

ESTUDIO CON XPS DEL OXIDO FORMADO SOBRE TI PURO

PH. CREMERY\*, D. DAVID\*, G. BERANGER\*, C. OVIEDO\*\*, E. A. GARCIA\*\*\*)

RESUMEN

Se han estudiado, mediante técnicas de XPS muestras de titanio oxidadas a 200 torr. de oxígeno puro y a diferentes tiempos y temperaturas con el objeto de producir espesores de óxido variables. El espesor de las distintas capas de oxígeno así formado fue determinado por reacciones nucleares, utilizando la reacción  $O^{16}(d,p)O^{17}$ .

Se analizaron sistemáticamente los picos  $O_{1s}$  y  $Ti_{2p}$  en función de la profundidad, para lo cual se utilizó un haz de iones de argón para desbastar la superficie. Además se observó la evolución de los mismos picos durante el calentamiento de las muestras "in situ".

Se realizó un análisis cuantitativo de dichas experiencias mostrando que, dentro del error del mismo, en todos los casos la concentración atómica corresponde a la existencia de  $TiO_2$  en superficie. No es posible afirmar lo mismo a partir del análisis de la evolución de los picos  $Ti_{2p}$   $O_{1s}$  en la experiencia de calentamiento en vacío.

Ha sido posible, además, estimar la velocidad de erosión de los iones de argón.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA: Se ha utilizado esponja de titanio tipo UT40 preparada por el método Kroll, de dimensiones  $10 \times 10 \times 1$  mm. Siendo particularmente importante la superficie metálica de la misma para este estudio, se han realizado sucesivos tratamientos a la misma:

- 
- \* Universidad de Tecnología de Compiègne, Francia.
  - \*\* Comisión de Investigaciones Científicas, Argentina.
  - \*\*\* Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

- Pulido mecánico realizado bajo agua con el papel abrasivo de carburo de Si hasta papel 800.
- Luego las muestras fueron recocidas durante 24 hs. en alto vacío (10 torr) a 800°C.
- Pulidas electrolíticamente en una solución conteniendo 100ml, de ácido láctico, 70ml de ácido fluorídrico al 48% y 40ml de ácido sulfúrico. El cátodo estaba compuesto de tres cilindros de grafito y el ánodo por la probeta misma sostenida con un alambre de platino. El pulido se realizó bajo un potencial estabilizado de 10 voltios, la intensidad fue de 2 amperios. Si el mismo se realizaba durante 6 min. la superficie quedaba especular. Con este tipo de pulido la contaminación superficial es mínima (1).

**TRATAMIENTO DE OXIDACION:** La oxidación de las muestras se realizó en un aparato que consiste de un tubo de cuarzo horizontal en el que se puede obtener un vacío de  $10^{-6}$  torr. Es posible en este vacío calentar la muestra y una vez en equilibrio térmico introducir el oxígeno hasta la presión deseada, que en general fue de 200 torr.

**ANALISIS POR REACCIONES NUCLEARES:** Utilizando un acelerador de 2MeV. tipo Van der Graff se hicieron incidir deuterones de 900 KeV sobre las probetas oxidadas y se analizaron los protones provenientes de la reacción nuclear  $O^{16} (d,p)O^{17*}$ . La cantidad de protones está relacionada con el número de átomos de oxígeno y bajo la hipótesis que la capa de óxido está formada por  $TiO_2$  se calcula el espesor del mismo.

**ANALISIS CON XPS:** Las mismas muestras analizadas por reacciones nucleares se emplearon aquí. Se analizaron los picos Ti (2p), O(1s), C(1s) y Si (2p) en función de la profundidad, utilizando para ellos un cañón de iones de argón. Para cada profundidad se calculó el porcentaje atómico de cada especie utilizando para ellos la fórmula que se analiza en otro trabajo de este coloquio (2) Figura 1. Se ha podido detectar contaminación de Si en superficie así como también de carbono. Luego de 800 segundos de pulido gran parte del carbono que contamina la superficie, como el Si, han desaparecido. En la Figura 2 se muestra la evolución de los picos analizados de cada una de las especies

