

ESTUDIO DE PELÍCULAS DE TiO_2 DECAPADAS POR BOMBARDEO IÓNICO

I. Vaquila y J. L. del Barco

Instituto Nacional de Tecnología Química (INTEC), CONICET-Universidad Nacional del Litoral,
Guemes 3450, C.C. 91, (3000) Santa Fe.

El propósito de este trabajo es el estudio del cambio químico inducido por el bombardeo iónico de películas de TiO_2 crecidas sobre Ti policristalino de alta pureza. Los cambios químicos en la superficie bombardeada fueron seguidos mediante AES y los espectros fueron analizados mediante la técnica de análisis de Factores aplicada en forma secuencial. El estudio permitió encontrar la secuencia que sigue la reducción del TiO_2 por bombardeo iónico: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$.

Chemical changes induced by ion-bombardment on TiO_2 films grown over high purity polycrystalline Ti has been followed by the use of Auger Electron Spectroscopy and analyzed through Factor Analysis technique applied in sequential mode. Our results indicate that TiO_2 is reduced by ion-bombardment following the sequence: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$.

I. INTRODUCCIÓN

El bombardeo iónico de superficies de sólidos con iones de gases nobles es extensamente utilizado en las técnicas de análisis de superficies como SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) e ISS (Ion Scattering Spectroscopy) y junto a otras técnicas como XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) y AES (Auger Electron Spectroscopy) para la limpieza de las superficies y el decapado. Estos procedimientos de limpieza y decapado son tan ampliamente utilizados, que si bien es conocido, muchas veces se olvida que el bombardeo iónico puede producir cambios de tipo químico en la muestra. Por ejemplo, en el caso de los óxidos metálicos se observa que el bombardeo iónico induce su reducción,^{1,3} que es debido en parte a lo que se conoce como "sputtering" preferencial del oxígeno en el óxido.

El propósito del presente trabajo es el estudio de los cambios inducidos sobre una película de TiO_2 crecida sobre una superficie de titanio policristalino por el bombardeo con iones de Argón de 0,5 KeV de energía. Si bien la remoción preferencial del oxígeno por bombardeo iónico es un fenómeno muy conocido aun existen discrepancias sobre las etapas de este proceso de reducción. Para el caso particular del TiO_2 , W. Göpel,⁴ *et al.*, que trabaja con una presión base en la cámara de $1,3 \times 10^{-10}$ torr, y con energía y corriente del haz de iones de Argón de 0,5 KeV y $0,3 \mu\text{A}$ respectivamente, partiendo de una mues-

tra cristalina de TiO_2 y utilizando XPS encuentra la siguiente secuencia: $\text{Ti}^{+4} \rightarrow \text{Ti}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+2} \rightarrow \text{Ti}$ para la evolución de la reducción. Por otro lado T. Choudhury,⁵ *et al.*, que trabaja con una presión base en la cámara de 1×10^{-9} torr, y con energía y corriente del haz de iones de Argón de 5 KeV y $1,2 \mu\text{A}$ respectivamente empleando una muestra de TiO_2 en polvo encuentra $\text{Ti}^{+4} \rightarrow \text{Ti}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+2}$ no observando la presencia de Ti. En cambio E. A. García,⁶ *et al.*, que trabaja con una presión base en la cámara de 5×10^{-10} torr, siendo 7 KeV y $10 \mu\text{A}$ la energía y la corriente respectivamente empleada, en un trabajo reciente sobre óxidos anódicos de titanio, detecta la presencia de Ti_3O_5 , además de $\text{Ti}^{+4} \rightarrow \text{Ti}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+2}$ también observa la presencia de Ti (metálico) pero lo atribuye al sustrato.

Para el seguimiento de los cambios que se producen en la superficie bajo bombardeo iónico, en este trabajo se utilizó la espectroscopía AES, y el estudio de sus espectros mediante la técnica de Análisis de Factores aplicada en forma secuencial⁷. Si bien XPS es una de las técnicas que se reconoce mas adecuada para el estudio de los cambios químicos, se ha optado por AES en razón de su muy buena resolución espacial y teniendo en cuenta que AES con la aplicación del método de Análisis de Factores en forma secuencial, mejora enormemente su capacidad para la obtención de información química cuando se la utiliza en el análisis de decapados⁷.

