

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE Cr_2O_3 OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR

M.F.Pillís^{1a}, E.Galego², M.M.Serna³, A.C.Franco⁴, O.V.Correa⁵, L.V.Ramanathan⁶

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

Av.Prof. Lineu Prestes, 2242 – 05508-000 São Paulo – SP

^{1a} mfpillís@ipen.br

^{1,2,3,5,6} IPEN/CNEN-SP

⁴ IF/USP

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo proceder à síntese e à caracterização de filmes finos de Cr_2O_3 , obtidos por meio da técnica de deposição química em fase vapor, utilizando acetil-acetonato de cromo como precursor. O crescimento dos filmes foi realizado em um equipamento MOCVD horizontal convencional sob pressão de 2 a 10 mbar, à temperatura de 600°C. Observou-se que o crescimento dos filmes só ocorre na presença de oxigênio na atmosfera. Para pressões de crescimento de 2 e 5 mbar ocorre a formação de filmes, enquanto que a 10 mbar ocorre arraste do precursor. Os filmes foram caracterizados por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, e difração de raios X e apresentaram estrutura colunar, e espessuras que variam entre 40 e 250 nm. Estão apresentados resultados referentes à influência de algumas variáveis de processo.

Palavras-chave: MOCVD, filmes finos, Cr_2O_3 .

INTRODUÇÃO

Uma das técnicas mais utilizadas para depositar materiais cerâmicos sobre metais e ligas metálicas é o processo de deposição química em fase vapor (CVD) ⁽¹⁻⁴⁾. As reações mais freqüentes na deposição de óxidos ocorrem utilizando-se precursores dos tipos haleto e carbonila ⁽⁴⁾. O método que utiliza haleto de metais ocorre, em geral, a temperaturas superiores a 950°C, que pode resultar em ataque dos substratos ^(2,5). Para evitar o uso dessas altas temperaturas durante o processo, métodos alternativos foram desenvolvidos, e utilizam precursores organometálicos para produzir óxidos em temperaturas inferiores a 600°C ⁽⁶⁾. Os precursores utilizados incluem alcóxidos, álcalis e acetil-acetonatos. Este último oferece várias vantagens sobre os alcóxidos e álcalis. Este tipo de reagente não é sensível à umidade como os alcóxidos. São estáveis nas condições ambientes, de forma que

não é necessário o uso de qualquer equipamento para o manuseio desses compostos, ao contrário de álcalis, que são pirofóricos em contato com o ar ⁽⁷⁾.

O uso de compostos organometálicos como precursores nos processos de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) permite um decréscimo significativo nas temperaturas de deposição, além de estender consideravelmente o leque de materiais que podem ser depositados, oferecendo uma nova rota no desenvolvimento de materiais para revestimento. Como resultado, a técnica MOCVD, que é muito utilizada na área de microeletrônica, oferece perspectivas promissoras para aplicação como revestimentos metalúrgicos ⁽⁸⁾. Os revestimentos nanocristalinos são conhecidos por exibirem dureza e resistência mecânica elevadas. Nesta última década, aplicações específicas foram encontradas para revestimentos cerâmicos de alta dureza e alta resistência ao desgaste no setor industrial.

Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares relativos ao crescimento e caracterização de filmes finos de Cr_2O_3 obtidos por meio da técnica MOCVD.

MATERIAIS E MÉTODOS

O acetil-acetonato de cromo é um precursor sólido, de coloração púrpura. Para determinar a temperatura adequada a que este precursor deveria ser aquecido para sublimar, foram levantadas curvas de perda de massa ao ar, em balança termogravimétrica. O equipamento de análise térmica utilizado é da marca Shimatzu, modelo TGA 50.

