

PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES NO CRES-
CIMENTO ANÓDICO DE CAMADAS DE ÓXIDO DE TITÂNIO*

B.K. Patnaik, G.B. Baptista, C.V. Barros Leite

Pontifícia Universidade Católica
Departamento de Física, Cx. Postal 38071,
CEP 22453, Rio de Janeiro, BRASIL

E.A. Schweikert, D.L. Cocke, N. Magnussen,
O.J. Murphy and L. Quinões

Texas A&M University, Department of Chemistry,
College Station, TX 77843-3255, USA

Pastilhas de titânio foram oxidadas por meio do processo eletrolítico em soluções de $0,5 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$, $2 \text{ H}_2\text{O}$ e Na_2MoO_4 , $2 \text{ H}_2\text{O}$ neutralizadas com borato e mantidas a diversas temperaturas (23°C a 75°C) e subsequentemente analisadas por retroespalhamento Rutherford de partículas alfa de 2 MeV a 168° . Foram determinadas a composição estequiométrica do óxido, as profundidades de camadas de óxido crescidas, bem como os perfis de distribuição dos dopantes de W e Mo.

oxidação, dopante, retroespalhamento

1. INTRODUÇÃO

A importância dos óxidos de metais na tecnologia de microcircuitos é bastante conhecida e a crescente utilização deste material em diversas atividades tecnológicas requer um conhecimento preciso do seu processo de formação. No presente trabalho apresentamos uma contribuição ao estudo da camada de óxido em titânio crescida anodicamente em soluções con

(*) Trabalho financiado parcialmente pela FINEP, CNPq

tendo metais pesados de concentração conhecida. O estudo é realizado através da análise dos perfis de distribuição do óxido e dos dopantes obtidos com auxílio do método de retro espalhamento de Rutherford. Com o objetivo de obter informações da dependência da formação das camadas de óxido e da distribuição de dopantes em função das condições experimentais, o crescimento anódico foi realizado a diversas temperaturas da solução eletrolítica. Semelhante estudo realizado anteriormente para camadas de óxidos crescidos anodicamente em alumínio na presença de soluções contendo tungsteto de sódio mostrou o aparecimento de camadas discretas de tungstênio na camada de óxido.⁽¹⁾ Os resultados obtidos na presente análise indicam também a formação de camadas discretas de metais dopantes nas camadas de óxido de titânio crescido em presença de soluções com tungsteto e molibdeneto de sódio. Entretanto o perfil de distribuição dessas camadas de dopantes apresentam diferenças marcantes.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As camadas de óxido de titânio foram crescidas sobre pastilhas polidas de titânio por meio do processo eletrolítico em soluções de 0,5 M Na_2WO_4 , 2 H_2O e 0,5 M Na_2MoO_4 , 2 H_2O neutralizadas com borato. Os tempos de crescimento foram da ordem de alguns minutos e o processo foi realizado utilizando para diferentes amostras, temperaturas das soluções eletrolíticas que variaram entre 23°C e 75°C.

As amostras foram montadas numa câmara de espalhamento mantida a pressão de aproximadamente 10^{-5} Pa com auxílio de armadilhas de nitrogênio localizadas em torno do alvo. A análise foi realizada utilizando o feixe de He^+ com energia de 2,0 MeV produzidos pelo Acelerador Van de Graaff do Laboratório F.X. Roser da PUC/RJ. Antes de incidir sobre a amostra o feixe é colimado a um diâmetro de 0,5 mm. Os íons espalhados pelas amostras são contados num ângulo sólido de $6,5 \cdot 10^{-5}$ std por um detetor de barreira de superfície colocado num ângulo de 168° em relação ao feixe incidente. Os pulsos produzidos no detetor foram analisados com auxí-

lio da eletrônica rápida convencional e armazenados num analisador multicanal. A calibração em energia do multicanal foi obtida através do espalhamento na superfície de alvos de vários elementos com fatores cinemáticos conhecidos. O espectro típico dos íons de He espalhados em um alvo de titânio oxidado nas condições experimentais descritas anteriormente é mostrado na figura abaixo.

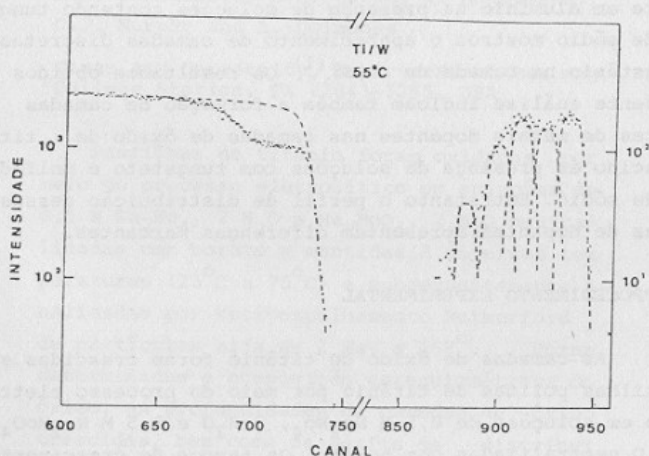


Figura 1. Espectro de íons de He espalhados em um alvo de Ti oxidado e dopado com W.

