

# EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACION SUPERFICIAL DEL TITANIO.

I.Vaquilla, J.L. del Barco y J.Ferrón

*INTEC (Instituto para el Desarrollo Tecnológico de la Industria Química),  
Universidad Nacional del Litoral - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas,  
Güemes 3450, 3000 Santa Fe*

Hemos estudiado el efecto de la temperatura en las primeras etapas de la oxidación superficial de titanio policristalino utilizando la espectroscopia de electrones Auger (AES) y la de umbral de emisión (AEAPS). Mediante la aplicación de la técnica de análisis de factores determinamos el número de compuestos presentes en la superficie. La evolución de la reacción fue seguida a través de la variación relativa de las transiciones Auger LMM y LMV características del titanio, así como la evolución del corrimiento químico determinado por AEAPS. La cantidad de oxígeno en la superficie fue cuantificada utilizando la transición KLL del oxígeno. Encontramos que el proceso de oxidación superficial depende de la temperatura. Determinamos hasta tres compuestos diferentes según la temperatura del sustrato y nuestros rangos de exposición.

## INTRODUCCION

La oxidación de titanio ha sido extensamente estudiada<sup>1-3</sup> para varios rangos de temperatura y presiones. Existe un relativo consenso en cuanto a que el proceso de oxidación superficial comienza con la incorporación del oxígeno a las capas sub-superficiales, seguido por el inicio de la oxidación y finalmente por el crecimiento del óxido, lo cual constituye el típico proceso de tres pasos en la oxidación de los metales de transición. Sin embargo, no es tan claro el panorama en cuanto a los tipos de óxidos formados en estas etapas y la dependencia con la temperatura del sustrato. En este trabajo presentamos resultados para las primeras etapas de la oxidación, obtenidos con la espectroscopia de electrones Auger<sup>4</sup> y de umbral de emisión<sup>5</sup> (AES y AEAPS), para un rango de temperaturas entre ambiente y 400°C para exposiciones de hasta 20 L (1 *Langmuirs* = 10<sup>-6</sup> torr-seg). La utilización de la técnica de análisis de factores<sup>6,7</sup> permite determinar el número de compuestos diferentes que aparecen durante el proceso de oxidación.

## ESQUEMA EXPERIMENTAL

Las mediciones fueron realizadas en una cámara de ultra alto vacío con una presión base del orden de 10<sup>-10</sup> torr. Se utilizó una muestra de titanio policristalino de alta pureza (con 125 ppm de impurezas totales distribuidas entre Fe, Si, Mn, Mg y Sn). Para iniciar los ensayos, la muestra fue limpiada por bombardeo con un haz de iones argón de 4 keV. Durante los ensayos a temperaturas mayores que la ambiente se calentó la muestra por bombardeo electrónico sobre

la cara posterior. La adquisición de los datos de AES y AEAPS se realizó bajo la forma de primera y segunda derivada respectivamente.

Para AES, la energía de los electrones primarios, la corriente primaria y la amplitud de modulación pico a pico fueron 3 keV, 1  $\mu$ A y 4 eV respectivamente. Para AEAPS la corriente de electrones primarios y la amplitud pico a pico de su modulación fueron: 11,2  $\mu$ A y 1 V respectivamente.

La muestra fue expuesta en una atmósfera de oxígeno seco de alta pureza (99,995 %) a una presión parcial de 3 x 10<sup>-9</sup> torr, con el objeto de lograr una evolución lenta del proceso de oxidación para permitir las mediciones a baja exposición. La cantidad de oxígeno sobre la superficie de titanio fue medida a través de la amplitud pico a pico del espectro O-KLL de AES.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 presentamos la evolución del pico de AES correspondiente al oxígeno (O-KLL) en función de la exposición para diferentes temperaturas. Se observa que la cantidad de oxígeno en la superficie para una misma exposición decrece con la temperatura. Este efecto se debe al aumento de la difusividad del oxígeno en la matriz de titanio.<sup>1</sup>

La pregunta que aparece pertinente y que no encuentra respuesta en el estudio de la evolución del pico KLL del oxígeno, se refiere al estado del oxígeno remanente en la superficie, o lo que es lo mismo, el estado de oxidación del titanio. Para intentar dilucidar este punto estudiamos la evolución de la relación entre los dos picos Auger característicos del

titanio, y el corrimiento químico del nivel  $L_{II}$  del titanio determinado por AEAPS. Teniendo en cuenta que la transición LMV del titanio involucra electrones de valencia, esta se verá más afectada por cualquier proceso que involucre transferencia de cargas, como es el proceso de oxidación.

