

RBS analysis of titanium dioxide films deposited with the sol-gel spin coating technique

L. Scrimieri^{1,2}, L. Velardi^{1,3}, L. Calcagnile^{1,3}

¹ CEDAD - Center of Applied Physics, Dating and Diagnostics

² Department of Engineering for Innovation, University of Salento, Lecce, Italy

³ Department of Mathematics and Physics "Ennio De Giorgi", University of Salento, Lecce, Italy

email: luigi.scrimieri@unisalento.it

Abstract

Titanium dioxide nanoparticles can be synthesized using different techniques; among these, the sol-gel spin coating is fast and economical and guarantees excellent results. This work reports the results of the characterization of TiO₂ films, prepared with the sol-gel spin coating method on glass and silicon, with the Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). The influence of rotation speed and sol-gel volume deposited on the film thickness was investigated. Furthermore, the effect of heat treatment was evaluated. The results showed that as the speed increases, the thickness of the film decreases with an exponential trend. The volume of sol-gel deposited does not affect the thickness instead. Heat treatments induce a decrease in the film thickness and an elimination of the solvents present in the sol-gel.

Riassunto

Nanoparticelle di biossido di titanio possono essere sintetizzate con diverse tecniche; tra queste, il sol-gel spin coating garantisce ottimi risultati ed è, al tempo stesso, una tecnica veloce ed economica. In questo lavoro sono riportati i risultati della caratterizzazione, con la Rutherford Backscattering Spectrometry, di film di TiO₂, preparati con il metodo sol-gel spin coating su vetro e su silicio. È stata investigata l'influenza della velocità di rotazione e del volume di sol-gel depositato sullo spessore del film. Inoltre, è stato valutato l'effetto del trattamento termico. I risultati hanno evidenziato come, all'aumentare della velocità, lo spessore del film diminuisce con andamento esponenziale. Il volume di sol-gel depositato non influisce, invece, sullo spessore. Eventuali trattamenti termici inducono una diminuzione dello spessore del film ed una eliminazione dei solventi presenti nel sol-gel.

1. INTRODUZIONE

Il biossido di titanio è un semiconduttore che in presenza di radiazione luminosa uguale o maggiore dell'energy band-gap (circa 3.2 eV) porta alla produzione di coppie elettrone-lacuna, le quali migrano verso la superficie di questo materiale e partecipano a reazioni di riduzione e ossidazione, che sono alla base del processo di fotodegradazione [1].

Il biossido di titanio, o *titania*, ha suscitato grande interesse a partire dalla scoperta da parte di Fujishima e Honda (1972) [2] delle sue proprietà fotocatalitiche. Infatti, in virtù di queste proprietà e grazie alla facilità di produzione, alla sua stabilità chimico-fisica ed alla sicurezza per la salute, questo materiale ha trovato applicazione in diversi settori, che vanno dall'ambito energetico, alla produzione di superfici autopulenti e antibatteriche, sino all'utilizzo come pigmento in vernici o in filtri solari [3-6].

Nanoparticelle di questo materiale possono essere sintetizzate e depositate con diverse tecniche, che possono essere divise in due grandi categorie: metodi chimici e metodi fisici. Tra i metodi chimici, il sol-gel è un processo che permette la produzione di TiO₂ in diverse forme: polveri, materiali ceramici e film sottili [7]. Il sol-gel depositato tramite la tecnica dello spin coating garantisce la deposizione di film uniformi, mantenendo bassi i costi di produzione, avendo la possibilità di modularne le caratteristiche come spessore, grado di cristallinità, drogaggio.

Obiettivo di questo lavoro è stato quello di studiare e caratterizzare film di TiO₂, depositati su vetro e su wafer silicio, con la tecnica RBS (Rutherford backscattering spectrometry). Questa è una tecnica non distruttiva che utilizza un fascio di particelle cariche, con energie nell'ordine dei MeV (0.5-4 MeV), per studiare la struttura chimico-fisica degli strati superficiali del materiale investigato (da pochi nanometri a 20 µm), fornendo informazioni riguardo composizione chimica, spessore, omogeneità del film e uniformità a livello delle interfacce [8].

