

EMISION DE IONES SECUNDARIOS: OXIDACION DE TITANIO

E. García, M. Passeggi(h), J.L. del Barco y J. Ferrón

Instituto para el Desarrollo Tecnológico de la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral y Consejo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, Güemes 3450, 3000 Santa Fe.

Hemos medido la dependencia de la emisión de iones secundarios Ti^+ y O^- producida por el bombardeo de iones de argón a 4 ke V, cuando la muestra es expuesta a oxígeno (efecto químico), para varias temperaturas. La cantidad de oxígeno en la superficie y el estado de oxidación de titanio se determinaron con espectroscopia Auger a través de las transiciones O_{KLL} , Ti_{LMV} y Ti_{LMM} respectivamente.

Encontramos que para una misma exposición la cantidad de oxígeno disminuye con la temperatura, debido al aumento de difusividad en la matriz de titanio. El estado de oxidación para una misma cantidad de oxígeno aumenta con la temperatura.

La emisión de iones Ti^+ muestra correlación con el estado de oxidación, salvo a temperatura ambiente. No existe similitud entre la emisión de Ti^+ y O^- . Esto indica la existencia de oxígenos no equivalentes (adsorbido - disuelto - incorporado) y la validez del modelo *bond breaking* (BB) para iones secundarios, entendido como modelo superficial.

INTRODUCCION

El análisis en masa de los iones emitidos bajo bombardeo iónico constituye la base de una de las técnicas más sensibles en el estudio de superficies: espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectrometry*). A pesar de ser una de las técnicas más difundidas, los mecanismos básicos involucrados en la producción de iones son aún materia de discusión, coexistiendo en la actualidad dos modelos, *bond breaking* (BB)[1] que consiste en la ruptura de la ligadura química (la ligadura que se rompe es entre el átomo eyectado y la superficie, modelo superficial o ruptura de una molécula excitada neutra fuera de la superficie, modelo molecular) y modelo túnel [2]. Uno de los puntos más controvertidos es lo que se conoce como efecto químico, es decir el aumento de una señal positiva ante la presencia de elementos electronegativos (O_2 , Cl_2) en la superficie.

En esta comunicación presentamos resultados sobre el efecto químico de O_2 en la emisión de iones secundarios (Ti^+ y O^-) de una muestra de titanio policristalino de alta pureza e intentamos dilucidar alguna correlación con el estado de oxidación del titanio, determinado por espectroscopia de electrones Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*). Estudiamos este efecto para una temperatura (correspondiente a la muestra) de ambiente y 300°C.

ESQUEMA EXPERIMENTAL:

Los ensayos fueron realizados con un equipo comercial (PHI 590 A) provisto de un analizador cilíndrico (CMA) para las mediciones AES y uno cuadrupolar para SIMS. La presión base es de 1×10^{-10} Torr.

La cantidad de oxígeno en la superficie se determinó con AES siguiendo la amplitud pico a pico del espectro O_{KLL} . La muestra se expuso a una presión por bombardeo con iones de argón de 4 ke V y 150 nA, barriendo un área de 1,5 mm² hasta que la señal de oxígeno resultara menor que el 3% de la señal de titanio.

Para SIMS la energía de los iones primarios (argón) y la corriente fueron 4 keV y 30 nA respectivamente, para un barrido superficial de 1 mm x 1 mm y un "gating" del 50 % para Ti^+ y 40 % para O^- .

Para AES la energía de los electrones primarios, corriente de electrones y amplitud de modulación fueron respectivamente: 2 keV, 1 μ A y 4 eV.

RESULTADOS Y DISCUSION:

En la figura 1 mostramos la evolución de la relación Ti_{LMV}/Ti_{LMM} (estado de oxidación) con la cantidad de oxígeno. Dado que sólo la transición LMV involucra electrones de valencia, esta relación constituye un factor indicativo del estado de oxidación del titanio (ya que en todo proceso de transferencia de carga, como lo es la oxidación, la banda de valencia se ve afectada). Observamos

dos etapas para temperatura ambiente y tres para 300°C. Siguiendo a Vaquila y col.[4] y de Segovia y col. [5] la primera etapa hasta una relación de $R = LMV / LMM = 1.2$ corresponde a la adsorción del oxígeno, la segunda hasta $R = 0.88$, a la formación de TiO . La última observada sólo a 300 °C, corresponde a la formación de TiO_2 . Se observa que la cantidad de oxígeno necesaria para lograr los diferentes estados de oxidación disminuye para alta temperatura.

