



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/03.08.20.47-TDI

**ESTUDO DA ADERÊNCIA E DO COEFICIENTE DE  
ATRITO DE FILMES DE DLC EM Ti-6Al-4V COM  
DEPOSIÇÃO DE INTERFACE DE SILÍCIO PARA  
APLICAÇÃO ESPACIAL**

Dubrazkha Carolina Lugo González

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 07 de março de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NFRGN5>>

INPE  
São José dos Campos  
2017

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

## **COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):**

### **Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

### **Membros:**

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/03.08.20.47-TDI

**ESTUDO DA ADERÊNCIA E DO COEFICIENTE DE  
ATRITO DE FILMES DE DLC EM Ti-6Al-4V COM  
DEPOSIÇÃO DE INTERFACE DE SILÍCIO PARA  
APLICAÇÃO ESPACIAL**

Dubrazkha Carolina Lugo González

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 07 de março de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NFRGN5>>

INPE  
São José dos Campos  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Lugo González, Dubrazkha Carolina.

G589e      Estudo da aderência e do coeficiente de atrito de filmes de DLC em Ti-6Al-4V com deposição de interface de silício para aplicação espacial / Dubrazkha Carolina Lugo González. – São José dos Campos : INPE, 2017.

xxii + 126 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/03.08.20.47-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. Diamond-like carbon. 2. Aderência. 3. Coeficiente de atrito. 4. Lubrificante sólido. 5. PECVD. I.Título.

CDU 620.1:539.23

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): *Dubrazkha Carolina Lugo Gonzalez*  
"ESTUDO DA ADERÊNCIA E DO COEFICIENTE DE ATRITO DE FILMES DE DLC EM Ti-6Al-4V COM DEPOSIÇÃO DE INTERFACE DE SILÍCIO PARA APLICAÇÃO ESPACIAL"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Mestre** em

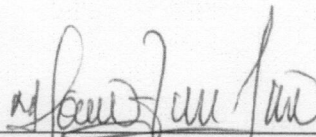
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi



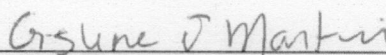
*Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP*

Dr. Marco Ramirez



*Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP*

Dra. Gislene Martins



*Convidado(a) / ITA/CTA / São José dos Campos - SP*

*Este trabalho foi aprovado por:*

*maioria simples*

*unanimidade*



Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes". (Marthin Luther King)





## AGRADECIMENTOS

Primeramente a Dios que me acompaña y me da la sabiduría en todo momento.

A mi madre Lhiduzkha González y a mis abuelos queridos, Libia Herrera e Rubén González, por todo ese amor incalculable, gracias por la confianza y por creer en mí siempre.

A mis tíos Gricel, Yraida, Miguel, Dario e Briseida y a mis hermanos Numa e Anibal que siempre tienen palabras de amor y de tranquilidad, sin la ayuda de ustedes simplemente no sería posible cada paso que doy.

A mi esposo, amigo y confidente por todo el amor, el apoyo y la paciencia en el desarrollo y culminación de esta nueva etapa.

Al profesor Dr. Vladimir Jesús Trava Airoldi por todo el apoyo, las discusiones y el conocimiento transferido en la orientación de este trabajo.

A Marco, Amanda, Patricia y Marinés que me ayudaron siempre que necesité. Estoy muy agradecida por haber encontrado personas como ustedes en mi camino. Sin ustedes simplemente no sería posible la culminación de este trabajo.

A mis compañeros del grupo DIMARE Romário, André, Lays, Socrates, Cintia, Elver, Djoille, Ariel, Bruna, Leticia, Danilo, gracias por la ayuda y las discusiones del día a día.

Al Prof. Evaldo José Corat, por la ayuda con la utilización de los equipos de caracterización y por las discusiones en el desarrollo de este trabajo.

A Carlos, Maria Lúcia, Cleber e Newton por la colaboración en la realización de experimentos y análisis esenciales para la culminación de este trabajo de investigación.

Al INPE y todos sus profesionales que de alguna manera contribuyeron en este trabajo.

Às CAPES e FAPESP que deram o apoio financeiro para o desenvolvimento deste mestrado.



## RESUMO

O estudo de filmes de Diamond-like Carbon (DLC) é de grande interesse devido às excelentes propriedades mecânicas e tribológicas que possibilitam a utilização dos filmes de DLC como revestimentos protetores em diferentes aplicações industriais, biomédicas e espaciais. No entanto, a grande desvantagem destes filmes é a baixa aderência quando são depositados sobre alguns substratos metálicos devido ao estresse compressivo gerado no processo de deposição e às diferenças do coeficiente de dilatação térmica entre o filme e o substrato utilizado. Esta linha de pesquisa tinha como objetivo principal obter filmes de DLC com elevada aderência sobre o substrato de liga de titânio Ti-6Al-4V, assim como filmes com baixo coeficiente de atrito para aplicações espaciais. Os filmes de DLC foram depositados sobre o substrato com a utilização da técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) - DC pulsada modificada com a incorporação de um cátodo adicional que permite deposição de filmes com pressões em torno de  $10^{-3}$  Torr. Para o estudo da aderência foram realizadas variações na tensão e largura de pulso da fonte de polarização para a deposição de diferentes interfaces de silício amorfo. Logo, foi estabelecida a condição de aderência aceitável entre filmes de DLC e o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V. Também foram realizadas variações da tensão de deposição dos filmes de DLC com o objetivo de variar o conteúdo de hidrogênio. Foi avaliada a aderência dos filmes com a utilização do padrão VDI 3198 e com testes de riscamento. Para avaliar a composição química dos filmes foram utilizadas técnicas nucleares de feixe iônico. O coeficiente de atrito dos filmes foi avaliado no modo recíproco em pressão atmosférica e de alto vácuo. Os resultados mostraram que entre todas as metodologias de deposição de interface de silício, a que apresentou maior aderência foi a camada depositada com tensão de polarização de - 0,95 kV com a utilização de uma fonte de 20 kHz e largura de pulso de 20  $\mu$ s. Foi possível obter filmes de DLC com teor de hidrogênio de até 40 % e com baixo coeficiente de atrito em alto vácuo e condições de pressão atmosférica. Também foram obtidos filmes com elevada dureza e com baixo coeficiente de atrito nas duas atmosferas testadas. Os resultados mostraram a grande potencialidade dos filmes de DLC para aplicação espacial devido a sua elevada aderência, elevada qualidade estrutural e baixo coeficiente de atrito

**Palavras Chave: Diamond-like Carbon. Aderência. Coeficiente de Atrito. Lubrificante Sólido. PECVD. Liga de Titânio. Aplicação Espacial.**



# **STUDY OF THE ADHERENCE AND THE FRICTION COEFFICIENT OF DLC FILMS ON Ti-6Al-4V WITH DEPOSITION OF SILICON INTERFACE FOR SPACE APPLICATIONS**

## **ABSTRACT**

The study of Diamond-like Carbon (DLC) films is of great interest due to their excellent mechanical and tribological properties that allow the use of DLC films as protective coatings in different applications such as industrial, biomedical, and spatial. However, the great disadvantage of these films is their low adhesion when they are grown on metallic substrates due to the high compressive stress that arises during film deposition process and the differences of the thermal expansion coefficient between the film and the substrate. This research aimed mainly to obtain DLC films with high adhesion on a Ti-6Al-4V titanium alloy substrate and with low friction coefficient for space applications. The DLC films were deposited on the substrate using the PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) - DC pulsed technique modified with an incorporation of an additional cathode that enables films deposition at very low pressures around  $10^{-3}$  Torr. For the adhesion study, amorphous silicon interfaces were deposited with different voltages and with different pulse widths of the polarization source. Then, it was established the acceptable adhesion condition between DLC films and the Ti-6Al-4V titanium alloy substrate. Furthermore, a variation of the deposition voltage of the DLC films was carried out in order to vary the hydrogen content of the films. The adhesion of the films was evaluated using the standard VDI 3198 and the critical load obtained by scratch tests. Nuclear techniques of ionic beam were used to evaluate the chemical composition of the films. The friction coefficient of the films was evaluated in reciprocating mode in ambient and high vacuum atmospheres. The results showed that among all the silicon interface deposition methodologies the one that presented the highest adhesion was the layer deposited with bias voltage of - 0.95 kV and a power supply at 20 kHz with a pulse width of 20  $\mu$ s. It was possible to obtain DLC films with a hydrogen content up to 40 % and with low friction coefficient under high vacuum and atmospheric pressure conditions. Results showed that DLC films can act as solid lubricants for spatial applications due to their high adhesion, high structural quality, and low friction coefficient in vacuum and environmental conditions..

**Keywords: Diamond-like carbon (DLC). Adhesion. Friction Coefficient. Solid Lubricants. PECVD. Titanium alloy. Spatial Application.**



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Hibridizações $sp^3, sp^2, sp^1$ .....	12
Figura 3.2	Diagrama de fase ternário do carbono amorfo em função das concentrações de hibridizações $sp^2, sp^3$ e do conteúdo de hidrogênio. ....	13
Figura 3.3	Esquema das estruturas presentes nos filmes de carbono amorfo hidrogenado.....	15
Figura 3.4	Esquema dos processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de DLC.....	20
Figura 3.5	Diagrama esquemático da densificação por subimplantação.....	22
Figura 3.6	Diagrama esquemático das bases do processo de subimplantação.....	22
Figura 3.7	Taxa de crescimento de a-C:H por PECVD em função do potencial de ionização do gás precursor.....	28
Figura 3.8	Densidade dos filmes de a-C:H com precursores diferentes em função da energia por íon de carbono.....	29
Figura 4.1	Desenho esquemático de funcionamento do tribômetro. ....	45
Figura 4.2	Esquema do ensaio de riscamento: (a) representação esquemática do teste e (b) da trilha obtida em ensaio com carga constante, (c) da trilha obtida em ensaio com carga progressiva.....	46
Figura 4.3	Princípio de indentação VDI 3198. ....	47
Figura 5.1	Imagem do sistema de deposição PECVD-DC pulsada com cátodo adicional e do plasma através da janela.....	51
Figura 5.2	Diagrama esquemático do sistema de deposição com as bombas de vácuo e o catodo adicional.....	52
Figura 5.3	Fontes utilizadas no sistema PECVD- DC pulsada com cátodo adicional....	53
Figura 5.4	Forma de onda dos pulsos de saída das fontes.....	53
Figura 5.5	Esquema do sistema de cátodo adicional da técnica PECVD.....	55
Figura 5.6	Esquema da camada de silício sobre o substrato de liga de titânio Ti-6Al-4V.....	57
Figura 5.7	Esquema da composição das camadas no substrato. ....	57
Figura 5.8	Esquema final da composição dos filme sobre o substrato.....	58
Figura 6.1	Representação gráfica do alcance médio dos íons de Si na liga de titânio Ti-6Al-4V, em relação à posição longitudinal, lateral e radial. ....	65
Figura 6.2	Eficiência de sputtering variando a energia de incidência dos íons de Si. ...	66
Figura 6.3	Perfil de rugosidade da liga de titânio Ti-6Al-4V após o polimento.....	67

Figura 6.4 Taxa de deposição em função da tensão de deposição das camadas de silício amorfo. ....	68
Figura 6.5 Espectro de espalhamento Raman para filmes de silício com variação na largura de pulso da fonte em função da tensão de deposição a) 5 $\mu$ s b) 20 $\mu$ s.....	69
Figura 6.6 Dureza das camadas de silício amorfo em função da tensão de deposição para as camadas depositadas com largura de pulso de 5 $\mu$ s e 20 $\mu$ s.....	70
Figura 6.7 Indentações correspondentes as camadas de silício nas tensões de polarização de a) -0,95 kV, b) -2kV, c) -4 KV e d) -6 kV.....	71
Figura 6.8 Imagens de MEV-FEG obtidas nas superfície do filme ao redor da indentação para camadas depositadas em tensões de deposição a) -2 kV, b) -4 kV.....	72
Figura 6.9 Indentações correspondentes as tensões de polarização a)-8 kV, b) -10 kV e c) -12 kV.....	73
Figura 6.10 Indentações correspondentes a filmes de silício depositados com diferentes tensões de (a) -0,95 kV, (b) -2 kV, (c) -4 kV com 20 $\mu$ s de largura de pulso.	74
Figura 6.11 Carga crítica em função da tensão de deposição da camada intermediária de silício amorfa depositada com largura de pulso da fonte de 5 $\mu$ s e de 20 $\mu$ s.....	75
Figura 6.12 Perfil de rugosidade dos filmes de DLC crescidos sobre camadas de silício depositadas com largura de pulso de 5 $\mu$ s e tensões de (a) -0,95 kV, (b) -2 kV, (c) -4 kV, e (d) -6 kV. ....	77
Figura 6.13 Perfil de rugosidade dos filmes de DLC crescidos sobre camadas silício depositadas com largura de pulso de 20 $\mu$ s em tensões de (a)-0,95 kV e (b) -2kV.....	78
Figura 6.14 Dureza dos filmes de DLC depositados sobre camadas de silício crescidas em diferentes tensões. ....	79
Figura 6.15 Espectro de espalhamento Raman para filmes de DLC.....	80
Figura 6.16 Indentações Rockwell C realizadas nos filmes de DLC com intercamadas de silício depositadas com 5 $\mu$ s de largura de pulso e tensões de deposição diferentes: a) - 0,95 kV, b) - 2 kV, c) - 4 kV, e d) - 6 kV.....	82
Figura 6.17 Indentações Rockwell C de filmes de DLC com intercamadas de silício depositadas com 20 $\mu$ s de largura de pulso e tensões de deposição diferentes (a) - 0,95 kV, (b) - 2 kV e (c) - 4 kV.....	83



Figura 6.18 Teste de riscamento no filme de DLC com intercamada de silício crescida em -0,95kV. ....	84
Figura 6.19 Carga crítica em função da tensão de deposição da camada intermediária de silício amorfo depositada com largura de pulso da fonte de 20 $\mu$ s, sobre filmes de DLC. ....	85
Figura 6.20 Imagem MEV do risco no teste do filme de DLC para a condição de intercamada de silício de -0,95 kV e largura de pulso de 20 $\mu$ s. ....	86
Figura 6.21 Perfil de rugosidade dos filmes de DLC com diferentes tensões de deposição a) -200V, b) -300V, c) -400V e d) -500V. ....	87
Figura 6.22 Taxa de deposição em função da tensão de deposição do filme de DLC. .	89
Figura 6.23 Espectro de espalhamento Raman dos filmes a-C:H2 e a-C:H3. ....	90
Figura 6.24 Espectro de espalhamento Raman dos filmes a-C:H4 e a-C:H5. ....	91
Figura 6.25 Espectro de espalhamento Raman do filme a-C:H2, com o procedimento de subtração da linha de base e com a deconvolução das bandas G e D. ....	91
Figura 6.26 Razão ID/IG (a), posição da banda G (b) e largura a meia altura (c) obtidos da deconvolução do espectro de espalhamento Raman dos filmes de DLC em função da tensão de deposição. ....	93
Figura 6.27 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H2. .	94
Figura 6.28 Esquema do processo de deposição do filme a-C:H2 com parâmetros de tensão e tempo. ....	95
Figura 6.29 Esquema do processo de deposição para filmes a-C:H2. ....	95
Figura 6.30 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H3. .	96
Figura 6.31 Esquema do processo de deposição com pequenas variações de tensão durante o crescimento do filme a-C:H3. ....	97
Figura 6.32 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H4. .	98
Figura 6.33 Esquema do processo de deposição com pequenas variações de tensão durante o crescimento do filme a-C:H4. ....	98
Figura 6.34 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H5. .	99

Figura 6.35 Esquema do processo de deposição do filme a-C:H2 com parâmetros de tensão e tempo como função da espessura, cada subdivisão representa 50 nm de espessura. ....	100
Figura 6.36 Esquema do processo de deposição com pequenas variações de tensão durante o crescimento do filme a-C:H5. ....	100
Figura 6.37 Teor de hidrogênio dos filmes de DLC em função da tensão de deposição.	101
Figura 6.38 Teor de hidrogênio dos filmes de DLC em função da tensão de deposição para a técnica ERDA e a técnica de subtração do background do espectro Raman. ....	102
Figura 6.39 Dureza dos filmes de DLC em função da tensão de deposição. ....	103
Figura 6.40 Imagem MEV da impressão da indentação para diferentes tensões de deposição de a) - 200 V b) - 300 V, c) - 400 V, d) - 500 V. ....	105
Figura 6.41 Coeficiente de atrito em função do teor de hidrogênio dos filmes de DLC em condições de pressão atmosférica. ....	106
Figura 6.42 Coeficiente de atrito em função do teor de hidrogênio dos filmes de DLC em atmosfera de vácuo. ....	107
Figura 6.43 Coeficiente de atrito do substrato da liga de titânio antes e depois do recobrimento com o filme de DLC em diferentes atmosferas testados com contraparte de zircônia. ....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição química das ligas Ti-6Al-4V. ....	9
Tabela 5.1 Parâmetros de deposição das camadas de silício.....	56
Tabela 5.2 Parâmetros de deposição do gradiente e do filme de DLC .....	59
Tabela 5.3 Parâmetros de deposição da intercamada com largura de pulso de 5 $\mu$ s e variação na tensão. ....	59
Tabela 5.4 Parâmetros de deposição da intercamada com largura de pulso de 20 $\mu$ s e variação na tensão. ....	59
Tabela 5.5 Parâmetros de deposição da intercamada e do gradiente de concentração.	61
Tabela 5.6 Parâmetros de deposição dos filmes de DLC.....	61
Tabela 6.1 Rugosidade aritmética dos filmes de DLC com interface de silício depositada em diferentes tensões com largura de pulso de 5 $\mu$ s. ....	78
Tabela 6.2 Rugosidade aritmética dos filmes de DLC com interface de silício depositada em diferentes tensões com largura de pulso de 5 $\mu$ s. ....	78
Tabela 6.3 Parâmetros obtidos a partir da deconvolução do espectro Raman. ....	80
Tabela 6.4 Rugosidade dos filmes de DLC. ....	87
Tabela 6.5 Parâmetros obtidos através da deconvolução do espectro de espectroscopia Raman de acordo com a variação da tensão de deposição.....	92



## Sumário

	<u>Pag.</u>
1	INTRODUÇÃO ..... 1
2	OBJETIVO GERAL..... 5
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ..... 7
3.1.	Titânio e suas ligas..... 7
3.1.1.	Liga de titânio Ti-6Al-4V ..... 8
3.2.	Tribologia..... 9
3.3.	O carbono e os filmes de DLC..... 11
3.4.	Estrutura atômica dos filmes de carbono amorfo hidrogenado ..... 14
3.5.	Propriedades e aplicações dos filmes de DLC ..... 15
3.6.	Métodos de deposição dos filmes de DLC ..... 16
3.6.1.	Deposição física de vapor (PVD- Physical Vapor Deposition):..... 16
3.6.1.1.	Pulverização catódica ( <i>sputtering</i> )..... 17
3.6.1.2.	Feixe de íons ( <i>Ion Beam Deposition</i> (IBAD):..... 17
3.6.1.3.	Arco catódico filtrado (Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCA))..... 17
3.6.1.4.	Deposição por laser pulsado ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> , PLD): ..... 18
3.6.2.	Deposição química em fase vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD) ..... 18
3.6.2.1.	Ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR-CVD)..... 18
3.6.2.2.	Deposição química na fase vapor assistida por plasma (Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD)..... 19
3.7.	Mecanismos de deposição dos filmes de DLC ..... 20
3.7.1.	Mecanismo de subimplantação iônica..... 20
3.7.2.	Mecanismo de camada absorvida..... 22
3.8.	Aderência ..... 24
3.9.	Morfologia e rugosidade do filme de DLC..... 26
3.10.	Dureza ..... 26
3.11.	Descarga DC pulsada ..... 26
3.12.	Taxa de deposição dos filmes de DLC ..... 27
3.13.	Lubrificante sólido..... 30
3.14.	Influência do conteúdo de hidrogênio nas propriedades tribológicas dos filmes de DLC ..... 33
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ..... 39

4.1.	Análise de materiais por Feixe Iônico.....	39
4.1.1.	Análise por RBS .....	39
4.1.2.	Análise por EBS .....	40
4.1.3.	Análise por PIXE .....	40
4.1.4.	Análise por detecção de íons de recuo elástico (ERDA) .....	41
4.2.	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	41
4.3.	Perfilometria óptica.....	43
4.4.	Nanoindentação .....	43
4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura e com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	44
4.6.	Ensaio Tribológico .....	44
4.7.	Testes de aderência .....	45
4.7.1.	Testes de riscamento .....	45
4.7.2.	Teste de indentação Rockwell C .....	47
4.8.	Simulações TRIM .....	48
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.1.	Simulação TRIM .....	49
5.2.	Preparação do substrato .....	49
5.2.1.	Limpeza química .....	50
5.2.2.	Limpeza com plasma de argônio.....	50
5.3.	Características do reator de deposição .....	50
5.4.	Técnica de deposição.....	54
5.5.	Procedimento de deposição .....	55
5.5.1.	Interface de silício.....	55
5.5.2.	Gradiente de concentração .....	57
5.5.3.	Deposição dos Filmes de DLC .....	57
5.5.3.1.	Deposição de filmes de DLC a partir de diferentes intercamadas de silício.....	58
5.5.3.2.	Deposição de filmes de DLC com variação no conteúdo de hidrogênio.....	59
5.6.	Caracterização dos filmes .....	61
5.6.1.	Morfologia da superfície .....	61
5.6.2.	Caracterização estrutural.....	62
5.6.3.	Caracterização química.....	62
5.6.4.	Taxa de deposição dos filmes .....	63
5.6.5.	Caracterização tribológica .....	63

5.6.6.	Caracterização mecânica .....	63
5.6.6.1.	Testes de aderência .....	64
5.6.7.	Nanoindentação .....	64
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	65
6.1.	Simulações SRIM .....	65
6.2.	Resultados experimentais .....	66
6.2.1.	Características do substrato .....	67
6.2.2.	Interface de silício.....	67
6.2.3.	Filmes de DLC a partir de diferentes intercamadas de silício.....	76
6.2.3.1.	Caracterização morfológica e estrutural do filme de DLC .....	77
6.2.3.2.	Aderência dos filmes de DLC .....	81
6.2.4.	Filmes de DLC com variação do conteúdo de hidrogênio .....	86
6.2.4.1.	Morfologia dos filmes de DLC.....	86
6.2.4.2.	Taxa de deposição dos filmes de DLC .....	88
6.2.4.3.	Espectroscopia Raman de filmes de DLC altamente hidrogenados.....	89
6.2.4.4.	Composição química dos filmes .....	93
6.2.4.5.	Conteúdo de hidrogênio dos filmes de DLC .....	101
6.2.4.6.	Dureza dos filmes de DLC.....	103
6.2.4.7.	Aderência dos filmes de DLC .....	104
6.2.4.8.	Coeficiente de atrito em condições ambientais. ....	106
6.2.4.9.	Coeficiente de atrito em vácuo .....	107
7	CONCLUSÕES .....	111
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	113
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	115
	ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....	125





## 1 INTRODUÇÃO

Os filmes de DLC (Diamond-like carbon) vêm sendo muito estudados devido às suas excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, tais como baixo coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste, elevada dureza, elevado módulo de elasticidade, baixa reatividade química e alta biocompatibilidade (1)(2). A combinação dessas propriedades gera um grande interesse nos filmes de DLC para diversas aplicações, tais como em indústrias espaciais, aeronáuticas, mecânicas e em biomateriais. Neste último, o DLC é empregado como revestimento em próteses, visando incrementar o tempo de vida útil a partir do aumento da resistência ao desgaste, além de apresentar características de um material bioinerte (3). Outra importante aplicação dos filmes de DLC é que apresentam alta potencialidade para serem utilizados como lubrificante sólido na área espacial, devido ao baixo coeficiente de atrito e à alta resistência ao desgaste (4). Contudo, os filmes de DLC apresentam como desvantagem baixa aderência quando são depositados em diferentes substratos. Como consequência disso, pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar a aderência dos filmes de DLC, utilizando diferentes técnicas de deposição e de preparação de superfície (5). Neste trabalho é apresentado um estudo da formação de interfaces de silício amorfo depositadas entre o filme de DLC e o substrato, variando-se os parâmetros da fonte de polarização, para garantir elevada aderência ao substrato de liga de titânio Ti-6Al-4V.

Os filmes foram depositados pela técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) DC pulsada modificada com cátodo adicional, proporcionando melhoras nas condições de deposição quanto à uniformidade do filme, permitindo a obtenção de filmes com elevada dureza e altamente aderentes em pressões baixas.

Devido à experiência da equipe em modificações de superfície, a deposição de filmes de silício amorfo mostrou-se como opção viável a ser utilizada como interface entre os substratos metálicos e o filme de DLC pela formação de ligações entre o carbono e o silício, as quais são responsáveis pela boa aderência dos filmes de DLC, segundo estudos previamente realizados (6). Os parâmetros de deposição da intercamada de silício foram variados e validados com a deposição de filmes em pressões baixas e no

regimem de quase não colisões, mantendo uma distribuição de energia dos íons estreita (1). Posteriormente, foi feita a deposição do gradiente de concentração com o objetivo de promover a formação de ligações carbono-silício e finalmente são crescidos os filmes de DLC com variações na tensão de deposição, utilizando-se uma nova fonte desenvolvida e testada nesta pesquisa, com frequência de 50 kHz, para obter filmes com maior hidrogenação, aderentes e com baixo coeficiente de atrito. Para isto, os filmes foram caracterizados tribologicamente, tanto em alto vácuo quanto nas condições de pressão atmosférica, pois o filme para aplicação espacial deve apresentar bom desempenho como lubrificante sólido em todas as etapas, desde a montagem e teste do satélite até seu lançamento e utilização (4).

A presente dissertação está dividida em sete capítulos e encontra-se estruturada da seguinte forma:

No Capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os filmes de DLC, mecanismos de deposição, técnicas de deposição, suas propriedades e aplicações. Além disso, contém um breve resumo dos estudos na linha de pesquisa de filmes empregados na área espacial, assim como a influência de parâmetros de deposição na estrutura dos filmes de DLC.

No Capítulo 4 são descritas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo da composição química, morfologia, estrutura atômica, taxa de deposição e as propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes de DLC.

No Capítulo 5 são descritos os materiais e métodos utilizados para a deposição dos filmes de DLC, com a utilização da técnica PECVD DC pulsada, ressaltando-se a adição de um cátodo para a deposição dos filmes em baixa pressão. Esse capítulo trata também, dos parâmetros de deposição das camadas intermediárias de silício, assim como da deposição com gradiente de concentração entre o substrato e o filme de DLC.

No Capítulo 6 são apresentados os resultados e discussões resultantes deste trabalho. São mostradas as caracterizações das camadas intermediárias de silício crescidas sobre a liga de titânio Ti-6Al-4V em diferentes tensões de deposição, as caracterizações dos filmes de DLC depositados sobre as camadas de silício com

parâmetros de deposição de aderência aceitável, e a caracterização química, morfológica, estrutural e tribológica dos filmes de DLC crescidos em diferentes tensões de deposição.

No Capítulo 7, são apresentadas as principais conclusões.

No Capítulo 8 são apresentadas as sugestões de trabalhos futuros. A produção científica decorrente deste trabalho é mostrada no Apêndice A.



## 2 OBJETIVO GERAL

Obter filmes de DLC aderentes e com baixo coeficiente de atrito, com o uso da técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional, em substratos da liga de Ti-6Al-4V, para serem utilizados como lubrificante sólido em aplicações espaciais

Objetivos específicos:

- Determinar os parâmetros ótimos para aderência aceitável da camada de silício amorfo no substrato de liga de titânio.
- Obter filmes de DLC com diferentes conteúdos de hidrogênio.
- Estudar a composição química dos filmes visando a análise dos elementos presentes nas camadas.
- Caracterizar a estrutura e morfologia das intercamadas de silício e dos filmes de DLC.
- Determinar o coeficiente de atrito dos filmes de DLC em pressão atmosférica (20°C e 40% RH) e de alto vácuo.
- Estudar os parâmetros ótimos para aplicação espacial



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Titânio e suas ligas

O titânio é um metal de transição e na natureza suas principais fontes são os minerais rutilo e ilmenita. O rutilo é composto basicamente por dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e a ilmenita por óxido de ferro e titânio ( $\text{FeTiO}_3$ ) (7).

O titânio apresenta uma densidade de  $4,519 \text{ g/cm}^3$ , tem uma temperatura de fusão de  $1668 \text{ }^\circ\text{C}$  e módulo de elasticidade acima de  $127 \text{ GPa}$ , além disso o titânio permite a formação de ligas com outros elementos. É um elemento alotrópico com uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) estável a temperatura ambiente, conhecida como fase alfa ( $\alpha$ ), e uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase beta ( $\beta$ ), que é estável em temperaturas acima de  $882^\circ\text{C}$ . A temperatura de transformação de fase pode ser aumentada ou diminuída pela adição de elementos de liga, assim como através do processamento termomecânico, que permite a obtenção de uma ampla variedade de ligas com diferentes propriedades mecânicas, além de inúmeros produtos para diversas aplicações. Baseado nas transformações de fases presentes, as ligas de titânio podem ser classificadas como ligas  $\alpha$ , ligas  $\beta$ , e ligas  $\alpha + \beta$  (7).

- Ligas alfa:

Contêm elementos estabilizadores da fase  $\alpha$ , como o oxigênio e o alumínio, os quais aumentam a temperatura de transformação da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . Estas ligas têm resistência à fluência superior às ligas tipo beta, e são portanto, adequadas para aplicações em elevadas temperaturas (7). A ausência da transição dúctil-frágil destas ligas faz com que elas sejam usadas para aplicações criogênicas. As ligas do tipo alfa possuem elevada resistência mecânica e soldabilidade, mas apresentam baixa forjabilidade (8).

- Ligas  $\beta$ :

Contem elementos estabilizadores da fase  $\beta$  como o magnésio, cromo, ferro, molibdênio, vanádio, nióbio. Estes elementos de liga tendem a diminuir a temperatura de transformação da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . Estas ligas tem excelente forjabilidade e

possuem uma ampla faixa de temperaturas de forja, porém são muito frágeis em temperaturas criogênicas e não são adequadas para aplicação em altas temperaturas, por possuírem baixa resistência à fluência. As ligas do tipo  $\beta$  tem excelente dureza e podem ser tratadas termicamente. Um tratamento muito utilizado é o envelhecimento o qual resulta na formação de partículas  $\alpha$  finamente distribuídas na fase  $\beta$  retida (7).

- Ligas  $\alpha + \beta$ :

São ligas que contêm uma quantidade suficiente de estabilizadores  $\alpha$  e  $\beta$  para expandir o campo  $\alpha + \beta$  a temperatura ambiente. Podem conter entre 10 e 50 % de fase beta a temperatura ambiente. A liga mais conhecida é a liga de titânio Ti-6Al-4V. Estas ligas apresentam boa conformabilidade e usinabilidade. As propriedades das ligas  $\alpha + \beta$  podem ser controladas através de tratamentos térmicos, o qual é usado para ajustar as quantidades e tipos de fases  $\beta$  presentes (8) .

O titânio tem elevada resistência à corrosão, pois apresenta alta reatividade com o oxigênio e permite a formação de uma camada passiva. Esta característica, assim como a sua compatibilidade biológica com ossos e tecidos, faz com que seja muito utilizado como implantes médicos (7). Além disso, apresenta uma boa relação resistência/peso devido a sua densidade relativamente baixa e sua elevada resistência mecânica. As principais áreas de aplicação do titânio e suas ligas têm sido determinadas por estas características. O processo de obtenção do titânio é de alto custo, o que gera um alto custo dos produtos (8).

### **3.1.1. Liga de titânio Ti-6Al-4V**

É uma liga  $\alpha + \beta$ , que contém 6% de alumínio estabilizante da fase  $\alpha$  e 4% de vanádio, estabilizante da fase  $\beta$ . Estas ligas em temperatura ambiente apresentam uma microestrutura de equilíbrio que consiste principalmente da fase alfa (HCP) com fase  $\beta$  retida (CCC). Estas ligas são muito utilizadas devido às suas propriedades de elevada resistência mecânica, excelente relação resistência/peso e resistência à corrosão, o que permite sua aplicação na indústria aeroespacial, automotiva e na indústria química para turbinas de gás (7). Também têm inúmeras aplicações na indústria médica para próteses ortopédicas, devido a sua excelente biocompatibilidade, quando encontra-se em contato direto com tecido ou osso (7). Podem ainda ser utilizadas para aplicações



onde é necessária elevada resistência mecânica em temperaturas de serviços moderadas (exemplo: temperaturas de fuselagem de aeronaves de alta velocidade) (9). Também são utilizadas na área espacial para fins tribológicos, neste caso torna-se necessária a deposição de filmes para melhorar suas propriedades por possuírem baixa resistência ao desgaste (10). Na Tabela 3.1 é apresentada a composição química da liga de titânio Ti-6Al-4V.

Tabela 3.1 Composição química das ligas Ti-6Al-4V.

Elemento	Ti	Al	V	Fe	O	N	C	H
(%)	Balanço	5,50-6,75	3,50-4,50	0,40	0,20	0,05	0,10	0,015

Fonte: Adaptado de ASM Handbook (7).

### 3.2. Tribologia

A tribologia é a ciência responsável pelo estudo da interação entre superfícies, em movimento relativo. Nela são estudados o desgaste, o atrito e a influência do lubrificante entre as superfícies em contato. Assim, reúne os conhecimentos adquiridos na física, química, mecânica e em ciência dos materiais para explicar e prever a causa e o efeito de transformações que ocorrem nos materiais devido ao contato em sistemas mecânicos (11).

Os sistemas tribológicos consistem em peças de montagem que estão em contato e podem ser deslocadas uma em relação à outra. Alguns exemplos destes tribosistemas são, rolamentos em bombas, engrenagens, motores, bem como todos os tipos de dobradiças e elementos de conexão que são resumidos na tecnologia espacial sob o termo de mecanismos. As características destes sistemas são regidas pela utilização de lubrificantes e pelas condições ambientais, para o caso de aplicação espacial, especialmente em alto vácuo. As variáveis de entrada de um tribosistema são a carga e a velocidade, enquanto o atrito e o desgaste são as variáveis de saída (10).

O atrito é a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies. Genericamente, a magnitude da força de atrito é descrita em termos de um coeficiente de atrito, que é a razão entre a força de atrito e a força normal que pressiona os corpos entre si (12). O atrito é uma propriedade do sistema e depende das condições nas quais o sistema é testado, tais com força normal aplicada, velocidade, movimento

(recíproco) e o ambiente (condições atmosféricas ou de alto vácuo) no qual é realizado o teste (13).

Além do atrito, o desgaste é o segundo parâmetro importante para a descrição de um sistema tribológico. O desgaste é a degradação da superfície de um sólido que geralmente envolve perda progressiva de material, a partir do movimento relativo desta superfície com uma ou mais substâncias em contato. O desgaste depende da interação das asperezas (11).

O desgaste pode ocorrer através de diversos modos e mecanismos. Os modos de desgaste são conhecidos como adesivo, abrasivo, fadiga e corrosivo. Os mecanismos de desgaste são descritos pela consideração de mudanças complexas na superfície durante o movimento. Em geral, o desgaste ocorre através de mais de um modo, portanto a compreensão de cada mecanismo de desgaste em cada modo se torna importante. Os mecanismos de desgaste são deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão, dependendo do tipo de interação e do movimento das interfaces. Os processos de desgaste também podem ser classificados quanto ao elemento interfacial, podendo ser de desgaste de 2-corpos ou estar sob ação de partículas sólidas pressionadas entre duas superfícies, por exemplo, poeira em lubrificantes, caracterizando um desgaste de 3-corpos (11).

Os sistemas tribológicos na tecnologia espacial são muito importantes nas pesquisas em engenharia atual, devido a certas particularidades quando são comparados aos tribosistemas terrestres, como por exemplo, a operação em alto vácuo, a influência de grandes gradientes de temperatura e de radiação, e as cargas geradas pela vibração durante o lançamento (10).

Quando veículos espaciais giram, ou passam através de um eclipse, diferenças de temperatura de até 100 K podem facilmente ocorrer. Isto deve ser considerado não só no projeto dos mecanismos e rolamentos (10), mas também para a seleção de um lubrificante adequado, pois os lubrificantes líquidos são altamente influenciados por grandes gradientes de temperatura. Os lubrificantes a base de óleo endurecem sob baixas temperaturas, enquanto altas temperaturas aceleram o processo de evaporação, o que pode levar a uma secagem do lubrificante, já o lubrificante sólido apresenta vantagens pela estabilidade térmica e o seu baixo peso (14)

Existem diferentes mecanismos que podem estar presentes nas peças a serem utilizadas como rolamentos na área espacial que dependem da sua aplicação. Os mecanismos simples, de movimento lento e que são utilizados poucas vezes ou só uma vez, são equipados com rolamentos deslizantes. Já os rolamentos rotacionais são utilizados para unidades que estão em permanente movimento. Conseqüentemente, as dobradiças utilizadas para o desdobramento de painéis solares estão equipadas com rolamentos deslizantes, enquanto que, por exemplo, os mecanismos de acionamento dos painéis solares utilizam rolamentos, assim como nos giroscópios para estabilização de altitude (10).

Alguns materiais que já são utilizados para peças de montagem sobre tensão tribológica, que foram testados e qualificados para estas aplicações são, aços endurecidos, tais como AISI 52100 (100Cr6) ou AISI 440C (102CrMo17). Os aços se destacam nesta utilização pela resistência, ductilidade, dureza e pela facilidade do seu processamento, enquanto que sua desvantagem é o seu peso relativamente elevado. As ligas de alumínio e titânio são mais leves mas, devido à sua baixa dureza, são utilizadas para fins tribológicos apenas se houver recobrimento da superfície contra o desgaste, principalmente para o caso da liga de titânio, que apresenta uma grande variação no coeficiente de atrito sob condições de vácuo e apresenta soldagem a frio. Geralmente as peças de montagem de liga de titânio para aplicações tribológicas são lubrificadas ou revestidas. Com o objetivo de minimizar o desgaste dos metais macios, uma camada protetora como carbeto de titânio, nitreto de titânio, carbeto de tungstênio ou DLC podem ser utilizados (10).

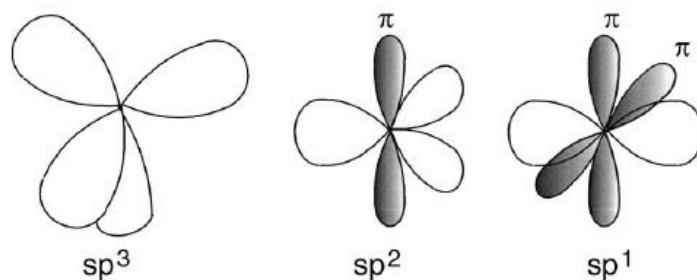
### **3.3. O carbono e os filmes de DLC**

O carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas, como grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono, folhas de grafeno, e também em fases amorfas, com organização de curto alcance, como no carbono vítreo e no DLC, esta ampla variedade de estruturas, tanto cristalinas como amorfas, são devido ao fato do átomo de carbono se apresentar em três hibridizações:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  (1). Na Figura 3.1 é mostrada uma representação das três formas de hibridização do carbono. As ligações químicas ocorrem de duas formas: ligações  $\sigma$ : interação forte e frontal de dois orbitais híbridos, e que apresentam alto grau de localização e coordenação. Ligações

$\pi$ : interação fraca paralela de orbitais não híbridos p, originadas a partir de funções de onda  $p_x$ ,  $p_y$  ou ainda  $p_z$ , não apresentam coordenação e localização (1).

- Hibridização  $sp^3$ : ocorre por exemplo em cristais de diamante onde as posições mais prováveis dos orbitais eletrônicos são localizadas no vértice de um tetraedro com um átomo de carbono no centro. Esse tipo de hibridização ocorre quando as quatro ligações covalentes são do tipo sigma ( $\sigma$ ) e as ligações com os quatro vizinhos formam ângulos de  $109^\circ 28''$  (15).
- Hibridização  $sp^2$ : Ocorre por exemplo no grafite onde a geometria molecular é um plano triangular formando um ângulo entre os eixos dos orbitais de  $120^\circ$ . Das quatro ligações de tipo covalente, três são do tipo ( $\sigma$ ) e a outra ligação do tipo pi ( $\pi$ ) encontram-se entre dois orbitais adjacente (15).
- Hibridização  $sp$ : Ocorre por exemplo em compostos carbono-carbono de geometria linear, das quatro ligações de tipo covalente, duas ligações são de tipo sigma( $\sigma$ ) e duas de tipo pi ( $\pi$ ) (15).

Figura 3.1 Hibridizações  $sp^3, sp^2, sp^1$ .

