

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS NA SUPERLUBRICIDADE DE
FILMES NANOESTRUTURADOS E HIDROGENADOS

Fernando Graniero Echeverrigaray

Tese de Doutorado

IN ALTYM DVCTI

Caxias do Sul

2018

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS NA SUPERLUBRICIDADE DE
FILMES NANOESTRUTURADOS E HIDROGENADOS

Fernando Graniero Echeverrigaray

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Figueroa

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre F. Michels



Caxias do Sul

2018

INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS NA SUPERLUBRICIDADE DE FILMES NANOESTRUTURADOS E HIDROGENADOS

Fernando Graniero Echeverrigaray

Tese julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais (PPGMAT) da Universidade de Caxias do Sul. Área de concentração: Tratamentos Superficiais e Propriedades Físico-Químicas.

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Carlos A. Figueroa (orientador) – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Alexandre F. Michels (coorientador) – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Sebastián Gonçalves – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Thiago A. L. Burgo – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

Prof. Dr. Claudio A. Perottoni – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof^a. Dra. María C. M. Farias – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Caxias do Sul, 12 de dezembro de 2018.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

- E18i Echeverrigaray, Fernando Graniero
Interações de van der Waals na superlubricidade de filmes
nanoestruturados e hidrogenados / Fernando Graniero Echeverrigaray. –
2018.
101 f. : il. ; 30 cm
Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.
Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.
Coorientação: Alexandre Fassini Michels.
1. Nanotecnologia. 2. Carbono. 3. Físico-química. 4. Van der Waals,
Forças de. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Michels, Alexandre
Fassini, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.3

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

Dedicado à minha família.

Agradecimentos

Início com um reconhecimento ao pensamento contemporâneo: “Torna-te quem tu és” (Friedrich Nietzsche). Isso significa apropriar-se das forças que nos constituem, tomando parte no movimento de autossuperação em curso constantemente, de modo que se possa ir sempre ao limite de si, expandindo-se em conformidade com o Universo. Dificilmente suportaria tal conformidade se não existissem as pessoas em meu caminho que se dispõem sempre a estimular, ensinando a simplicidade da vida. À elas, agora, os meus agradecimentos.

Agradeço à minha família por terem me guiado e apoiado na jornada em busca da razão e do conhecimento. Por sempre acreditarem em mim e estarem presente em todos os momentos marcantes de minha vida.

À minha namorada Saron R. S. de Mello por sempre estar em sintonia. Por ser tão carinhosa, participativa e estimulante, um verdadeiro anjo que transpõe de alegria e transmite serenidade. Sou grato por compreender o tempo de ausência dedicado aos estudos e por todo suporte fornecido para este documento científico.

Ao meu mentor Dr. Carlos A. Figueroa (padrinho acadêmico) pela amizade, dedicação, entusiasmo, paciência, apoio e incentivo nestes dez anos de convivência. Obrigado pela valiosa orientação e por compartilhar de seu vasto conhecimento científico e empresarial, bem como as descontraídas viagens de negócios e várias caronas após as aulas de estágio de docência.

Ao coorientador Dr. Alexandre F. Michels pela benevolência, comprometimento, discernimento e sugestões que foram indispensáveis na realização deste trabalho.

Ao Dr. Thiago A. L. Burgo pelas experiências de microscopia de força atômica e por se colocar à disposição para esclarecer tantas dúvidas. E ao analista de laboratório Rodrigo A. Barbieri pela maneira como gentilmente se disponibilizou para auxiliar na calibração da sonda e por todos os esclarecimentos advindos desta técnica.

Ao Dr. Fernando Alvarez pela colaboração nas discussões da pesquisa científica.

Ao Dr. Marcelo E. M. H. da Costa por ter colocado à disposição os seus equipamentos e auxiliado na análise dos mapas de microRaman.

Aos membros do *Epipolé R&D Group*, em especial, aos colegas de trabalho Ângela E. Crespi, Bruna L. Perotti, Felipe Cemin, Leonardo M. Leidens, Letícia T. Bim, Stevan S. Tomiello e Vanessa Piroli pela afeição, brincadeiras, desavenças (em assuntos aleatórios) e apoio durante minha trajetória acadêmica. E à Carla D. Boeira, onde juntos iniciamos uma

valiosa jornada de trabalho e estudos no projeto Tecnova, cuja amizade flui incondicionalmente, estabelecendo uma conexão de irmandade.

Aos membros do corpo docente que pertencem a outros grupos de pesquisa, que também estão sempre acompanhando novidades e incentivando o conhecimento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (INES) pela divulgação digital das pesquisas realizadas e por incentivar seminários em encontros, congressos e conferências nacionais e internacionais.

À Universidade de Caxias do Sul, que ao longo da minha formação ofereceu um ambiente criativo, amigável e motivador para os estudos e repleto de oportunidades. Também sou grato aos membros do corpo docente, à direção, à secretaria e à administração dessa instituição de ensino.

À Universidade Estadual de Campinas por disponibilizar o uso do microscópio de força atômica e de sonda Kelvin do Instituto de Química.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro por disponibilizar o uso do espectrômetro de espalhamento microRaman do Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados.

À empresa Plasmar Tecnologia Ltda. por disponibilizar equipamentos e materiais de insumo para a realização do trabalho e por promover o desenvolvimento, pesquisa e inovação no Brasil.

Enfim, agradecimentos são inúmeros, pois várias pessoas fizeram parte desta conquista. Por isso sou grato a todos pelo carinho e por terem acreditado no meu potencial.

Muito obrigado!

Tile Wise

by Club '84



“The chess-board is the world, the pieces are the phenomena of the Universe, and the rules of the game are what we call the laws of Nature.”

Thomas H. Huxley

Resumo

O atrito é originado por eventos de dissipação de energia devido ao trabalho realizado de forças não conservativas. Os mecanismos nanotribológicos por meio dos quais a dissipação pode ocorrer englobam deformação molecular e efeitos fonônicos, elétricos (eletrônicos e eletrostáticos) e magnéticos. Apesar de sua importância fundamental, esses mecanismos físico-químicos que governam o atrito são pouco compreendidos. Embora a literatura forneça uma riqueza de informações sobre a eficiência energética no estado de baixo atrito, também denominado de superlubricidade estrutural, algumas previsões associadas só puderam ser confirmadas quantitativamente em poucos sistemas sob condições específicas. Sistemas nanoestruturados à base de carbono, tais como filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), possuem uma combinação única de propriedades com potencial tecnológico-industrial para aplicações na área de mecânica e eletromecânica. Nesta tese, busca-se entender o papel das interações elétricas e dos mecanismos envolvidos no atrito desses filmes nanoestruturados. Relata-se que o potencial elétrico e o sinal de atrito em nanoescala que surgem na interface de contato são proporcionais aos teores de hidrogênio das camadas superficiais de a-C:H no regime sem desgaste. As flutuações eletrodinâmicas constatadas no sinal de atrito com diferentes conteúdos de $[H]/[C]$ por nanoindentação seguida de deslizamento unidirecional (NUS) e microscopia de força lateral ou de atrito (LFM/FFM) dependem da deformação molecular e da polarizabilidade atômica, respectivamente. Uma proporção maior de hidrogênio para carbono reduz o potencial da superfície, afetando diretamente as forças dissipativas por meio de uma interação de longo alcance menos eficaz. A superlubricidade estrutural é atribuída a uma baixa polarizabilidade na camada mais externa de a-C:H devido a uma menor densidade eletrônica, o que enfraquece as interações atômico-moleculares (forças de van der Waals), em particular as forças de dispersão de London. Do ponto de vista topológico, propõe-se a formação de nanodomínios multipolares pelo hidrogênio na superfície de a-C:H para atingir a superlubricidade. A compreensão dos mecanismos de amortecimento e o controle de sistemas quase sem atrito visam auxiliar na elaboração de novas estratégias para aplicações em dispositivos micro e nanoeletromecânicos, assim como na redução de custos e impactos ambientais em escala global.

Palavras-chave: carbono amorfo hidrogenado; eficiência energética; deformação molecular; superlubricidade estrutural; polarizabilidade atômica; forças de van der Waals-London.

Abstract

Friction is originated by energy dissipation events owing to the lost work of non-conservative forces. The nanotribological mechanisms through which this dissipation can occur include molecular deformation and thermal, phononic, electronic (van der Waals) and magnetic effects. Despite its fundamental importance, these physic-chemical mechanisms that govern friction are poorly understood. Although the literature provides a wealth of information on the state of ultra-low friction, termed structural superlubricity, some associated predictions could only be confirmed quantitatively in a few systems under specific conditions. Carbon-based nanostructured systems, such as thin film of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H), have a unique combination of properties with technological-industrial potential for mechanical and electromechanical applications. In this thesis we try to understand the role of the electric interactions and the mechanisms involved in the contact mechanics at atomic-molecular level (fundamental laws) of nanostructured films. Here, we report that the surface potential and frictional forces arising at the sliding interface are proportional to the hydrogen contents of the outermost nanostructured surface atomic layers of a-C:H thin films in the without wear regime. The electromagnetic fluctuations of friction signal with different [H]/[C] contents by nanoindentation followed unidirectional sliding (NUS) and lateral or friction force microscopy (LFM/FFM) depend of the molecular deformation and polarizability, respectively. A higher hydrogen-to-carbon ratio reduces the surface potential, directly affecting frictional forces by a less effective long-term interaction. The superlubricity structural is attributed to a lower polarizability at the outermost nanostructured layer of a-C:H thin films due to a higher hydrogen density, which weakens the atomic-molecular interactions (van der Waals forces), in particular London dispersion forces. From the topological point of view, it is proposed the formation of multipolar nanodomains by hydrogen on the surface of a-C:H to achieve superlubricity. The understanding of damping mechanisms and the control of almost frictionless systems aim to assist in the elaboration of new strategies for applications in micro and nanoelectromechanical devices, such as the reduction of environmental costs and impacts to energy efficiency issues on a global scale.

Keywords: hydrogenated amorphous carbon; energy efficiency; superlubricity structural; electrical interactions; polarizability; van der Waals-London forces.

Sumário

Lista de Siglas e Abreviaturas	i
Lista de Símbolos	iii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Equações	xiv
Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Objetivos.....	4
1.2. Escopo da tese	4
Capítulo 2. Revisão bibliográfica	6
2.1. TRIBOLOGIA.....	6
2.1.1. Tribosistemas.....	9
2.1.2. Física conceitual e experimental da origem das forças de atrito	10
2.1.2.1. Fundamentos das leis fenomenológicas de atrito	10
2.1.2.2. Mecanismos elétricos de dissipação de energia: da nanoescala à mesoescala	14
2.1.2.2.1. Triboquímica: reações mecanoquímicas	16
2.1.2.2.2. Triboeletrização: efeito da separação de carga.....	17
2.1.2.2.3. Triboluminescência: geração de triboplasma, triboemissão e pós-emissão	18
2.1.3. Teorias, modelos e técnicas no estudo das leis fundamentais de atrito em nanoescala .	20
2.1.4. Mecânica de contato	27
2.1.4.1. Rugosidade: parâmetros de amplitude e espaçamento	32
2.1.4.2. Deformação	35
2.1.4.3. Fractais	36
2.2. FORÇAS SUPERFICIAIS PROVENIENTES DE INTERAÇÕES MOLECULARES...	39
2.2.1. Interações de forças de van der Waals (vdW)	39
2.2.2. Polarizabilidade	43
2.2.3. Exemplo da força adesiva de van der Waals na natureza.....	45
2.3. SUPERLUBRICIDADE.....	47
2.4. LUBRIFICANTES SÓLIDOS	49
2.4.1. Filmes nanoestruturados de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	49
2.4.2. Propriedades e aplicações.....	51
2.4.3. Superlubricidade estrutural em filmes de a-C:H	52

2.5. TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO: EC-PECVD	54
Capítulo 3. Procedimento experimental	58
3.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	58
3.2. DEPOSIÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS	59
3.2.1. Equipamento EC-PECVD	59
3.2.2. Condições de deposição.....	61
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	63
Capítulo 4. Resultados e discussões	66
4.1. ANÁLISE ESTRUTURAL E COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PROFUNDIDADE.....	66
4.2. ANÁLISE TOPOGRÁFICA DOS FILMES NANOESTRUTURADOS.....	72
4.2.1. Parâmetros de rugosidade.....	73
4.2.1. Dimensões fractais.....	74
4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E ÍNDICES DE DEFORMAÇÃO	76
4.4. EFEITO DO HIDROGÊNIO SUPERFICIAL SOBRE O POTENCIAL ELÉTRICO E AS FLUTUAÇÕES DAS FORÇAS DISSIPATIVAS.....	78
4.4.1. Relação entre as interações em micro e nanoescala	81
4.4.2. Polarizabilidade de <i>nanoclusters</i>	84
4.4.3. Mecanismo de amortecimento e dissipação de energia por acoplamento vdW-fônons	87
Capítulo 5. Conclusões gerais e perspectivas futuras.....	89
Produção bibliográfica	91
Referências	94

Lista de Siglas e Abreviaturas

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
a-C	<i>Amorphous carbon</i>
a-C:H	<i>Hydrogenated amorphous carbon</i>
a-C:H/D	<i>Deuterium/Hydrogenated amorphous carbon</i>
BGT	Modelo de Bush-Gibson-Thomas
BK	Modelo de Burrige-Knopoff
BWF	Linha de Breit-Wigner-Fano
COS	Modelo de Carpick-Ogletree-Salmeron
CCD	<i>Charge Couple Device</i>
CCCBDB	<i>Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database</i>
D	Banda de desordem
DAC	Dentro da área de contato
DC-PECVD	<i>Direct Current Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
DLC	<i>Diamond-like carbon</i>
DMT	Modelo de Derjaguin-Muller-Toporov
EC-PECVD	<i>Electrostatic Confinement Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
FDT	<i>Fluctuation-Dissipation Theorem</i>
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>
FFM/LFM	<i>Friction/Lateral Force Microscopy</i>
FK	Modelo de Frenkel-Kontorova
FKT	Modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson
G	Banda de grafítica
GD-OES	<i>Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy</i>
GW	Modelo de Greenwood-Williamson
HF	Método de Hartree-Fock
HMDSO	Hexametildisiloxano
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>

JKR	Modelo de Johnson-Kendall-Roberts
KPFM/KFM	<i>Kelvin Probe Force Microscopy</i>
LESTT	Laboratório de Engenharia de Superfície e Tratamentos Térmicos
LACASUNE	Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia
LAC	Fora da área de contato
MP	Modelo Magma-Plasma
MD	Modelo de Maugis-Dugdale
MDs	<i>Molecular Dynamics</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PAC	Perto da área de contato
PT	Modelo de Prandtl-Tomlinson
PTFE	Politetrafluoretileno
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
QCM	<i>Quartz-Crystal Microbalance</i>
RF	Rádiofrequência
SAP	Modelo de Simple Adsorvato de Persson
SPD	<i>Surface Potential Difference</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
ta-C	<i>Tetrahedral amorphous carbon</i>
ta-C:H	<i>Tetrahedral hydrogenated amorphous carbon</i>
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
UR	Umidade Relativa
vdW	Forças de van der Waals
vdW-Ld	Interações de van der Waals-London
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional

Lista de Símbolos

F_a	Força de atrito
μ	Coefficiente de atrito
F_N	Força normal
τ	Tensão de cisalhamento
p	Pressão de contato
A_r	Área real de contato
A	Área aparente (ou projetada) de contato
π	Razão entre o perímetro e o diâmetro de uma circunferência
R_r	Raio da curvatura reduzido da aspereza
E_r	Módulo de elasticidade reduzido do contato
ν	Coefficiente de Poisson
η	Constante de amortecimento
v	Velocidade de deslizamento relativa
M	Moléculas
e^-	Elétrons
$M \cdot$	Radicais livres reativos
$A \cdot$	Radicais livres retirados
U_0	Potencial periódico proveniente de uma superfície
a	Parâmetro de rede
k	Constante elástica da mola
v_0	Velocidade de deslizamento constante
F_m	Força da mola
t	Tempo
k_e	Constante elástica da mola interatômica
k_c	Constante elástica da mola externa
$\Delta\rho$	Varição da resistividade elétrica
η_{el}	Constante de amortecimento eletrônica
$\eta_{fônons}$	Constante de amortecimento fônica
$F_{a,vib}^{átomo}$	Força de atrito de uma molécula adsorvida pelo amortecimento vibracional
v_F	Velocidade de Fermi

E_F	Energia de Fermi
m_F	Massa da partícula fermiônica
m_p	Massa efetiva dinâmica da ponta
σ	Densidade areal do adsorvato na superfície
η_{\parallel}	Constante de amortecimento paralela
η_{\perp}	Constante de amortecimento perpendicular
ω_F	Frequência de ressonância de Fermi
ω_p	Frequência de ressonância de plasma
m	Massa do adsorvato
a_0	Raio de Bohr
\hbar	Constante de Planck normalizada
e	Carga elementar
k_F	Vetor de onda de Fermi
$\alpha(0)$	Polarizabilidade estática
z_0	Distância entre o núcleo do adsorvato e a borda de <i>jellium</i>
q	Carga elétrica
α'	Parâmetro de transição JKR-DMT
$\xi(q)$	Função da aproximação da densidade local dependente do tempo
I	Função de $k_F z_0$
ρ	Densidade mássica
C_T	Velocidade do som de uma onda elástica transversal
β	Conjunto de asperezas esféricas de raio de curvatura idêntico
$\phi(z)$	Distribuição aleatória da altura das asperezas
F_{ad}	Força de adesão de uma única aspereza
γ	Tensão total da superfície ou trabalho de adesão
R	Raio da aspereza
$A_{0(\alpha)}$	Área de contato de carga zero
N	Número total de asperezas
z	Altura das asperezas
h_0	Altura entre duas superfícies
Ra	Rugosidade média aritmética
Rq	Rugosidade média quadrática

Rt	Altura máxima do perfil
Rp	Altura máxima dos picos
Rv	Altura máxima dos vales
$Z(x)$	Função da altura do perfil de superfície
L	Comprimento do perfil
Rsk	Assimetria (<i>skewness</i>)
Rku	Achatamento (<i>kurtosis</i>)
Rsm	Espaçamento médio do perfil
X_{S_i}	Largura média do espaçamento individual
σ_A	Tensão aplicada
ε	Deformação
H	Dureza
E	Módulo de elasticidade efetivo ou módulo de Young
ψ	Índice de plasticidade
$\sigma_{(RMS)}$	Desvio padrão da distribuição de altura das asperezas
ρ_S	Pressão de aspereza “ <i>shakedown</i> ”
ψ_S	Índice de plasticidade em deslizamento repetido
D_f	Dimensão fractal
P	Pressão
V	Volume molar
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura
$U(r)$	Função de energia (ou potencial) de interação
r	Distância de separação interatômica
ϵ	Potencial de interação mínimo
σ_{L-J}	Distância finita para o potencial zero
$F(r)$	Função da força
r_e	Distância de separação de equilíbrio
δ^+	Cargas elétricas positivas de um dipolo
δ^-	Cargas elétricas negativas de um dipolo
m_{ind}	Momento de dipolo induzido
α	Polarizabilidade

E	Campo elétrico
u	Momento de dipolo permanente
$h\nu$	Potencial de ionização
F_k	Força de oscilador
m_e	Massa do elétron
ϵ_0	Constante dielétrica
F_{kl}	Força de oscilador para a transição dos níveis de energia $k \rightarrow l$
α_D	Polarizabilidade dipolar
N_e	Número total de elétrons
$\tilde{\omega}$	Frequência de oscilação relacionada à transição dos dipolos
E_n	Níveis de energia
α_a	Polarizabilidade atômica
$\partial V/\partial d$	Gradiente de potencial
MoS ₂	Dissulfeto de Molibdênio
C ₂ H ₂	Acetileno
H ₂	Hidrogênio molecular ou gás de hidrogênio
N ₂	Nitrogênio molecular ou gás de nitrogênio
Ar ⁺	Íons de argônio
CH ₃ -	Metil ou metila
PtIr ₅	Platina-Íridio ₅
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
H	Hidrogênio
C	Carbono
O	Oxigênio
Si	Silício
Fe	Ferro
Ar	Argônio
Ag	Prata
Au	Ouro
He	Xenônio
Ne	Neônio
Kr	Criptônio
Xe	Xenônio

Ne^*	Número de elétrons normalizado
n'	Iteração (número de repetições)
l	Constante de rede
X	Comprimento da borda da superfície
$N(l)$	Contagem do número de quadrados
D_D/D_G	Razão de deslocamento das bandas D e G
I_D/I_G	Razão de intensidade das bandas D e G
H/C	Razão de hidrogênio-carbono
$[H]/[C]$	Razão de concentração superficial de hidrogênio-carbono
X_H	Fração molar do hidrogênio
X_C	Fração molar do carbono
Z_H	Número atômico do hidrogênio
Z_C	Número atômico do carbono

