

INTERPRETAÇÃO QUÍMICA DA ADESÃO DE FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO EM LIGAS FERROSAS MEDIANTE INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO: EFEITO DO *ETCHING* SELETIVO DE PLASMA DE HIDROGÊNIO

Leonardo M. Leidens^{1*}, Carla D. Boeira², Ângela E. Crespi³, Carlos A. Figueroa⁴

1. Estudante de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PGMAT) na Universidade de Caxias do Sul (UCS)
2. Estudante de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PGMAT) na Universidade de Caxias do Sul (UCS)
3. Estudante de Doutorado em Física, Université Paris-Sud 11
4. Professor e pesquisador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PGMAT) na Universidade de Caxias do Sul (UCS) / Orientador

Resumo

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado apresentam propriedades que possibilitam seu uso como lubrificante sólido. A aplicação é dificultada pois o material não apresenta adesão direta em ligas ferrosas. Se uma intercamada contendo silício é introduzida, a adesão pode ser assegurada com altas temperaturas de deposição. Para resultados semelhantes em condições mais brandas, sugeriu-se uma limpeza seletiva (*etching*) da superfície da intercamada com plasma de hidrogênio. O efeito desse pré-tratamento na modificação da interface foi investigado variando o tempo de processo previamente à deposição do filme de carbono. Os resultados mostram que o hidrogênio reduz a espessura da intercamada e aumenta sua razão C/Si. Além disso, permite a formação de mais ligações C-C na interface mais externa. Tais efeitos estão ligados ao aumento da adesão no ponto de vista químico. Finalmente, é possível propor um mecanismo para explicar as mudanças causadas pelo processo e sua consequência na adesão.

Palavras-chave: Carbono amorfo; interface; ligações químicas

Apoio financeiro: CNPq, CAPES e FAPERGS.

Introdução

Componentes mecânicos, seja de um carro ou de um equipamento industrial, são suscetíveis a perdas energéticas relacionadas a fenômenos tribológicos (atrito e desgaste)¹⁻². A engenharia de superfícies propõe diferentes propostas para minimizar o problema. Uma delas é a deposição de um revestimento protetor (lubrificante sólido) sobre a superfície onde ocorrerá contato. Esse processo apresenta, se comparado com lubrificantes tradicionais, maior eficiência e produção ambientalmente correta, se utilizar deposição a plasma³.

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado são candidatos a essa aplicação pois apresentam ultrabaixo coeficiente de atrito (atingindo, em condições específicas, a superlubricidade), alta resistência ao desgaste, inércia química e biocompatibilidade⁴. Entretanto, possuem baixa ou nula adesão direta em ligas ferrosas devido a fatores físicos (diferença considerável entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e substrato) e químicos (interação não favorecida entre os elementos da interface onde ocorre a deposição). A adição de uma intercamada pode ser uma alternativa para a solução de ambos os problemas por apresentar resultados promissores (quando depositadas a altas temperaturas em processos *in situ*)⁵⁻⁹.

Como a química da interface é reportada como um fator fundamental para adesão, uma modificação nesta região poderia diminuir a temperatura e facilitar aplicações⁵. Essa mudança deve promover, entretanto, as duas características ligadas à deposição em alta temperatura^{5,7,8}: remoção de oxigênio (prejudicial à adesão) e aumento da razão C/Si (leva ao aumento de ligações C-C na interface). Por ser reativo e seletivo em baixas temperaturas, o *etching* com plasma de hidrogênio pode ser utilizado, já que viria a remover o oxigênio (na forma de OH⁻ ou H₂O, por exemplo) e silício (na forma de silanos leves) devido a sua capacidade redutora⁹⁻¹⁰.

O objetivo geral deste trabalho é, portanto, avaliar o efeito e propor o mecanismo físico-químico de ação de uma limpeza química seletiva (*etching*) com plasma de hidrogênio na interface mais externa de uma intercamada contendo silício visando a adesão efetiva de filmes finos de carbono amorfo sobre ligas ferrosas para aplicações como lubrificante sólido.

