

CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS TiO₂/TiN COM ESTRUTURA DE MULTICAMADAS OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR

A.Gonçalves¹, M.Sacilotti², A.C.Franco³, M.F.Pillis¹

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo-Brasil.

(2) Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo-Brasil

(3) Instituto de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Recife-Brasil

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

mfpillis@ipen.br

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o crescimento, em uma única etapa, de filmes compostos por multicamadas TiO₂/TiN. O crescimento foi feito sobre substrato Si (100) em um equipamento MOCVD horizontal. Isopropóxido de titânio foi utilizado como fontes de oxigênio e de titânio. Amônia foi utilizada como fonte de nitrogênio. Os testes foram conduzidos sob pressão de 80 mbar, na temperatura de 700°C. Os filmes foram caracterizados por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), e difração de raios X (DRX). Foram obtidos filmes de 4 e 8 bicamadas TiO₂/TiN. Os filmes apresentam estrutura colunar.

Palavras-chave: TiO₂, TiN, multicamadas, MOCVD.

INTRODUÇÃO

A maioria dos materiais metálicos usados na tecnologia moderna requer determinadas propriedades da liga como um todo, e um diferente conjunto de propriedades de superfície. Os requisitos para a liga são tenacidade, resistência à tração, entre outros, enquanto que os de propriedades de superfície são resistência

à oxidação, ao desgaste, à erosão, etc. ^(1, 2). É raro que essa combinação possa ser apresentada por um único material, daí a necessidade do uso de revestimentos, que têm ainda como vantagem não alterar as propriedades mecânicas e microestruturais das ligas.

As técnicas clássicas de revestimento como pintura, spray e imersão promovem camadas relativamente espessas (0,1 – 1 mm), que freqüentemente apresentam aderência fraca ao substrato. Uma variedade de técnicas está disponível para aplicação de filmes finos aderentes (entre 10 nm e alguns micrometros), como implantação iônica ^(3, 4), sputtering ⁽⁵⁾, deposição química de vapores (CVD)⁽⁶⁾, sol gel ⁽⁷⁾, deposição química de vapores organometálicos (MOCVD) ^(7, 8), entre outras. A técnica MOCVD tem sido usada recentemente para esse propósito, e tem promovido a obtenção de filmes de melhor qualidade que os obtidos por CVD convencional ou por métodos físicos.

Revestimentos nanocristalinos são reconhecidos por exibirem dureza e resistência mecânica elevadas. Na última década, aplicações específicas foram encontradas para revestimentos cerâmicos de alta dureza e alta resistência ao desgaste no setor industrial. Dentre estes se destacam os revestimentos de nitretos de metais de transição, que despertaram interesse especial devido a sua alta dureza, estabilidade térmica, aparência atrativa e por serem quimicamente inertes ⁽⁹⁾. Estruturas multicamadas, com o período de super-rede da ordem de nanômetros, apresentam valores de resistência mecânica superiores a 40 GPa ⁽⁹⁾. Filmes finos de TiO₂ e TiN são importantes para aplicações nas áreas de microeletrônica, óptica e médica ⁽¹⁰⁾.

M. Van Stappen ⁽¹¹⁾ trabalhou na obtenção de filmes espessos de Ti₂N para aumentar a resistência à oxidação do TiN. Filmes compostos por multicamadas Ti₂N/TiN promovem excelente proteção contra corrosão quando aplicados sobre o aço AISI 304⁽¹²⁾.

Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares de obtenção e caracterização de filmes multicamadas TiO₂/TiN, pela técnica MOCVD.

MATERIAIS E MÉTODOS

O crescimento de filmes finos de TiO₂/TiN 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 70 °C para evitar que o precursor se condense. $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (TiP) foi utilizado como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. Amônia foi utilizada como fonte de nitrogênio. Tanto o gás de arraste do TiP quanto o gás vetor utilizados foi nitrogênio. A temperatura do precursor TiP foi de 35°C. A temperatura de crescimento foi 700°C. Os fluxos de N_2 (vetor e arraste do TiP) e de amônia foram 0,5 slm cada um. A pressão de crescimento foi de 100 mbar dentro da câmara de reação. Os substratos utilizados consistem de lâminas de Si (100) que foram previamente lavadas numa solução de 5% H_2SO_4 em água deionizada, enxaguadas em água deionizada em abundância, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas na câmara de reação.

O crescimento de filmes compostos por multicamadas TiO_2/TiN foi feito em uma única etapa. Tal procedimento foi possível através da admissão ou não de amônia no sistema, a intervalos regulares. A Figura 1 mostra esquematicamente a estrutura desejada para o revestimento.

