

ESTUDOS DE DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FILMES DE DLC PARA APLICAÇÃO ESPACIAL

Sara Fernanda Fissmer¹, sarafissmer@gmail.com
Marcos Massi¹, massi@ita.br
Lucia Vieira Santos, lvs.lucia@gmail.com¹

¹ ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Resumo: Filmes finos tipo diamante, DLC (diamond-like carbon) fazem parte de uma família de materiais novos. Esses filmes são de interesse comercial, pois possuem diversas aplicações devido as suas propriedades, tais como: alta dureza, baixo coeficiente de atrito, estabilidade química, entre outras. A prata, por sua vez, tem diversas aplicações, dentre elas o uso como lubrificante sólido, que vem sendo utilizado há algum tempo devido ao fato de ser um metal macio. Neste trabalho estão sendo feitos estudos de deposição de DLC com prata pela técnica PVD (Physical Vapor Deposition) através de um Sistema Magnetron Sputtering. O objetivo de se incorporar prata na estrutura do DLC é estudar a redução da taxa de corrosão do DLC pelo oxigênio atômico existente em ambiente espacial, muito encontrado em altitudes de órbitas de satélites entre 100 e 300km, visto que o oxigênio é mais reativo com a prata do que com o DLC. Para o desenvolvimento desse trabalho estão sendo estudados filmes de DLC hidrogenados e não hidrogenados contendo Prata.

Palavras-chave: DLC, nanopartículas de prata, lubrificante sólido.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Principal Problema Abordado

Sistemas críticos em satélites ou tecnologia de vácuo exigem movimento entre superfícies de contato e requerem, na maioria dos casos, um coeficiente de atrito baixo e estável e baixas taxas de desgaste (Donnet et al, 1999). Entre vários lubrificantes sólidos, o DLC é um dos mais utilizados, devido as suas características.

Porém, filmes de DLC, usados em sistemas de satélites, ficam expostos ao oxigênio atômico, existente em atmosfera de baixa órbita (100 e 300 km), e reagem provocando a degradação do filme segundo a equação (1)



Uma nave espacial em LEO – *Low Earth Orbit* (Atmosfera de baixa órbita) - sofre o ataque por átomos de oxigênio com energia cinética relativa de aproximadamente 5eV, a qual é causada pelo fluxo entre 1017 e 1019 átomos/m²s e pela velocidade orbital da nave (8 Km/s) (Arnold et al, 1986; Tagawa et al, 1990). Materiais presentes em naves espaciais têm demonstrado uma alta reatividade química causada pelo fluxo de oxigênio atômico (Tagawa et AL, 1990). Experimentos indicam que os recobrimentos exteriores usados em estruturas espaciais precisam passar por testes de resistência contra o bombardeamento por oxigênio atômico (Tagawa et AL, 1990). O ambiente LEO pode ser simulado em laboratório utilizando um reator a plasma com uma atmosfera de ar ou de oxigênio puro (Synowki et al, 1993).

A aplicação de nanopartículas de prata dispersas em todo o volume do filme confere a este, camadas passivadas de óxido de prata, por ter mais afinidade com o oxigênio, que deverá reduzir a erosão, elevando assim a vida útil dos filmes.

1.2. Inserção de nanopartículas de Prata

Filmes finos com a inserção de nanopartículas metálicas possuem a vantagem de combinarem suas propriedades, produzindo novas que estão além das propriedades dos componentes individuais (Schimid,1992; Marciano et al, 2008). Nanopartículas metálicas - 1 a 100nm - exibem propriedades físicas que diferem do restante do material, assim como o aumento da atividade catalítica por causa da sua morfologia com faces altamente ativas (Somorjai, 2004; Morones et al,

2005), porém o controle, o tamanho e os processos de incorporação das nanopartículas são considerados um desafio (Sileikaite et al, 2006).

O interesse pela Prata, nesse trabalho, deve-se principalmente as características tribológicas, afinal a Prata já é um conhecido lubrificante sólido utilizado em diversos componentes como motores e peças para aplicação aeroespacial (Ouyang et al, 2005; Baker et al, 2007). Outro fator importante é que os filmes com prata produzem menos partículas desgastadas e liberam menos gases originários de produtos de reação que qualquer outro material utilizado como lubrificante sólido em vácuo (Lee et al, 2003), o que torna ideal para aplicação espacial.

