

Caracterización de la interfaz metal-óxido/óxido-metal de Ti/TiO₂

S.M. Mendoza, L.I. Vergara*, M.C.G. Passeggi (h), J. Ferrón.

Grupo de Física de Superficies, INTEC (Conicet-Universidad Nacional del Litoral)
Güemes 3450-(3000) Santa Fe-Argentina
e-mail: lvergara@intec.unl.edu.ar

En este trabajo se analizan los procesos redox del titanio en las interfaces Cu/óxido de Ti y óxido de Ti/Ti, mediante la espectroscopia de electrones Auger y el método de análisis de factores. Las interacciones entre el sustrato metálico y el Ti limitan la difusión de oxígeno, promoviendo la formación de TiO. El calentamiento de la interfaz en atmósfera de oxígeno rompe la pasivación del Ti, favoreciendo los procesos de oxidación, pero la película no alcanza a oxidarse en forma completa. Por otra parte, la fuerte reactividad del Ti ensancha la interfaz óxido de Ti/Ti, con la formación de Ti₂O₃. Tanto en la oxidación del metal como en la reducción del óxido, las reacciones químicas se detienen por limitaciones en la difusión, pero sólo después de una importante degradación de las interfaces.

We have characterized, through Auger electron spectroscopy and factor analysis, the Cu/Ti oxide and Ti oxide/Ti interfaces. The Cu substrate/Ti interactions limit the oxygen diffusion promoting the appearance of TiO. Heating the interface in an oxygen atmosphere breaks the Ti passivation enhancing the oxidation process, but the complete thin film oxidation cannot be achieved. In the Ti oxide/Ti case, the strong Ti reactivity broadens the interface with the appearance of Ti₂O₃. In the metal oxidation, as well as in the oxide reduction, the chemical reaction is stopped by diffusion limitations, but only after an important degradation of the interface sharpness.

Introducción

Las películas metálicas ultrafinas en contacto con óxidos, así como las películas de óxidos sobre metales, encuentran amplias aplicaciones tecnológicas en áreas tales como catálisis, microelectrónica, medicina, construcción aeroespacial, etc.¹⁻⁴ Como la mayoría de las propiedades de estos sistemas dependen de fenómenos que ocurren en la interfaz, es clave comprender los mecanismos que los gobiernan.

Entre las estructuras más interesantes y utilizadas están aquellas que involucran Ti. En un trabajo reciente, estudiando los procesos de oxidación de Ti, se encontró que el régimen de oxidación depende fuertemente del espesor de las películas.⁵ Se determinó que en películas con menos de 2 MC de espesor, así como también en las más gruesas y Ti volumen, sólo se forma TiO₂. Sin embargo, en películas de espesor intermedio aparece también un estado de oxidación menor (TiO_x con $x < 2$). Recientemente también se demostró que un posterior calentamiento en atmósfera de oxígeno favorece los procesos de oxidación, pero no es posible lograr la completa oxidación de las películas.⁶

En este trabajo se presentan los resultados basados en espectroscopia de electrones Auger (AES) y el método de análisis de factores (FA),⁷ acerca de los procesos redox en la interfaz Ti/TiO₂. Se estudian la oxidación controlada de Ti, preparado como una película delgada sobre una superficie metálica de Cu(100), y la subsecuente reacción química de la película oxidada cuando se recubre con una película de Ti metálico.

Metodología empleada

1.- Esquema Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en una cámara de ultra alto vacío (UHV) equipada con AES, con una presión base en el rango de 10⁻¹⁰ Torr. Los espectros Auger fueron adquiridos usando un analizador cilíndrico con una resolución de 0,6 % y una modulación pico a pico de 4 V. La energía del haz de electrones primarios fue de 3 keV y la densidad de corriente de 4 mA/cm². El sustrato utilizado fue un monocristal de Cu(100) de alta pureza, limpiado mediante ciclos de bombardeo iónico (Ar⁺ a 0.7 keV) y recocido a 850 K. La deposición de Ti se realizó mediante el calentamiento por bombardeo electrónico de una barra de Ti policristalino. El nivel de C se mantuvo por debajo del límite de detección de AES a lo largo de todos los experimentos. La oxidación se realizó con O₂ de alta pureza (99,997%) en dos etapas: a temperatura ambiente hasta la saturación y luego, a 600 K hasta una nueva saturación. El resto de las experiencias se realizaron a temperatura ambiente.

