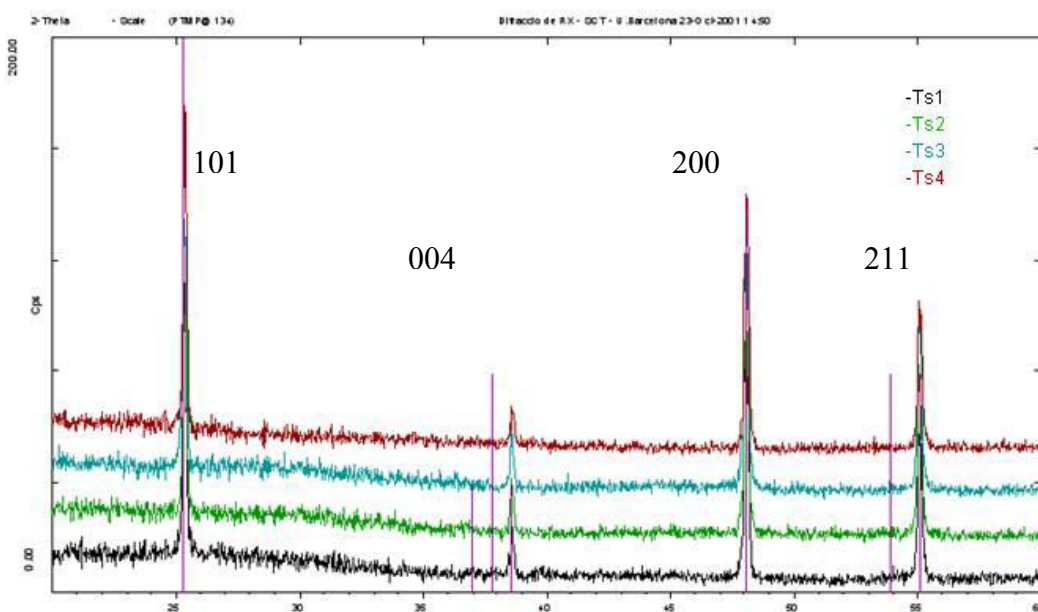


Figura 4.3. Conjunt d'espectres de difracció de raigs X per a les 4 mostres dipositades.

Els espectres de difracció d'aquestes pel·lícules es mostren en la figura 4.3. Cal remarcar que totes les mostres tenen la estructura cristal·lina corresponen a la fase anatasa. No presenten una clara orientació preferencial i en cap mostra es detecta la presència de la fase rutil. La mida de gra s'ha determinat a partir dels espectres entre 75 (Ts1) i 150 nm (Ts4), mesurat a partir de l'equació de Scherrer mitjançant la reflexió (200).