Nanopartículas de prata incorporada ao filme de DLC vêm sendo produzidos através de diferentes métodos (Morones et al, 2005, Lungu et al, 2004, Lungu et al, 2005). Porém a incorporação dessas partículas pela técnica PVD (*Physical Vapor Deposition*), por meio de um Sistema Magnetron Sputtering, que nesse trabalho é explorado, praticamente não possui relatos, de tal maneira que esse estudo ainda está em aberto. O processo PVD caracteriza-se pelo fato de que a geração e o transporte de vapores a partir da fonte geradora até o substrato são feitos por meios físicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

A deposição dos filmes foi feita pela técnica PVD em um sistema Magnetron Sputtering (Fig.1). Através desse sistema obtiveram-se amostras de DLC com e sem prata, utilizando-se um alvo de grafite com um fio de prata. Os filmes foram obtidos em diferentes atmosferas – 100% Ar e 80% Ar 20% CH₄- com o objetivo de se obter filmes de DLC hidrogenados e não hidrogenados, pois possuem propriedades tribológicas diferentes. Os filmes foram depositados sobre substrato de Si e para todas as deposições os parâmetros de pressão, potência, tempo e distância alvo-substrato foram às mesmas e podem ser vistos na tabela 1. Estas amostras foram caracterizadas pela técnica de EDX, perfilometria, AFM e espectroscopia Raman.

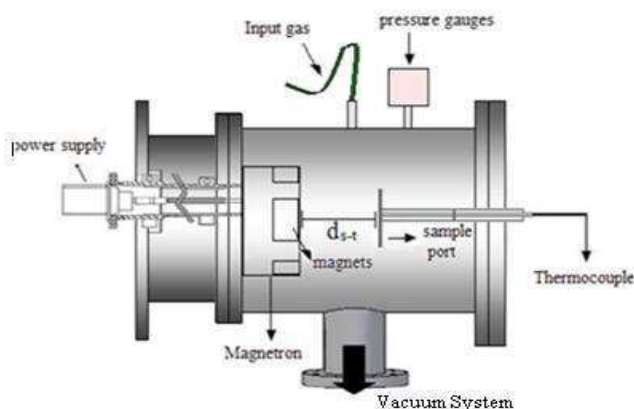


Figura 1- Sistema Magnetron Sputtering para deposição dos filmes.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados no processo de deposição.

Parâmetros	
Potência	130W
Pressão	5mTorr
Fluxo	60sccm
Dis. Alvo - Substrato	4,8cm
Tempo	30min.

Após foi feito ensaio de corrosão por plasma de oxigênio em filmes de DLC com e sem prata, com objetivo de se estudar a redução da taxa de corrosão do DLC pelo oxigênio atômico. A corrosão foi realizada em um reator do tipo RIE (*Reactive Ion Etching*- Corrosão por íons reativos) (Fig. 2), que tem como função bombardear a superfície do substrato com íons reativos a partir do plasma. Esses íons, por sua vez, são acelerados através da bainha catódica com energias correspondente a uma VDC. Através desse processo, é possível corroer os filmes de DLC não só com partículas neutras (O, O₂), mas também com íons como O⁺, O⁻, O₂⁺ e O₂⁻. Esse reator opera com uma descarga de RF com frequência de 13,56MHz.

As corrosões foram feitas a uma pressão em torno de 20mTorr, com uma potência de 10W e fluxo de 12sccm. Com esses parâmetros a tensão de autopolarização foi em média de 160V, o qual é equivalente a um ganho de energia pelos íons de oxigênio de 160eV. Se fossemos simular um ambiente de atmosfera de baixa órbita, teríamos que corroer os filmes com uma energia próxima de 5eV, o que provoca uma corrosão bastante lenta, porém nesse estudo buscou-se maximizar esse processo de corrosão.