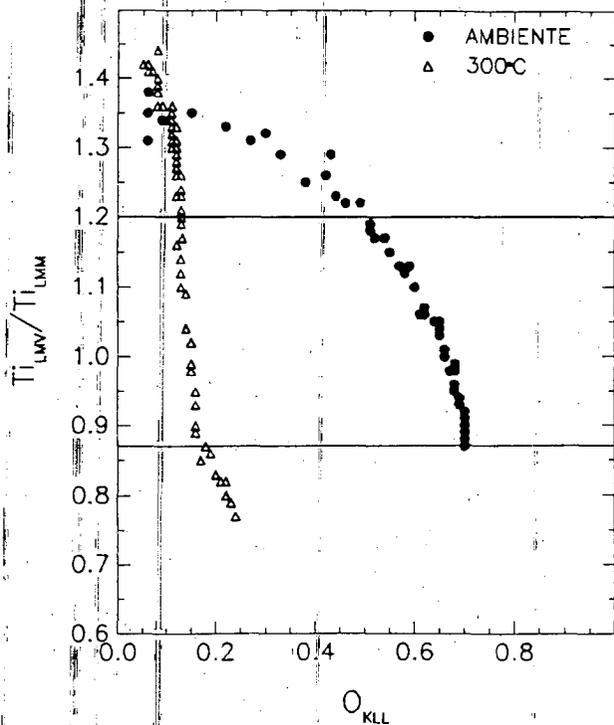


Figura 1: Estado de oxidación dado por la relación LMV / LMM en función de la cantidad de oxígeno.

El parámetro de interés en SIMS lo constituye la probabilidad de ionización. Para estudiar el efecto de O_2 sobre la probabilidad de ionización definimos la probabilidad relativa RTi como $Ti^+(SIMS) / O_{KLL}$. En la Figura 2 mostramos la evolución de RTi con la cantidad de oxígeno, identificando, al igual que con AES dos etapas para temperatura ambiente y tres para 300 °C (indicadas con flechas en la figura). No observamos una correlación directa entre la cantidad de oxígeno en la superficie y el valor del RTi . Sin embargo, comparando estos resultados con los mostrados en la Figura 1 observamos una similitud en el comportamiento de RTi y el estado de oxidación del titanio dado por la relación LMV / LMM . Por ésto, en la Figura 3 presentamos la evolución de la

probabilidad RTi con el estado de oxidación del titanio.

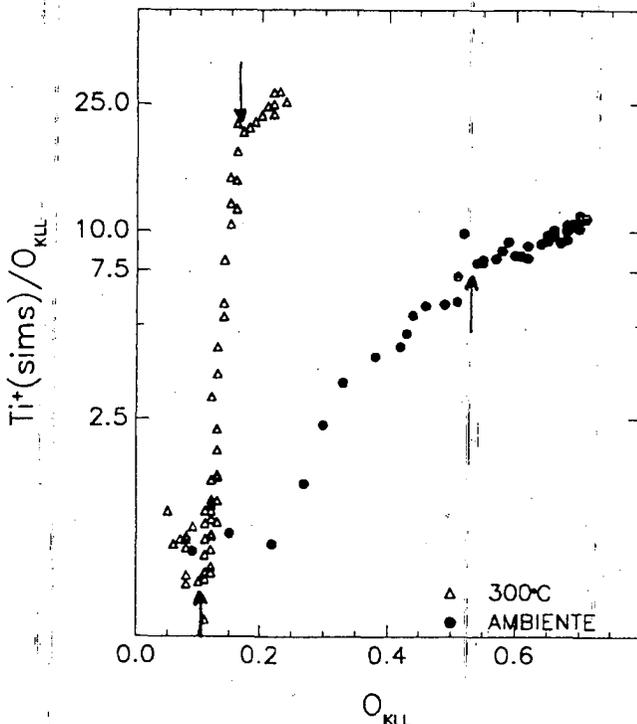


Figura 2: Evolución de la probabilidad de ionización RTi con la cantidad de oxígeno.