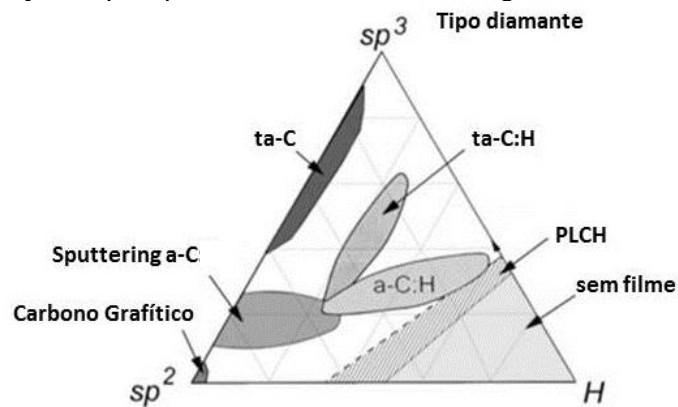


Fonte: Adaptado de Robertson (1).

O DLC é o nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo que contêm até aproximadamente 50% de hidrogênio (a-C:H), e outros contendo menos do que 1% de Hidrogênio (a-C). O DLC contém uma fração significativa de ligações de carbono do tipo  $sp^3$ . Em geral, os filmes de carbono amorfo (a-C) e de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), têm uma mistura de hibridizações do tipo  $sp^2$ ,  $sp^3$  e até mesmo  $sp^1$  (1).

Pela primeira vez foi estabelecida uma classificação em função das hibridizações  $sp^3$  correspondente ao diamante, hibridizações  $sp^2$  para o grafite, e hidrocarbonetos com a utilização do diagrama de fase ternário mostrado na Figura 3.2 (16).

Figura 3.2 Diagrama de fase ternário do carbono amorfo em função das concentrações de hibridizações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e do conteúdo de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Robertson (1).

A depender do conteúdo de hibridizações  $sp^3$  e do hidrogênio, os filmes de DLC podem ser classificados em carbono amorfo hidrogenado e carbono amorfo livre de hidrogênio (17)(18):

1. ta-C (Carbono amorfo tetraédrico), que não contém H e tem um teor de ligações  $sp^3$  maior do que 60%, sendo o DLC com o máximo conteúdo de ligações  $sp^3$ (1). Este filme pode ser obtido por meio de técnicas que envolvam íons energéticos, como arco catódico filtrado em vácuo (FCVA – Filtered Cathodic Vacuum Arc), por detector de massa selecionada num feixe de íons (MSIBD – Mass-Separated Ion Beam Deposition) e deposição por laser pulsado (PLD – Pulsed Laser Deposition ). Também o termo a-C é referido a filmes que não contem hidrogênio só que neste caso eles contem a maior quantidade de hibridizações  $sp^2$ (19) .
2. a-C:H (Carbono amorfo hidrogenado) que está dividido em quatro tipos (20):
  - a. Filmes de a-C:H com a elevado teor de hidrogênio, entre 40 e 60%, e teor de  $sp^3$  de até 70%. No entanto, a maioria das ligações  $sp^3$  possui terminação de ligações com hidrogênio (21). É um material macio e de baixa densidade. Estes filmes normalmente são depositados por PECVD em baixa voltagem. Estes filmes são chamados PLCH (*polymer-like a-C:H*) (16).

- b. Filmes a-C:H com teor de hidrogênio intermediário entre 20-40% ainda que estes filmes apresentem menor porcentagem total de ligações  $sp^3$ , eles possuem mais ligações C-C  $sp^3$  do que o tipo PLCH. Conseqüentemente, possuem melhores propriedades mecânicas. Estes filmes são chamados DLCH (*diamond-like a-C:H*). São geralmente depositados com a técnica PECVD, por Ressonância Ciclotrônica do Elétron (ECR), ou sputtering reativo em voltagem moderada. (21)
- c. Filmes ta-C:H (carbono amorfo tetraédrico hydrogenado), são uma classe de DLCH, cujo conteúdo  $sp^3$ , pode ser incrementado até 70%, mantendo um teor de Hidrogênio fixo (25-35%). Este filme possui um teor de ligações  $sp^3$  muito maior do que no PLCH, e apresenta uma maior densidade e módulo de Young. Estes filmes são depositados por fontes de plasma de alta densidade, tais como Ressonância de Onda Elétron Ciclotrônica (ECWR), e Fonte de Feixe de Plasma (PBS). (20)
- d. Filmes a-C:H com baixo conteúdo de hidrogênio, inferior a 20%, possui alto teor de ligações  $sp^2$ , Estes filmes são chamados de GLCH (*grafite-like a-C:H*). são usualmente depositados utilizando a técnica PECVD em alta tensão ou magnetron sputtering.(21)

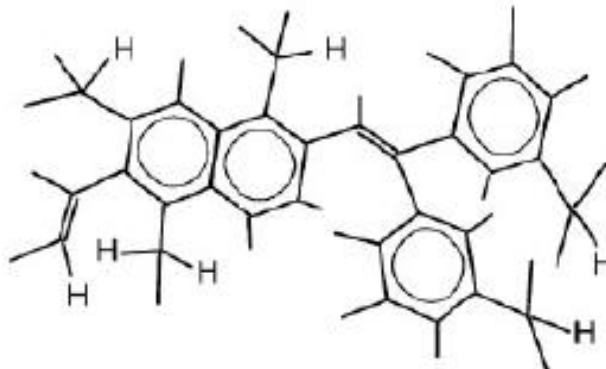
#### **3.4. Estrutura atômica dos filmes de carbono amorfo hydrogenado**

Baseado nas propriedades das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , foi proposto um modelo de estrutura molecular do filme do a-C:H, conhecido como modelo de aglomerados, no qual a estrutura do filme é descrita como pequenos aglomerados de carbono com hibridização  $sp^2$ , anéis gráfiticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por carbonos com hibridização  $sp^3$ . O arranjo estrutural também pode ser visto como um composto bifásico, onde os aglomerados de carbono  $sp^2$  estão imersos em uma matriz de carbono com hibridização  $sp^3$ , formando ligações entre aglomerados de carbono  $sp^2$ .(22)

Dentro da estrutura amorfa dos filmes de a-C:H, composta essencialmente por carbonos hibridizados nas formas  $sp^3$  e  $sp^2$ , as hibridizações  $sp^2$  podem formar anéis gráfiticos/aromáticos e/ou cadeias olefínicas, enquanto os  $sp^3$  formam tetraedros e

ligações terminais  $-CH_n$  ( $n=1-3$ ). Portanto, nos filmes de DLC existe uma grande variedade de tipos estruturais que podem se arranjar geometricamente de diversas formas: anéis, cadeias e tetraedros. Na Figura 3.3 é mostrado um esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes nos filmes de carbono amorfo hidrogenado.(1)(22)

Figura 3.3 Esquema das estruturas presentes nos filmes de carbono amorfo hidrogenado.



Fonte: Adaptada de Robertson (1).

A quantidade de carbono com hibridização  $sp^3$  é, em geral, a responsável pela dureza destes filmes. De fato, com o aumento de hibridizações  $sp^3$  em relação às hibridizações  $sp^2$ , é possível obter filmes mais duros. Para conseguir maior número de formação de hibridizações  $sp^3$  é necessário variar a energia de bombardeamento dos íons. A energia que maximiza a formação de carbono com hibridização  $sp^3$  é tipicamente de 100 eV, sendo que para energias menores são obtidos filmes do tipo poliméricos devido a dificuldade de criar matriz de carbono  $sp^3$ . (22)

### 3.5. Propriedades e aplicações dos filmes de DLC

Os filmes de DLC vêm sendo muito estudados nas últimas décadas pela combinação das suas propriedades físicas e químicas, além da possibilidade de obtenção de filmes com propriedades variadas através da seleção de parâmetros de deposição ou adição de elementos metálicos como silício, oxigênio, boro ou flúor (17)(18). Entre suas propriedades encontram-se elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, estabilidade química, transparência óptica, elevada resistividade elétrica, propriedades de emissão de campo e baixa constante dielétrica (1)(23).

O DLC pode ainda ser utilizado como capa protetora contra o desgaste em discos magnéticos de armazenamento (17), revestimentos tribológicos para peças de rolamentos metálicos, engrenagens e selos (17)(24). O DLC apresenta também boa biocompatibilidade, permitindo a utilização em ambientes biomédicos (25). Os filmes de DLC são utilizados como recobrimentos de metais, polímeros, e biocomponentes para melhorar a compatibilidade com os tecidos corporais. Devido a sua capacidade de não reagir facilmente e por apresentar impermeabilidade na presença de líquidos, os filmes de DLC podem proteger os implantes contra a corrosão atuando como barreiras de difusão (17). O DLC depositado sobre substratos de aço inoxidável e ligas de titânio também pode ser utilizado para componentes artificiais de válvulas de coração e em implantes articulares (17)(25)(26). Outra aplicação de grande importância é como lubrificante sólido em ambientes onde a lubrificação líquida é inviável ou indesejada, como no ambiente espacial, em indústrias alimentícias e ambientes limpos, assim como em condições de contato com elevado carregamento mecânico (14)(27)(28).

### **3.6. Métodos de deposição dos filmes de DLC**

As estruturas e propriedades dos filmes de DLC dependem principalmente dos processos de deposição. É por isso que diferentes técnicas têm sido desenvolvidas com o objetivo de produzir filmes com variações no conteúdo de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , assim como variação no conteúdo de hidrogênio. As técnicas utilizadas apresentam uma dependência com a energia dos íons de carbono incidentes e com a presença ou não de um gás precursor. (29)

As técnicas utilizadas para a deposição de filmes de DLC são as seguintes:

#### **3.6.1. Deposição física de vapor (PVD- Physical Vapor Deposition):**

Existem diferentes variantes dos processos PVD, e todos envolvem a obtenção do filme de DLC a partir da condensação de um vapor em uma câmara com alto vácuo (tipicamente  $10^{-6}$  Pa) sobre a superfície do substrato. Os processos PVD apresentam como limitação a deposição de filmes em superfícies tridimensionais. Os processos PVD incluem evaporação, pulverização catódica e recobrimento iônico.



### **3.6.1.1. Pulverização catódica (*sputtering*)**

Esta técnica permite elevado controle das condições por meio do controle da tensão e da pressão do gás. Nesta técnica um gás inerte (tipicamente o argônio) é ionizado pelos elétrons liberados do cátodo (para filmes de DLC cátodos de grafite são os mais usados). É possível utilizar a descarga por corrente direta (*Direct Current DC*) ou rádio frequência (RF) do eletrodo de grafite. Os íons de argônio são acelerados para o cátodo onde ocorre o sputtering do material catódico. A baixa taxa de sputtering do grafite faz com que sejam incorporadas modificações nesta técnica. Uma dessas modificações é a utilização de um magnetron desbalanceado. O bombardeamento iônico do substrato e do alvo promovem a formação de ligações  $sp^3$  nos filmes, promovendo filmes mais densos e com maiores taxas de deposição. A técnica de magnetron sputtering é a mais utilizada na indústria porque é versátil e pode ser empregada para diferentes aplicações e com diferentes materiais. No entanto esta técnica é de alto custo. (1)

### **3.6.1.2. Feixe de íons (*Ion Beam Deposition* (IBAD):**

Foi a técnica com a qual os primeiros filmes de DLC foram depositados. Os átomos de carbono são produzidos a partir do sputtering do alvo de grafite com um feixe de íons de argônio. Esta técnica proporciona uma deposição controlada das espécies e da energia, e possibilita a dopagem de outras espécies iônicas. A vantagem desta técnica é a possibilidade da obtenção de filmes de alta qualidade em baixas temperaturas. Contudo, é uma técnica de alto custo e possui baixa taxa de deposição devido à baixa mobilidade dos átomos durante o processo de deposição. Os processos que utilizam feixe de íons, geralmente promovem o aquecimento do substrato pelo bombardeamento dos íons. (30)

### **3.6.1.3. Arco catódico filtrado (*Filtered Cathodic Vacuum Arc* (FCA))**

É uma técnica complexa para a deposição de filmes de DLC, mas é possível a obtenção de filmes com excelentes propriedades mecânicas. Nesta técnica um arco é iniciado em alto vácuo pelo contato de um cátodo de grafite com um pequeno eletrodo precursor do carbono, produzindo um plasma altamente ionizado e altamente energético (31). A fonte de alimentação necessária para manter a descarga é de baixa

tensão e elevada alimentação da corrente. A FCA utiliza um filtro magnético para eliminar partículas iônicas indesejadas, as quais são produto da evaporação do substrato. Esta técnica pode ser utilizada para depositar filmes sobre substratos isolantes. As vantagens desta técnica é que têm alta taxa de deposição e baixo custo. (32)

#### **3.6.1.4. Deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition, PLD*):**

Consiste em vaporizar materiais com a utilização de um laser pulsado, gerando pulsos curtos e de alta energia direcionados ao alvo de grafite, que podem ser usados para vaporizar materiais como num plasma intenso (33). O plasma condensa-se sobre o substrato. Esta técnica não permite deposição em proporções industriais. As propriedades dos filmes dependem das características do laser assim como do comprimento de onda. É um método versátil em escala laboratorial, o que permite sua utilização para depositar filmes em diferentes materiais.(1)(33)

#### **3.6.2. Deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*)**

São processos termoquímicos que ocorrem a elevadas temperaturas, onde geralmente a temperatura do substrato deve ser mantida ao redor de 800-1000°C. Neste processo ocorre uma reação química na superfície do substrato onde os produtos químicos se descompõem e depois se recombina para a formação do filme. A elevada temperatura do substrato limita a utilização desta técnica. Os processos CVD produzem filmes com alta dureza e boa aderência ao substrato. As variações dos processos CVD incluem Ressonância Ciclotrônica de elétrons e deposição química na fase vapor assistida por plasma.

##### **3.6.2.1. Ressonância ciclotrônica de elétrons (*ECR-CVD*)**

Consiste em íons de hidrocarbonetos produzidos por decomposição de um gás precursor na presença de um plasma em ressonância ciclotrônica de elétrons. Esta técnica tem alta taxa de deposição, baixa temperatura de deposição e alto custo dos equipamentos utilizados. Os filmes depositados por esta técnica são a-C:H de alta qualidade (29).

### **3.6.2.2. Deposição química na fase vapor assistida por plasma (Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD)**

A técnica PECVD vai ser dividida em PECVD convencional e PECVD DC pulsada que apresenta modificações da técnica convencional.

- PECVD convencional: O reator consiste de dois eletrodos de áreas diferentes. A fonte é normalmente acoplada no eletrodo menor, sobre o qual o substrato é colocado, e o outro eletrodo é aterrado. O plasma é produzido entre os dois eletrodos (34). A elevada mobilidade dos elétrons em relação à mobilidade dos íons no plasma promove a formação de uma bainha perto do eletrodo com um excesso de íons(1). Isto gera um espaço carregado positivamente, e o plasma desenvolve uma voltagem positiva em relação aos eletrodos. A técnica é utilizada com gases precursores diferentes e permite depositar filmes de DLC em peças de tamanhos e formas diferentes, além de ter um baixo custo de produção. Não é possível ter controle independente da corrente e da energia iônica, visto que as duas variam com a tensão da fonte. Esta técnica pode ser utilizada com descarga RF ou DC.(34)(35)
- PECVD DC pulsada modificada: O reator consiste em dos eletrodos como no caso convencional, no entanto é incorporado um cátodo adicional no sistema, o qual é apresentado como uma tela em forma de gaiola, com características específicas e controladas em relação a distância entre as amostra e o cátodo. A utilização desta técnica permite depositar filmes em peças de três dimensões, com baixo custo e com parâmetros de deposição controlados. Também, é possível depositar filmes com pressões muito baixas num regime de quase não colisões e de não colisões entre os átomos e as moléculas. Além disso os filmes são de elevada aderência e alta qualidade estrutural. Esta técnica foi desenvolvida e está sendo estudada pela equipe onde este trabalho foi desenvolvido.(36)(37)(38)

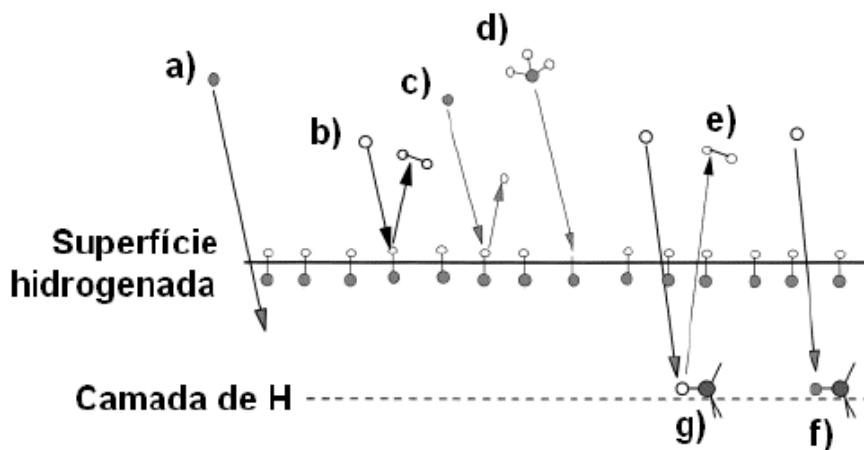
Estudos no grupo DIMARE do INPE das técnicas de deposição utilizando feixe de íons (IBEAD), a técnica PECVD com descarga RF (Radio Frequência) com descarga DC (Direct Current), levaram à conclusão de que a técnica de crescimento de filmes

PECVD com descarga DC apresenta o melhor custo/benefício pois promove altas taxas de deposição, além de maior facilidade de escalonamento (39)(29).

### 3.7. Mecanismos de deposição dos filmes de DLC

Um modelo com a descrição do mecanismo de deposição dos filmes de a-C:H utilizando a técnica de DC pulsado PECVD modificado com cátodo adicional é explicado com a presença de dois processos fundamentais: o processo físico de subimplantação iônica e o processo químico envolvendo espécies neutras e dehidrogenação. Na Figura 3.4 são apresentados os principais processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes (1).

Figura 3.4 Esquema dos processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de DLC.



a) subimplantação iônica; b) superfície de ligações perdida a partir de H; c) íons formados a partir de superfícies com ligações pendentes; d) crescimento por adição de radicais com ligações pendentes; e) subsuperfície H (abstração por íons e átomos de H); f) H repassivados de ligações pendentes; g) abstração de H das ligações C-H, criando uma superfície de ligações pendentes.

Fonte: Adaptada de Robertson (1).

#### 3.7.1. Mecanismo de subimplantação iônica

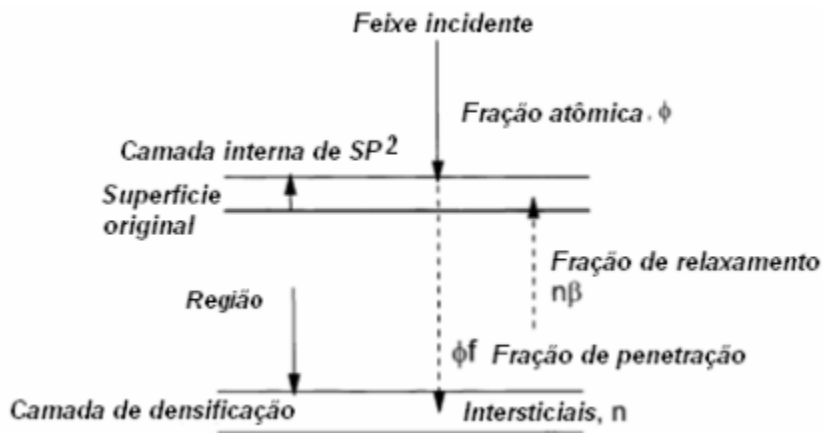
Este mecanismo está associado ao bombardeamento da superfície do filme pelos íons gerados no plasma. O crescimento de filmes em substratos de níquel mediante o bombardeamento com íons de carbono acontece de forma subsuperficial. Assim,

nomearam este processo de subimplantação (*low energy subsurface implantation*) e propõem que as ligações  $sp^3$  sejam acumuladas por um deslocamento preferencial dos átomos de carbono com ligações  $sp^2$ .(40)

No processo em escala atômica é necessário considerar a perda de energia gerada pelas colisões elásticas dos átomos de carbono. A seção transversal das colisões diminui com o incremento da energia, assim como também diminui sua parte repulsiva do potencial intra-atômico. Assim, um íon incidente com energia zero não consegue penetrar a superfície. Em íons com elevadas energias, o raio atômico diminui, permitindo assim que os íons consigam penetrar nos sítios intersticiais. Em um ponto específico da energia dos íons, conhecido como limiar de penetração, o íon pode passar através de um interstício e penetrar a superfície.(41)(22)

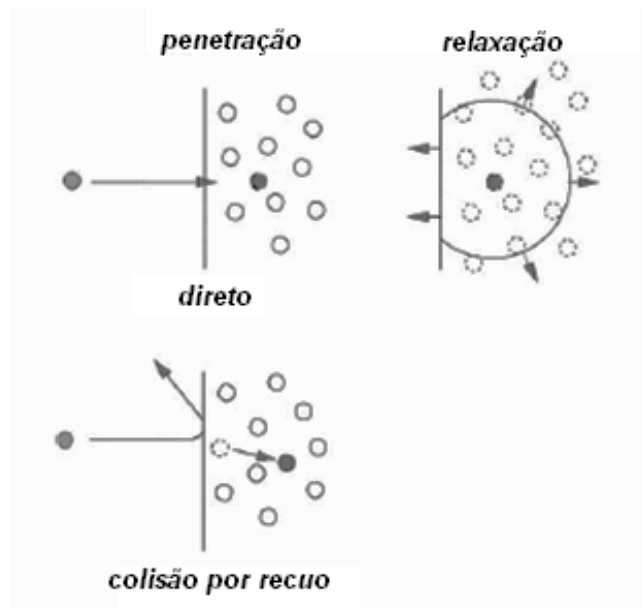
Na Figura 3.5 está esquematizado o processo de densificação por subimplantação. Os íons de carbono que não têm energia suficientemente alta para penetrar no filme, ficam na superfície no estado de energia mais baixo formando ligações  $sp^2$ . Os íons que têm uma energia superior à energia limiar de penetração ( $E_p$ ) podem entrar nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica local. As ligações locais serão reformadas ao redor do átomo em concordância com a nova densidade local. Pelo fato do sólido apresentar característica de sólido amorfo, o átomo incidente e o átomo do alvo são equivalentes. Durante o crescimento do filme é assumido que as condições de bombardeamento dos íons são condições de alta energia, e as hibridizações atômicas se ajustam as mudanças de densidade locais, e tornam-se mais  $sp^2$  se a densidade é baixa, e mais  $sp^3$  se a densidade é alta, favorecendo a formação de ligações  $sp^3$ . Os íons com energia menor a ( $E_p$ ), que não participam da densificação, contribuem para o crescimento do filme mediante um processo de relaxação. Na Figura 3.6 mostram-se esquematicamente as bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, a penetração indireta ou por colisão com recuo (*knock-on*) dos átomos da superfície e a relaxação da região densificada (41).

Figura 3.5 Diagrama esquemático da densificação por subimplantação



Fonte: Adaptada de Robertson (1).

Figura 3.6 Diagrama esquemático das bases do processo de subimplantação.



Fonte: Adaptada de Robertson (1).

### 3.7.2. Mecanismo de camada absorvida

Este mecanismo de nucleação e crescimento do filme está relacionado com a absorção dos radicais neutros produzidos pelas reações que acontecem no plasma (dissociação, ionização, etc.) (1). A contribuição de cada espécie neutra depende do seu coeficiente de adesão. A superfície dos filmes de a-C:H é fundamentalmente coberta de ligações C-H, mas é quimicamente passiva. Assim, radicais que não estiverem ativos podem ser

inseridos diretamente em ligações C-C ou C-H da superfície. Essas espécies podem reagir fortemente com a superfície do filme e seus coeficientes de adesão são bastante elevados. Os monoradicais, como  $\text{CH}_3$ , não podem ser inseridos diretamente na ligação, eles só reagem com o filme se existir uma ligação pendente (*dangling bond*) na superfície. Esta ligação pendente é criada pela remoção de um átomo de hidrogênio de uma ligação C-H da superfície. (42)

As espécies neutras de hidrocarbonetos podem reagir somente na superfície, não podendo penetrar no filme. Apenas os átomos de H, pela sua pequena dimensão, podem penetrar até aproximadamente 2 nm. Dentro do filme, eles podem interagir com o hidrogênio das ligações C-H, criar ligações pendentes e moléculas de  $\text{H}_2$ . Por outro lado, algumas destas ligações pendentes podem ser saturadas pelo hidrogênio atômico no ambiente de crescimento. (43)

As espécies incidentes no crescimento de um filme de DLC consistem de íons e espécies neutras. As espécies neutras podem ser gás precursor não dissociado, monoradicais, dirradicais ou outras espécies insaturadas como  $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2$ . O plasma também contém quantidades significativas de hidrogênio atômico. Sabe-se que as espécies neutras contribuem em maior proporção para o crescimento dos filmes pois a taxa de deposição em massa excede a taxa de deposição só dos íons. (44)

Nos filmes de a-C:H, o hidrogênio cria ligações terminais, já que tem a possibilidade de realizar só uma ligação química. Portanto, as ligações pendentes estão correlacionadas a átomos de carbono. Em uma atmosfera precursora rica em hidrogênio, a quantidade de ligações pendentes na superfície do filme em crescimento será reduzida, uma vez que o hidrogênio vai passivar estas ligações. O bombardeamento iônico, mesmo em energias relativamente baixas, gera novas ligações pendentes na superfície do filme, já que colisões na superfície geram a quebra de ligações químicas e provocam a formação de novos sítios para a absorção de radicais. (42)

### 3.8. Aderência

A aderência é um parâmetro que está diretamente relacionado com tensões (internas e externas ou de interface). A adesão é definida como sendo o estado em que duas superfícies são mantidas juntas através de forças interfaciais que podem, por sua vez, ser constituídas por forças de valência, forças interligantes ou ainda por ambas. Estas forças podem ser do tipo Van der Waals, eletrostáticas e/ou forças de ligação química. Adesão também é sinônimo de aderência de um filme ao substrato e, num sentido mais amplo, força adesiva. Assim, a adesão pode ser definida como o trabalho necessário para separar átomos ou moléculas na interface. (45)

A força de adesão sobre a interface pode ser distribuída de forma desigual porque a estrutura da superfície do substrato e do filme é heterogênea. A presença de contaminantes na superfície do substrato também pode provocar mudanças locais na força adesiva. Desta forma, os valores de adesão devem ser considerados como uma média dos valores de adesão sobre a interface. (46)

Os filmes de DLC geralmente têm sido categorizados como filmes com baixa aderência quando são depositados diretamente sobre diferentes substratos metálicos ou cerâmicos. Tal característica está relacionada às tensões compressivas internas geradas pelos defeitos e impurezas na estrutura, assim como rearranjo estrutural durante a deposição do filme, estas tensões internas tendem a intensificar com o aumento da espessura do filme (6)(47). Os filmes de DLC também apresentam tensões externas a qual é atribuída às diferenças de coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato. Com o objetivo de melhorar a aderência destes filmes, diferentes conceitos tem sido desenvolvidos por muitos pesquisadores, como a utilização de diferentes técnicas de deposição em diversos materiais, além da modificação da superfície do substrato. Estas técnicas envolvem a deposição de camadas intermediárias com a utilização de um filme fino adicional, a deposição de multicamadas (47), modificação de superfície via sub-implantação iônica e/ou difusão de elementos químicos (48). Entre os procedimentos mais utilizados para obter uma melhora na aderência dos filmes de DLC, são apresentados a deposição de camadas finas intermediárias entre o filme e o substrato de diferentes metais tais como Si, Cr, Ti, W e N, com o objetivo de evitar a difusão do carbono. Outra solução implementada têm



sido a dopagem ou implantação do filme de DLC com elementos químicos tais como B, N, Cu, Ni, Ti, F (2). Uma alternativa eficiente na melhora da aderência destes filmes é a formação de estruturas multicamadas de SiC, TiC, TiN, TiCN, CrN ou tratamentos térmicos na superfície do substrato, assim como sub-implantação iônica. A utilização de estruturas multicamadas tem sido amplamente empregada, pois permite uma mudança gradual no coeficiente de expansão térmica e na dureza do filme resultante, além disso, diminui as tensões residuais dos filmes, melhorando assim a aderência filme/substrato (39).

A utilização de uma camada intermediária de silício entre o filme de DLC e diferentes tipos de substrato tem sido amplamente usada para aumentar a aderência do DLC ao substrato, pois sua utilização promove a diminuição significativa das tensões do filme de DLC, em comparação com filmes que foram depositados sem a deposição desta camada (48). O gás silano vem sendo muito empregado em técnicas de deposição PECVD-DC (49)(48).

Trabalhos de aderência de filmes DLC utilizando camada de silício como camada intermediária têm sido realizados, nos quais estabelece-se que a elevada aderência entre a camada intermediária de silício e o substrato da liga de titânio pode ser atribuída à maior difusão do silício no substrato quando comparado com outros substratos. O alto nível de difusão foi atribuído ao aquecimento das amostras em temperaturas de 150°C. Neste estudo não foi observada a presença de silicatos de titânio. Além disso, notou-se que a adesão do DLC ao substrato depende da limpeza química das superfícies, assim como da limpeza das superfícies com sputtering de argônio; e que essa aderência não é alterada notavelmente com a espessura da intercamada de silício. Filmes de DLC apresentaram excelente aderência com a utilização destas camadas intermediárias.(2)

Outros trabalhos explicaram que a fonte principal da melhora na aderência dos filmes de DLC quando são depositados com intercamada de silício é a presença das ligações carbono silício na interface, o que gera a formação de carbeto de silício e estabelecem ligações que não permitem a delaminação destes filmes. (6)

### **3.9. Morfologia e rugosidade do filme de DLC**

Os filmes de DLC apresentam morfologias variadas que são dependentes da técnica de deposição. Em geral, é possível obter filmes com as características morfológicas desejadas dependendo da aplicação, devido a que o filme de DLC praticamente copia a superfície do substrato. Portanto pode-se obter desde rugosidades bastante baixas dependendo da preparação do substrato ou superfícies com características de rugosidade relativamente alta ou com alta porosidade. (50)

### **3.10. Dureza**

Os filmes de DLC apresentam como característica principal uma elevada dureza. Contudo, a dureza destes filmes depende da razão  $sp^3/sp^2$  presente na estrutura. Principalmente a elevada dureza destes filmes está diretamente relacionada com a formação de ligações C-C  $sp^3$  (51). Os filmes que apresentaram a porcentagem de  $sp^3$  entre 80-90% livres de hidrogênio são considerados ta-C, são filmes com dureza superior a 80 GPa e valores relativamente altos de tensão residual. Os filmes de DLC contendo hidrogênio entre 30-40% com porcentagem de  $sp^3$  em torno de 40% possuem dureza em torno de 10-20 GPa. Já filmes de DLC com teor de hidrogênio em torno de 40-50% e porcentagem de  $sp^3$  de 60% apresentam dureza abaixo de 10 GPa (1). O conteúdo de hidrogênio também determina a estrutura do filme, pois a porcentagem de  $sp^3$  varia com a concentração de hidrogênio. Esta diminuição da dureza associada a uma porcentagem de hidrogênio é um indicio de formação de cadeias poliméricas, e da formação de ligações C-H, característico dos filmes PLCH (52).

### **3.11. Descarga DC pulsada**

Quando uma fonte de tensão pulsada para a geração de plasma é ligada, a população de todas as espécies começa a crescer numa forma exponencial. Quando o pulso é desligado, as espécies do plasma começam a decair para seus estados fundamentais.(53)

A largura de pulso das fontes chaveadas DC pulsadas, correspondem ao tempo de aceleração das espécies iônicas ao substrato (cátodo). Com alta frequência, a duração do pulso é baixa, fazendo com que ocorram menos colisões no gás e, reduz a capacidade energética do sistema, visto que os íons são acelerados por tempo curto.

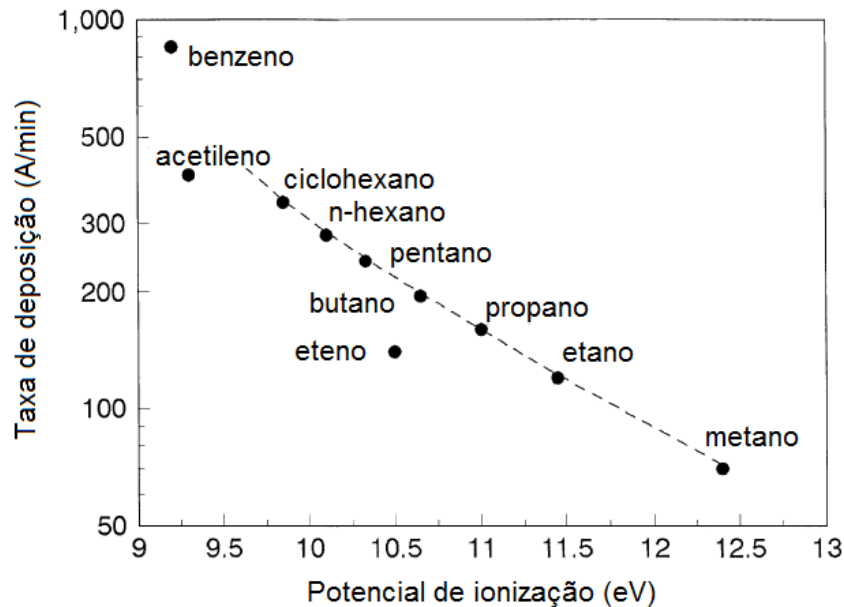
Com frequência menor, as partículas energéticas são aceleradas por mais tempo, aumentando a taxa de ionização do gás e favorecendo o aquecimento das amostras. Uma largura de pulso elevada faz com que, na maior parte do tempo, os íons sejam acelerados contra o cátodo (substrato), favorecendo energeticamente. (53)

### **3.12. Taxa de deposição dos filmes de DLC**

O gás utilizado para a deposição dos filmes de DLC usando a técnica PECVD apresenta um efeito significativo nas propriedades dos filmes. A taxa de crescimento incrementa exponencialmente com a diminuição da energia de ionização dos gases precursores (44), pode-se observar esse comportamento na Figura 3.7. O gás utilizado para o crescimento do filme vai depender da aplicação que se deseja. Para aplicações mecânicas é preciso obter valores de dureza elevada, isto é, o mínimo de incorporação do hidrogênio no filme. Nestes casos são requeridos precursores com razão pequena de H/C, como o acetileno, o que afeta diretamente a razão de H/C presente no filme (1).

Além disso, sabe-se que as propriedades do filme de DLC dependem da energia dos íons por átomo de carbono. Então, um íon de benzeno  $C_6H_n^+$  com seis átomos requer uma elevada tensão para alcançar 100 V por átomo. O acetileno é mais aceitável pois necessita de 200 V. O acetileno é uma fonte de gás muito utilizada para a deposição de filmes em baixas pressões, devido às fortes ligações  $C\equiv C$ , o que implica padrões de dissociação simples, gerando principalmente íons  $C_2H_n^+$ (30). Neste caso também ocorre um plasma com menor polimerização quando comparado com o metano. O acetileno é geralmente utilizado para filmes com aplicações mecânicas. O metano é o gás mais usado para aplicações eletrônicas pois encontra-se disponível com elevada pureza, apesar de apresentar baixa taxa de deposição e elevado conteúdo de hidrogênio.(30)

Figura 3.7 Taxa de crescimento de a-C:H por PECVD em função do potencial de ionização do gás precursor.



Fonte: Adaptada de Donnet (21)

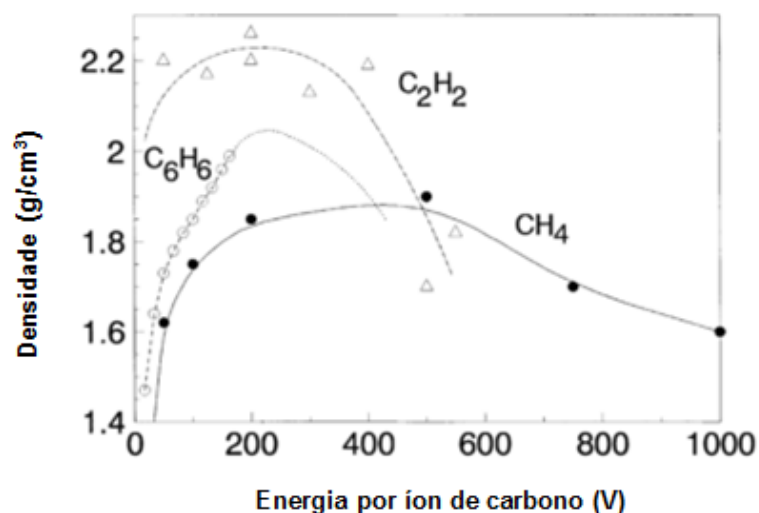
As propriedades dos filmes de a-C:H dependem da energia do íon incidente por átomo de carbono. A energia incidente do íon é em torno de 0,4 (vezes) a tensão aplicada(1). Para o caso do metano como gás precursor foi observado que o conteúdo de hidrogênio e a fração total de  $sp^3$  diminui continuamente com o incremento da tensão, além disso notou-se que o hidrogênio encontra-se preferencialmente ligado a sítios  $sp^3$ .(21)

As ligações e as propriedades presentes nos filmes de a-C:H diminui até três vezes dependendo da energia do íon ou da tensão utilizada na deposição dos filmes. Em baixas tensões, os filmes contém elevado conteúdo de hidrogênio e de ligações  $sp^3$  e baixas densidades, sendo chamados de filmes poliméricos ou filmes a-C:H de baixa dureza. Em tensões de deposição intermediárias, o conteúdo de hidrogênio diminui, e o conteúdo de  $sp^3$  é menor, neste caso o filme apresenta um máximo no valor da densidade. Além disso, o conteúdo de C-C  $sp^3$  alcança um máximo e os filmes de a-C:H encontram-se em seu caráter tipo diamante mais elevado. No caso de tensões de deposição muito altas, o conteúdo de hidrogênio cai rapidamente e as ligações tornam-se cada vez mais do tipo  $sp^2$ , filmes mais gráficos. (21)

As ligações presentes nos filmes a-C:H podem ser explicadas como domínios de carbono  $sp^3$  formando uma rede contínua de C-C ligados. A maioria dos domínios  $sp^3$  estão ligados a um ou vários hidrogênios. Uma grande parte do  $sp^3$  que se encontra ligado nos filmes a-C:H é devido à saturação das ligações de hidrogênio. Os sítios  $sp^2$  nestes filmes estão presentes formando pequenos aglomerados na matriz. O tamanho ou distorção dos aglomerados  $sp^2$  incrementam com o aumento da tensão. Em filmes de a-C:H de baixa dureza (poliméricos) os aglomerados tendem a serem de caráter olefinico e não apresentam a banda D do espalhamento Raman. Em filmes a-C:H depositados em alta tensão, os aglomerados  $sp^2$  tornam-se maiores e cada vez mais aromáticos, o que gera um incremento na banda D destes filmes. (54)

As propriedades dos filmes de a-C:H dependem da energia iônica por átomo de carbono. Geralmente a espécie que vai ser depositada é uma molécula ionizada  $C_mH_n^+$ . Quando essas moléculas ionizadas impactam com a superfície do filme, elas se quebram e compartilham a energia cinética entre os átomos de carbono gerados do impacto. Isto significa que as propriedades dos filmes dependerão da molécula precursora, em concordância com a energia por átomo de carbono. É por isso que existe uma grande variedade quanto á fração  $sp^3$  e densidade, dependendo do gás utilizado. Essa dependência pode ser observada na Figura 3.8 (1).

Figura 3.8 Densidade dos filmes de a-C:H com precursores diferentes em função da energia por íon de carbono.



Fonte: Adaptada de Donnet (21).