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema representando as relações hierárquicas da pesquisa.	5
Figura 2. Fatores e escalas da tribologia em função do tempo. Adaptado de [53].	8
Figura 3. Mecanismos tribológicos em diferentes escalas: (a) macromecânica, (b) transferência de material, (c) micromecânica, (d) reações mecanoquímicas e (e) interações nanofísicas [53].	9
Figura 4. Esquema de um sistema tribológico (tribosistema)..	10
Figura 5. Interações entre as rugosidades que originam a força de atrito. (a) Modelo proposto por Coulomb. (b) Modelo simplificado de Coulomb, considera que o corpo pressionado seja reduzido a um único ponto de massa (átomo). (c) Diagrama de corpo livre que determina as condições de equilíbrio. Adaptado de [61].	12
Figura 6. Modelo de Bowden e Tabor (BT) atualmente aceito para representar as junções das asperezas. As regiões ao redor da área de contato efetivo sofrem deformação elástica, enquanto que a deformação plástica ocorre em algumas das junções.	13
Figura 7. Representação esquemática dos principais mecanismos de dissipação de energia induzidos por atrito: (a) desgaste, (b) deformação molecular, (c) efeito térmico, (d) efeito eletrônico, (e) interação de ligação, (f) fônons, (g) meio químico e (h) efeito estrutural. Adaptado de [58].	15
Figura 8. Modelo Magma-Plasma (MP). Adaptado de [83].	17
Figura 9. (a) Modelo conceitual de fenômeno triboeletromagnético, que inclui a geração de triboplasma, triboemissão e pós-emissão devido à triboeletrização. Imagens de um triboplasma com (b) vista lateral e (c) vista de cima. Note as regiões de reação: dentro, perto e fora da área de contato, denominadas de DAC, PAC e LAC, respectivamente. F_N é a força normal, v é a velocidade de deslizamento, M são as moléculas, e^- os elétrons, $M \cdot$ e $A \cdot$ os radicais livres. Adaptado de [94].	19
Figura 10. (a) Sistema experimental usando a geometria bola sobre o disco e (b) medição simultânea da força de atrito e da corrente elétrica em macroescala como função do tempo de ensaio. (c) Fenômeno de triboluminescência na interface metal-PTFE. Adaptado de [88]	20
Figura 11. Modelo simplificado de Prandtl-Tomlinson (PT) similar a visão de Coulomb (Figura 4b). Interação de adátomo através de vibrações coletivas da rede ao deslizar sobre uma superfície periódica (senoidal) unidimensional. A energia vibracional é irreversivelmente dissipada via fônons [99].	21

Figura 12. Modelo de Frenkel-Kontorova (FK) [99].	22
Figura 13. (a) Modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT) [114, 115] similar ao (b) modelo de bloco-mola deslizante de Burridge-Knopoff (BK) [116] usado em sismologia para detectar atividades geológicas como terremotos, maremotos e erupções vulcânicas.....	23
Figura 14. (a) Modelo de simples adsorvato de Persson (SAP) e (b) sistema de uma bicamada adsorvida deslizando sobre uma superfície. Ambos mostram os processos elementares envolvidos no amortecimento da vibração paralela (ou perpendicular) do adsorvato. Adaptado de [72].....	25
Figura 15. Principais técnicas usadas para o estudo em nanotribologia. (a) microbalança de cristal de quartzo (QCM), (b) aparato de força de superfície (SFA) e (c) microscópio de força de atrito ou lateral (FFM/LFM). Adaptado de [27].	26
Figura 16. Geometria de contato entre uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante, onde os átomos dourados e vermelhos (à esquerda) correspondem a C e H, respectivamente. Definição da área de contato (à direita). Os círculos vermelhos indicam átomos em contato com hexágonos cinza mostrando a área média atribuída a cada um. A área real de contato é a soma das áreas dos hexágonos, enquanto a área de contato de uma aspereza é delimitada pela borda (linha sólida) da zona de contato. Adaptado de [126].	28
Figura 17. Distribuição da tensão superficial causada pelo contato elástico (a) de uma única aspereza e (b) de múltiplas asperezas [61]. (c) Modelo Greenwood-Williamson (GW). Adaptado de [125].	29
Figura 18. Modelo de (a) Hertz, (b) JKR e (c) DMT. As linhas sólidas indicam um contato sem carga e as linhas tracejadas indicam um contato com uma carga aplicada. Adaptado de [129].	29
Figura 19. As forças de interação usadas para os modelos de contato de uma única aspereza, como função da distância de separação entre as superfícies. (a) Representa uma interação realística, onde o trabalho de adesão é dividido em duas partes atribuídas às forças de curto alcance W_1 e de longo alcance W_2 . Para comparação, a curva de força de (a) é reproduzida em cinza em (b-f), e incluem uma função de repulsão em z_0 [133].	30
Figura 20. Representação esquemática da área de contato $A(\zeta)$ em diferentes níveis de escala (a-e). A área de contato em macroescala (d) se divide em áreas de contato menores (e) à medida que a ampliação (fator de escala) é aumentada. Adaptado de [137].	31
Figura 21. Esquema de uma textura superficial (irregularidades da topografia) ilustra a direção padrão da superfície predominante que é comumente determinada pelo método de produção usado. A vista ampliada mostra o perfil da superfície. Adaptado de [141].	33

Figura 22. Representação esquemática de um perfil de rugosidade superficial.....	34
Figura 23. Percepção da simetria e do infinito na arte ilusionista de M. C. Escher (a) “ <i>Day and Night</i> ” (1938) e (b) “ <i>Angels and Devils</i> ” (1960) [149]......	37
Figura 24. Exemplos de padrões fractais encontrados na natureza (a) brócolis romanesco, (b) redes hidrográficas, (c) galáxias, (d) cristais de gelo, (e) cristais de bismuto, (f) nuvens, (g) copas de árvores, (h) vasos sanguíneos e (i) relâmpagos (a parte visível emitida por um raio - descarga elétrica). Imagens adquiridas de [155]......	38
Figura 25. Curva da energia potencial de interação $U(r)$ característica do par de átomos envolvidos que está relacionada com a função da força por $Fr = -\partial U/\partial r$. À distância r_e é a separação de equilíbrio, onde a força é zero e a energia é mínima. As curvas plotadas com linhas pontilhadas representam o potencial de Mie. Para $m = 12$ e $n = 6$, as curvas podem ser ajustadas como a resultante para o potencial de L-J (linha contínua), onde os termos $+(B/r^m) = 1r^{12}$ e $-(A/r^m) = 1r^6$ descrevem a repulsão e a atração, respectivamente.	40
Figura 26. (a) Natureza da atração intermolecular entre as nuvens eletrônicas e os núcleos atômicos. Esquema dos três tipos de interações de vdW entre moléculas: (b) interação de Keesom (força de orientação), (c) interação de Debye (força de indução) e (d) interação de London (força de dispersão). (e) Ilustra como o campo elétrico de uma molécula polar induz um dipolo em uma molécula apolar. Adaptado de [141]......	41
Figura 27. Elementos terminais (círculos) das microcerdas de fixação em (a) besouro, (b) mosca, (c) aranha e (d) lagartixa, mostrados para diferentes escalas de 2 μ m. Note a dependência da densidade do elemento terminal na massa corporal, onde os animais mais pesados exibem estruturas de adesão mais finas. Adaptado de [174]	46
Figura 28. Linha do tempo dos progressos na pesquisa de superlubricidade estrutural. Adaptado de [177]......	48
Figura 29. Diagrama de fases ternário do carbono amorfo. Adaptado de [185].	50
Figura 30. Influência da umidade sobre o coeficiente de atrito em filmes finos de a-C:H. Adaptado de [15]......	53
Figura 31. Esquema da interface di-hidratada em filmes de a-C:H. Adaptado de [23]......	54
Figura 32. (a) Taxas de deposição de a-C:H por PECVD em função do potencial de ionização das espécies precursoras, e (b) variação da densidade dos filmes pela energia de íons por átomo de carbono das moléculas de CH ₄ , C ₆ H ₆ e C ₂ H ₂ . Adaptado de [10]......	55
Figura 33. (a) Esquema do dispositivo de confinamento eletrostático, (b) vista superior e (c) vista lateral do plasma confinado no interior do dispositivo. Adaptado de [198].	56

Figura 34. Esquema dos mecanismos de deposição de filmes de a-C:H. Adaptado de [202].	57
Figura 35. Equipamento EC-PECVD utilizado na deposição dos filmes finos de a-C:H.	60
Figura 36. (a) Posição da banda G (pontos pretos) e razão de intensidade I_D/I_G (pontos azuis) como função do conteúdo de H no processo por plasma. A relação hidrogênio-carbono (H/C) é destacada em valores vermelhos. O <i>inset</i> mostra um espectro característico de Raman de a-C:H depositado com 100% de C_2H_2 . (b) Esquema da hidrogenação no a-C:H, onde <i>nanoclusters</i> ligados a sp^2 são saturados por ligações sp^3 no limite dos domínios, e os modos vibracionais da rede nas bandas D e G são indicados. Adaptado de [233].	67
Figura 37. Mapeamento vibracional de Raman com 100% C_2H_2 : (a) imagem de topografia e (b) distribuição espacial no perfil $Z(x, y)$. Determinação dos nanodomínios por mapas de deslocamento (c – d) na posição das bandas D e G, (e) da razão D_D/D_G e mapas de intensidade (f – g) das bandas D e G, (h) da razão I_D/I_G . Adaptado de [233].	69
Figura 38. Perfil da composição química em profundidade de a-C:H (50% C_2H_2 : 50% H_2 , H/C = 2) via GD-OES e diagrama do sistema (barras) com estrutura em sanduíche a-C:H/a-SiC _x :H:O/liga ferrosa. Adaptado de [233].	70
Figura 39. Perfis de sinal de H na superfície de a-C:H com diferentes misturas gasosas. Adaptado de [233].	71
Figura 40. Comparação das imagens de AFM de topografia ($2 \times 2 \mu m^2$) do material não tratado (a + b) e revestido (c + d) com 100% C_2H_2 (H/C = 1) [233].	72
Figura 41. (a) Imagens de AFM de topografia de a-C:H (10% C_2H_2 : 90% H_2 , H/C = 10). (b) Esquema da arquitetura superficial com um arranjo de <i>nanoclusters</i> de forma irregular (picos) em uma matriz à base de carbono (vales). (c) Altura máxima das asperezas em função da razão [H]/[C] na superfície. Adaptado de [233].	73
Figura 42. Comparação entre os perfis de rugosidade <i>RMS</i> em função da razão H/C. Adaptado de [233].	74
Figura 43. Comparação da estrutura fractal de a-C:H nas imagens de topografia e de potencial elétrico em função da razão H/C pelo <i>Box-Counting method</i> . Adaptado de [233].	75
Figura 44. Índices de deformação elástica (H/E) e plástica (H^3/E^2) em função da razão de concentração [H]/[C] na superfície de a-C:H. As incertezas experimentais foram calculadas por propagação de erro, considerando uma significância de 10%. Adaptado de [233].	77
Figura 45. (a) Imagem de FEG-SEM após as medidas via NUS. A região superior (amarela) mostra uma trilha com força normal de 500 mN e, a região inferior (azul), cinco	

- trilhas com força normal de 10 mN. Micrografias ampliadas da (b) região superior com deformação plástica (irreversível) e (c) inferior com deformação elástica. 78
- Figura 46. (a-e) Imagens de KPFM de topografia (coluna à esquerda) e de potencial elétrico (coluna central) dos filmes de a-C:H (área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). No canto inferior direito de todas as imagens aparecem os valores correspondentes de dimensão fractal D_f . Os perfis em linha de potencial elétrico (coluna à direita) na distância A-B representam as oscilações pela relação H/C. Adaptado de [233]. 79
- Figura 47. (a-e) Imagens de FFM/LFM de topografia (à esquerda) e de força de atrito (à direita) dos filmes dielétricos de a-C:H (área de varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) em função da razão [H]/[C]. Adaptado de [233]. 80
- Figura 48. (a) Medidas da diferença de potencial na superfície (SPD) (triângulos pretos não preenchidos) e (b) força de atrito via NUS (círculos pretos) e FFM/LFM (círculos azuis) em função da razão de concentração [H]/[C]. O *inset* mostra coeficiente de atrito μ versus SPD. (c) Esquema das interações vdW-London (dipolos induzidos) para diferentes conteúdos de H na superfície de a-C:H. Adaptado de [233]. 82
- Figura 49. (a) Polarizabilidade atômica $\alpha_{clusters}$ e o número de elétrons normalizado Ne^* em função da razão [H]/[C] de a-C:H. (b) Relação entre SPD e coeficiente de atrito em função de $\alpha_{clusters}$. O *inset* em (b) mostra a relação linear entre a α e o Ne^* de gases nobres. A expressão matemática representa uma parábola passando pela origem, relacionando a constante de amortecimento à polarizabilidade. 86
- Figura 50. Esquema das intensidades de energia potencial dos dipolos induzidos (autopolarização) no a-C:H 88
- Figura 51. Mecanismo de amortecimento e dissipação por acoplamento vdW-fônons. (1) interações atrativas no sentido do deslizamento, (2) linhas de campo elétrico local das forças de van der Waals, (3) amortecimento atômico dependente da intensidade de interação, (4) transições de momento dipolar nas ligações de C-H e C-C, e (5) vibração coletiva da rede por fônons (dissipação de energia). Os átomos de carbono e de hidrogênio são representados pelas esferas de cor preta e azul, respectivamente. 88

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tempo de vida dos processos de excitação em sólidos mecanicamente ativados. Adaptado de [78]	17
Tabela 2. Equações da área de contato elástico para os modelos de uma única aspereza e de múltiplas asperezas	32
Tabela 3. Mecanismos de contato de compostos à base de carbono em nanoescala [13, 22] ..	53
Tabela 4. Composição química (em % massa) do aço AISI-SAE 4140.....	59
Tabela 5. Condições experimentais usadas no processo de deposição de filmes de a-C:H.	62
Tabela 6. Parâmetros de rugosidade (amplitude e espaçamento) obtidos pelo método de escala areal de a-C:H.	74
Tabela 7. Dimensões fractais (em área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) nos filmes dielétricos de a-C:H.	75
Tabela 8. Efeito do hidrogênio superficial nas propriedades mecânicas dos filmes finos de a-C:H.	76
Tabela 9. Estimativa da polarizabilidade α_a dos dipolos pelo método de Hartree-Fock (HF), considerando o acoplamento de partículas esféricas dielétricas (clusters) a partir de dados experimentais.	84

Lista de Equações

(1) Força de atrito macroscópica (Lei de Amontons-da Vinci) F_a	17
(2) Força de atrito macroscópica (Lei de Coulomb) F_a	32
(3) Força de atrito microscópica (modelo de Bowden e Tabor) F_a	13
(4) Dissipação de energia em uma única aspereza (modelo de Prandlt-Tomlinson) $m\ddot{x}$	21
(5) Força de atrito nanoscópica de uma molécula adsorvida $F_{a,vib}^{átomo}$	24
(6) Constante de amortecimento paralela η_{\parallel} para simples adsorvato	25
(7) Constante de amortecimento perpendicular η_{\perp} para simples adsorvato	25
(8) Rugosidade média aritmética Ra	32
(9) Rugosidade média quadrática Rq	33
(10) Parâmetro de assimetria (<i>skewness</i>) Rsk	34
(11) Parâmetro de achatamento (<i>kurtosis</i>) Rku	32
(12) Parâmetro de espaçamento Rsm	35
(13) Potencial de van der Waals $U(r)_{vdw}$	42
(14) Polarizabilidade α	44
(15) Polarizabilidade dipolar α_D	45
(16) Relação entre a força do oscilador F_{kl} e número total de elétrons N_e para a polarizabilidade dipolar α_D	45
(17) Polarizabilidade atômica α_a	45
(18) Dimensão fractal D_f	64

Capítulo 1

Introdução

“It is quite difficult to do quantitative experiments in friction, and the laws of friction are still not analyzed very well, in spite of the enormous engineering value of an accurate analysis. [...] At any rate, this friction law is another of those semiempirical laws that are not thoroughly understood, and in view of all the work that has been done it is surprising that more understanding of this phenomenon has not come about. At present time, in fact, it is even impossible to estimate the coefficient of friction between two substances [1]. [...] As we go down in size, there are a number of interesting problems that arise. All things do not simply scale down in proportion. There is the problem that materials stick together by the molecular (van der Waals) attractions [2]. [...] These are forces between the atoms, and are the ultimate origin of friction. Molecular forces have never been satisfactorily explained on a basis of classical physics; it takes quantum mechanics to understand them fully [1].”

R. P. Feynman

Os comentários acima feitos por Richard P. Feynman [1, 2] fazem menção à nossa compreensão fundamental do atrito e à importância de estudar as interações moleculares (de longo e curto alcance) na visão da mecânica quântica. Isto reflete sobre os fenômenos que tangem a troca de energia na rede de átomos e condiz com as complexidades no campo da tribologia e da engenharia na atualidade. Tais repercussões teóricas, como as interações eletrodinâmicas (incluindo as forças de van der Waals), referidas por Feynman, levam a novos projetos e métodos experimentais com novidades concomitantes e perspectivas na ciência e tecnologia em escalas cada vez menores [3]. A pesquisa do impacto do atrito, desgaste e lubrificação em sistemas mecânicos móveis (e.g., pistões, engrenagens, rolamentos, robôs

industriais, virabrequins e eixo de transmissão) tem sido motivo de inúmeras discussões relacionadas com o consumo de energia, custos e emissões de poluentes em escala global [4-8]. Este estudo da eficiência energética contribui consideravelmente na busca por novas soluções técnicas, como novos materiais e revestimentos, engenharia de superfície (incluindo deposições, modificações e texturização), novos lubrificantes e aditivos (incluindo nanomateriais, suspensões coloidais e lubrificantes sólidos); novo design de componentes com microssores; novas metodologias como biomimética, nanotecnologia e projeto de material computacional integrado [7, 8].

Os lubrificantes sólidos, como os revestimentos nanoestruturados à base de carbono, abrem caminhos para novas aplicações, reduzindo e/ou eliminando o uso de lubrificantes líquidos, minimizando tanto o impacto ambiental quanto o consumo de energia em dispositivos mecânicos e micro/nanoeletromecânicos [9]. Em especial, o filme fino de carbono amorfo hidrogenado (*hydrogenated amorphous carbon*, a-C:H) tem o potencial desejado para aplicações em eficiência energética devido às propriedades tribológicas, mecânicas e dielétricas [10-12]. Entre as quais, cita-se relativamente o baixo atrito ($\mu \leq 0,1$), alta resistência ao desgaste ($\sim 1,6 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$), alta dureza (10-15 GPa) e alta rigidez (115-185 GPa), bem como inércia química, baixa constante dielétrica ($k < 5,0$) e alta resistividade elétrica ($\rho > 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) [13-17]. Experimentalmente, demonstrou-se que as perdas energéticas por atrito podem ser diminuídas em mais de 30% ao aplicar um revestimento de carbono nanoestruturado sobre uma superfície de liga ferrosa [4, 18].

Apesar do desempenho tribológico bem estabelecido dos filmes de a-C:H, ainda falta uma compreensão fundamental da origem físico-química das forças de atrito. Além disso, as abordagens usuais para a análise tribológica do problema acima envolvem apenas o teor de hidrogênio e a razão das ligações de carbono hibridizados na forma sp^3 e sp^2 como os principais parâmetros para controle do atrito [11, 19-21]. Outra análise de relevante interesse é compreender também a influência da nanoestrutura fractal e de deformação em mecanismos nanotribológicos ao ajustar a interação química dos nanodomínios mais externos de filmes finos de carbono amorfo através de mudanças no método de deposição, como a fonte de gás de hidrocarbonetos e os parâmetros de deposição. Especificamente, o conteúdo de hidrogênio na síntese de filmes de a-C:H por plasma de acetileno ou metano (rico em hidrogênio) é um fator chave para a obtenção de ultra e superbaixo atrito em tribosistemas [22-26].

O estudo sobre os aspectos nanoscópicos das interações superficiais que causam o atrito mudou desde o advento de métodos experimentais modernos [27, 28], como o aparato de força de superfície (*surface force apparatus*, SFA) [29-31], a microscopia de força de

atrito ou lateral (*friction/lateral force microscopy*, FFM/LFM) [32-34] e a microbalança de cristal de quartzo (*quartz-crystal microbalance*, QCM) [35, 36]. De um modo geral, essas técnicas constataram que o atrito em escala nanométrica provoca a vibração coletiva dos átomos, gerando a dissipação de energia pela propagação de ondas vibratórias (fônons) e excitação do subsistema eletrônico. Embora as contribuições de dissipações eletrostáticas [37, 38], fonônicas [39-41] e eletrônicas [42-44] tenham sido estabelecidas para as flutuações das forças de atrito, sua magnitude e proporção sobre novos sistemas físicos envolvendo interações eletrodinâmicas (flutuação de cargas elétricas) devem ser consideradas para entender o regime de superlubricidade do a-C:H em nível atomístico. Além disso, essas interpretações mencionadas acima não são acompanhadas de evidências experimentais diretas de potencial elétrico da superfície e a presença de forças intermoleculares do tipo van der Waals (vdW).