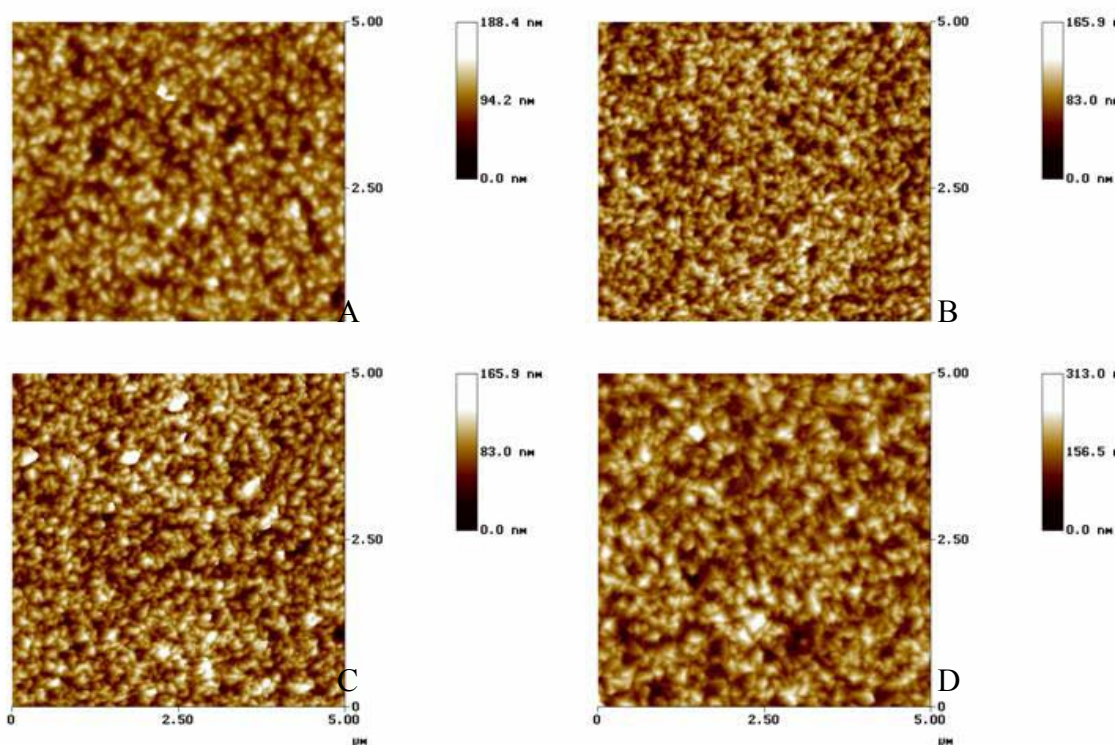


Figura 4.4. Imatges de les superfícies per a les mostres Ts1 (A), Ts2 (B), Ts3 (C), Ts4 (D), obtingudes mitjançant la tècnica de AFM.

Mitjançant la tècnica AFM es va determinar també la mida de gra a més de la rugositat (rms) de les mostres. Corroborant els resultats obtinguts mitjançant XRD, la mida de gra, fou determinada entre 60 (Ts1) i 110 nm (Ts4). Pel que respecta a la rugositat de les mostres les diferències no són excessives: 17 nm per a la Ts1 i Ts2, 19 nm per a la Ts3 i 32 nm Ts4. El major grau de rugositat de la mostra Ts4 s'ha atribuït a l'alt flux total que va ser emprat durant el dipòsit d'aquesta pel·lícula.

La composició de les mostres d'òxid de titani i especialment l'estequiometria en oxigen, va ser determinada mitjançant la tècnica RBS. Les anàlisi realitzades van demostrar que principalment la pressió parcial d'oxigen en la fase gas és un dels paràmetres que controla l'estequiometria en oxigen de les pel·lícules. Aquest fenomen es descriurà més àmpliament en l'apartat 4.3. ja que la deficiència d'oxigen, jugarà un paper molt important en les propietats fotocatalítiques.

S'ha de dir que aquestes mostres van ser dipositades tant sobre vidre com sobre quars per a avaluar les possibles diferències existents entre elles. Les característiques morfològiques i estructurals no es van veure afectades en gran mesura per la utilització d'un substrat o altre.

4.2. MESURES DE L'ESTEQUIOMETRIA MITJANÇANT RBS

Una vegada es van realitzar les primeres simulacions teòriques de l'evolució de les bandes electròniques amb la concentració de vacants d'oxigen i es varen obtenir els primers resultats experimentals de mesures d'absorció òptica, la caracterització de l'estequiometria jugava un paper clau. Els primers experiments que es van fer corresponien a una primera sèrie de mostres que es van sintetitzar mitjançant el reactor de tipus laboratori (veure capítol 4). D'aquestes mostres es va poder concloure que s'havien trobat els paràmetres que permetien obtenir mostres subestequiomètriques.

a) Mostres crescudes sobre vidre

De la simulació dels espectres de RBS (veure capítol 3.3) s'obtenen les dades que apareixen a la següent taula:

| Mostra | at. % O | at. % Ti | O/Ti |
|--------|------------|-------------|------|
| TS-1 | 63.6 | 36.4 | 1.75 |
| TS-2 | 64.2 | 35.8 | 1.79 |
| TS-3 | 63.7 | 36.3 | 1.76 |
| TS-4 | 64.4 | 35.6 | 1.81 |

En RBS l'error en els percentatges atòmics s'estima que es troba al voltant del 3%. Destacar que la concentració de flux d'oxigen a la camera de preparació de mostres no sembla que jugui un paràmetre primordial per a la síntesi de capes subestequiometriques. Així encara la mostra que en presenta un major grau és la Ts1. Les condicions de preparació d'aquesta han estat preses com a referència per a la preparació de les futures mostres.

b) Mostres dipositades sobre quars

Els gruixos de les mostres dipositades sobre quars han estat estimats al voltant de les 0,45 micres mitjançant espectrofotometria (veure apèndix 1). La síntesi de les capes s'ha realitzat sota les mateixes condicions que per a la síntesi de les pel·lícules dipositades sobre vidre.

| Mostra | Esteq. per RBS |
|--------|----------------|
| TS-1 | 1.85±0.05 |
| TS-2 | 1.87±0.05 |
| TS-3 | 1.91±0.05 |
| TS-4 | 1.92±0.05 |

