

Estudos de deposição de nanopartículas de prata em filmes de DLC para aplicação espacial

Sara Fernanda Fissmer

sarafissmer@gmail.com
Instituto Tecnológico de
Aeronáutica – ITA. LPP -
Laboratório de Plasmas e
Processos.

Marcos Massi

massi@ita.br
Instituto Tecnológico de
Aeronáutica – ITA. LPP -
Laboratório de Plasmas e
Processos.

Lucia Vieira Santos

santos_lv@yahoo.com
Instituto Tecnológico de
Aeronáutica – ITA. LPP -
Laboratório de Plasmas e
Processos.

Resumo

Filmes finos de carbono tipo diamante, DLC (*diamond-like carbon*) fazem parte de uma família de materiais 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 incorporação de nanopartículas de prata pela técnica PVD (*Physical Vapor Deposition*) através de um Sistema Magnetron Sputtering, para uso em peças articuláveis de satélites. O objetivo 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.

Palavras-chave: DLC. Nanopartículas de prata. Lubrificante sólido.

Abstract

Diamond-like carbon thin films (DLC) are components of a family of commercial interest materials because they have many applications due to their properties such as high hardness, low friction coefficient, chemical inertness, among others. On the other hand, silver has several applications, including the use as solid lubricant, which has been used since it is a soft metal. This work presents studies of deposition DLC with incorporation of nanoparticles silver by PVD technique (*Physical Vapor Deposition*) using a magnetron sputtering system, for use in hinging parts of satellites. The purpose of this work is to study the reduction of the corrosion rate of the DLC by atomic oxygen present in space environment, often found at altitudes of satellite orbits between 100 and 300km, since oxygen is more reactive than the silver with the DLC.

Keywords: DLC. Silver nanoparticles. Solid lubricant.

1 Introdução

Sistemas articuláveis em satélites 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 os materiais usados como lubrificantes sólidos, o DLC é um material promissor, devido as suas características.

Porém, filmes de DLC, quando expostos em atmosfera de oxigênio atômico, existente em atmosfera de baixa órbita (100 e 300 km) reagem provocando a degradação do filme (Arnold et al, 1986; Tagawa et al, 1990).

Uma nave espacial em LEO – *Low Earth Orbit* (Atmosfera de baixa órbita) - sofre o ataque por átomos de oxigênio com energia cinética de aproximadamente 5eV, a qual é causada pelo fluxo de 10^{17} e 10^{19} 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 alta reatividade química causada por esse fluxo de oxigênio. 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).

Uma alternativa tecnológica que pode ser empregada para o aumento do tempo de vida desses filmes, é a incorporação de nanopartículas de prata dispersas em todo o volume do filme conferindo a este, camadas passivadas de óxido de prata, que por ter mais afinidade com o oxigênio, deverão reduzir a erosão.

Filmes finos com a inserção de nanopartículas metálicas possuem a vantagem de combinarem suas propriedades, produzindo propriedades distintas 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 da quantidade, o tamanho e os processos de incorporação das nanopartículas são considerados um desafio (Sileikaite et al, 2006).

O interesse pela prata deve-se principalmente as suas características tribológicas, visto que 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 propício 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, ainda está em aberto.

2 Metodologia

A deposição dos filmes foi feita pela técnica PVD em um sistema Magnetron Sputtering, conforme representado no desenho esquemático da Fig. 1, no qual pode ser visto a entrada de gás, o magnetron, porta amostra, bem como as conexões para os sistemas de vácuo e elétrico. Através desse sistema obtiveram-se amostras de DLC com e sem prata, utilizando-se um alvo de grafite sobre o qual é posicionado um fio de prata. A descarga elétrica usada para promover o sputtering era composta de argônio (80%) e metano (20%). 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 e espectroscopia Raman.

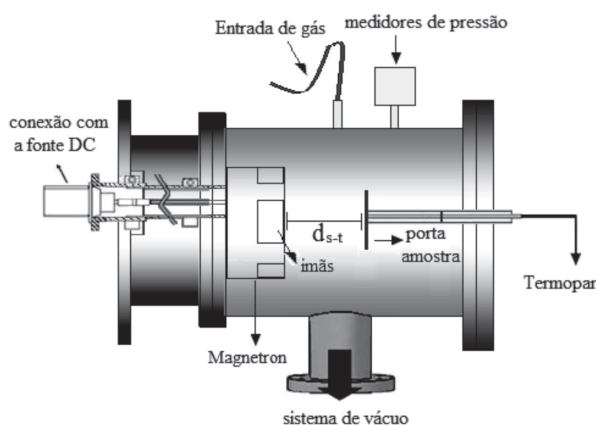


Figura 1: Sistema Magnetron Sputtering para deposição dos filmes

Tabela 1: Parâmetros utilizados nas deposições.