As forças de van der Waals surgem de interações dipolo-dipolo permanente (efeito de orientação - forças de Keesom), interações de dipolo-dipolo induzido (efeito de indução - forças de Debye) e/ou interações de dipolo instantâneo-dipolo induzido (efeito de dispersão - forças de London) [45, 46]. Embora as forças de van der Waals sejam mais fracas do que as ligações químicas covalentes e iônicas, sua ação cooperativa em termos práticos é capaz de atingir ordens de magnitude que podem ser percebidas na macroescala. Um exemplo empírico bastante difundido é a interação atrativa (adesiva) de cerca de $10 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ criada pela atuação em conjunto de milhões de cerdas de β -queratina submicrométricas (cada pelo produz uma força assintótica de 100 nN devido às interações de van der Waals) nas solas dos pés das lagartixas (*Gekko gecko*) que lhes dá a capacidade de escalar sobre paredes e tetos [47].

Este trabalho propõe um novo mecanismo de dissipação de energia para explicar a iminência do estado de superlubricidade em filmes nanoestruturados de a-C:H mediante uma abordagem das interações de van der Waals-London (vdW-Ld) no regime sem desgaste. O estudo visa esclarecer a origem das interações elétricas que prevalecem na interface deslizante e onde ocorre o mecanismo de amortecimento de atrito, e o papel desempenhado pelo hidrogênio na camada mais externa. Isso sugere uma possível combinação entre os mecanismos de sobreposição de orbitais de carbono π - π e de passivação de hidrogênio em apenas uma concepção envolvendo as forças de van der Waals para explicar seu comportamento tribológico. Aqui, explorou-se os comportamentos estruturais, mecânicos e tribológicos de a-C:H, considerando sua morfologia, parâmetros de superfície, análise de dimensão fractal, relação entre hidrogênio e carbono, diferença de potencial, polarizabilidade, sinal de atrito e os efeitos sinérgicos desses fatores.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo desta tese é correlacionar o estado de superlubricidade à dependência de polarizabilidade atômica no contexto das interações de van der Waals (estrutura eletrônica) com diferentes conteúdos de hidrogênio na camada superficial em filmes nanoestruturados.

Os objetivos específicos são:

- Modificar a estrutura da superfície de a-C:H depositado sobre uma camada “adesiva” de carbetto de silício amorfo hidrogenado e oxigenado (a-SiC_x:H:O)/liga ferrosa via um processo de hidrogenação, variando a mistura gasosa de acetileno (C₂H₂) e hidrogênio (H₂) na deposição química a vapor assistida por plasma pulsado e confinamento eletrostático (EC-PECVD);
- Caracterizar o sistema filme/substrato obtido, a partir de um estudo sistemático das propriedades físico-químicas (estruturais, topológicas, mecânicas e tribológicas) na camada mais externa de a-C:H com diferentes conteúdos de hidrogênio;
- Avaliar a diferença de potencial elétrico e as flutuações no sinal de atrito e, em paralelo, correlacionar a variação da polarizabilidade atômica com o número de elétrons normalizados em função da razão de concentração superficial [H]/[C];
- Interpretar o mecanismo de amortecimento e dissipação de energia proposto que envolve os efeitos elétricos e fonônicos a partir das leis fundamentais do atrito.

1.2. ESCOPO DA TESE

Tendo em vista a importância e as aplicações tecnológicas das nanoestruturas, a presente tese conduz um estudo sobre as interações superficiais envolvidas no amortecimento por atrito em escala atômica. Um esboço organizacional da pesquisa é mostrado na Figura 1. No Capítulo 2 é descrito a fundamentação teórica da pesquisa. O Capítulo 3 relata detalhadamente os materiais e métodos experimentais utilizados para preparação, deposição e caracterização dos filmes nanoestruturados. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e uma discussão sobre alguns dos possíveis mecanismos de dissipação de energia durante o deslizamento, particularmente as flutuações eletrodinâmicas no sinal de atrito do tribosistema. As conclusões e perspectivas desta investigação encontram-se no Capítulo 5. Em seguida é apresentada a disseminação da pesquisa na forma de publicações em periódicos com seletiva

política editorial e de alto impacto na área de novos materiais, bem como apresentações em conferências, seminários e eventos científicos. Por fim, constam as referências bibliográficas que foram listadas em ordem numérica de acordo com o aparecimento na tese.

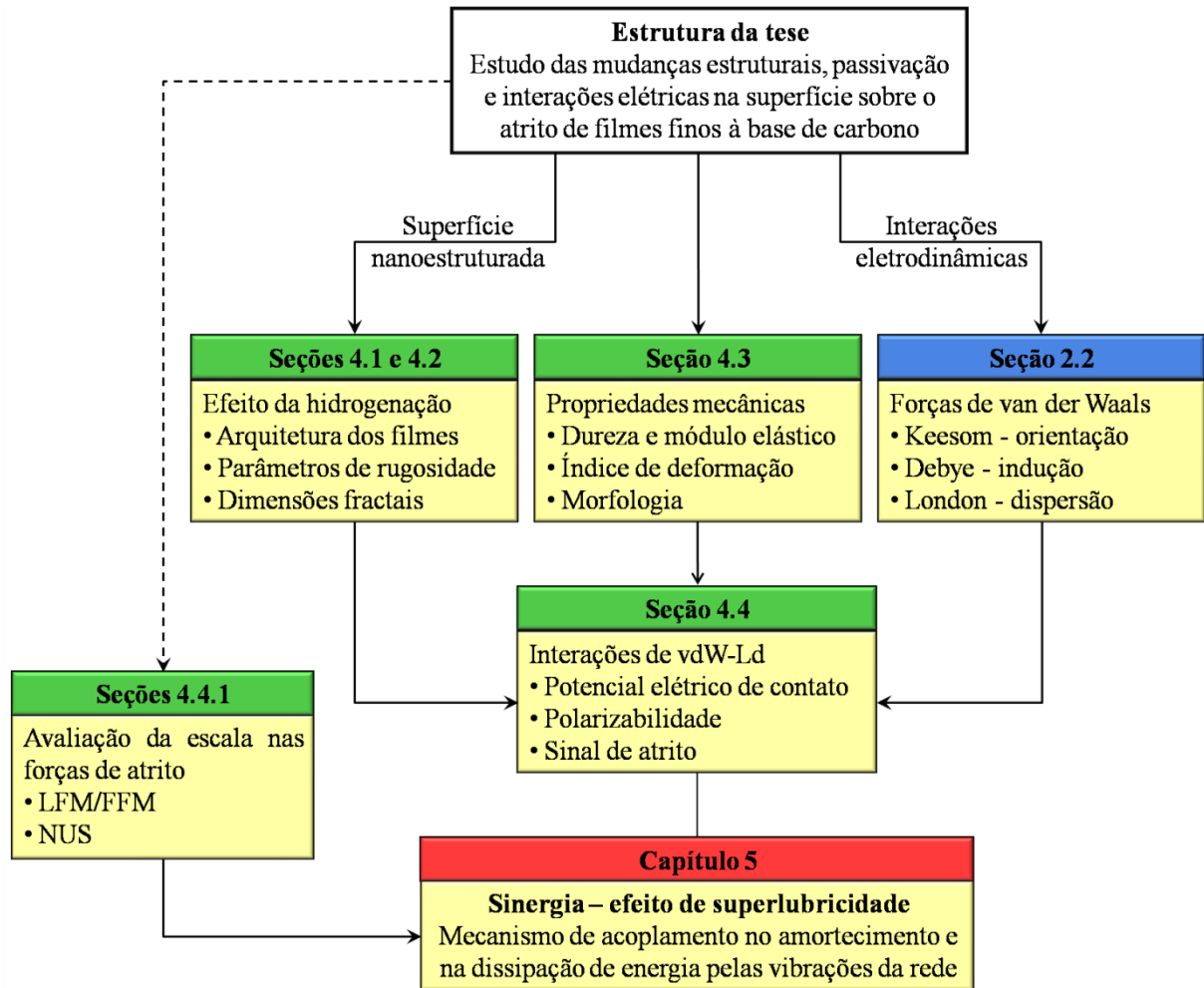


Figura 1. Esquema representando as relações hierárquicas da pesquisa.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Este capítulo fornece uma base teórica sobre os assuntos de interesse que sustentam a pesquisa científica, introduzidos no Capítulo 1. Serão apresentadas, na primeira parte, as definições e potenciais interações na tribologia usando abordagens macroscópicas à nanoscópicas, dando ênfase em fundamentos como tribosistemas, mecânica de contato, atrito, mecanismos de dissipação de energia, parâmetros de superfície e dimensão fractal. Na segunda parte, a natureza das interações do contato mecânico é tratada em termos de forças intermoleculares que podem ser atrativas ou repulsivas, e relacionada à polarizabilidade estrutural dos átomos-moléculas. Do ponto de vista da teoria atomística, um mundo fora do nosso senso comum começa a ser explorado. Trazendo uma nova visão para a pesquisa sobre o atrito, o regime de superlubricidade, em que o atrito se torna evanescente. A superlubricidade foi encontrada em um número limitado de sistemas, mas é um fenômeno muito importante tanto na indústria quanto na nanotecnologia. Na terceira parte são tratadas as principais características dos lubrificantes sólidos, e das propriedades, aplicações e deposição dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado.

2.1 TRIBOLOGIA

A tribologia¹ engloba a ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo [48], logo abrange o estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação [49]. A tribologia reúne os conhecimentos adquiridos na física, química, mecânica, reologia e ciência dos materiais para explicar e prever as propriedades físico-químicas. Trata-se de todos os materiais orgânicos e inorgânicos, todas as máquinas com peças móveis, incluindo até

¹ O termo vem do grego τριβο (tribo - esfregar), e o sufixo -logia vem de -λογία (logos - estudo).

mesmo o corpo humano. A natureza interdisciplinar do tema define que não são os conhecimentos básicos que unificam a tribologia, mas sim a área de aplicação [9, 50].

"Had however this friction really existed, in the many centuries that these heavens have revolved they would have been consumed by their own immense speed of every day ... we arrive therefore at the conclusion that the friction would have rubbed away the boundaries of each heaven, and in proportion as its movement is swifter towards the centre than toward the poles it would be more consumed in the centre than at the poles, and then there would not be friction any more, and the sound would cease, and the dancers would stop ..." - Leonardo da Vinci, citado por Brian Armstrong-Hélouvy [51].

O conceito de tribologia foi consolidado em 1966 na publicação intitulada *"The Jost Report: Lubrification (Tribology) Education and Research"*, [52] no Reino Unido. O relatório menciona a importância do progresso no estudo da tribologia e correlaciona o impacto econômico e ambiental com os fenômenos envolvidos na indústria, e questiona as aplicações de investimentos em tecnologia. Conforme descrito em [52], os fenômenos tribológicos são um conjunto característico de parâmetros e abordagens científicas pertinentes sobre a interação entre superfícies em contato com diferentes tipos de mecanismos de atrito e desgaste por mudanças mecânicas, físicas e químicas para um nível de escala. A Figura 2 mostra os fatores que surgem em diferentes níveis de escala e como a significância dos efeitos relacionados à tribologia tem progressivamente diminuído com o tempo [53].

No início, os dispositivos mecânicos móveis eram projetados com base no conhecimento empírico sobre os materiais e nos aspectos de modelagem básicos relacionados à mecânica e fadiga [49]. Gradualmente, a atenção centrou-se no estudo de contatos nas asperezas e suas interações devido às necessidades de alto desempenho impostas pela indústria moderna para estes dispositivos, onde o conhecimento empírico deixou de ser suficiente [53]. Muitas das exigências afetam as superfícies de contato, e.g., velocidades e temperaturas mais altas, maiores densidades de potencial, lubrificantes mais finos, condições atmosféricas, aditivos agressivos, vibrações, entre outros fatores [50]. As falhas apresentadas por dispositivos mecânicos móveis, frequentemente, estão na superfície devido à má

lubrificação, contaminação, desgaste e dissipação de calor associado ao atrito [49]. Nesses casos, o conhecimento sobre tribologia é muito relevante. É por isso que, recentemente, a atenção começou a se concentrar na física mesoscópica^{II}, a fim de esclarecer os efeitos tribológicos observados no regime que envolve as interações atômico-molecular e o limite macroscópico; de fato, a tribologia é agora parte da revolução “nano” (conhecida como a quarta revolução industrial – em andamento), auferindo no desenvolvimento de materiais ou componentes que permitem a manipulação da matéria e o estudo das superfícies em nível nanoscópico [53]. Em suma, percebe-se que a compreensão dos mecanismos de contato e o desenvolvimento de soluções tribológicas inovadoras se tornaram tão importantes para a evolução de setores industriais como o automobilístico, aeroespacial, petroquímico, eletrônico, robótico e biomédico [9, 51].

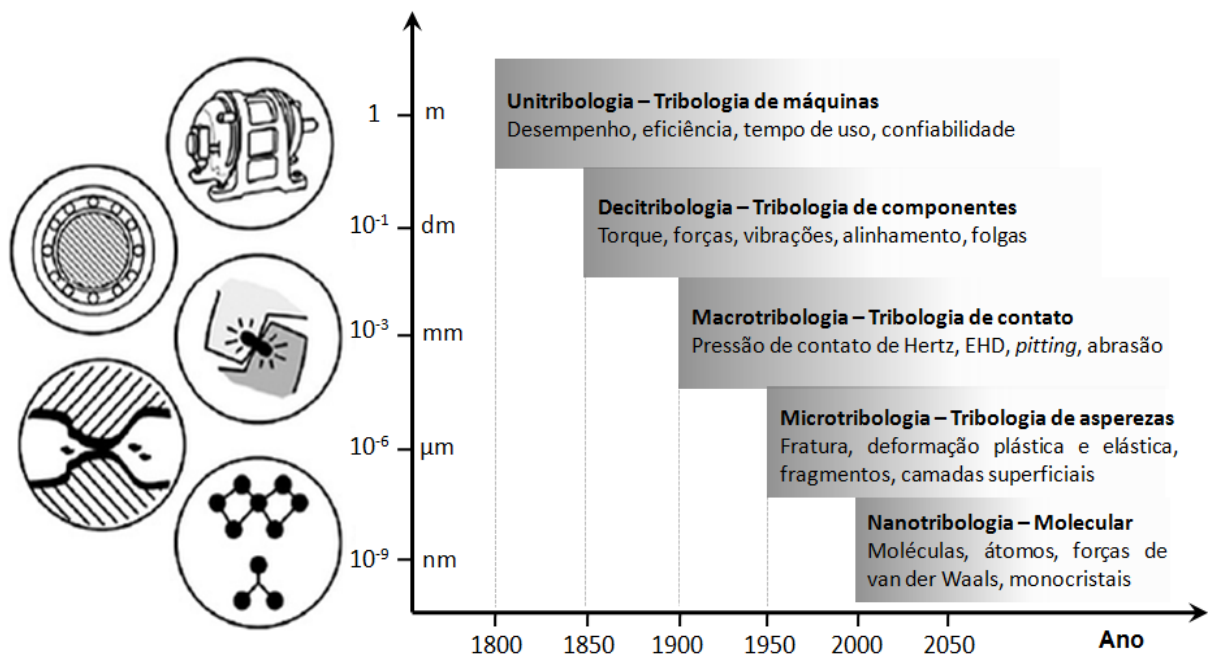


Figura 2. Fatores e escalas da tribologia em função do tempo. Adaptado de [53].

As causas dos problemas tribológicos podem ser encontradas em vários níveis – da macroescala ou micro à nanoescala, conforme ilustrado na Figura 3. Aqui, são apontados alguns aspectos pertinentes aos mecanismos em cada uma dessas escalas. Inclui fenômenos relacionados à pressão de contato, deformação elástica e/ou plástica, interações entre asperezas e interações atômico-moleculares que caracterizam, e.g., o comportamento de um

^{II} Refere-se a uma subdisciplina da física da matéria condensada que lida com estruturas de sistemas quânticos em uma escala de tamanho intermediária entre o nível macroscópico e microscópico.

lubrificante em combinação com uma superfície específica. A pressão de contato para os três regimes pode estar em qualquer condição na faixa de kPa – MPa – GPa, dependendo dos materiais e das cargas aplicadas. Nota-se que os contatos macroscópicos consistem em duas superfícies aparentemente planas (milhões de asperezas), por outro lado, na micromecânica, apenas poucas asperezas estão em contato (múltiplas asperezas) e, na nanomecânica, o contato de uma única aspereza pode ser revelado. Este último tipo de contato como mencionado anteriormente, busca compreender as origens do atrito em nível atômico [54].

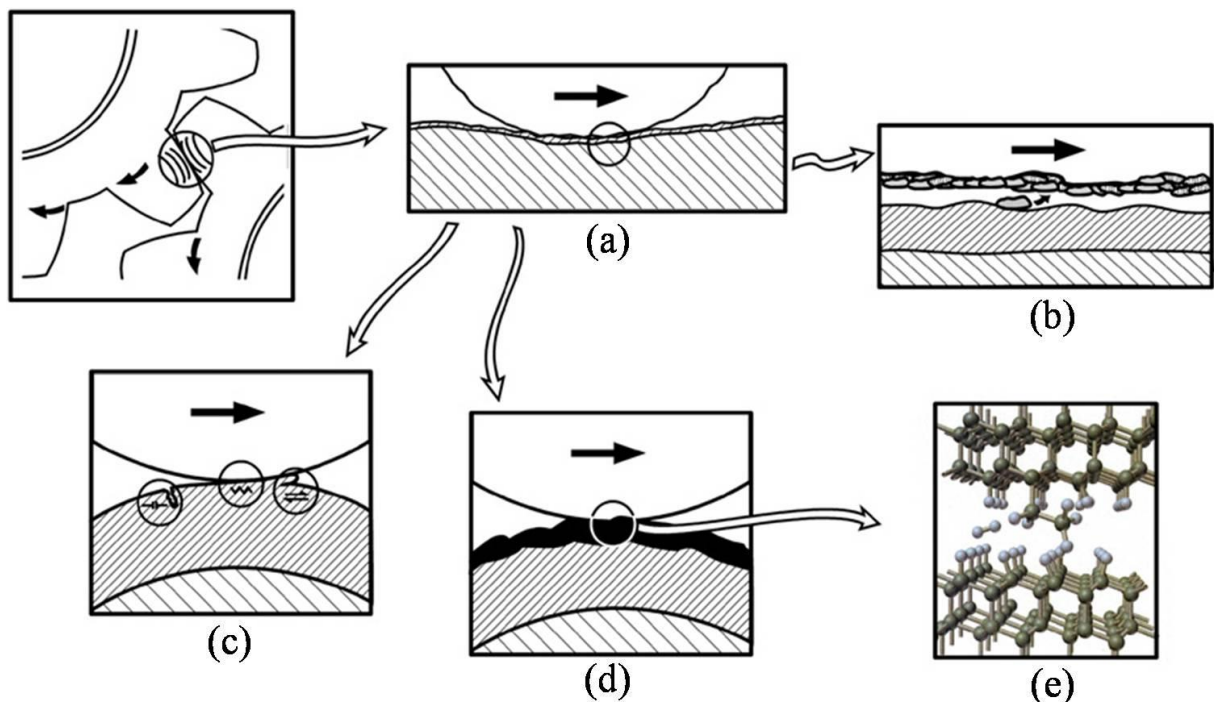


Figura 3. Mecanismos tribológicos em diferentes escalas: (a) macromecânica, (b) transferência de material, (c) micromecânica, (d) reações mecanoquímicas e (e) interações nanoscópicas [53].

2.1.1 Tribosistemas

Os tribosistemas ou sistemas tribológicos são compostos por entradas operacionais, estrutura do sistema e saídas funcionais. Essa estrutura de sistema proposta por Horst Czichos (1978) [55] é determinada pelos perfis de propriedade dos elementos substanciais – (1) material base (corpo), (2) contracorpo, (3) meio interfacial e (4) ambiente – que compõem o sistema analítico, conforme mostra a Figura 4. A função dos sistemas tribológicos consiste, basicamente, em converter as entradas operacionais em saídas funcionais. As tensões coletivas envolvidas na entrada incluem as condições físico-químicas dos materiais (e.g., geometria de contato e propriedades estruturais) e a energia fornecida ao sistema (e.g.,

carregamento, movimento e ambiente) que podem afetar o comportamento tribológico. As relações de efeito entre as entradas e saídas são acompanhadas por perda de energia mecânica e de materiais, denotados ocasionalmente de atrito e desgaste.