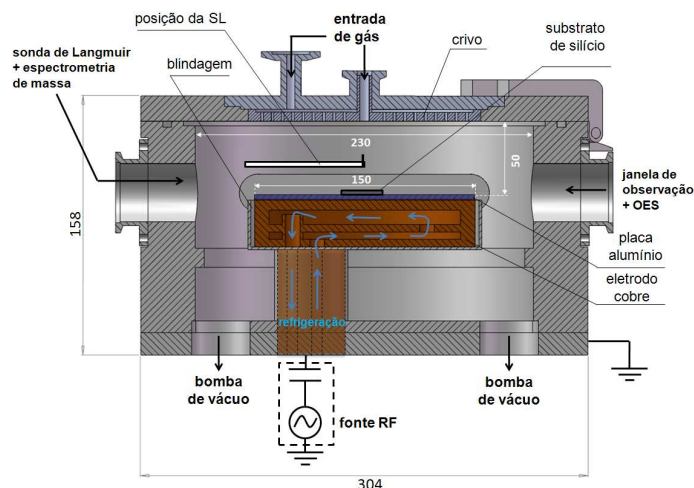


Figura 2 – Diagrama esquemático do reator tipo RIE utilizado no processo de corrosão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de EDX (Fig. 3) nos mostram a eficiência da presença do fio de prata nos processos de deposição, nos mostrando a presença da prata nos filmes de DLC, e, além disso, aparentemente a prata se apresenta em proporção razoável, mas através dessa técnica não podemos obter informações quantitativas, principalmente para elementos mais leves, com número atômico abaixo de 11, como o carbono. Também vale comentar que pelo fato dos filmes serem muito finos, em torno de 100nm, temos a penetração do raio-X até o substrato, por isso vemos a presença do Si no espectro.

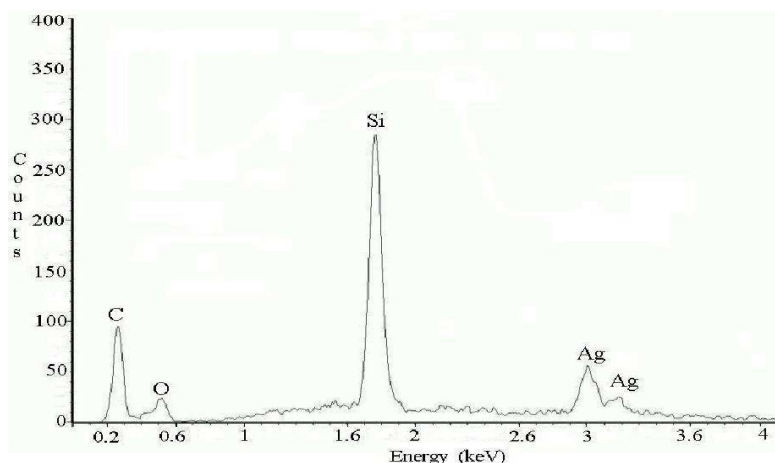


Figura 3 – Análise de EDX de um filme de DLC com prata.

Essa técnica foi utilizada devido às facilidades de acesso ao equipamento e a rápida obtenção dos resultados, pois em uma etapa inicial fizeram-se deposições com quantidades de prata diferentes, fios com diâmetros maiores, e procurava-se um espectro que mostrasse mais carbono do que prata. Depois de escolhida a melhor proporção de prata para os processos de deposição utilizou-se as técnicas de RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) juntamente com a de ERDA (análise por detecção de recuo elástico) para quantificação dos elementos, visto que a técnica de RBS nos informa com precisão os elementos químicos ao longo das camadas (filme e substrato), além disso, a técnica de ERDA, complementar a de RBS nos dá a informação quantitativa de hidrogênio. Mas aqui nesse trabalho não focaremos nesses resultados.

A espectroscopia Raman, que nos traz informações sobre a estrutura dos filmes de DLC e a respeito do grau de desordem desse material, aqui foi utilizada não só para nos dar as razões *ID/IG* (razão das intensidades das bandas D - 1200-1400 cm^{-1} - e G - 1500-1600 cm^{-1} -, características desse material), mas também para verificar se a incorporação de prata nos filmes não causou nenhuma alteração estrutural no DLC, visto que alguns trabalhos (Nemanich et al, 1988; Shroder et al, 1990) propõem que as mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas D e G podem estar ligadas a variações estruturais dos filmes, tais como a razão das hibridações de carbono *sp³/sp²* e ao tamanho dos cristais nos filmes. A Figura 4 mostra o espectro Raman de dois filmes, um de DLC puro e outro de DLC contendo nanopartículas de prata.

