



Estudo da adesão de filmes finos de ouro depositados sobre alumínio por processos de deposição física a partir da fase vapor.

MEDEIROS, F. I. ¹, MELLO, C. B. ²

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

Aluno de Doutorado do curso ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

fiusuti@gmail.com

Resumo. *As propriedades mecânicas e elétricas do alumínio tornam-no boa opção para integrar sistemas espaciais, porém, no ambiente espacial, a incidência de radiação e a alta concentração de oxigênio atômico contribuem para a degradação superficial de tais componentes, inviabilizando determinadas aplicações. Sensores ionosféricos de alumínio são dispostos em regiões externas de satélites com o objetivo de coletar íons e elétrons do plasma ionosférico para determinar parâmetros como densidade, temperatura e potencial elétrico do plasma. Em meio à degradação superficial do alumínio no espaço, o recobrimento destes sensores com uma camada fina de ouro surge como opção protetiva contra a severa oxidação no espaço. Técnicas de deposição química comumente utilizadas têm apresentado falhas na adesão, principalmente nas regiões das juntas de soldagem destes sensores provocando a delaminação dos filmes. Com o objetivo de maximizar a adesão do ouro sobre o alumínio, este trabalho avaliou a aderência de filmes depositados por um sistema híbrido de deposição que associa implantação iônica por imersão em plasma, descarga secundária de catodo oco e pulverização catódica (magnetron sputtering). Neste processo, o magnetron sputtering fornece os átomos pulverizados de ouro para a formação do filme. Durante o trajeto de deposição estes átomos atravessam uma descarga secundária de alta densidade e participam de um processo colisional ionizante, assim, parte destes átomos são ionizados. Simultaneamente pulsos de alta tensão negativa são aplicados no substrato para que haja a implantação destes íons, favorecendo um ancoramento mecânico entre filme e substrato. Para efeito comparativo também foram depositados filmes finos de ouro somente por pulverização catódica e filmes de ouro sobre intercamadas de cromo. Análises de resistência ao riscamento por esclerometria e microscopia eletrônica de varredura mostram que os filmes depositados pelo sistema associado com descarga secundária são mais aderentes se comparado aos depositados somente por magnetron sputtering e, além disso, a intercamada de cromo somada à utilização da descarga secundária aumenta ainda mais a aderência do filme.*

Palavras-chave: Magnetron sputtering; Descarga de catodo oco; Sensores ionosféricos; Filmes Finos de ouro.

1. Introdução

A missão EQUARS (*Equatorial Atmosphere Research Satellite*) desenvolvida por pesquisadores e especialistas do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, com previsão de lançamento para 2020, tem o objetivo de monitorar globalmente a alta, média e baixa atmosfera na região equatorial. Perturbações no comportamento do plasma ionosférico nesta região podem interferir em diversas atividades tecnológicas, especialmente em áreas de telecomunicações e navegação por satélite. A atmosfera equatorial tem um efeito significativo sobre o balanço energético do planeta e a aplicação dos dados coletados pelo satélite EQUARS trará resultados importantes para os estudos de clima espacial e atmosférico, além do auxílio na reprogramação de orientações para GPS em função de possíveis alterações das condições ionosféricas. Cinco instrumentos científicos estarão a bordo do



