

# Fabricación de películas delgadas de $\text{TiO}_2$ utilizando el método *Doctor Blade* y *Spin Coating*

## $\text{TiO}_2$ Thin Films Prepared by Doctor Blade and Spin Coating Methods

Carlos E. Díaz-Uribe, William A. Vallejo\*, Karen Navarro

Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia.

FECHA DE ENTREGA: 19 DE FEBRERO DE 2015

FECHA DE EVALUACIÓN: 12 DE MARZO DE 2015

FECHA DE APROBACIÓN: 15 DE MARZO DE 2015

**Resumen** Los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  son uno de los materiales más investigados a nivel mundial debido a sus diversas aplicaciones. En este trabajo se fabricaron y caracterizaron películas de  $\text{TiO}_2$  utilizando el método de *Doctor Blade* y el método *Spin Coating*. Los recubrimientos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía de Fuerza Atómica. La caracterización estructural mostró que la fase cristalina de crecimiento fue la misma para los dos métodos; sin embargo la las muestras obtenidas por *Doctor Blade* presentaron mayor cristalinidad que las obtenidas por el método *Spin Coating*, adicionalmente las películas obtenidas por *Spin Coating* presentaron mayor rugosidad que las películas obtenidas por *Doctor Blade*.

**Abstract**  $\text{TiO}_2$  coatings are materials that are highly investigated worldwide due to their various applications. This research prepared and characterized  $\text{TiO}_2$  films by using Doctor Blade and Spin Coating methods. The coatings were characterized by X-ray Powder Diffraction (XRD) and Atomic Force Microscopy. The structural characterization showed that the crystal growth phase was the same one for both methods. However, the samples obtained through Doctor Blade presented more crystallinity than those of the Spin Coated method. In addition, the films this method produced showed more rugosity than the ones produced by Doctor Blade.

**Palabras Clave:**  $\text{TiO}_2$ , película delgada, *Doctor Blade*, *Spin Coating*.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , thin film, Doctor Blade, Spin Coating.

---

\* [williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co)

## 1. Introducción

La síntesis y caracterización de superficies con el fin de mejorar y/o desarrollar nuevas propiedades en los semiconductores es una rama investigativa de gran desarrollo, son de especial interés los semiconductores con propiedades optoelectrónicas por las ventajas que estos ofrecen para desarrollar diferentes aplicaciones como son los procesos de oxidación avanzada de un gran número de partículas orgánicas, celdas solares, superficies auto-limpiables, detectores etc. [1,2,3]. Dentro de los semiconductores más utilizados para estos estudios, se encuentra el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que es considerado uno de los más representativos porque no es tóxico, pues es inocuo, presenta elevada resistencia a la fotocorrosión, es estable en soluciones acuosas, no es costoso y presenta elevada actividad fotocatalítica [4]. Una de las desventajas que tiene el  $\text{TiO}_2$  es su elevado valor de brecha prohibida (3,2 eV); esto hace que por sí mismo el  $\text{TiO}_2$  solo sea capaz de aprovechar un 4% del espectro de luz solar para desarrollar procesos fotocatalíticos, haciendo necesario el uso de lámparas UV para su uso como fotocatalizador, esto incrementa significativamente el costo de implementación de este tipo de sistemas [5]. Otra limitante que presenta el uso de este tipo de materiales en procesos fotocatalíticos está relacionada con la forma física en la que se encuentra el  $\text{TiO}_2$ . Cuando el dióxido de titanio es usado en suspensión durante procesos de fotoderadación, su recuperación del medio de reacción no es sencilla y se debe adicionar una etapa de recuperación del catalizador al proceso de purificación que por lo general es costosa y poco efectiva [6,8]. La posibilidad de fijar de forma segura el  $\text{TiO}_2$  a superficies sólidas que permitan su continuo uso sin la necesidad de etapas de recuperación del material ni desperdicios del mismo, ha motivado el desarrollo de este estudio. En este trabajo se fabricaron y caracterizaron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  utilizando el método de *Doctor Blade* (DB) y el método *Spin Coating* (SC).

## 2. Metodología

### 2.1. Fabricación de las películas de $\text{TiO}_2$ por DB

Los electrodos de  $\text{TiO}_2$  fueron depositados sobre un sustrato de vidrio utilizando la técnica *Doctor Blade* [9,10]. La película se pre-calentó durante 30 minutos a 90 °C, con el fin de evaporar el disolvente, luego se sometió a un proceso de calentamiento constante durante una hora a 500 °C [10].

### 2.2. Fabricación de las películas de $\text{TiO}_2$ por SC

Los electrodos de  $\text{TiO}_2$  fueron depositados sobre un sustrato de vidrio utilizando la técnica SC a temperatura y presión atmosférica (25 °C, 1 atm). Este proceso SC tuvo una duración de 3 minutos, utilizando una rampa de velocidad de 500 rpm durante el primer minuto y de 2500 rpm durante los últimos 2 minutos. La suspensión utilizada, se preparó mezclando alcohol isopropílico,  $\text{TiO}_2$  Degussa

P25 y polietilenglicol 10000 (PEG) como surfactante. El recubrimiento obtenido se pre-calentó durante 30 minutos a 90 °C, con el fin de evaporar el disolvente, luego se sometió a un proceso de calentamiento constante durante una hora a 500 °C.