O crescimento dos filmes foi efetuado em um equipamento MOCVD horizontal. Este equipamento é composto essencialmente de uma câmara de reação, que consiste de um reator em quartzo aquecido por um forno de paredes frias, com aquecimento por lâmpadas de infravermelho, um cilindro aquecido que contém o precursor organometálico, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação numa pressão inferior à atmosférica. As linhas de condução do organometálico são mantidas aquecidas a 200°C, para evitar condensação do precursor nas paredes internas. Acetil-acetonato de cromo (acac) foi utilizado como fonte de cromo. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste do acac. Oxigênio foi introduzido no sistema para permitir a formação do óxido de cromo. Foram utilizados tempos de

crescimento de 15 minutos, e temperatura de crescimento de 600°C. As demais variáveis de processo, como fluxo de N₂ que borbulha no precursor, fluxo de oxigênio e fluxo total, entre outras, foram controladas e estão indicadas na Tab. I. Os substratos utilizados consistem de lâminas de Si (100), que foram previamente lavadas numa solução de 5% H₂SO₄ em água deionizada, enxaguadas em água deionizada em abundância, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator.

Tabela I: resumo das condições de crescimento de filmes de Cr₂O₃

Parâmetros	
Massa de precursor (mg)	70
Teor de oxigênio na atmosfera (% em massa)	0, 8, 12 e 20
Fluxo total (ml/min)	125, 188 e 250
Temperatura da fonte (°C)	160, 170 e 180
Tempo de teste (min)	15
Temperatura do substrato (°C)	600
Fluxo de nitrogênio (ml/min)	110, 166 e 220
Fluxo de oxigênio (ml/min)	15, 22 e 30
Pressão de crescimento (mbar)	2, 5 e 10

Os filmes obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), e difração de raios-X (DRX). A caracterização por difração de raios-X foi feita utilizando-se um difratômetro Rigaku, tubo CuK α e passo de 0,05° para determinação das fases cristalinas. O ângulo de incidência foi de 5°. As análises via MEV-FEG foram feitas num equipamento FEI-Quanta.

A velocidade de crescimento dos filmes foi estimada com base na espessura medida em microscópio eletrônico (MEV-FEG) dividido pelo tempo de crescimento do filme.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram levantadas curvas em balança termogravimétrica, ao ar, para determinação da temperatura de sublimação do precursor acac. Inicialmente,

levantou-se uma curva de temperatura versus ganho de massa, mostrada na figura 1, através da qual avaliou-se que a temperatura em torno de 180°C seria adequada para realizar os experimentos. Até temperaturas da ordem de 100°C não se observou perda de massa, que começa a se intensificar a partir de temperaturas da ordem de 190°C. Uma segunda curva foi levantada a 180°C, onde foi possível observar a cinética de perda de massa do acac, mostrada na figura 2.

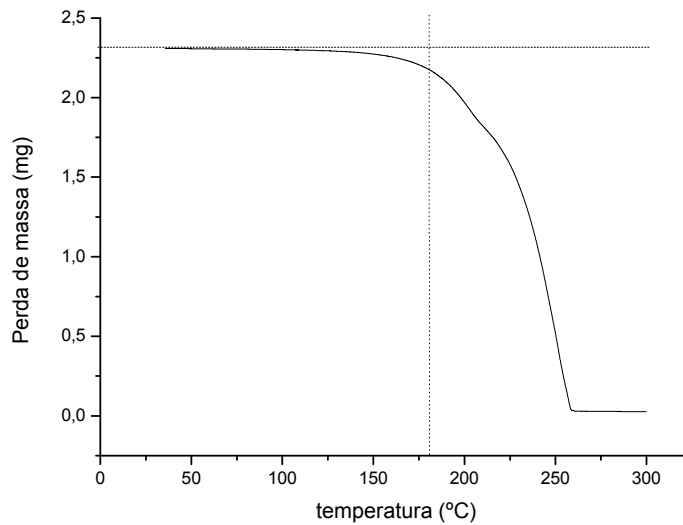


Figura 1: Curva de perda de massa do acac em balança termogravimétrica, com aquecimento contínuo.