EQUARS para o estudo e compreensão do acoplamento atmosférico na ionosfera. Dentre os instrumentos embarcados está o IONEX que consiste num conjunto de sensores ionosféricos, HFC (sonda capacitiva de alta frequência), LP (sonda de Langmuir) e ETP (sonda de temperatura dos elétrons). Estes sensores atuam na coleta de íons e elétrons do plasma ionosférico, permitindo a determinação de algumas de suas características como, distribuição de temperatura, densidade e potencial elétrico [INPE]. A sonda de Langmuir (LP) utilizada para medir plasmas ionosféricos, consiste em um sensor metálico em formato esférico com cerca de 60 mm de diâmetro. Montado no satélite de tal forma que seja totalmente imerso no plasma ionosférico, estes sensores são submetidos a condições severas de gradiente de temperatura, oxidação e radiação solar. A sonda de Langmuir pode ser polarizada positivamente para atrair predominantemente os elétrons da ionosfera, ou polarizada negativamente para atrair predominantemente os íons positivos do plasma ionosférico. Os dados de corrente de elétrons e íons coletados pelo sensor podem ser transformados em valores de densidade elétrica e iônica no ambiente [Muralikrishna *et al.* 2004]. O material de confecção da esfera dos sensores LP é o alumínio devido à sua baixa massa específica. Para diminuir ainda mais a massa do sensor, a esfera é oca e sua fabricação ocorre pela união de duas semiesferas ocas por meio de soldagem. A propriedade de condução elétrica do alumínio é essencial para o funcionamento do sensor, porém, a alta reatividade do ambiente espacial oxida severamente a superfície do alumínio, diminuindo sua condutividade elétrica. Desta maneira, estes sensores devem ser revestidos por uma camada fina protetiva de material inerte à oxidação, como é o caso do ouro. O emprego da eletrodeposição do ouro sobre as esferas de alumínio tem apresentado falhas na adesão, especialmente nas juntas de soldagem, provocando, com o passar do tempo, a delaminação do filme. Como alternativa à eletrodeposição, este trabalho propõe a deposição de ouro sobre amostras de alumínio, realizada por um processo híbrido que associa pulverização catódica, implantação iônica por imersão em plasma e descarga secundária de catodo oco (3IP&D + DS). A utilização do sistema associado proposto tem o objetivo de depositar filmes finos de ouro bem aderidos à superfície do alumínio, aumentando a confiabilidade de funcionamento do sensor no espaço. A deposição preliminar em amostras de alumínio visa aperfeiçoar o processo de deposição para posteriormente aplicá-lo nos sensores.

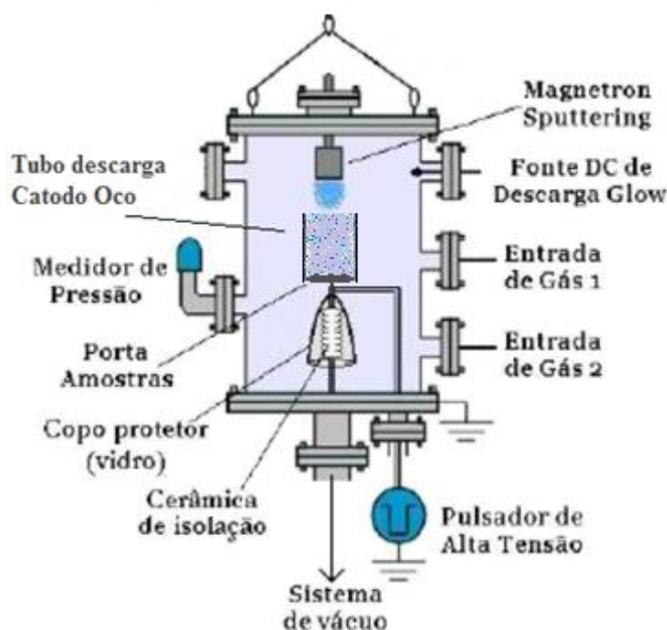
2. Metodologia

No processo de deposição por pulverização catódica (*MS*), o material a ser depositado é colocado na condição de alvo e evaporado do estado sólido ao vapor, este processo ocorre no interior de uma câmara de vácuo operada em baixa pressão. O plasma de argônio formado no interior da câmara fornece os íons que serão acelerados em direção ao material alvo. A colisão entre estes íons e o material alvo provocará a ejeção de átomos de sua superfície [Thornton e Greene 1994]. Grande parte destes átomos é pulverizada em estado neutro, o que impossibilita controlar sua trajetória de deposição e implantá-los no substrato [Helmersson *et al.* 2006; Powel e Rosnagel 1999].

No sistema utilizado neste trabalho, a associação de pulverização catódica com implantação iônica por imersão em plasma e descarga de catodo oco faz com que mais partículas sejam ionizadas após a pulverização, possibilitando a implantação destes íons. O processo de ionização destas espécies ocorre no interior de um tubo de aço inoxidável inserido no sistema (catodo oco) e posicionado entre o material-alvo e o substrato, como mostrado esquematicamente na Figura 2.1. Pulsos de alta tensão negativa são aplicados no tubo, gerando em seu interior um plasma de alta densidade. Com isso, os átomos pulverizados do material-alvo atravessam este plasma denso durante seu trajeto de deposição sofrendo sucessivas colisões com grande possibilidade de ionização. Além disso, os pulsos de alta tensão negativa são simultaneamente aplicados no porta-amostras, fazendo com que estes íons sejam atraídos e implantados no substrato.