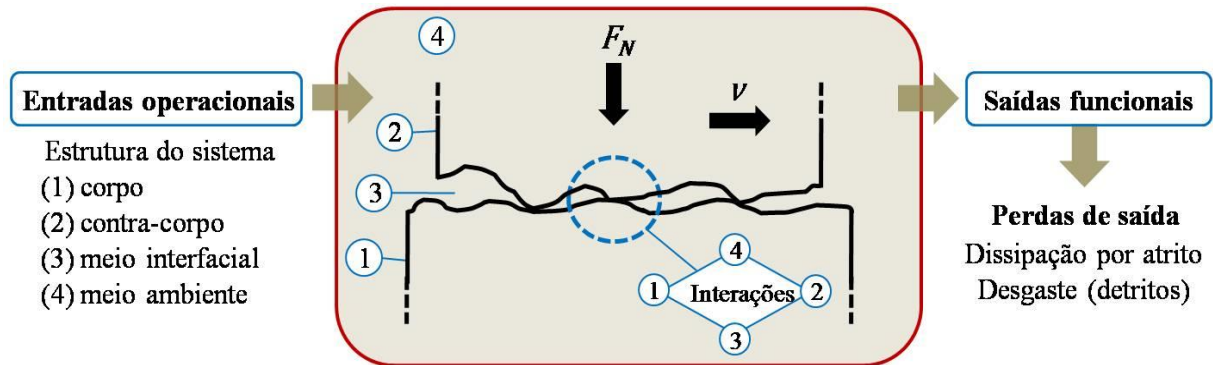


Figura 4. Esquema de um sistema tribológico (tribosistema). Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1.2 Física conceitual e experimental da origem das forças de atrito

2.1.2.1 Fundamentos das leis fenomenológicas de atrito

O atrito é uma manifestação complexa da natureza. Este é definido como forças não conservativas que se contrapõem ao movimento relativo de superfícies que interatuam. Devido a essa interação, parte da energia transmitida no deslizamento entre os elementos é transformada de energia mecânica em calor e outras excitações (ver detalhes no capítulo 2.1.2.2) [38, 56-58]. O fenômeno de atrito se origina de forças interatômicas, ou seja, da força de interação entre os átomos, o que indica que todas as máquinas têm perda mecânica de energia cinética devido à interface de contato. O atrito está intimamente relacionado com o desgaste e a lubrificação. O desgaste é definido como a perda progressiva de material de um corpo causada pelo contato e movimento relativo de um sólido, líquido ou gás em contato. Um dos objetivos da lubrificação é reduzir o atrito e, conseqüentemente, minimizar o desgaste. As contribuições fundamentais no desenvolvimento e na transmissão do conhecimento desses fenômenos nos remetem a Leonardo da Vinci (1495), Guillaume Amontons (1699), John T. Desaguliers (1734), Leonhard P. Euler (1750), Charles-Augustin de Coulomb (1785), Heirich R. Hertz (1881), entre muitos outros pesquisadores [59]. Resumidamente, ao engenheiro do exército francês Amontons é creditada a publicação das duas primeiras leis fundamentais do atrito na escala macroscópica pela descrição de suas

observações do contato entre superfícies sólidas (confirmando pelo método científico as descobertas que haviam sido realizadas por da Vinci de forma independente)^{III}:

1ª Lei de atrito: A força de atrito F_a (resistência ao deslizamento) é proporcional à força normal F_N (carga aplicada).

2ª Lei de atrito: A força de atrito é independente da área aparente de contato.

O matemático suíço Euler (1750) introduz o símbolo μ para o coeficiente de atrito, e conceitua que o coeficiente de atrito estático μ_e depende do tempo de contato estacionário, das propriedades elásticas e geométricas das superfícies de contato e do modo como as forças motrizes são aplicadas. Por outro lado, o coeficiente de atrito cinético (ou dinâmico) μ_c é definido de uma forma mais detalhada uma vez que as propriedades de temperatura, umidade, velocidade e superfície são reproduzíveis.

Por convenção, propõe-se que o coeficiente de atrito é dividido em três regimes: (i) baixo atrito com $\mu < 0,1$, (ii) ultrabaixo atrito no intervalo $0,01 < \mu < 0,1$ e (iii) superbaixo atrito se $\mu \leq 0,01$ [10]. A magnitude ou nível de atrito é muitas vezes expressa em termos do coeficiente de atrito, que fornece a razão adimensional entre a força de atrito das superfícies em contato e a força normal que os pressiona. A força de atrito estática corresponde à força tangencial mínima necessária para iniciar o deslizamento, e a força de atrito cinética equilibra a força tangencial necessária para manter o deslizamento a uma determinada velocidade média. A força de atrito conforme a lei de Amontons-da Vinci [60] é dada pela Equação 1:

$$F_a = \mu \cdot F_N \quad (1)$$

Em meados de 1785, o físico francês Coulomb, aceita as duas primeiras leis e afirma que a origem do atrito é apenas uma função do ângulo de inclinação médio das rugosidades. Contudo, o modelo não exhibe a dependência de forças dissipativas (energia dissipada no deslizamento em “planos inclinados” – asperezas), o que indica sua limitação. Nesse caso, particularmente a energia potencial armazenada para chegar ao topo da aspereza é simplesmente recuperada quando ocorre a descida, conforme apresentado na Figura 5 que explica as Equações 2a e 2b. Além disso, Coulomb também investigou a influência da velocidade de deslizamento em contatos macroscópicos sob ambiente seco e complementou as leis de Amontons-da Vinci, difundindo a terceira lei de atrito:

3ª Lei de atrito: A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento (constante).

^{III} Leis do atrito de Amontons-da Vinci.

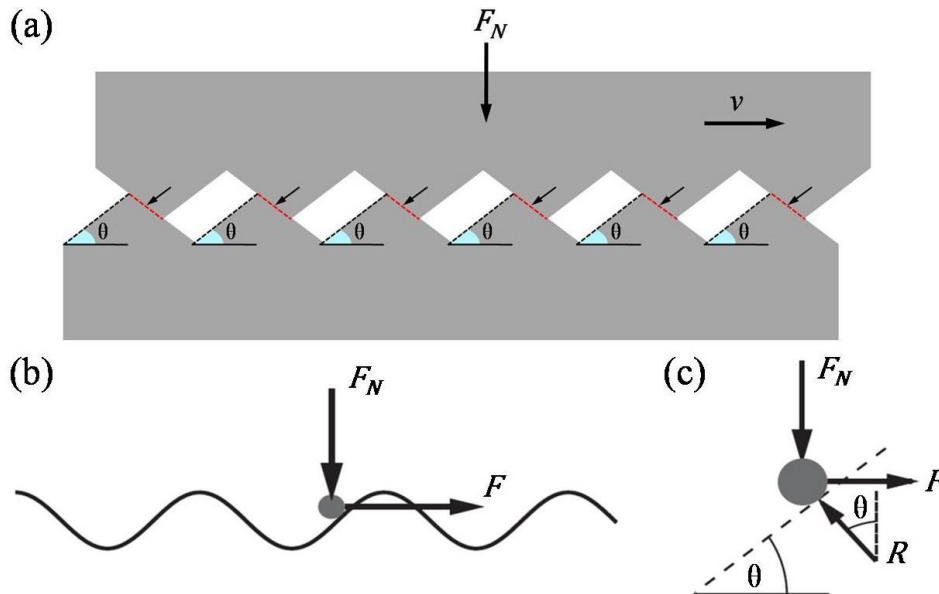


Figura 5. Interações entre as rugosidades que originam a força de atrito. (a) Modelo proposto por Coulomb. (b) Modelo simplificado de Coulomb, considera que o corpo pressionado seja reduzido a um único ponto de massa (átomo). (c) Diagrama de corpo livre que determina as condições de equilíbrio. Adaptado de [61].

$$R \cos \theta = F_N; R \sin \theta = F_a \quad (2a)$$

$$F_a = F_N \tan \theta \quad (2b)$$

Para explicar a universalidade e simplicidade das leis de atrito macroscópicas, muitas investigações foram realizadas no intuito de entender os mecanismos de dissipação pelas propriedades dos materiais [61]. Empregando a relação entre a força de atrito e a área real (ou efetiva) de contato, mais especificamente entre as componentes das forças de adesão e de deformação pela interação de múltiplas asperezas (i.e., contatos microscópicos ou nanoscópicos, também conhecidos como micro/nanocontatos ou junções). A difusão na compreensão de atrito realizada no início da década de 1950 por Bowden e Tabor [62], Rabinowicz [63] e Archad [64], complementou a teoria do contato entre asperezas pela elaboração de um modelo de adesão. O modelo de Bowden-Tabor (BT) representado na Figura 6 [62] propõe que o atrito cinético entre superfícies metálicas é originado pela formação de junções de solda a frio (do inglês *cold-weld junctions*) devido à deformação plástica (sulcamento de asperezas) e adesão (intertravamento) das asperezas individuais em contato. Archard [64] relacionou o número de asperezas com a carga aplicada e demonstrou a dependência de $(F_N)^{2/3}$, considerando a deformação de uma aspereza individual, de acordo com a teoria de contato de Hertz [65, 66] (definida no capítulo 2.1.4). Supondo a discretização das asperezas, os pontos envolvidos nos eventos de contato são tratados como esferas

hertzianas onde as posições relativas dos centros das esferas para contato são utilizadas para calcular a magnitude e a orientação das forças normais e tangenciais localizadas, bem como as áreas de contato individual em asperezas ativas [67]. Como resultado, a força de atrito passou a ser proporcional à área real de contato, definida pelas junções das asperezas formadas pela pressão e adesão de contato. Desta forma, a força de atrito passa a respeitar a Equação 3:

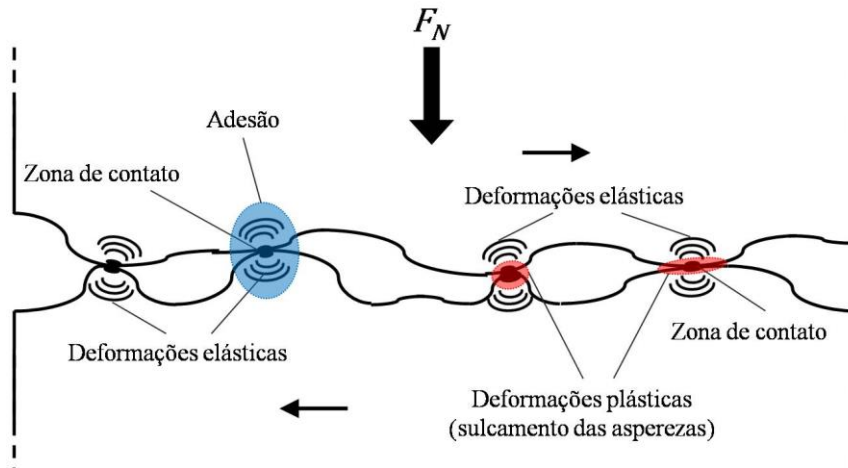


Figura 6. Modelo de Bowden e Tabor (BT) atualmente aceito para representar as junções das asperezas. As regiões ao redor da área de contato efetivo sofrem deformação elástica, enquanto que a deformação plástica ocorre em algumas das junções. Fonte: Elaborada pelo autor.

$$F_a = \tau A_{r,Hertz} \quad (3a)$$

$$F_a = \tau \pi \left(\frac{3R_r F_N}{E_r} \right)^{2/3} \quad (3b)$$

onde τ representa a resistência ao cisalhamento da junção entre asperezas que aumenta com a pressão de contato $p = F_N/A_r$, A_r é a área real de contato, π é a razão entre perímetro e diâmetro de uma circunferência; ν_1 e ν_2 são os coeficientes de Poisson da amostra e da ponta; R_r e E_r são o raio de curvatura reduzido da aspereza e o módulo de elasticidade reduzido, dados por $1/R_r = 1/R_1 + 1/R_2$ e $1/E_r = (1 - \nu_1^2/E_1) + (1 - \nu_2^2/E_2)$, respectivamente. Para contato (hertziano) elástico em microescala, a força de atrito é quase proporcional à força normal, $F_A \propto (F_N)^{2/3}$ [64-66].

Enquanto, os aspectos físicos do atrito macroscópico são interpretados sob leis fenomenológicas (clássicas) oriundas de teorias de contato mecânico, as leis fundamentais em âmbito nanoscópico à mesoscópico tendem a explicar o comportamento do atrito relacionando propriedades da matéria envolvendo conceitos de mecânica quântica. Diante desse quadro, a

compreensão das origens do atrito em escalas menores é estimulada por dois fatores básicos. O primeiro se refere à relação das propriedades macro e microscópicas com as nanoscópicas, e o segundo, aos princípios fundamentais de interações atômico-moleculares que envolvem aspectos eletromagnéticos e vibrações coletivas da rede por mecanismos de dissipação de energia.

Dentre as vertentes atuais no estudo do atrito em nanoescala podem-se citar o desenvolvimento de modelos capazes de explicar a transição do estado estático de um corpo para o estado dinâmico de deslizamento, a fim de elucidar os mecanismos que tornam o amortecimento estático maior que o dinâmico; a formulação de novos modelos para o cálculo da área real de contato entre duas superfícies; estudos que envolvem termolubricidade e superlubricidade; atrito em materiais de duas dimensões (2D), sendo o grafeno o mais utilizado; a análise de contribuições eletrônicas (por exemplo, forças de van der Waals), magnéticas e quânticas no atrito. Finalmente, o estudo da influência das forças de Casimir no processo de dissipação de energia, além do uso de simulações computacionais como complemento de resultados experimentais [68-71].

As seguintes seções reportam alguns dos possíveis mecanismos de dissipação de energia durante o deslizamento que têm início na nanoescala, mas que podem se manifestar até macroescala, e destacam a resposta das forças de atrito do sistema. Também são abordadas as principais teorias, modelos e técnicas para o estudo em nanotribologia.

2.1.2.2 Mecanismos elétricos de dissipação de energia: da nanoescala à mesoescala

As contribuições da dissipação de energia induzida por atrito, observadas a partir da escala nanométrica podem ser classificadas através da constante ou coeficiente de amortecimento “parâmetro de atrito” η e da dinâmica de interação envolvida, tais como eletrostática, térmica, química, fonônica, eletrônica e magnética, sendo que estas podem ainda se correlacionar e interagir de forma mútua dependendo do sistema tribológico. A Figura 7 ilustra alguns dos diversos processos que contribuem para as perdas de energia por atrito [58].

O processo atômico através do qual a energia de atrito é dissipada inclui vibrações coletivas na forma de fônons acústicos ou ópticos, assim como modos de vibrações localizadas dos átomos e moléculas em uma interface, que podem levar à ruptura de ligações químicas [38, 72]. Neste sentido, estudos experimentais de atrito fonônico (efeito de massa) em sistemas de filme fino de carbono amorfo hidrogenado e/ou deuterado (a-C:H/D) trazem a relação com modelos teóricos em nanoescala, e comprovam que a dissipação de energia pelo

amortecimento e propagação de vibrações coletivas na rede de átomos via fônons é o mecanismo predominante para o atrito [39, 41]. Do ponto de vista estatístico termodinâmico, o atrito fonônico é uma das manifestações físicas que se enquadra no Teorema de Flutuação e Dissipação (do inglês *fluctuation-dissipation theorem*, FDT) [73], através do qual se explica a transição de um processo microscópico reversível a fenômenos macroscópicos irreversíveis que envolvem dissipação de energia, ou seja, aumento constante da entropia [74, 75].

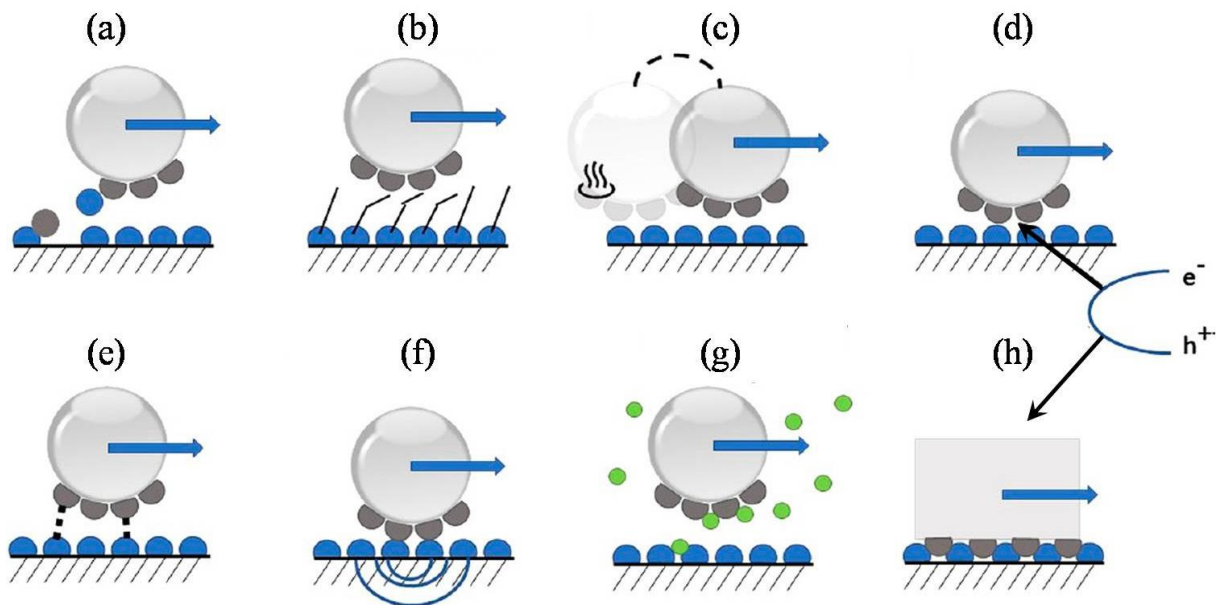


Figura 7. Representação esquemática dos principais mecanismos de dissipação de energia induzidos por atrito: (a) desgaste, (b) deformação molecular, (c) efeito térmico, (d) efeito eletrônico, (e) interação de ligação, (f) fônons, (g) meio químico e (h) efeito estrutural. Adaptado de [58].

A interação atômico-molecular entre o movimento mecânico e o caráter elétrico foi demonstrada em semicondutores dopados (junção *p-n*), onde a concentração local de portadores de carga é controlada pela aplicação de um campo elétrico que provoca a polarização direta ou reversa entre a interface sonda-amostra nas regiões *p* e *n* [76, 77]. Em ultra-alto vácuo ($\sim 10^{-9}$ mbar), a capacidade das interações elétricas é atribuída às forças eletrostáticas e de van der Waals que dominam o atrito nas junções *p-n*. Isso se deve a um substancial aumento da recombinação dos portadores de carga (par elétron-buraco), formando sítios oxidantes e redutores na superfície do material. Outra forma se dá através da excitação de elétrons para níveis de energia não ocupados, com a energia emitida na forma de fônons e ruptura de ligações químicas, que são estudadas na triboluminescência. Além disso, a funcionalização da superfície e contribuição da atmosfera circundante durante o deslizamento, e/ou mudanças eletrostáticas e magnéticas, também podem interferir no atrito [38, 58].

2.1.2.2.1 Triboquímica: reações mecanoquímicas

A triboquímica constitui um conjunto de reações mecanoquímicas (processo complexo de múltiplos estágios), que se refere às mudanças físico-químicas da matéria devido à influência de ação mecânica (e.g., atrito, cisalhamento, moagem) em um tribosistema, onde a carga é suportada principalmente pelos contatos entre as asperezas [78]. O compêndio de terminologia química da “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC) define reação mecanoquímica como uma “reação química induzida pela absorção direta de energia mecânica” [79]. No entanto, o termo mecanoquímico foi introduzido por Friedrich W. Ostwald (1919) quando estava envolvido na sistematização de processos químicos por doação energética devido à aplicação de energia mecânica [80].

O processo de atrito representa a causa da iniciação dessas reações químicas na teoria de “ponto quente” (do inglês “*hot-spot*” theory) [81, 82], onde pode ocorrer um aquecimento local de mais de 1000 K (726,85 °C) por frações de segundos (10^{-4} - 10^{-3} s) em um ponto de contato de cerca de $1 \mu\text{m}^2$. Esta temperatura máxima local (emissão termiônica de elétrons de baixa energia) gerada na zona de impacto durante o atrito causa um estresse nas ligações de moléculas orgânicas tais como alcanos e halogenoalcanos que eventualmente são quebradas, ocasionando mudanças da reatividade superficial [83].

A energia transferida pela aplicação de uma força ao longo de um deslocamento faz com que os átomos deixem suas posições de equilíbrio devido à vibração da estrutura, em uma extensão que pode desordenar a estrutura superficial alterando os comprimentos das ligações químicas e os ângulos de seus arranjos atômicos levando a estados eletronicamente excitados [80]. De acordo com o modelo Magma-Plasma (MP) proposto por Thiessen, Meyer e Heinicke em 1967 [78, 83], a energia liberada no ponto de contato é responsável pela formação de um estado plasmático que é caracterizado pela emissão de fótons, elétrons ou componentes reticulares em um curto período de tempo. A Figura 8 ilustra esquematicamente o modelo MP. Para entender melhor a sequência de eventos que ocorrem no fenômeno de atrito, o químico alemão Heinicke em 1984 [78] sugeriu um modelo hierárquico dos estados energéticos pelo nível de estados de excitação e de ocorrência temporal que podem iniciar as reações mecanoquímicas. A Tabela 1 mostra que os estados mais excitados com menores tempos de excitação são listados primeiro, enquanto os estados com menor excitação são listados de acordo com sua ocorrência temporal na fase de dissipação baseado no modelo MP. Esses processos são diferentes em termos de mecanismos pelos quais as espécies moleculares interagem entre si e com os sítios ativos das superfícies sólidas.