### 2.3. Caracterización de los recubrimientos

Para determinar las propiedades estructurales y morfológicas de las películas de TiO<sub>2</sub>, se realizó análisis de difracción de rayos X utilizando un difractómetro de Shimadzu 6000 utilizando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) como fuente de rayos-X (operado a 40 KV y 30 mA); y medidas de microscopía de fuerza atómica utilizando un microscopio PSI AFM operado en modo de no contacto con un área de escaneo ( $2 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ). El espesor de las películas fue determinado utilizando un perfilómetro Veeco Dektak.

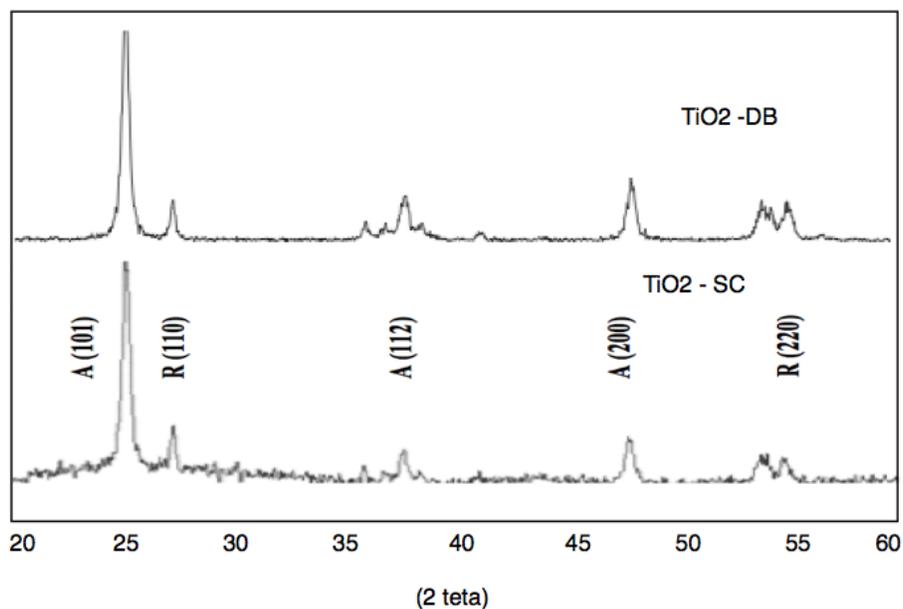
## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización de XRD

En la figura 1 se muestran los difractogramas de rayos-X correspondientes a las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre sustratos de vidrio soda lime (VSL). El difractograma correspondiente de los dos recubrimientos obtenidos muestra cuatro señales, dos señales en  $2\theta = 27,9$  y  $2\theta = 56,9$ ; correspondientes a los planos cristalográficos (110) y (221) de la fase rutilo con estructura tetragonal; y dos señales en  $2\theta = 25,5$  y en  $2\theta = 48,3$ ; estas señales corresponden a los planos cristalográficos (101) y (200) de la fase anatasa con estructura ortorrómbica [11]. Estos resultados corresponden con lo esperado para el material utilizado (Degusta P25). La figura 1 también muestra que las películas de TiO<sub>2</sub> no sufren ninguna alteración cristalográfica durante el proceso de obtención del recubrimiento; esto indica que en el proceso de fabricación de las películas del TiO<sub>2</sub> es un método sencillo y económico para la obtención de recubrimientos, conservando sus propiedades estructurales.

