

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO TIPO DIAMANTE PRODUZIDOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO COM APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO

Samantha F. M. Mariano¹, Mario Ueda², Rogério M. Oliveira³

Laboratório Associado de Plasma, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Avenida dos Astronautas 1758, Jd. da Granja, São José dos Campos, SP, Brasil
¹samantha.magalhaes@plasma.inpe.br; ²ueda@plasma.inpe.br; ³rogerio@plasma.inpe.br

Resumo: Experimentos de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D) com uso de campo magnético foram realizados para depositar filmes de carbono amorfo tipo diamante (Diamond-like Carbon - DLC) em aço inoxidável ABNT 304. Os filmes foram depositados usando a configuração de garrafa magnética com aplicação de um campo magnético através de quatro bobinas posicionadas externamente à câmara de tratamento, permitindo a obtenção de maiores taxas de deposição, comparada ao processo 3IP&D realizado sem campo magnético. Neste trabalho, algumas características dos filmes foram avaliadas sob o efeito do campo magnético: a homogeneidade dos filmes e sua topografia, bem como sua rugosidade, além de propriedades tribológicas e de proteção em ambientes corrosivos.

Palavras-chave: carbono amorfo, DLC, implantação iônica por imersão em plasma, campo magnético

1 Introdução

A implantação iônica por imersão em plasma (3IP) é uma técnica de tratamento de superfícies que consiste de um substrato imerso em um plasma gerado no interior de uma câmara de vácuo. O substrato é pulsado a altas tensões negativas com relação às paredes da câmara e isto faz com que os elétrons do plasma sejam expulsos para longe do substrato, enquanto que os íons são atraídos por ele, criando uma região de carga positiva conhecida como bainha de plasma, onde ocorre a implantação (Anders, 2000). A principal vantagem do 3IP com relação às técnicas tradicionais, é ser este um processo sem linha de visão, possibilitando modificar tridimensionalmente superfícies de geometria complexa e melhorar as suas propriedades mecânicas e tribológicas, dentre outras.

Com a técnica de 3IP&D é possível depositar filmes de DLC diretamente em diversos substratos metálicos e com boa aderência, baixo coeficiente de atrito, baixa rugosidade e boa resistência à corrosão, sem a necessidade de deposição de intercâmara. Para tanto, é necessário realizar uma etapa de implantação de carbono que antecede a deposição do filme (Hoshida, 2009). Processos de carbonitreção também são realizados antes da deposição de DLC, para melhorar sua aderência no aço (Silva, 2011).

Nas últimas décadas, novos métodos que aumentam efetivamente as taxas de deposição sob efeito de campo magnético tem sido incorporados aos sistemas convencionais para produção de DLC, dentre eles: *pulsed laser deposition* – PLD (Hou e Gao, 1998); *magnetically enhanced plasma chemical vapor deposition* – MEPCVD (Sun *et al.*, 1999) e *magnetron plasma enhanced chemical vapor deposition* - PECVD (Inagawa *et al.*, 2003). Um modo efetivo de se obter altas taxas de deposição e, com isso, reduzir o tempo de produção dos filmes, é gerar plasma com densidades mais elevadas, e o campo magnético é altamente eficiente para esse fim.

Nesse sentido, estudos com simulação numérica mostram que altas densidades de plasma podem ser obtidas em processos 3IP com o uso da configuração de garrafa magnética. Nesta geometria, a aplicação de um campo magnético externo exerce uma componente de força transversal $E \times B^1$, responsável pelo confinamento dos elétrons, o que aumenta o número de colisões entre elétrons e gás neutro, diminuindo a energia de ionização requerida para romper a descarga e, conseqüentemente, produzindo regiões de plasma mais densas em torno do substrato que será implantado (Kostov *et al.*, 2007; Kostov *et al.*, 2009; Pillaca *et al.*, 2011).

O objetivo neste artigo é a comparação dos resultados de ensaios realizados com diferentes filmes de DLC, que foram obtidos a partir de duas condições distintas de deposição, avaliando suas propriedades: I) 3IP&D com implantação de metano e acetileno e II) 3IP&D com implantação de metano e acetileno, ambos sob efeito de campo magnético.