Figura 2.1 - Representação esquemática do sistema utilizado



A fase experimental foi dividida em 3 experimentos:

- 1) Deposição de filmes finos de ouro sobre o alumínio somente por pulverização catódica (MS);
- 2) Deposição de filmes finos de ouro sobre o alumínio pelo sistema associado com pulverização catódica, implantação iônica por imersão em plasma e descarga secundária de catodo oco (3IP&D + DS);
- 3) Deposição de intercamada de cromo sobre o alumínio e posterior deposição de ouro sobre o cromo, ambas pelo sistema associado de deposição (3IP&D + DS).

Antes de cada experimento as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante de $\frac{1}{4}$ μm . Após a preparação metalográfica, as amostras foram limpas com banho ultrassônico de acetona por 15 minutos. Os filmes depositados em diferentes condições foram submetidos a ensaios de resistência ao riscamento por esclerometria (*scratch test*) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para comparar a adesão entre eles. Os parâmetros experimentais adotados são apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Parâmetros experimentais.

Experimento	Deposição	Sistema	Pressão argônio (mbar)	Potência MS (W)	Pulso de alta tensão negativa (kV / μs / Hz)
1	ouro	MS	$2,2 \cdot 10^{-2}$	20	Não
2	ouro	3IP&D + DS	$3,1 \cdot 10^{-2}$	12	-3 / 20 / 500
3	cromo + ouro	3IP&D + DS	$3,2 \cdot 10^{-2}$	100(Cr); 20(Au)	-3 / 20 / 500

MS: Magnetron sputtering somente;

3IP&D + DS: implantação iônica por imersão em plasma, magnetron sputtering e descarga secundária de catodo oco.



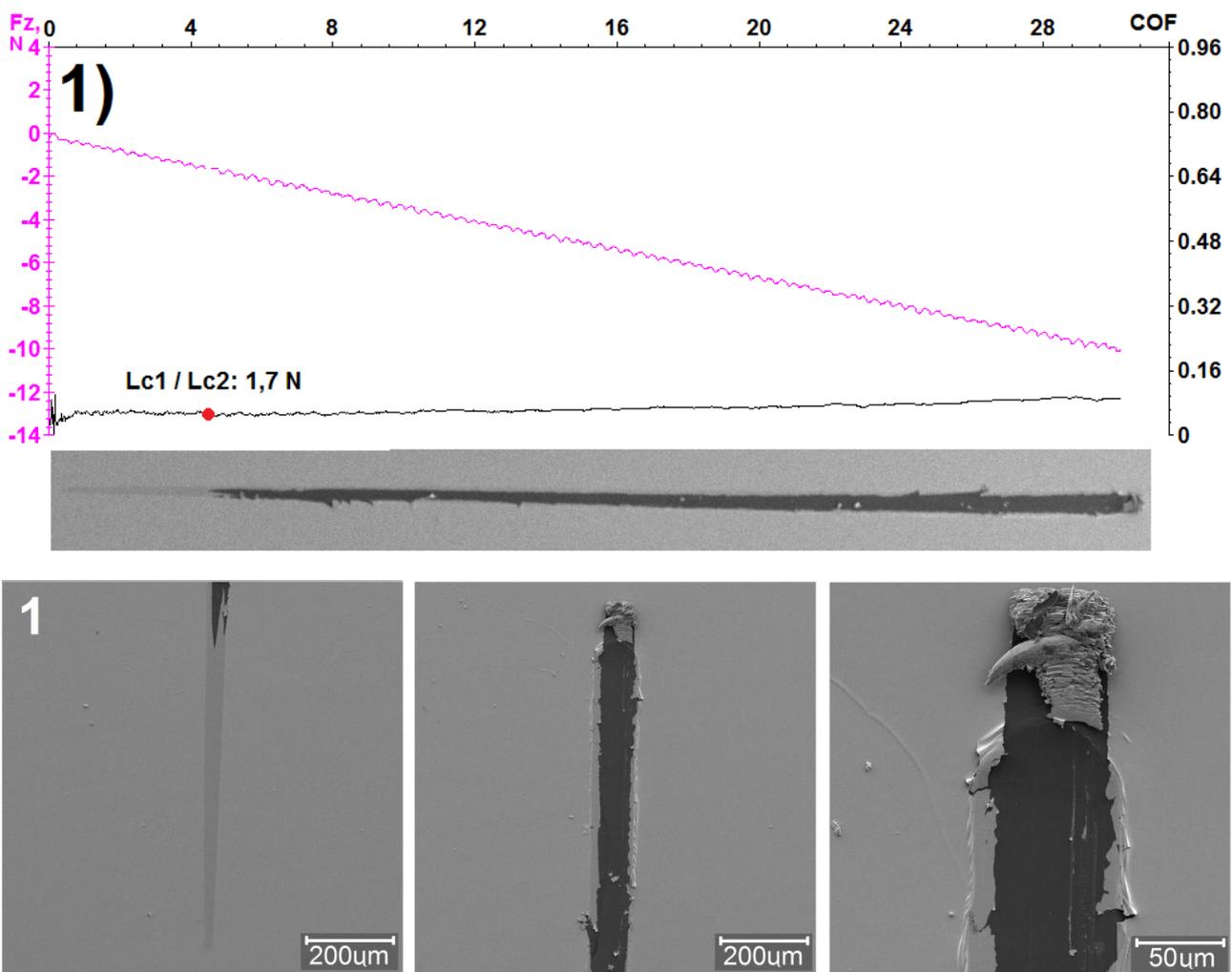
O tempo de deposição foi de 60 minutos para os experimentos 1 e 2 e, para o experimento 3, o tempo de deposição foi de 60 minutos para cada camada.