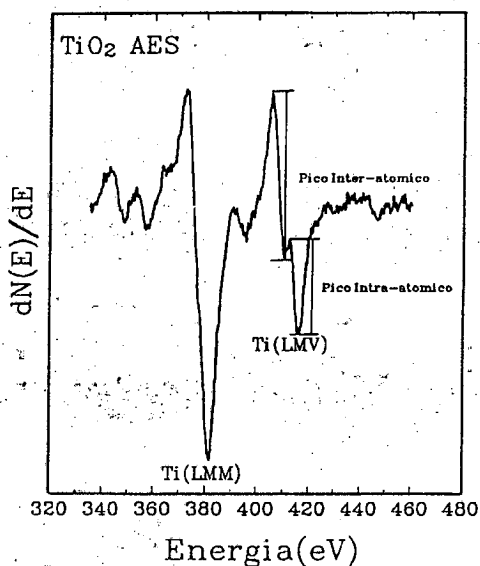


Fig. 1: Espectro Auger de las transiciones Ti_{LMM} y Ti_{LMV} de una muestra de TiO_2 , se puede observar además las transiciones intra-atómica e inter-atómica.

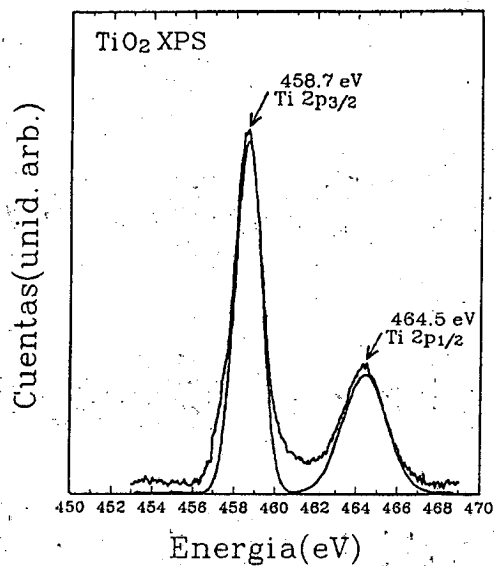


Fig. 2: Espectro XPS de las transiciones $Ti 2p_{3/2}$ y $Ti 2p_{1/2}$ de la misma muestra de TiO_2 , citada en la Fig. 1.

II. ESQUEMA EXPERIMENTAL

Las películas de TiO_2 fueron crecidas sobre titanio policristalino de alta pureza (impurezas totales menores a 125 ppm distribuidas entre Fe, Si, Mn, Mg y Si) por oxidación anódica en una solución acuosa de SO_4Na_2 0,1 M llevada a pH=4 con SO_4H_2 a temperatura ambiente.

Las mediciones y el bombardeo iónico se efectuaron en la cámara de UHV (Ultra High Vacuum) de un espectrómetro Auger modelo PHI-590A⁸ con una presión base en la cámara de 1×10^{-10} torr.

El bombardeo iónico se realizó con iones Argón de una energía de 0,5 KeV y una corriente de 0,02 μA sobre un área de muestra de 0,25 cm^2 .

Para AES se utilizó una corriente de electrones primarios de 1 μA a 3 keV y una modulación para la detección sincrónica de 4 eV pico a pico.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Una vez preparada la muestra con la película superficial de TiO_2 fue caracterizada mediante AES y XPS. En la Fig. 1 se observa su espectro Auger, el cual corresponde a un espectro de TiO_2 por su relación de alturas de picos intra-atómico/inter-atómico (intra-inter)=0,57⁹. En la Fig. 2 se observa el espectro XPS de la misma muestra al que se le efectuó una sustracción de un fondo lineal y la correspondiente deconvolución, en ella pueden identi-