### 3.13. Lubrificante sólido

A tecnologia de lubrificação sólida tem avançado rapidamente nas últimas quatro décadas, principalmente em resposta às necessidades das indústrias aeroespacial, alimentícia, têxtil e automotiva (55). Lubrificantes sólidos são utilizados quando os lubrificantes líquidos não cumprem com os requisitos em certas condições, isto é, são ineficientes em condições severas, tais como pressão extrema, alto vácuo e ultra-alto vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  Pa ou superior, onde os lubrificantes líquidos podem volatilizar; ou em condições de temperatura extremamente alta, onde os lubrificantes líquidos podem se decompor ou oxidar. Tais materiais também são empregados em satélites, onde se têm limitações de peso e a lubrificação sólida tem a vantagem de pesar substancialmente menos do que a lubrificação líquida. A substituição por lubrificantes sólidos reduziria o peso da nave espacial e, portanto, teria um impacto na extensão da missão. (14)

Para a utilização de lubrificantes sólidos em satélites é requerido que o material tenha um coeficiente de atrito muito baixo, variando entre 0,001 e 0,3 dependendo da aplicação. Além disso, o material deve apresentar bom desempenho em ambiente espacial severo (alto vácuo, altas temperaturas) assim como também, apresentar bom desempenho na terra, onde o satélite será testado e montado. Geralmente no momento da seleção do lubrificante sólido devem ser levadas em conta outras características, tais como a formação de partículas de desgaste em partes mecânicas, a compatibilidade e a aderência entre o filme e o material utilizado como substrato, assim como o desgaste gerado na contraparte do material. (14)(56)

No caso de uma missão espacial têm que ser garantida a confiabilidade e o correto funcionamento de todos os componentes, entre os quais se encontram os componentes mecânicos móveis e tribológicos, os quais são um fator crítico no tempo de vida do satélite. (14)

O lubrificante sólido mais utilizados na área espacial é o bisulfato de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ). O  $\text{MoS}_2$  tem um baixo coeficiente de atrito tanto no vácuo como na atmosfera, e não depende de vapores adsorvidos ou umidade. Sua estabilidade térmica em ambientes não oxidantes é aceitável, mas no ar têm uma limitação relacionada com a temperatura

de serviço a qual pode ser diminuída pela oxidação. Os vapores de água adsorvidos e ambientes oxidantes podem gerar um aumento no coeficiente de atrito deste lubrificante. O  $\text{MoS}_2$  tem uma estrutura cristalina hexagonal com a propriedade intrínseca de cisalhamento fácil. O  $\text{MoS}_2$  pode ser empregado em aplicações de alto vácuo, embora o seu desgaste é muito rápido. (57)(58)

É importante mencionar algumas vantagens e desvantagens dos lubrificantes sólidos (14):

Vantagens:

- São estáveis em alta temperatura, temperatura criogênica, vácuo e ambientes de alta pressão.
- Apresentam alta dissipação de calor com lubrificantes termicamente condutores, tais como filmes de diamante.
- São resistentes à deterioração em ambientes de intensa radiação.
- Têm alta resistência à abrasão em ambientes de intensa poeira (debris).
- Apresentam elevada resistência à deterioração em ambientes reativos.
- São mais eficazes do que os lubrificantes líquidos em carga intermitente, cargas elevadas e altas velocidades.
- São ser utilizados em locais onde o acesso para a manutenção é difícil

Desvantagens

- Têm, em geral, maiores coeficientes de atrito e maior desgaste do que para a lubrificação hidrodinâmica.
- Têm uma fraca dissipação de calor e baixa condutividade térmica, para o caso de lubrificantes baseados em polímeros.

Muitos trabalhos de pesquisa estão sendo desenvolvidos na área de lubrificantes sólidos os quais apresentam resultados promissórios na área espacial, materiais tais como carbono amorfo hidrogenado ( $\text{a-C:H}$ ), com baixo coeficiente de atrito e alta dureza, apresentando uma alternativa para muitas aplicações espaciais. Se bem é conhecido que os filmes de DLC são sensíveis à presença de agentes oxidantes, este efeito é mais aparente no  $\text{MoS}_2$  do que em filmes de DLC (49)(56). São observados frequentemente baixos coeficientes de atrito em ambientes secos e ou inertes, também

valores de coeficiente de atrito ultrabaixos para o caso onde uma película de filme hidrogenado polymer-like apresenta interações de Van der Waals fracas entre o hidrogênio e as correntes carbonáceas que estão presentes. (49)

Com o contínuo desenvolvimento das técnicas de deposição e o crescimento do entendimento entre a natureza dos filmes de DLC e o comportamento tribológico em diferentes condições, foi apresentada uma possível utilização destes filmes como lubrificante sólido para aplicações espaciais. Nos primeiros estudos de avaliação desta teoria foi realizada uma comparação do MoS<sub>2</sub> com os filmes de DLC hidrogenados e verificou-se o baixo coeficiente de atrito do DLC que aumenta de 0,01 para 0,15 quando a pressão aumenta de ultra alto vácuo para ar em ambiente úmido. Isto proporcionou o interesse nos filmes de DLC para aplicação espacial. (4)

Nesta iniciativa de estudar filmes para aplicação espacial, foram realizados estudos com variação no conteúdo de hidrogênio para filmes depositados pela técnica de deposição PECVD – DC com gases precursores diferentes, obtendo que para filmes com conteúdo de hidrogênio ao redor de 40%, o coeficiente de atrito é consideravelmente baixo, em torno de 0.02 nos testes realizados em alto vácuo, quando comparados aos resultados dos testes para filmes com conteúdo de hidrogênio abaixo de 34%, onde foi obtido um coeficiente de atrito de aproximadamente 0,58. Também foi observado que independentemente do conteúdo de hidrogênio o atrito em condições ambientais encontra-se na faixa de 0,12 - 0,15. Nesse estudo também constatou-se que um aumento nas tensões de deposição gera uma diminuição do conteúdo de hidrogênio e uma diminuição do hidrogênio ligado ao carbono, o que significa que tem mais hidrogênio livre, assim como maior estresse compressivo do filme. Os filmes depositados utilizando como gás precursor acetileno apresentaram melhor resistência ao desgaste quando comparados com filmes depositados com ceto-hexano. Nesse estudo também foi determinado que existe um limiar do conteúdo de hidrogênio, onde ocorre a transição de um baixo coeficiente atrito para um alto coeficiente de atrito com uma pequena variação no conteúdo de hidrogênio. (55)

Filmes de DLC com concentração de 50% de hidrogênio foram testados por outros pesquisadores (57), em diferentes condições, para filmes de DLC depositados sob um substrato de aço com camada intermediária de silício, obtendo um coeficiente de atrito



na faixa de 0,22 até 0,27 em condições ambientais, de 0,007 até 0,013 em vácuo e de 0,02 até 0,03 em nitrogênio. Os testes foram realizados numa pressão de  $10^{-6}$  Torr. (57)

Muitos sistemas dos satélites artificiais, são expostos ao oxigênio atômico, à radiação solar, às partículas energéticas e às temperaturas que variam desde temperaturas criogênicas (isto é abaixo de  $-150^{\circ}\text{C}$ ) a  $400^{\circ}\text{C}$ , o que faz com que estudos para avaliar as propriedades dos filmes de DLC sob efeito da irradiação simulada sejam realizados, com o objetivo de utilizar revestimentos com filmes DLC como lubrificantes sólidos em ambientes espaciais na órbita LEO, que possam suportar tais condições. Foi estudado o efeito da oxidação do filme de DLC e da superfície de DLC dopada com nano partículas de prata, expostas a oxigênio atômico e não detectaram oxidação severa nas condições estudadas, o que aponta que estes materiais são resistentes a irradiação de oxigênio atômico. Os filmes testados nas condições expostas, foram depositados pela técnica PECVD DC, para serem utilizados em dispositivos espaciais. O coeficiente de atrito obtido dos estudos tribológicos em condições ambientais desse estudo foram na faixa de 0,12-0,16 para os filmes de DLC sem adição de nano partículas e na faixa de 0,17-0,24 com a presença de nano partículas de tamanho controlado. (56)

### **3.14. Influência do conteúdo de hidrogênio nas propriedades tribológicas dos filmes de DLC**

Estudos mostram que o teor de hidrogênio nos filmes de DLC gera uma grande variação nas características tribológicas, obtendo-se valores de coeficiente de atrito muito baixos para filmes testados em alto vácuo com porcentagem de hidrogênio em torno de 45% (55). Essa grande variação no coeficiente de atrito dos filmes de DLC foi estudada por muitos pesquisadores, os quais chegaram à conclusão de que esta propriedade está relacionada a diferentes fatores, tais como: composição química da superfície dos filmes de DLC em correlação com os parâmetros de medida dos testes tribológicos (velocidade, carga e pressão de contato) (29), das condições e ambientes na qual eles são testados desde atmosferas inertes como nitrogênio, alto vácuo e ambientes com elevada umidade (58)(27). Também depende da contraparte utilizada para a realização dos testes, das ligações químicas e do conteúdo de hidrogênio presente no filme (59).

As primeiras revisões sobre as propriedades tribológicas do DLC e do DLC dopado com elementos como o silício, nitrogênio e flúor, discutiram a variação das propriedades dos filmes em função da estrutura e da composição, assim como também do efeito notório que têm o ambiente no qual o filme é caracterizado tribologicamente, como alto vácuo, adição do nitrogênio seco ou condições de pressão atmosférica (60)(61). Eles atribuem muitos dos comportamentos apresentados ao efeito cisalhante na superfície de contato logo da formação de um filme transferido na contraparte, assim como também a variação do atrito em alto vácuo é atribuído à perda de hidrogênio na superfície(62)(4).

Uma vez que foram observadas que pequenas variações no conteúdo de hidrogênio gera grandes variações no coeficiente de atrito, outros pesquisadores analisaram este comportamento frente à variação de concentrações no gás precursor para a deposição de filmes de DLC pela técnica PECVD, variando as condições desde filmes depositados com 100% CH<sub>4</sub> e 0% H<sub>2</sub> até filmes depositados com 25% CH<sub>4</sub> e 75% H<sub>2</sub>. O estudo tribológico destes filmes em atmosfera de nitrogênio foi realizado com a contraparte recoberta do mesmo filme de DLC, obtendo valores de coeficiente de atrito de 0,015 com comportamento instável para o caso do filme depositado com 100% CH<sub>4</sub> e um valor de coeficiente de atrito de 0,003 para a mistura de 25% CH<sub>4</sub> e 70% H<sub>2</sub>. Nesse estudo não se observou transferência de filme na contraparte da superfície de contato, e foi concluído que uma maior concentração de hidrogênio nas superfícies de deslizamento é análoga a uma melhor proteção ou passivação de ligações de carbono e, conseqüentemente, menor atrito. Tal comportamento foi explicado como sendo consequência da quantidade de hidrogênio extra no plasma para a formação de filmes mais hidrogenados, gerando filmes com maior conteúdo de hidrogênio tanto na superfície como no interior do filme. A maioria dos átomos de hidrogênio encontram-se ligados aos átomos de carbono de ligação  $\sigma$ , mais também podem estar presentes hidrogênios não ligados (de forma atômica ou molecular) que encontram-se como interstício na estrutura do filme. Um incremento na densidade de hidrogênio no filme e na superfície do mesmo deve efetivamente diminuir ou eliminar a possibilidade de alguma ligação de carbono  $\sigma$  que apresenta a possibilidade de alguma interação adesiva com a superfície em contato nos testes de desgaste deslizante. (63)

Também têm sido estudadas as propriedades tribológicas de filmes com características diferentes, um filme de DLC livre de hidrogênio (ta-C) depositado pela técnica de arco catódico e filmes hidrogenados (a-C:H) depositados pela técnica PECVD. A contraparte utilizada para o teste foi recoberta com filme idêntico ao analisado. Neste estudo foi observado alto coeficiente de atrito para filmes de ta-C em alto vácuo pois estes filmes apresentam uma ligação de carbono livre na sua superfície e quando o teste de contato deslizante é realizado são geradas interações de ligações covalentes do filme com a contraparte. Mas quando são introduzidas na câmara de teste com moléculas de oxigênio, hidrogênio ou água, o coeficiente de atrito cai significativamente. A explicação que foi proposta é que as ligações dos átomos de carbono na superfície foram passivadas pelas moléculas introduzidas, portanto a extensão das interações das ligações covalentes tornou-se menos pronunciada. Enquanto que um baixo coeficiente de atrito foi observado para filmes de a-C:H depositados com altas concentrações de hidrogênio, onde os átomos de carbono da superfície, assim como aqueles dentro do filme estão ligados ao hidrogênio. Além disso, átomos de carbono di-hidratados na superfície do filme são viáveis. Também a presença de carbono di-hidratados em superfícies de DLC pode fornecer um grau maior de passivação química para átomos de carbono superficiais e menor coeficiente de atrito. Comparando-se com estudos realizados por outros pesquisadores, observou-se que a presença de filmes transferidos são mais relevantes para os pares tribológicos onde só uma das superfícies está recoberta com filme de DLC. (64)

No contínuo estudo do baixo coeficiente de atrito dos filmes de DLC, foi realizada uma comparação para filmes depositados por três processos diferentes e observou-se que o coeficiente de atrito depende das condições de deposição, o qual foi relacionado diretamente com o conteúdo de hidrogênio no filme de DLC. Além disso foi constatado que o conteúdo de hidrogênio diminui a dureza dos filmes de a-C:H, resultado que é consistente com filmes com características poliméricas (*polimer-like*), os quais possuem menor proporção de estruturas reticuladas  $sp^2$  dentro do filme, pela menor quantidade de C-C ligado (65). Demonstrou-se ainda que existe um limiar no teor de hidrogênio entre o superbaixo e o elevado coeficiente de atrito, mas que este limiar é fortemente dependente do processo de deposição. Esse limiar do conteúdo de hidrogênio já tinha sido apresentado em trabalhos anteriores (55)(65). Além disso, foi apontado que as propriedades reológicas da superfície do filme de a-C:H podem ser de

importância na presença de coeficientes de atrito super baixos destes filmes, visto que um filme com baixo teor de hidrogênio e um baixo expoente viscoplástico nas condições de vácuo com presença de hidrogênio pode alcançar coeficientes de atrito super baixos. Além disso, o baixo ou super baixo atrito dos filmes de a-C:H é atribuído à formação de um filme transferido na superfície da contraparte em condições ambientais. Por conseguinte, foi concluído que para conseguir coeficientes de atrito super baixos, é necessário controlar a composição das superfícies de deslizamento que se encontram em contato e a reologia da película transferida. Ambas superfícies em contato, devem ser mantidas com elevados conteúdos de hidrogênio nos filmes. (66)(67)

No contínuo estudo com o objetivo de estabelecer a dependência do conteúdo de hidrogênio dos filmes de DLC com baixo coeficiente de atrito em ultra alto vácuo, foi realizada uma caracterização do comportamento tribológico em condições ambientais diferentes, tais como: água, nitrogênio, hidrogênio e ultra alto vácuo (UHV). Os filmes de DLC foram depositados pela técnica RF-PECVD com uma mistura de gases 25% CH<sub>4</sub> e 75% H<sub>2</sub>, obtendo-se como resultado que para testes em UHV o coeficiente de atrito é alto ao redor de 0,15 e posterior a 30 passadas do teste de deslizamento cai para 0,02. Logo essa variação não se deve à remoção de óxidos ou contaminantes na superfície. Para de fato estabelecer essa afirmação pesquisadores desenvolveram uma estratégia de remoção e substituição de hidrogênio do filme pelo aquecimento da amostra, e determinaram que a diminuição inicial no coeficiente de atrito desde valores de 0,14 para valores inferiores a 0,02 não é devida à remoção de contaminantes da superfície e sim à presença do hidrogênio. Sugere-se que este efeito é devido a alguma alteração da superfície, possivelmente uma reestruturação, que é causada pela interação das superfícies em contato deslizante. No caso do estudo com diferentes condições ambientais não foi observado um efeito notável pela introdução de moléculas de oxigênio ou outras moléculas na câmara. Só foi observada a mudança com a influência do hidrogênio. (62)

Outro estudo nesta área de pesquisa foi realizado em filmes de DLC com 40% de hidrogênio depositado sobre aço 440C, testado com uma contraparte de DLC em diferentes condições tais como, condições de pressão atmosférica, água e nitrogênio. Foram realizados também testes com variação nas pressões desde 10<sup>-9</sup> Torr até

0,01Torr, concluindo-se que a variação do coeficiente de atrito é atribuído à absorção física de moléculas de água na superfície, a qual gera uma barreira física entre as superfícies sólidas, nesse caso as propriedades são extrinsecamente determinadas pela absorção de água mais do que pelas interações entre as superfícies em contato, mas o comportamento é reversível. Se as condições de estudo são modificadas para ultra alto vácuo o filme melhora suas propriedades, apresentando valores de coeficiente de atrito baixo. Foi observado um coeficiente de atrito muito baixo ao redor de 0,004 em alto vácuo, o qual é atribuído as terminações de hidrogênio na superfície que possuem baixa energia superficial e baixa adesão interfacial. Também foi realizada uma comparação com filmes de DLC diferentes com 40% e 5% de conteúdo de hidrogênio, com propriedades de coeficiente de atrito intrinsecamente diferentes em UHV, e neste caso os filmes mostraram tendência convergente com o aumento da umidade. (61)

Outra pesquisa com filmes de DLC para aplicação espacial foi realizada utilizando superfícies de contato diferentes para mostrar que o comportamento é fortemente influenciado pelas propriedades químicas da contraparte utilizada no teste deslizante. Foram testados filmes de DLC com contrapartes de  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SiC e  $Si_3N_4$ , obtendo que o coeficiente de atrito mais baixo foi para testes com esferas de  $Al_2O_3$  e  $ZrO_2$ , e não foi observada camada transferida na superfície da esfera. Tal comportamento foi atribuído ao fato de que o material utilizado como contraparte tem interações intrinsecamente fracas com o carbono e não podem ser formadas camadas carbonosas na interface de contato. Logo, ocorrerá o estado estacionário deslizante entre as superfícies e as interações das ligações covalentes C-C na interface serão evitadas. No entanto, no caso das contrapartes de SiC e  $Si_3N_4$ , é possível a formação da camada transferida na esfera utilizada de contraparte, o que permite a interação das ligações de carbono na interface de contato em alto vácuo e por conseguinte um alto coeficiente de atrito. Neste estudo também foi observado que a formação de camadas de carbono transferidas nas superfícies deslizantes em testes com alto vácuo dá lugar a um elevado coeficiente de atrito em lugar de um baixo coeficiente de atrito, o qual é contraditório visto que transferências de camadas leva ao baixo atrito entre superfícies deslizantes, essa afirmação só é válida no caso de testes em condições ambientais. (59)



## 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo dos filmes de DLC e dos filmes de silício depositados sobre o substrato.

### 4.1. Análise de materiais por Feixe Iônico

Os métodos de análise por emissão de raios-X induzido por prótons PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*), Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) detecção de íons por Recuo elástico ERDA (*Elastic Recoil Detection*) e a técnica de retroespalhamento elástico EBS (*Elastic Backscattering Spectrometry*) são um conjunto de métodos de análise de materiais por feixe iônico. Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons ( $H^+$ ,  $He^+$ ,  $He^{2+}$ ...). Esses métodos são usados para a determinação da composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos. Estas técnicas são conhecidas como técnicas de caracterização de filmes finos devido à energia dos íons de alguns MeV/u.m.a. ser uma limitante na profundidade analisada a alguns  $\mu m$ . Quando combinados, os métodos PIXE, RBS e EBS permitem identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica, exceto hidrogênio e hélio, com limites de detecção variando de frações de por cento até ppm em amostras espessas e fração de monocamada ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) em filmes finos (68). No entanto, o conteúdo de hidrogênio é detectado pela técnica ERDA.

#### 4.1.1. Análise por RBS

No retroespalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retroespalhadas e detectadas por um detector que mede sua energia. Na colisão, a energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo, permitindo determinar a identidade do mesmo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/ $\text{cm}^2$  pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas, A, para um certo número Q de partículas incidentes. A relação entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento clássico. Finalmente, a

distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. (Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico, a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a de interação com os elétrons, podendo por isso ser desprezada numa primeira aproximação). Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. (68)

O grande sucesso das análises RBS com feixes de  $H^+$  e  $He^+$  com energia da ordem de 2 MeV, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de primeiros princípios, apenas supondo um espalhamento clássico em campo de forças central. (68)

#### **4.1.2. Análise por EBS**

É uma técnica utilizada quando as reações que estão sendo estudadas não cumprem com a seção de choque da distribuição da equação de espalhamento clássico sendo necessária a utilização do espalhamento quântico. Esta técnica é utilizada como complemento da técnica RBS para alcançar maiores informações das partículas retroespalhadas ou recolhidas pelo detetor, e que podem fornecer informações adicionais. A análise EBS é uma técnica de espalhamento não Rutherford que configura uma reação isotópica mas sem uma relação direta entre a massa do núcleo alvo e a energia das partículas detetadas. Por causa disso muitas das reações obtidas podem ter energia maior que a do íon incidente. (69)

#### **4.1.3. Análise por PIXE**

No método PIXE, induz-se a emissão de raios-X característicos de uma amostra, irradiando-a com um feixe de íons (prótons ou alfas) com alguns MeV de energia. Os raios-X são detectados com um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido e o sinal é armazenado em um analisador multicanal. Como na análise por Fluorescência de Raios-X ( XRF), a posterior "redução" dos espectros de raios-X identifica e quantifica os elementos constituintes. Limitado pela absorção na janela do detector, o



método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com uma precisão absoluta de 5 a 30%. (68)

O arranjo experimental usado para análises PIXE é essencialmente o mesmo utilizado em análises RBS, exceto que no lugar do detector de partículas usa-se um detector de Raios-X e geralmente se acrescenta um absorvedor de raios-X entre a amostra e o detector. O absorvedor tem dupla função: evita a entrada no detector de partículas espalhadas na amostra e melhora as condições experimentais para a amostra em questão. (68)

#### **4.1.4. Análise por detecção de íons de recuo elástico (ERDA)**

É uma técnica utilizada para a quantificação de elementos leves (H,Li,C), que consiste em medir a energia de recuo de um átomo do alvo (esta técnica é utilizada com a massa de projéteis maiores do que as do alvo que deseja-se detectar) em relação a energia de incidência do íon. Estuda-se as partículas presentes nas amostras que foram recuadas na direção do detector. A configuração precisa de um detector que além das partículas recuadas podem ser alcançados pelas partículas do feixe incidente espalhadas pelo alvo e também pelos átomos de recuo do próprio alvo, por isso é necessário a utilização de um filtro que geralmente é uma folha fina absorvedora ubicado frente ao detector de partículas. A espessura dessa folha deve ser ajustada de acordo com a energia das partículas que atingem o detector, é por isso que as perdas de energia da folha precisam ser levadas em consideração para permitir a separação de massa num arranjo ERDA, com o objetivo de frear as partículas do feixe, partículas pesadas deixando que as partículas leves atravessem o filtro. Esta técnica geralmente é utilizada para análise de filmes finos.(69)

#### **4.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A análise por espectroscopia Raman baseia-se no exame da luz espalhada por um material ao incidir sobre uma amostra. Nesse processo uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente, experimentando ligeiras mudanças de frequência que são características do material analisado e independente da frequência da luz incidente. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz espalhada difere

daquele que incidiu inicialmente sobre a amostra. Essa diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada, está relacionada à frequência de vibração dos átomos e, em caso de materiais sólidos, da rede cristalina, que constitui o chamado deslocamento Raman. Trata-se de uma técnica de espectroscopia vibracional usada para determinação de estruturas moleculares, quantificação, identificação de materiais e fornecimento de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. (70)

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é uma ferramenta amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações do grau de desordem da rede cristalina (71).

Dentre as formas de ligações de carbono listam-se: o diamante que possui estrutura tetraédrica com hibridizações  $sp^3$ ; os materiais gráfiticos com arranjo de átomos hexagonal e hibridizações  $sp^2$  e formas amorfas como o DLC, que compartilham um misto de hibridizações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e  $sp$ , ainda podendo conter hidrogênio em sua estrutura.

A espectroscopia de espalhamento Raman é ideal na caracterização destes materiais, pois além de ser uma técnica não destrutiva, possibilita obter informações quanto à sua heterogeneidade e também quanto à sua forma estrutural (72).

Os materiais carbonosos exibem espectros Raman com picos característicos para energia de excitação no visível e no infravermelho. O diamante tem uma única banda centrada em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , que é um modo de simetria  $T_{2g}$ . Os materiais gráfiticos apresentam uma banda única centrada em  $1580\text{ cm}^{-1}$  correspondente à primeira ordem de simetria  $E_{2g}$ , atribuído ao alongamento das ligações de todos os pares de átomos de carbono  $sp^2$  em anéis ou cadeias, denominada banda G. O material de grafite desordenado tem uma segunda banda em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , chamada de banda D, a qual está relacionada com os modos de respiração dos átomos com simetria  $A_{1g}$ . Nos espectros Raman de materiais de carbono amorfo observa-se as bandas G e D, cujos centros estão localizados em torno de  $1560\text{ cm}^{-1}$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Com a utilização desta técnica tem sido observada uma dependência da posição da banda G com a largura das bandas D e G, assim como da razão das suas intensidades integradas  $I_D/I_G$ , com as propriedades mecânicas e óticas dos filmes de a-C:H (71).

A espectroscopia de espalhamento Raman também permite a determinação do teor de hidrogênio nos filmes de DLC, pois o aumento na hidrogenação do filme no espectro Raman gera um incremento na fotoluminescência (20). Isto ocorre devido à saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radioativos (20). A razão entre a inclinação da reta ( $m$ ) em relação à linha de base do espectro Raman e a intensidade do pico G ( $\mu\text{m}$ ),  $m/I_G$ , pode ser utilizada para determinar empiricamente o conteúdo de hidrogênio ligado, através da Equação 4.1 (20). A determinação da porcentagem de hidrogênio, por meio da utilização do espectro de espalhamento Raman visível (514 nm) é confiável apenas para filmes com hidrogenação abaixo de 40%. Acima deste valor a fotoluminescência impossibilita a localização do ponto máximo da banda G (20).

$$H(\text{at. \%}) = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad 4.1$$

### 4.3. Perfilometria óptica

A perfilometria óptica é uma técnica de não-contato que permite analisar a rugosidade de superfícies e degraus com até 2 mm de altura. Esta técnica é baseada no princípio de interferometria, onde a luz refletida de um espelho de referência é combinada com a luz refletida da amostra para produzir franjas de interferência. A melhor franja de contraste ocorre no melhor foco. Esta varredura descreve a topografia da amostra tridimensionalmente e viabiliza a execução de perfis em posições paralelas que varrem uma determinada área da amostra. (73)

### 4.4. Nanoindentação

As medidas de nanoindentação são realizadas para a determinação da dureza  $H$  e permitem determinar o do módulo de elasticidade de filmes finos ou de camadas superficiais. A força (carga) é aplicada a um indentador ou penetrador que ficará em contato com a superfície da amostra. Geralmente, esta medida é realizada em três etapas. Inicialmente a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo  $P_{\text{max}}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é retirada a taxa controlada e o penetrador é removido da amostra. Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga  $P$ . A dureza é definida pela relação da carga máxima ( $P_{\text{max}}$ ) e a área

projetada, a qual é determinada pela profundidade de contato alcançada nessa carga máxima. (74)

#### **4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)**

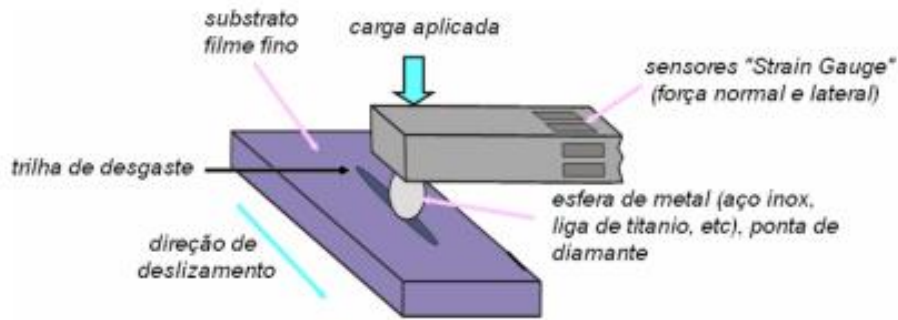
A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais do material analisado. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, após a interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector, que converte este sinal em imagem de elétrons retro espalhados (ERE). Durante essa interação, a amostra emite elétrons, produzindo a chamada imagem de elétrons secundários.(70)

A técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) é um recurso do MEV que permite a análise elementar ou caracterização química da amostra. Além disso, possibilita a análise composicional dos materiais, sendo possível a quantificação dos elementos presentes em porcentagem atômica ou em peso. O detector de energia dispersiva funciona a partir da emissão de raios-X característicos. (70)

#### **4.6. Ensaio Tribológicos**

O tribômetro utilizado para realizar os ensaios tribológicos permite diversos modos de operação, como o modo recíproco linear e o modo giratório. Neste trabalho foi utilizado o modo recíproco linear, onde o substrato está fixado e permanece estático durante o teste, e o movimento de ida e volta é realizado pela contraparte do teste. A força é aplicada de forma ativa, por comandos elétricos em uma rosca sem fim, e a carga é medida por um sensor (strain gauge). Na Figura 4.1 se mostra um esquema do equipamento.

Figura 4.1 Desenho esquemático de funcionamento do tribômetro.



Fonte: Adaptado de Bonetti (39).

## 4.7. Testes de aderência

As técnicas utilizadas para avaliar a aderência entre o filme e o substrato neste trabalho foi teste de riscamento e o de impressão Rockwell C.

### 4.7.1. Testes de riscamento

Este método de ensaio é aplicável a uma vasta gama de filmes cerâmicos duros, tais como carbetos, nitretos e filmes de DLC. O teste consiste na aplicação de uma determinada força utilizando-se um penetrador cônico de diamante (penetrador Rockwell C) (75).

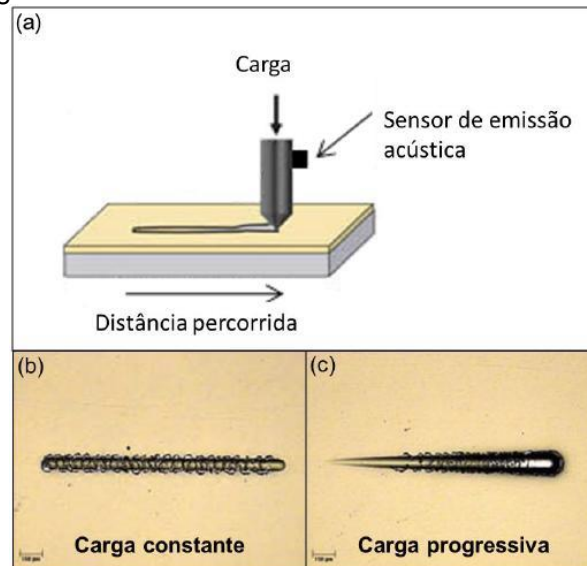
Este método fornece uma medida de adesão prática ou extrínseca, e a resistência ao deterioração do sistema filme-substrato em função da força normal aplicada. A adesão e os modos de deterioração da superfície dependem de uma iteração complexa de propriedades existentes entre o filme e o substrato (dureza, resistência à fratura, módulo de elasticidade, microestrutura, rugosidade superficial, entre outros) e também dos parâmetros dos testes (propriedades do penetrador, taxa de carga, entre outros). Assim como também tem sido demonstrado por pesquisadoras a dependência desta técnica com a espessura do filme (75).

O teste pode ser feito com a utilização de dois métodos: com incrementos de carga constante, ou com carga progressiva. Neste trabalho foi utilizado o modo de carga progressiva, onde a carga é aumentada de forma linear enquanto a ponta se move a uma velocidade constante. Para estes testes a carga é aplicada de forma progressiva até a determinação do valor de carga no qual ocorre a trinca do filme e depois o

aparecimento do substrato. Este modo de teste é rápido e requer uma área menor de amostra, além de avaliar todos os valores de carga no intervalo analisado. No entanto, a desvantagem é que o método contém duas variáveis (carga e posição) e isso pode mascarar falhas de uniformidade do filme. (75)

As trincas que ocorrem no filme podem ser monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica. Além disso, a exposição do substrato pode ser observado por microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura. O valor de carga onde ocorre a primeira trinca é chamado de carga crítica um LC1(Critical load) e o valor de carga onde se inicia a exposição do substrato é chamado de carga critica dois ou LC2. O teste de riscamento é considerado como semiquantitativo devido ao fato do valor de carga crítica não ser uma medida de adesão (75). A Figura 4.2(a) mostra um desenho esquemático do ensaio do riscamento. As Figura 4.2 (b) e (c) mostram as trilhas obtidas em um ensaio de riscamento com carga constante e com carga progressiva, respectivamente.

Figura 4.2 Esquema do ensaio de riscamento: (a) representação esquemática do teste e (b) da trilha obtida em ensaio com carga constante, (c) da trilha obtida em ensaio com carga progressiva.



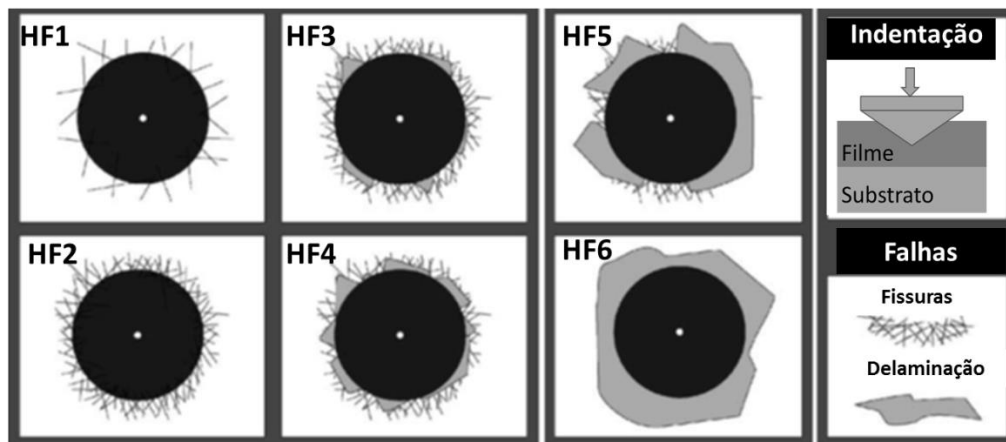
Fonte: Adaptada de Silva (73).

#### 4.7.2. Teste de indentação Rockwel C

É uma técnica de análise qualitativa que consiste na realização do teste de dureza Rockwell C com a aplicação de força máxima de 150 kgf (1471N). Uma vez realizada a indentação com a ponta de diamante cônica, induzindo uma deformação plástica do substrato e uma fratura do filme, é analisado o dano na superfície com a avaliação ao redor da indentação, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Logo, a micrografia obtida é comparada com o padrão de imagens mostrado na Figura 4.3, que serve para classificar a aderência em seis classes (HF1-HF6), o qual define como adesão aceitável o padrão determinado na imagem de HF1 até HF4, enquanto HF5 e HF6 representam uma adesão inaceitável (76). A vantagem deste método é que pode ser utilizado para controle de qualidade na área industrial, devido a facilidade e rapidez de sua realização (76)(77).

A geometria de contato em combinação com a intensa carga transferida induz tensões extremas de cisalhamento na interface. Filmes com elevada aderência conseguem suportar estas tensões de cisalhamento e impedem a delaminação ao redor da circunferência da indentação. No caso de HF1 até HF4, ilustram formas de impressão da indentação que garante fortes ligações interfaciais entre o filme e o substrato, por outro lado, a delaminação prolongada na vizinhança da impressão indica adesão interfacial fraca. Além disso, as fissuras radiais e a delaminação fraca nas impressões indicam a presença de um filme aderente, mas também frágil (77).

Figura 4.3 Princípio de indentação VDI 3198.



Fonte: Adaptado de Vidakis (77).

#### 4.8. Simulações TRIM

O software utilizado para simulações da sub-implantação iônica neste trabalho foi o código que estuda a interação dos íons na matéria SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), versão 2008. Esse software contém um grupo de programas computacionais que calculam a interação dos íons com a matéria, o núcleo do software SRIM é um programa de transporte de íons na matéria TRIM (Transport of Ions in Matter). (78)

As simulações computacionais são realizadas na tentativa de conhecer o comportamento de uma superfície sólida quando impactada por um feixe de íons com uma determinada energia. Geralmente diversos fenômenos estão presentes, os íons podem ser retroespalhados ou penetrar na superfície. No caso dos íons serem retroespalhados, parte da energia do íon é transferida para átomos da superfície e estes átomos podem ser ejetados (sputtering) ou empurrados para dentro do sólido (recoil). Os íons e átomos que penetram no sólido provocam uma série de colisões, formando cascatas, nas quais vão perdendo energia até atingir uma energia de limiar, abaixo da qual perdem a sua mobilidade. O substrato absorve parte da energia gerada nas cascatas de colisões, podendo utilizá-la para formar compostos estáveis, metaestáveis ou instáveis entre os átomos do substrato e os íons implantados. Parte da energia absorvida pode ser dissipada na forma de calor ou vibrações da rede. Esse calor liberado pode ainda favorecer a estabilização ou transformação dos compostos formados ou permitir a difusão dos íons pela rede do sólido. Diversos códigos para simulação de implantação iônica, principalmente por feixes iônicos, são utilizados, mas não conseguem simular todos os eventos que realmente acontecem, como no caso do aquecimento do substrato, o qual geraria difusão no material. (78)

O módulo TRIM do programa SRIM pode ser utilizado para a simulação da incidência de um feixe de íons numa superfície, com o objetivo de analisar a profundidade de penetração desse feixe. O módulo permite a utilização de várias camadas, cada uma com diferentes elementos. Além disso, calcula a distribuição final em três dimensões dos íons implantados e também todos os fenômenos cinéticos associados com a energia perdida dos íons: danos no alvo, sputtering, ionização e produção de fônons. Este programa simula as colisões em cascata pelo método de Monte Carlo. (79)



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentadas as descrições dos materiais e a metodologia utilizada para os estudos de deposições e caracterizações dos filmes de silício e filmes de DLC, depositados sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V. E, também, foram realizadas simulações computacionais utilizando o módulo TRIM do programa SRIM.

### 5.1. Simulação TRIM

Nesta parte do trabalho, foram realizadas simulações com o módulo TRIM do software SRIM para se conhecer a influência da tensão utilizada durante a deposição dos filmes de silício na profundidade de subimplantação dos íons no substrato. O número de íons incidentes foi escolhido com base em outros trabalhos de pesquisa, nos quais foi observado que o alcance médio dos íons e as vacâncias/íons não mudam significativamente após um número de 10000 íons, então esse valor foi utilizado para as simulações neste trabalho. (81)

Os parâmetros utilizados para as simulações foram:

- Dano (Damage): Foi utilizado (sputtering superficial /colisão multicamada), que considera individualmente cada íon.
- Gráficos (*Basic Plots*): Para esse caso foi mantido o formato padrão para obter a distribuição de íons com átomos recuados projetados no plano Y.
- Dados do íon (*Ion data*): Neste item foi preenchida a informação correspondente ao íon de silício incidente, o ângulo incidente utilizado foi de 0°, considerando um comportamento ideal do feixe e foi modificada a energia do íon para cada simulação com valores de 0.95, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 keV.
- Dados do alvo (*Target data*): Corresponde a informação do material utilizado como alvo, ou substrato. Neste caso foi utilizada a liga de titânio Ti-6Al-4V, também foi preenchido o comprimento do substrato com um valor de 250 Å.

### 5.2. Preparação do substrato

O material utilizado como substrato para a deposição dos filmes de DLC neste trabalho foi a liga de titânio Ti-6Al-4V, as amostras foram cortadas com medidas de

20mmx10mm. Além desse substrato, também foram utilizadas amostras de silício com uma face polida, com o objetivo de determinar a espessura dos filmes depositados.

As amostras de liga de titânio foram lixadas seguindo uma sequência de lixas (#320 a #2000) e em seguida, foi realizado um polimento com sílica coloidal até a obtenção de uma superfície com rugosidade média aritmética de  $30 \pm 7$  nm.

Após o polimento, as amostras foram limpas por dois processos com o objetivo de manter as condições superficiais mais favoráveis para a aderência filme substrato.

### **5.2.1. Limpeza química**

As amostras foram limpas com desengordurante diluído, em banho de ultrassom por 8 minutos, em seguida, foram colocadas em banho com álcool isopropílico por 8 minutos e posteriormente, em banho com acetona por 8 minutos. A limpeza das amostras foi realizada para a remoção de gordura, poeiras e óxidos presentes na superfície.

### **5.2.2. Limpeza com plasma de argônio**

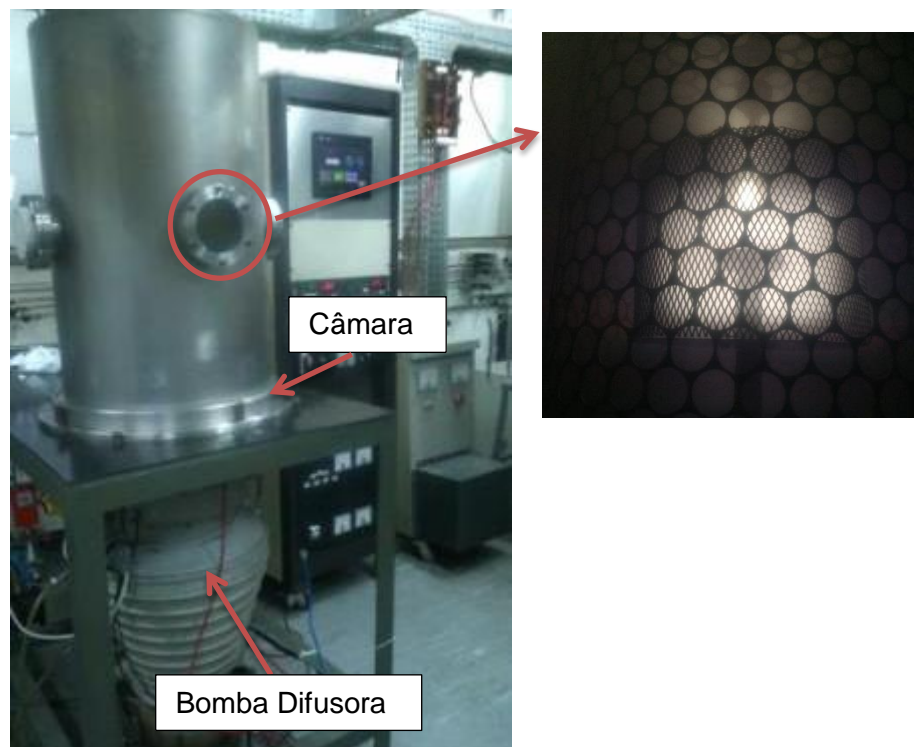
A segunda etapa de limpeza é realizada pelo bombardeamento de íons de Argônio na superfície, numa pressão de  $9 \times 10^{-4}$  Torr utilizando a técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional, num fluxo de Argônio de 10 sccm, durante um tempo de 20 minutos, com tensão de polarização de -560 V, frequência de 20 kHz e largura de pulso de 20  $\mu$ s. O processo de limpeza com argônio antes da deposição do filme resulta em melhora na aderência dos filmes de DLC em diferentes substratos. Este procedimento garante a remoção de óxidos ou impurezas na superfície. No entanto, o tempo de limpeza não deve ser prolongado, para minimizar o efeito de sputtering.