¹ Produto vetorial entre o campo elétrico E e o campo magnético B .

2 Procedimento experimental

Para deposição dos filmes de DLC foi utilizado o sistema 3IP-LAP, localizado no Laboratório Associado de Plasma do INPE. Os filmes foram depositados em amostras de aço inoxidável (AISI 304) com 15 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, utilizando descarga DC *glow*. As amostras foram preparadas por metalografia, utilizando lixas: 320, 400, 500 e 600. O polimento foi realizado com panos específicos para pasta de diamante de 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm . Em seguida, as amostras foram imersas em álcool isopropílico para limpeza em banho ultrassônico durante 15 minutos. Para monitorar a espessura dos filmes, foram colocadas lâminas de silício do tipo p (100) no porta-amostras, em cada experimento. Neste trabalho, foi usada a configuração de garrafa magnética a partir de um campo magnético não-uniforme gerado por quatro bobinas dispostas externamente à câmara de vácuo. Mais informações sobre este arranjo experimental podem ser encontradas em outro trabalho anterior do grupo (Pillaca *et al.*, 2011).

Nos dois tratamentos descritos, os gases precursores utilizados para sintetizar os filmes de DLC por 3IP&D foram metano e acetileno. As maiores densidades de plasma e maiores taxas de deposição são obtidas com acetileno, já que este gás possui menor energia de ionização quando comparado ao metano (Anders, 2000). Antes da deposição dos filmes, as amostras foram bombardeadas com íons do plasma de argônio com pulsos de 5 kV durante 15 minutos, o que é determinante para a boa aderência dos filmes, pois esta limpeza remove óxidos e outras impurezas presentes na superfície do substrato. Ambos os tratamentos foram feitos em duas etapas, sendo a primeira com a implantação de átomos de carbono do plasma de metano durante 30 minutos a altas energias (10 kV). Isto resulta em fases de carbeto na superfície do substrato, as quais atuam como âncora para receber o filme na etapa posterior. Já na segunda etapa, ocorre a deposição de átomos de carbono por 60 minutos a partir do plasma de acetileno a energias moderadas, da ordem de 5 kV (Ensinger, 2009).

No 1º experimento foram aplicados pulsos de 10 kV/ 40 μs / 300 Hz ao porta-amostras, com o plasma de metano, e 5 kV/40 μs / 300 Hz, com o plasma de acetileno. No 2º experimento, o campo magnético foi aplicado nas duas etapas, sendo usada uma tensão DC de 25,5 V nas bobinas no caso com plasma de metano e de 28 V com plasma de acetileno, respectivamente, para produzir os campos com intensidades entre 50 e 65 G. Neste 2º tratamento, foi aplicado um pulso de 5kV, 500 Hz e sua largura reduzida para a 20 μs . O sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora manteve a pressão de trabalho em torno de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar nos dois tratamentos.

Após os experimentos, os filmes depositados nas amostras de aço e silício foram analisados por Espectroscopia Raman (Renishaw S2000) para identificar as ligações típicas do DLC. As medidas foram realizadas com laser de Ar⁺ ($\lambda=514,5$ nm), e o sistema foi calibrado usando o pico do diamante em 1332 cm^{-1} . As superfícies dos filmes foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de observar sua homogeneidade e a presença de defeitos. A morfologia das superfícies bem como sua rugosidade aritmética (Ra) foram determinadas por Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) utilizando um equipamento da marca VEECO, modelo MULTI MODE 5 localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE. Também foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica e de pino sobre disco para avaliar o grau de proteção dos filmes quanto à corrosão e ao desgaste, respectivamente.

3 Resultados e discussão

Os experimentos foram realizados para se investigar a influência do campo magnético na deposição dos filmes. Os resultados serão apresentados de acordo com o tipo de caracterização ou ensaio realizado.