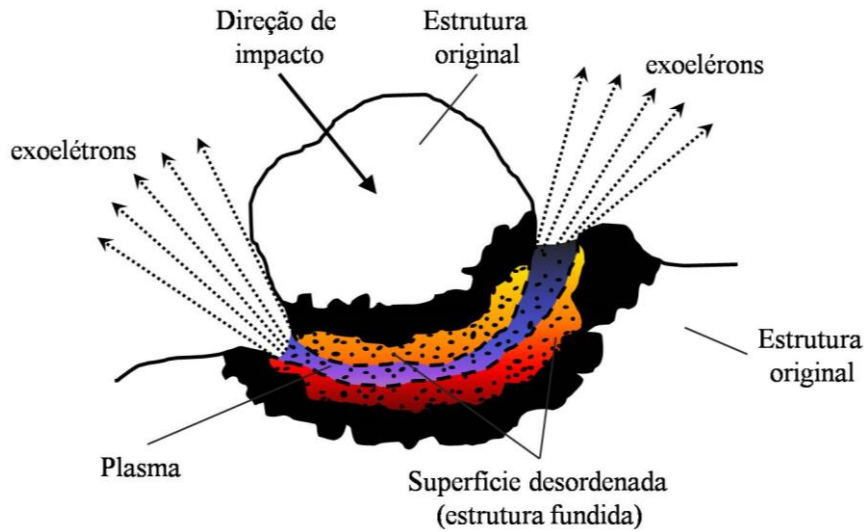


Figura 8. Modelo Magma-Plasma (MP). Adaptado de [83].

Tabela 1. Tempo de vida dos processos de excitação em sólidos mecanicamente ativados. Adaptado de [78].

Processo de excitação	Relaxamento	
	Tempo (s)	Velocidade (cm.s ⁻¹)
Impacto (contato mecânico)	$> 10^{-6}$	-
Triboplasma	$< 10^{-7}$	-
Descarga gasosa	$\sim 10^{-7}$	-
Ponto quente “Hot-spot”	$10^{-3} - 10^{-4}$	-
Carregamento eletrostático	$10^{-2} - 10^5$	-
Emissão de exoeletrons	$10^{-6} - 10^5$	-
Triboluminescência	$10^{-7} - 10^3$	-
Defeitos da rede	$10^{-7} - 10^6$	-
Movimento de deslocamento	-	10^5
Vibrações da rede	$10^{-9} - 10^{-10}$	-
Formação de fraturas	-	$10^0 - 10^3$

2.1.2.2.2 Triboeletrização: efeito da separação de carga

A triboeletrização é a separação de cargas durante o atrito. Essa separação de cargas configura a formação de domínios multipolares que contribuem para interações de atração eletrostática (de longo alcance) pronunciadas nas interfaces deslizantes [85-89]. Quando dois materiais dielétricos são eletrizados por contato produzem “mosaicos” aleatórios (padrões fractais) de regiões carregadas positivamente (+) e negativamente (-) de dimensões nanoscópicas [86]. Essa é uma característica genérica de isoladores não elementares e acomoda significativamente mais carga por unidade de área do que previamente estimado

para a triboeletrização [90]. Assim, o tempo de vida dos portadores de carga em excesso em filmes finos de a-C:H é comparativamente longo, da ordem de $10^{-4}/10^{-3}$ s, e a mobilidade de elétrons é baixa, da ordem de 10^6 cm²/V.s [17]. De fato, a combinação de uma grande área de contato e uma baixa separação de cargas é necessária para se obter uma capacitância extremamente alta, i.e., a compensação de carga resulta numa carga líquida relativamente pequena em áreas maiores. Outra abordagem demonstrou que, mesmo em um gás nobre, pode haver transferência de carga, o que resultaria em uma eventual formação de ligações de caráter covalente (compartilhamento de pares de elétrons por dois átomos) devido às interações de van der Waals entre qualquer espécie atômica ou molecular em uma superfície sólida. Visto que são átomos polarizáveis em decorrência de seu raio, que por sua vez levam à redistribuição na sua camada eletrônica [91].

2.1.2.2.3 Triboluminescência: geração de triboplasma, triboemissão e pós-emissão

A triboluminescência é definida pela emissão de radiação eletromagnética (luz) devido ao atrito de dois sólidos. Durante o processo de atrito, várias espécies energéticas podem ser emitidas das superfícies em contato, dentre elas encontram-se elétrons, íons positivos e negativos, fótons, radicais e moléculas. Estudos sobre a energia de triboemissão e ativação de processos catalíticos revelaram as origens das reações químicas nos pontos de contato mecânico [83, 92-95]. Com base nessas observações, Nakayama [92] propôs um modelo triboeletromagnético em 1997 que abrange o tribocarregamento (fluxo de espécies carregadas na interface de contato), a geração de triboplasma (também nomeado de microplasma), triboemissão e pós-emissão, uma vez que todos esses fenômenos estão profundamente conectados entre si em termos de suas origens e características, como mostra a Figura 9.

As energias responsáveis (e.g., energia cinética translacional, rotacional e vibracional) no início das reações mecanoquímicas não ocorrem apenas na sequência temporal como predeterminado no modelo MP, mas são distinguidas pela região de reação em relação ao ponto de resistência ao deslizamento, conforme visualizado na Figura 9 [94]. Como mencionado anteriormente, a energia térmica nos pontos de contato sobe devido ao atrito e pode levar ao desgaste, como consequência, a emissão termiônica de elétrons, denominados exoeletrons, ocorre na interface deslizante ao mesmo tempo em que reações químicas são induzidas e a formação de moléculas e/ou radicais é favorecida. Esses elétrons ejetados são acelerados devido ao intenso campo elétrico induzido pelo tribocarregamento e, ao entrarem em contato com o gás circundante, geram uma descarga elétrica, conhecida como triboplasma,

o que concerne um processo de “avalanche” de elétrons. Esse estado de plasma resulta na emissão de fótons, elétrons e íons, e sua intensidade depende da resistividade elétrica do par tribológico [93, 94]. Geralmente, a intensidade de emissão de cargas segue uma ordem decrescente de isolantes, semicondutores e metais. Isso se deve ao fato de que a triboeletrização, que dá origem ao triboplasma e a triboemissão, ocorre de forma intensa com o aumento da resistividade elétrica do material [10].

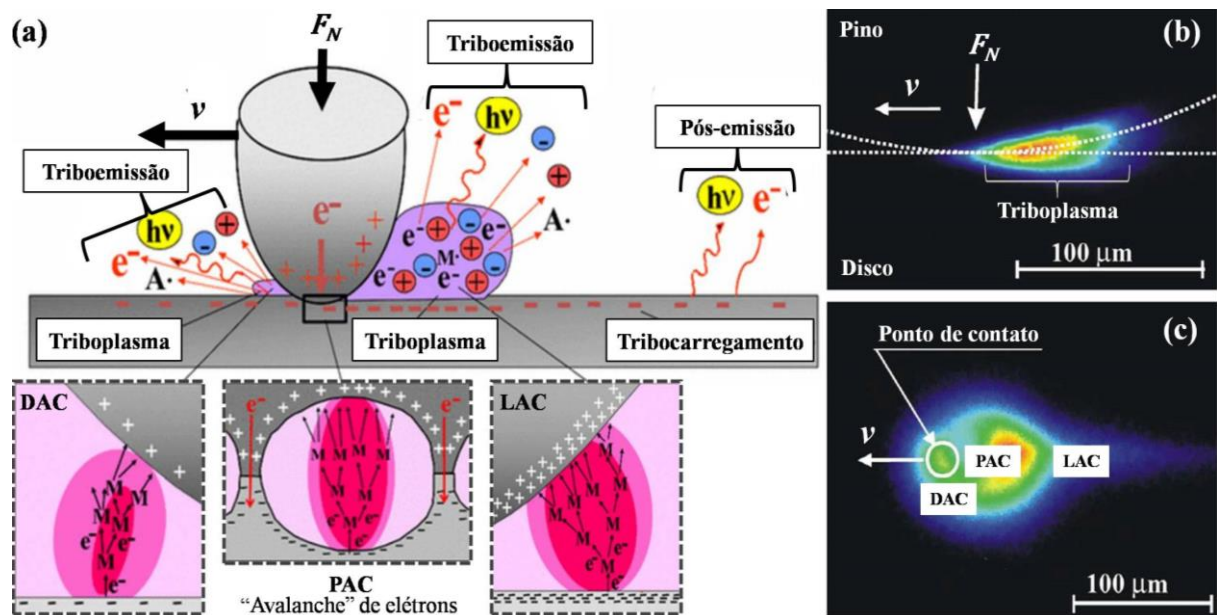


Figura 9. (a) Modelo conceitual de fenômeno triboeletromagnético, que inclui a geração de triboplasma, triboemissão e pós-emissão devido à triboeletrização. Imagens de um triboplasma com (b) vista lateral e (c) vista de cima. Note as regiões de reação: dentro, perto e fora da área de contato, denominadas de DAC, PAC e LAC, respectivamente. F_N é a força normal, v é a velocidade de deslizamento, M são as moléculas, e^- os elétrons, $M \cdot$ e $A \cdot$ os radicais livres. Adaptado de [94].

A Figura 10a mostra um sistema experimental para detectar as flutuações das forças dissipativas (de longo alcance) e simultaneamente medir a corrente elétrica associadas ao atrito de duas superfícies distintas, sendo uma condutora (esfera metálica) e outra dielétrica (superfície recoberta por politetrafluoretileno - PTFE) [88]. As flutuações das forças dissipativas na interface metal-PTFE são acompanhadas pelo tribocarregamento devido às reações mecanoquímicas, onde é formado um estado estacionário de não equilíbrio de alta energia na interface de contato durante o deslizamento, desencadeando um triboplasma com formação de cargas eletrostáticas e emissão de radiação eletromagnética no espectro visível (Figuras 10b e 10c). O sinal de atrito está relacionado com a transferência de portadores de carga durante um intervalo de tempo.

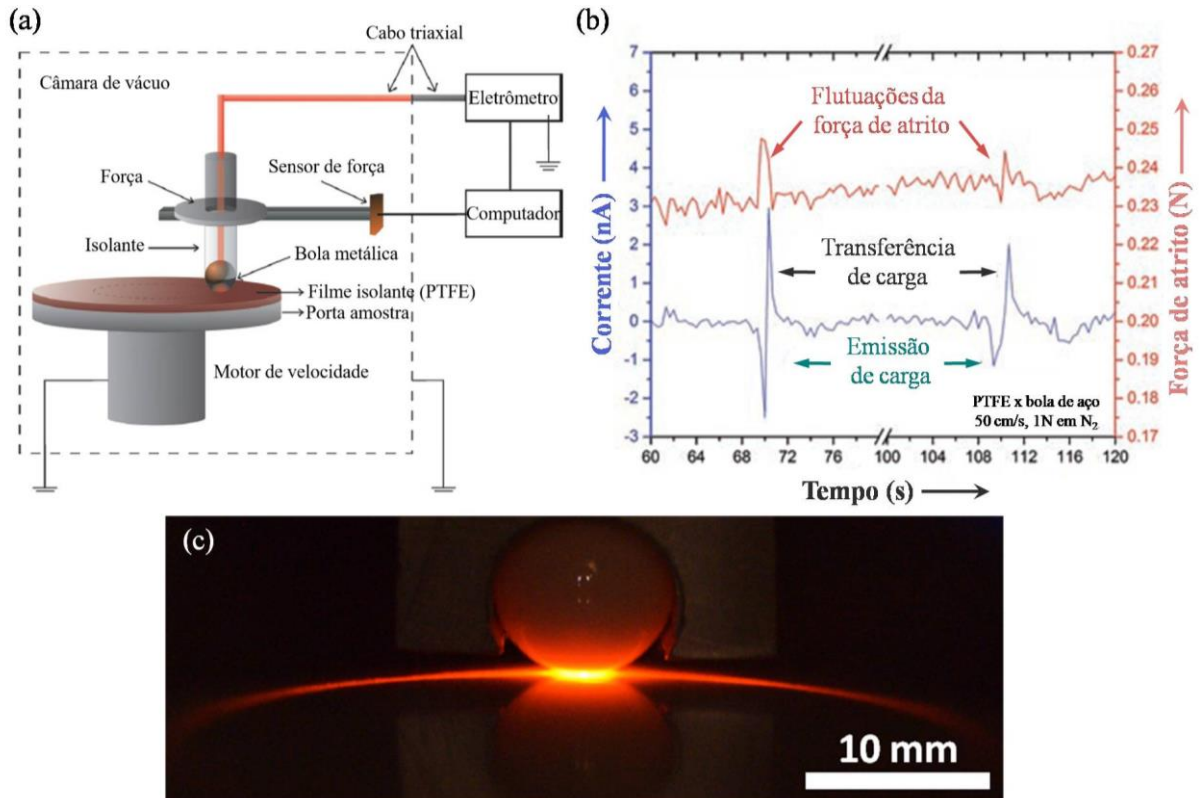


Figura 10. (a) Sistema experimental usando a geometria bola sobre o disco e (b) medição simultânea da força de atrito e da corrente elétrica em macroescala como função do tempo de ensaio. (c) Fenômeno de triboluminescência na interface metal-PTFE. Adaptado de [88].

2.1.3 Teorias, modelos e técnicas no estudo das leis fundamentais de atrito em nanoescala

Teorias minimalistas aliadas às novas técnicas experimentais e métodos numéricos de simulação têm auxiliado no desenvolvimento de modelos analíticos para representar a dinâmica molecular sobre uma superfície e investigar os mecanismos de dissipação de energia por atrito nanoscópico. Nesse contexto teórico, um modelo simples de oscilador harmônico independente foi proposto em 1928 por Ludwig Prandtl [96] para descrever as deformações plásticas em cristais, e posteriormente, George A. Tomlinson [97] assume a existência de uma contribuição adesiva para o atrito que pode ser causada pelas vibrações coletivas dos átomos na forma de fônons (ondas longitudinais ou sonoras) [98]. O modelo simplificado de Prandtl-Tomlinson (PT), representado na Figura 11, considera o movimento unidimensional (1D) de uma massa pontual (átomo ou adsorvato) m através de um potencial periódico U_0 proveniente de uma superfície com parâmetro de rede a . O átomo está acoplado elasticamente a um suporte por uma mola de constante elástica k , com uma velocidade constante v_0 na direção x , e amortecida proporcionalmente à velocidade como resultado de

uma força externa. Assim, o modelo descreve a dissipação de energia em um único contato entre duas superfícies. A expressão matemática do modelo PT (Equação 4a), onde os termos à direita podem ser entendidos como a força sobre a mola F_m em função da posição do suporte em relação ao tempo, a constante de amortecimento $\eta = 4\pi^2 U_0 / ka^2$ na velocidade \dot{x} que é introduzida para descrever a relação entre o comportamento ondulatório e a energia elástica armazenada na mola, e a amplitude de potencial periódico que varia espacialmente $U_0 \text{sen}(2\pi x/a)$, é dada pela Equação 4b [61, 98]:

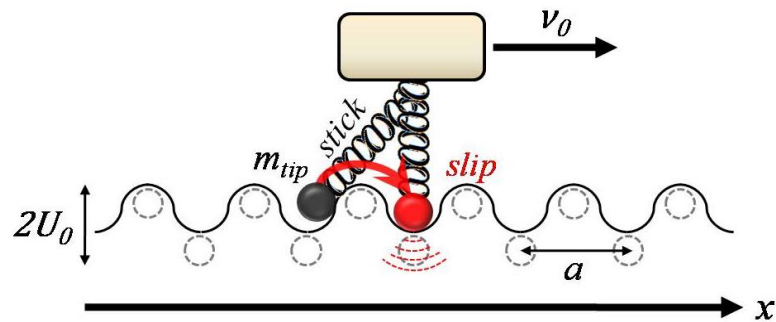


Figura 11. Modelo simplificado de Prandtl-Tomlinson (PT) similar a visão de Coulomb (Figura 4b). Interação de adátomo através de vibrações coletivas da rede ao deslizar sobre uma superfície periódica (senoidal) unidimensional. A energia vibracional é irreversivelmente dissipada via fônons. Adaptado de [99].

$$m\ddot{x} = k(v_0 t - x) - m\eta\dot{x} - \frac{\partial U(x,t)}{\partial x} \quad (4a)$$

$$m\ddot{x} = F_m - m\eta\dot{x} - U_0 \text{sen}(2\pi x/a) \quad (4b)$$

Esta configuração descrita no modelo PT deve necessariamente dar origem a um movimento descontínuo ou periódico tipo *stick-slip*^{IV} como demonstrado pela primeira vez em escala atômica por C. M. Mate [33], seja em uma ou duas dimensões, à medida que o suporte se move com uma velocidade constante, tem-se uma oscilação na posição dos pares de átomos ou moléculas [100]. No regime *stick-slip* ($\eta > 1$), as interações na interface ocorrem pela adesão devido a uma força de atrito estática e acúmulo de energia potencial na superfície por causa de uma tensão de cisalhamento aplicada, e então pelo movimento relativo deslizam subitamente à medida que a energia liberada é dissipada [101, 102].

Entretanto, o modelo PT falha em detectar os efeitos estruturais na superfície de um cristal, e conseqüentemente, as forças de adesão podem se anular, resultando em deslizamento contínuo e um estado quase sem atrito denominado de regime de superlubricidade ($\eta \leq 1$)

^{IV} Termo criado por Bowden e Leben (1939) para o movimento “zig-zag” do adátomo [254].

(ver detalhes no capítulo 2.3) [61, 100, 101, 103]. Em 1938, o modelo proposto por Yakov Frenkel e Tatiana Kontorova [104], em vez disso, descreve a estrutura de suporte como um conjunto infinito de átomos unidos elasticamente que interagem entre si através do potencial harmônico das molas lineares, e também considera a interação do potencial periódico e a energia cinética dos átomos, conforme ilustrado na Figura 12 [105]. O modelo de Frenkel-Kontorova (FK) descreve um mecanismo de deslizamento incomensurável envolvendo a propagação de excitações localizadas – torções não triviais – que carregam compressão local da rede, a transição de fase de Aubry que depende da razão a_b/a_c em função da razão k/U_0 , e o regime de superlubricidade [99, 100, 105].

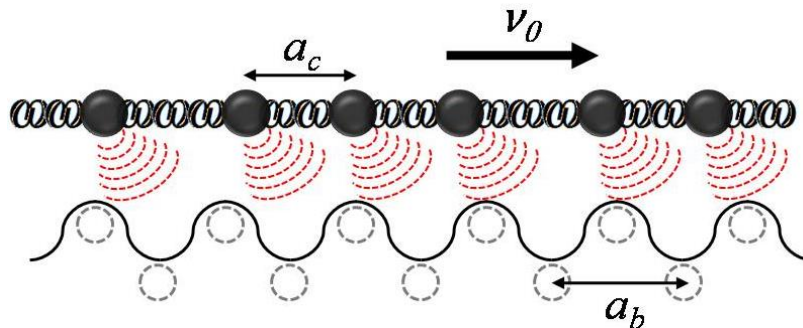


Figura 12. Modelo de Frenkel-Kontorova (FK). Adaptado de [99].

Como o modelo FK negligencia o acoplamento entre átomos de superfície, uma tentativa razoavelmente bem-sucedida de estender o modelo PT combinando-o com o modelo FK foi feita em 1996 por Weiss e Elmer [106], conhecida como modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT). Aqui, molas interatômicas k_e acoplam átomos vizinhos em uma rede de período d , enquanto molas externas k_c acoplam ao suporte, assim constituindo a camada de átomos da superfície de um corpo que interage harmonicamente tanto com os átomos vizinhos quanto com o corpo deslizante (modelo mecânico de mola-partícula) [105], conforme representado na Figura 13. O modelo FKT reproduz em escala atômica o modelo proposto por Burrige e Knopoff [107], em 1967, que é comumente usado em sismologia para descrever uma falha sísmica pelo movimento das placas tectônicas, e elucidar suas características estatísticas na ocorrência de terremotos [108-111]. Ao contrário dos modelos que propõem a ruptura de ligações moleculares para causar atrito [112, 113], o modelo FKT não assume nenhuma ligação química entre os átomos de superfície. Este modelo é governado pela comensurabilidade de acoplamento entre a rede de átomos e a superfície periódica 1D, e assim como os modelos PT e FK pode ser estendido para modelos bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D).