Metodologia

A Figura 1 apresenta um fluxograma resumido de todas as etapas do processo de deposição e caracterização da série de amostras estudada. As etapas de tratamentos a plasma (deposição da intercamada contendo silício e do filme de carbono amorfo, além do *etching* de hidrogênio) foram realizadas em equipamento de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) com confinamento eletrostático¹¹ no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

As etapas de deposição seguirão o padrão já utilizado em outros trabalhos e são constantes para todas as bateladas, com exceção da etapa de *etching* de hidrogênio, onde o tempo é variado⁷⁻⁸. Como o objeto principal de estudo é a intercamada (e suas interfaces externa e interna), o filme de carbono foi depositado durante tempo reduzido (1 min) para manter proporções nanométricas e proteger a superfície após a abertura da câmara. Esta

metodologia já se mostrou eficiente em trabalhos onde a análise da interface era o foco principal⁵.

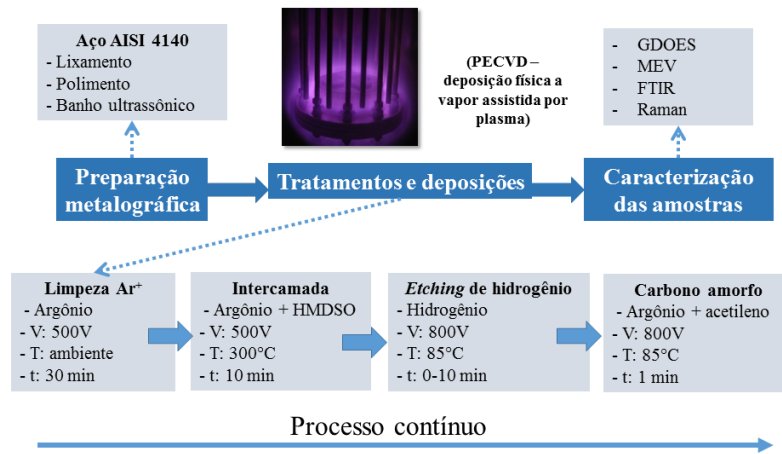


Figura 1- Esquema de deposição e caracterização das amostras avaliadas

Microscopia eletrônica de varredura (MEV - Shimadzu SSX-550) foi utilizada para determinar a espessura da intercâmara de cada amostra no Laboratório de Central de Microscopia Professor Israel Baumvol. A técnica de espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES - HORIBA GD-Profilers 2) foi utilizada para determinar perfis qualitativos de intensidade do elemento químico em função da profundidade de análise no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - PerkinElmer Spectrum 400) no modo refletância total atenuada (ATR) foi utilizada para verificação das ligações químicas presentes na intercâmara no Laboratório de Caracterização de Materiais II. Todos os laboratórios citados fazem parte da estrutura da UCS.

Resultados e Discussão

O processo de *etching* tem como uma das principais consequências a remoção de material da região que sofre o tratamento¹². Esperava-se, assim, uma redução gradativa da espessura da intercâmara com o aumento do tempo de plasma de hidrogênio. Os resultados estão apresentados na Fig. 2(a). Para tempos de *etching* inferiores a 4 minutos, o efeito de redução da intercâmara é o esperado para o sistema. Uma variação muito menor de espessura é observada quando comparadas as amostras de 4, 6 e 10 minutos de *etching*. A seletividade do plasma de hidrogênio pode ser responsável por essa diferença na redução da intercâmara devido a não-homogeneidade já relatada quando a intercâmara é depositada com hexametildissiloxano (HMDSO)⁸. Na bibliografia, o fenômeno de redução da espessura é ligado com a adesão efetiva do material. Diferentemente deste trabalho, entretanto, esta diminuição é geralmente resultado do aumento da temperatura de deposição⁷⁻⁸.

A técnica de GD-OES foi utilizada para estudo da distribuição dos elementos nas três regiões da amostra (filme de carbono, intercâmara e substrato). Para análise em função do tempo de *etching*, a Fig. 2(b) apresenta os perfis de Si e C para quatro amostras. A intercâmara possui duas regiões com distribuição diferente de elementos químicos, como esperado. É possível notar a diminuição da região rica em C, antes do pico de Si e C pois a interação e dessorção de espécies voláteis com C e H é termodinamicamente favorecida¹³.