3.1 Espectroscopia Raman

O DLC geralmente exibe espectro com picos característicos em 1580 cm^{-1} (banda G) e 1360 cm^{-1} (banda D) para excitação no visível. A banda G é atribuída à estrutura grafítica e à presença de microdomínios sp^2 no filme, enquanto a banda D, referente à desordem, está relacionada à deformação dos anéis aromáticos na fase grafítica, indicando um filme amorfo (Ferrari e Robertson, 2004; Casiraghi *et al.*, 2005). Alguns parâmetros extraídos do espectro fornecem informações importantes sobre a estrutura do filme, como a razão entre as áreas das bandas I_D/I_G e a largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM), parâmetros relacionados com a fração de ligações sp^3/sp^2 .

Os espectros foram ajustados usando duas funções Gaussianas, e a deconvolução foi obtida utilizando-se os softwares Fityk 0.9.7 e SciDavis 0.2.4. A Tabela 1 contém os parâmetros dos ajustes realizados em cada espectro para os dois experimentos.

Tabela 1. Resumo dos resultados do *fitting* do Espectro Raman de acordo com cada experimento. O erro representa o desvio padrão para o grupo de amostras de cada experimento.

Experimento	Banda D (cm^{-1})	FWHM (D) (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	FWHM (G) (cm^{-1})	I_D/I_G
1ºexp (sem campo)	$1382,17 \pm 2,0$	$352,34 \pm 3,0$	$1553,12 \pm 1,0$	$163,92 \pm 0,88$	$1,39 \pm 0,03$
2ºexp (com campo)	$1386,42 \pm 2,0$	$351,89 \pm 7,0$	$1558,58 \pm 1,0$	$152,18 \pm 3,0$	$1,78 \pm 0,11$

Conforme a largura das bandas D e G diminui, isto é, o valor de FWHM se torna menor, os filmes de DLC se tornam mais ordenados. Como pode ser visto na Tabela 1, conforme foram sendo realizados os tratamentos, a posição dos picos de ambas as bandas D e G foram se deslocando para comprimentos de onda maiores. A razão I_D/I_G também aumentou, enquanto que as larguras (FWHM) foram diminuindo. O estreitamento das bandas sugere o ordenamento dos filmes, e o deslocamento das posições das bandas e a redução da razão I_D/I_G sugerem uma fração menor de ligações sp^3 . A Figura 1 mostra um espectro típico dos filmes obtidos no 2º experimento.

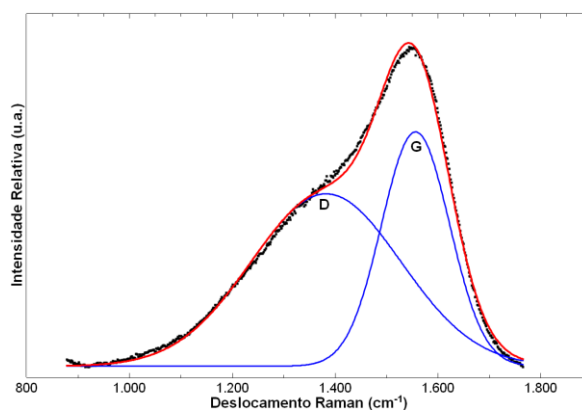


Figura 1. Espectro Raman de filme do 2º experimento.

Todos os filmes sintetizados neste experimento pertencem ao 2º estágio da trajetória de amorfização apresentada por Casiraghi *et al.* (2005), que compreende os filmes entre o grafite nanocristalino e o carbono amorfo. O aumento na relação I_D/I_G com os experimentos, e o aumento na posição da banda G no intervalo entre 1510 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} indica a produção de filmes mais ordenados, diminuição de ligações sp^3 , caracterizando filmes mais grafíticos.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens obtidas por MEV, no 1º experimento foi possível verificar filmes bem homogêneos, apresentando poucos buracos, como pode ser observado na Figura 2. O que pode ter atrapalhado a deposição em algumas regiões, é a presença de muitos poros no substrato, o que levou a uma deposição seguindo a porosidade do substrato.