## **5.3. Características do reator de deposição**

O reator utilizado para a limpeza das amostras com argônio é o mesmo utilizado para a deposição da intercamada de silício, do gradiente de concentração, assim como para a deposição dos filmes de DLC. É importante dizer que o processo é contínuo e não há necessidade de trocar as amostras de reator. O reator utilizado se mostra na Figura 5.1, a câmara é de aço inoxidável com volume interno de 120 L, de forma cilíndrica. O sistema de vácuo da câmara é composto por uma bomba mecânica de paletas rotativas, modelo Edwards E2M80, a qual realiza um vácuo primário desde a pressão

atmosférica até  $3 \times 10^{-2}$  Torr, e uma bomba difusora Diffstak 250/2000M que realiza alto vácuo até alcançar  $10^{-5}$  Torr. No sistema estudado, a bomba mecânica além de realizar o vácuo primário, serve para dar a pressão de apoio para a exaustão dos gases bombeados pela bomba difusora. Na câmara de vácuo estão acoplados os medidores de pressão. O sistema conta com dois medidores acoplados ao sistema, um do tipo Pirani, o qual é utilizado na fase de pré-vácuo da câmara e fornece medidas de pressão de até 0,001Torr, e outro do tipo membrana capacitiva, com fundo de escala de 1Torr, para medidas de pressão absoluta. O fluxo dos gases inseridos é regulado por controladores eletrônicos de fluxo devidamente calibrados para cada tipo de gás.

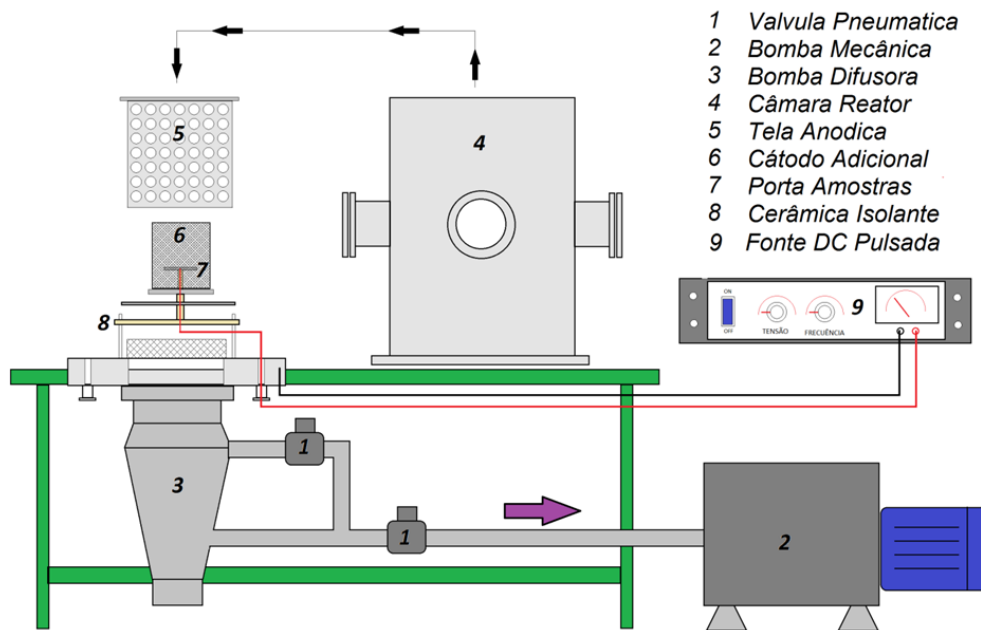
Figura 5.1 Imagem do sistema de deposição PECVD-DC pulsada com cátodo adicional e do plasma através da janela.



Fonte: Produção da autora.

Na Figura 5.2 mostra-se um esquema completo do sistema de deposição PECVD-DC pulsada com cátodo adicional, utilizado neste trabalho para a deposição dos filmes. No esquema são apresentados todos os componentes detalhadamente. É possível observar a tela anódica, o catodo adicional, a presença da bomba mecânica e da bomba difusora, assim como as válvulas pneumáticas e a fonte de polarização.

Figura 5.2 Diagrama esquemático do sistema de deposição com as bombas de vácuo e o cátodo adicional.



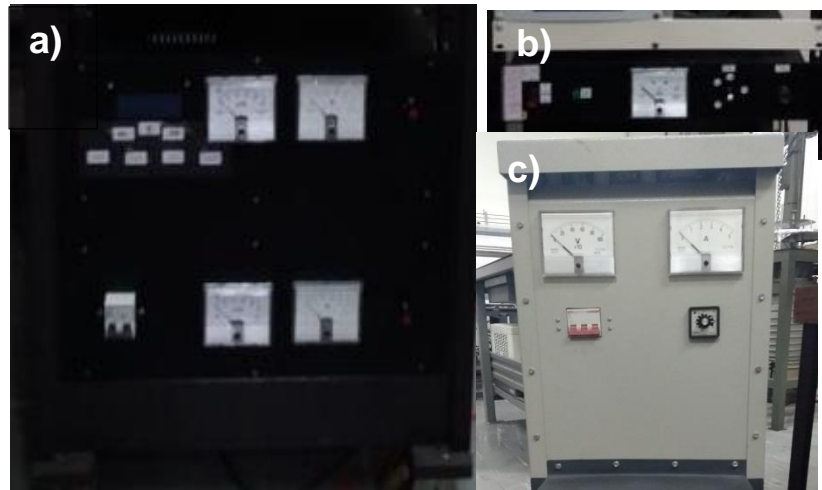
Fonte: Adaptado de Ramírez (38).

Na câmara de vácuo também se encontra acoplado um conjunto de fontes que variam em concordância com o requerimento e condições dos testes. Na Figura 5.3, são apresentadas três tipos de fontes que podem ser utilizadas para gerar a descarga do plasma, pela técnica DC pulsada. Essas fontes pulsadas foram desenvolvidas com características específicas pelo grupo DIMARE do INPE/LAS, nas quais é possível variar a tensão e a largura de pulso com controle da corrente em uma frequência determinada.

A fonte mostrada na Figura 5.3 (a) permite uma variação de frequência de 20 a 50 kHz, com variação de amplitude de 200 V até 1000 V e permite uma variação do dutty cycle. Esta fonte foi desenvolvida neste trabalho de pesquisa para depositar filmes de DLC altamente hidrogenados. A Figura 5.3 (b) mostra a fonte de 20 kHz que permite a variação de largura de pulso de 5,10,15 e 20  $\mu$ s e uma variação de tensão de 0,1 kV até 15kV, esta fonte foi utilizada para a deposição das interfaces de silício. A Figura 5.3 (c) mostra a fonte que possui melhor resolução numa faixa de 100 V até 1000 V, a qual é de 20 kHz com largura de pulso fixa de 20  $\mu$ s. Todas as fontes explicadas anteriormente apresentam uma tensão de saída com característica especial com um pulso positivo constante em 40 V, que melhora o processo de deposição e garante boa aderência dos filmes, pois promove uma neutralização de cargas na superfície depois

da aplicação do pulso negativo (24). Esta fonte de polarização é conectada diretamente ao porta substrato (cátodo), onde é colocada a amostra.

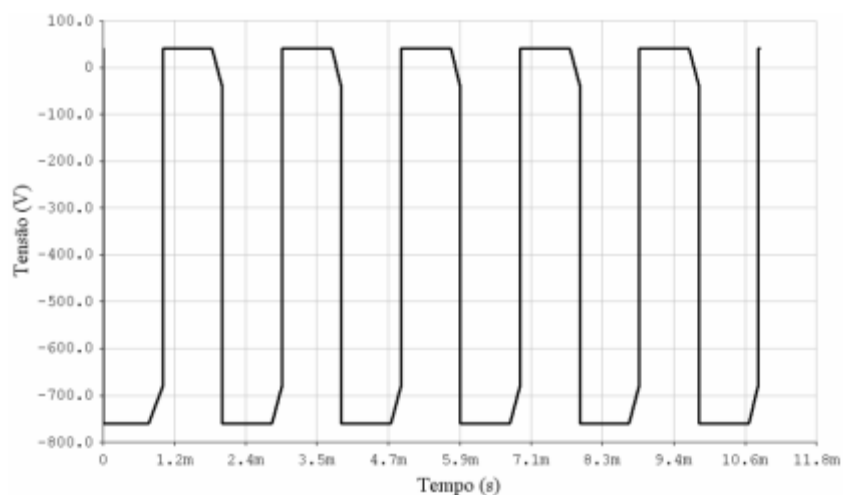
Figura 5.3 Fontes utilizadas no sistema PECVD- DC pulsada com cátodo adicional.



Fonte: Produção da autora.

Na Figura 5.4 mostra-se um gráfico com a forma de onda característica das fontes utilizadas neste trabalho. Estas fontes permitem o controle da tensão negativa aplicada assim como, a variação da largura de pulso, de acordo com a condição de estudo, mantendo sempre o pulso positivo constante de 40 V. Desta forma, é gerado um pulso negativo e em seguida, é gerado um pulso positivo.

Figura 5.4 Forma de onda dos pulsos de saída das fontes.



Fonte: Adaptado de Bonetti(39).

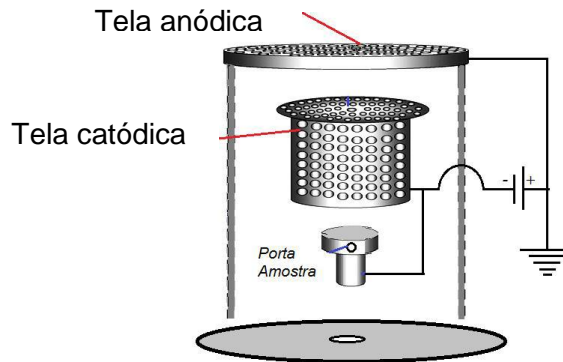
Neste trabalho, o controle da pressão no processo de deposição foi efetuado por um sistema de servo-motor, a partir de um controlador lógico programável (CLP). O servo-motor está acoplado no eixo da válvula da bomba difusora, o que possibilita maior controle de abertura e fechamento da mesma, assim como, dos valores de pressão. Esse sistema foi desenvolvido no grupo DIMARE do INPE/LAS, com o objetivo de se obter um sistema confiável que permita repetitividade dos experimentos e eficiência do sistema (38).

#### **5.4. Técnica de deposição**

Segundo pesquisas anteriores desenvolvidas no grupo DIMARE do LAS/INPE, a técnica PECVD-DC pulsada apresenta baixo custo, boa taxa de deposição e permite a deposição de filmes com elevada dureza e elevada aderência quando comparada com outras técnicas (39). Neste trabalho foi utilizada uma modificação desta técnica PECVD-DC pulsada, que corresponde à incorporação de um cátodo adicional.

O reator de deposição é formado por dois eletrodos de diferentes áreas como no caso do PECVD convencional. O eletrodo menor, em geral é o cátodo, e está diretamente conectado na fonte. O outro eletrodo, o anodo, é formado por uma tela que encontra-se conectada com as paredes da câmara e aterradas. A modificação deste sistema é a incorporação do cátodo adicional que foi desenvolvido e patenteado no grupo Dimare do INPE/LAS (80). Este sistema é mostrado na Figura 5.5 e é explicado como uma tela colocada no potencial negativo (catódico) do circuito elétrico. Esta tela metálica tem forma cilíndrica e suas dimensões podem ser modificadas. Conforme estudado em trabalhos anteriores, foi estabelecida a melhor relação entre as medidas da tela, isto é, as medidas de diâmetro e comprimento do cátodo adicional, assim como as dimensões das malhas “*mesh*” da tela metálica. Desta forma, foi garantida a estabilidade da descarga do plasma no interior do cátodo adicional (38).

Figura 5.5 Esquema do sistema de cátodo adicional da técnica PECVD.



Fonte: Adaptado de Ramírez(38).

A descarga DC produz o plasma entre os eletrodos. Esse plasma é gerado por colisões dos elétrons com os átomos e /ou moléculas da atmosfera precursora, provocando ionizações através de diversas reações envolvendo elétrons, íons, moléculas e radicais. Os objetivos do cátodo adicional são: gerar mais espécies ativas, principalmente átomos e moléculas neutras; confinar os íons, com objetivo de aumentar a densidade do plasma, garantindo melhor desempenho energético do sistema; permitir a obtenção de plasmas densos e estáveis em baixas pressões, e assim, garantir um processo em regime de quase não colisões, com uniformidade do plasma (73).

## 5.5. Procedimento de deposição

O processo está dividido em três partes, sendo a primeira referente à deposição da interface de silício sobre a liga de titânio, a segunda referente à deposição da camada com gradiente de concentração e a última, à deposição dos filmes de DLC propriamente ditos. Para a deposição dos filmes foi utilizada a técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional, em regime de baixa pressão ou regime de quase não colisão, onde a energia do íon é totalmente aproveitada durante o processo (36).

### 5.5.1. Interface de silício

Com as amostras em vácuo no interior da câmara de deposição, a camada intermediária de silício amorfo foi depositada nas amostras de liga de titânio, com o objetivo de garantir a aderência dos filmes de DLC ao substrato. Esta escolha pelo silício foi realizada em função da possibilidade de formação de ligações carbono-silício durante o processo inicial do crescimento do filme de DLC (6). Conforme foi mostrado na literatura, esta é a característica principal para obtenção de elevada aderência de

filmes de DLC sobre diferentes metais (39)(50)(5). A camada de silício também contribui para a diminuição do estresse no filme de DLC, como já foi estudado em outros trabalhos (6).

Inicialmente foi realizado um estudo dos parâmetros de deposição da camada de silício, para se obter as melhores características de aderência ao substrato. Diferentes variações foram feitas nos parâmetros da fonte, tais como, variação das tensões de deposição e de largura do pulso negativo. Na Tabela 5.1, mostra-se os parâmetros utilizados neste trabalho. Estas condições de tensão foram estabelecidas na tentativa de obter um estudo amplo das tensões de deposição que podem ser alcançadas com as fontes disponíveis no LAS/INPE.

Tabela 5.1 Parâmetros de deposição das camadas de silício.

Largura de pulso	Tensão (-kV)
5 $\mu$ s	0,95
	2
	4
	6
	8
	10
	12
20 $\mu$ s	0,95
	2
	4

Fonte: Produção da autora.

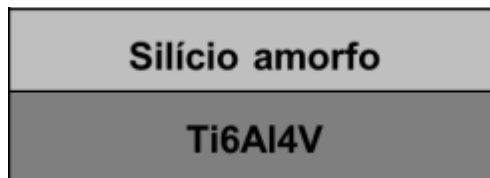
Em todas as deposições, o gás precursor do silício foi o silano, com fluxo de 3 sccm, tempo de crescimento de 20 minutos e pressão mantida na ordem de  $10^{-4}$  Torr. Na fonte de descarga DC pulsada, a frequência foi de 20 kHz. E, então, foi realizada a variação da largura de pulso ou da tensão para cada experimento.

O estudo da intercamada de silício em alta tensão foi motivado pelos resultados da simulação TRIM, a partir dos quais se observou que uma maior tensão de deposição e, conseqüentemente, maior tensão dos íons, representa maior penetração e maior densidade do filme de DLC. Neste trabalho, a energia utilizada para o crescimento do filme de silício é totalmente aproveitada pelos íons no processo da subimplantação. Isto



ocorre devido à utilização da nova técnica de deposição com cátodo adicional que permite o crescimento de filmes em baixas pressões (na ordem de  $10^{-4}$  Torr), promovendo um regime de quase não colisão, com um estreitamento da distribuição de energia dos íons, e desta forma, maior aproveitamento energético pelo íon. Na Figura 5.6 observa-se o esquema final da camada de silício no substrato.

Figura 5.6 Esquema da camada de silício sobre o substrato de liga de titânio Ti-6Al-4V.



Fonte: Produção da autora.

### 5.5.2. Gradiente de concentração

Acima da camada de silício foi depositada uma camada com um gradiente de concentração. Este filme foi depositado para garantir o casamento da dureza e do coeficiente de dilatação térmica entre o filme de DLC e o substrato. Os gases precursores nesta etapa foram o acetileno ( $C_2H_2$ ) e silano ( $SiH_4$ ), com fluxos de trabalho de 10 e 3 sccm, respectivamente. O gradiente foi gerado a partir da redução do fluxo de silano de 0,5 sccm até sua total extinção. Na Figura 5.7, ilustra-se um esquema com a distribuição das camadas logo após esta etapa.

Figura 5.7 Esquema da composição das camadas no substrato.



Fonte: Produção da autora.

### 5.5.3. Deposição dos Filmes de DLC

A deposição dos filmes de DLC foi realizada após o crescimento das duas camadas anteriores. Nesta etapa, o gás precursor do carbono é o acetileno, com fluxo de 10 sccm. Parâmetros como tempo, tensão de polarização e pressão de deposição

variaram de acordo com a espessura e o conteúdo de hidrogênio desejados em cada etapa do estudo. Na Figura 5.8 mostra-se o esquema final do filme sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V.

Figura 5.8 Esquema final da composição dos filme sobre o substrato.



Fonte: Produção da autora.

#### **5.5.3.1. Deposição de filmes de DLC a partir de diferentes intercamadas de silício**

Após a deposição das camadas intermediárias de silício e de gradiente de concentração, nesta etapa foram crescidos filmes de DLC sobre a liga Ti-6Al-4V com o fim de avaliar a influência destas interfaces na aderência do filme total, de acordo com os parâmetros de deposição utilizados. A intercamada de silício amorfo foi depositada com tempos diferentes para se obter uma espessura aproximadamente de  $100 \pm 20$  nm para todos os casos. O tempo foi calculado após a determinação da taxa de deposição no estudo inicial da camada de silício para as diferentes tensões de deposição.

Os parâmetros de deposição do filme de DLC e da camada do gradiente de concentração foram mantidos constantes para todos os casos, conforme expõe a Tabela 5.2. Os filmes de DLC foram crescidos utilizando-se condições experimentais otimizadas, produzindo filmes de boa qualidade que já foram obtidos por outros pesquisadores (38)(37). A variação foi realizada apenas nas condições de deposição da intercamada de silício. Os parâmetros de deposição dos filmes de silício são mostrados nas Tabela 5.3 e Tabela 5.4.

Tabela 5.2 Parâmetros de deposição do gradiente e do filme de DLC

Deposição	Largura de pulso ( $\mu\text{s}$ )	Tensão (-kV)	Pressão (Torr)	Frequência (kHz)	Tempo (min)	Gás	Fluxo de gases
<b>Gradiente</b>	20	0,75	$7 \times 10^{-4}$	20	18	$\text{SiH}_4 / \text{C}_2\text{H}_2$	3sccm/ 10sccm
<b>DLC</b>	20	0,75	$7 \times 10^{-4}$	20	60	$\text{C}_2\text{H}_2$	10 sccm

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.3 Parâmetros de deposição da intercamada com largura de pulso de 5  $\mu\text{s}$  e variação na tensão.

Deposição	Largura de pulso ( $\mu\text{s}$ )	Tensão (-kV)	Pressão (Torr)	Frequência (kHz)	Tempo (min)	Gás	Fluxo de gases
	5	0,95	$7 \times 10^{-4}$	20	10	$\text{SiH}_4$	3 sccm
<b>Silício amorfo</b>	5	2	$8 \times 10^{-4}$	20	9	$\text{SiH}_4$	3 sccm
<b>Silício amorfo</b>	5	4	$7 \times 10^{-4}$	20	8	$\text{SiH}_4$	3 sccm
<b>Silício amorfo</b>	5	6	$7 \times 10^{-4}$	20	6	$\text{SiH}_4$	3 sccm

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.4 Parâmetros de deposição da intercamada com largura de pulso de 20  $\mu\text{s}$  e variação na tensão.

Deposição	Largura de pulso ( $\mu\text{s}$ )	Tensão (-kV)	Pressão (Torr)	Frequência (kHz)	Tempo (min)	Gás	Fluxo de gases
<b>Silício amorfo</b>	20	0,95	$8 \times 10^{-4}$	20	8	$\text{SiH}_4$	3 sccm
<b>Silício amorfo</b>	20	2	$2 \times 10^{-3}$	20	4	$\text{SiH}_4$	3 sccm
<b>Silício amorfo</b>	20	4	$2,2 \times 10^{-3}$	20	3,5	$\text{SiH}_4$	3 sccm
<b>Silício amorfo</b>	20	6	$2,5 \times 10^{-3}$	20	3	$\text{SiH}_4$	3 sccm

Fonte: Produção da autora.

### 5.5.3.2. Deposição de filmes de DLC com variação no conteúdo de hidrogênio

Inicialmente, realizou-se um estudo para avaliar as condições desejáveis de pressão, tensão e “duty cycle” para a deposição de filmes de DLC. Os filmes foram depositados e posteriormente caracterizados. As condições da fonte neste trabalho foram 50 kHz de frequência, “duty cycle” de 25 % e uma faixa de tensão de deposição de -200 V até -500 V. Adicionalmente, foi feita a comparação destes filmes de DLC, com o filme depositado na etapa anterior, ou seja para o filme crescido com a tensão de deposição de -750 V, frequência de 20 kHz e largura de pulso de 20  $\mu\text{s}$ .

Com o objetivo de obter filmes de DLC com diferentes concentrações de hidrogênio, a tensão de deposição do filme foi variada. Diferentes metodologias têm sido empregadas para variar o conteúdo de hidrogênio nos filmes de carbono amorfo, tais como a utilização de diferentes tipos de precursores, a diluição da atmosfera precursora com hidrogênio, além da variação da tensão de deposição (55)(63)(57)(65). É necessário ressaltar a importância do trabalho de pesquisa atual, pelo aspecto inovador da técnica de deposição PECVD DC pulsada com cátodo adicional utilizada e pelas características únicas da fonte, que permitem o crescimento do filme em baixa pressão com um plasma de descarga estável e uniforme dentro cátodo adicional.

Para a deposição destes filmes, as amostras de liga de titânio e de silício foram preparadas como especificado no item 5.1. Em seguida, foi depositada a camada de silício e do gradiente, com as condições ótimas de deposição obtidas neste trabalho, que garantem a aderência entre o filme e o substrato. Estes parâmetros otimizados são apresentados na Tabela 5.5, na qual pode-se observar que o gradiente foi depositado com o uso da fonte de 50 kHz. Isto foi feito para garantir a continuidade na etapa seguinte do processo, correspondente à deposição do filme de DLC propriamente dito. Os filmes de DLC foram obtidos com variação na tensão e no tempo de deposição, com o objetivo de se obter filmes hidrogenados com espessuras aproximadas. Na Tabela 5.6, mostram-se os parâmetros de deposição do filme de DLC.

Para facilitar o entendimento, será utilizada uma nomenclatura para os filmes de acordo com a tensão de deposição utilizada. Os filmes depositados com tensão de deposição de -200V, serão chamados de a-C:H2, os de -300V, de a-C:H3, os de -400 V, de a-C:H4, os de -500 V, de a-C:H5, e os de -750 V, serão chamados de a-C:H7, sendo este último, o filme crescido na etapa anterior, item 5.6.

Tabela 5.5 Parâmetros de deposição da intercarnada e do gradiente de concentração.

Deposição	Largura de pulso ( $\mu\text{s}$ )	Tensão (-V)	Pressão (Torr)	Frequência (kHz)	Tempo (min)	Gás	Fluxo de gases
Silício Amorfo	20	950	$7 \times 10^{-4}$	20	8	$\text{SiH}_4$	3 sccm
Gradiente	5	600	$3.3 \times 10^{-3}$	50	7	$\text{SiH}_4 / \text{C}_2\text{H}_2$	3 sccm/ 10 sccm
Gradiente do a-C:H7	20	750	$8 \times 10^{-4}$	20	18	$\text{SiH}_4 / \text{C}_2\text{H}_2$	3 sccm/ 10 sccm

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.6 Parâmetros de deposição dos filmes de DLC.

Deposição	Largura de pulso ( $\mu\text{s}$ )	Tensão (-V)	Pressão (Torr)	Frequência (kHz)	Tempo (min)	Gás	Fluxo de gases
a-C:H2	5	200	$8,6 \times 10^{-3}$	50	240	$\text{C}_2\text{H}_2$	10 sccm
a-C:H 3	5	300	$3,3 \times 10^{-3}$	50	180	$\text{C}_2\text{H}_2$	10 sccm
a-C:H 4	5	400	$3,4 \times 10^{-3}$	50	120	$\text{C}_2\text{H}_2$	10 sccm
a-C:H 5	5	500	$2,1 \times 10^{-3}$	50	45	$\text{C}_2\text{H}_2$	10 sccm
a-C:H 7	20	750	$6 \times 10^{-4}$	20	60	$\text{C}_2\text{H}_2$	10 sccm

Fonte: Produção da autora.

## 5.6. Caracterização dos filmes

Após a deposição das intercarnadas de silício e da deposição dos filmes de DLC, foram realizadas caraterizações morfológicas, estruturais, químicas e tribológicas dos filmes.

### 5.6.1. Morfologia da superfície

Para a obtenção das medidas de rugosidade do substratos e dos filmes, foram realizadas 5 medidas de rugosidade aritmética de cada amostra utilizando o perfilômetro óptico WIKO NT1100 Veeco. O equipamento encontra-se instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. (LAS/INPE).

As caracterizações morfológicas da superfície, das indentações e dos riscamentos do estudo da aderência foram realizadas utilizando dois microscópios, o MEV VEGA 3 modelo TESCAN e o MEV-FEG MIRA3 também modelo TESCAN, instalados no

Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

### **5.6.2. Caracterização estrutural**

A estrutura dos filmes foi avaliada por meio de espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros foram obtidos utilizando o Espectrômetro Raman LabRAM Horiban Evolution, com um laser de 514nm, tempo de aquisição de dados de 60 segundos, com 3 acumulações para cada espectro. Em cada amostra foram realizados três espectros Raman em regiões diferentes. As medidas foram realizadas em condições de temperatura e umidade ambiente. Este equipamento se encontra instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

### **5.6.3. Caracterização química**

A composição química dos filmes de DLC foi determinada utilizando-se as técnicas de análise por feixe de íons RBS, PIXE e ERDA. As caracterizações RBS e PIXE foram empregadas para determinar o conteúdo de carbono, assim como para identificar a presença de possíveis contaminações nos filmes depositados. A técnica ERDA foi utilizada para a determinação do conteúdo de hidrogênio. Estas análises foram realizadas utilizando-se um feixe de  $\text{He}^+$  de 3,2 MeV. A amostra foi colocada com uma inclinação de  $80^\circ$  em relação a incidência perpendicular do feixe. O hidrogênio é medido por um detector de barreira posicionado com um ângulo de  $20^\circ$  em relação ao feixe. O equipamento utilizado para as análises químicas foi um Acelerador Eletrostático Pelletron 1,6-MV 5SDH da *National Electrostatic Corporation* do Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos nas instalações da Universidade de São Paulo (LAMFI\_USP) utilizando a estação Multi-análise (RBS, PIXE e FRS).

Uma outra técnica que também foi utilizada para a determinação do conteúdo de hidrogênio nos filmes de DLC, é a espectroscopia de espalhamento Raman. Subtraindo-se o background de fotoluminescência do espectro Raman característico do filme de DLC hidrogenado, foi estimado o teor de hidrogênio a partir de cálculos empíricos (20). Para esta medida foi utilizado o espectrômetro Raman LabRAM

Horiban Evolution, com um laser de 514nm, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

#### **5.6.4. Taxa de deposição dos filmes**

Para a determinação da taxa de deposição, foram analisadas imagens da seção transversal dos filmes, em amostras de silício clivadas. As imagens foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados do MEV-FEG MIRA3 modelo TESCAN instalados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). A espessura dos filmes foi obtida a partir da medição nas imagens. Em cada amostra, foram realizadas três medidas ao longo do filme. O cálculo da taxa de deposição é realizado, portanto, dividindo-se a espessura pelo tempo de deposição.

#### **5.6.5. Caracterização tribológica**

Os ensaios tribológicos para as medidas de coeficiente de atrito, foram utilizadas esferas de Zircônia, de 4 mm de diâmetro, como contraparte. Antes dos ensaios, tanto as amostras como as esferas foram limpas por um tempo de 5 minutos em banho de ultrassom com acetona. Cada ensaio foi repetido três vezes para cada condição, com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos resultados. Foi utilizada uma célula de carga de 100 N e os testes foram realizados em alto vácuo e em condições ambientais. As condições ambientais consideradas para os testes foram temperatura de 20°C e umidade relativa de 40% RH, e nos testes em alto vácuo, a pressão foi mantida em torno de  $10^{-5}$  Torr. Para as duas atmosferas analisadas, os parâmetros do teste foram: carga de 5 N, velocidade de 10 mm/s, tamanho da trilha de 5 mm e tempo de 7 minutos, até a obtenção de um coeficiente de atrito estacionário.

Para as caracterizações tribológicas em ambas condições foi utilizado o tribômetro modelo UMT-2VAC CETR, instalados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

#### **5.6.6. Caracterização mecânica**

As caracterizações mecânicas dos filmes aqui estudados correspondem às avaliações de aderência e às medidas de dureza.

### **5.6.6.1. Testes de aderência**

Para as caracterizações mecânicas de aderência foi realizado o teste de riscamento de acordo a norma ASTM C1624-05 utilizando uma ponta de diamante do tipo Rockwell C, com angulação de 120° e raio de curvatura de 200 µm. Para avaliar a aderência da camada de silício ao substrato de liga de Titânio Ti-6Al-4V, foi utilizada uma carga progressiva até 40 N, e para avaliar a aderência do filme de DLC ao substrato, uma carga progressiva até 60 N. Os testes foram repetidos 3 vezes em 3 amostras diferentes em uma atmosfera de 23°C e 41% de umidade relativa. Foi utilizado o tribômetro do modelo UMT-2, do fabricante CETR, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

A aderência também foi caracterizada a partir da norma VDI 3198. Para isto, foi utilizado um durômetro Rockwell C tipo BVR do fabricante Reicherter, utilizando um penetrador cônico de diamante com angulação de 120° para a realização das indentações. Esse equipamento encontra-se instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). Foram realizadas três indentações em regiões diferentes de cada amostra.

### **5.6.7. Nanoindentação**

Para medir a dureza dos filmes de silício e de DLC foi utilizado o método de Oliver Pharr (74), utilizando um penetrador do tipo Berkovich, o qual consiste numa pirâmide de três lados com cada lado formando 65,3° com um plano normal à base da pirâmide. A profundidade da indentação foi limitada a 15% da espessura total do filme, com o objetivo de evitar a influência do substrato ou das camadas intermediárias presentes no filme na medida obtida. As forças máximas aplicadas foram de 20 mN para os filmes de DLC, e de 0,8 mN para os filmes de silício. Foram realizadas 10 medidas para as amostras de filmes de silício e de filmes de DLC depositados em tensão de polarização de -750 V. Já para o estudo de filmes de DLC com variação do conteúdo de hidrogênio, foram necessárias 100 medidas em cada amostra, com o objetivo de se garantir uma maior confiabilidade, minimizando a variabilidade dos resultados. As medidas foram realizadas na Universidade de São Paulo no laboratório de fenômenos de superfície (LFS).



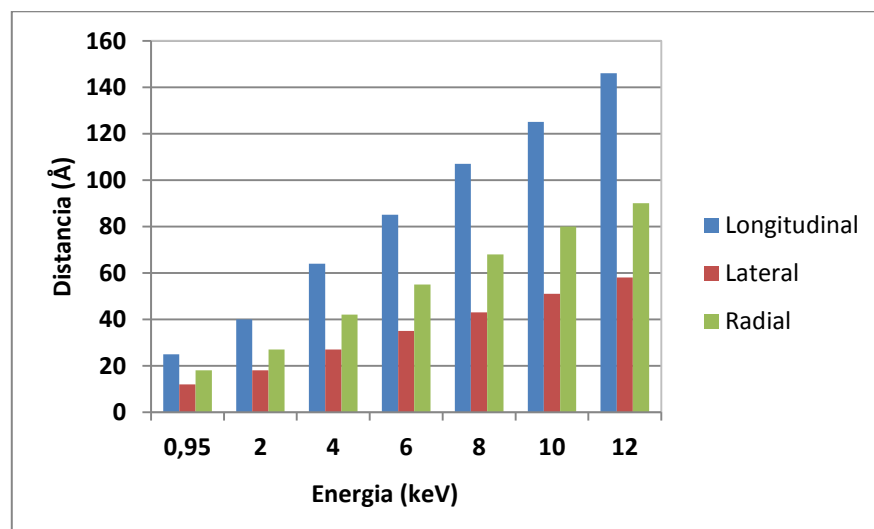
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelas simulações computacionais e os resultados experimentais, que foram divididos conforme os tipos de estudos realizados tanto para as camadas intermediárias de silício, como para os filmes de DLC crescidos em diferentes condições.

### 6.1. Simulações SRIM

As simulações foram realizadas com íons de silício acelerados com diferentes tensões, variando na faixa de 0,95 keV até 12 keV. Na Figura 6.1 pode-se observar que o aumento da energia de implantação provoca o aumento progressivo do alcance médio dos íons no substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V. A simulação exibiu um alcance médio do íon de silício de 25 Å para 0,95 keV e de 146 Å para 12 keV.

Figura 6.1 Representação gráfica do alcance médio dos íons de Si na liga de titânio Ti-6Al-4V, em relação à posição longitudinal, lateral e radial.

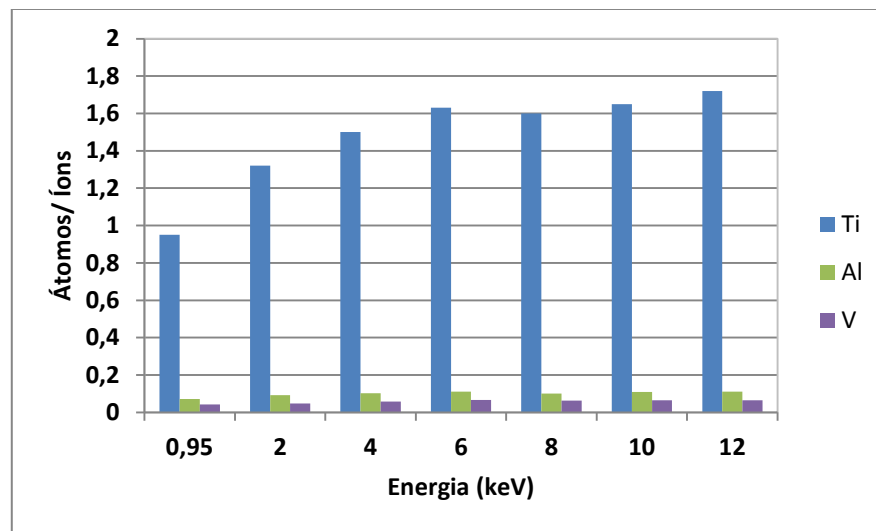


Fonte: Produção da autora.

É importante destacar que o aumento da tensão do feixe de íons promove um incremento do alcance médio dos íons não somente na direção longitudinal, mas também lateralmente e radialmente. A penetração longitudinal aparenta ser mais eficaz, isto ocorre porque o programa considera a incidência a partir de um único feixe de íons a 0° e não como uma distribuição ao longo da superfície.

Na Figura 6.2 pode ser observada a eficiência do “*sputtering*” promovido pelo íon de silício onde os átomos de titânio, alumínio e vanádio são ejetados do material. O sputtering apresenta um incremento quando a energia do íon é aumentada. Essa tendência é mais notória no caso do átomo de titânio da liga. Esse resultado pode diminuir a aderência do filme pelo fato de gerar uma danificação maior da superfície.

Figura 6.2 Eficiência de sputtering variando a energia de incidência dos íons de Si.



Fonte: Produção da autora.

## 6.2. Resultados experimentais

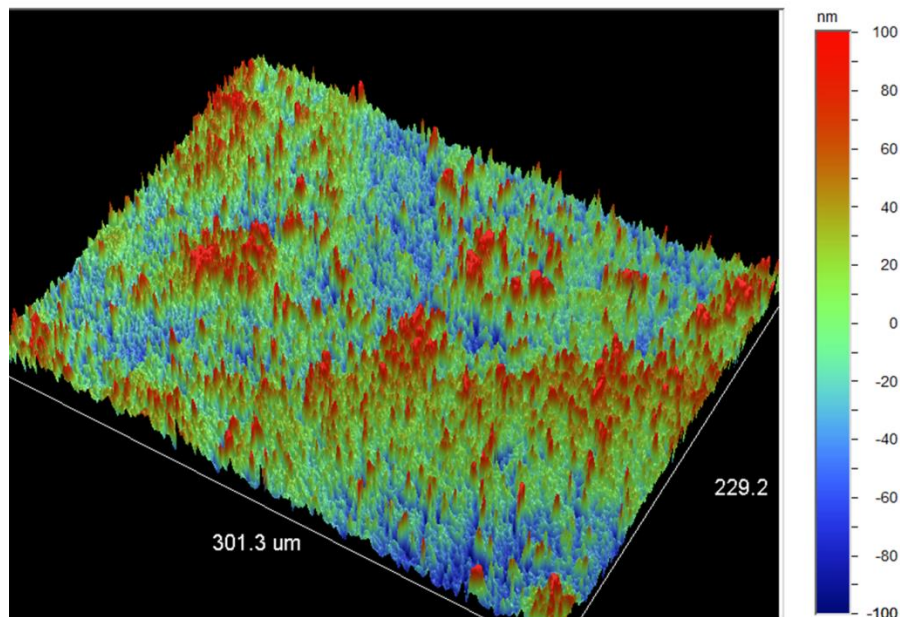
Nesta etapa são apresentados os resultados das caracterizações realizadas nos filmes. Inicialmente foi estudada a deposição da camada de silício sobre a superfície da liga de titânio, com o objetivo de determinar as condições para se obter a melhor aderência entre o filme de silício e a liga de titânio. Em seguida, foi feito um estudo do filme de DLC, depositado sobre diferentes camadas de silício, para a validação das melhores condições obtidas anteriormente. Após esta etapa, foi feita uma variação da tensão de deposição no filme de DLC, com o objetivo de se obter filmes hidrogenados para serem utilizados em aplicações espaciais. Para estas aplicações, os filmes foram caracterizados tribologicamente em condições de alto vácuo e pressão atmosférica.

## 6.2.1. Características do substrato

- **Rugosidade**

As amostras de liga de titânio foram polidas até se obter uma rugosidade média aritmética aproximada de  $30 \pm 7$  nm para todos os casos de estudo. Na Figura 6.3 ilustra-se a morfologia característica dos substratos após o polimento.

Figura 6.3 Perfil de rugosidade da liga de titânio Ti-6Al-4V após o polimento.



Fonte: Produção da autora.

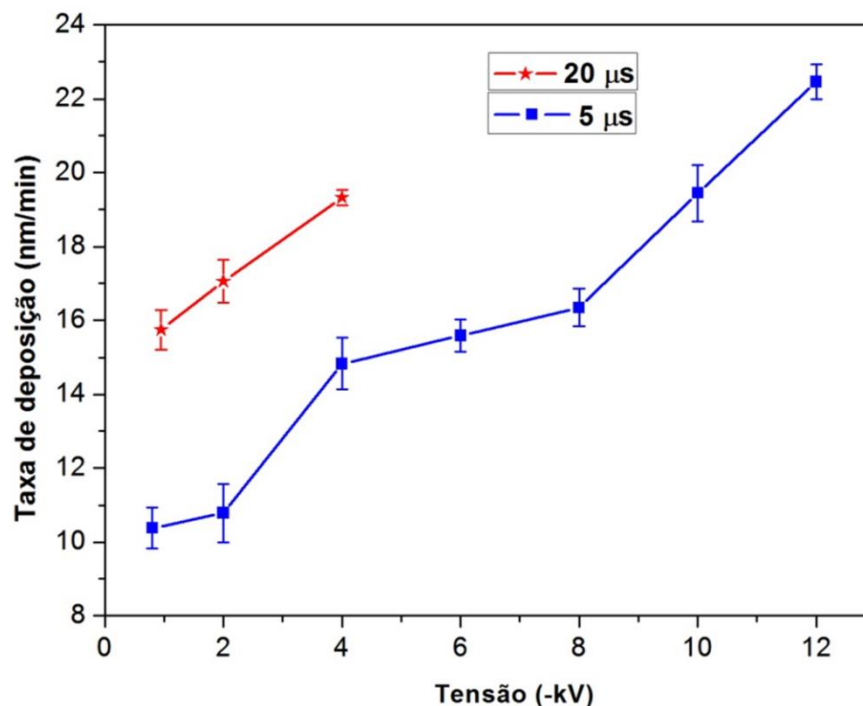
## 6.2.2. Interface de silício

- **Taxa de deposição**

Na Figura 6.4 apresenta-se a taxa de deposição do silício amorfo em função da tensão, para as duas condições de largura de pulso utilizadas na fonte de 20 kHz, 5 e 20  $\mu$ s. Pode-se observar que a taxa de deposição apresenta valores relativamente altos para todos os filmes com valores acima de 10 nm/min e um aumento na taxa de deposição de acordo com o incremento da tensão, para os dois casos em estudo. O fato de serem utilizadas elevadas tensões para a deposição do filme e maior densidade do plasma permite um crescimento na taxa de deposição (36). Quando a tensão de deposição aumenta, a intensidade do bombardeamento do íon é incrementada, o que pode contribuir para o acréscimo do número de locais de absorção na superfície durante o crescimento do filme (36). Este comportamento é atribuído a maior

dissociação/ionização das moléculas do gás e, por conseguinte, maior quantidade de íons e radicais no plasma (5). Também é observado um aumento na taxa de deposição para as condições da fonte onde a largura de pulso é de 20  $\mu\text{s}$ , quando comparadas com a de 5  $\mu\text{s}$ , o que demonstra uma maior eficiência da fonte quando a largura de pulso é maior. No entanto, o incremento não apresenta um comportamento linear, uma vez que a taxa de deposição não aumenta proporcionalmente com a largura de pulso.