3. MÉTODO DE ANÁLISE

A fig. 1 mostra a intensidade das partículas alfa espalhadas na amostra em função de suas energias ao emergir do alvo. O espectro se divide em dois grupos - a estrutura em baixa energia que corresponde ao espalhamento das partículas pelo titânio na amostra e a estrutura em mais alta energia que corresponde ao espalhamento das partículas pelos elementos dopantes mais pesados. Os elementos mais le-

ves do que titânio se manifestam superpostos sobre o espectro contínuo do titânio à energia mais baixa, não mostrada na figura.

Da parte referente ao espalhamento pelo titânio, a energia máxima corresponde ao espalhamento na superfície e os rendimentos com energias menores são devidos ao espalhamento por Ti a profundidades maiores. Na região próxima à superfície, nota-se uma redução, na forma de platô, que se deve à deficiência em fração atômica do titânio no composto formado (óxido no caso), em comparação a uma matriz pura de titânio. O platô observado na depressão sugere a formação de um composto de composição estequiométrica fixa. A extensão do platô em energia fornece a espessura da camada do óxido formado na região superficial. Por extrapolação da parte do espectro devido ao espalhamento por Ti puro em profundidades maiores da amostra, constrói-se o espectro de espalhamento de partículas alfa numa matriz pura de titânio, indicada pelo espectro tracejado. Esse espectro também poderia ser obtido pela irradiação de uma amostra pura de titânio sob as mesmas condições experimentais que as da amostra oxidada.

A composição estequiométrica da camada de óxido é obtida comparando a intensidade das partículas espalhadas por átomos do elemento da matriz pura com aquela dos átomos do elemento oxidado, através da seguinte relação:

$$\frac{n}{m} = \frac{[\epsilon]_A^A}{[\epsilon]_A^O} \left(\frac{H_A^A}{H_{AmOn}^A} - 1 \right) \quad (1)$$

onde a razão n/m fornece a composição estequiométrica do óxido A_mO_n , $[\epsilon]_A^A$ é o fator de seção de choque de frenamento do elemento A na matriz composta pelo elemento A, $[\epsilon]_A^O$ é o fator de seção de choque de frenamento do elemento A no oxigênio, H_A^A é a intensidade (altura no espectro) das partículas espalhadas no elemento A na matriz de elemento A e H_{AmOn}^A é a intensidade das partículas espalhadas no elemento A na camada de óxido A_mO_n . O fator de seção de choque de frenamento é obtido a partir do poder de frenamento através da seguinte relação

$$[\epsilon_0]_A^B = \left\{ \frac{K_A}{\cos \theta_1} \epsilon^B(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta + \theta_1)} \epsilon^B(K_A E_0) \right\} \quad (2)$$

onde ϵ^B é o poder de frenamento de uma partícula com energia E no elemento B , K_A é o fator cinemático para as partículas espalhadas no elemento A e θ_1 e θ são respectivamente os ângulos de incidência em relação ao normal e o ângulo de espalhamento das partículas.

A espessura da camada oxidada é obtida a partir da energia das partículas que foram espalhadas nos átomos do elemento da matriz nas superfícies anterior e posterior da camada de óxido. Estas energias são aquelas correspondentes ao degrau no espectro mostrado na figura 1. Para as taxas de perda de energia no óxido, usa-se a composição estequiométrica determinada anteriormente e a Lei de Bragg para os compostos, dada pela soma linear de poderes de frenamento nos elementos do composto:

$$\epsilon_{mO_n}^A(E) = m \epsilon^A(E) + n \epsilon^O(E) \quad (3)$$

Uma descrição detalhada do procedimento para determinar a espessura de camadas pelo método de retroespalhamento de Rutherford pode ser encontrada na referência 2.

As profundidades em que os dopantes se encontram são obtidas a partir da energia das partículas emergentes do alvo após serem espalhadas pelos dopantes. A correspondência entre as profundidades com essas energias é feita da mesma maneira como no caso da determinação da espessura da camada do óxido. Para o efeito da perda de energia, considera-se a matéria atravessada como sendo o óxido, desde que as impurezas estejam presentes em pequenas quantidades.