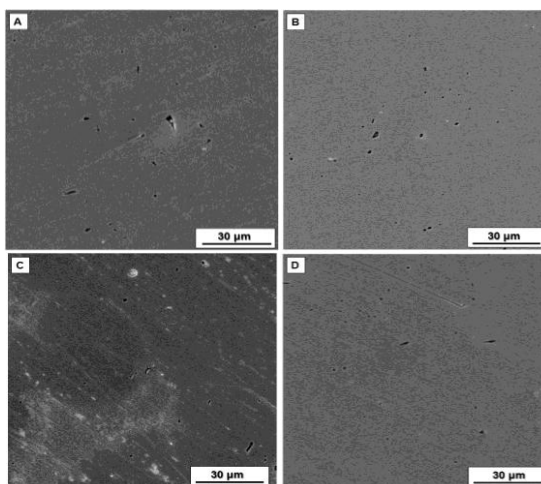


Figura 2. MEV dos filmes do 1º experimento (aumento de 1000x) a) aço 1, b) aço 2, c) aço 3 e d) aço 4.

Apenas nas lâminas de silício foi possível se observar regiões com aglomerados de DLC, como é mostrado na Figura 3, provavelmente devido à irregularidade da deposição, ou seja, em áreas onde ela foi mais acentuada formou-se acúmulo do filme.

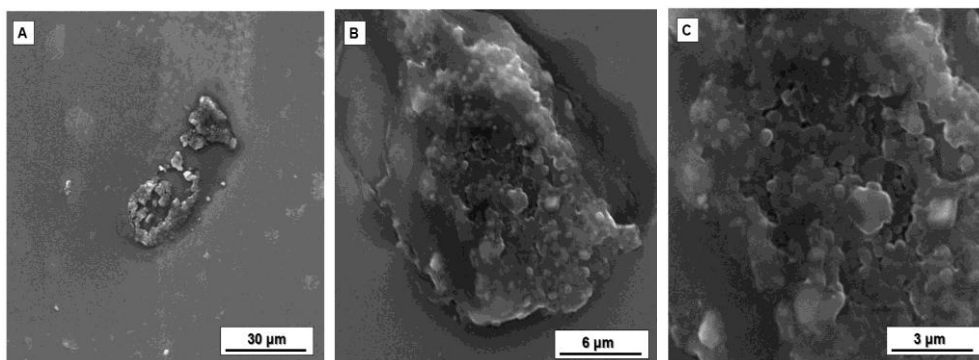


Figura 3. Aglomerações de DLC nas lâminas de silício do 1º experimento, aumento de a) 1000x, b) 5000x e c) 10000x.

Todos os filmes produzidos no 2º experimento apresentaram buracos bem distribuídos ao longo de toda a superfície. Estes buracos podem ter ocorrido pelo arrancamento do filme em uma região que havia sido revestida, ou mesmo por haverem regiões em que não houve deposição. A Figura 4 apresenta uma superfície característica dos filmes depositados no aço obtidos neste experimento.

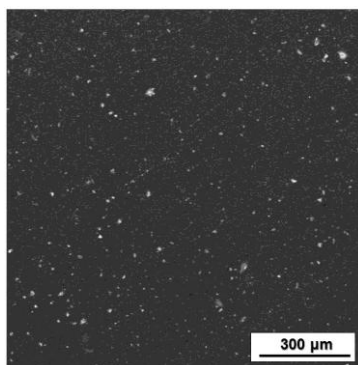


Figura 4. MEV de filme do 2º experimento com campo magnético (aumento de 100x).

A origem de alguns defeitos pode ser atribuída à descamação do filme que foi depositado nas paredes da câmara durante o tratamento (Anders, 2000). Estas partículas, geralmente em flocos, podem ser depositadas em áreas críticas do filme, que sofrerão algum tipo de ensaio posteriormente. A presença destes flocos e de buracos, por exemplo, reduz consideravelmente a resistência à corrosão do filme, como será visto mais adiante. O destacamento destas partículas cria novos defeitos no filme, formando buracos ao longo de sua superfície (Figura 5-a). Estes defeitos foram bem frequentes nos filmes do 2º experimento.