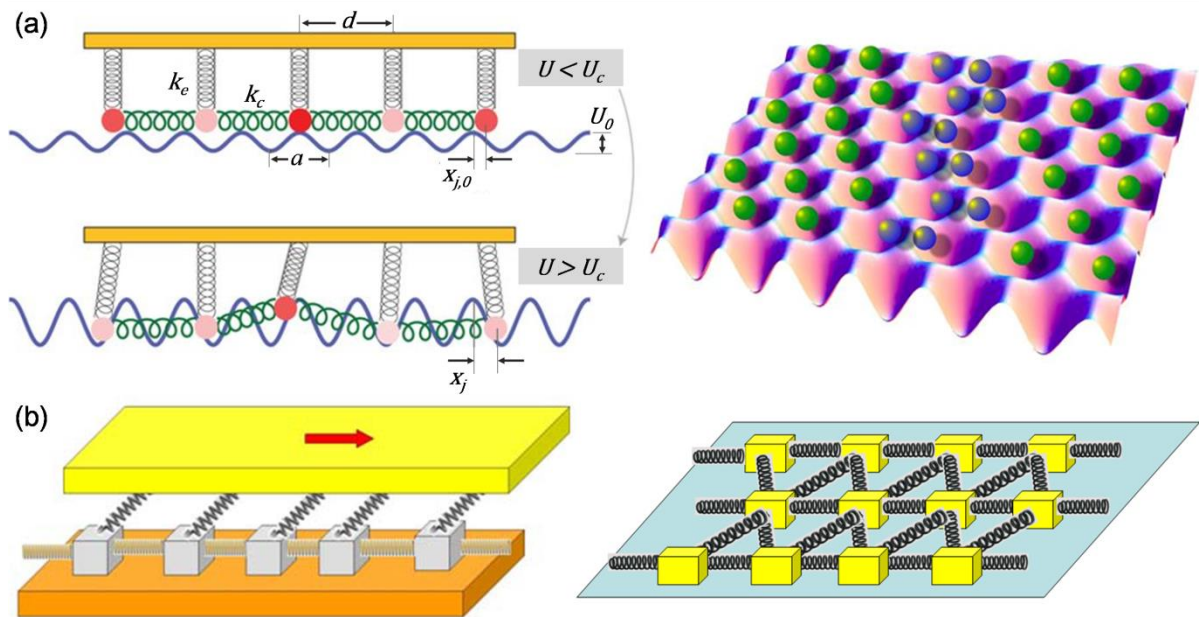


Figura 13. (a) Modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson (FKT) [114, 115] similar ao (b) modelo de bloco-mola deslizante de Burridge-Knopoff (BK) [116] usado em sismologia para detectar atividades geológicas como terremotos, maremotos e erupções vulcânicas.

Embora parciais e limitados em aplicabilidade, esses modelos tipo mola têm a vantagem de representar visualmente as interações atômico-moleculares que podem ser úteis para entender a origem e a magnitude das forças de atrito, e os mecanismos operacionais (subjacentes) de amortecimento em muitas situações físicas. Assim, mesmo que esses modelos não expliquem completamente os resultados atuais, eles se tornaram fundamentais para analisar a contribuição eletrônica e fonônica no comportamento do atrito em nanoescala. Em 1991, uma teoria simples que é consistente com os resultados experimentais sobre o atrito de natureza eletrônica foi feita por Bo N. Persson [42] quando estudou a variação da resistividade $\Delta\rho$ e o amortecimento vibracional entre um filme metálico (substrato) e uma camada de moléculas adsorvidas de outro material, e em paralelo, comparou a perda de energia de elétrons devido à polarizabilidade induzida por adsorção [117]. Basicamente, esse atrito em superfícies condutoras está relacionado com o modelo semi-infinito de *Jellium*^V, onde a interação dos elétrons entre duas superfícies via um campo eletrostático (Coulomb) de momento dipolo permanente no adsorvato, caracteriza uma contribuição eletrônica. No caso de superfícies dielétricas (isolantes), esse atrito surge da atração de cargas positivas e negativas que se separaram na interface, assim espera-se que os fônons sejam a via dissipativa

^V O termo introduzido por Conyers Herring refere-se ao domínio positivo "*jelly edge*". O modelo de *Jellium* consiste num fluido quântico de elétrons em interação de Coulomb num meio rígido neutralizante de carga positiva e densidade uniforme. Este é empregado para investigar as propriedades de energia superficial em metais, como a função de trabalho e a adsorção [119, 120].

de maior contribuição, considerando as frequências de vibrações dos átomos da superfície [118]. Ainda, a coexistência dos dois mecanismos também foi observada por Daly e Krim [119] para o sistema Xe sobre Ag (111), e assim, temos $\eta = \eta_{el} + \eta_{fônons}$. Então, supõe-se que a interação adsorvato-substrato consista na atração de longo alcance (van der Waals) mais uma repulsão de curto alcance (repulsão de Pauli), resultante da sobreposição das nuvens eletrônicas do adsorvato e do substrato [118].

Na teoria a força de atrito que atua sobre uma molécula adsorvida a partir do amortecimento vibracional é proporcional à velocidade de deslizamento relativa v , se a velocidade atingida pelo conjunto de adsorvatos for menor que a velocidade do som e a velocidade de Fermi^{VI} do substrato, e pode ser descrita pela Equação 5 [39]:

$$F_{a,vib}^{átomo} = -m_p \eta v \quad (5)$$

onde m_p é a massa efetiva dinâmica da ponta. O sinal negativo indica que a força de atrito se opõe à direção do movimento. Porém, quando a variação de η , causada por tensões não uniformes durante o contato, é negligenciada, a contribuição vibracional total é dada por $F_{a,vib} = -m_p \eta v \sigma A$, onde o número de adsorventes envolvidos é proporcional à densidade areal do adsorvato na superfície σ e à área de contato A .

O modelo de simples adsorvato de Persson (SAP) e de uma bicamada adsorvida [40, 72, 118, 120], como ilustrado na Figura 14, sugere que o amortecimento depende da natureza das excitações vibracionais. Os processos elementares envolvidos no amortecimento da vibração paralela (ou perpendicular) do adsorvato ocorrem por um processo direto quando a energia cinética de translação é diretamente transferida para o substrato via excitação de (1) pares de elétrons de baixa energia e/ou (2) fônons; e um processo indireto (3) quando o potencial periódico do substrato excita as vibrações das moléculas adsorvidas, que são amortecidas por meio dos processos (1) e (2). Essas ondas elásticas emitidas a partir de uma distribuição de tensão superficial uniforme (no espaço) e oscilante (no tempo) são transversais e longitudinais, respectivamente, quando atuam paralelamente e perpendicularmente à superfície. Em ambos os casos, as ondas propagam-se ortogonais à superfície no espaço. A constante de amortecimento paralela η_{\parallel} e perpendicular η_{\perp} para simples adsorvato é dada pelas Equações 6 e 7 [118]:

^{VI} A velocidade de Fermi v_F é associada à energia de Fermi $E_F = \hbar \omega_F$ através da relação $v_F = \sqrt{2E_F/m_F}$, onde \hbar é a constante de Planck, ω_F é a frequência de ressonância de Fermi e m_F é a massa da partícula fermiônica.

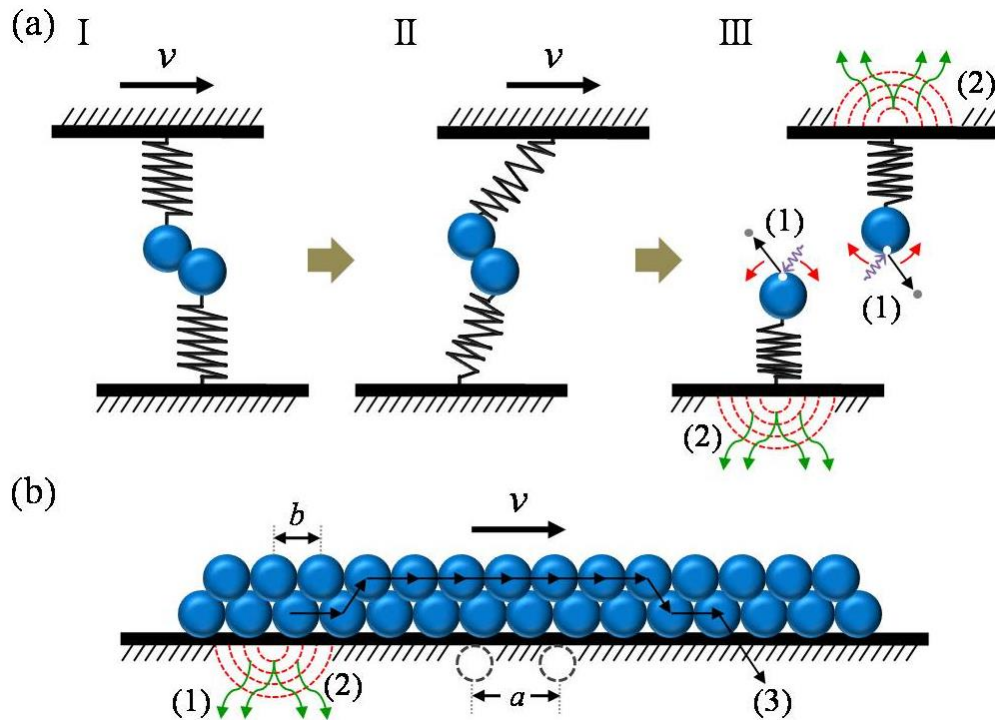


Figura 14. (a) Modelo de simples adsorvato de Persson (SAP) e (b) sistema de uma bicamada adsorvida deslizando sobre uma superfície. Ambos mostram os processos elementares envolvidos no amortecimento da vibração paralela (ou perpendicular) do adsorvato. Adaptado de [72].

Se $e = \hat{x}$,

$$\eta_{(\parallel)el} = \frac{e^2}{\hbar a_0} \frac{[k_F^3 \alpha(0)]^2}{(k_F z_0)^{10}} \frac{m}{m_p} \frac{\omega_F}{\omega_p} k_F a_0 I_{\parallel} \quad (6a)$$

$$\eta_{(\parallel)fonons} \approx \frac{3}{8\pi} \frac{m}{\rho} \frac{\omega_{\parallel}^4}{C_T^3} \quad (6b)$$

Se $e = \hat{z}$,

$$\eta_{(\perp)el} = \frac{e^2}{\hbar a_0} \frac{[k_F^3 \alpha(0)]^2}{(k_F z_0)^{10}} \frac{m}{m_p} \frac{\omega_F}{\omega_p} k_F a_0 I_{\perp} \quad (7a)$$

$$\eta_{(\perp)fonons} \approx \frac{3}{8\pi} \frac{m}{\rho} \frac{\omega_{\perp}^4}{C_T^3} \quad (7b)$$

onde ω_F é a frequência de ressonância de Fermi, ω_p é a frequência de ressonância de plasma, e é a carga elementar, m é o massa do adsorvato, a_0 é o raio de Bohr, \hbar é a constante de Planck normalizada, k_F é o vetor de onda de Fermi, $\alpha(0)$ é a polarizabilidade estática, z_0 é a

distância entre o núcleo do adsorvato e a borda de *jellium*, q é a carga elétrica, $\xi(q)$ é uma função usando a aproximação da densidade local dependente do tempo, I é uma função de $k_F z_0$, ρ é a densidade de massa, C_T é a velocidade do som para uma propagação de onda elástica transversal.

Avanços neste campo de pesquisa tiveram que esperar o emprego de uma instrumentação mais moderna de alta tecnologia com uma sensibilidade para distâncias e forças até a escala atômica. Tais técnicas abriram uma nova fronteira rumo ao entendimento do atrito em nível atômico, permitindo a relação entre modelos teóricos e dados experimentais devido à sua alta resolução, vertical e lateral. A Figura 15 compara as principais técnicas usadas para medir as forças de atrito através da tensão de cisalhamento.

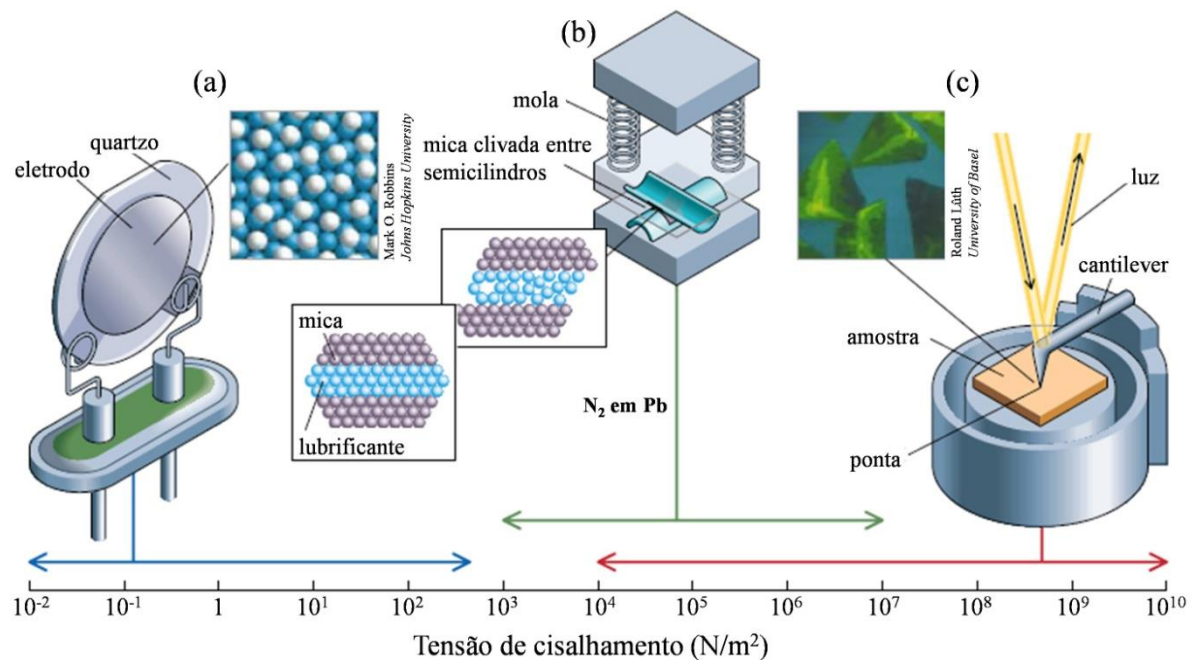


Figura 15. Principais técnicas usadas para o estudo em nanotribologia. (a) microbalança de cristal de quartzo (QCM), (b) aparato de força de superfície (SFA) e (c) microscópio de força de atrito ou lateral (FFM/LFM). Adaptado de [27].

Resumidamente, a microbalança de cristal de quartzo (QCM) mede o atrito pelo monitoramento da frequência de oscilação do eletrodo de quartzo (transdutor piezoelétrico) em função de uma mono ou bicamada (na ordem de ângstrons) de moléculas adsorvidas no eletrodo [27]. As mudanças vibracionais do quartzo indicam quanto à camada depositada desliza sobre a superfície subjacente. Simulações computacionais das camadas deslizantes, como a de uma camada líquida de criptônio (em branco) sobre ouro (em azul), são usadas

para confirmar as descobertas da microbalança, conforme representado pela imagem inserida na Figura 15a. Já o aparato de força de superfície (SFA) desenvolvido em 1969 por D. Tabor e R. H. S. Winterton [29] utiliza duas superfícies de mica clivadas, onde pode ser colocado um filme fino de lubrificante líquido ou sólido para ver a sua influência sobre o deslizamento (Figura 15b). O microscópio de força de atrito ou lateral (FFM/LFM) é um dos mais usados modos de operação do microscópio de força atômica (AFM) inventado em 1986 por G. K. Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber [32, 121]. Esta técnica funciona a partir de uma ponta fina (sonda) montada em um cantilever (suporte) que varre e detecta a periodicidade dos átomos da superfície de interesse, podendo ser deslocada nos três eixos (x, y, z) através de um scanner de alta resolução. À medida que a sonda desliza sobre a superfície, mede simultaneamente a deflexão horizontal e lateral via um laser direcionado à extremidade da sonda e refletido para um sistema de fotodetectores que enviam a informação para um computador, onde as imagens de topografia e atrito (ou lateral) são formadas. A imagem inserida na Figura 15c mostra que esta é uma importante ferramenta, usada para detectar cristais de fulereno - C60 (cristais verdes) em uma superfície composta de sal [27].

2.1.4. Mecânica de contato

A mecânica de contato descreve as deformações, deslocamentos e tensões que ocorrem quando duas superfícies entram em contato. O primeiro estudo analítico de contato baseado em um modelo elástico linear foi realizado em 1881 por Heinrich Hertz [123], que pressupôs que as superfícies são contínuas e não conformes, onde a região de contato elástica é muito menor que o tamanho e o raio de curvatura dos corpos [122, 124]. Uma definição de área de contato que demonstra a aplicabilidade da teoria de Hertz é visualizada na Figura 16. Como visto a seguir, as três grandezas físicas mais importantes para a mecânica de contato são a área real de contato, a separação interfacial nas regiões sem contato e a distribuição de tensão nas regiões de contato. A área real de contato e sua relação com o atrito levaram a um enfoque no comportamento das asperezas individuais sob contato elástico na ausência de forças adesivas (Figura 17a). No entanto, a situação muda se levarmos em conta o contato de múltiplas asperezas (superfície estocástica – asperezas aleatórias), como mostra a Figura 17b. Um modelo simplificado, do ponto de vista prático, foi proposto por J. A. Greenwood e J. B. P. Williamson [125], onde a rugosidade superficial é denotada como um conjunto de asperezas esféricas com um raio de curvatura idêntico β e uma distribuição aleatória da altura

de asperezas $\phi(z)$ em torno de um valor médio (plano de referência), conforme mostrado na Figura 17c.

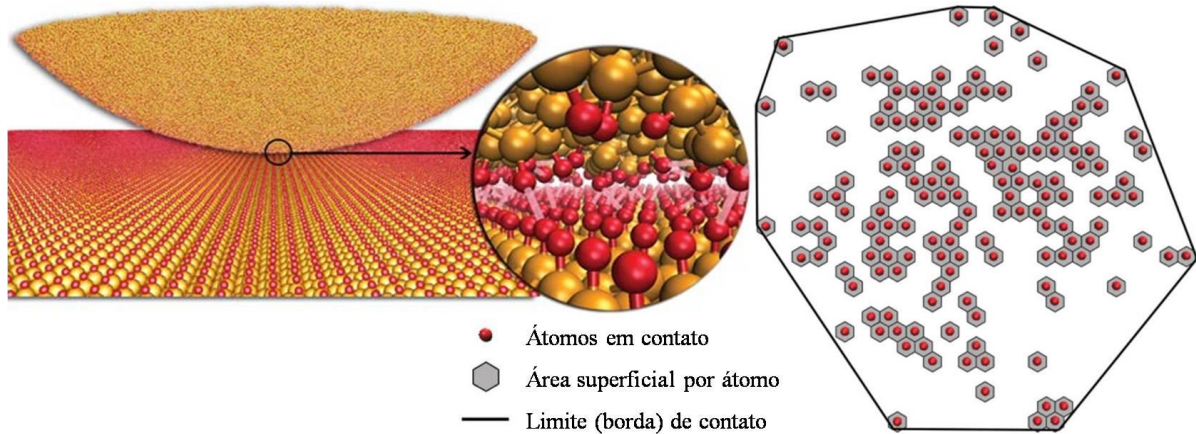


Figura 16. Geometria de contato entre uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante, onde os átomos dourados e vermelhos (à esquerda) correspondem a C e H, respectivamente. Definição da área de contato (à direita). Os círculos vermelhos indicam átomos em contato com hexágonos cinza mostrando a área média atribuída a cada um. A área real de contato é a soma das áreas dos hexágonos, enquanto a área de contato de uma aspereza é delimitada pela borda (linha sólida) da zona de contato. Adaptado de [126].

Em 1971, Johnson, Kendall e Roberts [127] modificaram a teoria de Hertz para contato de uma única aspereza, assumindo a força de adesão $F_{ad}^{JKR} = -(3/2)\gamma\pi R_r$ entre as regiões de contato através da energia livre de superfície ou tensão superficial total ou trabalho de adesão $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$, onde R é o raio da aspereza, γ_1 e γ_2 é a energia livre de cada superfície e γ_{12} da interface. As forças de adesão fora da região de contato são desprezadas e a distribuição das tensões elásticas na borda do contato é infinita, como na mecânica de fratura elástica linear. Essa descontinuidade leva a uma curvatura acentuada do material, minimizando a energia total do sistema – energia elástica e superficial e trabalho aplicado - onde se encontra uma maior área de contato em uma aspereza (Figura 18).

Uma abordagem diferente do modelo de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) de contato adesivo foi realizada por Derjaguin, Muller e Toporov (1975) [128], considerando tanto as forças superficiais de curto alcance dentro da região de contato como as forças atrativas de longo alcance que atuam ao redor da região de contato (Figura 18). Dada a mesma força adesiva, o modelo de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) apresenta um raio de contato menor do que no caso JKR. Esta área de contato tende a zero, produzindo uma força de retração finita “pull-off” de $F_{ad}^{DMT} = -2\gamma\pi R_r$, que compreende um fator de 4/3 maior que no modelo de JKR.