2. MATERIALI AND METODI

I film sono stati prodotti partendo da due differenti soluzioni. La soluzione A è stata preparata aggiungendo 10 µl di glicole propilenico (Sigma-Aldrich) a 15 ml di etanolo assoluto 99,8% (PanReac AppliChem), lasciandola poi in agitazione per 1 ora e 30 minuti. La soluzione B è stata ottenuta aggiungendo 6 ml di Titanium (IV) isopropoxide 97% (Aldrich) a 5 ml di HCl 37% (VWR Chemicals) in agitazione, fino al raggiungimento di un colore bianco-giallo uniforme (circa 5 minuti di agitazione). Infine, la soluzione A è stata aggiunta goccia a goccia alla soluzione B e lasciata in agitazione per 1 ora. I film di TiO₂ sono stati preparati depositando il sol-gel con la tecnica dello spin coating su substrati di vetro o silicio in aria a temperatura ambiente alla velocità di 5400 rpm. I campioni sono stati trattati poi termicamente.

L'analisi Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) è stata eseguita presso il CEDAD (Centro di fisica applicate, DATazione e Diagnostica), utilizzando un acceleratore di particelle di tipo Tandatron da 3 MV prodotto dalla High Voltage Engineering Europa B.V., ed equipaggiato con diverse linee di fascio, tra cui quella dedicata all'RBS. È stato utilizzato un fascio di He⁺⁺ da 2 MeV. Il fascio ionico incidente è stato diretto verso la superficie del campione lungo la normale. Lo spot del fascio aveva una forma circolare con un raggio di 1 mm. La corrente era compresa tra 10 e 20 nA.

La misura è stata condotta finché non è stata raggiunta una carica di 5 µC. Un detector Camberra's PIPS (spessore 300 µm; area attiva 25 mm²; risoluzione 18 keV) è stato utilizzato per rivelare le particelle retrodiffuse dal campione posizionato ad un angolo di 170° rispetto alla direzione del fascio incidente (normale rispetto alla superficie del campione). Il software SIMNRA è stato utilizzato per la simulazione degli spettri e per la stima degli spessori dei film. La stima dello spessore del film (espressa in nm) è stata

ottenuta dai valori di densità areale (at/cm^2), ottenuti dalle simulazioni RBS, utilizzando la densità del biossido di titanio ($4.23 \text{ g}/\text{cm}^3$).

La deposizione è stata effettuata su vetro (Thermo Scientific, Superfrost White) e su wafer di silicio (Goodfellow) Il vetro è stato scelto poiché è un materiale di uso comune; inoltre, è presente in diversi ambienti e rappresenta un valido candidato come substrato per applicazione di tipo ambientale o antibatterico. Il wafer di silicio, essendo costituito da un solo elemento, permette invece un migliore riconoscimento degli elementi propri del film rispetto a quelli del substrato.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Al fine di ottenere film omogenei, sono stati testati i seguenti parametri sperimentali: velocità e volume depositato. I film sono stati poi caratterizzati con la tecnica RBS, per ottimizzare le condizioni sperimentali. Nella figura 1 è riportato uno spettro RBS di un film di TiO_2 (linea blu) e la relativa simulazione (linea rossa), depositato su vetro, senza alcun trattamento termico. Nella parte ad alta energia dello spettro, è visibile il picco del titanio, seguito da un altro segnale relativo al cloro, residuo della preparazione del sol-gel, che prevede l'utilizzo di HCl . Nella parte a bassa energia, invece, il segnale del substrato.