2.- Tratamiento de datos

El método de FA,⁷ que involucra los métodos de análisis de componentes principales (PCA) y transformación hacia un blanco (TT), ha sido utilizado y discutido en trabajos previos.^{5,8-13} Consiste en la descomposición de la matriz de datos *D* (formada por los espectros experimentales) en dos matrices, una formada por los espectros Auger correspondientes a las componentes puras y la otra por sus pesos relativos en cada espectro experimental. Para determinar el número de componentes puras, se aplica el PCA en su forma secuencial. Para ello se fija un número *N* de componentes puras y se sigue la evolución del error cometido al

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.
162 - ANALES AFA Vol. 13

reproducir la matriz de datos a medida que se le van agregando espectros. Cada vez que el error, con N componentes fijas, supera al error experimental, surge la necesidad de agregar una nueva componente al sistema. De aquí en adelante el sistema se caracteriza por $N+1$ componentes puras. Empleando la TT se puede obtener la forma de estas componentes puras y sus pesos relativos en cada espectro experimental. Para ello es indispensable conocer la concentración de N componentes al menos en $N-1$ puntos del perfil, siendo N el número de componentes puras.

Resultados y discusión

En este trabajo se realizan diferentes experiencias que involucran películas delgadas de Ti y sus óxidos. En primer lugar se analiza el crecimiento de una película de Ti sobre un sustrato de Cu(100). En segundo lugar se estudia la oxidación de la película. Esta etapa se divide en dos partes: la oxidación a temperatura ambiente (TA) hasta alcanzar la saturación, y el calentamiento a 600 K en atmósfera de oxígeno (período que de aquí en más se denomina post-oxidación) hasta un nuevo régimen de saturación. Finalmente, el tercer paso corresponde al crecimiento de una película de Ti sobre TiO_2 .

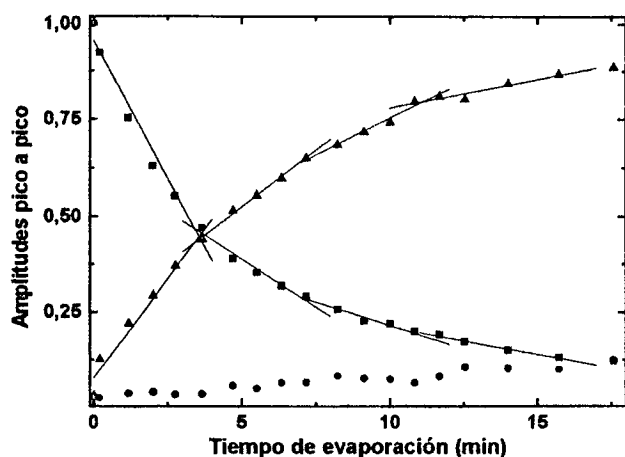


Figura 1: Intensidades de las señales Auger Cu_{MNN} (□), O_{KLL} (●) y Ti_{LMV} (▲) en función del tiempo de evaporación de Ti. Las líneas rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los datos experimentales.

En la Fig. 1 se muestran las intensidades Auger correspondientes a las transiciones Cu_{MNN} (60 eV) y Ti_{LMV} (418 eV) en función del tiempo de evaporación de Ti, durante el crecimiento de la película. Se grafica también la señal O_{KLL} para mostrar el bajo nivel de contaminación a lo largo del proceso. Los cambios de pendiente en las evoluciones de Cu y Ti corresponden a la completitud de sucesivas monocapas.⁵ Las rectas son ajustes por mínimos cuadrados de los datos experimentales. Este resultado pone de manifiesto un régimen de crecimiento capa a capa de Ti sobre Cu(100), en concordancia con reportes previos.¹⁴ Este tipo de gráficas se utilizan a lo largo de este trabajo como curvas de calibrado para determinar el espesor de las películas de Ti. La calibración se repite periódicamente para controlar posibles cambios en la velocidad de evaporación. Este procedimiento es clave cuando se crece Ti sobre un óxido.

El conocimiento de la velocidad de evaporación es el único modo de determinar el recubrimiento real de Ti. Por ello, la calibración del evaporador se realiza antes y después de cada medición. De esta figura se concluye que la velocidad de evaporación es aproximadamente 0,25 MC/min., para las condiciones utilizadas.