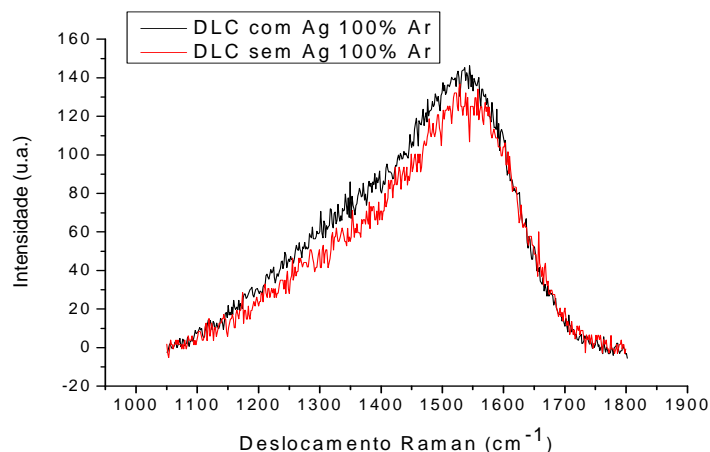


Figura 4 - Espectro Raman de filmes de DLC com e sem prata.

Observando-se a figura 4 nota-se que os espectros são similares, havendo quase que uma sobreposição dos picos, o mesmo ocorreu para os filmes de DLC hidrogenados. Quanto a razão $I(D)/I(G)$, tivemos uma pequena variação entre os filmes hidrogenados (a-C:H) e não hidrogenados, mas todos deram resultados próximos de 1, variando de 0,9 a 1,2, o que fica de acordo com trabalhos encontrados na literatura. Além disso, estes resultados são coerentes com o trabalho de Marciano, que também obteve filmes de DLC com nanopartículas de prata, mas que foram obtidos por um processo diferente ao deste trabalho. Na figura 5 é apresentado um espectro Raman de um filme crescido em atmosfera 80%Ar20%CH₄, pode-se ver na lateral direita do espectro os parâmetros obtidos através do ajuste do espectro para duas linhas gaussianas, que são os parâmetros necessários para o cálculo da razão $I(D)/I(G)$.