- Ti: en Ti (1) se encuentran los picos ubicados en las energías correspondientes al  $TiO_2$  y en el Ti (15) los correspondientes al TiO. Las situaciones intermedias Ti(4,6 y 8) muestran la evolución a través de la capa de óxido. Un análisis detallado de los mismos luego de una deconvolución ha mostrado la existencia de  $Ti_2 O_3$  (3) en dichas capas.
- C: El análisis de este elemento mostró que se encuentra en tres estados: C(2) es enteramente debido a la contaminación y desaparece casi completamente después de los 800 segundos de pulido. En otros picos C(285.2) se encuentra en forma casi constante tanto en el óxido como en el metal subyacente y evidentemente puede ser debido a un proceso de reimplantación a partir del carbono contaminante en la superficie. Mientras, el pico C(282.6) aumenta a medida que nos acercamos a la interfase y su energía corresponde al TiC (4), Figura 3.
- O: Este elemento también tiene una estructura compleja compuesta por tres picos de oxígeno O(533.4) que corresponde a la contaminación superficial y los otros dos muy próximos que se encuentran presentes a partir del O(3). Es interesante notar que la relación O/Ti (Figura 4) varía abruptamente de 8,5 a 2 en los primeros 400 seg. de pulido y permanece cercana a 2 desde 600 seg. hasta los 1300 seg. de pulido en la que vale  $TiO_{1,75}$  que representa la concentración del óxido en contacto con el metal. El decremento rápido más allá de 2000 seg. muestra que la capa de óxido ha sido completamente eliminada.

#### ESPEORES DETERMINADOS POR PULIDO CON IONES DE ARGON:

En la Figura 5 se han representado los espesores medidos por reacciones nucleares en función de los espesores medidos por XPS puliendo con iones de argón. Estos últimos han sido calculados suponiendo que por minuto el cañón de argón arranca  $2\text{\AA}$  de material de la probeta por microamperio de corriente de Argón<sup>+</sup>. Es posible observar que existe disparidad en la determinación de espesores por XPS. Parecería que el número de barridos hasta alcanzar la interfase es una variable importante que desplaza las curvas hacia los mayores espesores cuando dicho número de barridos aumenta. La energía de dichos iones es también una variable importante que tiene un efecto contrario (el número de barridos ha sido indicado en el extremo de cada recta).

El efecto producido por el número de barridos puede deberse a la contaminación posible del gas  $A^+$  a pesar de todas las precauciones adoptadas.

Un análisis de los elementos O y Ti durante un calentamiento "in situ" hasta 600°C muestra que la morfología de los picos cambia como ocurre durante un pulido con iones de argón. Estos son espectros del tipo (6 a 8), Figura 2, no siendo estas formas variables en función de la temperatura, mientras que la relación O/Ti sí es función de la temperatura de la muestra. Esto último puede deberse a que a esas temperaturas el equilibrio oxígeno de la muestra-oxígeno de la superficie de la probeta es muy rápido debido a un aumento de la presión en la cámara de análisis.

**CONCLUSIONES:** La técnica XPS ha mostrado ser una herramienta muy útil para el estudio de capas de óxido de espesores normalmente grandes para la misma, si se cuenta con un cañón de iones de argón. Ha sido posible establecer un valor medio (2A/μA.min) de la erosión de los iones de argón sobre TiO<sub>2</sub> con la ayuda de una técnica complementaria como es la de reacciones nucleares. Se pudo además verificar que la pureza del argón es sumamente crítica.