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

Os filmes foram submetidos a ensaios de corrosão por plasma de oxigênio, com objetivo de se estudar a redução da taxa de corrosão do DLC. A corrosão foi realizada em um reator do tipo RIE (*Reactive Ion Etching*- Corrosão por íons reativos), conforme a Fig. 2, que tem como função bombardear a superfície do substrato com íons reativos a partir do plasma. Através desse processo, é possível corroer os filmes de DLC não só com partículas neutras (O , O_2), mas também com íons como O^+ , O^- , O_2^+ e O_2^- .

As corrosões foram feitas em pressão de 20mTorr, 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 provocaria uma corrosão bastante lenta.

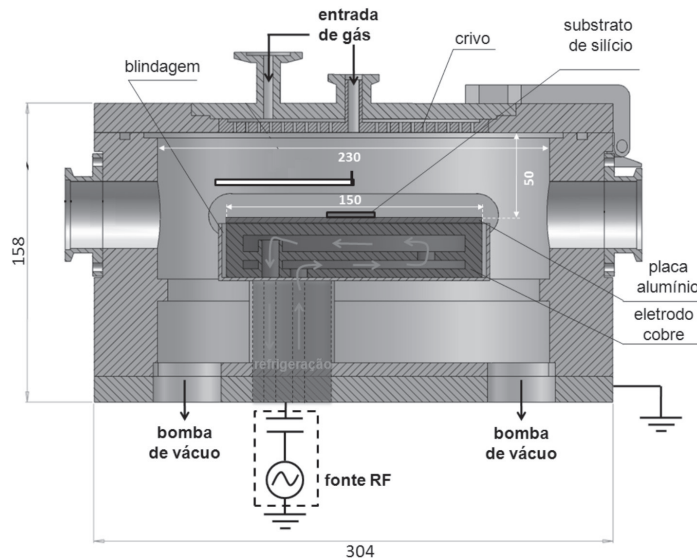


Figura 2: Esquema do reator tipo RIE usado para corrosão

3 Resultados e discussão

O espectro de EDX (Fig. 3) mostra a presença de prata nas amostras, indicando a eficiência do processo de deposição em incorporar prata nas amostras, mostrando a presença da prata nos filmes de DLC, porém através dessa técnica não podemos obter informações quantitativas, principalmente para elementos leves, com número atômico abaixo de 11, como o carbono. A presença do silício no espectro é devido a espessura em torno de 100nm, o que resulta na penetração do raio-X até o substrato.

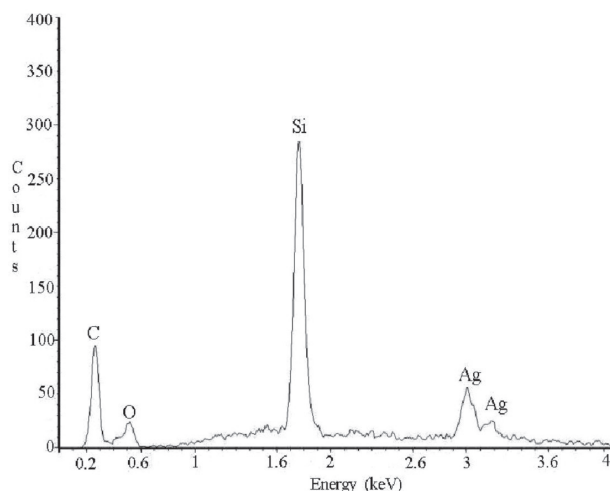


Figura 3: Análise de EDX de um filme de DLC com prata.

A espectroscopia Raman possibilita obter informações sobre a estrutura dos filmes de DLC, principalmente a respeito do grau de desordem desse material, aqui foi utilizada não só para as informações das razões I_D/I_G (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, 1998; Shroder et al, 1990), sugerem 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 sp^3/sp^2 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 nano partículas de prata.