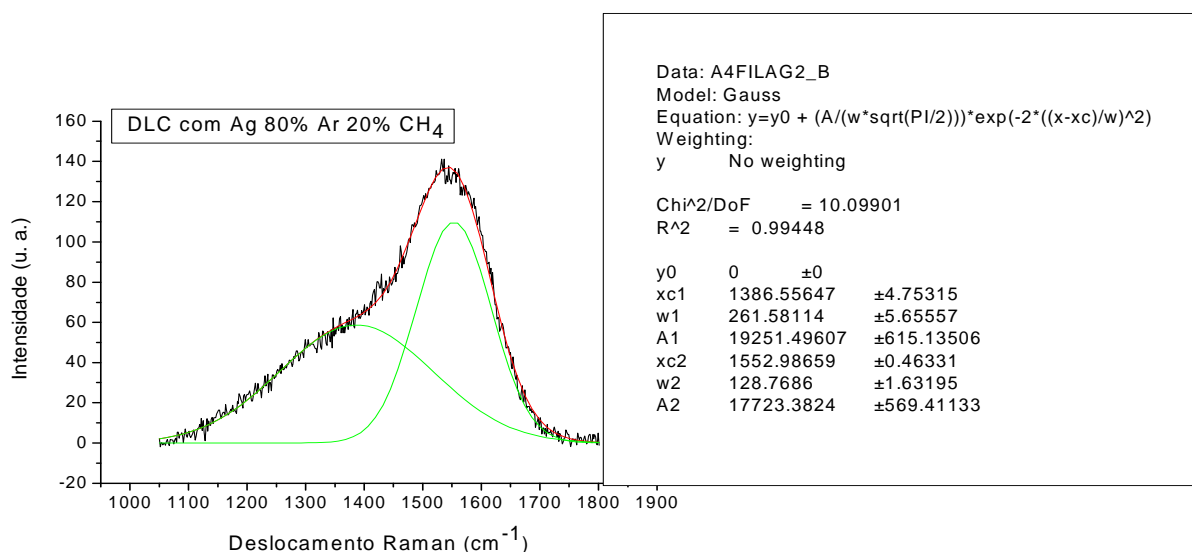


Figura 5 – Espectro Raman de um filme de DLC com prata depositado via sistema magnetron sputtering, com uma atmosfera de 80%Ar 20%CH₄.

Espectros de filmes de DLC hidrogenados possuem uma característica típica que é o aumento da fotoluminescência com o aumento da concentração de hidrogênio no filme que pode ser observado para concentrações acima de 15% (Shroder et al, 1990). Esse fenômeno ocorre devido à saturação de hidrogênio através da recombinação de núcleos não radioativos (Casiraghi et al, 2005). Nesse trabalho é importante definir-se a quantidade de hidrogênio no filme, pois os filmes hidrogenados se tornam mais poliméricos, e por fim estáveis em ambiente de alto vácuo (Claus, 1972). Materiais como a grafite, que é um conhecido lubrificante sólido, por exemplo, não poderia ser aplicado em ambiente de alto vácuo, pois o vapor de água é um componente necessário para o efeito lubrificante, visto que a adsorção de água reduz a energia de ligação entre os planos hexagonais da grafita para um nível de energia menor que a de energia de adesão possibilitando assim o deslizamento interlamelar da grafita com o substrato (Claus, 1972).

Para termos uma medida qualitativa do teor de hidrogênio nos filmes, usou-se o gráfico da figura 6 (Bonetti, 2008), mostrado a seguir, como meio comparativo, visto que nessa referência foram analisados diversos espectros de filmes a-C:H.

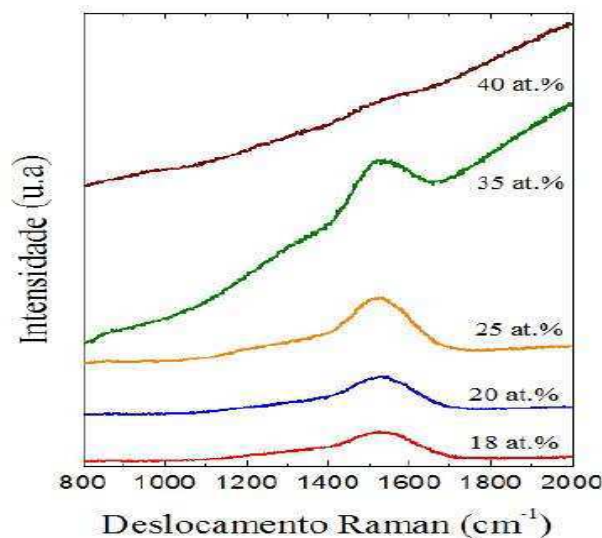


Figura 6 - Espectros Raman mostrando o aumento da fotoluminescência de acordo com o aumento da concentração de hidrogênio.

A figura 7, mostrada a seguir, nos indica que os filmes estão com um teor de hidrogênio acima dos 25%. O cálculo para a concentração de hidrogênio, também pode ser dado empiricamente através da razão entre a inclinação m do ajuste linear em relação a linha de base e a intensidade integrada do pico G, $m/I(G)$ (Casiraghi et al, 2005), pela equação 2. Filmes com mais de 40% de hidrogênio mascaram o sinal Raman.