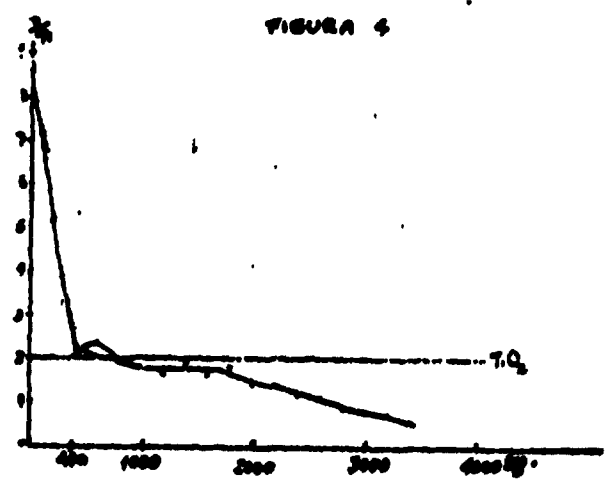
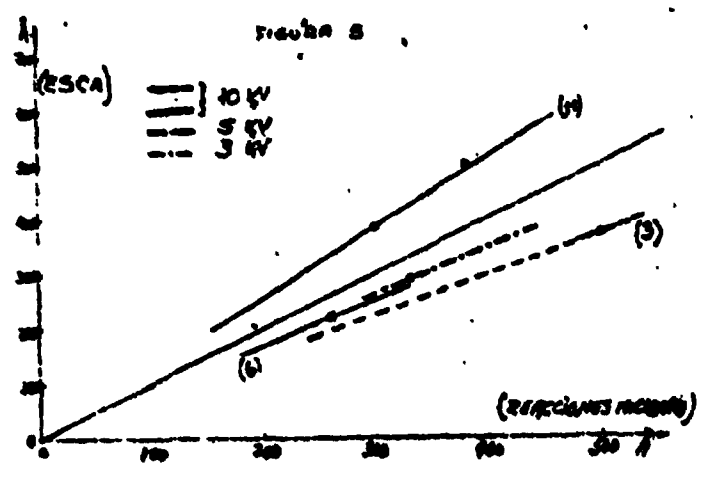
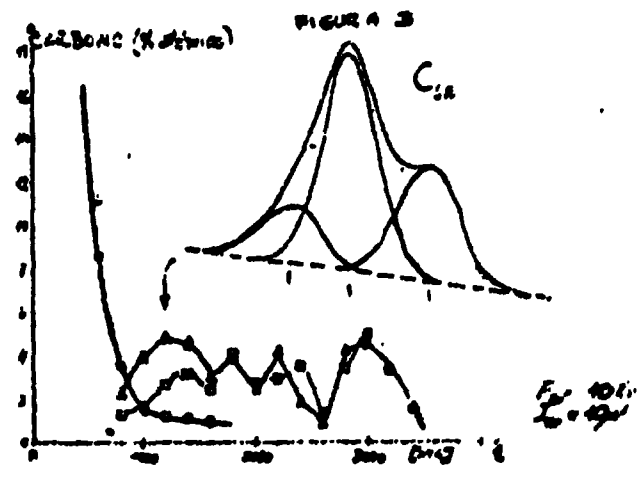
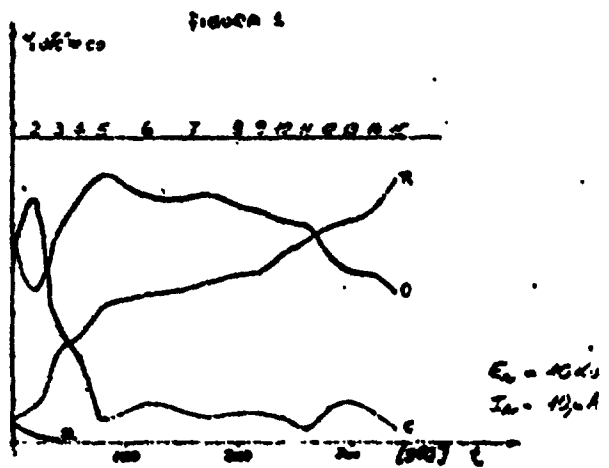
La evolución de los picos de titanio en función de la profundidad muestra que la capa de óxido está constituida por al menos tres óxidos TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO. Que, además, estos óxidos son los mismos que aparecen cuando se facilita la difusión del oxígeno del óxido hacia el interior de la probeta al ser calentada esta a 600°C.

El análisis de los picos de carbono mostró tres estados de este elemento siendo uno de ellos el correspondiente a TiO. Se muestra también contaminación superficial de Si como formas de SiO<sub>2</sub> en la superficie y SiO y Si en el interior de las primeras capas del TiO.

**AGRADECIMIENTO:** Los autores agradecen al Lic. S. HILD y al Sr. D. GERACI por su colaboración en la obtención de los espectros XPS.