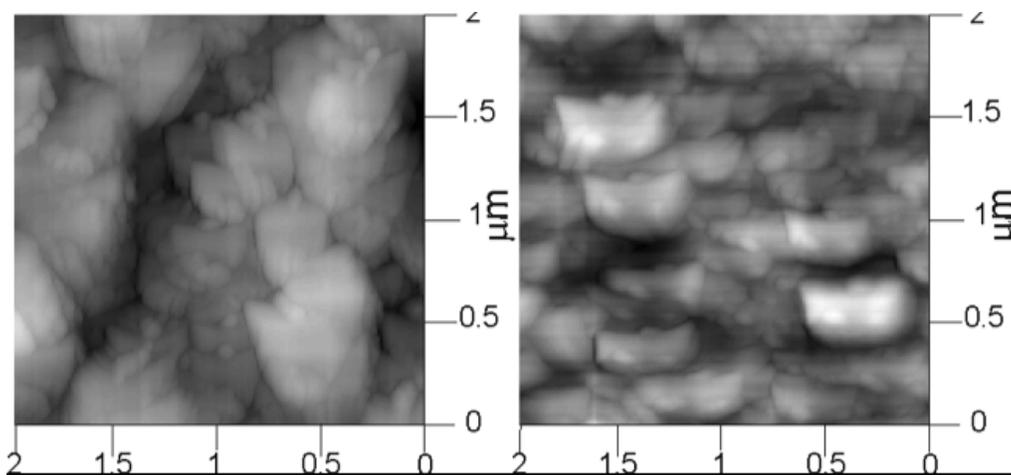
### 3.2. Caracterización por AFM

La figura 2, muestra imágenes de AFM obtenidas de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> correspondientes a la figura 1; adicionalmente en el cuadro 1, se listan los parámetros de rugosidad y tamaño de grano obtenidos. Las imágenes muestran pequeñas diferencias en la rugosidad y el tamaño de grano de la películas obtenidas para los dos métodos utilizados, sin embargo el tamaño de grano aumenta significativamente para las película obtenidas por DB (230 nm) comparado con el obtenido para las películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por SC (210 nm). Esto indica que el proceso de sintetizado que se utilizó como etapa final del proceso de fabricación de las películas fue mas efectivo con el método DB. Las diferencias en el tamaño de grano y la rugosidad de las películas pudo ser debido a la elevada velocidad



**Figura 1.** Patrón de RXD de las películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por DB y SC.

de giro de la ultima etapa del proceso de SC. Finalmente, los resultados indican que el proceso utilizado en la fabricación de las películas sí afecta la morfología de las películas obtenidas.



**Figura 2.** Imagen de AFM de las películas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por DB y SC.

Película	Rugosidad Rms (nm)	Tamaño de grano (nm)
TiO <sub>2</sub> - DB	12.1	230
TiO <sub>2</sub> - SC	14	210

**Cuadro 1.** Reporte de los valores de rugosidad y tamaño de grano obtenidos para las películas de TiO<sub>2</sub>, obtenidas por DB y SC.

## 4. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron películas de TiO<sub>2</sub> por medio de dos métodos de fijación diferentes. Los resultados estructurales indicaron que la fase cristalina más abundante fue la fase TiO<sub>2</sub>-Anatasa, esto fue resultado del tipo material utilizado como fuente de TiO<sub>2</sub>. Además, se estableció que bajo las condiciones de fabricación utilizada, el método de DB permitió obtener recubrimientos con menor rugosidad y mayor tamaño de grano. Finalmente los dos métodos probaron ser efectivos para la fabricación de recubrimientos de TiO<sub>2</sub>.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad del Atlántico en la ejecución de este trabajo, los resultados corresponden al proyecto presentado en la Convocatoria IMPACTO CARIBE 2014, convocado por la Universidad del Atlántico.

## Referencias

1. Horng-Huey Ko, Chi-Shiung Hsi, Moo-Chin Wang, Xiujian Zhao.: Crystallite growth kinetics of TiO<sub>2</sub> surface modification with 9 mol% ZnO prepared by a coprecipitation process. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 588, 5 March 2014, Pages 428-439
2. Yong Gao, Meng Hu, Baoxia Mi.: Membrane Surface Modification with TiO<sub>2</sub>-Graphene Oxide for Enhanced Photocatalytic Performance. *Journal of Membrane Science*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 11 January 2014.
3. M. Grujić-Brojčin, S. Armačić, N. Tomić, B. Abramović, A. Golubović, B. Stojadinović, A. Kremenović, B. Babić, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović.: Surface modification of sol-gel synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles induced by La-doping. *Materials Characterization*, Volume 88, February 2014, Pages 30-41
4. A. Fujishima, T.N.R., D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 1. 1-21. , 2000.
5. J. Leguizamón, C.Q., H. Espinosa, V. Sarria.: Fotosensibilización de TiO<sub>2</sub> con un colorante comercial para Fotodegradación de Contaminantes Orgánicos en Agua. *Rev. U.D.CA Act. & Div. Cient.* 13 (2): 185-190. 2012.

6. D. Pjevič, M. Obradović, T. Marinković, A. Grce, M. Milosavljevič, R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, P. Schaaf. Properties of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films as a function of deposition and annealing parameters. *Physica B: Condensed Matter*, Volume 463, 15 April 2015, Pages 20-25
7. T. Georgakopoulos, N. Todorova, K. Pomoni, C. Trapalis. On the transient photoconductivity behavior of sol-gel TiO<sub>2</sub>/ZnO composite thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 410, 15 February 2015, Pages 135-141
8. Charline M. Malengreaux, Adrien Timmermans, Sophie L. Pirard, Stéphanie D. Lambert, Jean-Paul Pirard, Dirk Poelman, Benoît Heinrichs. Optimized deposition of TiO<sub>2</sub> thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, Volumes 195-196, 1 July 2012, Pages 347-358.
9. S. Sahrul, R., Prasetyowati, M. I. Hidayat, P. Arifin, Khairurrijal, and M. Abdullah, Efficiency improvement in TiO<sub>2</sub>-particle bases solar cells after deposition of metal in spaces between particles. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS Vol: 11 No: 06 2011*.
10. A. I. Kontos, A.G., Kontosa, D. S. Tsouklerisa, M.-C. Bernard, N. Spyrellis, P. Falaras, Nanostructured TiO<sub>2</sub> films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. *Journal of materials processing technology* 196, 243-248, 2008.
11. X. Zhou, X. Huang, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Metalloporphyrins Supported on TiO<sub>2</sub> Degussa P25. *Molecules* 2012, 17(2), 1149-1158