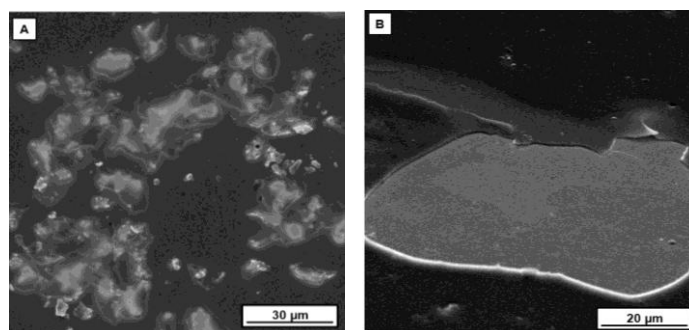


Figura 5. Superfície do DLC do 2º experimento depositado no aço a) aumento de 1000x e b) aumento de 1500x.

No experimento 3IP&D com campo magnético, foram observados aglomerados em regiões isoladas em praticamente todas as amostras, como mostra a Figura 6.

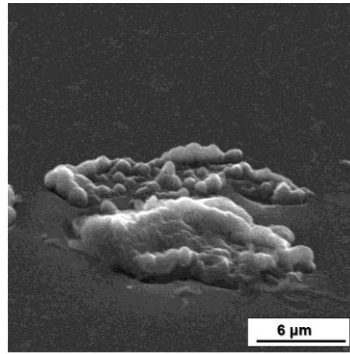


Figura 6. Partícula de DLC formada durante o processo de deposição no aço do 2º experimento. A amostra está inclinada em 60° (aumento de 5000x).

3.3 Perfilometria de contato

Para medir a espessura dos filmes foram realizadas algumas varreduras com o perfilômetro de contato Alpha Step 500 da *Tencor Instrument*. As medições foram realizadas apenas no silício, pois a rugosidade do aço dificultou a varredura; os valores médios de espessura se encontram na Tabela 2. Em todas as lâminas de silício, observou-se um filme com deposição bem irregular dada a alta dispersão nos valores.

Tabela 2. Medidas de espessura utilizando o perfilômetro de contato.

Amostra	Espessura (nm)
DLC-1ºexp	239 ± 33
DLC-2ºexp	548 ± 177

Apesar da deposição não ter sido uniforme, é possível estimar a taxa de deposição em cada experimento, considerando a média de espessura e o tempo de deposição. Sendo assim, a maior taxa de deposição de 9 nm/min foi para o 2º experimento realizado com campo magnético, enquanto que para o 1º experimento foi de 4 nm/min.

3.4 Microscopia de Força Atômica

As amostras de silício foram caracterizadas morfológicamente por AFM. A varredura na superfície da amostra foi feita através do modo de operação *tapping mode*, utilizando ponta de silício (Si) dopado com antimônio (Sb). A área de investigação adotada para as amostras foi de 10 µm x 10 µm. Os valores de rugosidade aritmética (Ra) foram lidos no próprio equipamento.

A Figura 7 apresenta as imagens obtidas por AFM das lâminas de silício revestidas com DLC para o filme depositado por 3IP&D (a) sem campo magnético e (b) com campo magnético. As imagens revelam filmes com topografia bem regular.