3. Resultados e Discussão

A análise das caracterizações de *scratch test* segue a norma ASTM C1624 (2010) e é realizada através dos valores de coeficiente de atrito, força normal e tangencial, monitorados por uma célula de carga durante o deslocamento do indentador. Com o ensaio de riscamento é possível determinar a carga máxima suportada pelo filme antes de seu rompimento. A velocidade de deslocamento da ponta foi ajustada em 10 mm/min pelo o período de 30 s. O teste foi realizado com incremento progressivo de carga aplicada, no intervalo de 0 a 10 N, produzindo impressões lineares de 5 mm de comprimento nos filmes.

A Figura 3.1 apresenta o gráfico de *scratch test* com os valores de coeficiente de atrito, força normal aplicada e tempo de teste para o filme do experimento 1 (deposição de ouro somente por *MS*), além das imagens de MEV da trilha impressa no filme.

Figura 3.1 – Gráfico *scratch test* e imagens da trilha do experimento 1



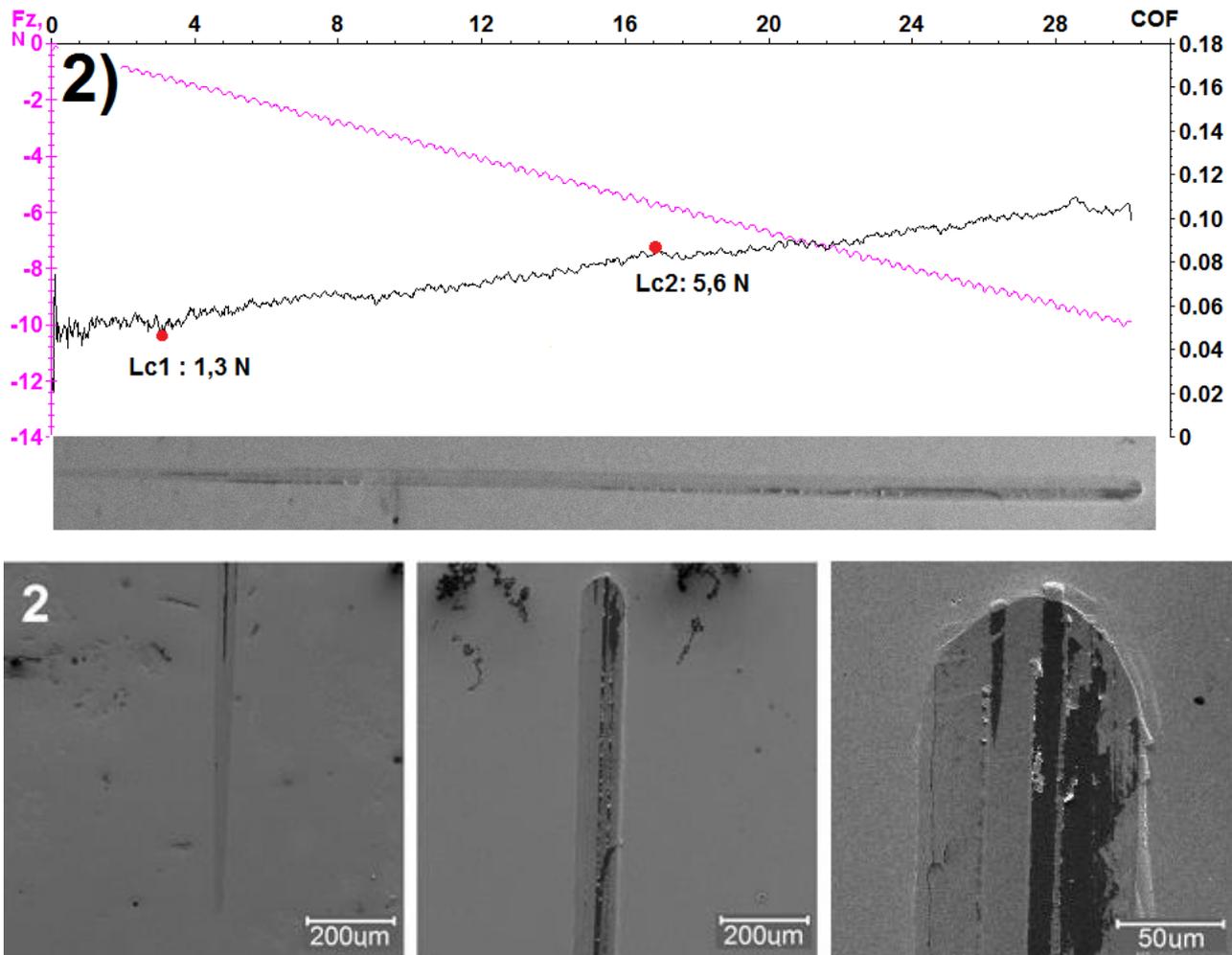
É possível observar no gráfico e nas imagens da trilha do filme 1 que este rompeu totalmente a partir da carga de 1,7 N, caracterizando as cargas críticas 1 e 2 no mesmo ponto. A baixa aderência



para este filme foi constatada pelo baixo valor de carga crítica e também pela total exposição do substrato observada nas imagens de MEV da trilha. O filme aglomerado no final da impressão e o baixo valor de coeficiente de atrito são evidências de que a remoção do filme ocorreu sem grandes esforços pelo indentador.

A Figura 3.2 mostra o gráfico do *scratch test* e também as imagens com os detalhes das trilhas para a amostra do experimento 2, cuja deposição foi realizada com a associação de *magnetron sputtering*, implantação iônica e descarga secundária de catodo oco (3IP&D + DS).

Figura 3.2 – Gráfico *scratch test* e imagens da trilha do experimento 2.