TiN
TiO ₂
TiN
TiO ₂
TiN
TiO ₂
TiN
TiO ₂
Substrato de Si

Figura 1: Revestimento multicamada mostrado esquematicamente.

Para a obtenção de TiO_2 utiliza-se apenas o isopropóxido de titânio como fontes tanto de titânio quanto de oxigênio. Em seguida, adiciona-se ao sistema NH_3 para a obtenção de TiN. Trata-se, portanto, de crescimentos utilizando dois precursores distintos, que são introduzidos no sistema simultaneamente, e são misturados antes de atingirem a câmara de reação. Os tempos de manutenção das válvulas nas posições aberta ou fechada variou em função das espessuras

objetivadas. Inicialmente foram obtidas e caracterizadas amostras de filmes de TiO_2 e de TiN separadamente a 700°C . Com base na análise dessas amostras foram estipulados os tempos de abertura e fechamento da válvula de admissão de amônia no sistema.

As amostras destinadas à observação da superfície, para a caracterização da morfologia, foram recobertas com platina e levadas diretamente ao MEV-FEG (FEI-Quanta 600F).

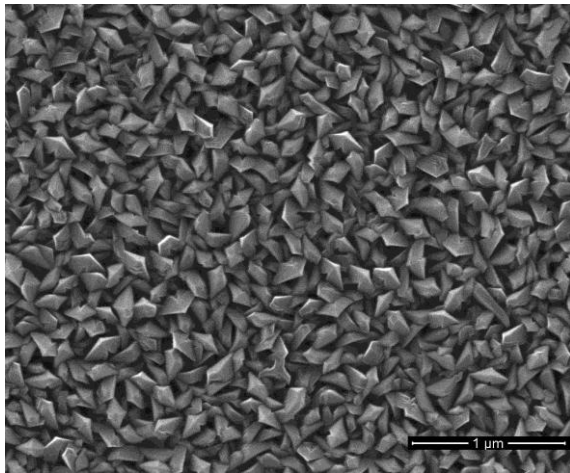
Para determinação da velocidade de crescimento dos filmes foram analisadas as secções transversais das amostras, que foram recobertas com platina e levadas diretamente ao MEV-FEG. Neste caso, foram utilizadas imagens de elétrons secundários e elétrons retro-espalhados. A velocidade de crescimento dos filmes foi estimada com base na medida da espessura, dividido pelo tempo de crescimento.

Para a identificação das fases formadas foi utilizado um difratômetro de raios-X de marca Rigaku. Foi utilizado um tubo de $\text{CuK}\alpha$ com passo de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 10 s.

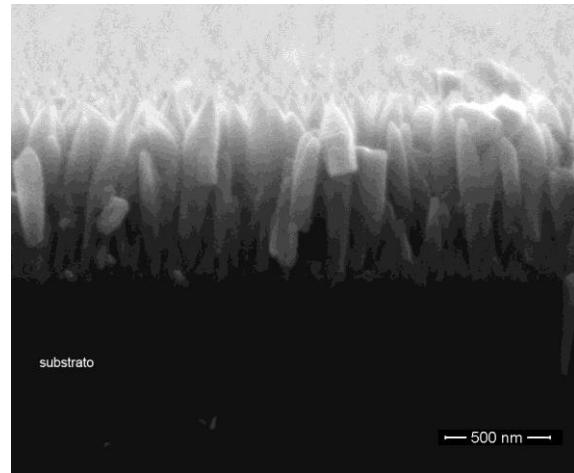
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2a está apresentada a superfície do filme de TiO_2 obtido após 1h de crescimento a 700°C . Na Fig.2b está apresentada a secção transversal do mesmo filme. Observam-se estruturas colunares, perpendiculares à superfície do substrato. A velocidade de crescimento estimada é de 14 nm/min. Análises por difração de raios-X sugerem a existência das fases anatase e rutilo (não mostrado).

Na Fig. 3a está apresentada a superfície do filme de TiN obtido após 1h de crescimento a 700°C . Na Fig.3b está apresentada a secção transversal do mesmo filme. Observam-se estruturas colunares, perpendiculares à superfície do substrato de Si. A velocidade de crescimento estimada é de 13 nm/min. Análises por difração de raios-X sugerem a fase TiN (não mostrado).