En la Fig. 2 se muestra la evolución de la forma de línea Auger para las transiciones Ti_{LMM} , Ti_{LMV} y O_{KLL} en las tres experiencias llevadas a cabo. La primera columna (Fig. 2a) corresponde al crecimiento de la película de Ti sobre el sustrato de Cu(100). Aquí se puede ver, como ya es conocido,⁵ una transferencia parcial de electrones de Ti a Cu. Esta transferencia depende del espesor de la película, y para las más gruesas se recupera la forma de línea Auger típica del Ti. En la segunda columna (Fig. 2b) se muestra la evolución de los espectros para la etapa de oxidación. El proceso de oxidación se observa claramente: el rápido crecimiento de la señal de O está acompañado por la evolución de la transición Auger del Ti, que muestra los cambios en la banda de valencia del mismo y la aparición de la transición interatómica Ti-O a ~ 407 eV.¹⁵ La línea horizontal punteada representa el inicio de la etapa de post-oxidación. El calentamiento de la muestra produce una mayor oxidación hasta una nueva saturación. Finalmente, en la tercer columna (Fig. 2c) se muestran los espectros correspondientes a la etapa de crecimiento de Ti sobre el óxido, para cantidades evaporadas comparables con el caso (a). La simple observación de los espectros pone de manifiesto que existe una fuerte interacción entre el Ti y el óxido. En la Fig. 3 se estudian estos resultados de un modo más cuantitativo, analizando la evolución de las amplitudes pico a pico (Figs. 3a, 3c, y 3e) y el cociente entre las transiciones Ti_{LMV} y Ti_{LMM} , llamado Ti_{VM} (Figs. 3b, 3d, y 3f). Como sólo la transición Ti_{LMV} involucra electrones de valencia, Ti_{VM} se utiliza frecuentemente como un indicador de los estados de oxidación del Ti.^{13, 15, 16}

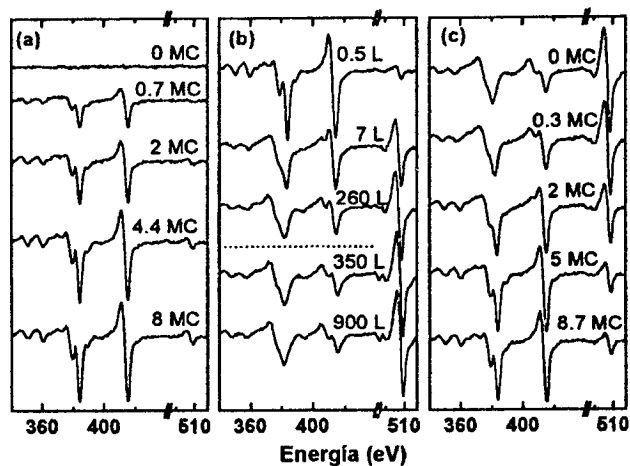


Figura 2: Evolución de espectros para las transiciones Ti_{LMM} , Ti_{LMV} y O_{KLL} : (a) crecimiento de Ti sobre Cu(100); (b) oxidación de la película de Ti (la línea de puntos indica el comienzo de la etapa de post-oxidación); y (c) crecimiento de Ti sobre TiO_2 .

Los resultados correspondientes a la evaporación de Ti sobre Cu (Figs. 3a y 3b) revelan que para bajos recubrimientos existe una interacción Cu/Ti en la interfaz.

Por debajo de 2 MC, la relación Ti_{VM} muestra una interfaz reactiva. El valor inicial de Ti_{VM} ($\sim 1,0$) marca la transferencia de electrones de la banda de valencia de Ti a Cu. Se puede asumir que para recubrimiento mayores a 2 MC, el Ti se encuentra en su forma metálica ($Ti_{VM} \sim 1,3$). En la Fig. 3c se observan las dos etapas conocidas para la señal O_{KLL} durante el proceso de oxidación, el rápido aumento, seguido por una disminución del coeficiente de pegado y la saturación. Dado que, a temperatura ambiente el sistema se pasiva antes de que el Ti reaccione completamente,⁶ se procede al calentamiento de la muestra en atmósfera de oxígeno (a partir de la línea vertical punteada). Esta operación aumenta la reactividad del Ti e incrementa la difusión del O, favoreciendo la oxidación hasta llegar a un nuevo estado de saturación. La relación Ti_{VM} muestra (Fig. 3d), al final, un estado de oxidación mayor que el alcanzado en la saturación a temperatura ambiente. Su valor menor a 0,5 indicaría que el Ti se encuentra bajo la forma TiO_2 .