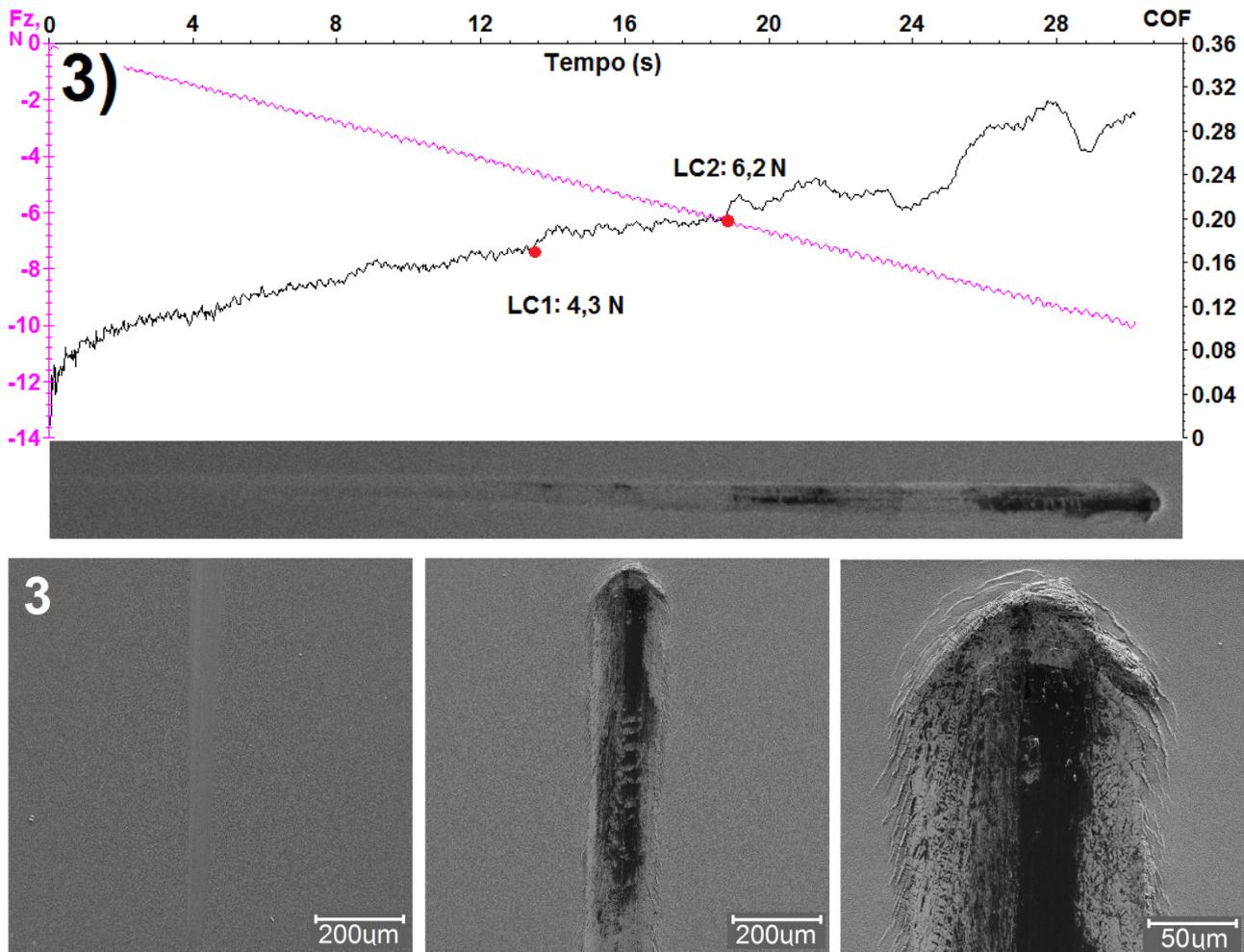
Nas imagens de MEV é possível observar que, em todo o percurso do indentador, o filme não foi removido completamente como no experimento 1. Mesmo apresentando falhas, é possível observar que o filme apresentou maior aderência ao substrato se comparado ao filme 1. Os valores de coeficiente de atrito aumentaram proporcionalmente ao aumento do valor de carga aplicada, o que caracteriza maior resistência do filme ao movimento do indentador. O pulso negativo empregado no substrato durante o experimento, provavelmente promoveu a implantação de íons de ouro no alumínio, contribuindo para a formação de uma camada de transição entre o filme e o substrato, aumentando a aderência do revestimento [Shuyong *et al.* 2011]. A mudança abrupta de propriedades entre diferentes elementos é fator prejudicial para a adesão de filmes finos [Arias *et al.* 2015; Zhongzhen *et al.* 2013].



Estudos mostram que a adesão de filmes finos de ouro diretamente sobre alumínio pode ser prejudicada quando submetidos a temperaturas acima de 200° C. Sob esta condição, há o favorecimento da difusão interfacial dos elementos e a formação de compostos intermetálicos na interface fragilizando a adesão e provocando possivelmente a delaminação do filme [Mattox 1998]. O ciclo térmico de sistemas espaciais trabalha no intervalo de -100°C e + 180°C [Macau 2001], o que pode comprometer a utilização de camadas de ouro diretamente depositadas sobre o alumínio em sensores espaciais. Assim, para o terceiro experimento, a adição de uma intercamada de cromo entre ouro e alumínio foi motivada pelo bom comportamento adesivo do cromo quando utilizado como intercamada [Hoogvliet e Bennekom 2001].