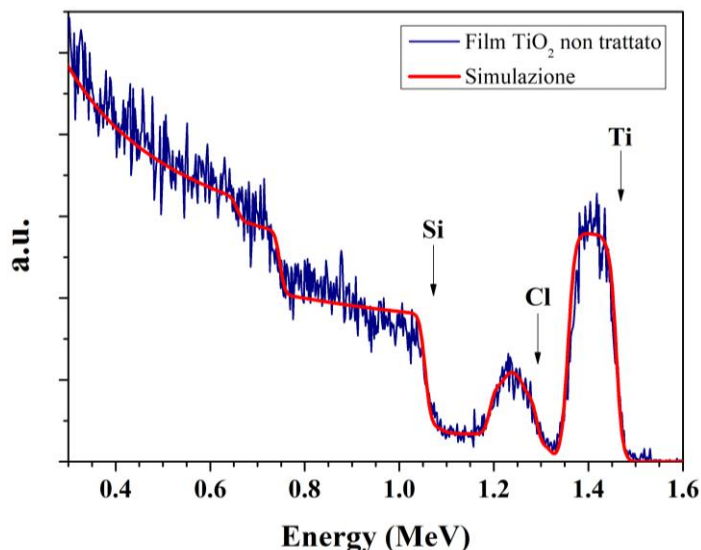


Fig. 1 – Spettro RBS di un film di TiO_2 , ottenuto con la tecnica sol-gel spin coating su vetro, non trattato termicamente.

Nella figura 2 è riportato uno spettro RBS di un film di TiO_2 trattato termicamente a 100°C per 60 min. Dopo il trattamento termico lo spessore del film si riduce, ciò si può dedurre dal restringimento del segnale del titanio. Invece, il segnale del cloro è significativamente ridotto. In queste condizioni lo spessore del film si riduce da circa 210 nm a 170 nm.

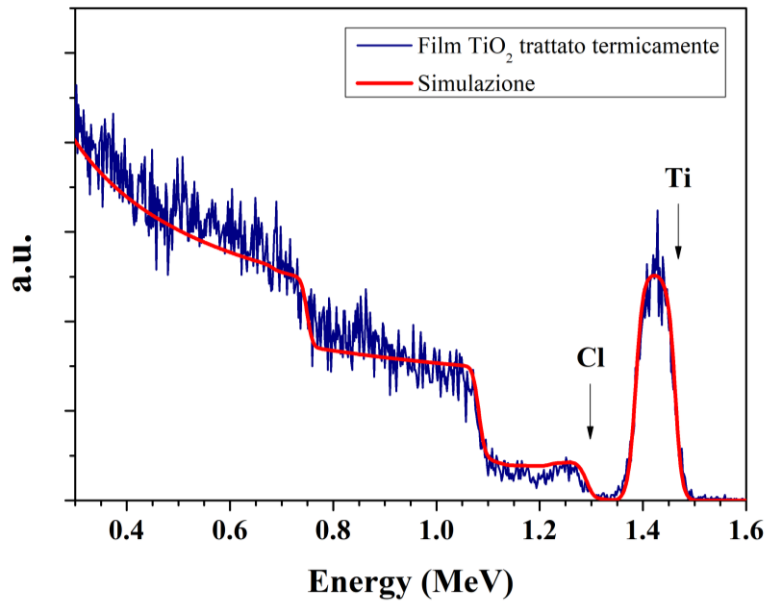


Fig. 2 – Spettro RBS di un film di TiO_2 , ottenuto con la tecnica sol-gel spin coating su vetro, trattato termicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ per 60 minuti.

La tecnica RBS è stata utilizzata per valutare l’influenza della velocità di rotazione e del volume di sol-gel depositato. La figura 3 mostra diversi spettri ottenuti a diverse velocità di rotazione (2500, 3500, 5400 rpm). All’aumentare della velocità di rotazione, lo spessore del film si riduce con andamento esponenziale. Ciò è in accordo con i dati presenti in letteratura, che correlano la velocità di rotazione con lo spessore [9].