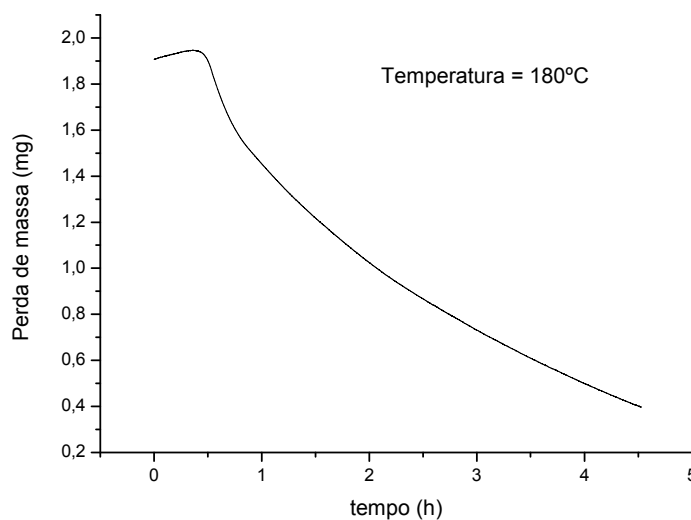


Figura 2: Curva de perda de massa do acac em balança termogravimétrica a 180°C, ao ar.

Com o objetivo de crescer filmes de Cr_2O_3 sobre o substrato Si (100) foram iniciados testes utilizando o precursor acac, e nitrogênio como gás vetor e gás de arraste, com base nos dados experimentais que conhecíamos para o crescimento do TiO_2 . Tanto o precursor de titânio, isopropóxido de titânio (TiP), quanto o acac contêm oxigênio em sua molécula. Nos ensaios efetuados com TiP, o oxigênio presente no organometálico é suficiente para a formação de TiO_2 . Assim, os testes com acac foram iniciados utilizando os mesmos parâmetros já conhecidos. Entretanto, não ocorreu crescimento de filme. Numa segunda tentativa, foi retirado o nitrogênio vetor, que foi substituído por oxigênio. A mistura dos gases foi feita antes que o gás adentrasse o reator. Nessa condição, houve crescimento de filmes.

A massa de precursor utilizada em cada um dos testes foi de 70 mg, tendo sido consumida em sua totalidade a cada teste. Observou-se que a temperatura elevada causa degradação da fonte, sendo necessário o abastecimento de acac a cada teste. Em relação à temperatura da fonte, os testes efetuados a 160 e 170°C resultaram em sobra de grande quantidade de precursor degradado dentro do recipiente, enquanto que a 180° essa sobra era praticamente nula. Nos testes efetuados sob 2 e 5 mbar de pressão no reator, houve crescimento de filmes, enquanto que sob 10 mbar não houve crescimento, e o precursor foi arrastado, parcialmente decomposto, resultando em contaminação das linhas de gás.

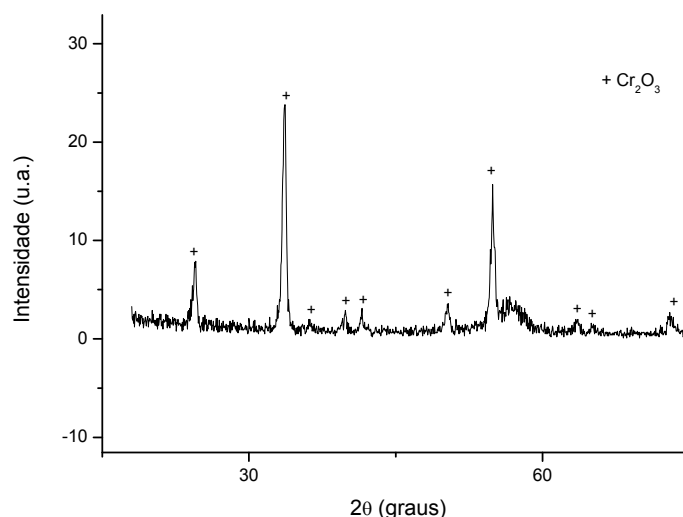


Figura 3: Espectro de difração do filme. Condições de teste: 12% O_2 ; temperatura da fonte 180°C; fluxo total 188 ml/min; temperatura do substrato 600°C.