Figura 6.4 Taxa de deposição em função da tensão de deposição das camadas de silício amorfo.



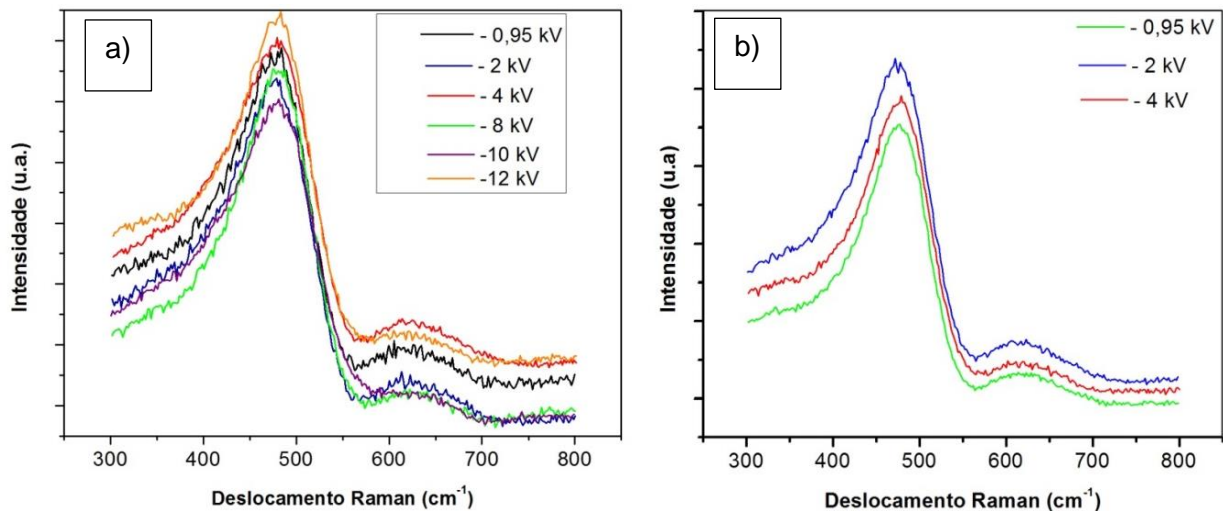
Fonte: Produção da autora.

- **Espectroscopia Raman**

A Figura 6.5 mostra os espectros Raman das camadas de silício depositadas utilizando-se larguras de pulso de 5  $\mu\text{s}$  e 20  $\mu\text{s}$  em função da tensão de deposição. Não foram identificadas diferenças significativas nos espectros. Foi possível observar a estrutura amorfa do silício com duas bandas principais, a primeira banda centrada em torno de 476  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é atribuída ao modo transversal óptico das vibrações do silício, correspondente à fase de silício amorfo, que geralmente encontra-se centrada em torno de 480  $\text{cm}^{-1}$  (81) (82). Também se observa uma banda em torno de 620  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de alongamentos das ligações de silício-hidrogênio no filme (82). Os resultados obtidos para todas as intercamadas de silício apresentam um

comportamento estrutural similar, já que não foi observado deslocamento das bandas ou qualquer outra mudança. Não foram observadas modificações das características amorfas dos filmes com o aumento da tensão de deposição. Este comportamento sugere que a tensão de deposição utilizada na intercâmara de silício não modifica significativamente a estrutura dos filmes de silício amorfo.

Figura 6.5 Espectro de espalhamento Raman para filmes de silício com variação na largura de pulso da fonte em função da tensão de deposição a) 5  $\mu\text{s}$  b) 20  $\mu\text{s}$ .

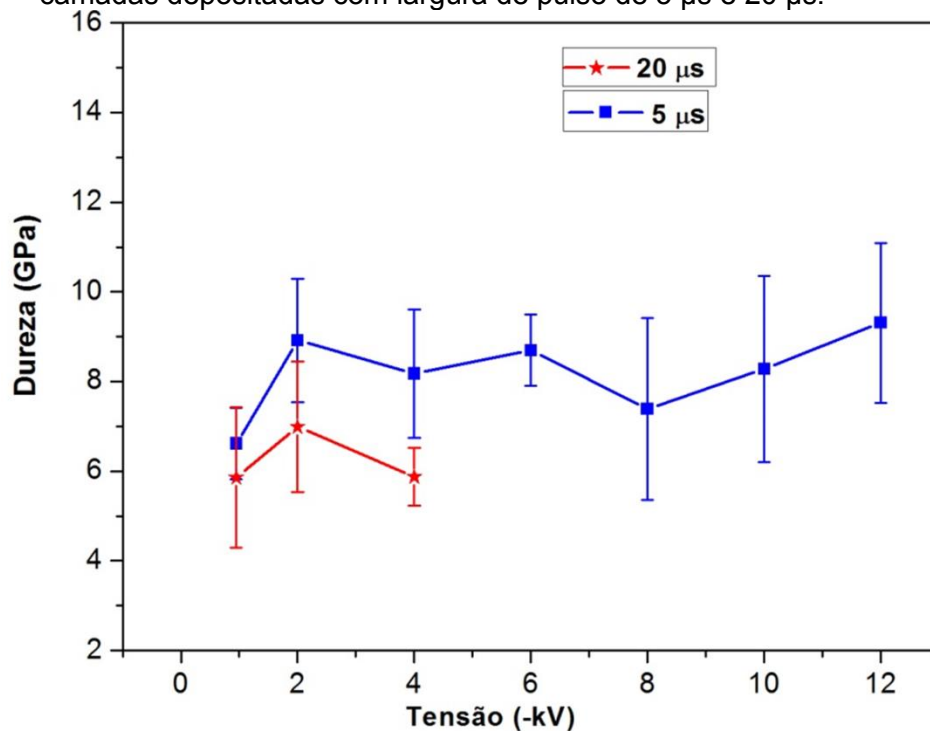


Fonte : Produção da autora.

- **Dureza**

Na Figura 6.6 são exibidos os valores de dureza em função da tensão, para as condições de largura de pulso de 5  $\mu\text{s}$  e 20  $\mu\text{s}$ . Nota-se que todos os valores encontram-se na mesma faixa, quando se considera a barra de erros para cada condição. Na média, os valores de dureza foram de aproximadamente 9 GPa para filmes de silício depositados com largura de pulso de 5  $\mu\text{s}$  e de 6 GPa para filmes crescidos com largura de pulso de 20  $\mu\text{s}$ . É importante ressaltar que a camada de silício cumpre com as condições esperadas neste estudo, de aumentar consideravelmente a dureza da superfície do substrato, com o objetivo de melhorar a aderência do filme de DLC. Essa modificação estabelece que uma diminuição das variações bruscas da dureza entre filme e substrato geralmente promove uma melhora na aderência, a partir da diminuição do estresse compressivo do filme. Os filmes de silício amorfo apresentam um valor de dureza intermediária relativamente alta quando comparado com a dureza do substrato, pois a dureza da liga de titânio utilizada é de 39 HRC, equivalente a 1,2 GPa.

Figura 6.6 Dureza das camadas de silício amorfo em função da tensão de deposição para as camadas depositadas com largura de pulso de 5  $\mu$ s e 20  $\mu$ s.

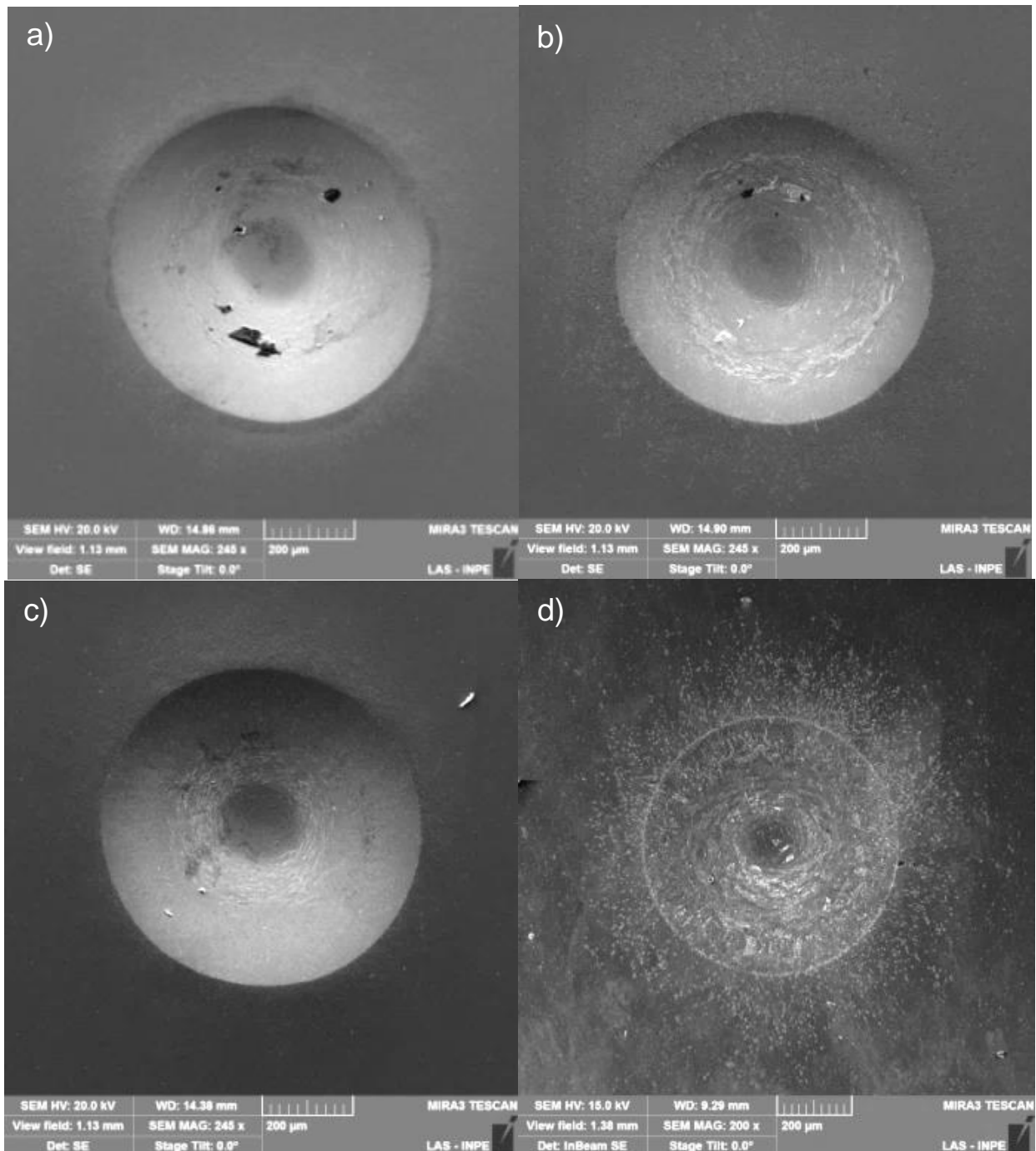


Fonte: Produção da autora.

- **Aderência para a camada de silício depositada com condições de largura de pulso de 5  $\mu$ s**

Na Figura 6.7 observa-se as micrografias das indentações Rockwell C realizadas nas amostras para avaliação da aderência. Na micrografia da Figura 6.7( a), a camada de silício amorfo acompanha a deformação plástica do substrato no caso da tensão de deposição de -0,95 kV, sem apresentar rachaduras ou delaminação do filme com característica HF1. Porém, quando as camadas de silício foram depositadas com uma maior tensão, ocorre um incremento da deformação na região ao redor da indentação. Com o aumento progressivo da tensão, pequenas fissuras são observadas, sem presença de delaminação, como se mostra nas micrografias da Figura 6.7(b),(c) e (d), esse comportamento é característico de ader HF2. As micrografias da figura 6.8 nas condições de tensão de deposição na faixa -0,95kV a -6kV apresentam filmes com características de aderência aceitável quando comparados com as características da norma VDI 3198.

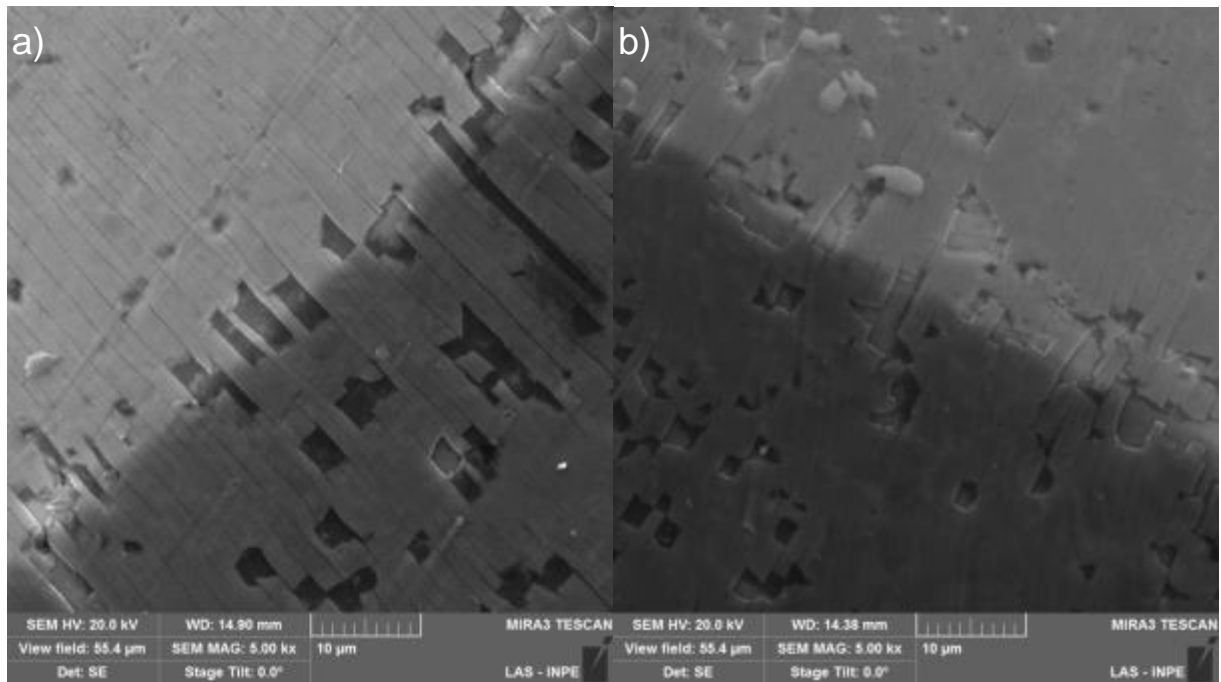
Figura 6.7 Indentações correspondentes as camadas de silício nas tensões de polarização de a) -0,95 kV, b) -2kV, c) -4 KV e d) -6 kV.



Fonte: Produção da autora.

Na Figura 6.8, mostra-se uma imagem com maior magnificação da superfície ao redor da indentação, que foram realizadas nas amostras para as condições deposição de -2 kV e -4 kV. É possível observar a borda das indentações com maior detalhamento. Nestes casos é possível observar as trincas radiais, garantindo o comportamento de não delaminação das camadas.

Figura 6.8 Imagens de MEV-FEG obtidas nas superfície do filme ao redor da indentação para camadas depositadas em tensões de deposição a) -2 kV, b) -4 kV.

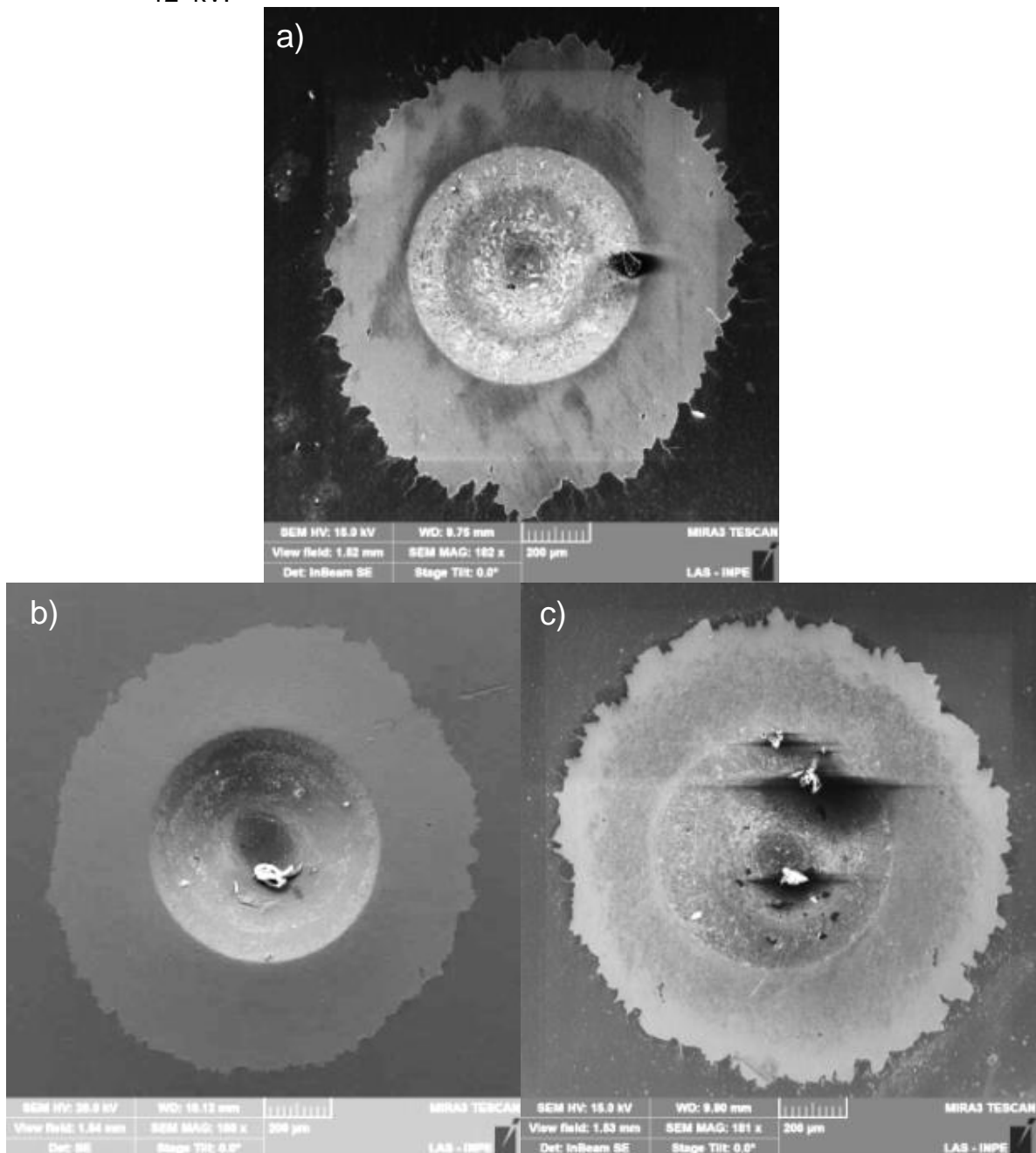


Fonte: Produção da autora.

Para as camadas de silício depositadas com tensão acima de - 8 kV, as amostras apresentam aderência não aceitável, pela delaminação aparente e total exposição do substrato, na região ao redor da indentação. Esse comportamento pode ser observado nas micrografias da Figura 6.9 (a), (b) e (c) com característica HF6 quando comparadas com as imagens do princípio VDI 3198. Correlacionado com as simulações TRIM, pode-se concluir que à medida que a aceleração dos íons é aumentada e, conseqüentemente, a penetração dos íons de silício na liga de titânio, a aderência entre o filme e substrato diminui notavelmente. Este comportamento pode ser atribuído a maior danificação da superfície pelo incremento do sputtering do material, e possivelmente, pela maior liberação do oxigênio proveniente da camada superficial da liga de titânio.



Figura 6.9 Indentações correspondentes as tensões de polarização a) -8 kV, b) -10 kV e c) -12 kV.



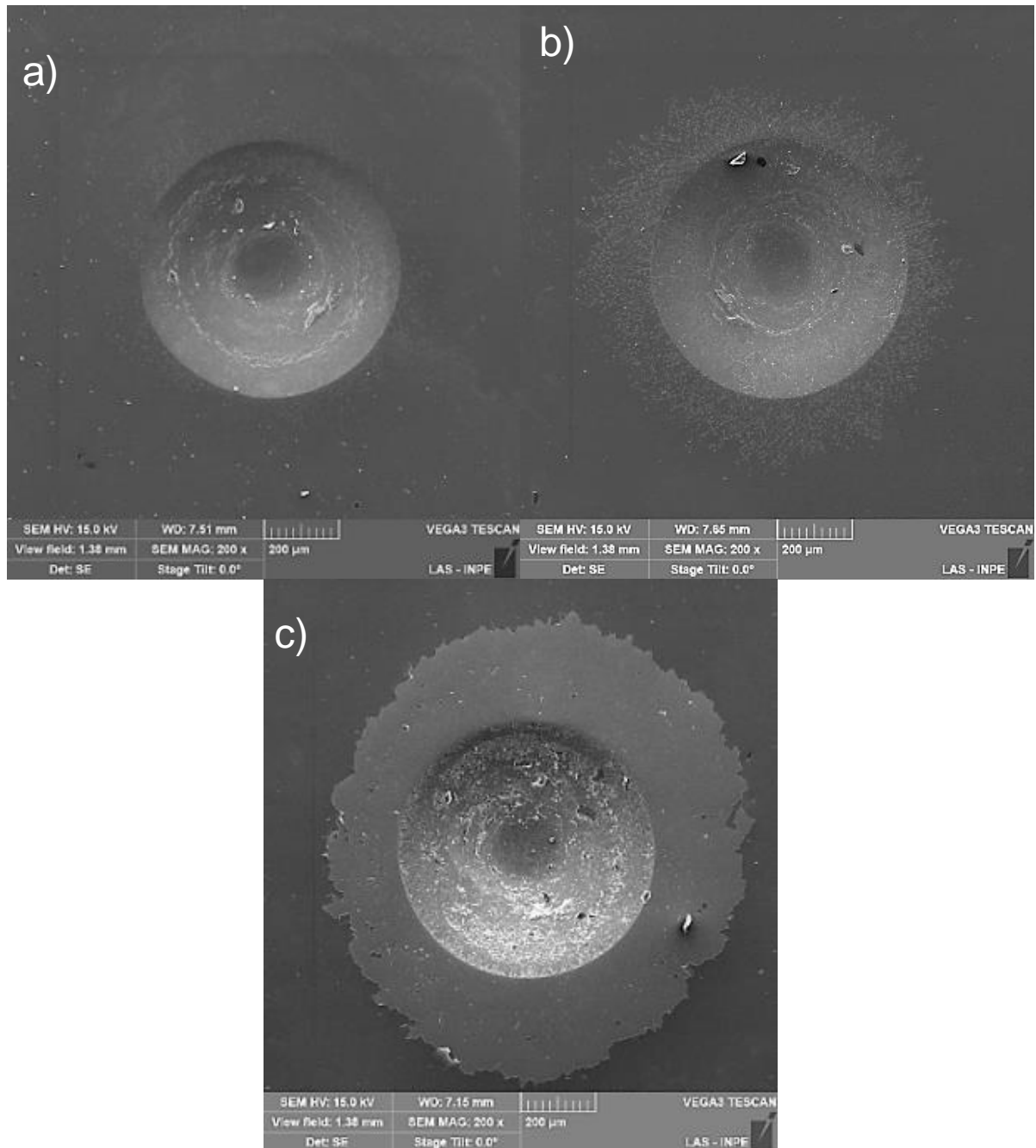
Fonte: Produção da autora.

- **Aderência para a camada de silício depositada com condições de largura de pulso de 20  $\mu$ s**

Para o caso em que a camada de silício foi depositada com uma largura de pulso de 20  $\mu$ s, a aderência do filme foi aceitável somente para as condições de - 0,95 kV e de - 2 kV, sendo a melhor aderência para a camada depositada em - 0,95 kV, a qual apresentou aderência HF1, de acordo com o padrão de indentações. Já no caso de

- 2 kV, observa-se danificação ao redor da indentação, resultado da deformação plástica, que coincide com o padrão de aderência HF2. Com - 4 kV os filmes apresentam aderência HF6, não aceitável de acordo com a norma VDI 3198. Na Figura 6.10 são exibidas as imagens MEV das indentações Rockwell C realizadas nos filmes de silício depositados com diferentes tensões de deposição e largura de pulso de 20  $\mu$ s

Figura 6.10 Indentações correspondentes a filmes de silício depositados com diferentes tensões de (a) -0,95 kV, (b) -2 kV, (c) -4 kV com 20  $\mu$ s de largura de pulso.

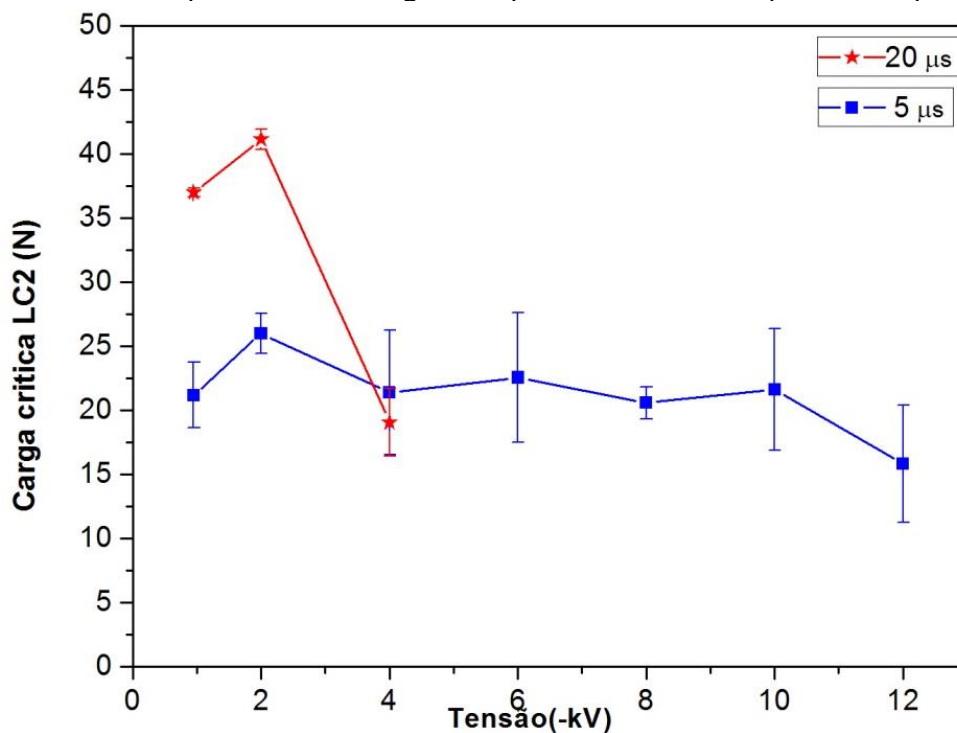


Fonte: Produção da autora.

O comportamento apresentado nesta condição de largura de pulso de 20  $\mu\text{s}$  é similar ao apresentado no caso anterior de 5  $\mu\text{s}$ , mostrando que quando a tensão de deposição do filme de silício é incrementada, a aderência do filme é comprometida. Neste caso, a delaminação do filme ao redor da indentação ocorre para uma tensão de - 4 kV, enquanto que com largura de pulso de 5  $\mu\text{s}$ , foi observada em - 8 kV. Esse estudo de aderência apresenta uma variedade de parâmetros que podem ser utilizados para a deposição de filmes com aderência aceitável. Também foi observado que utilizando-se a largura de pulso de 20  $\mu\text{s}$ , a taxa de deposição do filme foi maior, o que implica menor tempo de deposição.

Além do estudo da aderência das intercamadas de silício utilizando a norma VDI3198 de indentação Rockwell C, os filmes foram avaliados pelo ensaio de esclerometria, com o objetivo de caracterizar a resistência ao risco das camadas de silício como medida semi-quantitativa de aderência. A Figura 6.11 mostra o valor de carga crítica LC2 que se corresponde com o valor de carga onde se inicia a exposição do substrato ou falha adesiva.

Figura 6.11 Carga crítica em função da tensão de deposição da camada intermediária de silício amorfa depositada com largura de pulso da fonte de 5  $\mu\text{s}$  e de 20  $\mu\text{s}$ .



Fonte: Produção da autora.

Na Figura 6.11 é possível observar que os valores de carga crítica para os filmes de silício depositados com largura de pulso de 5  $\mu$ s encontram-se na mesma faixa quando se considera a barra de erro dos resultados obtidos, é importante ressaltar que este ensaio pode ser influenciado pelas características superficiais dos filmes e só permite avaliar a adesão prática de um sistema recobrimento-substrato. No estudo da resistência ao risco dos filmes depositados com largura de pulso de 20  $\mu$ s é possível observar uma mudança significativa no valor de carga crítica LC2 com o incremento da tensão de deposição.

Valores de carga crítica acima de 37 N foram obtidos para filmes depositados na tensão de - 0,95 e - 2 kV, no entanto o filme depositado na tensão de - 4 kV mostrou valores de carga crítica de apenas 19 N, evidenciando uma diminuição da resistência ao risco das camadas de silício com o incremento da tensão de deposição. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que maior largura de pulso corresponde com maior tempo do plasma ligado. As espécies presentes no plasma tem um tempo de decaimento que provavelmente seja alcançado com a largura de pulso de 20  $\mu$ s e pode estar associado a uma diminuição da aderência com o incremento da tensão de deposição. Também é possível observar que filmes depositados com tensões de - 0,95 kV e - 2 kV com largura de pulso de 20  $\mu$ s apresentaram a maior resistência ao risco quando comparados com filmes depositados nas mesmas tensões só que com largura de pulso de 5  $\mu$ s. Filmes de silício depositados com largura de pulso de 5  $\mu$ s apresentam um comportamento similar com valores de carga crítica LC2 em torno de 21 N e mostrando como condição mais crítica os filmes depositados na tensão de - 12 kV.

### **6.2.3. Filmes de DLC a partir de diferentes intercamadas de silício**

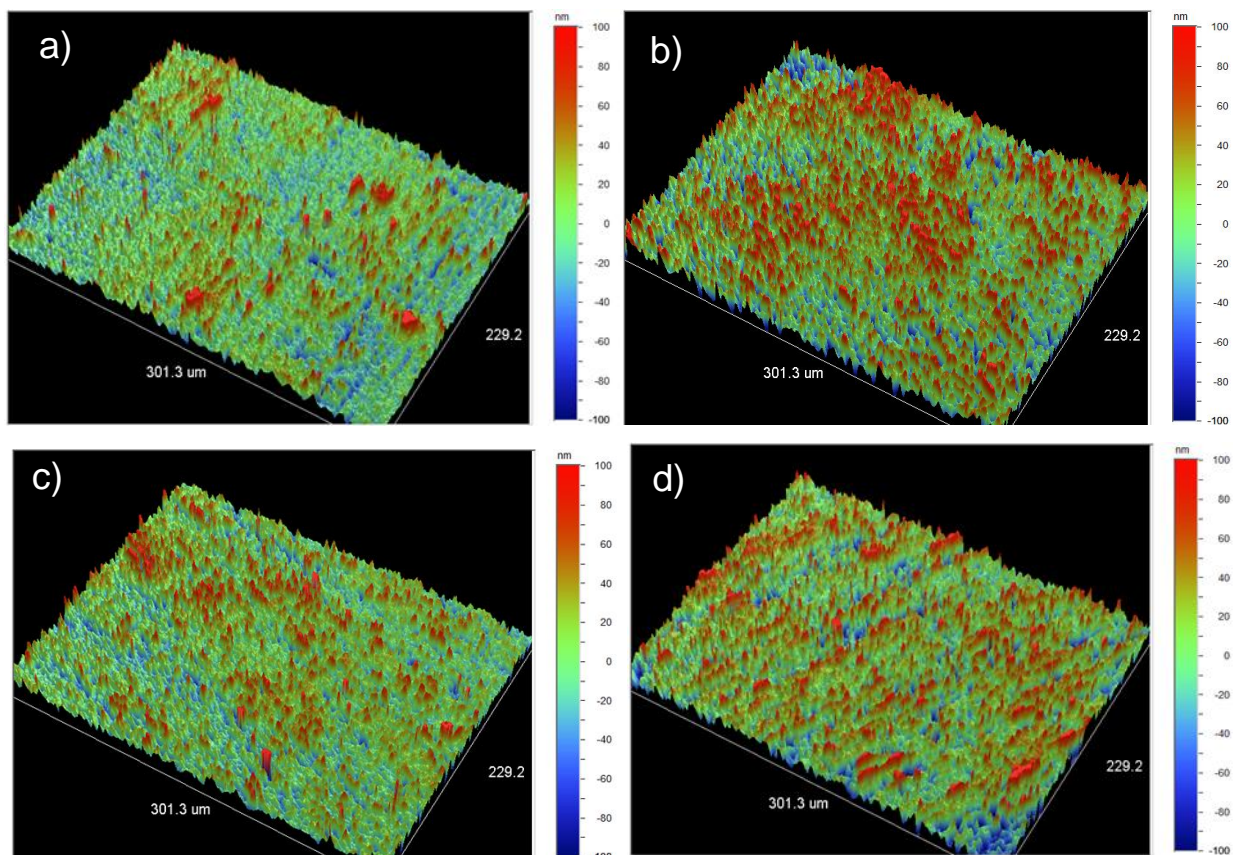
Nesta etapa, foi realizada uma avaliação das características morfológicas, estruturais e mecânicas dos filmes de DLC depositados nas condições de - 0,75 kV com a fonte de 20 kHz e largura de pulso de 20  $\mu$ s, utilizando as diferentes condições de intercamada de silício, avaliadas no item anterior. Os filmes de DLC depositados nessas condições foram utilizados para avaliar a eficácia da camada intermediária de silício em promover boa aderência ao conjunto filme substrato.

### 6.2.3.1. Caracterização morfológica e estrutural do filme de DLC

- Rugosidade dos filmes de DLC

Na Figura 6.12, mostra-se a morfologia dos filmes de DLC. O perfil de rugosidade observado para o filme é similar ao perfil do substrato, uma vez que os filmes de DLC tendem a seguir a morfologia do substrato no qual foi depositado. Por isso, é de grande relevância a preparação e limpeza das superfícies antes do processo de deposição.

Figura 6.12 Perfil de rugosidade dos filmes de DLC crescidos sobre camadas de silício depositadas com largura de pulso de 5  $\mu\text{s}$  e tensões de (a) -0,95 kV, (b) -2 kV, (c) -4 kV, e (d) -6 kV.



Fonte: Produção da autora.

Na Tabela 6.1 observa-se os valores de rugosidade aritmética dos filmes de DLC crescidos em diferentes intercamadas de silício com variação na tensão de deposição e com largura de pulso de 20  $\mu\text{s}$ .

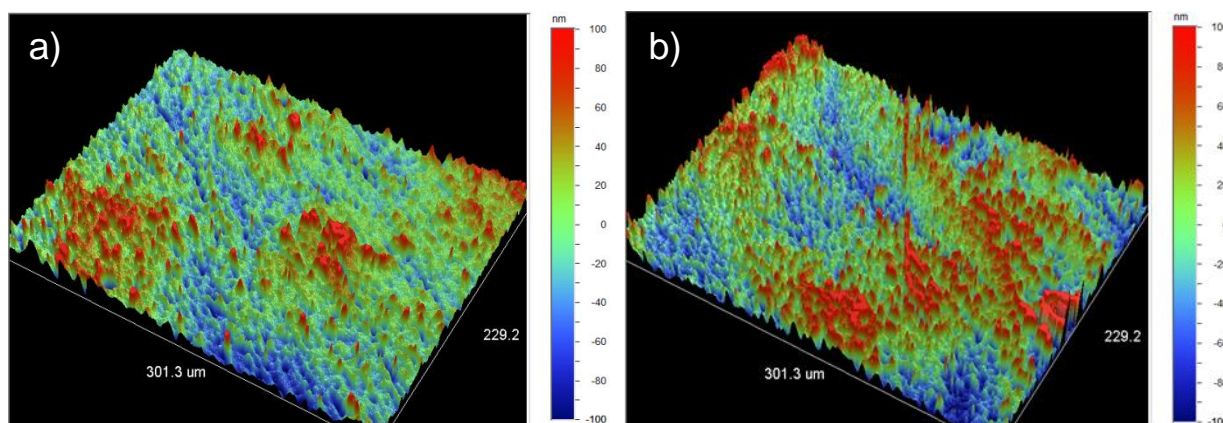
Tabela 6.1 Rugosidade aritmética dos filmes de DLC com interface de silício depositada em diferentes tensões com largura de pulso de 5  $\mu$ s.

Tensão (- kV)	Rugosidade aritmética (Ra)(nm)
0,95	22,3 $\pm$ 5,2
2	35,6 $\pm$ 4,9
4	30,5 $\pm$ 5,3
6	38,4 $\pm$ 8,7

Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.13 apresenta a morfologia dos filmes de DLC depositados em interfaces de silício com tensões de deposição diferentes e com largura de pulso de 20  $\mu$ s.

Figura 6.13 Perfil de rugosidade dos filmes de DLC crescidos sobre camadas silício depositadas com largura de pulso de 20  $\mu$ s em tensões de (a)-0,95 kV e (b) -2kV.



Fonte: Produção da autora.

Na Tabela 6.2 Observa-se os valores médios da rugosidade aritmética dos filmes de DLC com interface de silício depositada em diferentes tensões de deposição com largura de pulso de 5  $\mu$ s

Tabela 6.2 Rugosidade aritmética dos filmes de DLC com interface de silício depositada em diferentes tensões com largura de pulso de 5  $\mu$ s.

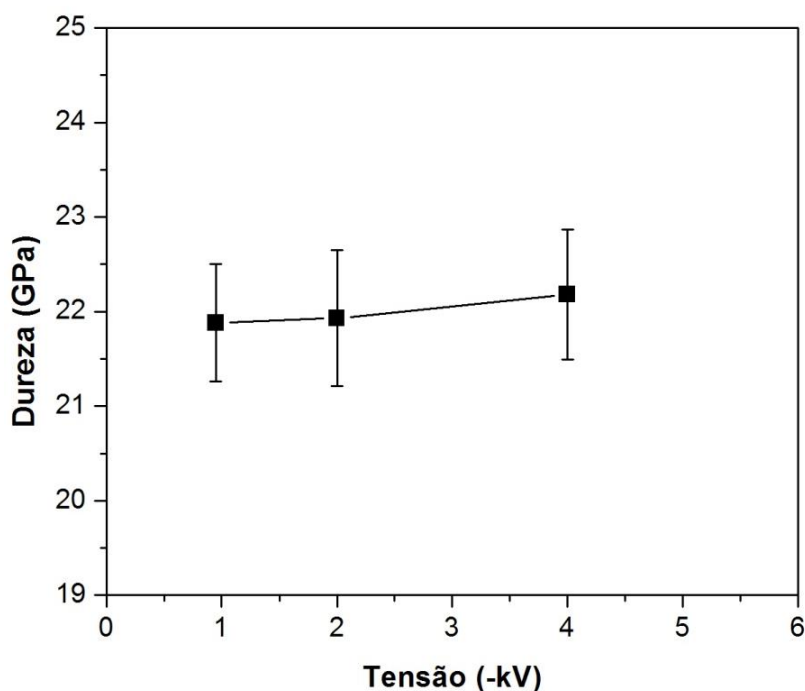
Tensão (- kV)	Rugosidade aritmética (Ra)(nm)
0,95	28,3 $\pm$ 5,3
2	30,3 $\pm$ 5,5
4	33,2 $\pm$ 3,1

Fonte: Produção da autora.