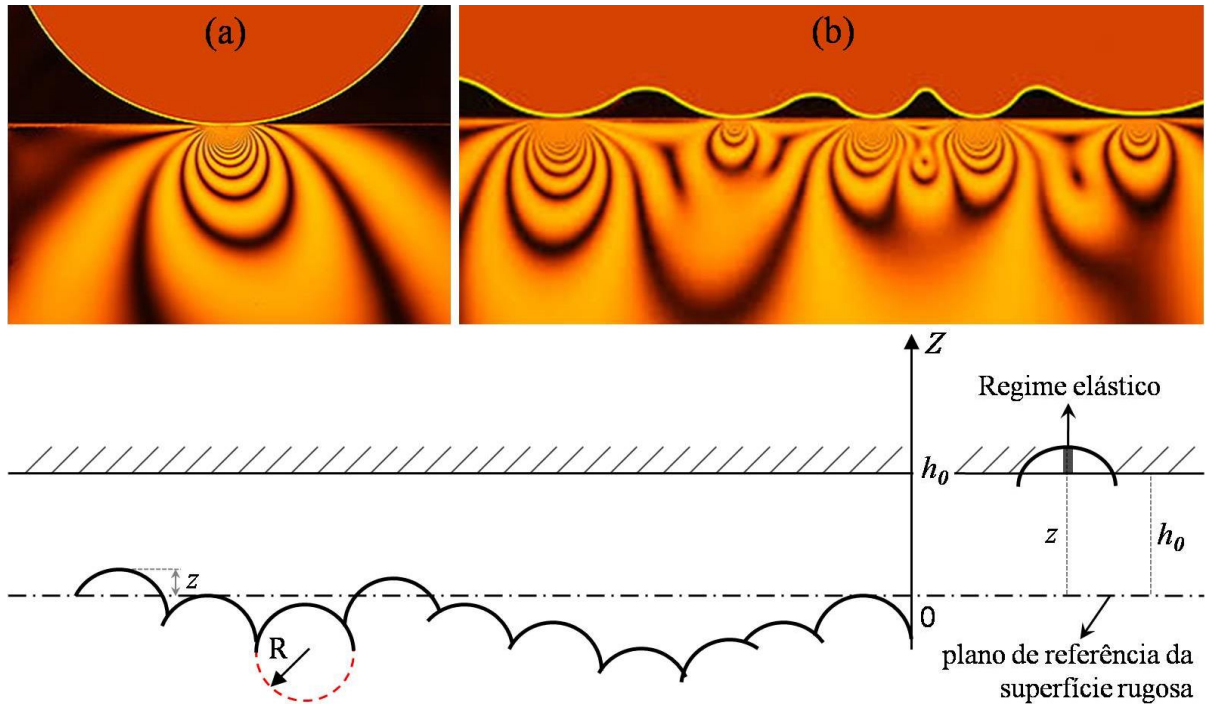


Figura 17. Distribuição da tensão superficial causada pelo contato elástico (a) de uma única aspereza e (b) de múltiplas asperezas [61]. (c) Modelo Greenwood-Williamson (GW). Adaptado de [125].

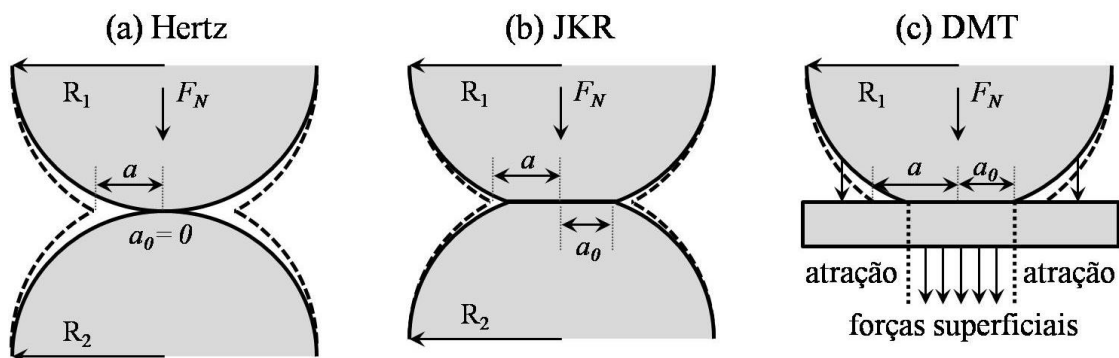


Figura 18. Modelo de (a) Hertz, (b) JKR e (c) DMT. As linhas sólidas indicam um contato sem carga e as linhas tracejadas indicam um contato com uma carga aplicada. Adaptado de [129].

A transição JKR-DMT usando um modelo de potencial de Dugdale foi proposta em 1992 por Maugis [129, 130], aplicando conceitos de mecânica de fratura e produzindo um estudo analítico do regime intermediário para evitar cálculos numéricos autoconsistentes. Um ajuste empírico para esse equilíbrio entre a tensão superficial e a energia liberada para a deformação elástica de um contato adesivo foi desenvolvido em 1999 por Carpick, Ogletree e Salmeron [132]. Em 2003, uma nova expressão analítica foi proposta por Schwarz [133] para descrever a natureza dessas deformações de uma esfera em uma superfície plana, considerando as forças de atração de curto e longo alcance, tanto dentro quanto fora da área real de contato. Isso permitiu uma aplicação mais viável do modelo de Maugis-Dugdale (MD)

para dados experimentais. Devido à similaridade das expressões JKR e DMT para a área de contato em função da força normal, elas são combinadas em uma única equação com um parâmetro de transição empírica adimensional, variando de 0 (DMT) a 1 (JKR), denotado na Tabela 2. A Figura 19 compara as forças de interação usadas nos modelos de contato de uma única aspereza em função da separação superficial.

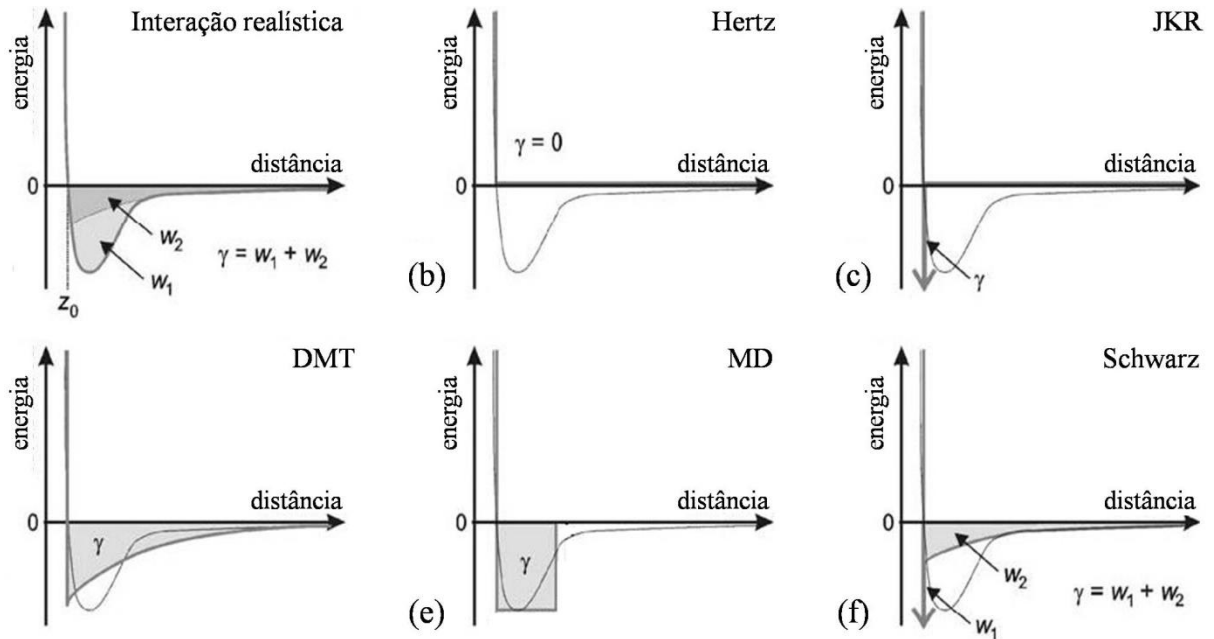


Figura 19. O potencial de interação usado para os modelos de contato de uma única aspereza, como função da distância de separação entre as superfícies. (a) Representa uma interação realística, onde o trabalho de adesão é dividido em duas partes atribuídas às forças de curto alcance W_1 e de longo alcance W_2 . Para comparação, a curva de força de (a) é reproduzida em cinza em (b-f), e incluem uma função de repulsão em z_0 [133].

Esses modelos de contato adesivo de uma única aspereza são tratados como teorias contínuas, e demonstram estritamente uma aplicação significativa via aproximações das interações de contato entre dois sólidos elásticos lineares. Contudo, nenhuma delas sequer considera explicitamente a rugosidade superficial, exceto de maneira empírica ou semiquantitativa como mencionado anteriormente no modelo Greenwood-Williamson (GW). Sabe-se que a rugosidade superficial pode alterar a força de adesão, tendo efeito sobre o atrito. Diante disso, diversas extensões foram realizadas para o modelo GW de contato de múltiplas asperezas, entre as quais se destaca o ajuste feito em 1975 por Bush, Gibson e Thomas [134], que considera uma distribuição aleatória de asperezas parabólicas com raio de curvatura variável, assumindo que cada aspereza se deforma de acordo com a mecânica de contato hertziana. O modelo Bush-Gibson-Thomas (BGT) essencialmente reproduz os resultados de

GW, revelando à proporcionalidade da área real de contato e da força normal. Em 2001, um modelo mais sofisticado da interação realística foi proposto por Persson [135-138], que permite uma análise da rugosidade superficial em qualquer nível de escala por meio de uma densidade espectral de potência apropriada, ou seja, superfícies fractais de auto-similaridade ou auto-afinidade (ver detalhes no capítulo 2.1.4.3), como representado pelo esquema da Figura 20. Este modelo é matematicamente complexo, mas um resultado fundamental é que para superfícies com rugosidade aleatória arbitrária a área real de contato é proporcional à força normal, enquanto o coeficiente de atrito é independente da carga aplicada sob condições específicas. Para superfícies aleatórias e fractais, a área de contato resultante é menor do que a calculada nos modelos GW e BGT de contato de múltiplas asperezas por um fator de $2/\pi$.

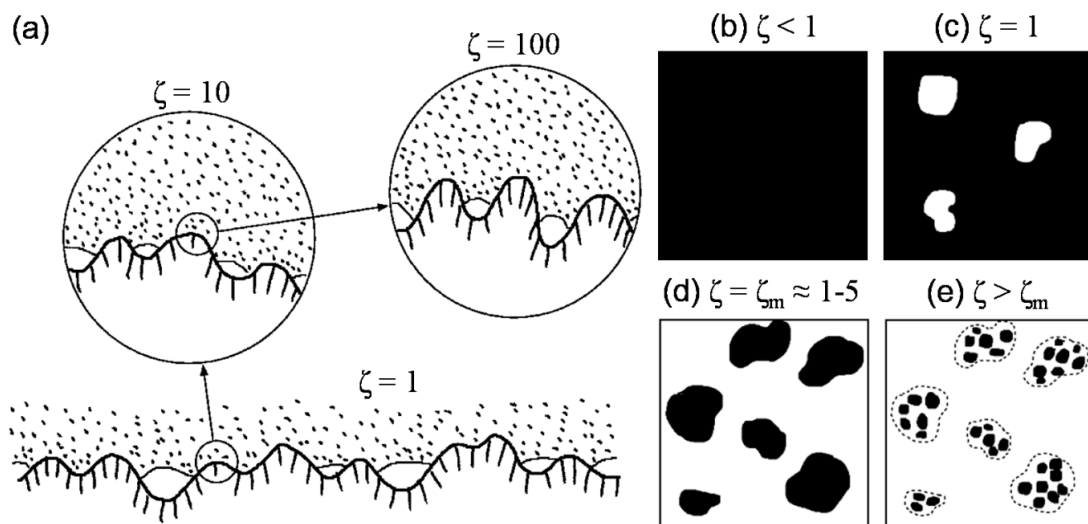


Figura 20. Representação esquemática da área de contato $A(\zeta)$ em diferentes níveis de escala (a-e). A área de contato em macroscale (d) se divide em áreas de contato menores (e) à medida que a ampliação (fator de escala) é aumentada. Adaptado de [137].

A Tabela 2 apresenta as equações da área de contato para todos os modelos, sendo dividida em termos de contato elástico de uma única aspereza e de múltiplas asperezas na ausência e na presença de uma força adesiva. Onde $A_{0(\alpha)}$ é a área de contato de carga zero para o regime correspondente, N é o número total de asperezas, z é altura das asperezas, h_0 é a distância que separa duas superfícies (plano de referência). Quando as interações de van der Waals são levadas em conta, o atrito varia em proporção com a área real de contato atômico, mas como uma função sublinear da carga, que pode ser ajustada aproximadamente pela equação de COS (modelo MD) [139]. Isso propõe que a transição para a sublinearidade, vista experimentalmente e encontrada em simulações de dinâmica molecular (*molecular dynamics*,

MDs), é desencadeada quando o alcance das interações atrativas se aproxima ou excede a escala de rugosidade superficial, podendo ser alcançada na prática pelo controle de adesão (e.g., efeitos de passivação, funcionalização ou solvente).

Tabela 2. Equações da área de contato elástico para os modelos de uma única aspereza e de múltiplas asperezas.

Teoria/Modelo	Contato de uma única aspereza	Ref.
Hertz*	$A_{Hertz} = \pi a^2 = \pi \left(\frac{R_r F_N}{E_r} \right)^{2/3}$	[123]
JKR**	$A_{JKR} = \pi \left[\frac{R_r}{E_r} \left(F_{ad} + 3\gamma\pi R_r + \sqrt{6\gamma\pi R_r F_{ad} + (3\gamma\pi R_r)^2} \right) \right]^{2/3}$	[127]
DMT**	$A_{DMT} = \pi \left[\frac{R_r (F_N + F_{ad})}{E_r} \right]^{2/3}$	[128]
MD**	$\frac{A}{A_0(\alpha)} = \left(\frac{\alpha' + \sqrt{1 - F_N/F_C(\alpha)}}{1 + \alpha'} \right)^{4/3}$	[139]
COS**		
Schwarz**	$A_{Schwarz} = \pi \left[\frac{R_r (F_N + F_{ad})}{E_r} \right]^{2/3}$	[133]
Contato de múltiplas asperezas		
GW*	$A_{GW} = \pi\beta N \int_{h_0}^{\infty} (z - h_0)\phi(z) \partial h$	[125]
BGT*	$\frac{A}{A_0} = \int_u^{+\infty} \partial h \iint_D A_H(h, r_1, r_2) P(h, r_1, r_2) \partial r_1 \partial r_2$	[134]
Persson*. **	$\frac{A(\zeta)}{A_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{G}} e^{-x^2/4} \partial x = \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}\sqrt{G}\right)$	[138]

Nota: contato elástico sem adesão* e com adesão**.

2.1.4.1. Rugosidade: parâmetros de amplitude e espaçamento

O estudo da engenharia de superfície caracteriza os materiais por sua rugosidade que é definida pela densidade de picos (máximos locais) e vales (mínimos locais) com uma dada distribuição de amplitudes e espaçamentos [140]. Essas irregularidades compõem sua topografia a partir de desvios repetitivos ou aleatórios da superfície nominal (textura

superficial) [141]. A Figura 21 mostra os detalhes de uma textura da superfície, assim como o perfil efetivo das ondulações e rugosidades da mesma.

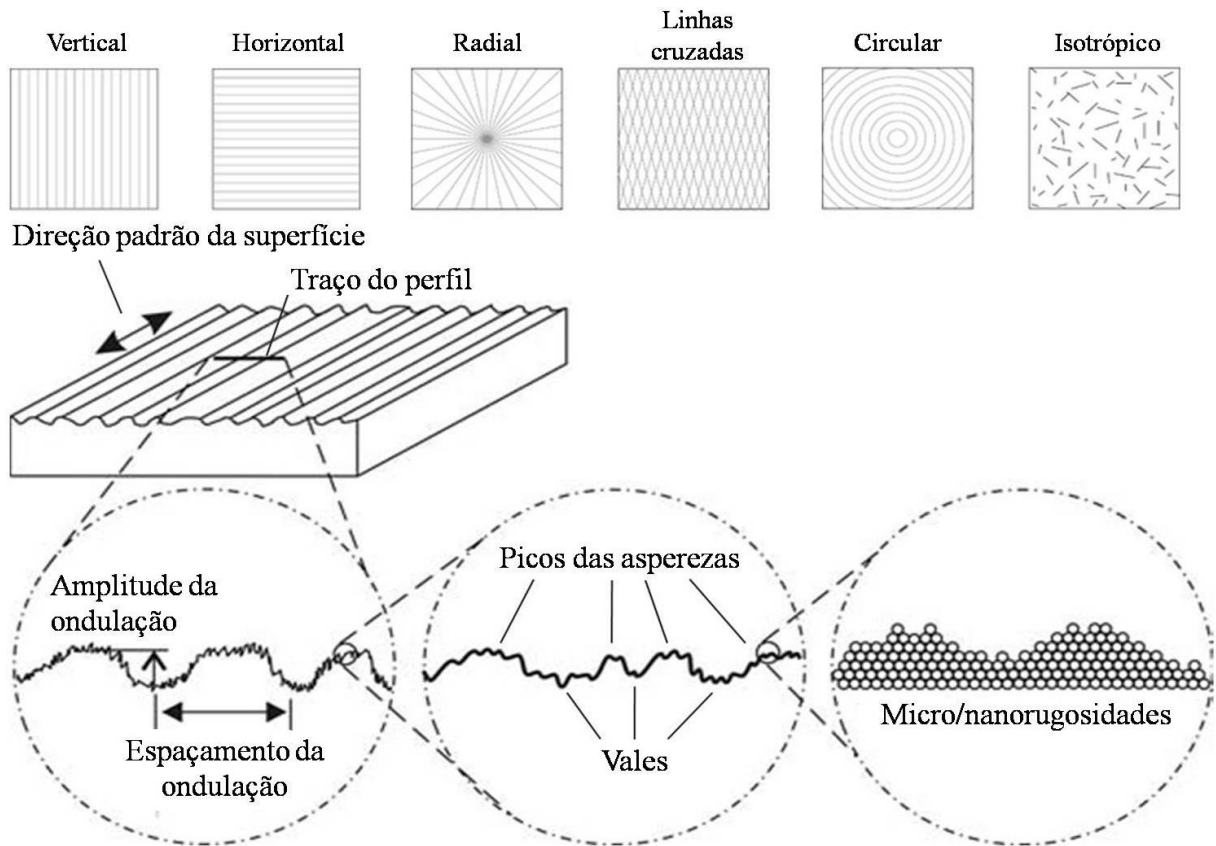


Figura 21. Esquema de uma textura superficial (irregularidades da topografia) ilustra a direção padrão da superfície predominante que é comumente determinada pelo método de produção usado. A vista ampliada mostra o perfil da superfície. Adaptado de [141].

A topografia de superfície é comumente mensurada por parâmetros estatísticos de rugosidade (de amplitude, de espaçamento e híbridos). Estes são usados para medir as características verticais e horizontais dos desvios na superfície, tais como descrito em “*International Organization for Standardization*” (ISO 4287) [142] e “*American Society of Mechanical Engineers*” (ASME B46.1) [140] pelas Equações 8 e 9:

$$Ra = AA \text{ ou } CLA = \frac{1}{L} \int_0^L |Z| \partial x \approx \frac{1}{n} \sum_i^n |Z_i| \quad (8)$$

$$Rq = \sigma \text{ ou } RMS = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2 \partial x} \approx \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n Z_i^2} \quad (9)$$

onde Ra é o desvio médio aritmético dos valores absolutos (rugosidade média aritmética) e Rq é o desvio padrão ou a raiz quadrada da média dos desvios dos valores elevados ao quadrado (rugosidade média quadrática) das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média; Rp é a altura máxima dos picos, Rv é a profundidade máxima dos vales, Rt é a altura máxima do perfil, dada por $Rt = Rp + Rv$, sendo $Rp = \max(Z(x))$ e $Rv = \min(Z(x))$ para $0 \leq x \leq L$; L é o comprimento do perfil e $Z(x)$ é a função da altura do perfil de superfície, como mostra a Figura 22. O parâmetro Rq comparado com Ra , evidencia o efeito dos valores do perfil avaliado (detecta picos ou vales) que se afastam da média, pois eleva ao quadrado o erro, acentuando-os ($Rq > Ra$) [140, 143].

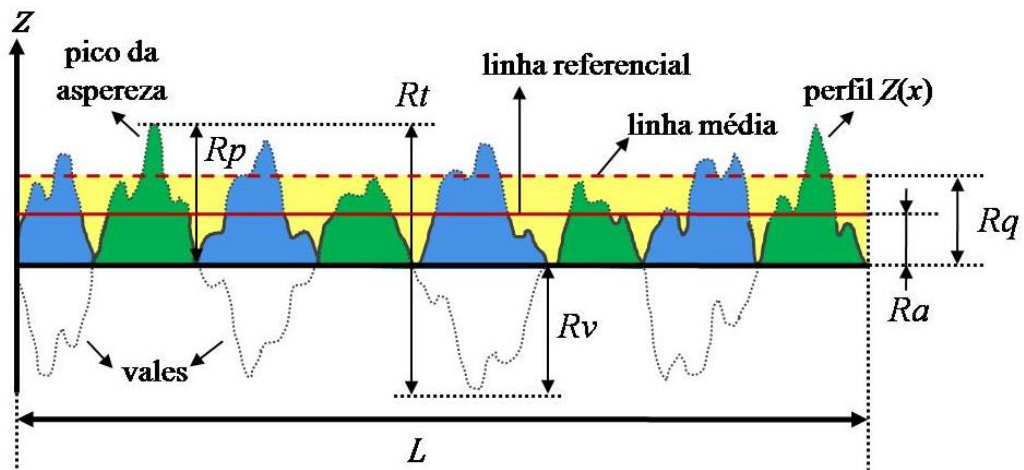


Figura 22. Representação esquemática de um perfil de rugosidade superficial.