O perfil da concentração de dopantes em função de profundidade é obtido a partir dos rendimentos por canal (intensidades no espectro) correspondente às partículas espalhadas pelos dopantes. Compara-se esses rendimentos com o rendimento devido ao espalhamento pelo elemento puro A na superfície, que é obtido a partir do espectro tracejado. Essa relação é dada por

$$C_I(x) = \frac{H_I^{A_{mO}}(E_f)}{H_A^{A_{mO}}(K_A E_O)} \cdot \left(\frac{\sigma_A}{\sigma_I} \right) \cdot \frac{[\epsilon]_I^{A_{mO}}}{[\epsilon]_A^{A_{mO}}} \cdot C_{A_{mO}} \quad (4)$$

onde $C_I(x)$ é a densidade atômica da impureza na profundidade x , $C_{A_{mO}}$ é a densidade atômica do óxido, σ_A e σ_I são as seções de choque de espalhamento nos elementos A e I respectivamente. Os demais símbolos têm o mesmo significado que anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de titânio com dopantes de $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$ em soluções de borato foram oxidadas anodicamente nas seguintes temperaturas da solução: 26, 35, 45, 55, 65 e 74°C. Dessas amostras, com exceção daquelas mantidas a 26°C, todos os óxidos formados apresentaram uma composição estequiométrica bem definida, correspondendo a TiO_2 . As amostras correspondentes a 26°C não apresentaram no espectro de retroespalhamento um degrau com platô, o que significa ausência de formação de óxido de composição estequiométrica definida. Na média, os rendimentos correspondem a uma composição equivalente a Ti_2O_3 que sugere uma possível mistura de TiO e TiO_2 , sendo que o último se forma mais próximo à superfície enquanto que o primeiro se forma próximo ao substrato de titânio não oxidado.

As espessuras das camadas de óxido foram determinadas a partir das energias das partículas espalhadas por titânio na interface entre o óxido e o metal não oxidado. Para as amostras em ordem crescente de temperaturas de 26 a 74°C, as espessuras foram 46.0, 47.6, 50.2, 50.8, 51.8 e 56.5 $\mu g/cm^2$. Esses são os valores médios calculados segundo poderes de frenamento de Ziegler⁽³⁾, Montenegro et al⁽⁴⁾, Chu et al⁽⁵⁾ e Williamson et al⁽⁶⁾, com uma incerteza de 5 a 10% devida à variação entre essas tabulações de taxa de perda de energia.

A distribuição de dopantes no óxido, representada pela distribuição em energia de partículas espalhadas pelo tungstênio (fig. 2), apresenta uma estrutura descontínua com uma variação na intensidade relativa entre essas componen-

tes em função da temperatura na qual as amostras foram mantidas durante oxidação. O conjunto dessas distribuições para as diversas temperaturas sugere uma decomposição dos espectros na forma de cinco camadas da mesma largura e espacia das uniformemente em energia, como mostrada na fig. 2.

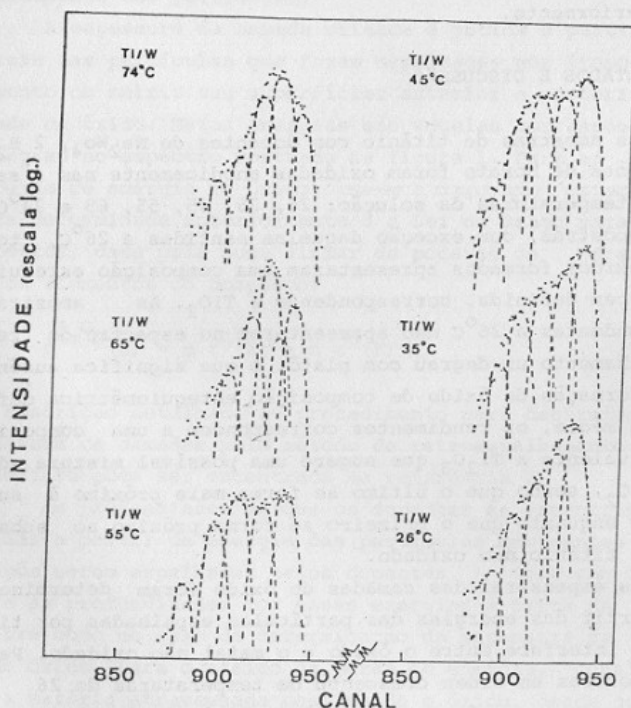


Figura 2. Espectros de Ions de He espalhados em átomos de W na camada de Ti oxidado.

As profundidades em que ocorrem as intensidades máximas das cinco camadas estão indicadas na tabela I para a amostra que foi mantida a 55°C durante oxidação. Os cálculos foram realizados levando em conta a taxa de perda de energia no óxido de titânio, e os poderes de frenamento da-

dos por Montenegro et al⁽⁴⁾. Nota-se que a extensão em profundidade de dopantes aproximadamente coincide com a espessura da camada do óxido, que é de 1200Å.