- **Dureza**

Na Figura 6.14 são mostrados os valores de dureza dos filmes de DLC das amostras com camadas intermediárias de silício crescidas com largura de pulso de 20  $\mu$ s. Para este estudo não foram observadas variações significativas o que pode ser explicado pelo fato das condições de deposição do filme de DLC serem similares para todas as amostras nesta etapa do trabalho. Além disso, os filmes apresentaram uma excelente dureza, de  $22,7 \pm 0,6$  GPa, quando comparado com a literatura (1). O módulo de elasticidade destes filmes foi de  $167,91 \pm 3,30$  GPa. Pode-se dizer que os filmes de DLC, depositados pela técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional, apresentam excelentes características de propriedades mecânicas, por apresentarem elevada dureza e elevado módulo de elasticidade.

Figura 6.14 Dureza dos filmes de DLC depositados sobre camadas de silício crescidas em diferentes tensões.



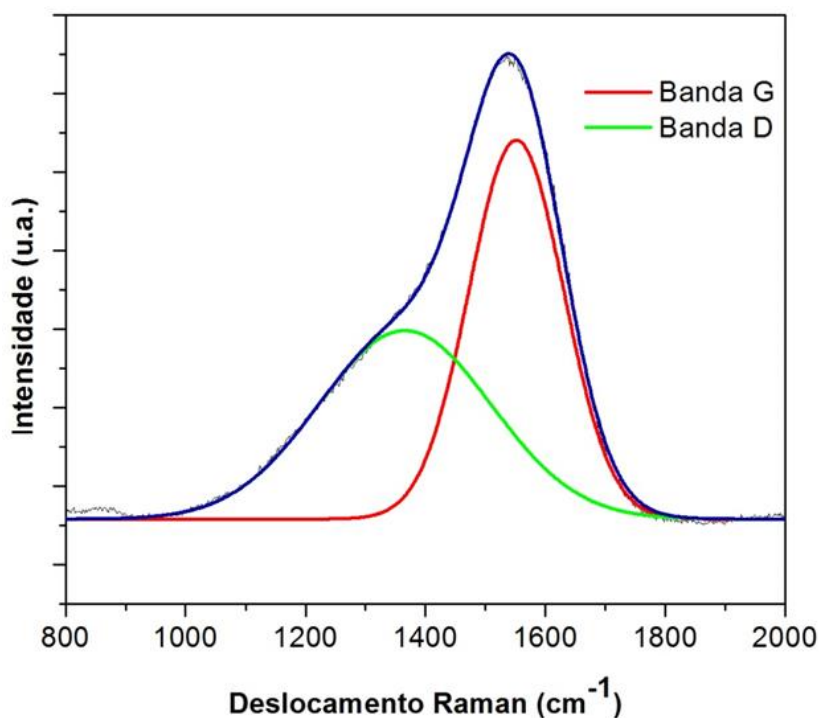
Fonte: Produção da autora.

- **Espectroscopia Raman**

Para todos os casos estudados, o espectro de espalhamento Raman foi similar, assim como, a posição dos picos da banda G e D e a razão  $I_D/I_G$ . Este resultado pode ser justificado pelo fato de que os parâmetros experimentais foram iguais para a deposição dos filmes de DLC. Neste caso, foi utilizado um dos espectros para a caracterização

estrutural dos filmes, conforme mostra a Figura 6.15. O gráfico apresentado corresponde a um espectro característico de um filme de DLC, com um ajuste realizado a partir de duas funções Gaussianas, após a subtração do background de fotoluminescência. A Tabela 6.3 expõe os parâmetros obtidos através do ajuste, com valores de posição das bandas D e G, largura à meia altura (FWHM) e a razão entre as intensidades  $I_D/I_G$ .

Figura 6.15 Espectro de espalhamento Raman para filmes de DLC.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 6.3 Parâmetros obtidos a partir da deconvolução do espectro Raman.

	Posição (cm <sup>-1</sup> )	FWHM(cm <sup>-1</sup> )	$I_D/I_G$
Banda G	1551 ± 1	158 ± 1	0,50 ± 0,01
Banda D	1364 ± 2	289 ± 3	

Fonte: Produção da autora.

A posição da banda G, centrada em 1550 cm<sup>-1</sup>, é associada a estruturas olefinicas abertas ou fechadas dos átomos de carbono sp<sup>2</sup> presentes no filme. A posição da banda D, centrada em 1364 cm<sup>-1</sup>, é referente ao nível de desordem dos filmes, e está relacionada a estruturas de ligações sp<sup>2</sup> fechadas (anéis aromáticos) (84)(20). A razão  $I_D/I_G$  fornece informação qualitativa sobre o número e a ordem das fases sp<sup>2</sup>



organizadas em anéis aromáticos (20)(72). Se este valor é muito baixo, então a fase  $sp^2$  está principalmente organizada em cadeias e não em anéis. A largura a meia altura (FWHM) da banda G mede a desordem do filme, mas é principalmente sensível à desordem estrutural, que é atribuída a mudanças nos ângulos das ligações, e à distorção do comprimento da ligação. (20)

### **6.2.3.2. Aderência dos filmes de DLC**

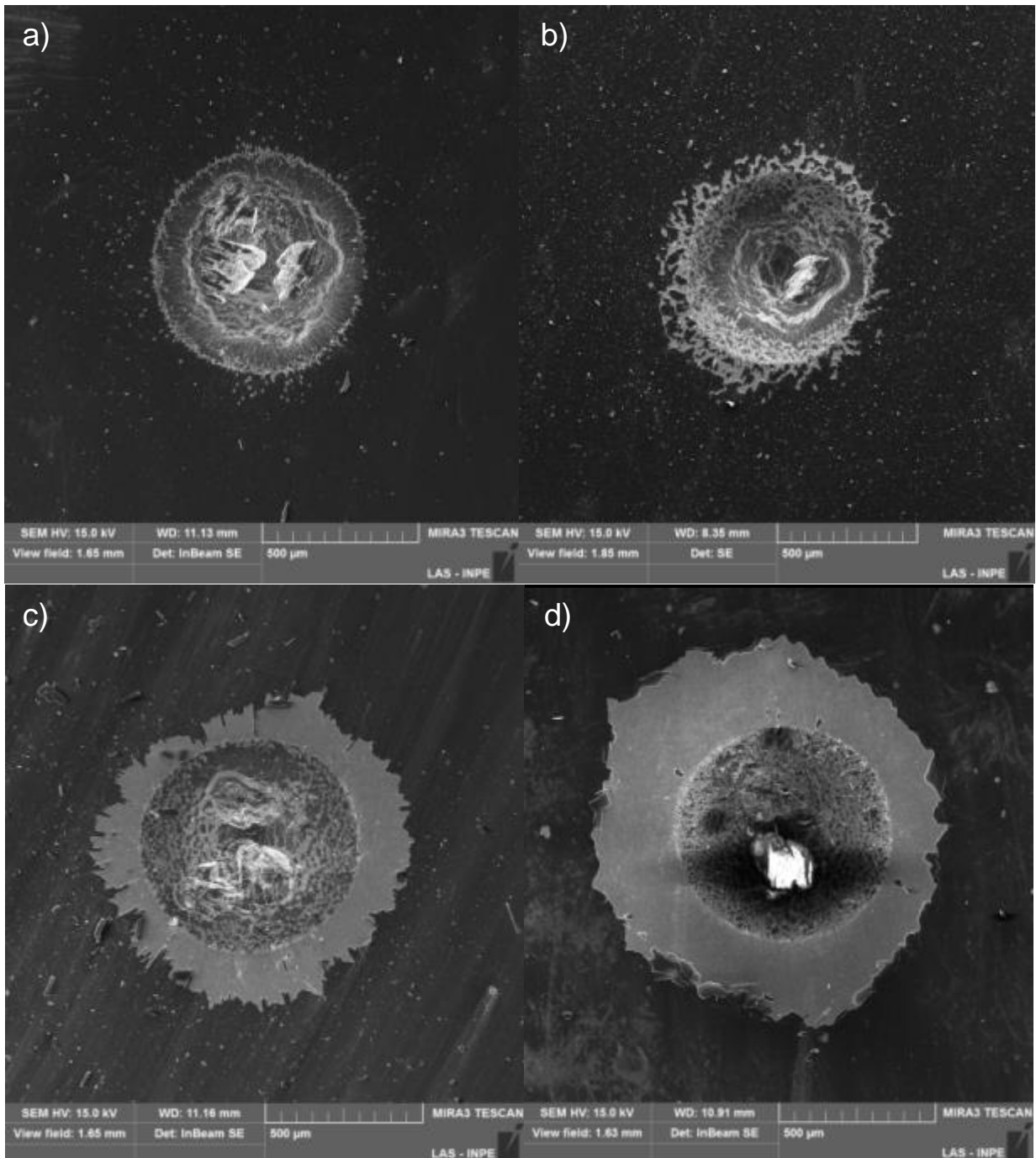
Na Figura 6.16, mostra-se as imagens de MEV das indentações Rockwell C para os casos de estudo onde a camada de silício foi crescida com largura de pulso de  $5\mu s$  e com diferentes tensões.

Na Figura 6.16 (a) e (b) são exibidos filmes com características de aderência aceitável HF1 e HF4 respectivamente, o que garante fortes ligações interfaciais entre o filme e o substrato. No entanto, para as micrografias da Figura 6.16 (c) e (d) observa-se delaminação do filme em torno da circunferência da indentação, com padrão de indentação HF6, evidenciando uma baixa aderência dos filmes. É importante observar que para o caso onde a intercamada de silício foi crescida com tensão de  $-0.95$  kV, o filme de DLC apresenta comportamento HF1, com trincas radiais sem delaminação, de acordo com a norma VDI3198. Já na Figura 6.16 (b) além das trincas radiais, foram observadas pequenas delaminações, que são características de filmes aderentes porém com elevada fragilidade.

Este estudo permite realizar uma comparação com os resultados obtidos no item 6.2.2, referente à aderência das camadas do silício ao substrato. Além da aderência entre a intercamada de silício e o substrato, foi observado neste trabalho que a interação entre o conjunto das camadas intermediárias depositadas influencia na aderência do filme de DLC. O conjunto de camadas depositadas no substrato deve ser capaz de suportar tensões cisalhantes, com o objetivo de garantir fortes ligações interfaciais. Nem todas as condições nas quais foram obtidas aderência aceitável, quando foi avaliada apenas a camada de silício sobre o substrato, proporcionaram o mesmo comportamento de aderência após a deposição do filme de DLC. Inicialmente foi obtida uma boa aderência para camadas de silício depositadas com uma tensão de até  $-6$  kV, nas condições com largura de pulso de  $5\mu s$ . Já após a deposição dos filmes de DLC,

observa-se que a aderência do conjunto de camadas ao substrato se dá apenas até tensões de -2 kV.

Figura 6.16 Indentações Rockwell C realizadas nos filmes de DLC com intercamadas de silício depositadas com 5  $\mu$ s de largura de pulso e tensões de deposição diferentes: a) - 0,95 kV, b) - 2 kV, c) - 4 kV, e d) - 6 kV.

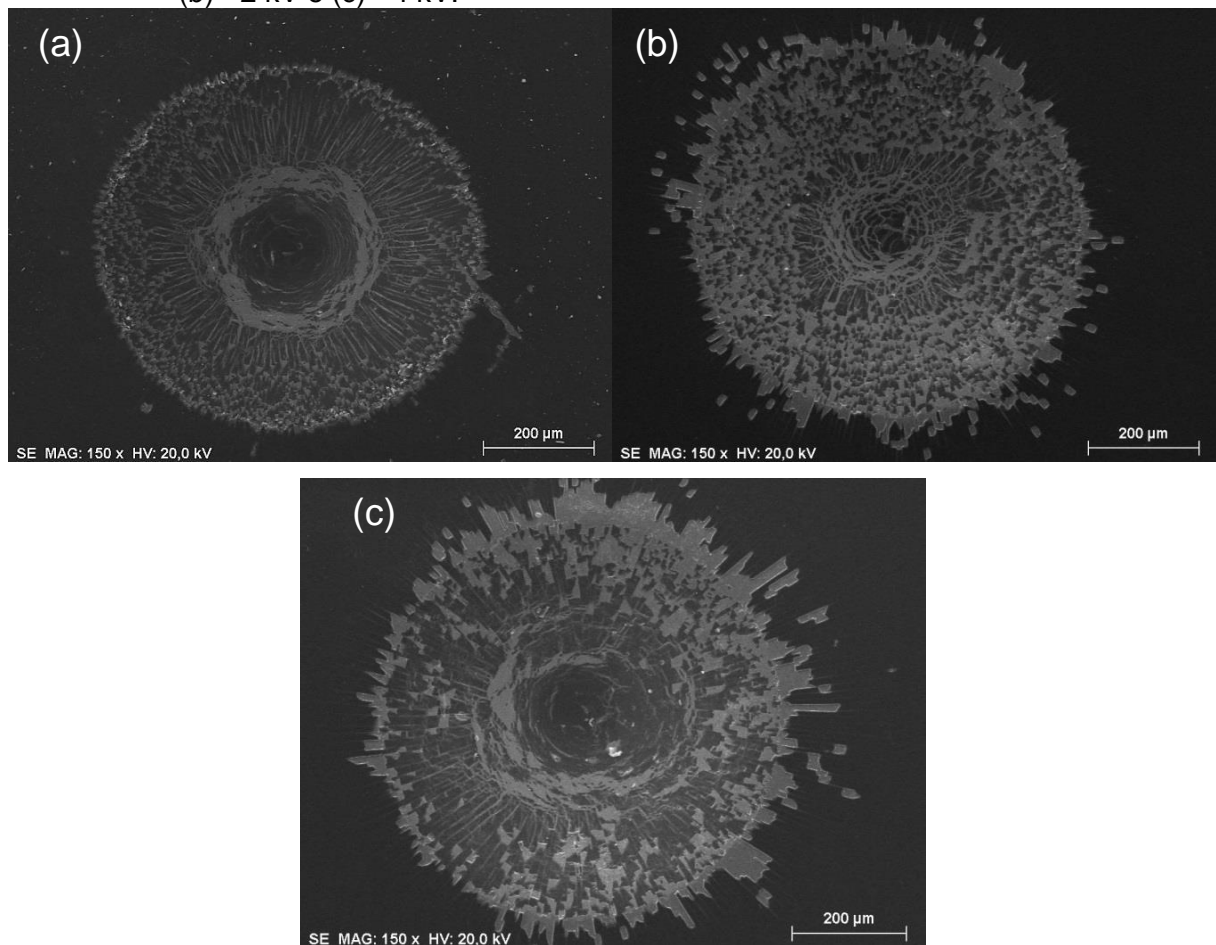


Fonte: Produção da autora.

Na Figura 6.17, mostra-se as imagens de MEV das indentações Rockwell C para os casos onde a camada de silício foi crescida com largura de pulso de 20  $\mu$ s e com

diferentes tensões. Observa-se que nas três condições é possível se obter filmes de DLC com aderência aceitável. Durante a etapa de estudo da aderência (item 6.2.2) de camadas de silício ao substrato, pode-se perceber que a tensão de - 4 kV resultou em filmes de baixa aderência. No entanto, nesta etapa do estudo, com a deposição das camadas de silício, do gradiente e, finalmente, do DLC, nota-se que foi possível obter um filme com boa aderência, mesmo que com aspecto de maior fragilidade, devido às pequenas delaminações. Isto pode ser atribuído ao fato da intercamada de gradiente de concentração entre o filme de silício e o de DLC ser capaz de garantir fortes ligações interfaciais, o que geralmente é explicado na literatura pelas ligações do tipo carbono-silício que permitem garantir a aderência entre o filme e o substrato. E novamente, a tensão de deposição de - 0,95 kV produziu filmes com melhor aderência, consolidando-se como o melhor parâmetro utilizado, uma vez que pode-se observar que na região da indentação, o filme acompanha a deformação plástica do substrato.

Figura 6.17 Indentações Rockwell C de filmes de DLC com intercamadas de silício depositadas com 20 $\mu$ s de largura de pulso e tensões de deposição diferentes (a) - 0,95 kV, (b) - 2 kV e (c) - 4 kV.

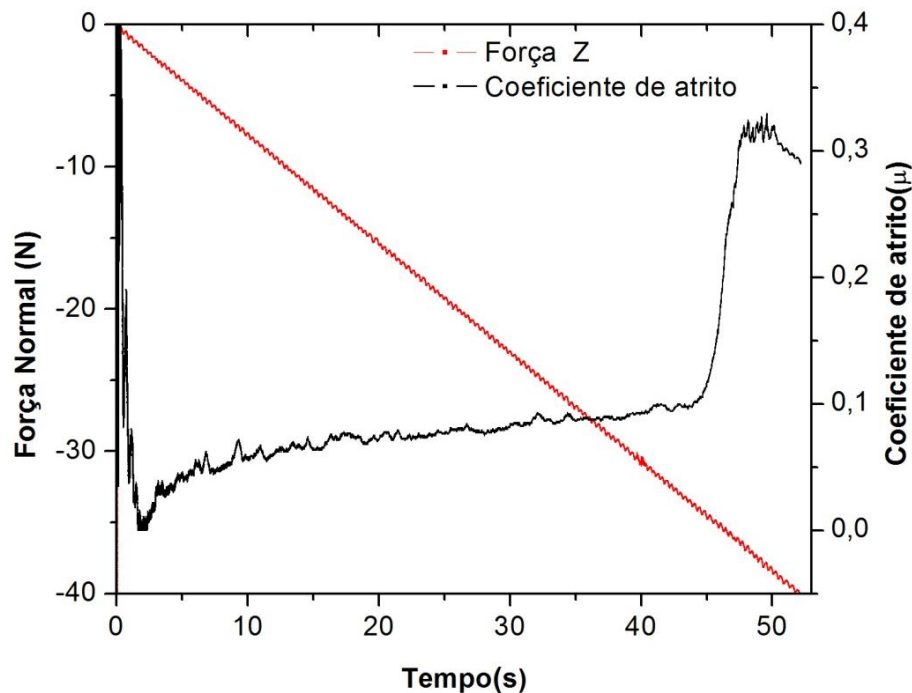


Fonte: Produção da autora.

Para o caso da camada depositada com -6 kV e 20  $\mu$ s, o filme se delamina totalmente do substrato no momento em que a amostra é retirada do reator, deixando o substrato totalmente exposto. Neste caso, não foi possível realizar avaliação do filme, sendo esta a condição mais desfavorável para a deposição dos filmes de DLC.

A aderência dos filmes de DLC, depositados com 20  $\mu$ s, também foi avaliada utilizando a técnica de riscamento porque estes filmes apresentaram maior aderência quando avaliados pela técnica de indentação Rockwell C. Foi utilizado o valor de carga crítica LC2, que é considerada a carga onde ocorre a delaminação do filme, e o substrato fica totalmente exposto. Para todos os casos de estudo, foi observada uma mudança brusca do coeficiente de atrito, como mostrado na Figura 6.18. A delaminação do filme foi confirmada pela observação da superfície com o microscópio óptico.

Figura 6.18 Teste de riscamento no filme de DLC com intercamada de silício crescida em -0,95kV.

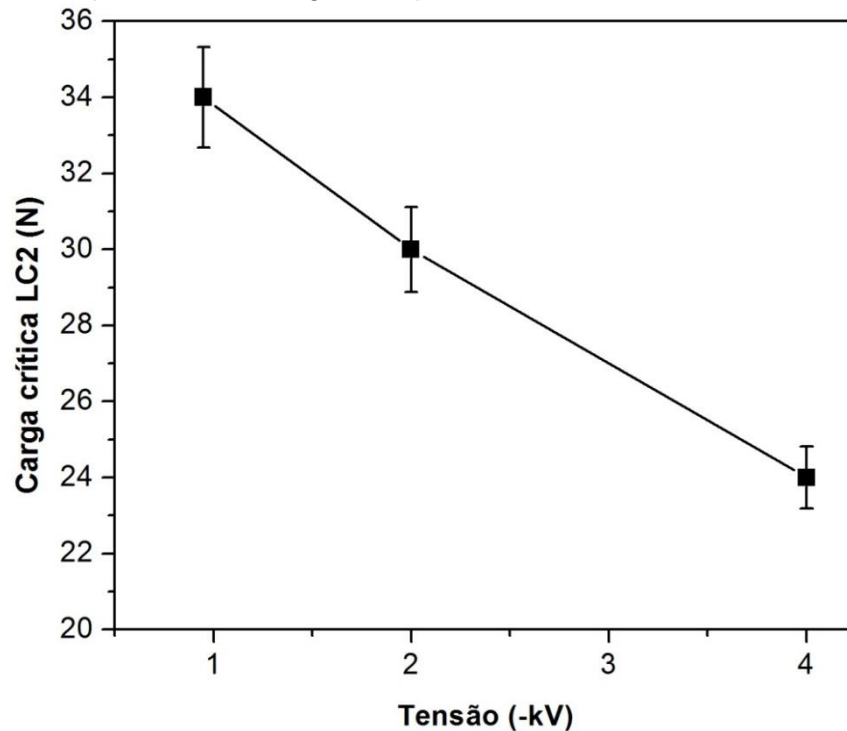


Fonte: Produção da autora.

Na Figura 6.19 mostra-se a carga crítica obtida nos testes de riscamento dos filmes de DLC, como função da tensão de deposição da intercamada de silício. O gráfico aponta uma diminuição dos valores de carga crítica do filme de DLC de acordo com o incremento da tensão de deposição da intercamada.

Os filmes avaliados com este teste apresentaram elevada aderência, com carga crítica LC2 acima de  $23,9 \pm 0,8$  N. A partir deste teste também ficou evidenciado que a condição de  $-0,95$  kV gerou filmes com maior resistência ao riscamento e melhor aderência, apresentando o maior valor de carga crítica entre os filmes estudados, sendo este de  $34,1 \pm 1,3$  N. De fato, esse resultado está em concordância com os resultados obtidos pelo método de aderência do padrão Rockwell C.

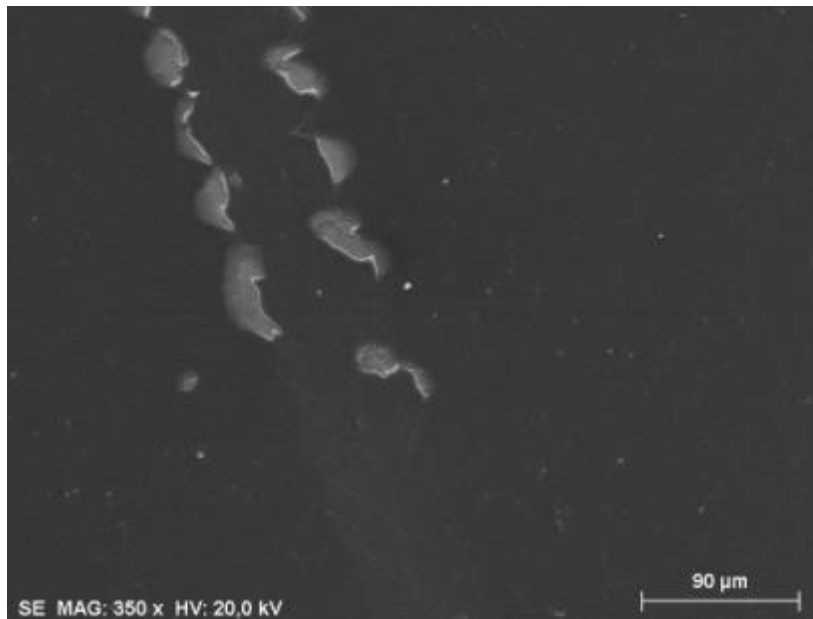
Figura 6.19 Carga crítica em função da tensão de deposição da camada intermediária de silício amorfo depositada com largura de pulso da fonte de  $20 \mu\text{s}$ , sobre filmes de DLC.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.20 mostra a imagem que expõe uma região da trilha do teste de riscamento dos filmes de DLC. Pode-se observar a formação de trincas e falhas coesivas produzidas pela ponta de diamante, essas falhas semicirculares na lateral do canal indicam elevada aderência do filme ao substrato. O teste foi realizado no modo de carga progressiva até se obter a falha adesiva que corresponde à separação ou desprendimento do filme ao substrato.

Figura 6.20 Imagem MEV do risco no teste do filme de DLC para a condição de intercamada de silício de -0,95 kV e largura de pulso de 20  $\mu$ s.



Fonte: Produção da autora.

Uma vez avaliada e verificada a aderência dos filmes de DLC para as diferentes camadas intermediárias de silício, foi estabelecida como a melhor condição de deposição da intercamada de silício em tensão de - 0,95 kV, com a fonte de 20 kHz e largura de pulso de 20  $\mu$ s. Estes parâmetros serão utilizados em estudos posteriores para a deposição da camada de silício aderente entre o filme de DLC e o substrato de liga de titânio Ti-6Al-4V.

#### **6.2.4. Filmes de DLC com variação do conteúdo de hidrogênio**

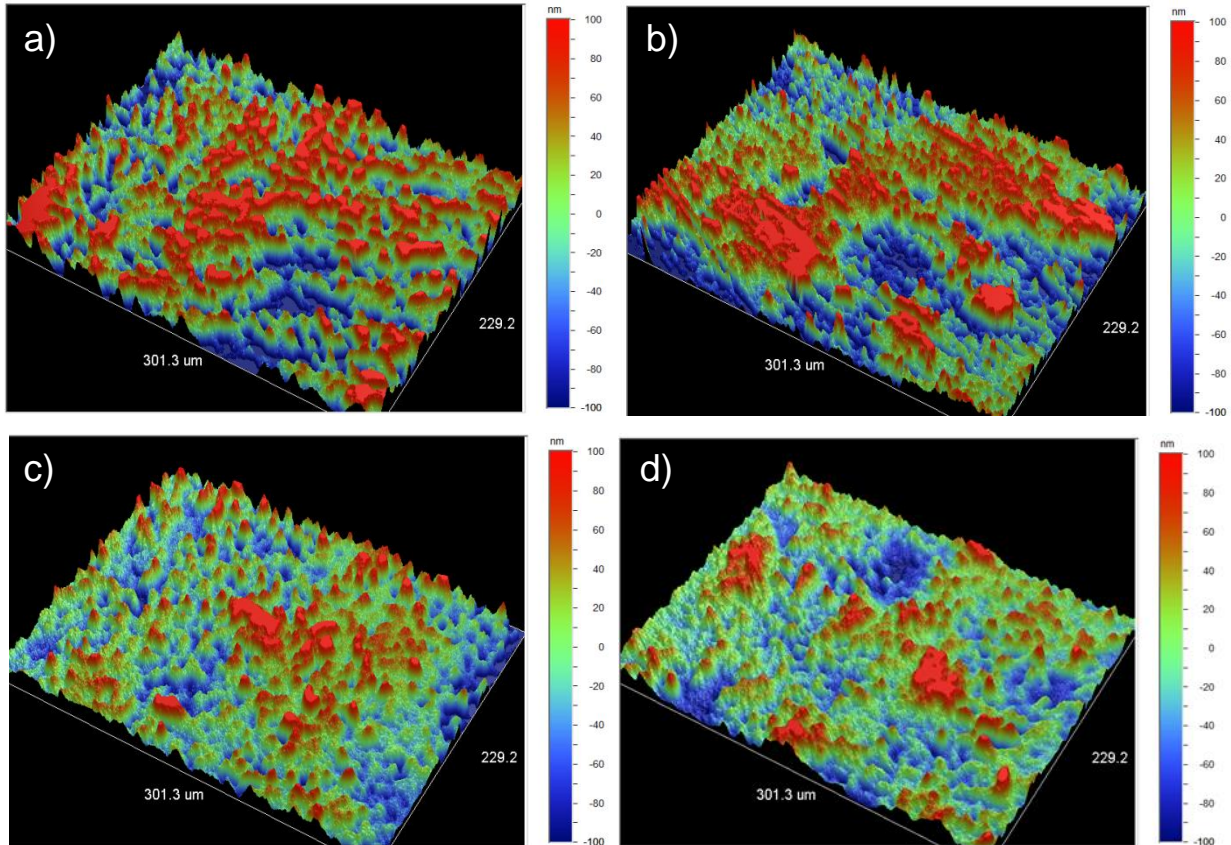
Nesta etapa foram caracterizados os filmes de DLC crescidos com a fonte de polarização de 50 kHz, largura de pulso de 5  $\mu$ s e com diferentes tensões de deposição, obtendo variação no conteúdo de hidrogênio dos filmes.

##### **6.2.4.1. Morfologia dos filmes de DLC**

Para o estudo da morfologia da superfície dos filmes de DLC crescidos em diferentes tensões de deposição, utilizou-se a técnica de perfilometria óptica. Na Figura 6.21, mostra-se o perfil de rugosidade dos filmes de DLC. A partir das análises, foi possível observar pequenas diferenças morfológicas na superfície do revestimento nos filmes depositados com tensão de -200 V, quando comparado aos filmes depositados em -

500 V. Na Tabela 6.4 são apresentados os valores de rugosidade dos filmes com valores na faixa de 30 e 55 nm.

Figura 6.21 Perfil de rugosidade dos filmes de DLC com diferentes tensões de deposição a) - 200 V, b) - 300 V, c) - 400 V e d) - 500 V.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 6.4 Rugosidade dos filmes de DLC.

Filme	Rugosidade (nm)
a-C:H2	55,18 ± 7,39
a-C:H3	47,46 ± 10,46
a-C:H4	34,51 ± 2,83
a-C:H5	31,12 ± 2,20

Fonte: Produção da autora.

O filme de DLC, em geral, reproduz a rugosidade do substrato onde foi depositado. Esse comportamento pode ser observado para os filmes de DLC depositados neste estudo. No entanto, para as condições de tensão de -200 V, o filme apresenta maior rugosidade e morfologia com imperfeições e presença de poros na superfície como é

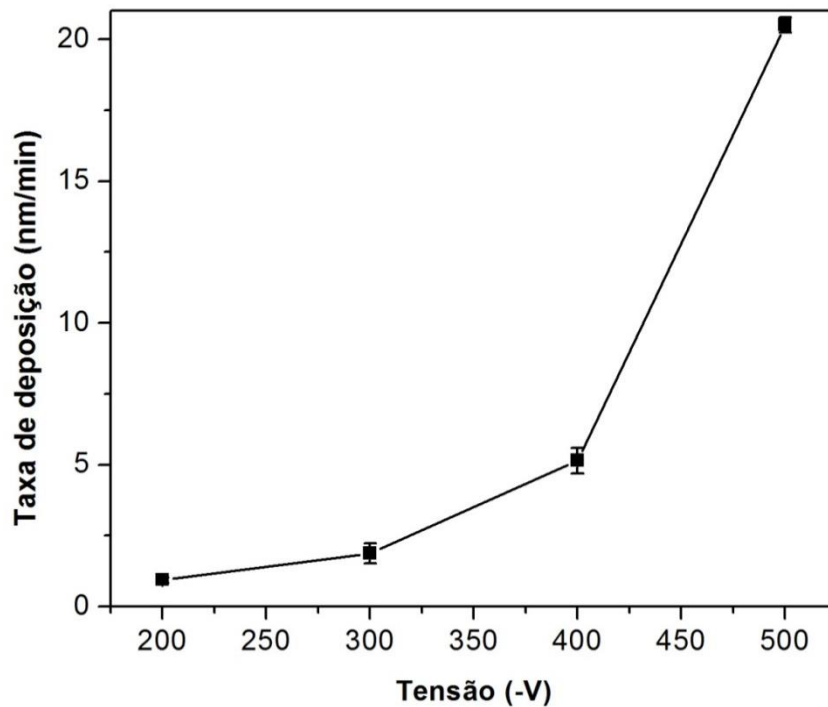
observado na Figura 6.21(a). Esta morfologia pode ser atribuída a uma possível formação de pó de silício durante o crescimento da interface, onde o baixo conteúdo de oxigênio, presente devido a possível vazamento, reage com o silício. Essa pequena contaminação pode se tornar significativa pelo fato do trabalho estar sendo desenvolvido em pressões muito baixas, em torno de  $10^{-3}$  Torr. Em um momento posterior, durante a deposição do filme de DLC, estas partículas de pó possivelmente foram recobertas ou arrancadas da superfície por sputtering. Neste último caso, ocorre a formação de poros.

#### **6.2.4.2. Taxa de deposição dos filmes de DLC**

Na Figura 6.22 mostra-se o comportamento da taxa de deposição dos filmes crescidos com a nova técnica PECVD com cátodo adicional e com a utilização da fonte de DC pulsada de 50 kHz, desenvolvida com o objetivo de depositar filmes com descarga de plasma estável em tensões baixas de aproximadamente -200 V e com pressões na faixa de  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Torr. Embora seja possível obter plasmas estáveis nesta condição crítica, é apresentada uma baixa taxa de deposição e precisa de maior tempo para se obter filmes mais espessos. O fato das tensões serem baixas gera menor ionização do gás, e, portanto, baixa taxa de deposição. Esse comportamento foi observado até tensões de -400 V, já na tensão de -500 V, a taxa de deposição apresenta um incremento brusco, chegando a valores de 20 nm/min, devido a que foi alcançado o potencial mínimo de ionização do gás gerando um aumento da densidade do plasma, promovendo uma maior quantidade de moléculas ionizadas e maior crescimento do filme.



Figura 6.22 Taxa de deposição em função da tensão de deposição do filme de DLC.

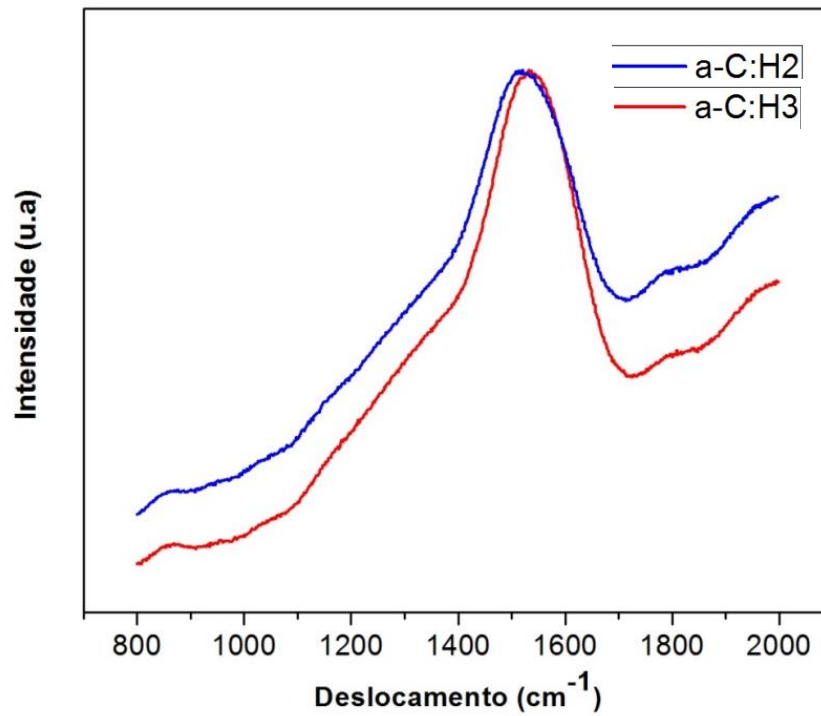


Fonte: Produção da autora.

#### 6.2.4.3. Espectroscopia Raman de filmes de DLC altamente hidrogenados.

Os espectros de espalhamento Raman dos filmes a-C:H<sub>2</sub> e a-C:H<sub>3</sub> podem ser observados na Figura 6.23. É possível observar a inclinação significativa dos espectros, em relação ao eixo horizontal o que indica maior fotoluminescência dos filmes, isto ocorre devido à saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radiativos. Este comportamento é observado na literatura para filmes altamente hidrogenados. A fotoluminescência ocorre para filmes com conteúdo de hidrogênio acima de 20% (20). Neste caso os filmes apresentam teor de hidrogênio de  $40 \pm 2 \%$  e  $39 \pm 2 \%$  respectivamente.

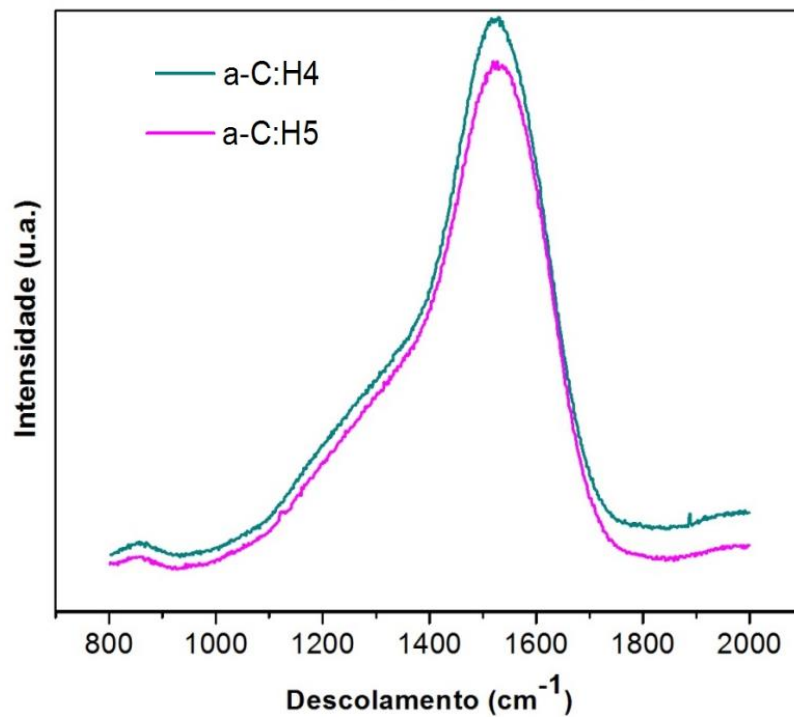
Figura 6.23 Espectro de espalhamento Raman dos filmes a-C:H2 e a-C:H3.



Fonte: Produção da autora.

Para filmes crescidos acima de -400 V (Figura 6.24) não foi observada a inclinação significativa dos espectros de espalhamento Raman, característica principal de filmes de DLC de alta qualidade e com baixo conteúdo de hidrogênio. Apenas uma pequena diferença foi observada na linha de fundo destes espectros.

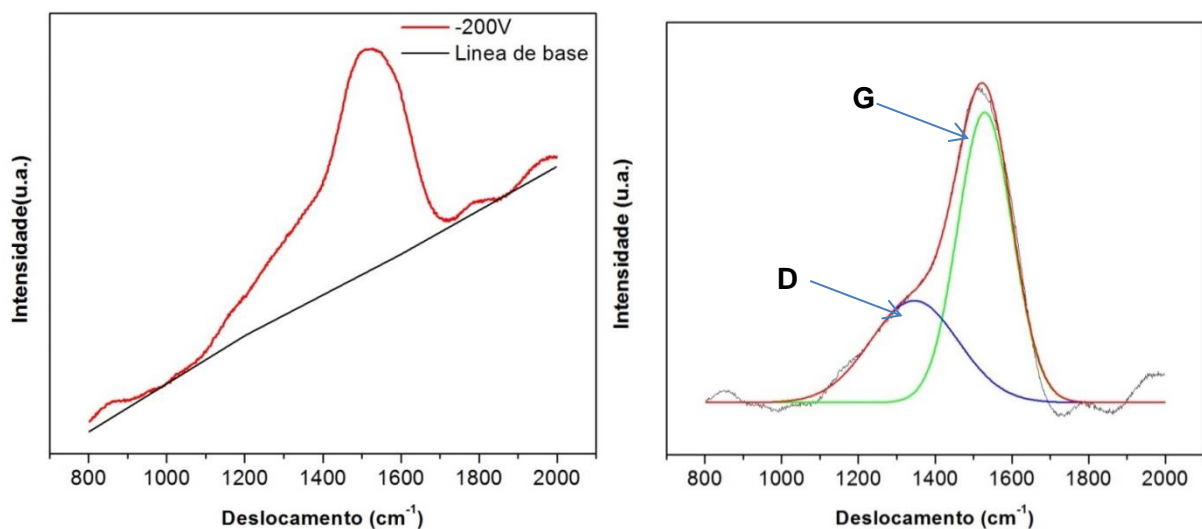
Figura 6.24 Espectro de espalhamento Raman dos filmes a-C:H4 e a-C:H5.



Fonte: Produção da autora.

Os espectros foram ajustados uma vez realizada a subtração da linha da base, para eliminação da fotoluminescência em todos os espectros como se mostra na Figura 6.25 (a), após esse procedimento foi realizada uma deconvolução com a utilização de duas funções gaussianas e foi evidenciada a presença da banda G e da banda D características dos filmes de DLC como é mostrado na Figura 6.25 (b).

Figura 6.25 Espectro de espalhamento Raman do filme a-C:H2, com o procedimento de subtração da linha de base e com a deconvolução das bandas G e D.



Fonte: Produção da autora.

Na Tabela 6.5 podem ser visualizadas a posição das bandas D e G, largura à meia altura (FWHM) da banda G, razão entre as intensidades D e G ( $I_D/I_G$ ) e a hidrogenação dos filmes de DLC após a deconvolução e análise gráfica das bandas.

Tabela 6.5 Parâmetros obtidos através da deconvolução do espectro de espectroscopia Raman de acordo com a variação da tensão de deposição.