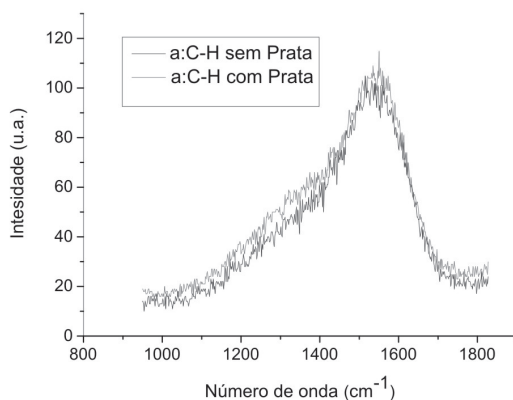


Figura 4: Espectro Raman de filmes de DLC com e sem prata.

Observa-se que os espectros são similares, havendo quase que uma sobreposição dos mesmos. Para ajuste dos espectros foram utilizadas duas linhas gaussianas (Fig. 5), que são os parâmetros necessários para o cálculo da razão I_D/I_G . Mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas D e G estão ligadas a variações estruturais dos filmes, tais como a razão das hibridações de carbono sp^3/sp^2 e ao tamanho dos cristais nos filmes (Shroder et al, 1990, Robertson, 2002). Por isso, além de se calcular as razões I_D/I_G , os gráficos dos filmes com e sem prata foram comparados em relação à largura e posição das bandas para verificar mudanças na estrutura. Quanto a razão I_D/I_G , os filmes apresentaram valores próximos de 1, o que indica que tem-se híbridos sp^2 e sp^3 em mesmas proporções.

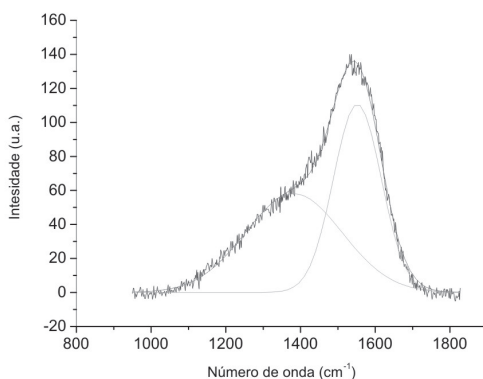


Figura 5: Espectro Raman de um filme de DLC depositado via sistema Magnetron Sputtering.

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).

A Figura 6 mostra a influência do hidrogênio no espectro Raman, através dessa inclinação do espectro é possível se determinar a quantidade de hidrogênio do filme, que pode ser calculado empiricamente através da razão entre a inclinação m do ajuste linear em relação à linha de base e a intensidade integrada do pico G, $m/I(G)$ (Casiraghi et al, 2005), pela Eq. 1. Filmes com mais de 40% de hidrogênio mascaram o sinal Raman.

$$H(at\%) = 21,7 + 16,6 \log \left[\frac{m}{I(G)} \right] \tag{1}$$

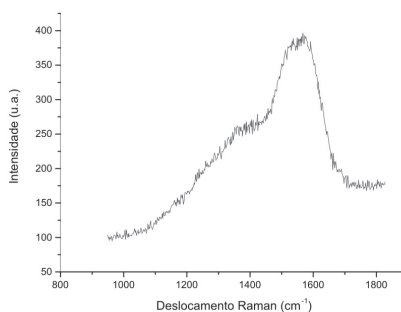


Figura 6: Espectro Raman de um filme de DLC com prata contendo hidrogênio.

Pelo gráfico da Fig. 6 e através da equação, obtemos teor de hidrogenação em torno de 25% para este filme.

A tabela 2 mostra os resultados dos testes de corrosão dos filmes de DLC hidrogenado, observa-se que os valores de corrosão para os filmes sem prata são três vezes maiores do que o filmes com prata, mostrando a eficiência da prata na redução da taxa de corrosão.

Tabela 2: Taxas de corrosão de filmes de DLC a-C:H com e sem prata

	<i>Taxa Média de Corrosão</i>
DLC sem Prata	17,5 ±0,7nm/s
DLC com Prata	4,9 ±1,2 nm/s

4 Conclusão

As principais conclusões obtidas neste trabalho são:

- Viabilidade do processo de deposição, visto que a análise preliminar da composição química mostrou a presença de prata.
- Os espectros Raman mostraram que a presença da prata não trouxe 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, entretanto, deve-se ressaltar que os ensaios tribológicos é que vão realmente informar se essa concentração de hidrogênio é adequada à aplicação em ambiente espacial.
- A presença de prata nos filmes de DLC propiciou 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.