Em 4 minutos de tratamento, a região prévia aos picos torna-se ainda menor e os picos de C e Si coincidem. Neste ponto, sugere-se que a intercâmara atinge seu grau de maior homogeneidade entre as amostras estudadas. A partir deste tempo, o plasma de hidrogênio viria a interagir com ambos os elementos de maneira direta. Finalmente, para a amostra de 6 minutos (e, também, para a de 10 minutos, não apresentada para evitar repetição), o perfil não-homogêneo volta a se apresentar, mas com um pico de carbono mais acentuado, indicando o aumento da intensidade do carbono na região pela deposição mais eficiente do filme de carbono. Além disso, a região relativa ao Si torna-se mais estreita do que nas amostras anteriores, indicando a remoção deste elemento da região avaliada, o que não é observado com tanta clareza em tempos menores.

Altas temperaturas de deposição são utilizadas para a diminuição de elementos contaminantes, como o oxigênio^{5,7,8}. No caso das intercâmaras estudadas neste trabalho, o oxigênio é residual e constituinte da molécula (HMDSO). A Fig. 2(c) apresenta o perfil do elemento para as diferentes amostras. A comparação pode ser feita a partir da amostra de controle, indicada como 0 min. Como já esperado quando comparado com a bibliografia⁷⁻⁸, o oxigênio se concentra na região rica em Si. Parte deste fenômeno pode ser explicado pela interação forte entre estes dois elementos e uma das ligações já presentes da molécula de HMDSO⁷. Quando excitada à forma de plasma, a molécula apresenta quebras de ligações preferenciais dependendo dos parâmetros escolhidos. Como a ligação Si-O é forte, esta quebra não é favorecida nos parâmetros utilizados. Portanto, a deposição de radicais acontece majoritariamente com a integridade desta ligação. Em tempos anteriores a 4 min, o pico apenas é deslocado para a esquerda devido à diminuição da espessura. Quando o plasma atinge a região rica em Si e O (e, conseqüentemente, em ligações Si-O), em tempos maiores que 4 min, a interação é mais eficiente e a diminuição da intensidade de ambos os elementos é perceptível pelo estreitamento dos picos. Logo, o *etching* de hidrogênio se mostra eficiente na remoção de O, um fator diretamente ligado à adesão por permitir maior geração de ligações C-C na interface mais externa.⁵

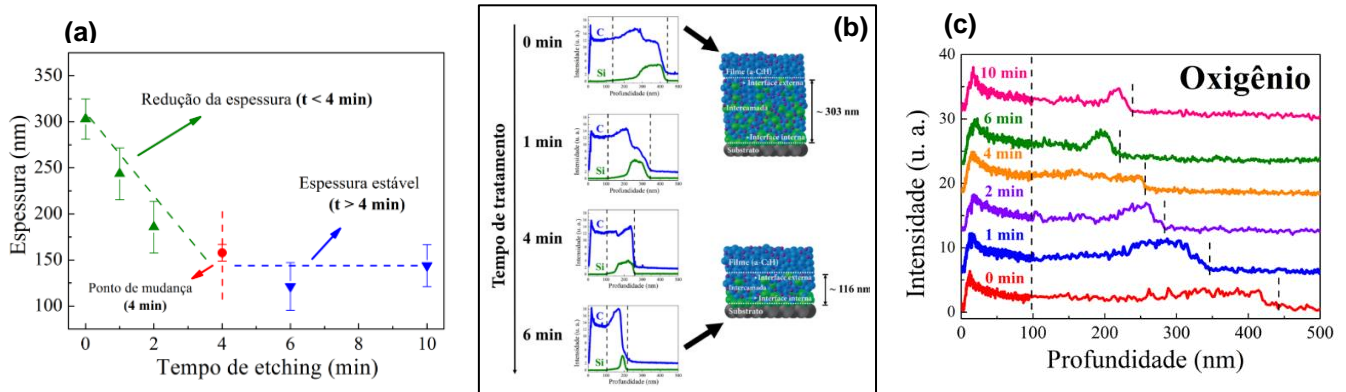


Figura 2 – (a) Espessura das intercamadas obtidas por MEV, (b) perfis químicos obtidos de GD-OES para Si e C e (c) destaque para os perfis de O igualmente obtidos por GD-OES