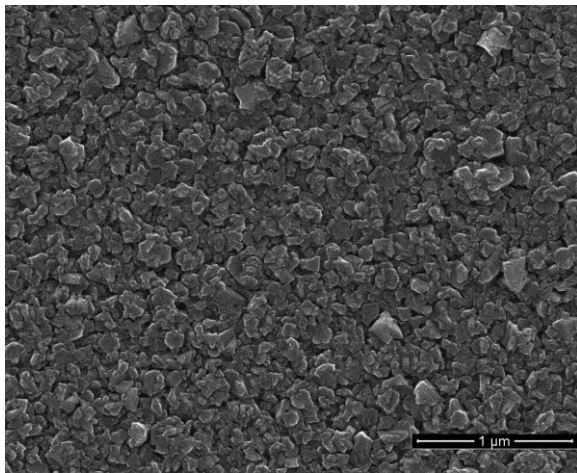


(a)

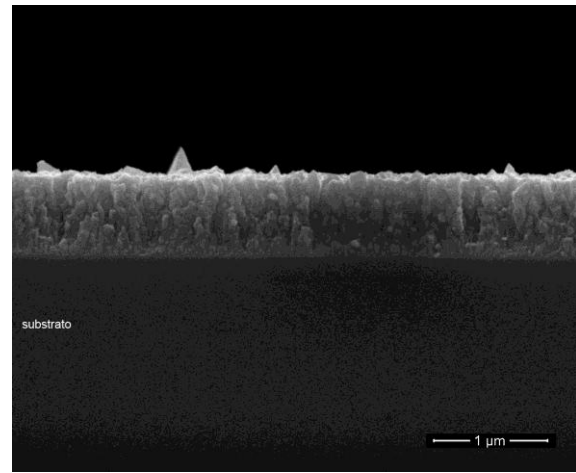


(b)

Figura 2: Filme de TiO_2 crescido por 1h a 700°C . (a) superfície; (b) secção transversal.



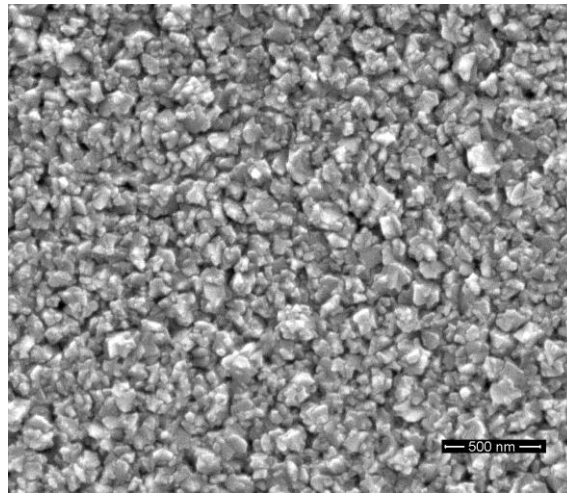
(a)



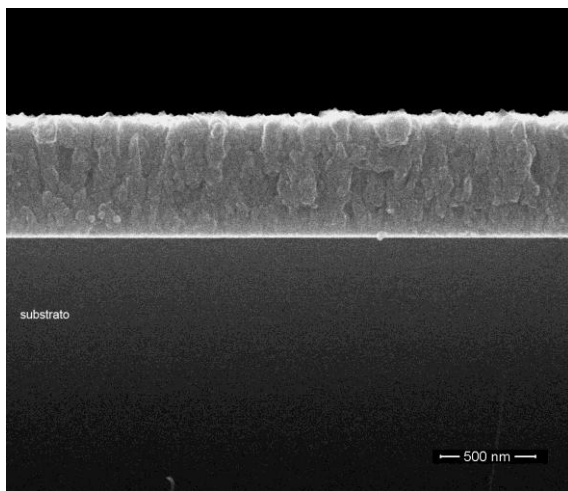
(b)

Figura 3: Filme de TiN crescido por 1h a 700°C . (a) superfície; (b) secção transversal.