Finalmente, en las Figs. 3e y 3f se observan las evoluciones de las alturas pico a pico y la relación Ti_{VM} , durante el crecimiento de la película de Ti sobre el óxido. La evolución de Ti_{VM} muestra una transformación gradual de TiO_2 a Ti metálico, pero no es suficiente para determinar si existe una mezcla de TiO_2 y Ti^0 y/o si se encuentran otros óxidos de Ti. Comparando la velocidad de crecimiento de la relación Ti_{VM} para la deposición de Ti sobre el substrato metálico (Fig. 3b) y sobre el substrato oxidado (Fig. 3f) se observa la diferente reactividad de las interfaces.

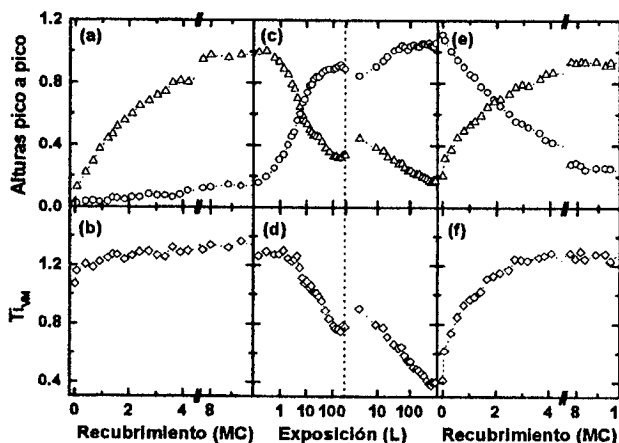


Figura 3: (a-c-e) Evolución de las amplitudes pico a pico de O_{KLL} (O) y Ti_{VM} (Δ), y (b-d-f) relación Ti_{VM} (O), para las mismas experiencias presentadas en la figura 2. La línea de puntos en (c) y (d) señala el inicio de la post-oxidación.

Con el objeto de caracterizar los procesos redox de las interfaces, se analizan las evoluciones de los errores cometidos al aplicar FA según lo descrito en la sección tratamiento de datos. En la Fig. 4 se muestra la evolución del error cometido al reproducir la matriz de datos D , utilizando uno, dos y tres factores para la evolución de los espectros de Ti durante las etapas de oxidación (Fig. 4a) y evaporación de Ti sobre la película oxidada (Fig. 4b). Cada vez que en el MS el error supera el error experimental, es necesario un nuevo factor (espectro Auger linealmente independiente) para describir la evolución. En este contexto, se necesitan tres factores

para reproducir todos los datos en ambos experimentos. Como los factores no aparecen simultáneamente se puede aplicar TT en forma secuencial. Además, se sabe que el primer espectro de la etapa de oxidación y el último del proceso de evaporación, corresponden a Ti^0 . Se debe notar que el análisis secuencial para el crecimiento de la película metálica sobre el óxido se efectúa en forma inversa, es decir, se comienza por el estado final, donde se puede asegurar la existencia de un único factor, Ti^0 .

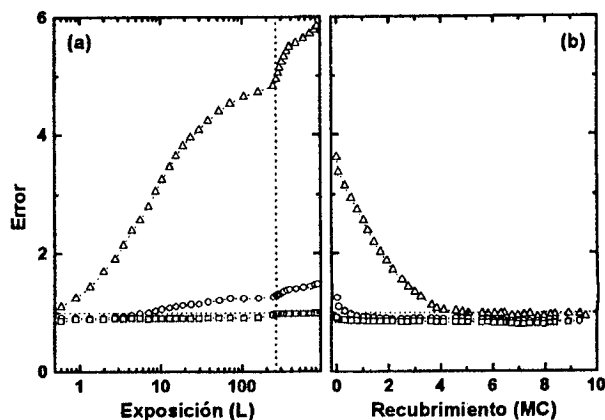


Figura 4: Evolución del error al aplicar FA en su forma secuencial con uno (Δ), dos (O) y tres factores (\square): (a) oxidación de la película de Ti, en función de la exposición a oxígeno (la línea de puntos marca el inicio de la post-oxidación); y (b) evaporación de Ti sobre el óxido, en función del recubrimiento.