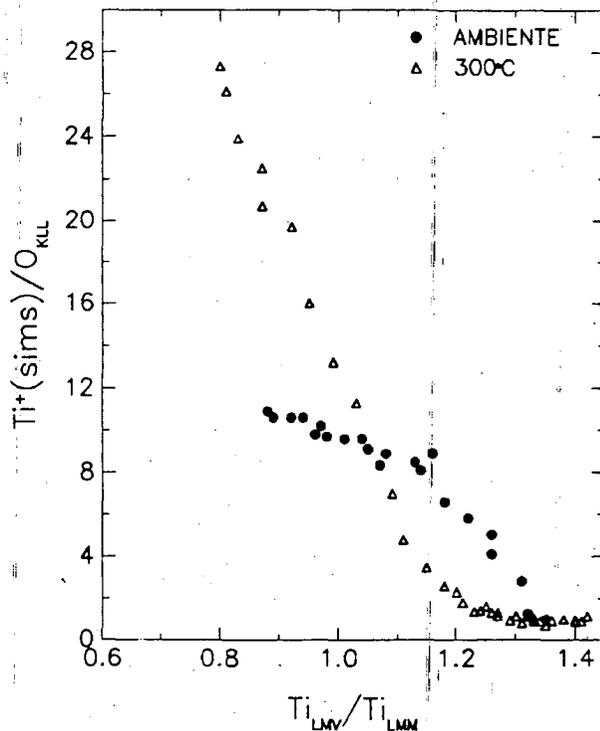


Figura 3: Probabilidad de ionización RTi en función del estado de oxidación.

Manteniendo el punto de vista sugerido en las referencias [4] y [5] sobre las etapas del proceso

de oxidación: adsorción ($R \geq 1.2$), formación de TiO ($1.2 \geq R \geq 0.88$) y formación de TiO₂ ($0.88 \geq R$), en la Figura 3 observamos en la primera etapa (adsorción) un incremento de RTi a temperatura ambiente no correlacionado con el comportamiento constante a 300 °C. El aumento a temperatura ambiente se produce al adsorberse el oxígeno en forma superficial, modificando la función trabajo ϕ del titanio [3]. El aumento de la función trabajo provoca el incremento de la emisión iónica [2]. Por otro lado a 300 °C el oxígeno adsorbido se encuentra en un estado subsuperficial, no afectando a la emisión iónica. En la segunda etapa, la formación de TiO provoca un aumento en la emisión de Ti⁺ debido a la transferencia electrónica entre el Ti y el O. Este efecto es muy notable a 300°C dado que es el único presente, mientras que a temperatura ambiente, coexiste con el efecto de ϕ . Finalmente, durante la formación de TiO₂ la emisión iónica continúa creciendo debido a la creciente transferencia electrónica entre el Ti y el O.

Siguiendo a Goldberg y col. [6] el modelo de BB entendido como mecanismo superficial, tiene en cuenta tanto los efectos de cambios en la función trabajo como la transferencia de carga. Dependiendo de las condiciones experimentales nosotros podemos tener una combinación de ambos efectos, por lo que podríamos explicar el comportamiento de RTi en casi todos sus aspectos a través de un BB superficial.

CONCLUSIONES

1) No existe correlación entre la probabilidad de ionización y la cantidad de oxígeno presente en la superficie.

2) Existe una similitud entre el comportamiento de la probabilidad de ionización y el estado de oxidación.

3) El efecto químico del oxígeno puede explicarse con un modelo BB superficial, pudiendo tener una combinación de dos mecanismos: cambios de la función trabajo del titanio debido a la presencia del oxígeno y transferencia de carga Ti-O.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICET (*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas*) a través del PID3- 75300 / 88 y la Fundación Antorchas a través del subsidio 11790.

REFERENCIAS

1. G.Slodzian and J.F. Hennequin, C.R. Acad. Sci. Ser. B263 (1966) 1246.
2. M.L. Yu and N.D. Lang, Nucl. Inst. B14 (1986) 403.
3. J.B. Bignolas, M. Bujor y J.Bardolle, Surf. Sci., 108, L453 (1981).
4. I.Vaquila, J.L. del Barco y J. Ferrón, Anales AFA 1990.
5. E. Román, M.Sánchez-Avedillo y J.L. de Segovia, Appl. Phys. A35, 35, 40 (1984)
6. M.C.G. Passeggi, E.C. Goldberg and J. Ferrón, Phys. Rev. B35, (1987) 8330.