Tabela I

DISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES (W)		
Identificação dos máximos	$KE_O - E_f$ (keV)	Profundidade (Å)
I	10	superfície
II	30	400
III	50	665
IV	70	930
V	90	1190

As concentrações atômicas dos dopantes (W) nas posições correspondentes às intensidades máximas das distribuições estão mostradas na tabela II, para as diversas temperaturas. Esses cálculos foram realizados com a eq. (4).

Tabela II

CONCENTRAÇÕES ATÔMICAS DE DOPANTES (W) NAS ALTURAS MÁXIMAS DOS PICOS EM UNIDADES DE 10^{20} ÁTOMOS/CM ³ .						
Identificação dos máximos	Temperatura (°C)					
	26	35	45	55	65	74
I	11,7	11,0	6,3	5,7	4,7	4,2
II	7,4	6,7	4,3	4,5	9,3	7,9
III	4,1	4,8	4,2	5,3	3,9	5,5
IV	2,2	3,4	1,8	3,2	1,3	1,8
V	0,9	1,3	0,7	1,1	-	1,2

As amostras de titânio oxidadas com dopantes de

0,5M Na_2MoO_4 , 2 H_2O na solução de borato em diversas temperaturas e analisadas pelo retroespalhamento de He^+ também mostram uma estrutura na distribuição de dopantes (Mo). A descontinuidade na estrutura é mais marcante para amostras submetidas a altas temperaturas. Um espectro típico dessa distribuição correspondente a uma amostra de Ti oxidada a 62°C é mostrado na fig. 3. A estrutura é bem diferente do que foi observado no caso de dopantes de tungstênio, enquanto que a natureza descontínua da distribuição permanece.

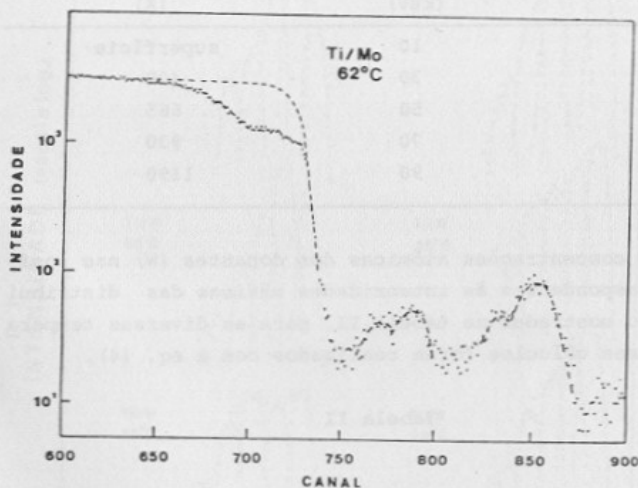


Fig. 3. Espectro de íons de He espalhados em alvos de titânio oxidado e dopados com molibdênio.

5. CONCLUSÃO

O método de retroespalhamento de íons de He^+ empregado neste trabalho para a análise do perfil de profundidade das amostras de titânio oxidados se mostrou adequado para determinação da composição estequiométrica do óxido formado, bem como sua espessura e a concentração atômica dos dopantes em função da sua localização em profundidade.

Na oxidação anódica de titânio com dopantes de tungstênio e molibdênio na forma de tungsteto e molibdeneto de sódio, esses elementos se distribuem descontinuamente dentro da camada de óxido na forma de camadas discretas. A distribuição dos dopantes entre essas camadas varia com temperatura na qual a oxidação ocorre. A estrutura da distribuição de molibdênio é diferente do que aquela observada no caso de tungstênio.

6. REFERÊNCIAS

1. D.L. Cocke, O.J. Murphy, S.M. Kormali, C.V. Barros Leite E.A. Schweikert, P. Fispus-Luyckx, C. Polansky, and D.E. Halverson, J. Electrochem. Soc., 132, (1985) 3065.
2. C.V. Barros Leite, G.B. Baptista, E.C. Montenegro and A. S. Paschoa, J. Radioanal. Nucl. Chem., 90, (1985) 145.
3. J.F. Ziegler, em "The stopping power and ranges of ions in Matter, J.F. Ziegler (Ed.), Pergamon Press (1977) vol. 4.
4. E.C. Montenegro, S.A. Cruz, C. Vargas-Aburto, Phys. Lett. 92A (1982) 195.
5. W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Acad. Press (1978).
6. C.F. Williamson, J.P. Boujot and J. Picard, Tables of Range and Stopping Power of Chemical Elements for Charged Particles of Energy 0,05 to 500 MeV (Rapport CEA-R3042), 1966.