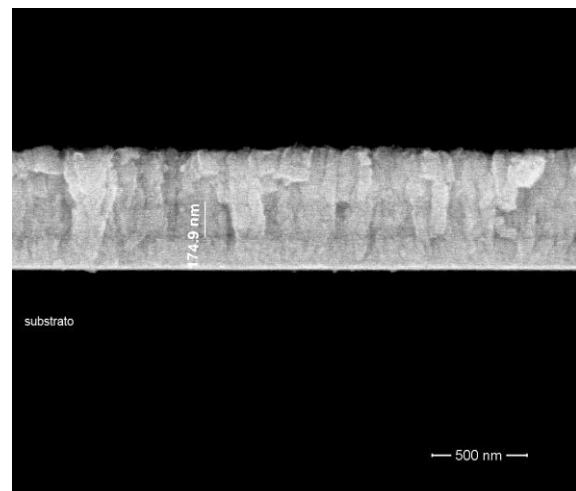
Na Fig. 4a está apresentada a superfície do filme composto por multicamadas (4 períodos) TiO_2/TiN crescido a 700°C . A Fig. 4b é a secção transversal do mesmo filme em imagem formada por elétrons retro-espalhados. Observa-se crescimento de estruturas colunares. Na Fig. 4c está apresentada a secção transversal do mesmo filme em imagem formada por elétrons retro-espalhados. Observam-se camadas alternadas de TiO_2 e TiN . A espessura do período é de aproximadamente 174 nm.



(a)



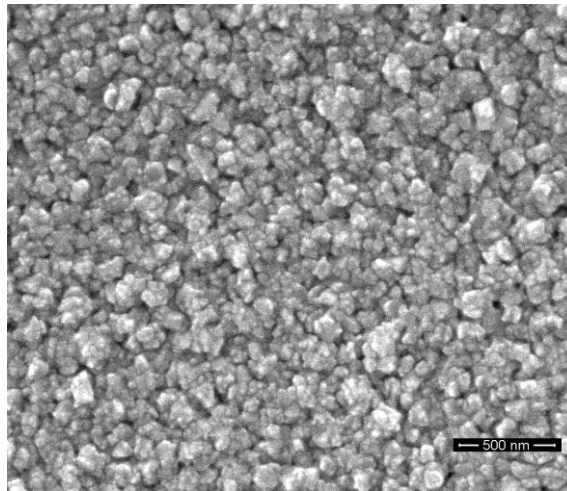
(b)



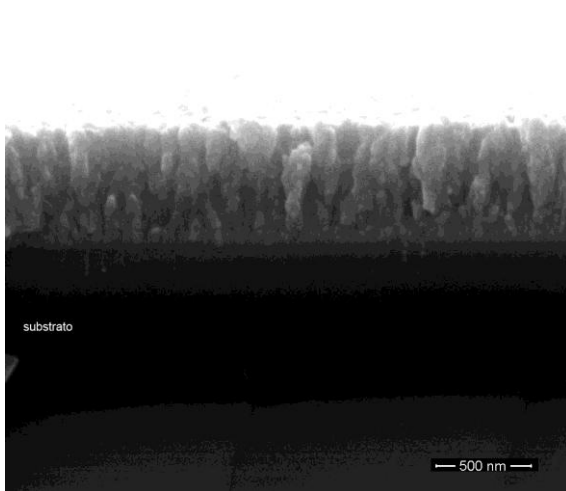
(c)

Figura 4: Filme composto por multicamadas (4 períodos). (a) superfície; (b) secção transversal, imagem por elétrons secundários; (c) secção transversal, imagem por elétrons retro-espalhados.

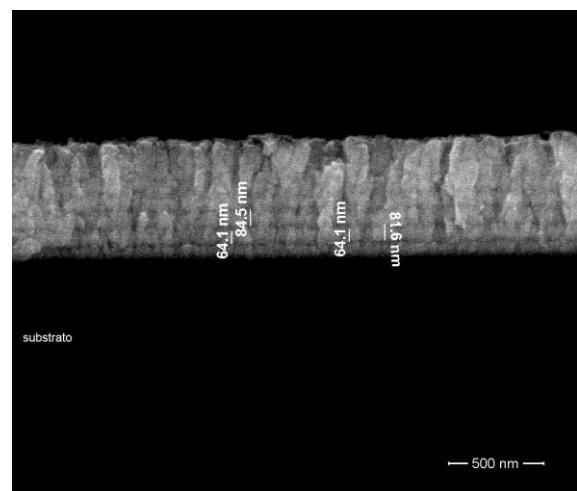
Na Fig. 5a está apresentada a superfície do filme composto por multicamadas (8 períodos) TiO_2/TiN crescido a 700°C . A Fig. 5b é a secção transversal do mesmo filme em imagem de elétrons secundários. Observa-se crescimento com estrutura colunar. Na Fig. 5c está apresentada a secção transversal do mesmo filme em imagem de elétrons retro-espalhados. Observam-se camadas alternadas de TiO_2 e TiN . A espessura das camadas de TiO_2 é de aproximadamente 64 nm e as de TiN são de aproximadamente 20 nm. A espessura total do período é de aproximadamente 84 nm.