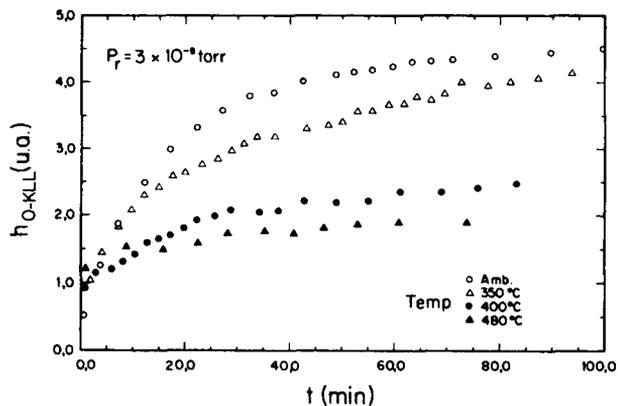


Figura 1: Cantidad de Oxígeno sobre la muestra en función del tiempo.

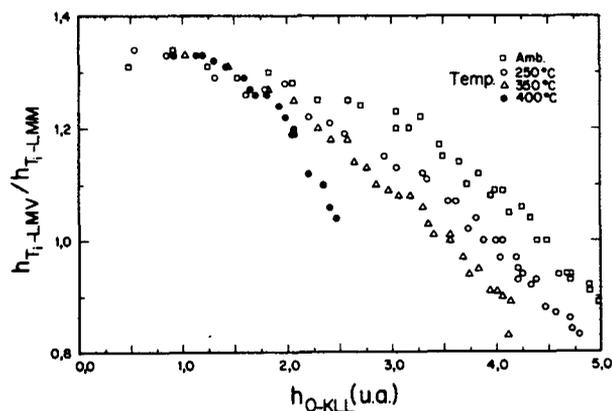


Figura 2: Relación  $h_{Ti-LMV}/h_{Ti-LMM}$  para distintas temperaturas en función de la cantidad de oxígeno sobre la muestra.

En la Figura 2 mostramos la evolución de esta relación. Se observa la existencia de dos etapas caracterizadas por diferentes pendientes en la evolución de la relación  $h_{Ti-LMV}/h_{Ti-LMM}$  con la cantidad de oxígeno. También se observa que estas etapas dependen de la temperatura del sustrato: a mayor temperatura tenemos que para una misma cantidad de oxígeno existe una mayor transferencia de carga entre el titanio y el oxígeno, lo cual implica una mayor oxidación. Este resultado, junto al mostrado en la Figura 1, sugiere que el aumento en la difusividad del oxígeno con la temperatura es más importante para el

oxígeno que no ha reaccionado químicamente con el titanio, de esta forma existe un aumento en la proporción de óxido para una misma cantidad de oxígeno en la superficie. De todas formas, este óxido no es totalmente estable por cuanto se descompone parcialmente si quitamos el oxígeno de la cámara manteniendo la temperatura del sustrato.

En la Figura 3 mostramos la evolución del nivel  $L_{II}$  del titanio con la cantidad de oxígeno en la superficie para temperatura ambiente. En este caso observamos un buen acuerdo con la evolución de la relación  $h_{Ti-LMV}/h_{Ti-LMM}$  en cuanto a mostrar dos etapas bien diferenciadas. Durante la primera etapa el corrimiento es lineal con la cantidad de oxígeno, y en la segunda no existe prácticamente variación.

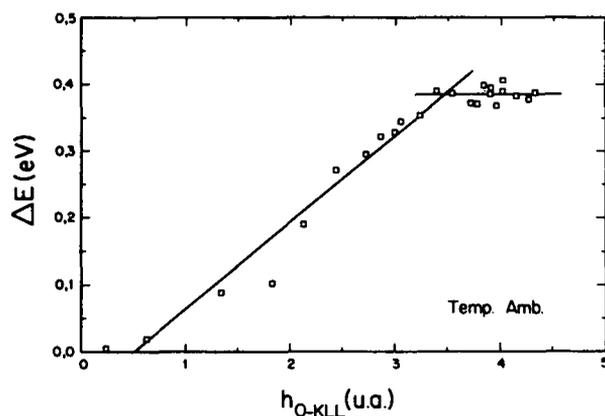


Figura 3: Corrimiento del nivel  $L_{II}$  del titanio determinado por AEAPS en función de la cantidad de oxígeno sobre la muestra a temperatura ambiente.

El siguiente paso corresponde a la identificación de los compuestos existentes en la superficie. Para atacar este problema utilizamos el análisis de componentes principales (PCA) <sup>6,7</sup> aplicado a los espectros de AES. Este método es ampliamente conocido y el método secuencial, utilizado en este trabajo, se encuentra explicado en la referencia 6. Brevemente, el PCA se basa en la descomposición de la matriz de datos, formada por los espectros en cada punto del proceso de oxidación, en dos matrices formadas a su vez por los espectros de los compuestos puros y la otra por sus pesos relativos. La importancia de este método radica en la posibilidad de reproducir la matriz de datos con un número de factores sustancialmente menor al número total de espectros. Es obvio que la utilización de todos los espectros resultaría en una reproducción perfecta de la matriz de

datos, incluido el ruido.