Tensão (-V)	Posição Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posição Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM G ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	%H Raman	%H ERDA
200	1337 ± 9	1536 ± 8	150 ± 8	0,38 ± 0,06	39 ± 2	40 ± 2
300	1356 ± 2	1541 ± 1	137 ± 2	0,39 ± 0,04	36 ± 1	39 ± 2
400	1332 ± 3	1536 ± 1	158 ± 2	0,35 ± 0,09	20 ± 1	30 ± 1
500	1340 ± 9	1541 ± 2	162 ± 4	0,37 ± 0,03	15 ± 1	26 ± 1
750	1365 ± 3	1551 ± 2	157 ± 2	0,50 ± 0,01	-	22 ± 1

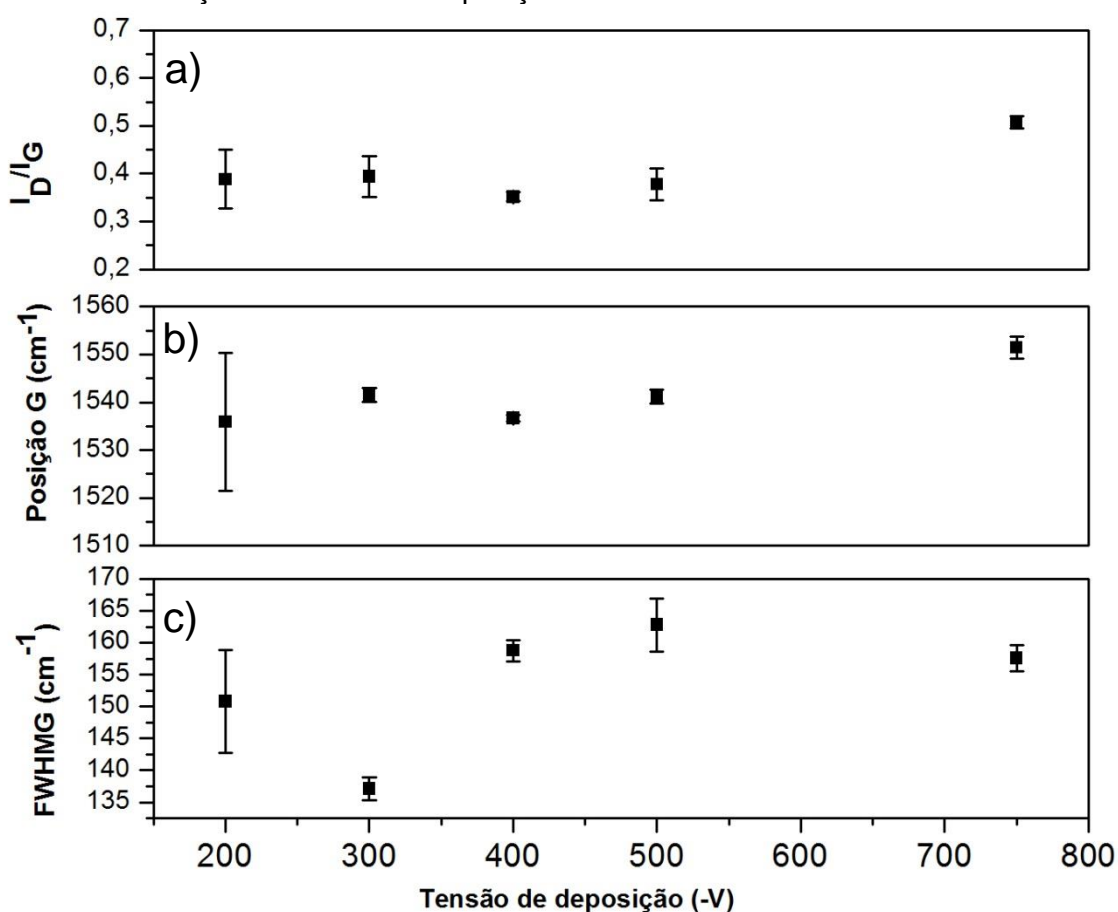
Fonte: Produção da autora..

Na Figura 6.26 (a) mostra-se a razão das intensidades  $I_D/I_G$  em função da tensão de deposição do filme de DLC. Foi observado que os filmes crescidos em tensões na faixa de - 200 V e - 500 V não apresentam variação significativa quando analisados com a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman quando são consideradas as barras de erro. Já quando foram comparadas as condições de - 200 V e de - 750 V é observado um aumento da razão  $I_D/I_G$  com o incremento da tensão de deposição, estes resultados indicam um aumento do número e/ou do tamanho dos domínios  $sp^2$  em anéis na estrutura do filme.

Na Figura 6.26 (b) é observada que a barra de erro da medida da posição da banda G para os filmes a-C:H2 é muito grande, e sugere uma medida imprecisa, este resultado também foi observado para a medida da largura a meia altura da banda G desses filmes, esse comportamento foi observado por outros pesquisadores e atribuem esse comportamento à influência da fotoluminescência e presença de background como foi apresentado na Figura 6.23. Os filmes a-C:H2 e a-C:H3 apresentaram o maior teor de hidrogênio neste trabalho em torno de  $40 \pm 2$  %. Para a análise da posição da banda G dos filmes a-CH4, a-CH5 e a-CH7 foi observado um deslocamento para maiores frequências que é atribuído ao incremento nos domínios  $sp^2$  que é explicado devido à diminuição do conteúdo de hidrogênio promovido pelo incremento da tensão de deposição. Quando é analisada a Figura 6.26 (c) correspondente à largura à meia altura (FWHM) dos filmes de DLC é observado que os filmes com o conteúdo de

hidrogênio mais elevado, apresentam redução da largura a meia altura que corresponde com uma diminuição da desordem estrutural atribuída a diminuição no ângulo de ligação e comprimento das distorções entre os átomos que formam as estruturas em anéis das ligações  $sp^2$ , formando estruturas mais olefinicas, logo o tamanho ou distorção dos aglomerados  $sp^2$  aumentam com o incremento da tensão até se obter um máximo no valor de tensão de polarização de - 500 V. Após esse máximo é observada uma diminuição da largura a meia altura do filme de a-C:H7 onde é observada uma redução da desordem estrutural dos filmes que pode ser atribuído às diferentes condições de deposição dos filmes.

Figura 6.26 Razão ID/IG (a), posição da banda G (b) e largura a meia altura (c) obtidos da deconvolução do espectro de espalhamento Raman dos filmes de DLC em função da tensão de deposição.



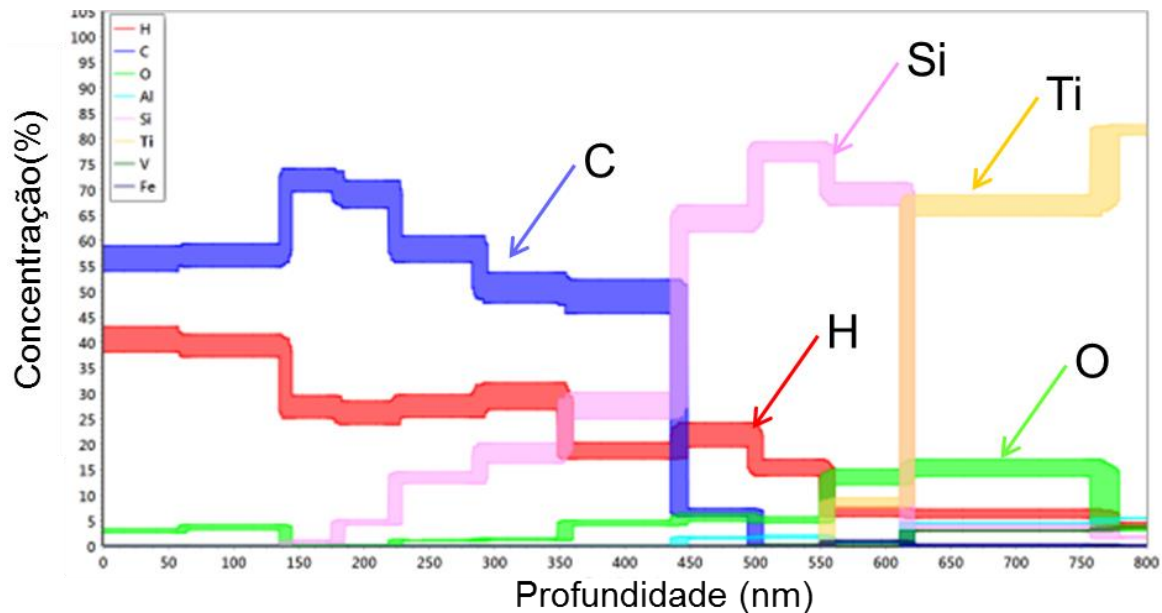
Fonte: Produção da autora.

#### 6.2.4.4. Composição química dos filmes

Os filmes de DLC depositados pela técnica de PECVD DC pulsada com cátodo adicional utilizando a fonte de 50 kHz foram analisados quimicamente, com a utilização

de 4 técnicas acopladas de análise por feixe de íons. Na Figura 6.27, tem-se uma imagem das análises químicas do filme de DLC depositado na tensão de - 200 V (a-C:H2).

Figura 6.27 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H2.



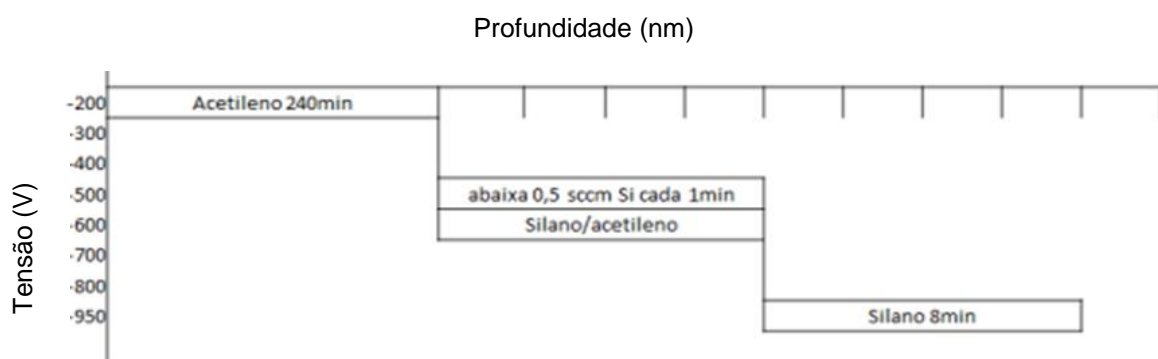
Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.27 permite uma análise detalhada de todas as camadas presentes no filme. Deslocando da direita a esquerda no gráfico, foi evidenciado o sinal do titânio correspondente ao substrato. Posteriormente é observada a presença do silício e do hidrogênio, que corresponde à formação da camada intermediária de silício hidrogenado, que foi crescida utilizando o gás silano ( $\text{SiH}_4$ ). Essa camada apresenta uma espessura aproximada de 180 nm. Após esta camada, nos 200 nm seguintes é observada a diminuição da concentração do silício e um incremento na concentração do carbono, o que é explicado pela incorporação do acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) no processo de deposição. Nesta camada ocorre a diminuição gradativa a cada dois minutos de 0,5 sccm de silano, até restar só o acetileno, como pode ser observado no esquema do processo de deposição da Figura 6.28. De acordo com estes resultados a formação da camada com um gradiente de concentração foi depositada com sucesso. Neste gradiente também é observada a presença de hidrogênio. Após essa distância, na camada final, é observado o incremento do conteúdo de carbono e de hidrogênio que corresponde, por fim, à análise da camada do filme de a-CH2 propriamente dito. O

conteúdo de oxigênio presente na análise durante o processo de deposição pode ser atribuído à pressão residual na câmara.

O filme apresentou um conteúdo de hidrogênio de  $40 \pm 2 \%$  na tensão de  $-200 \text{ V}$ , o que permite concluir que foi possível a deposição de filmes de DLC com baixa tensão e baixa pressão, a partir do gás acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), utilizando uma fonte pulsada. Isto foi possível devido a utilização do cátodo adicional na técnica PECVD DC pulsada, com uma fonte modificada de  $50 \text{ kHz}$ , para se obter estas variações no conteúdo de hidrogênio.

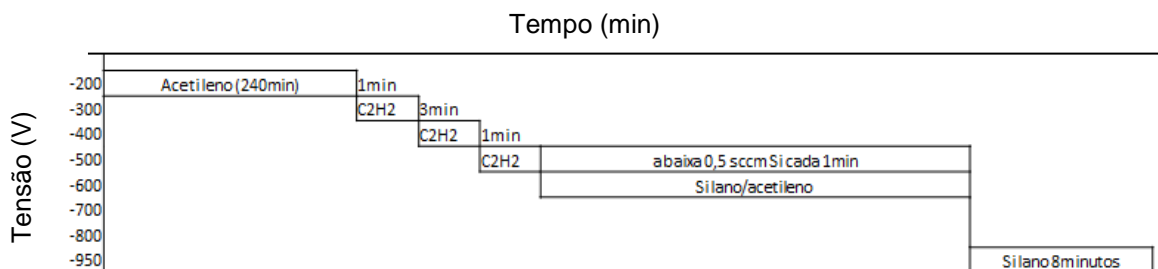
Figura 6.28 Esquema do processo de deposição do filme a-C:H<sub>2</sub> com parâmetros de tensão e tempo.



Fonte: Produção da autora.

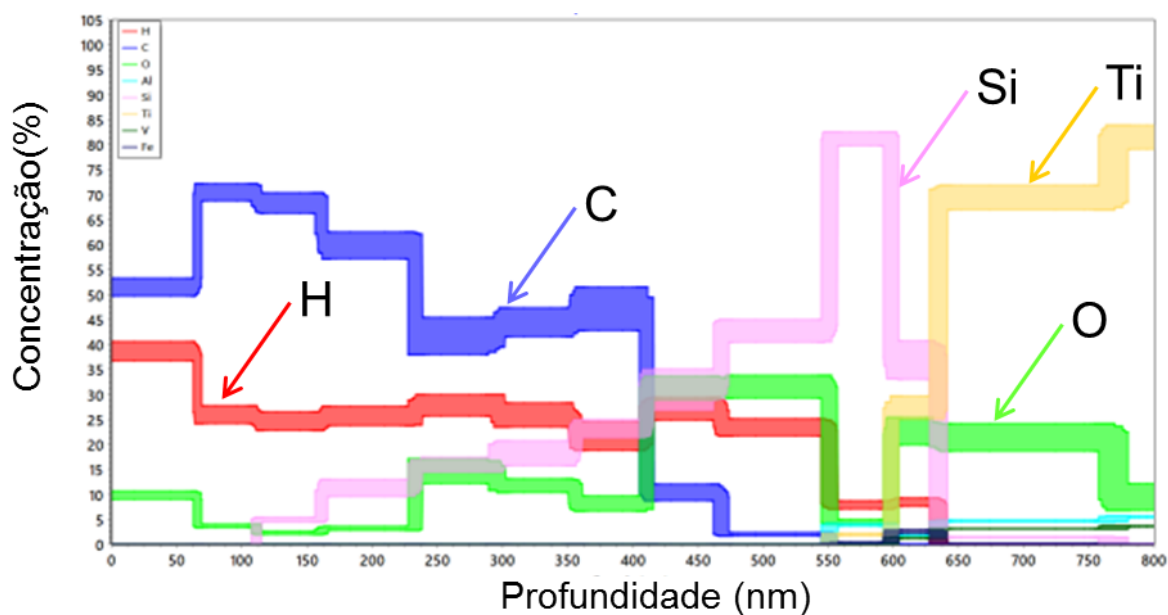
Na Figura 6.29 é apresentado um esquema do processo de deposição com o tempo e gases presentes, assim como, as variações da tensão que ocorrem durante a etapa anterior ao crescimento do filme de DLC.

Figura 6.29 Esquema do processo de deposição para filmes a-C:H<sub>2</sub>.



Fonte: Produção da autora.

Figura 6.30 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H3.



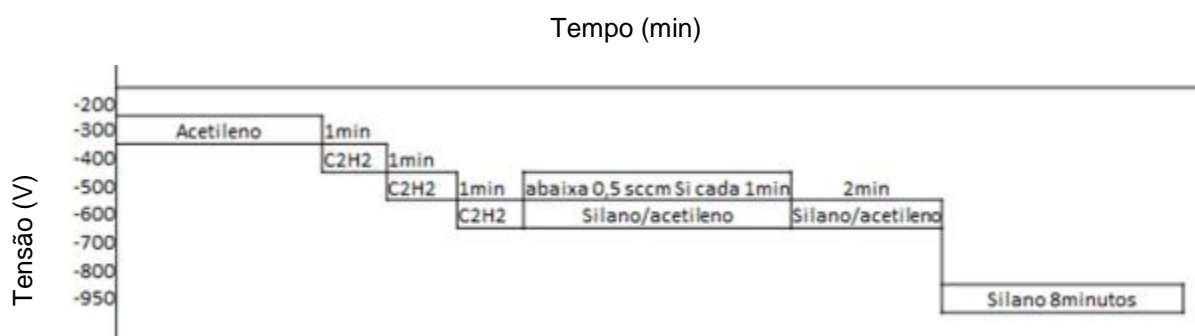
A Figura 6.30 apresenta uma análise da composição detalhada das camadas na totalidade do filme. Um deslocamento da direita para a esquerda apresenta inicialmente o substrato com o sinal do titânio, que corresponde à liga de Ti-6Al-4V. Depois é exposta a camada de silício, e na camada seguinte, o gradiente de concentração, e no final, o filme de DLC. É importante destacar que na análise química dos filmes a-C:H3, na camada de silício, é observada a presença do carbono, que pode ser explicado, pelo fato de algum vazamento pequeno do controlador de fluxo do acetileno. Outro fator importante nesta análise é a presença do oxigênio no final da formação da camada de silício amorfo e no início da deposição do gradiente, justamente quando é inserido o acetileno no processo. O oxigênio pode ser atribuído a um possível vazamento no controlador de fluxo do acetileno, que pelo fato de trabalhar em baixas pressões, pode ser significativo neste processo. O oxigênio presente reage com o silano pela sua característica de alta reatividade química e gera uma presença maior destes dois elementos em relação ao conteúdo de carbono. Esse comportamento diferenciado, em relação ao caso da análise do filme a-C:H2, é evidenciado no esquema de crescimento do gradiente de concentração da Figura 6.31, uma vez que foi necessário deixar dois minutos adicionais para a estabilização do plasma antes de realizar a diminuição do silano. No entanto, é importante enfatizar que esse teor de



oxigênio no filme não afetou as propriedades dos filmes neste estudo, portanto, não sendo significativo. O conteúdo de hidrogênio dos filmes a-C:H3 foi de  $39 \pm 2 \%$ .

A Figura 6.31 apresenta um esquema de mudanças na tensão durante o processo de deposição dos filmes a-C:H3. O esquema mostra também que pequenas variações foram realizadas no tempo de crescimento da camada do gradiente, para garantir a estabilidade do plasma.

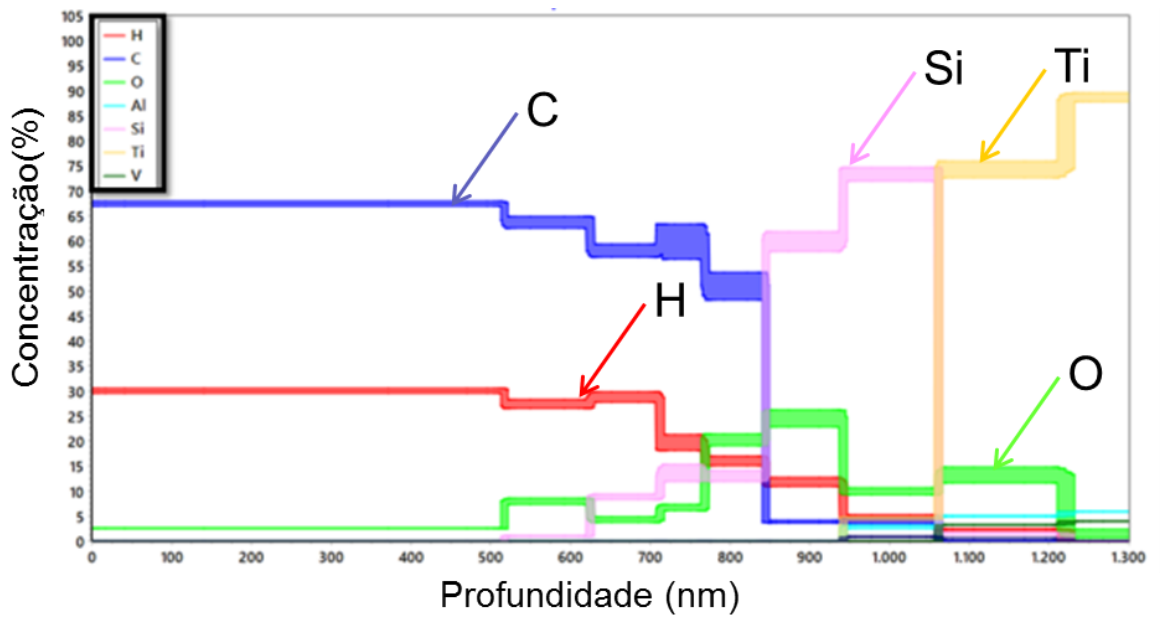
Figura 6.31 Esquema do processo de deposição com pequenas variações de tensão durante o crescimento do filme a-C:H3.



Fonte: Produção da autora.

Os resultados da composição química dos filmes depositados na tensão de - 400 V são mostrados na Figura 6.32. Na figura é apresentada a variação das concentrações dos elementos de cada camada depositada na liga de titânio. Os filmes depositados com a tensão de deposição de - 400 V apresentaram  $30 \pm 1 \%$  de conteúdo de hidrogênio na análise de composição. Também é observada a presença do hidrogênio e do carbono em um maior comprimento, o que mostra uma maior espessura no filme de a-C:H4, quando comparado com as análises químicas dos filmes anteriores. Neste estudo, foi observada uma pequena concentração de oxigênio, que é atribuída à pressão residual. A presença do oxigênio na superfície do substrato da liga de titânio que é observado quando se desloca-se na Figura 6.31 Esquema do processo de deposição com pequenas variações de tensão durante o crescimento do filme a-C:H3. de direita para a esquerda pertence a óxidos formados na superfície que não foram retirados totalmente durante o processo de limpeza.

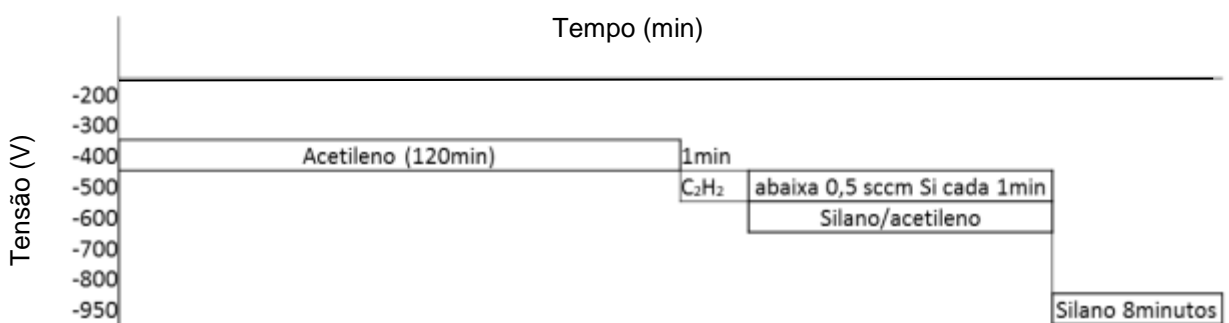
Figura 6.32 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H4.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.33 ilustra um esquema do processo de deposição com o tempo e o gás precursor utilizado em cada camada, com o objetivo de comparar com a análise química. É importante ressaltar que esse esquema é ilustrativo e não representa o filme em escala.

Figura 6.33 Esquema do processo de deposição com pequenas variações de tensão durante o crescimento do filme a-C:H4.

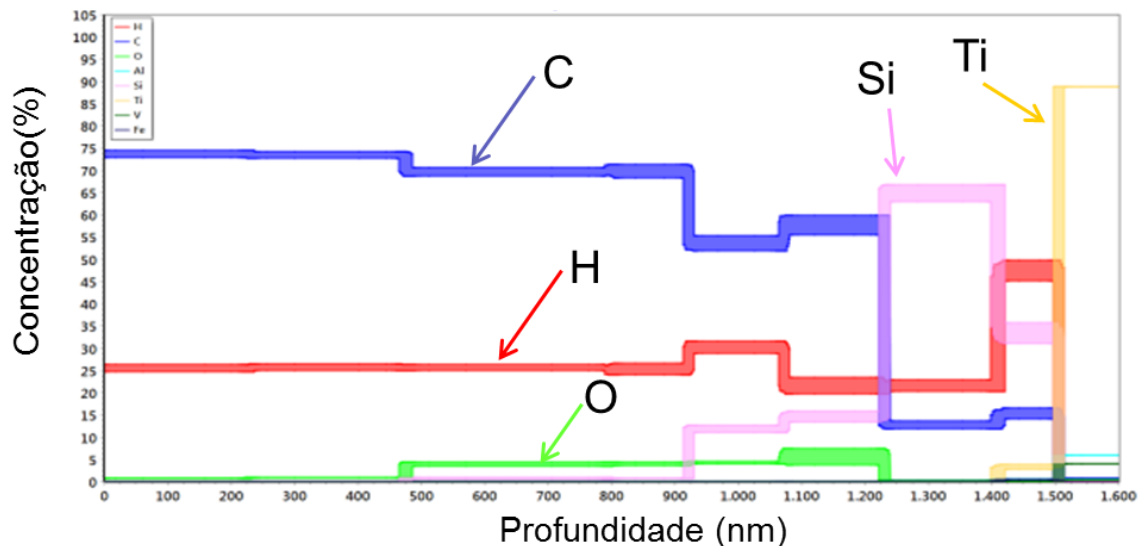


Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.34 mostra a análise química dos filmes a-C:H5, nesta análise só foi possível garantir um resultado confiável do teor de hidrogênio até a camada com gradiente de concentração, pelo fato da amostra apresentar uma espessura elevada, e o equipamento apresentar limitações de resolução no estudo de amostras muito

espessas, a energia máxima que permite o equipamento foi utilizada para a análise destas amostras e ainda assim não foi possível atravessar a camada de gradiente. Por isso na camada de silício amorfo é observado um teor de hidrogênio elevado que é atribuído a imprecisão da técnica. Já na análise da camada do filme de DLC a confiabilidade do resultado é garantida. A camada a-C:H5 foi a que apresentou a maior espessura dos filmes depositados, embora o tempo de deposição foi menor, a tensão na qual o filme foi depositado foi de -500 V o que explica a maior espessura devido a maior ionização do gás. O teor de hidrogênio determinado nesta camada de a-C:H5 foi de  $26 \pm 1 \%$ . Neste análise também é observada a presença do oxigênio que é atribuída a pressão residual da câmara.

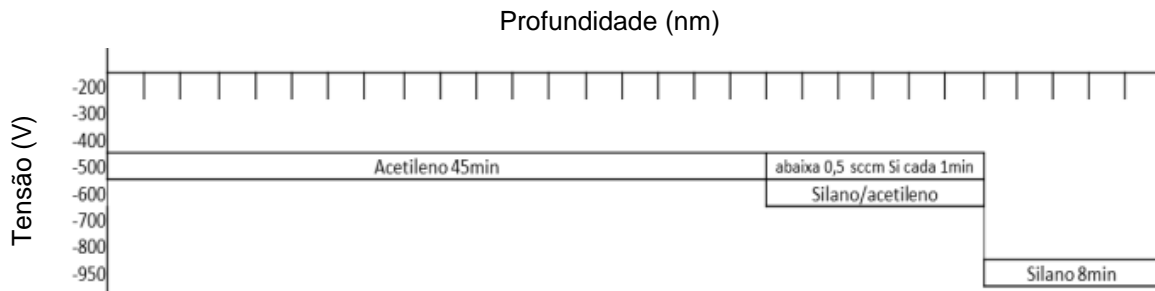
Figura 6.34 Imagem da composição química do filme depositado sobre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V em função da profundidade para o filme a-C:H5.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.35 ilustra um esquema do processo de deposição em função da espessura do filme, é possível observar que num tempo de 45 minutos a espessura foi maior. Já as camadas de gradiente de concentração e de silício amorfo mostra-se com espessuras de 300 nm e 250 nm.

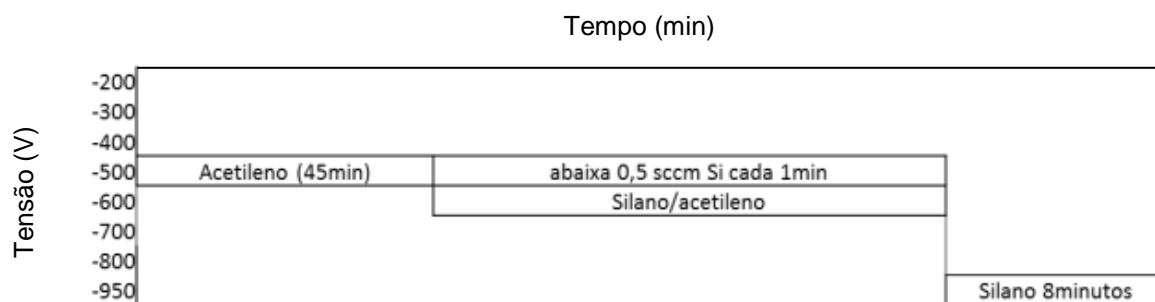
Figura 6.35 Esquema do processo de deposição do filme a-C:H2 com parâmetros de tensão e tempo como função da espessura, cada subdivisão representa 50 nm de espessura.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.36 apresenta o esquema sem escala só mostrando o tempo, a tensão de deposição de cada camada e os gases precursores utilizados.

Figura 6.36 Esquema do processo de deposição com pequenas variações de tensão durante o crescimento do filme a-C:H5.



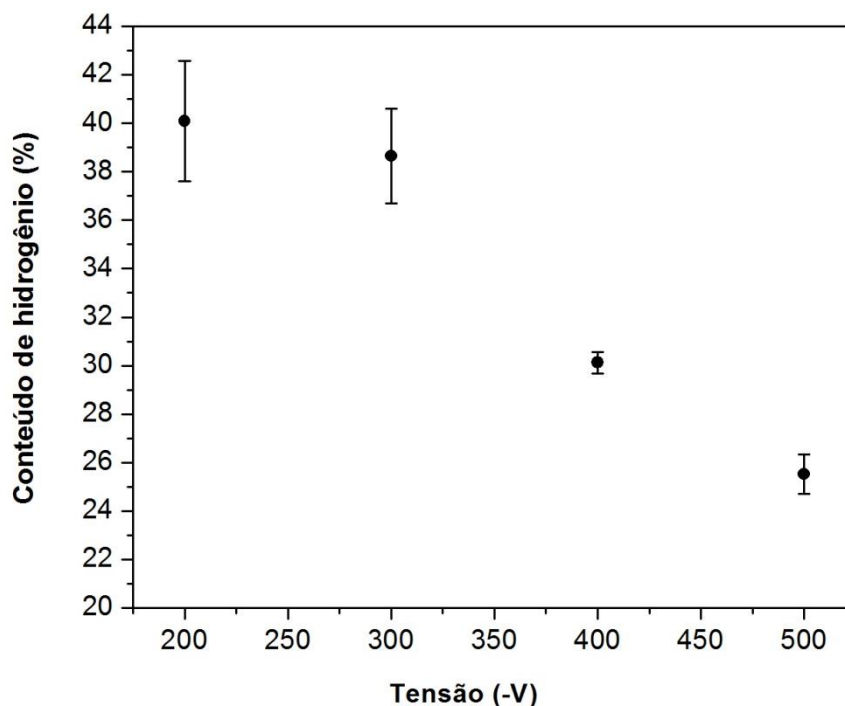
Fonte: Produção da autora.

Com a análise química foi possível a caracterização das camadas intermediárias depositadas entre o substrato da liga de titânio Ti-6Al-4V e os filmes de DLC. Nesta análise foi evidenciada a composição de cada camada, que apresentou concordância com o esperado no desenvolvimento desta pesquisa. Uma vez que os resultados estabeleceram diferenças entre a camada de silício amorfo hidrogenada, o gradiente de concentração de carbono e silício e a camada do filme de filme de DLC. A porcentagem de hidrogênio apresentou uma variação em função da tensão de deposição, com uma relação evidente de aumento do teor de hidrogênio com a diminuição da tensão de deposição, que cumpre com o esperado nesta pesquisa. Também foi possível determinar com a utilização desta técnica que para tensões de deposição menores os filmes apresentaram menor espessura e menor densidade atômica na sua camada. Foi verificado por outros pesquisadores também que filmes de DLC com alta concentração de hidrogênio apresentam menor densidade atômica (20).

#### 6.2.4.5. Conteúdo de hidrogênio dos filmes de DLC

Na Figura 6.37 mostra-se as porcentagem de hidrogênio em função da tensão de deposição dos filmes obtidos com a utilização da técnica ERDA. Nesta figura observa-se uma diminuição do conteúdo de hidrogênio dos filmes de DLC com o aumento da tensão de deposição. Esse resultado corresponde ao efeito do bombardeamento da superfície com maior energia dos íons, rompendo preferencialmente as ligações entre hidrogênio e carbono (54). Neste caso também ocorre uma compactação de átomos de carbono no filme e, como consequência, uma maior densidade de átomos na superfície do filme. Esse processo é proporcional à energia do íon molecular. Com este resultado foi cumprido o outro objetivo do trabalho, que consistia em obter filmes com variação do conteúdo de hidrogênio.(1)

Figura 6.37 Teor de hidrogênio dos filmes de DLC em função da tensão de deposição.

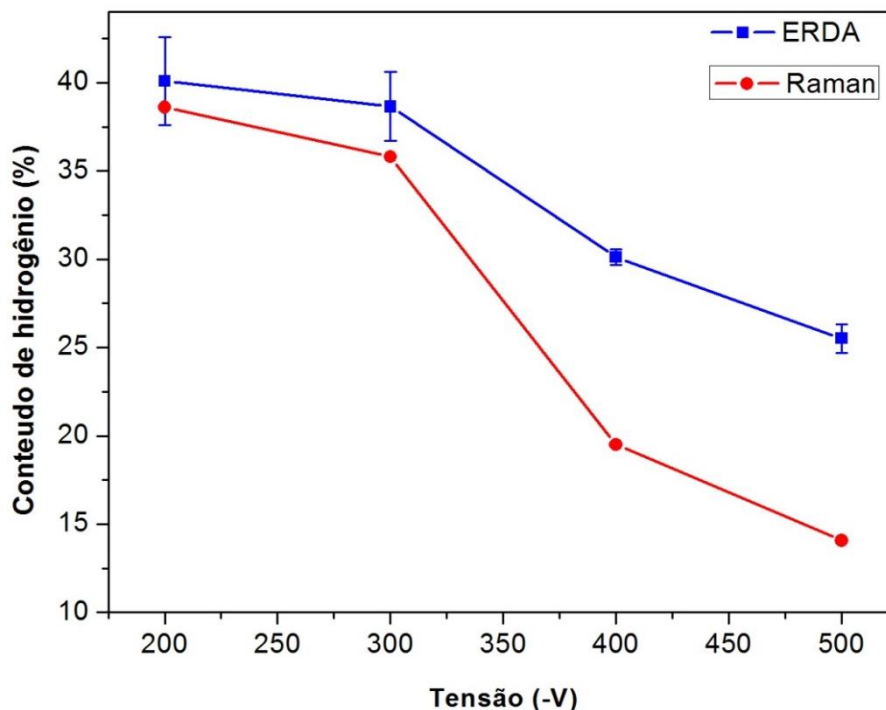


Fonte: Produção da autora.

Além dos resultados obtidos com a análise da técnica ERDA, também foram obtidos valores da concentração de hidrogênio dos filmes a partir do ajuste dos espectros Raman, subtraindo-se o background da fotoluminescência. Esta metodologia permite uma aproximação empírica para a determinação do conteúdo de hidrogênio ligado no filme (20). Uma comparação dos dois métodos é apresentada na Figura 6.38. Nesta figura é possível observar que o conteúdo de hidrogênio apresenta a tendência de

diminuição com o incremento da tensão de deposição nos dois métodos. Desta forma, o método empírico, utilizando o espectro Raman, apresenta uma boa aproximação da determinação do conteúdo de hidrogênio. Observou-se que as técnicas apresentam uma maior diferença nos resultados obtidos para tensão maior. Isso pode ser devido ao fato do método empírico ser uma aproximação do conteúdo de hidrogênio que se encontra ligado no filme de DLC com ligações (C-H), já o teor de hidrogeno determinado pela técnica ERDA mede o hidrogênio total no filme não somente aquele que se encontra ligado. A técnica empírica classifica os filmes de DLC como sendo filmes pouco hidrogenados aqueles com conteúdo de hidrogênio ligado abaixo de 20%. A barra de erro apresentadas na determinação do teor de hidrogênio com a utilização da subtração do background do espectro Raman apresentam uma barra de erro muito pequena, e não é possível de observar nesta figura. No caso da tensão de deposição de -750 V não foi possível a determinação do teor de hidrogênio com a utilização do espectro Raman, só foi medido utilizando a técnica ERDA, apresentando o valor mais baixo de aproximadamente  $22 \pm 1 \%$ .

Figura 6.38 Teor de hidrogênio dos filmes de DLC em função da tensão de deposição para a técnica ERDA e a técnica de subtração do background do espectro Raman.



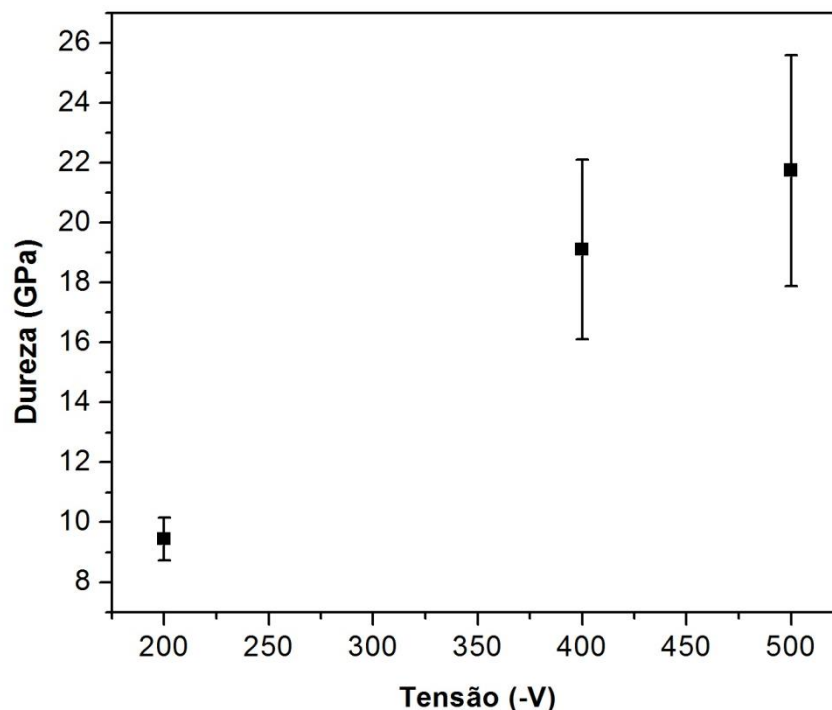
Fonte: Produção da autora.

Quando os filmes de DLC são depositados com baixa tensão, são obtidos elevados conteúdos de hidrogênio e são favorecidas as hibridizações  $sp^3$  terminadas em hidrogênio (C-H), removendo ou inibindo o crescimento de aglomerados com hibridizações  $sp^2$  (C=C). A presença do hidrogênio nestes filmes age como radical terminal. Já quando é incrementada a tensão de deposição o hidrogênio é eliminado das ligações e incrementa a quantidade de hibridizações  $sp^3$  C-C sem presença de hidrogênio ligado, e como consequência ocorre uma melhora nas propriedades mecânicas dos filmes de DLC (3)(80).

#### 6.2.4.6. Dureza dos filmes de DLC

A Figura 6.39 mostra os valores de dureza para os filmes de DLC em função de diferentes tensões de deposição. Com esta análise, foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos filmes crescidos em diferentes condições.

Figura 6.39 Dureza dos filmes de DLC em função da tensão de deposição.



Fonte: Produção da autora.