Comparant la taula anterior per vidre amb aquesta per a quars, es pot observar que la utilització de vidre com a substrat comporta un major grau de subestequiometria. Això es degut probablement a que en la composició del vidre existeixen altres tipus d'òxids al del SiO₂. Aquests són òxids metàl·lics que difonen de la superfície del substrat cap a la zona de creixement i interactuen amb l'oxigen. Aquests metalls segresten aquest element químic i afavoreixen un creixement de la pel·lícula més deficient en oxigen, en comparació a les mostres de quars que han estat sintetitzades sota les mateixes condicions de preparació.⁵

4.3. INFLUENCIA DEL GRUIX DE LA MOSTRA

L'estudi de l'influència del gruix de les mostres es va dur a terme amb capes dipositades a 400°C, amb un flux total de 60 sccm de nitrogen amb una aportació externa d'oxigen de 5 sccm per tal de treballar amb capes estequiomètriques de TiO₂, dipositades sobre vidre.

Els dipòsits amb diferents gruixos es van obtenir simplement augmentant el temps de dipòsit de 1 a 120 min. En la figura 4.5. es mostra l'evolució del gruix mesurat mitjançant interferometria òptica (veure apèndix 1) en funció del temps de dipòsit. Cal remarcar que per temps de dipòsit inferior a 40 minuts, aproximadament, la relació entre gruix i temps és lineal, amb un ritme de creixement mitjà d'uns 19 nm/min.

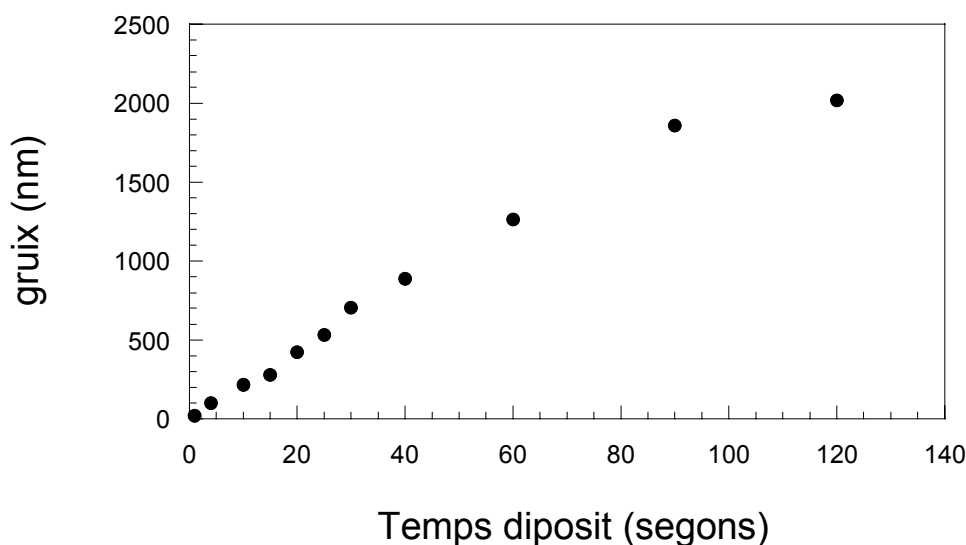


Figura 4.5. Representació de la variació del gruix amb el temps de dipòsit.

Tal i com podem veure a la figura 4.6. totes aquestes mostres van ser sotmeses a un anàlisi per XRD confirmant que la seva fase cristal·lina era anatasa, inclòs per a mostres més primes de 100 nm.

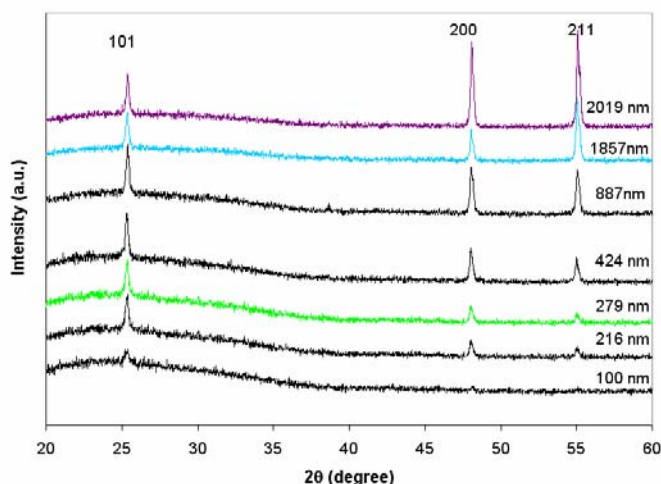


Figura 4.6. Espectres de XRD de les mostres amb diferent gruix. Es pot observar que per a totes elles la seva estructura és anatasa.