Com os perfis qualitativos em profundidade já apresentado e obtidos por GDOES, foi possível calcular a área abaixo das curvas, na região da intercamada, para carbono, oxigênio e silício. A bibliografia indica que as áreas são proporcionais às concentrações desses elementos e a composição química de uma série de amostras pode ser comparada a partir de razões entre essas áreas de cada elemento^{7,8,14}. A Fig. 3(a) apresenta as razões C/Si e Si/O para todas as amostras da série. A razão C/Si foi comparada pois, segundo a bibliografia, quanto maior a mesma (ou, de forma análoga, menor a Si/C), melhor é a adesão final do filme a-C:H depositado⁵. Como o intuito do *etching* de hidrogênio é melhorar a adesão dos filmes de carbono amorfo, o aumento dessa razão pode indicar o aumento da eficiência do processo. A análise da razão Si/O visa confirmar a hipótese que Si e O são removidos da interface ao mesmo tempo, ou seja, a razão deveria apresentar-se sem grande variação.

Quando se compara a razão C/Si, é possível perceber uma tendência clara de aumento, indicando que a presença de C pode ser favorecida em tempos maiores de *etching*, aumentando a adesão do filme. Mesmo que C seja removido mais facilmente, o mesmo pode ser mais facilmente reintegrado à estrutura no momento da deposição do filme de a-C:H. Já a razão Si/O reforça a hipótese de que Si e O são removidos ao mesmo tempo da estrutura já que a razão entre estes elementos apresenta pouca variação.

Com o intuito de introduzir novas evidências experimentais por uma técnica independente, ensaios de FTIR foram realizados. Como o filme de carbono amorfo é muito fino e transparente ao infravermelho, as ligações químicas que serão analisadas estão na interface mais externa da intercamada bem como no *bulk* deste material. A banda mais intensa na amostra controle (0 min) está localizada em $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$, como observado na Fig. 3(b). A banda de estiramento assimétrica Si-O-Si varia de 950 a 1250 cm^{-1} devido a três possíveis contribuições diferentes dessa ligação com base no ângulo e na estrutura do filme¹⁵⁻¹⁷.

Primeiramente, as intensidades dos espectros de infravermelho não se alteraram expressivamente em tempos menores ou iguais a 4 min. Isso confirmou que a área onde mais ligações de silício são esperadas (mais interna) não sofre ação efetiva do *etching*; apenas a região mais externa é removida linearmente. No entanto, pequenos desvios de pico podem ser observados para tempos de 0 a 4 min e são amplamente discutidos em trabalho já publicado¹⁸. A principal contribuição (Si-O-Si) começa a diminuir e a deslocar-se para a direita à medida que o tempo se torna superior a 4 min, confirmando o *etching* de Si e O quando o *bulk*, ou região mais interior, foi finalmente atingido. É importante notar que, uma vez que o Si/O é quase constante e a banda identificada como Si-O-Si diminuiu, Si e O parecem ser removidos ao mesmo tempo da estrutura.

Para confirmar, preliminarmente, a eficiência do novo processo, amostras com filmes de carbono amorfo depositados durante 1h e intercamada depositada a 150°C são apresentadas na Fig. 3(c). Na amostra sem tratamento com hidrogênio, a delaminação é espontânea e a coloração da intercamada é visível. Entretanto, quando o plasma de hidrogênio é adicionado no processo, a adesão se torna mais eficiente e sem falhas aparentes, mesmo com metade da temperatura limite reportada pela literatura (300°C)^{5,7,8}.