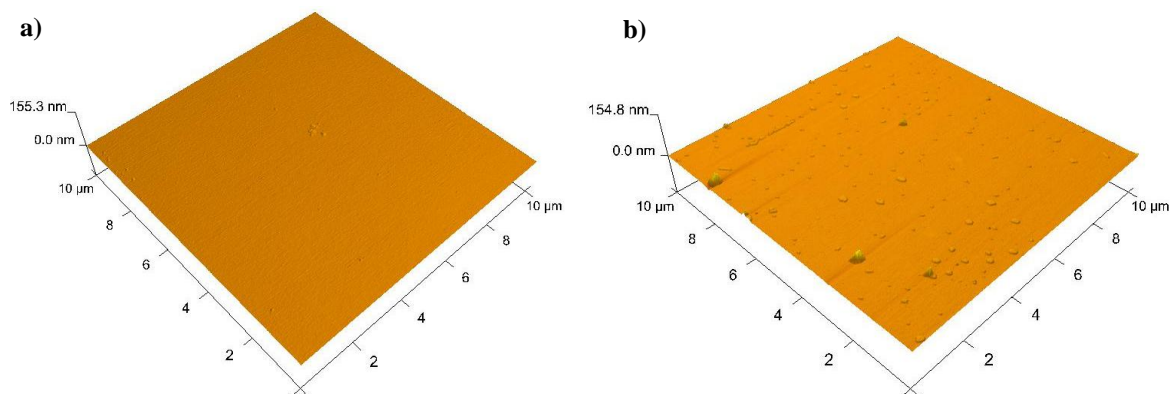


Figura 7. Filme de DLC depositado no silício a) sem campo magnético e b) com campo magnético.

Na amostra do 1º experimento o valor de Ra foi de 0,215 nm, já o filme depositado com o campo magnético apresentou uma Ra de 0,358. As imagens do AFM revelam que o campo magnético pode ter influenciado os valores de rugosidade do filme, embora seja nítida a presença de nanopartículas de sujeira em sua superfície.

3.5 Ensaio *pin-on-disk*

Os ensaio pino sobre disco foi realizado com esfera de alumina de 3 mm de diâmetro, em amostras de aço diferentes de ambos os experimentos a fim de se obter os coeficientes de atrito dos filmes e compará-los com o AISI304 sem revestimento. Para encontrar a condição ideal de ensaio e, assim, aproveitar o número de amostras disponíveis foram testadas, inicialmente, diferentes cargas (0,5 N, 1 N e 2 N) com os filmes do 1º experimento, variando-se também o tamanho do raio de revolução (3 cm, 4 cm e 5 cm). Os demais parâmetros do ensaio, como velocidade (5 cm/s) e frequência de aquisição (5 Hz) foram mantidos constantes. As curvas de coeficiente de atrito são apresentadas pela Figura 8.

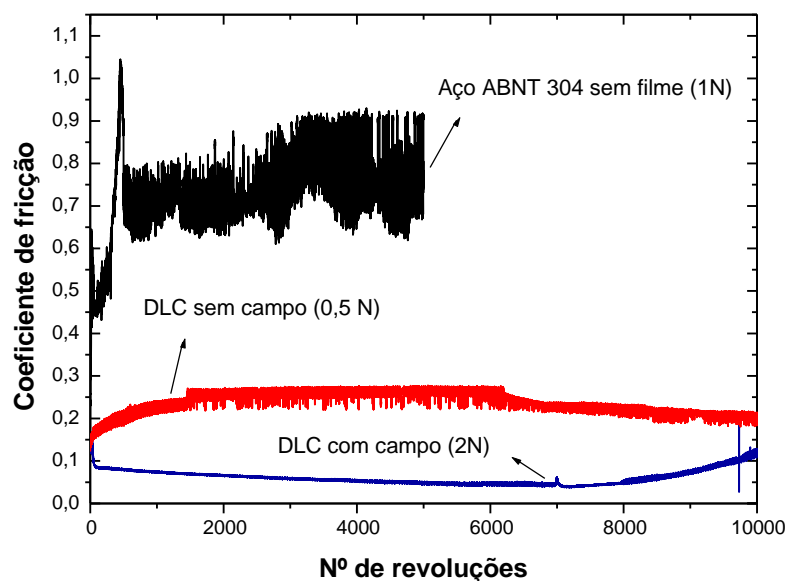


Figura 8. Coeficiente de atrito dos filmes de DLC depositado sobre o aço AISI304.

Os filmes obtidos com o tratamento realizado com campo magnético forneceram valores de coeficiente de fricção médio (cfm) inferiores a 0,06, enquanto que para o tratamento sem efeito do campo magnético, o cfm ficou em torno de 0,23. Mesmo com 10000 voltas, o ensaio sob carga de 2 N não foi suficiente para romper o filme e atingir o substrato, o qual apresenta um cfm em torno de 0,73. Em torno de 8000 voltas, numa das partes do filme do 2º experimento que está sendo medido, ocorre um aumento na curva de atrito, parecendo indicar que o substrato foi atingido pela ponta do pino.