A la figura 4.6. es presenten els espectres de XRD de les capes en funció del gruix. S'observa clarament que per 100 nm el senyal és baix si bé les petites reflexions detectades corresponen a l'estructura d'anatasa. Per a mostres amb un gruix comprès entre els 200 i els 425 nm, aproximadament, les reflexions mesurades tenen intensitats associades més aviat a una distribució aleatòria de plans si bé l'estructura cristal·lina és anatasa. Per a mostres més gruixudes existeix una competició entre el creixement dels plans cristal·lins (200) i (211) indicant inicis de creixement preferencial.

A la figura 4.7. es mostra la morfologia de la superfície corresponen a diferents gruixos de dipòsits d'anatasa que ha estat obtinguda mitjançant AFM ($L \times L = 4 \times 4 \mu\text{m}^2$).

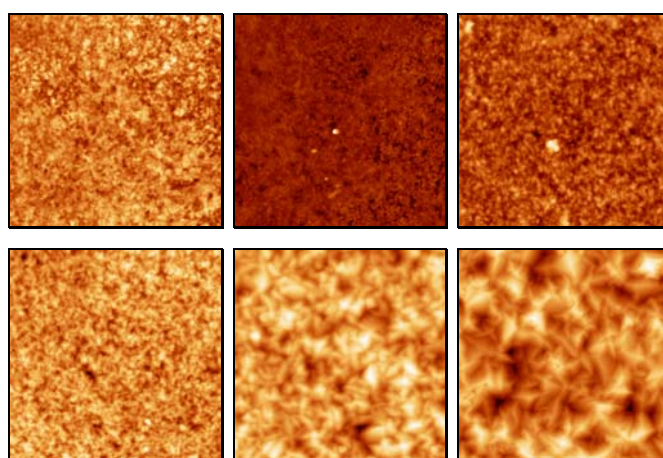


Figura 4.7. Evolució de la morfologia superficial amb l'augment d'espessor. a) 21nm: Ts9, b) 100nm: Ts10, c)216nm: Ts6, d)424nm: Ts8, e)1857nm: Ts15, f)2019nm: Ts16

Es detecta clarament a la figura, com la mida mitja de gra augmenta amb el temps de dipòsit. La forma del gra també varia i per a temps de dipòsit molt curts, menors de 5 minuts, la superfície de la capa es granular. Al augmentar el temps a valors superiors a 10 minuts es comença a discernir un cert facetatge que s'observa molt clarament per les capes més gruixudes. Aquest fenomen està normalment associat a l'establiment d'una orientació preferent de les capes que es comprova clarament en els espectres de difracció (figura 4.6.). Aquest fet és especialment evident per a temps més grans on aquesta orientació és més marcada.

Determinació del model de creixement

A partir de les dades de rugositat superficial, σ i la mida mitja de gra, d , obtingudes per AFM podem representar la variació d'aquest dos paràmetres en funció del temps de dipòsit i per tant del seu gruix (Figura 4.8.). Com es descriu en el capítol 3 aquestes representacions permeten extreure models de creixement de les capes estudiades.

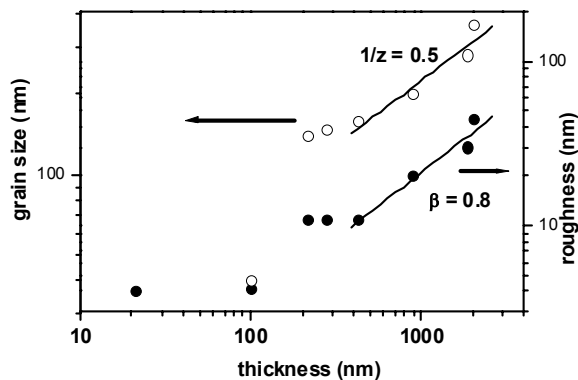


Figura 4.8. Evolució de la mida de gra i rugositat en funció de l'espessor

S'observen tres règims diferents, tant pel canvi de rugositat com per la variació de mida de gra.

- Per a temps $t < 5$ minuts el film es granular com s'estableix per AFM amb valors petits de σ i d fins que al cap d'uns 10 min de dipòsit (100 nm de gruix) pateixen un fort increment.