$$H (\text{at} \%) = 21,7 + 16,6 \log \left[\frac{m}{I(G)} \right] \quad (2)$$

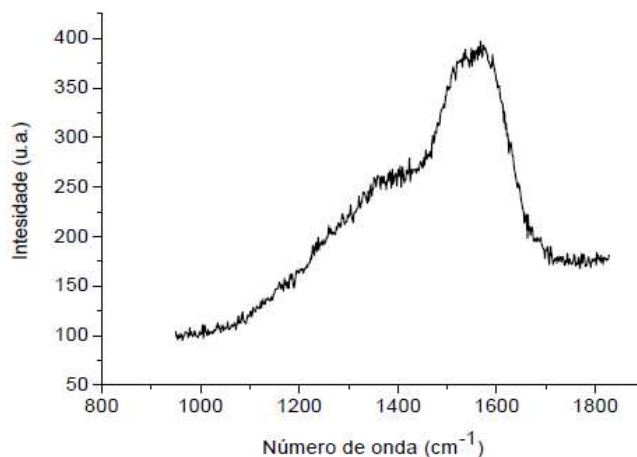


Figura 7 - Espectro Raman de um filme de DLC com prata contendo Hidrogênio.

Essas análises qualitativas são interessantes, pois nesse caso também se tem maiores facilidades em relação ao acesso do equipamento e os resultados são rápidos de serem obtidos, e ainda vale ressaltar que essa técnica é não destrutiva e não necessita de um preparo espacial das amostras. Porém, segundo Casiraghi et al, (2004) para amostras com teor de hidrogênio abaixo de 20% o erro é maior, de tal forma que não se recomenda utilizar a Eq. 2 como cálculo do teor de hidrogênio.

Quanto ao teste de corrosão obtiveram-se bons resultados, tanto para os filmes de DLC hidrogenado como para os não hidrogenados, de modo que os filmes sem prata apresentaram taxas de corrosão três vezes maiores. A seguir podem-se ver na tabela 2 os valores das taxas de corrosão para estes filmes, com e sem prata. Nota-se que os valores obtidos para os filmes sem prata são similares, indicando que a hidrogenação do filme não interfere no processo, assim como no caso dos filmes contendo prata.

Tabela 2 – Valores das taxas de corrosão para os filmes de DLC com prata e sem prata.

	Taxa média de corrosão
DLC a-C:H sem Ag	17,5 ± 0,7nm/min
DLC a-C:H com Ag	4,9±1,2 nm/s
DLC a-C sem Ag	16,4±2.2nm/min
DLC a-C com Ag	4,7±0.8nm/min

Diante destes resultados, os próximos passos serão fazer testes tribológicos destes filmes, em pressão ambiente e em vácuo, a fim de se estudar o atrito e o desgaste desses filmes com e sem a presença da prata e avaliar se a prata interfere em alguns desses parâmetros.

4. CONCLUSÕES

- ✓ O processo de deposição se mostrou viável para incorporação de prata no DLC, apesar de ainda não ter-se uma investigação de como essa prata está ligada e estruturada no filme de DLC e de não se saber o tamanho exato das partículas de prata.
- ✓ Os espectros Raman mostraram que a presença da prata não trouxe nenhuma mudança estrutural significativa para os filmes de DLC, visto que seus espectros foram muito similares, com os picos das bandas G e D se sobrepondo.
- ✓ A quantidade de CH₄ utilizado na mistura gasosa mostrou-se boa, uma vez que tivemos filmes com uma porcentagem considerável de hidrogênio incorporada nos filmes, mas os ensaios tribológicos é que vão realmente dizer se essa concentração de hidrogênio está ótima, se não filmes com concentrações diferentes de CH₄ serão feitos.
- ✓ A presença de prata nos filmes de DLC se mostrou positiva no que se diz respeito à redução da taxa de corrosão do filme, visto que os filmes sem prata tiveram uma taxa de corrosão três vezes maior do que os filmes com prata.
- ✓ Uma análise química para se conhecer melhor o filme antes e após a corrosão ainda precisa ser feita.
- ✓ Estudos sobre a topografia morfologia dos filmes antes e após as corrosões são necessários.
- ✓ Ainda serão feitos testes tribológicos em ambiente atmosférico e em vácuo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao LAS/CTE-INPE pela disponibilidade dos equipamentos de EDX e de espectroscopia Raman.