Além destes resultados, outros estudos estão sendo realizados para uma investigação completa deste material através de análises químicas, de topografia e morfologia bem como por análises tribológicas de atrito e desgaste.

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.

Referências

- ARNOLD, G. S.; PEPLINSKI, D. R. Reaction of high-velocity atomic oxygen with carbon. *AIAA Journal*, El Segundo, CA, v. 24, n. 4, p. 673-680, Apr. 1986.
- BAKER, C.C. et al. Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments. *Thin Solid Films*, San Francisco, v. 515, n. 17, p. 6737-3743, June 2007.
- BONETTI, L. F. *Otimizações das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais*. 2008. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2008.
- CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, New York, v. 72, p. 1-14, 2005.
- CASIRAGHI, C. et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, San Francisco, v. 14, p. 1098-1102, 2004.
- CLAUS, F. J. Solid Lubricants and self-lubricating solids. New York: *Academic Press*, 1972.
- DONNET, C. et al. Diamond-like carbon based functionally gradient coatings for space tribology. *Surface and Coatings Technology*, San Francisco, 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*, San Francisco, v. 169-170, p. 695-698, June 2003.
- LUNGU, C. P. Nanostructure influence on DLC-Ag tribological coatings. *Surface and Coatings Technology*, San Francisco, v. 200, p. 198-202, Oct. 2005.
- LUNGU, C. P. et al. Low friction silver-DLC coatings prepared by thermionic vacuum arc method. *Vacuum*, San Francisco, v. 76, n. 2-3, p. 127-130, Nov. 2004.
- MARCIANO, F. R. et al. The improvement DLC films lifetime with silver nanoparticles for space devices. *Diamond and Related Materials*, San Francisco, 17, p. 1674-1679, 2008.
- MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nano particles. *Nanotechnology*, Bristol, v. 16, n. 10, p. 2346-2353, Oct. 2005.
- NEMANICH, R. J. et al. Raman-Scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin-films. *Journal of Vacuum Science and Technology A – Vacuum Surfaces and Films*, Nova York, v. 6, n. 3, p. 1783-1787, May/June 1988.
- OUYANG, J.H. et al. Tribological properties of spark-plasma-sintered ZrO₂(Y₂O₃) – CaF₂-Ag composites at elevated temperatures. *Wear*, San Francisco, v. 258, n. 9, p. 1444-1454, Apr. 2005.
- ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering Reports: A Review Journal*, San Francisco, v. 37, p. 129-281, May 2002.
- SCHIMID, G. Large clusters and colloids: Metals in the embryonic state. *Chemical Review*, Washington, DC, v. 92, p. 1709-1727, Aug. 1992.
- SHRODER, R. E.; NEMANICH, R. J.; GLASS, J. T. Analysis of the composite structures in diamond thin-films by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, New York, v. 41, n. 6, p. 3738- 3745, Feb. 1990.
- SILEIKAITE, A. et al. Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution. *Materials Science (Medziagotyra)*, Kauanas, v. 12, n. 4, p. 287-291, Oct. 2006.
- SOMORJAI, G. A. On the move. *Nature*, New York, v. 430, p. 730-730, Aug. 2004.
- SYNOWKI, R. A.; HALE, J. S.; WOOLLAM, J. A. Low Earth simulation and materials characterization. *Journal of Spacecraft and Rockets*, El Segundo, CA, 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. In: AEROSPACE SCIENCES MEETING, 28., 1990, Reno, NV. *Proceedings...* Reno, NV: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1990. 8 p.

Sobre os autores

Sara Fernanda Fissmer

Licenciada em Física, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Mestre em Ciência, área de Física de Plasmas, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. Doutoranda do Departamento de Física, área de Física de Plasmas Engenharia Mecânica, área de Física e Química de Materiais.

Marcos Massi

Formado em engenharia eletro eletrônica, Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP. Mestre em Ciências na área de Física de Plasmas, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. Doutor em engenharia elétrica, Universidade de São Paulo, USP. Servidor do Estado do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. Bolsista em produtividade de pesquisa do CNPq nível 2.

Lucia Vieira Santos

Bacharel e licenciada e química – Universidade de Mogi das Cruzes. Mestre e doutora em Ciências na área de Física e Química de materiais aeroespaciais, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. Professora colaboradora do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA e pós doutoranda em ciência, área de Física de Plasmas.