Na Figura 6.39 pode-se observar uma tendência de aumento da dureza com o incremento da tensão de deposição. Esse resultado está totalmente relacionado com o conteúdo de hidrogênio presente nos filmes, o qual diminui conforme aumenta a tensão de deposição. Para filmes com conteúdo de hidrogênio mais baixos, o filme apresenta

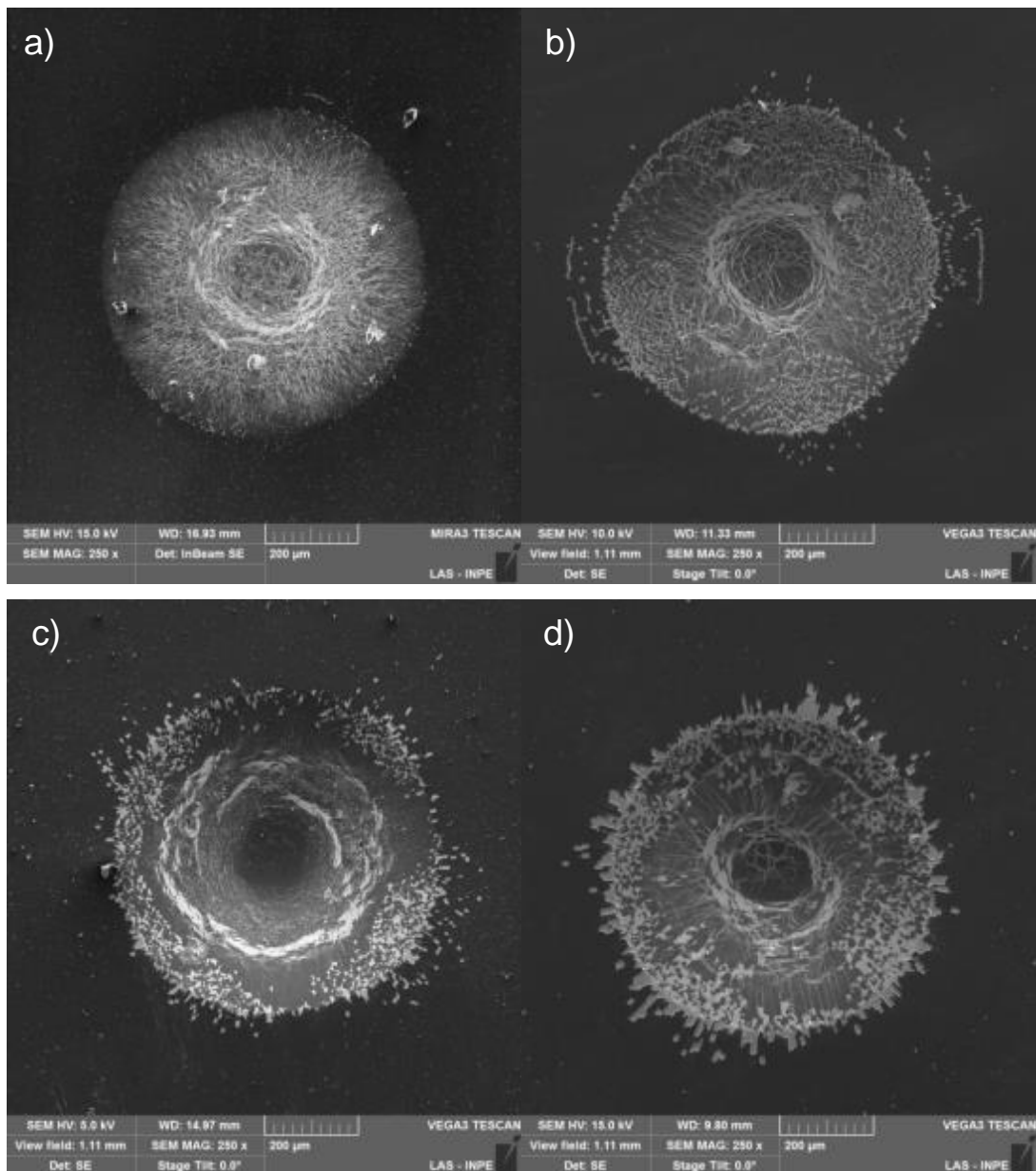
caráter carbono tipo diamante (a-C:H) com maior valor de dureza. Observa-se que o valor de dureza mais baixo foi de 9 GPa que corresponde ao filme depositado em - 200 V, o qual apresenta características do carbono tipo polímero devido ao elevado conteúdo de hidrogênio, estes filmes possuem menor quantidade de redes estruturais reticuladas características dos filmes do tipo (PLCH) (65). Já para os filmes que apresentaram menor conteúdo de hidrogênio os crescidos em - 400 V e - 500 V, a dureza está em torno de 20 GPa, o que permite concluir que com a utilização da fonte de 50 kHz foi possível obter filmes com elevada dureza em tensões de deposição intermediárias.

#### **6.2.4.7. Aderência dos filmes de DLC**

A aderência dos filmes de DLC é de grande importância para todo tipo de aplicações com o objetivo de garantir filmes que não apresentem delaminação, quando submetidos a condições de trabalho severas. Para avaliar os filmes de DLC, foi utilizada a indentação Rockwell C com o padrão de impressões VDI 3198. Na Figura 6.40 mostra-se a imagem MEV das indentações Rockwell C das amostras para os filmes a-C:H<sub>2</sub>, a-C:H<sub>3</sub>, a-C:H<sub>4</sub> e a-C:H<sub>5</sub>.



Figura 6.40 Imagem MEV da impressão da indentação para diferentes tensões de deposição de a) - 200 V b) - 300 V, c) - 400 V, d) - 500 V.



Fonte: Produção da autora.

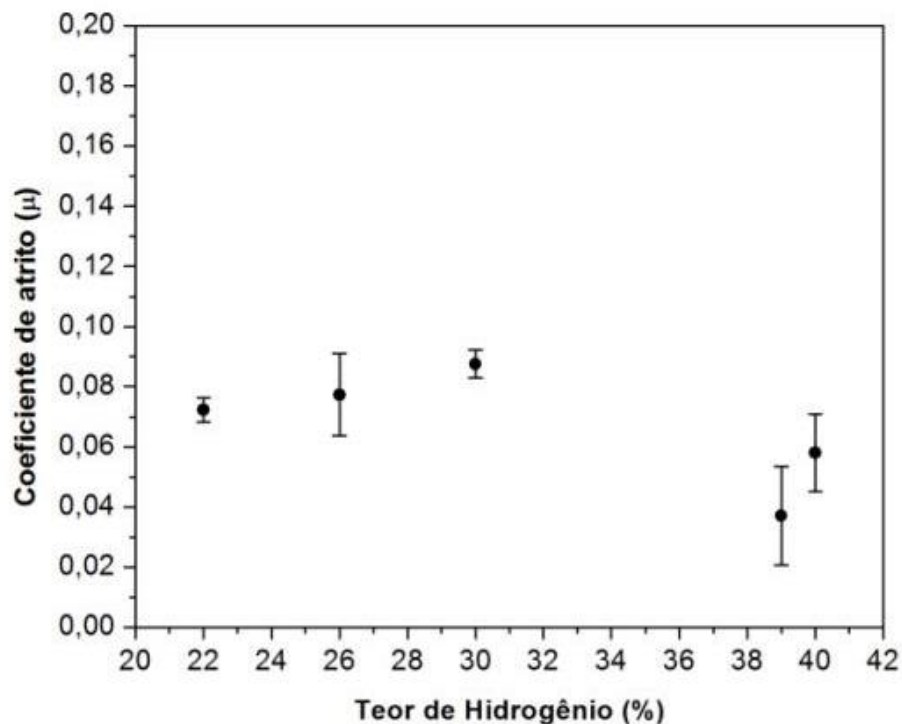
A partir da Figura 6.40, observa-se as características do filme de DLC na circunferência das indentações. Os filmes apresentam aderência aceitável quando comparados às imagens do padrão VDI 3198. Neste caso, pode-se concluir que foram depositados filmes de DLC com elevada aderência para todas as condições onde foi variado o conteúdo de hidrogênio. Nas imagens das indentações da Figura 6.40 (a) é observado o padrão da indentação HF1, para as micrografias da Figura 6.40 (b) e (c) o padrão observado foi o HF2 e na micrografia da Figura 6.40 (d) foram observadas pequenas delaminações característico de filmes mais frágeis com padrão de aderência HF3. Para

todos os casos a aderência foi aceitável, isto garante ligações interfaciais fortes entre o filme e o substrato. Neste estudo, foi concluído que é possível obter filmes com elevada aderência, utilizando a nova fonte, com parâmetros de 50 kHz de frequência, na faixa de tensão de deposição de - 200 V e - 500 V.

#### 6.2.4.8. Coeficiente de atrito em condições ambientais.

Na Figura 6.41 observa-se o coeficiente de atrito em atmosfera ambiente (20°C e 40 %RH) dos filmes de DLC em função do conteúdo de hidrogênio.

Figura 6.41 Coeficiente de atrito em função do teor de hidrogênio dos filmes de DLC em condições de pressão atmosférica.



Fonte: Produção da autora.

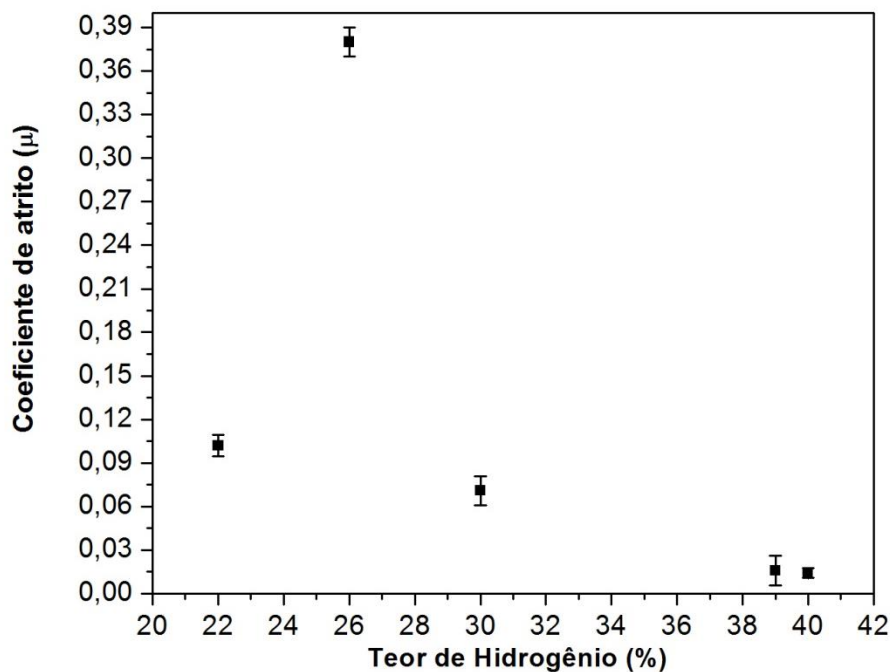
Os resultados do coeficiente de atrito dos filmes a-C:H7, a-C:H5, a-C:H4, a-C:H3 e a-C:H2 em condições ambientais apresentaram valores de coeficiente de atrito abaixo de 0,09, dito comportamento resulta numa melhora significativa no atrito de filmes hidrogenados quando testados em condições ambientais. O coeficiente de atrito mais baixo foi obtido para os filmes a-C:H2 e a-C:H3 esse comportamento pode ser atribuído a variações estruturais nos filmes, e presença de terceiro corpo entre as superfícies em contato o que permite a iteração entre filmes altamente hidrogenados e porem iterações fracas de van der waals o que gera coeficientes de atrito muito baixos, mais

estudos precisam ser feitos para a análise do comportamento destes filmes. Após a realização dos testes foi verificada a superfície das esferas e dos filmes e não foram observados filmes transferidos na esfera, somente foi observada a presença de carbono na superfície da esfera que pode ser atribuído a partículas de filme soltas.

#### 6.2.4.9. Coeficiente de atrito em vácuo

Na Figura 6.42 é observado o coeficiente de atrito dos filmes de DLC testados em alto vácuo em função da concentração de hidrogênio determinada pela técnica ERDA.

Figura 6.42 Coeficiente de atrito em função do teor de hidrogênio dos filmes de DLC em atmosfera de vácuo.



Fonte: Produção da autora.

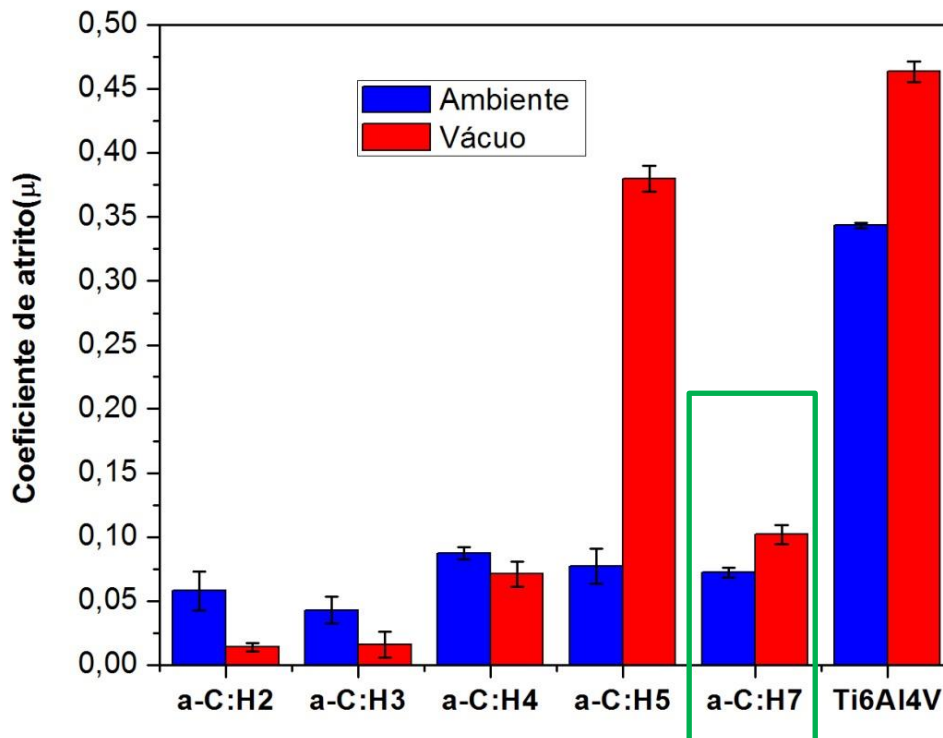
Na Figura 6.42 foi possível observar uma tendência à diminuição do coeficiente de atrito com o incremento do conteúdo de hidrogênio para os filmes a-C:H5, a-C:H4, a-C:H3 e a-C:H2. Em filmes altamente hidrogenados a maioria dos átomos de carbono na superfície ou no interior do filme, podem estar ligados ao hidrogênio ou átomos de carbono ligados a dois átomos de hidrogênio, ou de hidrogênio não ligado que podem estar distribuídos como interstícios entre os átomos de carbono (64). O baixo coeficiente de atrito para filmes altamente hidrogenados tem sido explicado pela eliminação das ligações livres na superfície, com a passivação das ligações devido à presença do hidrogênio garantindo interações fracas de van der Waals com a

contraparte utilizada nos testes (63)(64). Neste estudo foi utilizada uma contraparte de zircônia para diminuir ao máximo uma possível formação de películas transferidas que em condições de alto vácuo podem gerar aumento do coeficiente de atrito (59). Já em filmes com baixo conteúdo de hidrogênio o carbono presente encontrasse principalmente ligado aos átomos de carbono mais próximos com três ligações, e a quarta ligação pode estar livre permitindo assim a iteração covalente com átomos da contraparte utilizada, os átomos de carbono podem estar ligados fisicamente ao hidrogênio na superfície, e após o vácuo são removidos na etapa subsequente deixando novamente as ligações livres na superfície, e como consequência gerando coeficientes de atritos mais altos (64). Os filmes avaliados neste estudo não apresentaram presença de filme transferido na contraparte e também não foi observado desgaste na superfície dos filmes. O filme com teor de hidrogênio de  $26 \pm 1\%$  apresentou alto coeficiente de atrito em vácuo, este comportamento foi observado por outros pesquisadores que atribuem esse comportamento a ausência de hidrogênio na superfície do filme e maior iteração do filme com ligações livres com a contraparte de zircônia (54)(64)(65).

É importante observar que o filme de  $22 \pm 1\%$  de hidrogênio apresentou melhor comportamento em atmosfera de vácuo quando comparado com aquele de 26% de hidrogênio. Este comportamento pode ser atribuído a diferenças de estruturas dos filmes devido ao fato de que esses filmes foram crescidos em condições de largura de pulso e frequência diferentes. Estudos adicionais precisam ser feitos para determinar as modificações estruturais correspondentes para estas duas condições.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a potencialidade da utilização de filmes crescidos com a técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional, para aplicação na área espacial.

Figura 6.43 Coeficiente de atrito do substrato da liga de titânio antes e depois do recobrimento com o filme de DLC em diferentes atmosferas testados com contraparte de zircônia.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 6.43 apresenta o coeficiente de atrito do substrato de liga de titânio antes e depois do recobrimento com os filmes de DLC, utilizando como contraparte uma esfera de zircônia. Foi observado que o coeficiente de atrito diminuiu significativamente quando são depositados os filmes de DLC nas duas atmosferas avaliadas. Também pode-se observar que os filmes a-CH<sub>2</sub>, a-C:H<sub>3</sub> e a-CH<sub>4</sub> apresentam uma diminuição do coeficiente de atrito em condições de alto vácuo quando comparados com os valores de coeficiente de atrito em condições de atmosfera ambiente (20°C e 40% de umidade relativa) esse comportamento está em concordância com o apresentado na literatura pois filmes com maior conteúdo de hidrogênio apresentam passivação da superfície com ligações de carbono principalmente terminadas em hidrogênio, e promove somente interações fracas entre as superfícies em contato e, porém, baixo coeficiente de atrito sem presença de adesão. Para filmes a-C:H<sub>5</sub> e a-C:H<sub>7</sub> o coeficiente de atrito em atmosfera ambiente é muito menor quando comparado com a atmosfera em alto vácuo, esse resultado pode ser atribuído ao fato de que quando os filmes se encontram em atmosfera ambiente, a superfície é passivada pela absorção de moléculas provenientes do ar, gerando uma passivação das ligações de carbono e

consequentemente a diminuição do coeficiente de atrito. Já em vácuo não é possível a passivação da superfície pela ausência destas moléculas, e pela ausência do hidrogênio dos filmes o que promove o elevado coeficiente de atrito. No caso do comportamento dos filmes a-C:H2 e a-C:H3 o coeficiente de atrito está na faixa de 0,04 - 0,05 em atmosfera ambiente e de 0,016 em alto vácuo, apresentando condições favoráveis para aplicação espacial. No entanto, testes de desgaste precisam ser realizados para obter as melhores condições para estas aplicações.

A condição a-C:H7 da Figura 6.43 apresenta o filme obtido com características da fonte de polarização e de deposição diferentes quando comparados com a totalidade dos filmes. Foram apresentados os resultados com o objetivo de realizar uma comparação com a pesquisa inicial, Estudos adicionais precisam ser realizados das características dos filmes a-CH7 e a-CH5.

## 7 CONCLUSÕES

A constante atualização bibliográfica feita para este trabalho nos mostra que ainda não foram publicados resultados de obtenção de DLC de elevada dureza e alta concentração de hidrogênio via PECVD como ocorreu neste trabalho. Os resultados preliminares já mostravam a necessidade de explorar os melhores parâmetros de crescimento em regime de não colisões dando mais confiabilidade em simulações, como por exemplo a partir do programa SRIM, no qual a interação de feixes de íons, sem intercolisões, com uma superfície pudesse ser usada.

Foram obtidos filmes de DLC altamente hidrogenados e aderentes, com a técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional, apresentando propriedades tribológicas para serem utilizados em aplicações espaciais. Portanto, o objetivo principal deste trabalho foi alcançado.

Os resultados mostraram que o crescimento da intercamada de silício com elevadas tensões reduz a aderência dos filmes quando são depositados em substratos de liga de titânio Ti-6Al-4V. Também foi observada a importância da interação entre o conjunto das intercamadas depositadas para garantir a elevada aderência do filme de DLC.

Os parâmetros ótimos para a deposição da camada de silício no substrato da liga de titânio com elevada aderência foram obtidos quando o crescimento dos filmes de silício foi realizado com tensões de -0,95 kV e -2 kV e largura de pulso de 20  $\mu$ s.

Filmes de DLC com diferentes conteúdos de hidrogênio foram obtidos a partir de variações na tensão de deposição com a técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional e a fonte de 50 kHz.

O estudo da composição química das camadas depositadas na liga de titânio incluiu uma análise detalhada dos elementos químicos. Também foi observado, através desta análise, um aumento do teor de hidrogênio em função do incremento da tensão de deposição dos filmes.

A caracterização estrutural das camadas de silício não apresentou diferenças significativas no espectro de espalhamento Raman em função da tensão de deposição.

Já para filmes de DLC com elevado teor de hidrogênio foi observada uma inclinação do espectro referente ao eixo horizontal.

Em condições de pressão atmosférica, o coeficiente de atrito resultou abaixo de 0,09 sendo valores promissórios destes filmes.

Os filmes de DLC com elevado teor de hidrogênio apresentaram baixo coeficiente de atrito em alto vácuo. No entanto, os filmes com menor teor de hidrogênio apresentaram um pequeno incremento neste ambiente.

Os filmes obtidos nas condições de - 400 V com 22 GPa de dureza apresentaram as propriedades tribológicas adequadas para serem utilizados como lubrificante sólido com baixo coeficiente de atrito, em condições ambientais e de alto vácuo, assim como excelentes propriedades mecânicas.

A pouca quantidade ou a ausência de partículas de desgaste observadas nos testes tribológicos realizados nos filmes de DLC apresenta uma vantagem para minimizar a instabilidade dos lubrificantes sólidos quando os mecanismos espaciais são testados em condições ambientais.

Pode-se ainda finalizar que os estudos de obtenção de filmes de DLC como lubrificantes sólidos a partir da técnica PECVD com catodo adicional, operando em pressões muito baixas, ou seja, em regime de não colisões, contribuiu para se obter filmes com características interessantes. Isso porque, mesmo em ambiente atmosférico, o fato de se ter uma alta concentração de hidrogênio, não se observou um aumento relativamente grande do coeficiente de atrito. Esta constatação contribui para os testes do filme no período de construção dos modelos de engenharia dos objetos espaciais.



## **8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Este trabalho deixa importantes janelas abertas para contínuos estudos de evolução, que é desde uma química controlada para as amostras das ligas de titânio com o objetivo de garantir uma superfície completamente livre de óxidos antes de serem colocadas no reator. Outro caminho é o incremento do tempo de limpeza com argônio ou da tensão de limpeza, com o objetivo de gerar maior bombardeamento na superfície ou por um tempo mais prolongado.

Estudar o de desgaste nos filmes de DLC com alto conteúdo de hidrogênio, para determinar a taxa de desgaste das superfícies em contato e, assim, estabelecer uma condição otimizada do filme para ser utilizado como lubrificante sólido no espaço.

Estudar a influência do oxigênio atômico na superfície dos filmes para aplicação espacial em satélites de órbita baixa. Assim como a realização de testes para evitar solda fria entre componentes para aplicação em alto vácuo.

Estudar a deposição dos filmes de DLC com a utilização de outros hidrocarbonetos como gás precursor, com o objetivo de estudar a hidrogenação dos filmes em função da tensão aplicada.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Mater Sci Eng R Reports**. v. 3, n. 7, p. 4–6, p. 129–281, 2002.
- (2) AHMAD, A. A. ; ALSAAD, A. M. Adhesive B-doped DLC films on biomedical alloys used for bone fixation. **Bull Mater Sci**. v. 30, n. 4, p. 301–308, 2007.
- (3) HAUERT, R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. **Tribol Int**. v. 37, (11–12 SPEC.ISS.), p. 991–1003, 2004.
- (4) DONNET, C. Advanced solid lubricant coatings for high vacuum environments. **Surf Coatings Technol**, v. 80, n. 1–2, p. 151–156, 1996.
- (5) CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 12, p. 4011–4017, 2008.
- (6). BONETTI. L, F.: CAPOTE, G.: SANTOS, L. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**. v. 515, n. 1, p. 375-379, 2006.
- (7). ASM International Handbook V 2. **Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials**. ASM Met Handb, 1990. 2:1300.
- (8). PEDERSON, R. **Microstructure and phase transformation of Ti-6Al-4V**. Lulea University of Tecnology. 2002. 30p.
- (9). SHACKELFORD, J. F. Introdução à ciência dos materiais para engenheiros. Nome do editor (ed). 2008. p. 560.
- (10). LEY, W.; WITTMANN, K.; HALLMANN, W. **Handbook of space technology**. John Wiley & Sons, Inc., 2009. 908p
- (11). KATO, K.; ADACHI, K. Wear mechanisms. in: Bhushan, B. (ed.). **Modern**

- tribology Handbook:** principles of tribology, 2001.
- (12). HOLMBERG, K.; MATHEWS, A. Coatings tribology properties, techniques and applications in surface engineering. **Elsevier Sci**, v. 442, 1994.
- (13). ASTM International Handbook. **Standard Guide for Measuring and Reporting Friction Coefficients**. 2013. p. 1-13. Vols. G115-10.
- (14). MIYOSHI, K. Solid lubricants and coatings for extreme environments: state-of-the-art. Whashington: Nasa, 2007. p. 1-23. (Survey. NASA Rep). Disponível em: <<http://gltrs.grc.nasa.gov>> Acesso em: 15 Janeiro 2016.
- (15). HOLGADO, D. P. A. **Estudo das propriedades tribomecânicas de filmes de carbono amorfo fluorado**. 2012. 113 p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2012.
- (16). JACOB, W.; MÖLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Appl Phys Lett**, v. 63, n. 13, 1771–1773, 1993.
- (17). GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diam Relat Mater**, v. 8, n. 2–5, p. 428–434, 1999.
- (18). BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications. **Surf Coatings Technol**, v. 242, p. 214–25, 2014 [Internet]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j>. Acesso em 21 Maio 2015.
- (19). MCKENZIE, D. R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon. **Reports Prog Phys**, v. 59, n. 12, p. 1611–1664, 1996.
- (20). CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*, v. 72, n. 8, p. 1–14. 2005.
- (21) DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films**. New York: Springer, 2008. 655 p.
- (22). ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. Electronic and atomic structure of amorphous

- carbon. **Phys Rev B.**, v. 35, n. 6,, p. 2946–57, 1987. Disponível em :  
<<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/59/12/002/meta>>. Acesso em: 10 fevereiro 2015
- (23). GRILL, A. Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review. **Surf Coatings Technol**, v. 94, p. 507-513, 1997.
- (24). JARRATT, M.; STALLARD, J.; RENEVIER, N. M.; TEER, D. G. An improved diamond-like carbon coating with exceptional wear properties. **Diam Relat Mater.** v. 12, n. 3–7, p. 1003–1007. 2003.
- (25). NAM, N. D.; LEE, S. H.; KIM, J.G.; YI, J.W.; LEE, K.R. Effect of stress on the passivation of Si-DLC coating as stent materials in simulated body environment. **Diam Relat Mater**, [Internet]. v. 18, n. 9, p. 1145–1151. 2009.
- (26). TURCIO-ORTEGA, D.; RODIL, S. E.; MUHL, S. Corrosion behavior of amorphous carbon deposit in 0.89% NaCl by electrochemical impedance spectroscopy. **Diam Relat Mater.**, v. 18, n. 11, p. 1360–1368, 2009. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2009.08.013>. Acesso em: Janeiro 2016.
- (27). FAN, X.; XUE, Q. J.; WANG, L. Carbon-based solid-liquid lubricating coatings for space applications-A review. **Friction**, v. 3, n. 3, p. 191–207, 2015.
- (28). QI, J.; WANG, L.; YAN, F.; XUE, Q. The tribological performance of DLC-based coating under the solid-liquid lubrication system with sand-dust particles. **Wear**, v. 297, n. 1–2, p. 972–985, 2013. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.015>>. Acesso em: Novembro, 2015.
- (29). GONÇALVES, P. **Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes à base de carbono**. 2012, 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores (ETE/CMS) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CA9SRH>>. Acesso em: 13 mar. 2017.

- (30). WEILER, M.; SATTEL, S.; JUNG, K.; EHRHARDT, H.; et al. Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source. **Appl Phys Lett**, v. 64, n. 21, p. 2797-2799, 1994.
- (31). ZHONG, M. ; ZHANG, C. ; LUO J. Effect of substrate morphology on the roughness evolution of ultra thin DLC films. **Appl Phys Lett**, v. 254, p. 6742-6748, 2008.
- (32). LIU, E. ; KWEK, H. W. Electrochemical performance of diamond-like carbon thin film. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 5201-5205, 2008.
- (33). ITOH, M. ; SUDA, Y. ; BRATESCU, M. A. ; SAKAI, Y. Plasma-assisted pulsed laser deposition of carbon films: effect of oxygen plasma on amorphous carbon film etching. **Thin Solid Films**, v. 506-507, p. 96-100, 2006.
- (34). LIEBERMAN, M. A. ; LICHTENBERG, A. J. Principles of plasma discharges and materials processing. Wiley, New York, 1994.
- (35). TRAVA-AIROLDI, V. J. ; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J. A.; et al. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2-4, p. 272-276, 2007.
- (36). CAPOTE, G.; RAMÍREZ, M. A.; SILVA, P. C. S.; LUGO, D. C.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surf Coatings Technol**, v. 308, p. 70–79, 2016 Disponível em:<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897216309215>> Acesso em : Novembro 2016.
- (37). RAMIREZ, M. A.; SILVA, P. C.; CORAT EJ, TRAVA-AIROLDI, V. J.; An evaluation of the tribological characteristics of DLC films grown on Inconel Alloy 718 using the Active Screen Plasma technique in a Pulsed-DC PECVD system. **Surf Coatings Technol**, v. 284, p. 235-239, 2015.

- (38). RAMIREZ, M. **Propriedades e parâmetros de escala de filmes de dlc depositados sobre aço ferramenta usando sistema pecvd modificado com cátodo adicional**. 2016, 143 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Sao Paulo, 2016.
- (39). BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de Filmes de DLC crescidos em substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. 2008. 171 p. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.
- (40). LIFSHITZ, Y. ; KASI, S. R. ; RABALAIS, J. W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species. **Phys Rev B**, v. 41, p. 10468-10480, 1990.
- (41). ROBERTSON, J. Deposition mechanisms for promoting sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like carbon. **Diam Relat Mater**, v. 2, p. 984–989, 1993.
- (42). MÖLLER, W. Modeling of the sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio in ion beam and plasma-deposited carbon films. **Appl Phys Lett**, v. 59, n. 19, p. 2391-2393, 1991.
- (43). MÖLLER, W. Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas. **Appl Phys A Mater Sci Process**.v. 56, p. 527-546, 1993.
- (44). NEYTS, E.; BOGAERTS, A.; et al. **Reaction mechanisms and thin a-C:H film growth from low energy hydrocarbon radicals**. J Phys Conf Ser, v. 86, 2007.
- (45). ASTM Definition of the Term Relating to Adhesion D907-70. ASTM. Philadelphia, PA; 1970.
- (46). PULKER, H. K.; PERRY, A. J.; BERGER, R. Adhesion. **Surf Technol**, v. 14, n. 1, p. 25–39, 1981.
- (47). AGER III, J. W.; ANDERS, S.; BROWN, I. G.; NASTASI, M.; WALTER, K. C. Multilayer hard carbon films with low wear rates. **Surf Coat Technol**, v. 91, n. 1-2, p.91-94, 1997.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297800047>>

- (48). TRAVA-AIROLDI, V. J.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. **Surf Coatings Technol**, v. 202, n. 3, p. 549–554, 2007.
- (49). SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J.; NOGUEIRA, J.; LEITE, N. F. DLC cold welding prevention films on a Ti6Al4V alloy for space applications. **Surf Coatings Technol**. v. 200, n. 8, p. 2587–2593, 2006.
- (50). SANTOS, L. V. **Estudos das Características Tribológicas de Filmes de DLC para Aplicações em Sistema de Lubrificação Seca** .2004, 121 p. Tese (Doutorado em Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronautica, São José dos Campos, 2004.
- (51). SUN, Z.; SUN, Y.; WILSON, S. R. Amorphous hydrocarbon diamond-like polymer as a precursor for diamond growth. **Thin Solid Films**, v. 377–378, p. 203–207, 2000.
- (52). GRILL, A. Review of the tribology of diamond-like carbon. **Wear**, v. 168, n. 1–2, p. 143–153, 1993
- (53). OLIVEIRA, J. A. **Desenvolvimento de um sistema de nitretação por plasma em fonte pulsada e sua influencia sobre a nitretação do titânio**.2010, 80 p.Dissertação ( Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grandedo Norte, Natal, 2010.
- (54). ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond, diamond-like carbon, and related films. In: CRC Press LLC ( ed.). **Handbook of Modern Tribology**. 2001. p. 787–818.
- (55). DONNET, C.; T. Le MOGNE, M. B. Diamond-Like Carbom coatings for vacuum and space tribology. In: (EUROPEAN SPACE MECHANISMS AND TRIBOLOGY SYMPOSIUM) SIMPOSIO EUROPEU DE MECANISMOS ESPACIAIS E TRIBOLOGIA (ESTEC), 7., 1997, Noordwijk, Paises Baixos. **Proceedings...** Paris:European Space Agency European Space Agency, 1997.



- (56). MARCIANO, F.R.; BONETTI, L. F.; PESSOA, R. S.; MARCUZZO, J. S.; MASSI, M.; SANTOS, L. V. et al. The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices. **Diam Relat Mater**, v. 17, n. 7–10, p. 1674–1679, 2008.
- (57). VANHULSEL, A.; VELASCO, F.; JACOBS, R.; EERSELS, L.; HAVERMANS, D.; ROBERTS, E.W. et al. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications. **Tribol Int**, v. 40, n. 7, p. 1186–1194, 2007
- (58). SCHARF, T.W.; PRASAD, S. V. Solid lubricants: A review. **J Mater Sci**, v. 48, n. 2, p. 511–31, 2013.
- (59). CUI, L.; LU, Z.; WANG, L. Toward low friction in high vacuum for hydrogenated diamondlike carbon by tailoring sliding interface. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 5, n. 13, p. 5889–5893, 201
- (60). DONNET, C.; BELIN, M.; AUGÉ, J. C.; MARTIN, J. M.; GRILL, A.; PATEL V. Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environments. **Surf Coatings Technol**, v. 68–69, n. C, p. 626–631, 1994.
- (61). KIM, H. I.; LINCE, J. R.; ERYILMAZ, O. L.; ERDEMIR A. Environmental effects on the friction of hydrogenated DLC films. **Tribol Lett**, v. 21, n. 1, p. 51–56, 2006.
- (62). GAO, F.; ERDEMIR, A.; TYSOE, W. T. The tribological properties of low-friction hydrogenated diamond-like carbon measured in ultrahigh vacuum. **Tribol Lett**, v. 20, n. 3–4, p. 221–227, 2005.
- (63). ERDEMIR, A.; ERYILMAZ, O. L.; FENSKE, G. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. **J Vac Sci Technol A**, v. 18, n. 4, p. 1987-1992, 2000.
- (64). ANDERSSON, J.; ERCK, R. A.; ERDEMIR, A. Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres. **Wear**, v. 254, n. 11, p. 1070–1075, 2003.
- (65). FONTAINE, J.; LOUBET, J. L.; Le MOGNE, T.; GRILL, A. Superlow friction of diamond-like carbon films: A relation to viscoplastic properties. **Tribol Lett**, v.17, n. 4, p. 709–714, 2004.

- (66). FONTAINE, J.; BELIN, M.; Le MOGNE, T.; GRILL, A. How to restore superlow friction of DLC: The healing effect of hydrogen gas. **Tribol Int**, v. 37, n. 11–12, p. 869–877, 2004.
- (67). FONTAINE, J.; Le MOGNE, T.; LOUBET, J.L.; BELIN, M. Achieving superlow friction with hydrogenated amorphous carbon: Some key requirements. **Thin Solid Films**, v. 482, n. 1–2, p. 99–108, 2005.
- (68). TABACNIKS, M. H. **Análise de filmes finos por PIXE e RBS**. São Paulo, Brasil, 2000. Notas da escola de verão André Swieca de Física Nuclear RBS e PIXE.
- (69). MORO, M. V. **Estudo de técnicas de feixes iônicos para a quantificação do elemento químico boro**. 2013, 69 p. Dissertação (Mestrado em Física ) Instituto de Física, Depto. de Física aplicada, Universidade de São Paulo; 2013.
- (70). CONTIN, A. **Deposição de diamante cvd sobre aço 304 com interface de sic obtida por laser cladding**. 2014, 72 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - INPE, São José dos Campos, 2014. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FNE9DS>>. Acesso em: 13 mar. 2017.
- (71). SCHWAN, J.; ULRICH, S.; BATORI, V.; EHRHARDT, H.; SILVA, S. R. P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **J Appl Phys Lett AIP Conf Proc**. v. 80, n. 120, p. 1611–465, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.362745%5Cnhttp://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/80/1?ver=pdfcov>>
- (72). FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philos Trans A Math Phys Eng Sci**. v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004.
- (73). SILVA, P. C. S. **Estudo da formação de interface para obtenção de Filmes de DLC Altamente aderentes sobre aço**. 2014, 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), INPE, São José dos Campos, 2014. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FMPLGL>>. Acesso em: 13 mar. 2017.

- (74). OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, v. 7, n. 4, 1992;
- (75). ASTM International. **Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing**. West Conshohocken, PA, 2012. p. 1-29. Vols. C1624-5
- (76). HEINKE, W.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; BERG, G.; FRIEDRICH, C.; BROSZEIT, E. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. **Thin Solid Films**; v. 270, n. 1–2, p. 431–438, 1995.
- (77). VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **J Mater Process Technol**; v. 143–144, n. 1, p. 481–485, 2003.
- (78). ZIEGLER, J. F.; BIERSARCK, J. P.; LIHMARK, U. The stopping and range of ions in matter, v. 1, New York. Pergamon, 1985.
- (79). MELLO, C. B. **Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por Recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio**. 2007, 166 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), INPE, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 13 mar. 2017.
- (80). TRAVA-AIROLDI, V.J.; RAMIREZ, R. M. A.; BONETTI, L. F. CEJ. **Processo de revestimento de superfície com DLC (Diamond Like Carbon) via confinamento parcial de elétrons e íons** . BR-102016000263-0, 2016.
- (81). ZHU, Y.; YAO, C.; WANG, J.; ZHU, H.; SHEN, T.; GAO, X. et al. Micro-Raman spectroscopy characterization of silicon with different structures irradiated with energetic Bi-ions. **Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms**, v. 365, p. 123–127, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.041>> Acesso em: novembro 2016.

- (82). LIAO, N.; LI, W.; KUANG, Y.; JIANG, Y.; LI, S.; WU, Z. et al. Raman and ellipsometric characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films. **Sci China, Ser E Technol Sci.** v. 52, n. 2, p. 339–343, 2009.

## ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### A.1 Trabalhos apresentados em congressos

**Dubrazkha Carolina Lugo González**, Patrícia Cristiane Santana da Silva, Marco Antonio Ramírez Ramos, Evaldo José Corat, Vladimir Jesus Trava-Airoldi. Adhesion comparison of DLC films over Ti6Al4V alloy and 316 stainless steel by using diffusion and superficial treatments. **Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**, Vitória, ES, 05 a 09 de Setembro de 20125.

**Dubrazkha Carolina Lugo González**, Patrícia Cristiane Santana da Silva, Marco Antonio Ramírez Ramos, Evaldo José Corat, Vladimir Jesus Trava-Airoldi “Diamond-like carbon adhesion analysis on Ti6Al4V using a silicon interlayer by pulsed DC-PECVD deposition with different pulsed DC voltages” **43rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films**, San Diego, California, USA, 25 a 29 de Abril de 2016.

**Dubrazkha Carolina Lugo**, Marco Antonio Ramírez, Patrícia Cristiane Santana da Silva, Evaldo José Corat and Vladimir Jesús Trava-Airoldi. Influence of the applied bias voltage in a-C:H film deposited on Ti6Al4V by using a modified pulsed DC-PECVD system, **XV Brasil MRS Meeting Campinas SP**. 2016

**Lugo**, D.C, Ramírez,MA, Silva, PC, Trava-Airoldi, V.J.; Corat, E.J Tribological study of a-C:H coatings deposited on Ti6Al4V alloy by modified pulsed DC-PECVD using an additional cathode for space applications. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECMAT**. 06 a 10 de Novembro de 2016. Natal, RN, Brasil.

Marco Antonio Ramirez Ramos, Elber J Mitma P, **Lugo. DC**, Vladimir J Trava-Airoldi. Effect of the Distance between Screen and Sample on Active Screen Plasma Technique for the DLC Films Growth using PECVD-DC Pulsed. **43rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF** San Diego, California, USA 2016

Ramírez R. Marco A, **Lugo Dubrazkha**, Mitma P. E JD, Trava A.Vladimir Jesus Experimental Study and Characterization of DLC Films on steel, using PECVD-DC pulsed with Additional Cathode. **XV Brasil MRS Meeting Campinas SP**. 2016.

Cardoso, L.D.R., Gomes, M.C.B.; **Lugo, D.C.**; Trava-Airoldi, V.J.; Corat, E.J. XPS analysis of the carbono fibers surfasse modified via HMDSO to carbono nanotube growth. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECMAT.** 06 a 10 de Novembro de 2016. Natal, RN, Brasil.

#### **A.2 Trabalhos publicados**

Capote G, Ramírez. MA, da Silva PC, **Lugo D.C.**, Trava-Airoldi VJ. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology.** 20 de Setembro de 2016.