No gráfico de *scratch test* apresentado na Figura 3.3, é possível observar que, além do aumento dos valores de carga crítica, há um aumento progressivo e mais latente do coeficiente de atrito, superior aos obtidos nos experimentos 1 e 2. Este aumento possivelmente está relacionado ao fato do cromo ser um material mais duro e estar mais aderido ao substrato, oferecendo maior resistência ao movimento do indentador. O aumento no valor da carga crítica representa maior resistência do filme ao riscamento e, por consequência, maior aderência ao substrato.

Figura 3.3 – Gráfico *scratch test* e imagens MEV da trilha experimento 3.



Apesar da exposição do substrato, é possível observar que, nas adjacências da trilha, o filme não delaminou, o que reforça a conjectura de maior adesão para o filme de ouro depositado sobre uma intercamada de cromo. Na tabela 3.1 estão reunidos os valores de carga crítica obtidos nos ensaios *scratch test*.



Tabela 3.1- Valores de carga crítica para os testes de riscamento (*scratch test*).

Experimento	Lc1 (N)	Lc2 (N)
1	1,7	1,7
2	1,3	5,6
3	4,3	6,2

4. Conclusão

Os processos de deposição adotados neste trabalho para o revestimento de ouro sobre alumínio visando a aplicação em sensores espaciais mostraram-se promissores. É possível observar que a associação entre *magnetron sputtering*, implantação iônica e descarga secundária de catodo oco deposita filmes mais aderidos se comparado ao processo realizado somente por *magnetron sputtering*.

A deposição de intercadas já é utilizada no processo de eletrodeposição e mostrou-se eficiente também para aumentar a adesão em processos de deposição física a partir da fase vapor.

Agradecimentos: Este projeto é financiado pela CAPES e MCTIC.

Referências

American Society for Testing and Materials (ASTM). **ASTM Report C1624-05**: Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. West Conshohocken, p.29, 2010.

Arias, D.F.; Gómez, A.; Vélez, J.M; Souza, R.M.; Olaya, J.J. A mechanical and tribological study of Cr/CrN multilayer coatings. *Materials Chemistry and Physics*, v.160, p.131-141, 2015.

Helmersson, U.; Lattemann, M.; Bohlmark, J.; Ehasarian, A. P.; Gudmundsson, J. T. Review Ionized physical vapor deposition (IPVD): a review of technology and applications. *Thin Solid Films*, v. 513, p. 1 -24, 2006.

Hoogvliet, J. C.; van Bennekom, W. P. Gold thin-film electrodes: an EQCM study of the influence of chromium and titanium adhesion layers on the response. *Electrochimica* v. 47 p.599-611, 2001.

INPE, Satélite científico EQUARS contribuirá para o monitoramento do clima espacial, publicado em 31/08/2017. Disponível em http://www.inpe.br/noticias/noticias.php?Cod_Noticia=4584. Acesso em 27/04/2018.

Macau, E. E. N. Apostila do programa terceira escola do espaço, Cap.2 Como integrar e testar as partes de um satélite. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2001.

Mattox, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. New Jersey: Noyes Publications, 1998.

Muralikrishna, P.; Abdu, M. A.; Domingos, S.; Vieira, L.P; Oyama, K. I. A plasma diagnostics package for low-latitude observations on board the French-Brazilian microsatellite. *Geofísica International*, v.43, n. 2, p.153-164, 2004.



Shuyong, T.; Xuhai, Z.; Xiangjun, W.; Feng, F.; Jianging, J. Comparison of chromium nitride coating deposited by DC and RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v.519, p.2116-2120, 2011.
Thorton, J. A.; Greene, J. E. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. Amsterdam: Elsevier, 1994.

Zhongzhen, W.; Xiubo, T.; Chunzhi, G.; Shiqin, Y.; Chu, P.K. Micrograph and structure of CrN films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition using HPPMS plasma source. *Surface and Coatings Technology*, v.229, p.210-216, 2013.