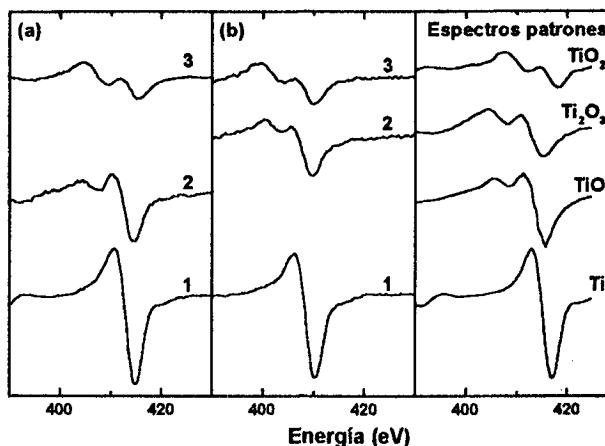


Figura 5: Bases obtenidas a partir de la TT para las mismas experiencias mostradas en la fig. 4: (a) oxidación de la película de Ti; y (b) evaporación de Ti sobre la película oxidada. Panel derecho: espectros patrones de Ti, TiO, Ti_2O_3 y TiO_2 .

En la Fig. 5 se muestran las bases obtenidas a partir de la TT y los espectros utilizados como patrones de Ti^{17} y sus óxidos más comunes, TiO ,¹⁸ Ti_2O_3 ¹⁹ y TiO_2 .¹³ En ambos procesos se identifican claramente Ti^0 y TiO_2 , tal como era de esperar. El factor restante corresponde a TiO para la oxidación, y a Ti_2O_3 para el crecimiento del metal sobre el óxido.

En la Fig. 6 se grafica la evolución de los pesos de cada base en los espectros experimentales, para los mismos experimentos mostrados en la Fig. 5. La Fig. 6a muestra que el proceso de oxidación a TA se detiene antes de que la película se oxide en forma completa. Esta

película está constituida por una mezcla de TiO_2 y TiO , y pasiva la superficie. El calentamiento de la muestra en atmósfera de oxígeno rompe el efecto pasivante y favorece el proceso hasta un nuevo estado de saturación, pero sin lograr la completa oxidación del Ti. La Fig. 6b muestra que el crecimiento de Ti sobre la película oxidada está caracterizado por la rápida desaparición de TiO_2 y la aparición simultánea de Ti_2O_3 y Ti. La aparición de Ti^{+3} sugiere la reducción química de Ti^{+4} debido a Ti^0 . Esta idea se ve apoyada por comparación de la evolución experimental de TiO_2 con la correspondiente a la atenuación en ausencia de reacción (es decir, atenuación solo por recubrimiento). De hecho, en la Fig. 6b se observa que el peso de Ti^{+4} decrece mucho más rápidamente que en el caso de una atenuación pura (línea continua). Por otro lado, la evolución experimental de Ti_2O_3 corresponde a una atenuación pura (línea de puntos), sugiriendo una interfaz $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ sin reacción. Estos resultados permiten entender, en forma completa, el crecimiento de Ti sobre TiO_2 . Mientras que Ti reacciona completamente con TiO_2 para formar Ti_2O_3 , la interfaz $\text{Ti}/\text{Ti}_2\text{O}_3$ es no-reactiva. Una vez que la primer monocapa de Ti ha reaccionado con TiO_2 formando Ti_2O_3 , se crea una capa de separación sub-superficial entre Ti y TiO_2 . La reacción química se detiene, no aparecen estados de oxidación menores (TiO_x con $x \leq 1$), y la evolución de los pesos corresponde a una atenuación pura.

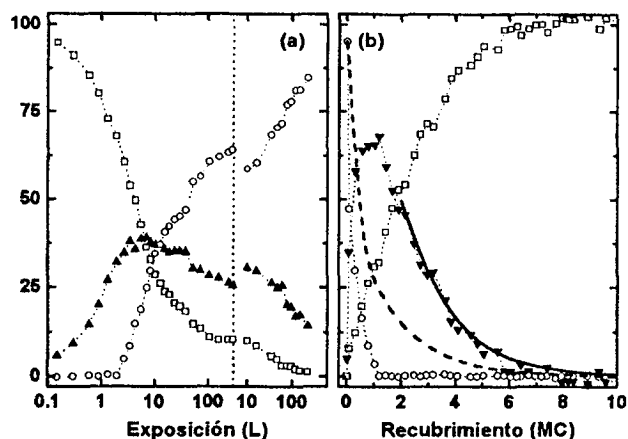


Figura 6: Evolución de los pesos de las bases en los espectros experimentales para los procesos analizados en la Fig. 4. (a) Oxidación y post-oxidación. La línea vertical punteada separa las dos etapas. El eje "Exposición" está en escala logarítmica, y a partir de la post-oxidación se reinicia para visualizar mejor los cambios. (b) Evaporación de Ti sobre el óxido. (\square) Ti, (\blacktriangle) TiO , (\blacktriangledown) Ti_2O_3 y (\circ) TiO_2 , (—) curva teórica para la atenuación de TiO_2 en ausencia de reacción, (---) curva teórica para la atenuación de Ti_2O_3 en ausencia de reacción.