(a)



(b)



(c)

Figura 5: Filme composto por multicamadas (8 períodos). (a) superfície; (b) secção transversal, imagem de elétrons secundários; (c) secção transversal, imagem de elétrons retro-espalhados.

CONCLUSÕES

O crescimento de filmes finos de TiO_2 e de TiN pode ser feito em uma única etapa, por meio da técnica MOCVD, utilizando-se como precursor isopropóxido de titânio, como fontes tanto de oxigênio quanto de titânio.

O crescimento de multicamadas TiO_2/TiN é possível através do fornecimento alternado de gás amônia ao sistema. Foram crescidos filmes compostos de TiO_2/TiN

de 4 e 8 períodos, com períodos nanométricos de 84 nm, contendo estruturas colunares.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento Fapesp e CNPq (projetos aplicados a mecânica e materiais).

REFERÊNCIAS

1. TEER, D.G. "Evaporation and Sputter Techniques" in: *Coatings for high temperature applications*. E.Lang (Eds.) Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
2. POCHET, L.F.; HAVARD, P.; SAFAIE, S. CVD coatings: from cutting tools to aerospace applications and its future potential. ***Surf. and Coat.Techn***, v. 94-95, p.70-75, 1997.
3. BROWN, I.G.; ANDERS, A.; DICKINSON, M.R.; MacGill, R.A.; MONTEIRO, O.R. Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams. ***Surf. and Coat.Techn.***, v. 112, p. 271-277, 1999.
4. PRZYBYLSKI, K.; YUREK, G.J. The influence of implanted yttrium on the microstructures of chromia scales formed on a Co-45wt%Cr alloy ***J.Electrochem.Soc.*** v. 135, n.2, p. 517-523, 1988.
5. LI, M.H.; ZHANG, Z.Y.; SUN, X.F.; LI, J.G.; YIN, F.S.; HU, W.Y.; GUAN, H.R.; HU, Z.Q. Oxidation behavior of sputter-deposited NiCrAlY coatings. ***Surf. and Coat.Techn***, v. 165, p. 241-247, 2003.
6. PÉREZ, F.J.; PEDRAZA, 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. ***Surf. and Coat.Techn***, v. 133-134, p. 338-343, 2000.
7. BONNET, G.; AGUILAR, G.; COLSON, J.C.; LARPIN, J.P. The effect of rare earths deposited on steel surfaces by different processes (sol/gel, electrophoresis, OMCVD) on high temperature corrosion behavior. ***Corr. Sci.***, v. 35, n. 5-8, p. 893-899, 1993.
8. BONNET, G.; LACHKAR, M.; COLSON, J.C.; LARPIN, J.P. Characterization of thin solid films of rare earth oxides formed by metallo-organic chemical vapour

deposition technique for high temperature corrosion applications. *Thin Solid Films*, n. 261, p. 31-36, 1995.

9. TJONG, S.C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. *Mat. Sci. Eng.*, v. R45, p. 1-88, 2004.

10. OYAMA, T.; OHSAKI, H.; TACHIBANA, Y.; ONO, Y.; HORIE, N.; A new layer system of anti-reflective coating for cathode ray tubes. *Thin Solid Films*, v. 351, n. 1-2, p. 235-240, 1999.

11. Van STAPPEN, M.; De BRUYN, K.; QUAEYHAEGENS, C.; STALS, L.; POULEK, V. Deposition and properties of thick corrosion and wear-resistant Ti₂N coatings. *Surf. Coat. Techn.*, n.74-75, p.143-146, 1995.

12. ZHANG, D.; DUAN, L.; GUO, L.; TUAN, W.-H. Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *Intern.J. Hydrog Energy*. V.35, p.3721-3726, 2010.

CHARACTERIZATION OF TiO₂/Ti₂N MULTILAYERS GROWN BY MOCVD

ABSTRACT

The aim of this work was to grow, in a single step, films composed by TiO₂/TiN multilayers. The growth was performed on Si (100) substrates in a home made horizontal MOCVD equipment. Titanium isopropoxide was used both as oxygen and titanium sources. Ammonia was used as nitrogen source. The tests were carried out at 700°C under a pressure of 80 mbar. The characterization of the films was made by using scanning electron microscopy and X ray diffraction. Films with 4 and 8 TiO₂/TiN bilayers were obtained. The films presented columnar structure.

Key-words: TiO₂, TiN, MOCVD, multilayers.