- Per a temps compresos entre els 10 minuts i els 20 minuts, gruixos corresponents entre 200 i 400 nm aproximadament, els valors de σ i d augmenten sobtadament a valors més grans que els observats en l'anterior règim però es mantenen quasi constants en aquest període. Destacar que en aquest règim la superfície de les mostres presenta certs indicis de “facetejat” i orientació preferencial.
- Finalment per a $t > 20$ minuts, tant σ com d augmenten amb el temps de dipòsit segons $\sigma \propto t^{0.8}$ i $d \propto t^{0.7}$. És interessant destacar la clara correlació existent entre l'evolució de σ i d durant aquest règim. L'orientació del film no canvia però la mida de gra s'incrementa i per tant la rugositat també. Aquest fet indica que la principal font de l'origen de la rugositat es la seva estructura granular.

Com ja s'ha indicat anteriorment, per a temps de dipòsit grans, les imatges d'AFM ens mostren un clar “facetejat” de la superfície⁶ i l'aparició de vèrtexs. L'angle típic definit per dues cares convergents en un vèrtex és consistent, dintre de l'error experimental, amb el que s'hauria d'esperar entre dos cares (101). Aquest està d'acord amb el fet que la cara (101) és la superfície amb menor energia⁷.

L'anàlisi Dynamic Scaling Theory⁸ de les dades obtingudes per AFM permetrà d'aprofundir en els modes de creixement.

La figura 4.9A) mostra, en escala logarítmica, les corbes PSD per a capes de TiO₂ dipositades en diferents temps de dipòsit, totes elles sobre substrats de vidre. Per a $t \geq 10$ min (gruixos més grans de 200nm) de la forma general de les corbes PSD es poden arribar a distingir fins a 4 mecanismes (Figura 4.9B):

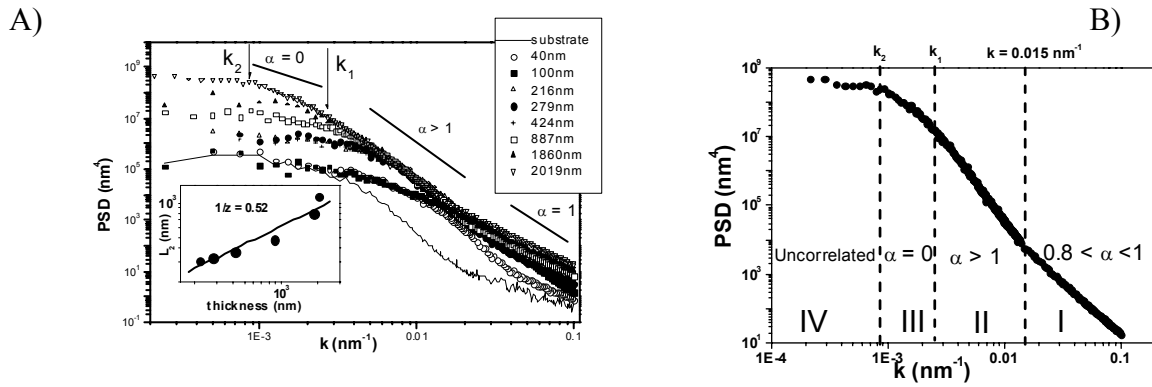


Figura 4.9. Representacions gràfiques de les variacions de la funció PSD per a totes les mostres (figura A) i de la forma general utilitzada com a referència per a totes elles (figura B).

i) Una primera regió per a $k \geq 0.015 \text{ nm}^{-1}$ (petites escales longitudinals) amb $0.8 \leq \alpha \leq 1$. En aquesta regió les diferents corbes no es superposen, fet que pot estar relacionat amb l'existència d'un escalat anòmal⁹.

ii) Un segon règim, per $k_1 < k < 0.015 \text{ nm}^{-1}$ ($60 \text{ nm} < L < L_1$) s'observa que $\alpha > 1$. El valor de L_1 correspon al valor mig dels grans. Per tant, $L_1(k_1)$ augmenta amb el temps degut als processos de coarsening. Aquest règim, en el qual les corbes de PSD es superposen, està clarament relacionat amb la morfologia granular i opera des d'escales de longitud iguals o més petites a la mida mitja de gra. Els valors de $\alpha > 1$ i $\beta > 0.5$ estan relacionats amb un creixement inestable (és a dir rugós).