Aunque los conceptos termodinámicos no siempre son válidos para reacciones de no-equilibrio, como las presentes, las reacciones observadas en estos casos son justamente las que se esperarían de acuerdo con estos conceptos.²⁰ Esto es, la reacción: $\text{Ti} + 3 \text{TiO}_2 \rightarrow 2 \text{Ti}_2\text{O}_3$,

($\Delta G = -48 \text{ kcal/mol}$) se ve favorecida frente a la otra posible: $\text{Ti} + \text{TiO}_2 \rightarrow 2 \text{TiO}$ ($\Delta G = -21.5 \text{ kcal/mol}$). Finalmente, la termodinámica dice que la reacción $\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{TiO}$ no es probable ($\Delta G \sim 0 \text{ kcal/mol}$), en acuerdo con su ausencia a lo largo de los experimentos.

Conclusiones

Mediante AES y FA se caracterizaron los procesos de oxidación y reducción de Ti bajo diferentes regímenes de película delgada. Se encontró que los efectos de pasivación a lo largo de los procesos tienen orígenes diferentes: i) La formación de TiO_2 no permite la subsecuente oxidación de la película de Ti, pero la reacción química puede ser reactivada, y el régimen de saturación modificado por aumento de la temperatura. ii) La presencia del substrato metálico inhibe la completa oxidación de la película, es decir, sin importar cuanto sea la exposición a oxígeno, o la temperatura del substrato, TiO está siempre presente en la interfaz para películas más gruesas que 2 MC. iii) Ti_2O_3 estabiliza la interfaz ($\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Ti}$) impidiendo una mayor reducción del óxido. Las interacciones metal-metal y óxido-metal no permiten la obtención de interfaces abruptas y bien definidas.

Referencias

- 1- U. Muller, R. Hauert, Thin Solid Films 290-292 (1996) 323.
- 2- T. Hanawa, M. Ota, Appl. Surf. Sci. 55 (1992) 263.
- 3- J.P. Espinós, A. Fernández, A.R. González, Surf. Sci. 295 (1993) 402.
- 4- A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, Jr. Chem.Rev. 95 (1995) 735.
- 5- I. Vaquila, M.C.G. Passeggi, Jr., J. Ferrón, Phys. Rev. B 55 (1997) 13925.
- 6- L.I. Vergara, M.C.G. Passeggi, Jr., J. Ferrón, Appl. Surf. Sci., submitted for publication.
- 7- E. Malinowski and D. Howery, Factor Analysis in Chemistry (Wiley, New York, 1980).
- 8- V. Atzrodt, H. Lange, Phys. Status Solidi A 79 (1983) 489.
- 9- V. Atzrodt, H. Lange, Phys. Status Solidi A 79 (1984) 373.
- 10- R. Vidal, J. Ferrón, Appl. Surf. Sci. 31 (1988) 263.
- 11- L. Steren, R. Vidal, J. Ferrón, Appl. Surf. Sci. 29 (1987) 418.
- 12- J. Steffen, S. Hofmann, Surf. Sci. 202 (1988) L607.
- 13- I. Vaquila, M.C.G. Passeggi, Jr., J. Ferrón, Surf. Sci. 292 (1993) L795.
- 14- C. Argile, G.E. Rhead, Surf. Sci. Rep. 10 (1989) 277.
- 15- E. Roman, M. Sanchez-Avedillo, J.L. de Segovia, Appl. Phys. A 35 (1984) 40.
- 16- C.N. Rav, D.D. Sarma, M.S. Hedge, Proc. R. Soc. London A 370 (1980) 269.
- 17- L.E. Davis, N.C. Mac Donald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1978).
- 18- J.S. Solomon, W.L. Baun, Surf. Sci. 51 (1975) 228.
- 19- V.M. Bermudez, J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 51.
- 20- Handbook of Chemistry and Physics. (CRC Press, Inc. Edición N° 69. 1988).