Para determinar el número de factores físicamente significativos, se construye la matriz con un número mínimo de estos y se la compara con la matriz real; cuando el error obtenido es menor que el experimental, se ha determinado el número de factores independientes. Para esto un punto clave es una correcta estimación del error experimental.

El procedimiento para estimar el error consiste en tomar una serie de espectros iguales, por ejemplo de titanio puro; en este caso sabemos que el número de factores es uno, dado que los espectros son idénticos, salvo el ruido. Por tanto la diferencia obtenida entre la matriz experimental y la formada con un solo factor constituye el error buscado.

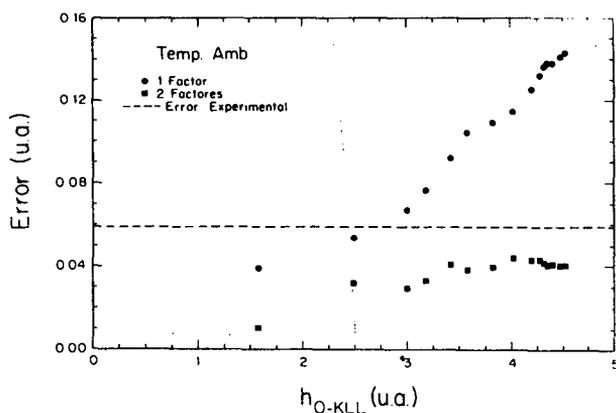


Figura 4: Evolución del error para uno y dos factores en función de la cantidad de oxígeno sobre la muestra a temperatura ambiente.

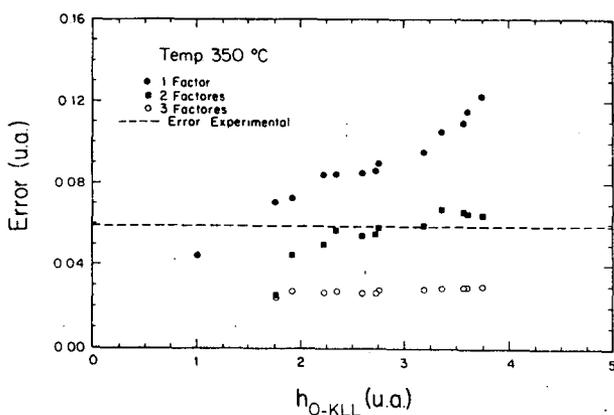


Figura 5: Evolución del error para uno, dos y tres factores en función de la cantidad de oxígeno sobre la muestra a 300 °C.

En las Figuras 4 y 5 mostramos la evolución del error a medida que agregamos espectros a la matriz de datos (método secuencial)<sup>6</sup> y lo comparamos con el error experimental. Cada vez que el error supera el experimental indica la necesidad de agregar un factor (compuesto) nuevo al sistema. Vemos que para temperatura ambiente (Figura 4) son necesarios dos factores para reproducir la evolución total, mientras que para 350°C se necesitan hasta tres factores. Esta última información no aparece con un simple análisis de alturas de pico (Figura 2) o de corrimientos químicos (Figura 3) sino que son extraídos por el PCA de la variación de la forma de la señal de AES. De acuerdo con Bignolas et.al<sup>1</sup> estos factores corresponderían a la aparición secuencial en la matriz de titanio del monóxido y dióxido de titanio (TiO y TiO<sub>2</sub>).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el CONICET (*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas*) a través del PID 3-75300/88 y la Fundación Antorchas a través del subsidio 11790.

## REFERENCIAS

1. J. B. Bignolas, M. Bujor, y J. Bardolle Surf. Sci., 108, L453(1981).
2. E. Roman, M. Sanchez-Avcddillo y J.L. de Segovia, Appl. Phys., A35, 35, 40 (1984).
3. J. S. Solomon y W. L. Baun, Surf. Sci., 51, 228 (1975).
4. G. Ertl y J. Küppers, *Low Energy Electron and Surface Chemistry*, (VCH Publishers, Weinheim, (1985).
5. R. L. Park, y J.E. Houston, J. Vac. Sci. Technol., 11, 1 (1974).
6. J. Ferrón y R. Vidal, en M. Cardona y F. Ponce, *Lectures on Surface Science II*, (Springer- Verlag, Berlin), en prensa.
7. R. Vidal, R. Koropceki, R. Arce, y J. Ferrón, J. Appl. Phys., 62, 3, 1054(1984).