iii) Un tercer règim apareix per $k_2 < k < k_1$ ($L_1 < L < L_2$) amb $\alpha \approx 0$. En aquest cas, k_2 (L_2) està relacionat amb l'encreuament amb un quart règim e indica la més llarga escala longitudinal amb algunes de les correlacions existents. Òbviament, aquest règim opera per a escales de longitud més grans que el tamany mig de gra. Analitzant amb més detall la morfologia de les capes per AFM, aquest règim pot estar relacionat amb l'aparició i posterior desenvolupament d'unes profundes depressions observades per AFM en imatges on $t \geq 10$ min. Per tal de poder analitzar en més detall aquest règim de creixement és interessant analitzar el canvi que experimenta L_2 en vers el temps de dipòsit (veure inset en la Figura 4.9.a) per $t \geq 10$ min resultant $1/z \approx 0.5$. Aquests valors conjuntament amb que $\alpha \approx 0$ són propers al valors que prediu el model de creixement anomenat Edwards-Wilkinson (EW)¹⁰. Aquest model de creixement es degut, normalment, a processos de re- evaporació- condensació que es produeixen a la interfase de creixement.

iv) El quart i últim règim es produeix on la corba de PSD és gairebé plana (pendent 0) indicant l'absència de qualsevol relació entre punts en la superfície separats per una distància més gran que L_2 .

Aquestes dades ens permeten situar l'evolució del creixement de les capes de TiO₂:

i) Primer, per $t \leq 20$ min, hi ha una competició entre les diferents orientacions preferencials. De totes maneres, aquest estadi presenta dos comportaments ben diferenciats: per a temps inicials, σ i ξ són relativament baixos fins que augmenten dràsticament per a $t \approx 10$ min. Per $10 \text{ min} < t < 20 \text{ min}$ σ i ξ són pràcticament constants. Per a aquest últim sub-règim alguns dels processos de “facetatge”^{11,12} es comencen a desenvolupar sobre la superfície.

ii) Segon, per $t > 20$ min, la mida de gra i la rugositat augmenten amb el temps. La morfologia superficial sembla ser deguda a dos mecanismes principalment. El primer, operant a escales de longitud semblants a la mida de gra; es tracta d'un creixement inestable, és a dir rugós, amb $\beta > 0.5$. El segon opera a escales més grans i s'assembla a un mecanisme de creixement EW¹³. Aquest segon règim sembla estar relacionat amb l'aparició i posterior desenvolupament de profundes depressions en la superfície, la qual cosa indica l'existència de certes correlacions entre el creixement de les capes per a aquestes escales de longitud. De totes maneres, aquest règim no s'observa en la Figura 4.8 ja que ambdós operen simultàniament. El primer règim (creixement inestable) sembla dominar l'evolució de la rugositat ja que tal i com s'observa en la figura 4.8, $\beta > 0.5$. Si fos un creixement EW pur, sense competència amb altres mecanismes, β hauria de ser proper a 0.

4.4. PREPARACIÓ DE MOSTRES EN UN REACTOR D'ESCALAT INDUSTRIAL

Es va procedir a l'estudi de l'elaboració de capes primes d'òxid de titani en un altre reactor que permetés obtenir dipòsits sobre de superfícies més grans i que, per tant, simulés un procés industrial; les condicions experimentals són les mateixes que les ja determinades en el reactor d'investigació per la mostra Ts1.



Figura 4.10. Fotografia del reactor instal·lat al ICIS-CNR de Padova

Tal i com es pot veure a la fig.4.10 la torre de comandament (a la dreta de la fotografia) controla els fluxos del reactor, l'obertura i tancament de les vàlvules i les diferents temperatures a dins de la camera de reacció i la càpsula on es troba el precursor, a part de tots els altres possibles paràmetres que puguin alterar el sistema. L'automatització de l'equipament és tal que no permet avançar en una fase ulterior de preparació de les mostres fins que no s'han assolit uns paràmetres predeterminats a la fase actual. És a dir, es tracta d'un reactor que una vegada trobades les condicions ideals presenta una major comoditat a l'hora de treballar ja que redueix els controls que ha de realitzar l'operari.

Les fases que comporta qualsevol procés de dipòsit són: *buit* (ha d'arribar a una certa pressió de buit per a continuar), *escalfament* (el forn, en totes les seves zones, ha d'arribar a una temperatura determinada), *estabilització de temperatura* (aquí el que s'intenta és que la temperatura dins del forn s'estabilitzi i no pateixi grans oscil·lacions), *obertura del by-pass* (s'obre la vàlvula del by-pass permeten la neteja de possibles contaminants) i la *fase de dipòsit* pròpiament dita (veure fig. 4.11)

Pel que fa a l'esquema del reactor és molt semblant al reactor d'investigació; a la següent figura es representen les principals parts d'aquest reactor.