Apesar dos filmes do experimento 3IP&D com campo magnético terem apresentado menor cfm, estes foram mais desgastados durante o ensaio, já que foram submetidos a uma carga maior. No entanto, a delaminação no contorno da trilha também pode ser decorrente de muitos buracos presentes no filme, o que significaria regiões mais propensas ao rompimento e descamação. A imagem da trilha obtida por MEV, na Figura 9, mostra uma região em que o filme foi parcialmente desgastado.

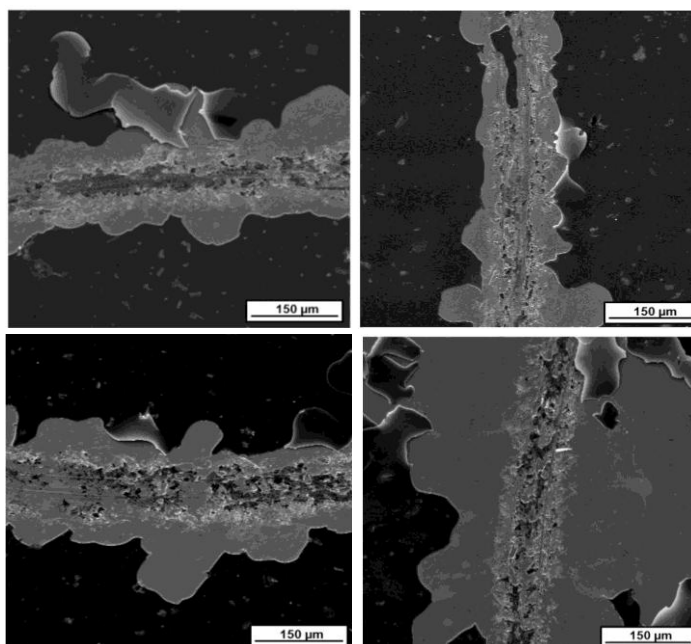


Figura 9. Imagens MEV (aumento de 200x) de filme do 2º experimento em diferentes regiões da trilha de desgaste.

Com os resultados dos ensaios de pino sobre disco, é possível concluir que as amostras do 2º experimento, tratadas com campo magnético, foram as que apresentaram menores coeficientes de atrito quando comparadas às amostras do 1º experimento. Além disso, com os filmes de DLC foi possível reduzir consideravelmente o desgaste nas amostras tratadas com campo magnético, resultando em uma taxa de desgaste de $2,52 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, enquanto que as amostras tratadas sem campo apresentaram taxa de $2,00 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. As amostras foram, portanto, bem menos desgastadas quando comparadas a uma amostra sem filme ($4,30 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$).

3.6 Polarização potenciodinâmica

A resistência à corrosão dos filmes foi avaliada pelas curvas de polarização obtidas em solução 3,5% de NaCl, apresentadas na Figura 10. Foi aplicado um potencial de -0,5 V a +0,5 V, e velocidade de varredura de 1 mV/s.

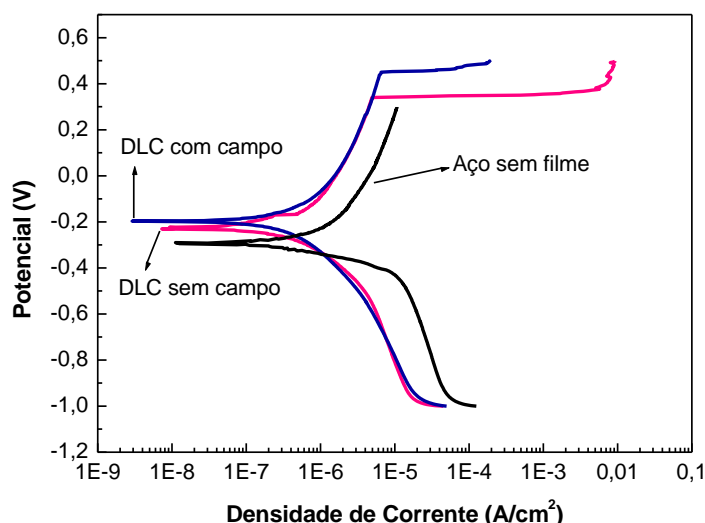


Figura 10. Curvas de polarização potenciodinâmica a partir de filmes de DLC depositados em aço (solução NaCl 3,5%).