Na figura 3 está apresentado o espectro de difração do filme obtido. Este espectro sugere a presença da fase romboédrica Cr_2O_3 (ficha JCPDS 38-1479).

Na figura 4 observa-se a superfície do filme de Cr_2O_3 , o qual apresenta granulação fina.

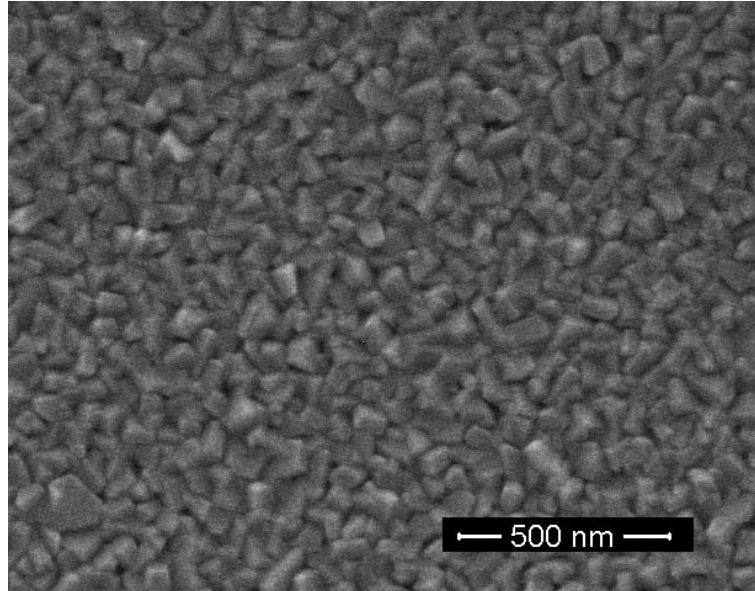


Figura 4: Superfície do filme. Condições de teste: 12% de O_2 ; fluxo total 250 ml/min, temperatura da fonte 180°C; temperatura do substrato 600°C.

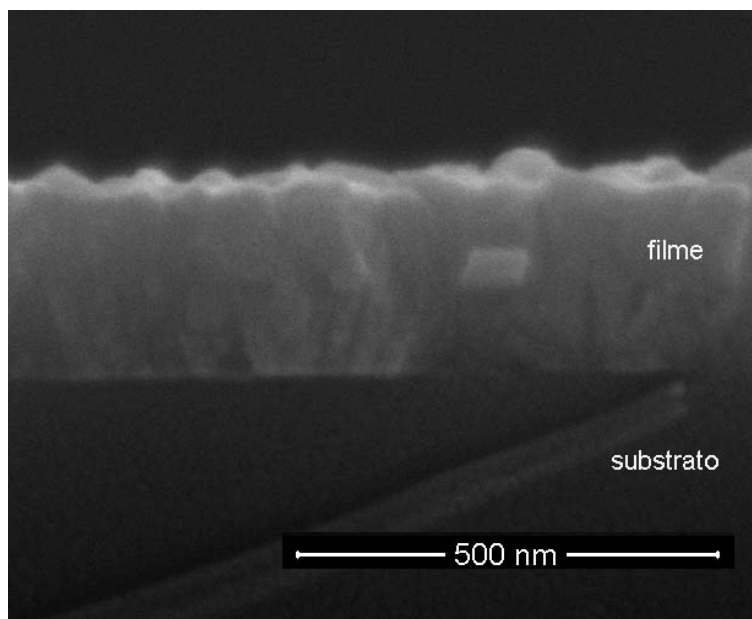


Figura 5: Secção transversal do filme. Condições de teste: 8% de O_2 ; fluxo total 250 ml/min, temperatura da fonte 180°C; temperatura do substrato 600°C.