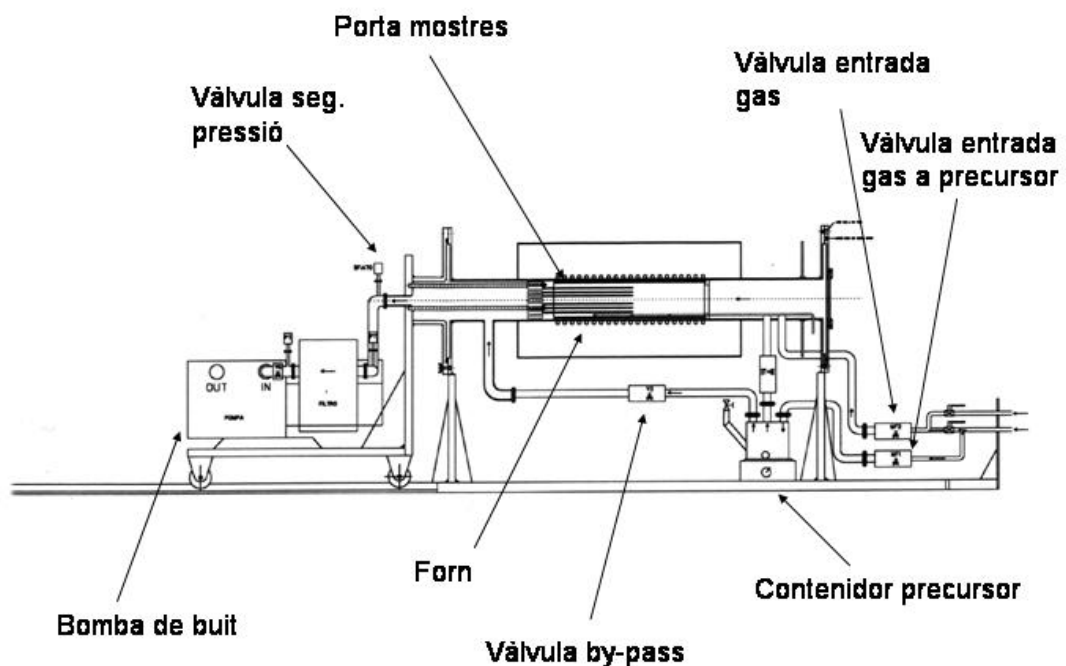


Figura 4.11. Esquema del reactor industrial instal·lat al ICIS-CNR de Padova.

El sistema representat a la figura 4.11. dona idea de les dimensions del forn en front de les altres parts del sistema. El portasubstrats permet el dipòsit simultani sobre diferents tipus i geometries de substrats (les mostres poden arribar a ser de més de 180 cm²; per al reactor de petit escalat les mides eren d'uns 50 cm²). Indicar que per els nostres experiments les posicions utilitzades es troben a 11,5 , 14, 17,5 i cm, a partir de l'entrada del precursor al forn i reben el nom de posicions 1, 2 i 3, respectivament..

Per a aquest segon reactor també s'ha fet una representació gràfica de l'evolució del gruix en funció del temps de dipòsit per a les tres posicions abans esmentades, obtenint la següent figura (fig.4.12).