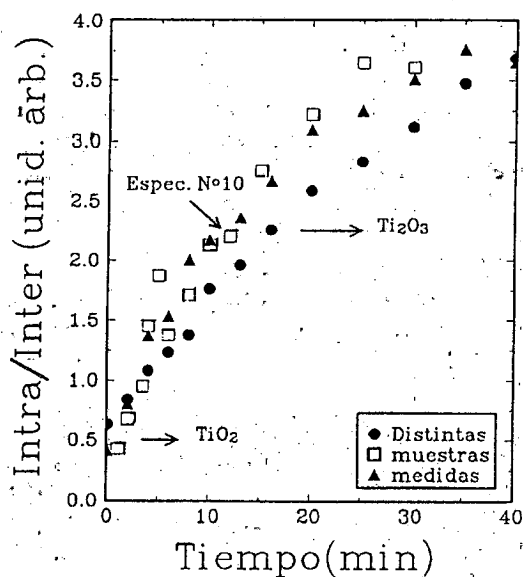


Fig. 3: Evolución de la relación intra/inter cuando se bombardea la muestra con Ar^+ , se indican con flechas los valores de la relación.

carse los picos correspondientes a los niveles $2p_{1/2}$ a 464,5 eV y el $2p_{3/2}$ a 458,7 eV y concluir que se trata de un espectro correspondiente a TiO_2 ⁵.

Luego se somete la muestra al bombardeo con iones Argón y su evolución en el tiempo es seguida mediante AES observando las transiciones Auger LMM y LMV . En la Fig. 3 se ha representado la

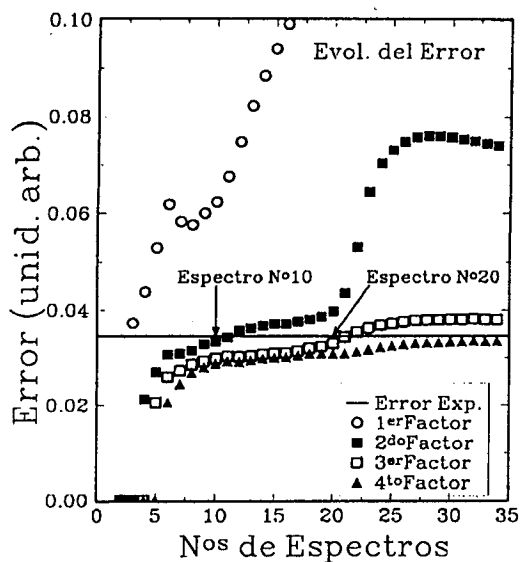


Fig. 4: Evolución del error para reproducir los datos con distintos factores, se indican los espectros previos a superar al error experimental Nros. 10 y 20.

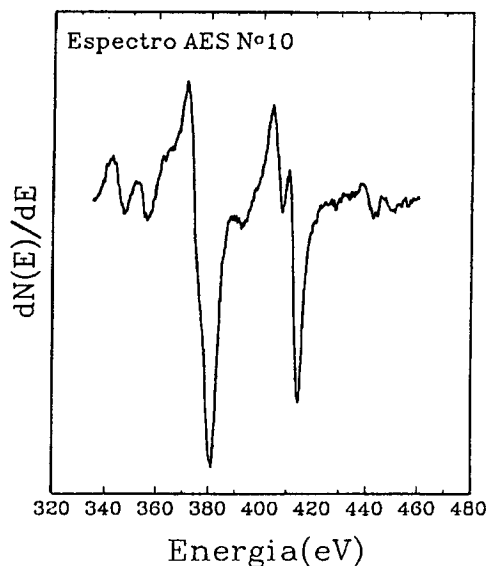


Fig. 5: Espectro Auger Nro.10 de la evolución, la forma de línea indica que se trata de Ti_2O_3 .

evolución de la relación de picos intra/inter en función del tiempo y se han señalado las relaciones correspondientes para el TiO_2 y Ti_2O_3 .