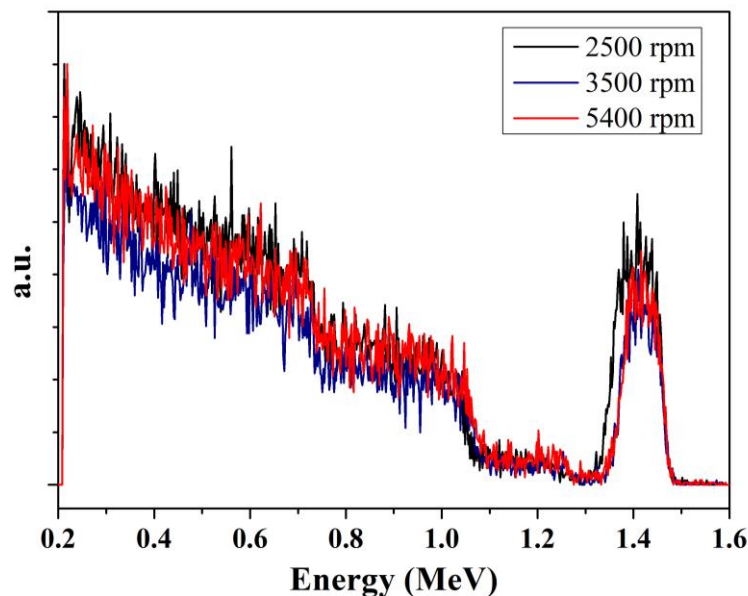


Fig. 3 – Spettri RBS di film di TiO_2 , ottenuti con la tecnica sol-gel spin coating su vetro, depositati a diverse velocità di rotazione.

Per quanto riguarda il volume, sono stati testati diversi volumi (30, 60, 120 μl). Al di sotto di questi valori la quantità di materiale depositato non era sufficiente a ricoprire completamente il substrato. Nella figura 4 sono riportati gli spettri RBS di film TiO_2 ottenuti depositando un volume di sol-gel crescente, a parità di velocità di rotazione. In queste condizioni la quantità di volume depositato non influenza lo spessore del film, come si evince dalla sovrapposizione degli spettri. Infatti, solo per gli strati più vicini al substrato la forza centrifuga è controbilanciata dalla forza di attrito viscosa, e quindi tutto il materiale in eccesso viene eliminato [10].

Successivamente, è stata effettuata una deposizione su wafer di silicio, che ha permesso di visualizzare meglio la composizione del film. Infatti, il substrato, essendo costituito solo da silicio, ha permesso una migliore discriminazione del segnale del Ti e dell'O, proveniente dal film, dal segnale del substrato. Quest'ultimo viene shiftato verso le basse energie e ciò è dovuto alla presenza del rivestimento di titania. Al fine di verificare l'uniformità del film su di un'area più ampia, ho raccolto diversi spettri RBS, misurati in diversi punti e rappresentati nella figura 5. L'area investigata copriva circa 1.5 cm^2 . Gli spettri sono perfettamente sovrapposti, indice di una elevata uniformità del film nei diversi punti.

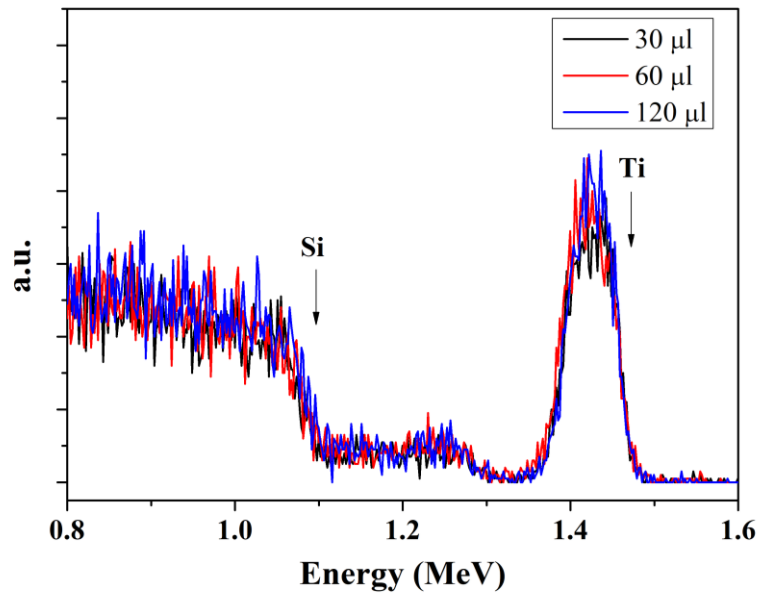


Fig. 4 – Spettri RBS di film di TiO_2 , ottenuti depositando diversi volumi di sol-gel.