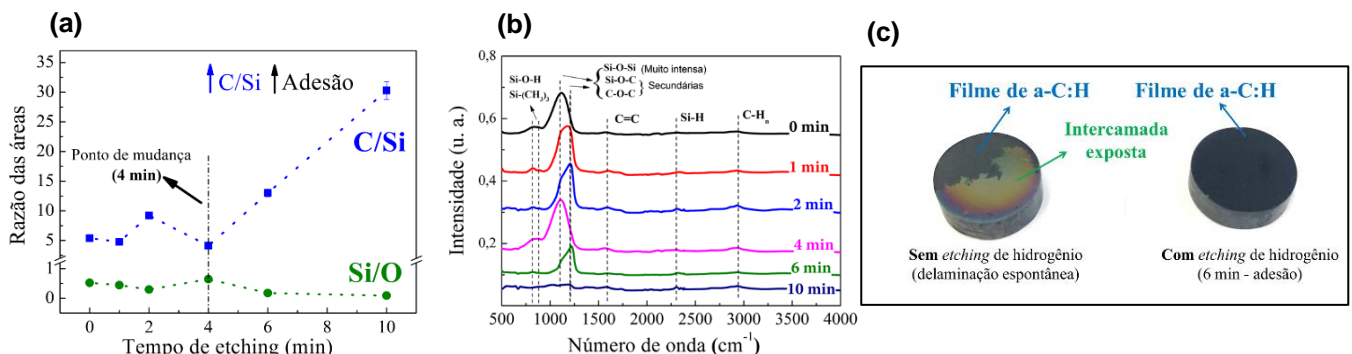


Figura 3 – (a) Razões entre elementos químicos com base nas áreas abaixo da curva para os elementos analisados por GDOES, (b) resultados de FTIR para todas as amostras da série e (c) teste real com amostras depositadas em baixa temperatura

Reunindo todos os resultados apresentados neste trabalho, é possível elaborar e propor um mecanismo para explicar os efeitos do *etching* com plasma de hidrogênio. O hidrogênio do plasma e seus radicais, na primeira etapa, são adsorvidos na superfície e nas primeiras camadas de átomos e as reações químicas começam. Além disso, ocorre o bombardeamento de diferentes compostos do plasma, cedendo energia ao sistema. Este processo é contínuo em todo o tempo de tratamento.

Relatou-se que a interface externa da intercâmara é composta principalmente por átomos de carbono. Portanto, na segunda etapa, há uma alta taxa de dessorção de compostos contendo carbono. Como já apresentado, a espessura da camada intermediária mostra um decréscimo linear (maior reatividade de carbono do que o silício); as intensidades dos elementos por GDOES não mudam expressivamente e os resultados de FTIR não apresentam diferentes ligações ou intensidades nas bandas de Si. É possível observar este comportamento em amostras de 1 a 4 minutos de pré-tratamento.

Na etapa número três, após extensa dessorção de espécies contendo carbono, o plasma de hidrogênio atinge o núcleo da intercâmara, onde a concentração de silício começa a ser comparável ao carbono. Então, a dessorção de carbono e silício é observada, homogeneizando parcialmente a camada intermediária, em quatro minutos, e reduzindo as intensidades de Si e O drasticamente em tempos maiores, como os resultados de FTIR e GDOES confirmaram.

Finalmente, na quarta etapa, a camada intermediária é exposta a um plasma de hidrocarboneto (neste conjunto de amostras, acetileno) para a deposição do filme de a-C:H, promovendo a deposição de C e H. Vacâncias geradas pelos átomos de silício ausentes nas regiões mais internas região da intercâmara são substituídos por esses novos átomos de carbono.

Conclusões

Os resultados apresentados, comparados e discutidos permitem concluir que o pré-tratamento com plasma de hidrogênio na interface externa da intercâmara contendo silício influencia positivamente os resultados de adesão de filmes finos de carbono amorfo em testes efetivos com temperaturas mais baixas (150°C).

O estudo da espessura da intercâmara por MEV indicou um comportamento inicialmente inesperado em que, após a redução linear até 4 min, ocorre uma estabilização da mesma em tempos maiores. A base deste comportamento está na diferença de concentração de carbono e silício ao longo do material, que torna variável a interação do filme com o hidrogênio.