El crecimiento de la relación de picos intra/inter indica que la cantidad de átomos de oxígeno en la superficie disminuye. Esta disminución obliga a un acomodamiento de los enlaces Ti—O cambiando el Titanio del estado predominante Ti^{+4} a Ti^{+3} y continuando a Ti^{+2} . La transición Auger LMV

involucra un electrón de valencia, en el caso del pico intra-atómico el electrón pertenece al nivel 3d del Titanio, mientras que para el pico inter-atómico el electrón pertenece al nivel 2p del oxígeno. Por ende la relación de alturas intra/inter nos da una medida del estado de oxidación del sustrato.

Utilizando el Análisis de Factores aplicado en forma secuencial es posible determinar el número de óxidos presentes (factores)⁷ durante la evolución

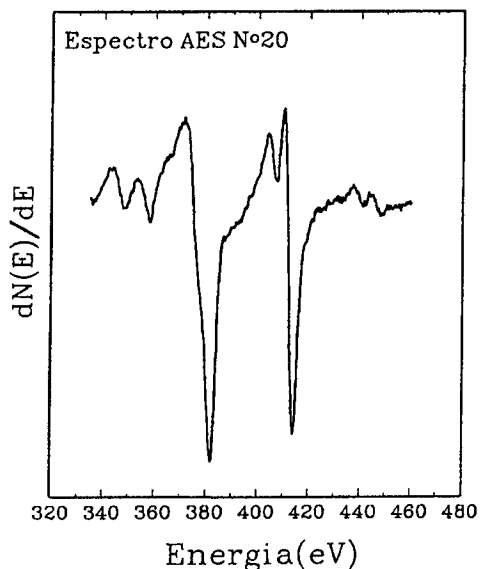


Fig. 6: Espectro Auger Nro.20 de la evolución, la forma de línea indica que se trata de TiO .

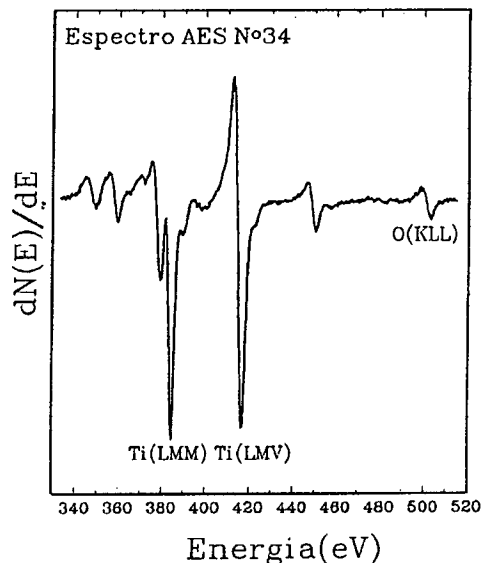


Fig. 7: Último espectro de la evolución, se observa que aún hay oxígeno remanente en la superficie de la muestra, señal O_{KLL} .

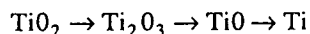
de la muestra bombardeada. La Fig. 4 representa la evolución del error real¹⁰ al representar los espectros medidos como combinación lineal de 1, 2, 3 y 4 factores en función del número de orden de los espectros obtenidos secuencialmente durante el decapado de la muestra. Se observa que a partir de los espectros N° 10 (15 min de bombardeo) es necesario incorporar un tercer factor y 4 factores a partir del N° 20 (60 min de bombardeo). La Fig. 5 y la Fig. 6 muestran los espectros N° 10 y N° 20, los que pueden identificarse como correspondientes al Ti₂O₃⁹ y TiO¹¹. Por último, a partir del espectro N° 20 se observa la presencia de TiO y Ti metálico en forma simultánea.

En la Fig. 7 se muestra el último espectro Auger obtenido (después de 200 min de bombardeo), a partir de donde ya no se observa mas variación en la composición de la superficie y donde se observa el remanente de oxígeno que no puede ser eliminado por bombardeo de iones Argón de 0,5 KeV. En resumen, la reducción inducida por el bombardeo iónico tiene la siguiente secuencia:

Ti⁺⁴ → Ti⁺³ → Ti⁺² → Ti, encontrando Ti metálico que E. A. García⁶ *et al.*, atribuyen al sustrato.