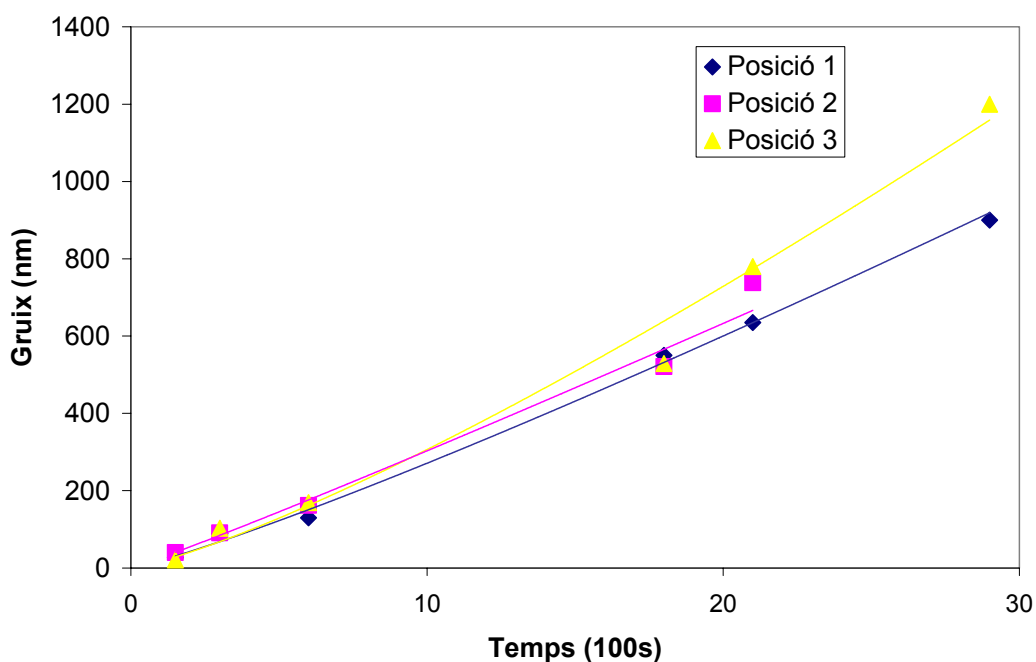


Figura 4.12. Representació gràfica de l'evolució del gruix en front del temps de dipòsit en segons.

A la fig. 4.13. es mostra l'estudi de creixement que es va realitzar per a les diferents posicions dins del reactor i per a diferent temperatures de dipòsit. S'observa que a la temperatura de treball, 400°C, la variació de la velocitat de creixement en front de la posició és petita en bon acord amb els resultats indicats a la fig.4.12. A aquesta temperatura també es conserva un ritme de creixement de 19 nm/min tal i com havíem preparat les mostres en l'anterior reactor i també en bon acord amb els resultats de la figura 4.12.

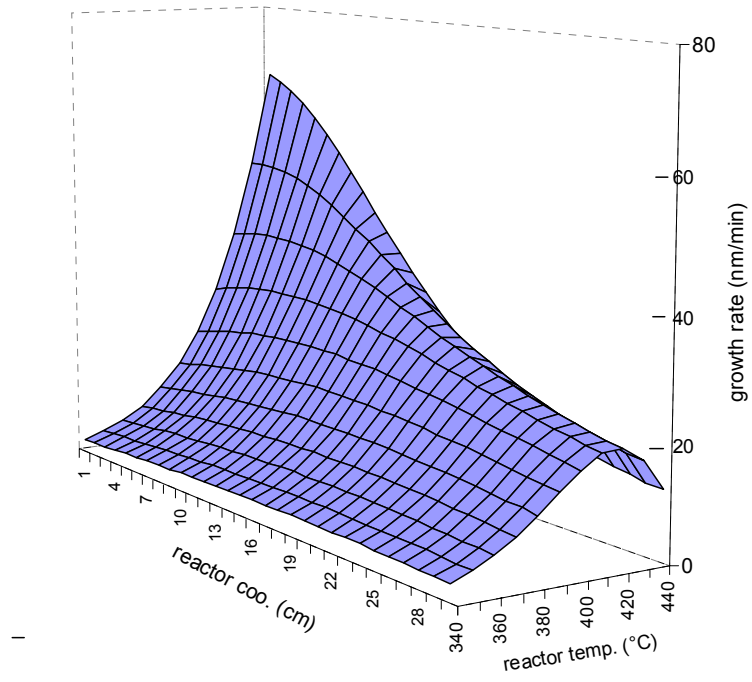


Figura 4.13. Representació gràfica dels ritmes de creixement dins del reactor en funció de la posició i la temperatura de creixement.

REFERÈNCIES

- ¹ G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, A. Gasparotto, Chem. Vap. Deposition 5 (1999), 13-20
- ² I. Justicia, J.A. Ayllon, A. Figueras, G.A. Battiston, R. Gerbasi, Journal de Physique IV 11, 363-369 (2001)
- ³ J. Yu, X. Zhao, Materials Research Bulletin 35, 1293-1301 (2000)
- ⁴ N. Serpone, E. Pelizzetti, Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Wiley (1999)
- ⁵ J. Yu, X. Zhao, Materials Research Bulletin 35 (2000), 1293-1301
- ⁶ J. Krug Adv. Phys 46, (1997),139-282
- ⁷ U. Diebold, Surface Science Reports 48, (2003), 53-229
- ⁸ F. Family, J.G. Amar, Fractals 1, (1999), 753-766
- ⁹ S. Das Sarma, S.V. Gaishas, J.M. Kim, Phys. Rev. ., 49, 122 (1994)
- ¹⁰ A. L. Barabasi, H.E. Stanley. Fractal concepts in surface growth. Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- ¹¹ M. Siegert, M. Plischke, Phys. R-ev. Lett. 68 (1992), 2035-2038
- ¹² Z. Zhang, J. Detch, H. Metiu, Phys, Rev. B, 48 (1993), 4972-4975
- ¹³ S.F. Edwards, D.R. Wilkinson, Proc. R. Soc. London A, 381 (1982), 17-31