Os filmes produzidos por 3IP&D com campo magnético mostraram uma ligeira melhora na resistência à corrosão (-200 mV), indicada por um potencial corrosivo um pouco mais positivo e uma pequena redução na densidade de corrente. O filme depositado sem campo apresenta um potencial um pouco mais positivo (-230 mV), mas a corrente de corrosão está bem próxima a do aço sem revestimento (-290 mV). Apesar dos resultados

do 2º experimento sugerirem uma boa resistência à corrosão, o fato é que esta propriedade foi bastante afetada pela porosidade do filme que desprotegeu o substrato, tornando-o suscetível à corrosão.

4 Conclusão

Filmes de DLC podem ser depositados eficientemente e diretamente no aço inoxidável ABNT 304 através da técnica de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D). É possível obter filmes com menor rugosidade e, ainda com maiores taxas de deposição quando é adicionado o campo magnético no processo 3IP&D, em comparação ao processo 3IP&D convencional, sem campo. As análises feitas por MEV em conjunto com os resultados de polarização potenciodinâmica, revelam que a porosidade no filme, além de outros tipos de defeitos, é crítica para sua resistência à corrosão. Apesar do alto teor de ligações sp^2 que caracteriza filmes mais grafiticos, estes apresentaram bom comportamento para aplicações tribológicas que requerem baixo cfm e boa resistência ao desgaste.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela CAPES através da bolsa de pós-graduação e MCTI. Agradecemos pelos apoios recebidos de Dr. Bruno B. Fernandes e Dr. Elver J. D. M. Pillaca.

Referências

- Anders, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. Wiley, New York, 2000.
- Casiraghi, C., Ferrari, A. C., Robertson, J.. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons**. Physical Review B, Vol. 72, p. 85401, 2005.
- Ensinger, W.. **Correlation between process parameters and film properties of diamond-like carbon films formed by hydrocarbon plasma immersion ion implantation**. Surface & Coating Technology, Vol. 203, p. 2721-2726, 2009.
- Ferrari, A. C., Robertson, J.. **Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond**. Philosophical Transactions of the Royal Society A, Vol. 362, p. 2477-2512, 2004.
- Hoshida, Lilian. **Deposição de filmes de carbono tipo diamante sobre substratos metálicos por meio da técnica de implantação iônica por imersão em plasma**. 2009. 110f. Dissertação de Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- Hou, Q. R., Gao, J., **Influence of a magnetic field on deposition of diamond-like carbon films**. Journal of Applied Physics A, No. 67, p. 417-420, 1998.
- Inagawa, K., Zeniya, T., Hibino, N.. **Characterization of diamond-like carbon films formed by magnetically enhanced plasma chemical vapor deposition**. Surface and Coatings Technology, No. 169-170, p. 344-347, 2003.
- Kostov, K. G., Barroso, J. J., Ueda, M.. **Effect of target bias on magnetic field enhanced plasma immersion ion implantation**. Surface & Coatings Technology, No. 201, p. 8403-8407, 2007.
- Kostov, K. G., Algatti, M. A., Pillaca, E. J. D. M., Kayama, M. E., Mota, R. P., Honda, R. Y.. **Effect of electron magnetic trapping in a plasma immersion ion implantation system**. The European Physical Journal D, No. 54, p. 205-209, 2009.
- Pillaca, E. J. D. M., Ueda, M., Kostov, K. G.. **Investigation of Plasma Immersion Ion Implantation Process in Magnetic Mirror Geometry**. IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 39, No. 11, p. 3049-3055, 2011.
- Silva, William de Melo. **Modificação da superfície do aço para melhorias na aderência de filmes de DLC**. 2011. 123 f. Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.
- Sun, Z., Shi, X., Liu, E.. **High rate deposition of diamond-like carbon films by magnetically enhanced plasma CVD**. Thin Solid Films, No. 355-356, p. 146-150, 1999.