IV. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos podemos concluir que la reducción del TiO₂ por bombardeo iónico (iones Argón de 0,5 KeV) sigue la secuencia:



en concordancia con los trabajos de W. Göpel,⁴ *et al.* Observándose, además, que los resultados del proceso de reducción por bombardeo iónico son muy sensibles a la presión de base en la cámara donde se realiza el experimento, una variación entre 1 x 10⁻¹⁰ torr y 4 x 10⁻¹⁰ torr en la presión de base ya permite observar diferencias en cuanto a la velocidad del proceso de reducción.

Los resultados presentados en las Figs. 4, 5 y 6 muestran un nuevo resultado en la aplicación del Análisis de Factores en forma secuencial. Ha permitido determinar los distintos óxidos que fueron apareciendo, sin necesidad de realizar la transformación al blanco⁷, debido a que los factores obtenidos son linealmente independientes, y concuerdan con los espectros Auger de los óxidos puros medidos por otros autores⁹⁻¹¹.

Finalmente, de este trabajo surge claramente que al realizar una limpieza de una superficie de TiO₂ con iones Argón de 0,5 KeV con una densidad

de corriente baja, 0,08 μA/cm² bastan 60 seg. de bombardeo para producir un cambio químico detectable por AES y que no es posible con bombardeo iónico de estas características remover totalmente el oxígeno de la superficie de Titanio policristalino, a pesar de cumplir la condición necesaria para que el oxígeno remanente en la cámara no se adsorba nuevamente en la superficie de la muestra,

$$j[\mu\text{A}/\text{cm}^2]/P[\text{torr}] \geq 10^8$$

siendo P= presión parcial de oxígeno y j = densidad de corriente de iones primarios¹².

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. A. Chialvo del PRELINE (CONICET-UNL) por facilitarnos el método de preparación de las muestras, a la Lic. S. C. Lager y al Sr. E. D. A. Martinez del CERIDE (CONICET-UNL) por su colaboración en la preparación de las muestras, a la Ing. L. Cornaglia del INCAPE (CONICET-UNL) por las medidas XPS, al Dr. R. Vidal por las críticas y sugerencias realizadas y al CONICET por la financiación de este trabajo a través del PID 3748/92.

REFERENCIAS

1. Kim, K. S.; Baitinger, W. E.; Amy, J. W. & N. J. Winograd, *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **5**, 351(1974).
2. Kelly, R. & N. Q. Lam, *Radiat. Eff.*, **19**, 34(1973).
3. Henrich, V.E.; Dresselhaus, G. & H. J. Zeiger, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, **22**, 1335(1976).
4. Göpel, W.; Anderson, J. A.; Frankel, D.; Jaehnig, M.; Phillips, K.; Schöfer, J.A. & G. Rocker, *Surf. Sci.*, **139**, 333(1984).
5. Choudhury, T.; Saied, S. O.; Sullivan, J. L. & A. M. Abbot, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 1185(1989).
6. García, E.A. & C.O. de González, *Sixth World Conference on Titanium*, (Francia), 1823(1988).
7. Ferrón, J. & R. Vidal, en F.A. Ponce y M. Cardona. *Surface Science: Lectures on Basic Concepts and Applications*, (Springer-Verlag, Berlón, 1992).
8. Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnessotta 55344, U.S.A.
9. Henrich, V.E.; Dresselhaus, G. & H. J. Zeiger, *Phys. Rev.* **B17**, **12**, 4908(1978).
10. Malinowski, E. & D. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, (New York: Wiley, 1980).
11. Solomon, J. S. *Surf. Sci.*, **51**, 228(1975).
12. Carter, G. & J. Colligon, *Ion Bombardment of Solids*, p 311. Heinemann Educational Books, London (1968). Study of TiO₂ films sputtered by ion-bombardment.