Já nos ensaios de GD-OES, a seletividade do *etching* de hidrogênio baseada na interação diferente do plasma com os elementos constituintes da intercâmara pode ser confirmada e explicar o comportamento observado por MEV. A estrutura apresenta, portanto, uma região externa rica em carbono e uma mais interna, rica em silício. Até 4 min de tratamento, a região rica em silício não é atingida e a interação entre carbono e hidrogênio é muito mais favorecida, permitindo altas taxas de remoção de material. A partir deste tempo, silício e carbono passam a interagir e a remoção é mais lenta já que a reação com silício não é espontânea. Os ensaios de FTIR corroboram as hipóteses levantadas pelos testes de GDOES, além de permitir a observação da diminuição da intensidade de ligações com oxigênio, indicando a retirada destes elementos ao mesmo tempo.

Em síntese, o *etching* de hidrogênio cumpriu o objetivo proposto por exercer forte influência em dois fatores importantes amplamente aceitos como determinantes para a adesão: remoção de oxigênio, contaminante e residual da molécula, prejudicial para a formação de ligações químicas, além do aumento da razão C/Si (critério de adesão por aumentar a as ligações C-C na interface mais externa), considerando que o silício é removido juntamente com o oxigênio. Esse efeito duplo só foi possível devido ao poder redutor do hidrogênio e a seletividade das reações baseada nas condições termodinâmicas dos compostos formados. Ambas as características já são tratadas como conhecimento de base nos estudos tradicionais, mas, como visto neste trabalho, ainda podem render novas aplicações, resolvendo problemas científicos e industriais.

Referências bibliográficas

- ¹K. Holmberg, A. Erdemir, *Friction* 5, 3 (2017).
- ²J.I. Chowdhury, Y. Hu, I. Haltas, N. Balta-Ozkan, G. Matthew, and L. Varga, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94, 1153 (2018).
- ³D. Berman, A. Erdemir, and A. V. Sumant, *ACS Nano* 12, 2122 (2018).
- ⁴J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R Reports* 37, 129 (2002).
- ⁵F. Cemin, L.T. Bim, L.M. Leidens, M. Morales, I.J.R. Baumvol, F. Alvarez, and C.A. Figueroa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15909 (2015).
- ⁶M. Nöthe, U. Breuer, F. Koch, H. Penkalla, W. Rehbach, and H. Bolt, *Appl. Surf. Sci.* 179, 122 (2001).
- ⁷E.R. Petry, C.D. Boeira, F. Cemin, L.M. Leidens, L.T. Bim, D.G. Larrude, M.E.H. Maia Da Costa, and C.A. Figueroa, *Surf. Eng.* 0844, 1 (2016).
- ⁸C.D. Boeira, L.M. Leidens, F. Cemin, E.R. Petry, M.E.H. Maia da Costa, S.S. Camargo, A.F. Michels, and C.A. Figueroa, *Thin Solid Films* 645, 351 (2018).
- ⁹S. Veprek, C. Wang, and M.G.J. Veprek-Heijman, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 26, 313 (2008).
- ¹⁰S. Veprek and F.-A. Sarott, *Plasma Chem. Plasma Process.* 2, 233 (1982).
- ¹¹S. Corujeira Gallo, Â.E. Crespi, F. Cemin, C.A. Figueroa, and I.J.R. Baumvol, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 39, 3028 (2011).
- ¹²N. Matsubara, *Dry Etching Technology for Devices of Compound Semiconductor* (2015).
- ¹³W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition* (CRC Press, 2016).
- ¹⁴R. Payling and T. Nelis, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* (The Royal Society of Chemistry, 2003).
- ¹⁵A. Grill and D.A. Neumayer, *J. Appl. Phys.* 94, 6697 (2003).
- ¹⁶S.M. Gates, D.A. Neumayer, M.H. Sherwood, A. Grill, X. Wang, and M. Sankarapandian, *J. Appl. Phys.* 101, (2007).
- ¹⁷S. Gallis, V. Nikas, E. Eisenbraun, M. Huang, and A.E. Kaloyeros, *J. Mater. Res.* 24, 2561 (2009).
- ¹⁸L.M. Leidens, Â.E. Crespi, C.D. Boeira, F.G. Echeverrigaray, and C.A. Figueroa, *Appl. Surf. Sci.* 455, 1179 (2018).