6. REFERÊNCIAS

- Arnold, G.S.; Peplinski, D.R. "Reaction of high-velocity atomic oxygen with carbon". *AIAA Journal*, v. 24, n. 4, p. 673-680, Apr. 1986.
- Baker, C.C.; Chromik, R.R.; Wahl, K.J.; Hu, J.J.; Voevodin, A.A. "Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments". *Thin Solid Films*, v. 515, n. 17, p. 6737-3743, June 2007.
- Bonetti, L. F. "Otimizaçãodas propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais". Tese (doutorado) – Física e Química dos Materiais – ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2008.
- Casiraghi, C.; Piazza, F.; Ferrari, A. C.; Grambole, D.; Robertson, J. "Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy" – *Diamond and Related Materials*, v.14, p-1098-1102, 2004.
- Casiraghi, C.; Ferrari, A. C.; Robertson, J. "Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbons – *Physical Review B*", v.72, p-1-14, 2005.
- Claus, F. J. "Solid Lubricants and self-lubricating solids". New York: Academic Press, 1972.
- Donnet, C.; Fontaine, J.; Le Mogne, T.; Belin, M.; Héau, C.; Terrat, J.P.; Vaux, F.; Pont, G. "Diamond-like carbonbased functionally gradient coatings for space tribology". *Surface and Coatings Technology*, v. 120 - 121, p. 548-554, 1999.
- Lee, K.H.; Takai, O.; Lee, M.H. "Tribological and corrosive properties of silver thin films prepared by e-beam ion plating method". *Surface and Coatings Technology*. v. 169-170, p. 695-698, June 2003.
- Lungu, C.P.; Mustata, I.; Musa, G.; Zaroschi, V.; Lungu, A.M.; Iwasaki, K. "Low friction silver-DLC coatings prepared by thermionic vacuum arc method". *Vacuum*, v. 76, n. 2-3, p. 127-130, Nov. 2004.
- Lungu, C.P. "Nanostructure influence on DLC-Ag tribological coatings". *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 198-202, Oct. 2005.
- Marciano, F.R.; Bonetti, L.F.; Pessoa, R.S.; Marcuzzo, J.S.; Massi, M.; Santos, L.V.; Trava-Airoldi, V.J. "The improvement DLC films lifetime with silver nanoparticles for space devices. *Diamond and Related Materials*, 2008.
- Morones, J.R.; Elechiguerra, J.L.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J.B.; Ramirez, J.T.; Yacaman, M.J. "The bactericidal effect of silver nano particles". *Nanotechnology*, v. 16, n. 10, p.2346-2353, Oct. 2005.

- Nemanich, R.J.; Glass, J.T.; Lucovsky, G.; Shroder, R.E. "Raman-Scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin-films". *Journal of Vacuum Science and Technology A – Vacuum Surfaces and Films*, v. 6, n. 3, p. 1783-1787, May/June 1988.
- Ouyang, J.H.; Sasaki, S.; Murakami, T.; Umeda, K. "Tribological properties of spark-plasma-sintered ZrO₂(Y₂O₃)–CaF₂–Ag composites at elevated temperatures". *Wear*, v. 258, n. 9, p. 1444-1454, Apr. 2005.
- Robertson, J. "Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*" R, v. 37, p. 129-281, May 2002.
- Schimid, G. "Large clusters and colloids". *Metals in the embryonic state. Chemical Review*, v. 92, p.1709-1727, Aug. 1992.
- Sileikaite, A.; Prosycevas, I.; Puiso, J.; Juraitis, A.; Guobiene, A. "Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution". *Materials Science (Medziagotyra)*, v. 12, n. 4, p. 287-291, Oct. 2006.
- Somorjai, G. A. "On the move". *Nature*, v. 430, p.730-730, Aug. 2004.
- Shroder, R.E.; Nemanich, R.J.; Glass, J.T. "Analysis of the composite structures in diamond thin-films by Raman spectroscopy". *Physical Review B*, v. 41, n. 6, p. 3738- 3745, Feb. 1990.
- Synowki, R.A.; Hale, J.S.; Woollam, J.A. "Low Earth simulation and materials characterization". *Journal of Spacecraft and Rockets*, v. 30, n. 1, Jan./Feb. 1993.
- Tagawa, M.; Umeno, M.; Ohmae, N. "Influence of 5eV atomic oxygen on surface properties of Ag films and graphite". *AIAA paper n° 90-0728, 28th Aerospace Sciences Meeting*, 8p, Jan. 1990.