Na figura 5 está apresentada a secção transversal do filme de Cr_2O_3 . Observam-se estruturas que crescem perpendicularmente ao substrato. O filme apresenta espessura regular, e interface com o substrato bem definida.

Observou-se que a espessura pode variar entre 40 e 250 nm, num mesmo filme, dependendo das condições de teste. Menores quantidades de oxigênio (8% em massa) na atmosfera para um determinado fluxo total, bem como menor valor de fluxo total (125 ml/min) para 12% de oxigênio na atmosfera, sugerem maior regularidade na espessura, que passa a variar entre 180 e 220 nm na mesma amostra. Outros estudos estão sendo conduzidos a fim de mapear a influência dos parâmetros de processo nas características dos filmes obtidos.

CONCLUSÕES

- 1) Foi possível a obtenção de filmes finos de Cr_2O_3 pelo processo MOCVD, utilizando-se acetil-acetonato de cromo como precursor de cromo.
- 2) O crescimento dos filmes só ocorre na presença de oxigênio.
- 3) Pressões de crescimento de 2 e 5 mbar resultaram em crescimento de filmes. Em 10 mbar não ocorre a formação do filme e o precursor é arrastado, parcialmente degradado.
- 4) A espessura do filme pode variar entre 40 e 250 nm, bem como situar-se em faixas mais estreitas, em função do ajuste das variáveis de processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq o suporte financeiro recebido para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 WARNERS, B. M.; PUNOLA, D. C. Clean diffusion coatings by chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* v.94-95, p.1-6, 1997.

- 2 NABLEA, J.; GULBINSKA, M., SUIBA, S.; GALASSO, F. Aluminum oxide coating on nickel substrate by metal organic chemical vapor deposition. ***Surface and Coatings Technology*** v.173, p. 74-80, 2003.
- 3 VOUDOURIS, N. ; CHRISTOGLU, Ch.; ANGELOPOULOS, G.N. Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidised bed CVD process. ***Surface and Coatings Technology*** v.141, p.275-282, 2001.
- 4 PEREZ, F.J.; PEDRAZA, U. F.; HIERRO, M.P.; HOU, P.Y. Adhesion properties of aluminide coatings deposited via CVD in fluidised bed reactors-CVD-FBR/on AISI 304 stainless steel. ***Surface and Coatings Technology*** v.133-134, p.338-343, 2000.
5. DUMITRESCU, L; MAURY, F. Al₂O₃ coatings on stainless steel from Al metal-organic chemical vapor deposition and thermal treatments. ***Surface and Coatings Technology*** v.125, p.419-423, 2000.
- 6 MAURY, F. GUEROUDJI, L.; VAHLAS, C. Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings. ***Surface and Coatings Technology*** v.86- 87, p.316-324, 1996.
- 7 NABLE, J.C.; SUIB, S.L.; GALASSO, F.S. Metal organic chemical vapor deposition of Al₂O₃ and Cr₂O₃ on nickel as oxidation barriers. ***Surface and Coatings Technology*** v.186, p.423-430, 2004.
- 8 MAURY, F. MOCVD of hard metallurgical coatings: Examples in the Cr-C-N system ***Electrochimica Acta*** v.50, p.4525-4530, 2005.

CHARACTERIZATION OF Cr₂O₃ THIN FILMS OBTAINED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

ABSTRACT

The goal of this work was the synthesis and characterization of Cr₂O₃ thin films, obtained by chemical vapor deposition, using chromium acetylacetonate as chromium precursor. The growth of the films was carried out in a conventional horizontal MOCVD equipment, under pressures varying from 2 to 10 mbar, and temperature of 600°C. It was observed that the growth of the films only occurs when oxygen is present in the atmosphere. Under growth pressures of 2 and 5 mbar the growth takes place but under 10 mbar of pressure the precursor is dragged and the growth does not occur. The characterization of the films was performed by using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The films presented a columnar structure, and thickness varying from 40 to 250 nm. The influence of some process parameters is discussed.

Key-words: MOCVD, thin films, Cr₂O₃.