**REFERENCIAS:**

- 1) Revue de Physique Applique t. 10, mars 1975, p. 87
- 2) Ver "Análisis cuantitativo con XPS"
- 3) "A Structural and analytical study of oxide titanium Films" 4th International conference on titanium, May 19-22 Kyoto, Japon.
- 4) J. Phys. Chem. Solids 30, 1835 (1969)
- 5) Inorg. Chem. 9, 2469 (1970)



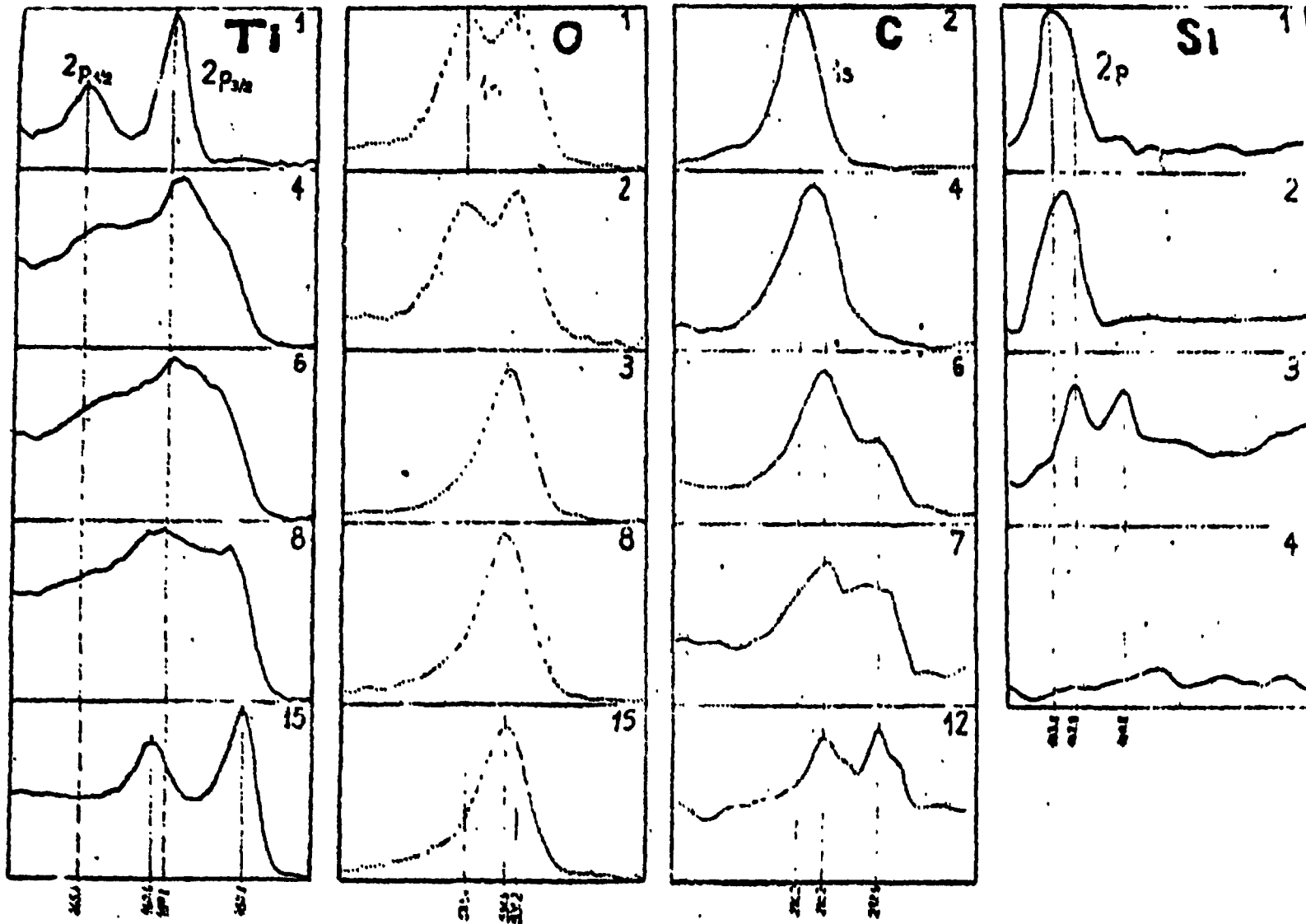


FIGURA 2

ohv