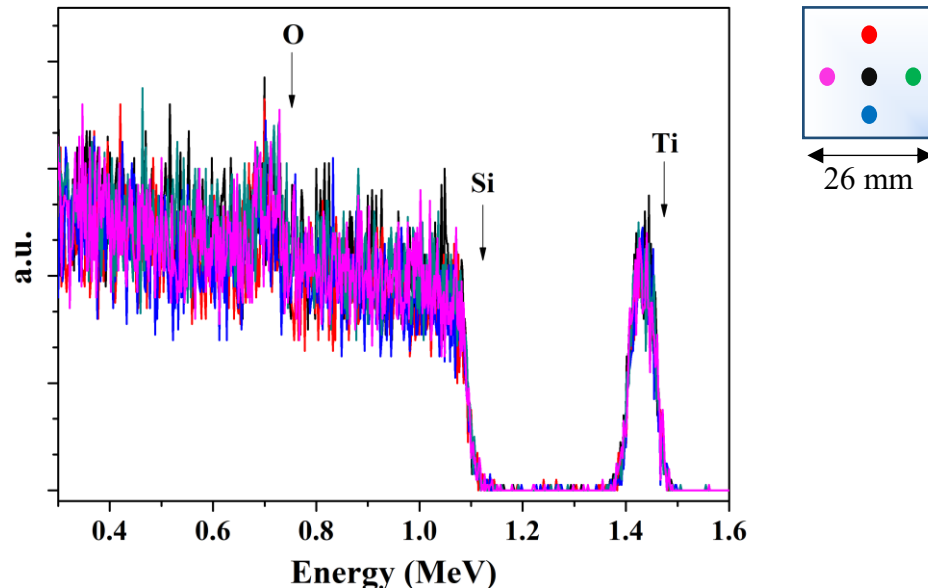


Fig. 5 – Spettri RBS di un film di TiO_2 , ottenuto con la tecnica sol-gel spin coating su silicio. Misure effettuate in diversi punti del campione, in un'area di circa 1.5 cm^2 .

Su entrambi i substrati utilizzati per la deposizione, il segnale del titanio mostra dei margini ben definiti, segno di una elevata omogeneità e qualità dei film sia in superficie sia all'interfaccia tra film e substrato.

4. CONCLUSIONE

La tecnica del sol-gel applicata allo spin coating, permette di ottenere dei film di TiO_2 omogenei e ben adesi al substrato. I film mostrano un segnale RBS ben definito, ciò è un indizio circa la qualità del rivestimento di titania. È possibile, inoltre, modulare lo spessore modificando la velocità di rotazione. Infine, si è osservato che la quantità di volume depositato non influenza lo spessore del film.

References

- [1] K. Xiaolan, L. Sihang, D. Zideng, H. Yunping, S. Xuezhi, T. Zhenquan, Titanium Dioxide: From Engineering to Applications, *Catalysts*. 9 (2019), 191.
- [2] A. Fujishima, K. Kenichi, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37- 38.
- [3] K. Nakata, A. Fujishima, TiO_2 photocatalysis: design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13 (2012). 169–189.
- [4] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2891-2959.
- [5] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177 (2015) 396-428.

- [6] S. Durdu, Characterization, Bioactivity and Antibacterial Properties of Copper-Based TiO₂ Bioceramic Coatings Fabricated on Titanium. *Coatings* 9 (2019) 1.
- [7] A. Jilani, M.S. Abdel-wahab, A.H. Hammad, *Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating, Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings* (2017)
- [8] M. Mayer, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM association, Garching, Germany Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis Trieste, 19-30 May 2003.
- [9] M.D. Tyona, A theoretical study on spin coating technique. *Advances in materials Research*. 2 (2013) 195-208.
- [10] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, Fundamental understanding and modeling of spin coating process, *Indian Journal of Physics* 83 (2009) 493-502.