Outros fatores de amplitude do perfil avaliado como a assimetria (*skewness*) Rsk e o achatamento (*kurtosis*) Rku na forma normalizada são dados por [140, 143]

$$Rsk = \frac{1}{R_q^3} \left[\frac{1}{L} \int_0^L Z^3(x) \partial x \right] \quad (10)$$

$$Rku = \frac{1}{R_q^4} \left[\frac{1}{L} \int_0^L Z^4(x) \partial x \right] \quad (11)$$

onde Rsk e Rku são quocientes entre o valor médio de $Z(x)$ e Rq elevados à terceira potência e à quarta potência, respectivamente, em um comprimento de amostragem adimensional. Rsk é um indicador do grau de inclinação e expressa a simetria de picos e vales isoladamente em relação à linha média. Se $Rsk = 0$ existe simetria (distribuição normal), $Rsk > 0$ uma

inclinação para baixo (positiva) e $Rsk < 0$ uma inclinação para cima (negativa) da curva de distribuição de amplitude em relação à linha média. Rku é um indicador da direção do achatamento (nitidez) de uma superfície da distribuição de altura, sendo $Rku > 3$ a distribuição de altura é nítida e $Rku < 3$ não é nítida.

O parâmetro de espaçamento Rsm , comumente usado é o valor médio da largura entre os elementos do perfil X_S no comprimento avaliado. A condição padrão discrimina a altura mínima de picos e vales que é 10% do valor de Rt e o espaçamento que deve ser 1% do perfil.

$$Rsm = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L X_{S_i} \quad (12)$$

onde X_{S_i} é a largura média do espaçamento individual.

2.1.4.2. Deformação

Na mecânica contínua, a deformação é qualquer mudança na configuração geométrica de um sólido ou estrutura que leve a uma variação da sua forma ou das suas dimensões originais. Esta é causada por uma ação externa como carga aplicada, força gravitacional ou eletromagnética, ou por variações na temperatura, teor de umidade ou reações químicas.

A deformação pode ser elástica (reversível) ou plástica (irreversível), dependendo da magnitude de cisalhamento τ e da dureza H do material [61]. Na deformação elástica (ou transitória), o corpo retorna ao seu estado original após o carregamento. Isso ocorre quando o corpo é submetido a uma tensão proporcional a sua deformação, não superando o seu limite de elasticidade, conforme a lei de Hooke^{VII} [144] para materiais elásticos lineares. Na deformação plástica (ou permanente), o corpo não retorna ao seu estado original, permanece deformado após as tensões terem sido removidas e a relação de proporcionalidade deixa de ser definida. Isso acontece quando o corpo é submetido a uma tensão superior ao seu limite de elasticidade (passagem do campo elástico à zona de fluência) e, se essa tensão continuar a aumentar, o comportamento plástico termina com a fratura ou ruptura do material. A partir de uma perspectiva atômico-molecular, a deformação elástica corresponde às alterações no espaçamento e na extensão das interações interatômicas e a deformação plástica corresponde à quebra de ligações, seguida pela formação de novas ligações com os átomos vizinhos [145].

^{VII} Elaborada pelo físico inglês Robert Hooke (1635-1703), ela é relacionada à elasticidade de sólidos contínuos. Usada para definir a deformação por tensão de um corpo, dada a expressão matemática $\sigma_A = E\varepsilon$, onde σ_A é a tensão aplicada, E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade efetivo e ε é a deformação específica.

2.1.4.3 Fractais

Na matemática moderna, a geometria fractal estuda as propriedades e comportamentos de padrões repetidos ou conjuntos fracionários e de escalas infinitas, e descreve formas complexas em uma dimensão característica que se encontra entre a geometria euclidiana^{VIII} (ou dimensão topológica) e a dimensão do espaço em que está imerso [146]. Essa última dimensão pode ser compreendida na xilogravura “*Day and Night*” (1938) do holandês Maurits C. Escher como mostra a Figura 23a que retrata a simetria da reflexão, da rotação e da translação entre o dia e a noite, no centro da imagem, de onde os pássaros brancos e negros surgem dos campos ao mesmo tempo, e de certo modo, no mesmo espaço. A percepção do infinito também foi bem explorada pelo artista em sua série “*Circle Limit*” baseada na geometria hiperbólica, como podemos notar no trecho da carta a continuação e na xilogravura “*Angels and Devils*” (1960) mostrada na Figura 23b.

“I’m engrossed again in the study of an illustration which I came across in a publication of the Canadian Prof. H. S. M. Coxeter [...] His hocus-pocus text is of no use to me at all, but the picture can probably help me to produce a division of the plane which promises to become an entirely new variation of my series of divisions of the plane. A regular, circular division of the plane, logically bordered on all sides by the infinitesimal, is something truly beautiful.” - Trecho da carta de M. C. Escher enviada ao seu filho George em 9 de novembro de 1958 [147].

Exemplos similares são encontrados na natureza e não podem ser explicados pela geometria euclidiana (largura, comprimento e altura), pois apresentam um maior grau de complexidade associado à forma, estrutura e textura, conforme ilustrado na Figura 24. Para entender a análise de formas complexas, devemos tentar imaginar a dimensão fracionada dessas imagens. Uma dimensão fractal^{IX} D_f é um índice estatístico de complexidade como uma relação entre a mudança de infinitos detalhes (ou irregularidades) e de escala. O termo

^{VIII} É a geometria (clássica) sobre planos ou objetos em três dimensões baseada nos postulados de Euclides de Alexandria (considerado o “pai da geometria”) por volta do ano 300 a.C., usada para resolver os problemas matemáticos encontrados na natureza que dominou de forma absoluta até o século XIX.

^{IX} O termo vem do latim *fractus* (do verbo *frangere*) que significa fracionado (ou dividido) e contextualiza uma nova geometria que difere da euclidiana.

dimensão fractal baseado na autossimilaridade ou autoafinidade (réplicas de conjuntos fractais *ad infinitum*^X) foi proposto por Benoit B. Mandelbrot [150] em 1967, e posteriormente reconhecido na teoria dos fractais que pode ser aplicada a vários fenômenos físicos e matemáticos como uma ferramenta universal no comportamento não contínuo [151, 152].

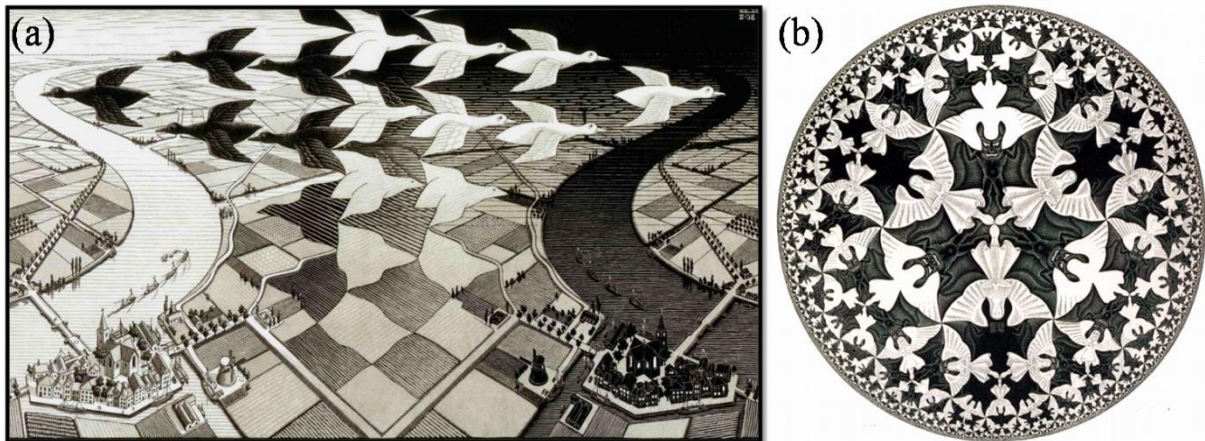


Figura 23. Percepção da simetria e do infinito na arte ilusionista de M. C. Escher (a) “*Day and Night*” e (b) “*Angels and Devils*” [147].

O número fracionário ou irracional que caracteriza a geometria de um fractal é usado na caracterização das propriedades morfológicas de superfícies e interfaces de materiais nanoestruturados. Nesse sentido quando uma determinada imagem digital é ampliada por uma constante de escala adimensional, a dimensão do comprimento da curva ou a área da superfície que caracteriza um perfil fractal muda proporcionalmente, o que leva sucessivamente a configurações idênticas à configuração inicial [153]. A dimensão fractal pode apresentar valores fracionários que depende da natureza do conjunto, como $1 < D_f < 2$ para uma curva, $2 < D_f < 3$ para superfície e $3 < D_f < 4$ para um volume [154]. Para medir a dimensão de um fractal, comumente se utiliza o método de Hausdorff-Hesicovitch ou de contagem de caixa (*Box-Counting Method*). Este último cálculo da dimensão expõe uma medida sistemática que pode ser aplicada a qualquer tipo de estrutura colocada facilmente sobre um plano com grade (mais detalhes podem ser vistos em [154] e no capítulo 3.3).

As estruturas fractais com rugosidade aleatória são resultado de uma equação simples, composta de somas e multiplicações, repetida em grande quantidade devido à relativa facilidade de implementação computacional. Um número qualquer, multiplicado, depois somado a ele mesmo $A \times A + A = B$, sendo B a variável seguinte. Esse processo é repetido

^X *Ad infinitum* é uma expressão em latim que significa literalmente "até o infinito", "sem limite ou sem fim", para indicar um processo ou operação que continua indefinidamente.

inúmeras vezes e a principal informação que se obtém das definições de dimensão usadas para caracterizar superfícies irregulares que apresentam autossimilaridade estatística (medida numérica preservada em diferentes escalas) sobre a maneira como as asperezas ocupam o espaço em que estão imersas, e cuja dimensão é definida em termos do número de coordenadas necessárias para localizar um ponto [150-153].

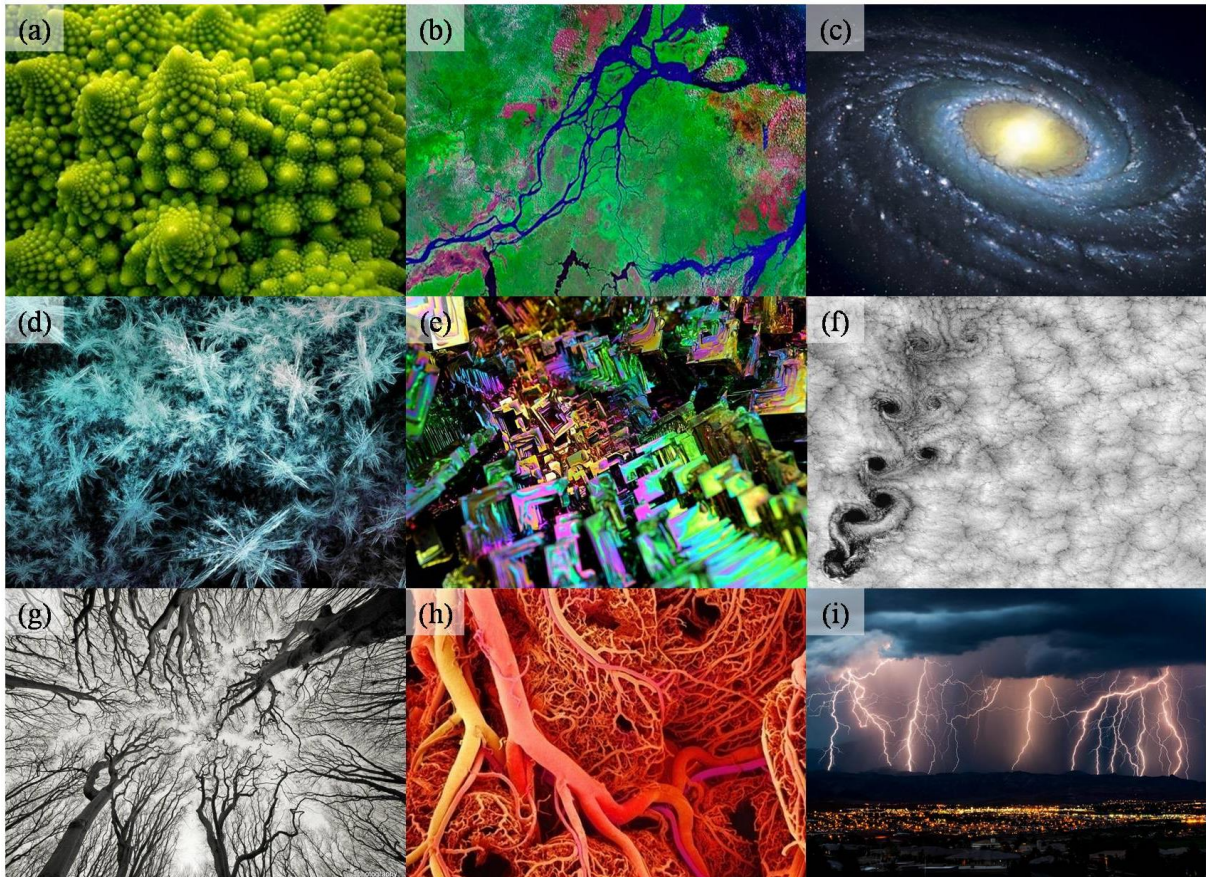


Figura 24. Exemplos de padrões fractais encontrados na natureza (a) brócolis romanesco, (b) redes hidrográficas, (c) galáxias, (d) cristais de gelo, (e) cristais de bismuto, (f) nuvens, (g) copas de árvores, (h) vasos sanguíneos e (i) relâmpagos (a parte visível emitida por um raio - descarga elétrica). Imagens adquiridas de [155].

A ocupação do espaço pode ser qualificada em termos da conectividade entre os pontos que formam a superfície ou quantificada conforme variam as medições sobre a superfície irregular com o tamanho da escala de medida [156]. De acordo com a teoria de contato elástico, uma superfície irregular contendo estrutura hierárquica [157], que é semelhante à geometria fractal, leva a uma dependência quase linear da área real de contato com um plano sobre a força normal [158]. Isso, juntamente com a proporcionalidade linear das forças dissipativas para a área real de contato devido à adesão, poderia explicar a linearidade da força de atrito para a carga normal [67, 158-160].

2.2. FORÇAS SUPERFICIAIS PROVENIENTES DE INTERAÇÕES MOLECULARES

A natureza das interações atômico-moleculares na matéria condensada é estabelecida por campos eletromagnéticos a partir da “*dança coordenada de cargas flutuantes*” [161], fenômenos que tangem a troca de energia entre um átomo ou grupo de átomos cuja energia de ligação é muito maior que a energia térmica. A energia de interação (ou energia superficial) é dividida em forças eletrostáticas, de indução, de dispersão, de ressonância e de sobreposição, e as teorias são desenvolvidas usando métodos de perturbação da mecânica quântica e da estrutura da eletrostática clássica e da mecânica estatística. A teoria da energia de interação de longo alcance (força atrativa ou repulsiva) inclui as interações eletrodinâmicas (forças de van der Waals), eletrostáticas (forças de Coulomb) e polares (caráter ácido-base de Brønsted-Lowry) [3]. Em especial, serão abordadas apenas as forças de van der Waals que surgem devido a uma redistribuição temporária dos elétrons descrita em termos dos momentos e polarizabilidades das moléculas. A teoria da energia de sobreposição de curto alcance (força repulsiva) surge do princípio de exclusão de Pauli, onde dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

Apesar desse princípio fundamental unificador e subjacente para entender as forças superficiais é preciso conhecer as interações físico-químicas que podem atuar entre os pares de átomos e os modos pelos quais se podem somar essas forças na obtenção da energia superficial ou a força resultante entre as superfícies. A importância das interações moleculares na síntese, projeto e manipulação de materiais em nanoescala foi reconhecida desde o início da nanociência para entender o comportamento de sistemas físico-químicos [3].

2.2.1. Interações de van der Waals (vdW)

O efeito de forças atrativas entre átomos e moléculas por cargas elétricas foi considerado pelo físico holandês Johannes Diderik van der Waals em 1873 na sua tese intitulada “*Over de continuïteit van den gas- en vloeïstofoestand*” [162] sobre a continuidade de estado para gases e líquidos; na tentativa de explicar porque os gases reais não obedeciam à lei dos gases ideais ($PV = RT$, onde P é a pressão, V o volume molar, R a constante de gás e T a temperatura). Ele chegou a sua famosa equação de estado $(P + a/V^2)(V - b) = RT$, em que acrescentou o termo a/V^2 à pressão externa e subtraiu o termo b do volume para explicar o tamanho finito das moléculas e as interações moleculares (ou forças intermoleculares), denominadas atualmente de forças de van der Waals (vdW) [163].

Nesse sentido, Gustav Mie em 1903 propôs uma função de energia (ou potencial) de interação $U(r)_{Mie} = -(A/r^n) + (B/r^m)$ que pela primeira vez incluiu um termo repulsivo e um termo atrativo de uma série similar de expressões semi-empíricas que representaram com sucesso uma ampla gama de fenômenos específicos. Entre tais modelos para calcular como varia o potencial das interações envolvendo um par de átomos ou moléculas em função da distância interatômica, destaca-se o proposto por John Lennard-Jones (1924), conhecido como o potencial de Lennard-Jones (ou potencial L-J) conforme mostrado nas curvas da Figura 25. O modelo de potencial L-J é empiricamente relacionando às propriedades termodinâmicas de gases nobres, $U(r)_{L-J} = 4\epsilon \left[\left(\sigma_{L-J}/r \right)^{12} - \left(\sigma_{L-J}/r \right)^6 \right]$, onde $\epsilon = U_{\min}$ é o potencial mínimo e σ_{L-J} é a distância finita na qual o potencial de interação é zero [163]. A partir da Figura 25, determina-se que o décimo segundo termo na potência (curva pontilhada em azul) é uma consequência simples da repulsão que existe quando orbitais de elétrons sem ligação se sobrepõem. Isso acontece apenas em intervalos muito curtos. O termo atrativo de sexta ordem (curva pontilhada em vermelho) associado às interações de vdW é uma consequência direta dos momentos de dipolo molecular.

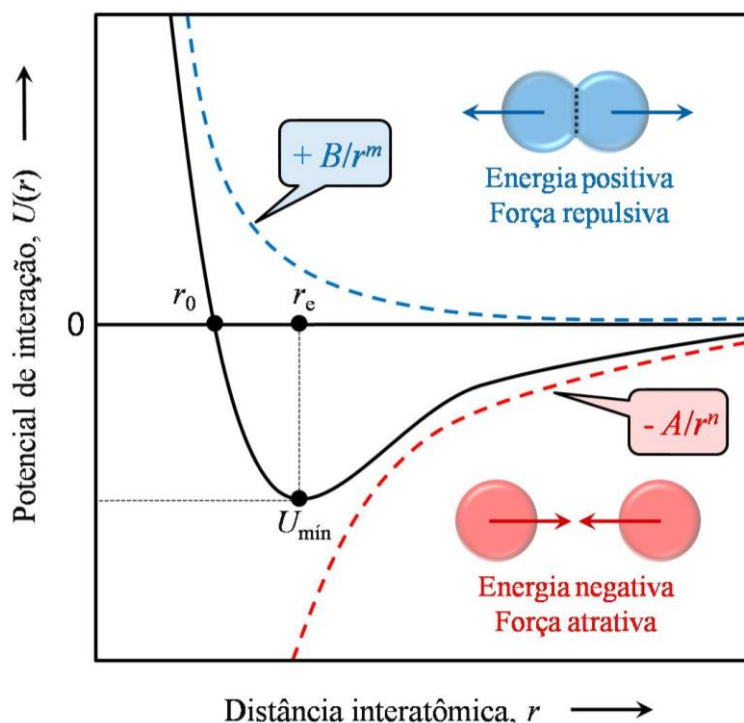


Figura 25. Curva da energia potencial de interação $U(r)$ característica do par de átomos envolvidos que está relacionada com a função da força por $F(r) = -\partial U/\partial r$. À distância r_e é a separação de equilíbrio, onde a força é zero e a energia é mínima. Para $m = 12$ e $n = 6$, as curvas podem ser ajustadas como a resultante para o potencial de L-J (linha contínua), onde os termos $+(B/r^m) = (1/r)^{12}$ e $-(A/r^m) = (1/r)^6$ descrevem a repulsão e a atração, respectivamente. Fonte: Elaborada pelo autor.

Diante disso, a existência dessas interações coordenadas coletivas de cargas elétricas e correntes e campos em movimento, foi calculada ao longo do tempo, em substâncias formadas por moléculas polares. Já a descoberta em moléculas apolares usando um sistema quântico foi realizada em 1930 por Fritz London [164] que revelou a existência dessas interações mesmo não havendo um momento de dipolo permanente, apontando uma conexão entre sua natureza e os processos de dispersão óptica.

As forças atrativas de vdW incluem características gerais da estrutura eletrônica dos átomos (arranjo das nuvens de elétrons ao redor do núcleo central) com diferentes coeficientes de interação C da distância de separação interatômica r – originadas como uma função C/r^6 . Existem três tipos de interações que ocorrem, ilustradas na Figura 26 [45, 141, 161].

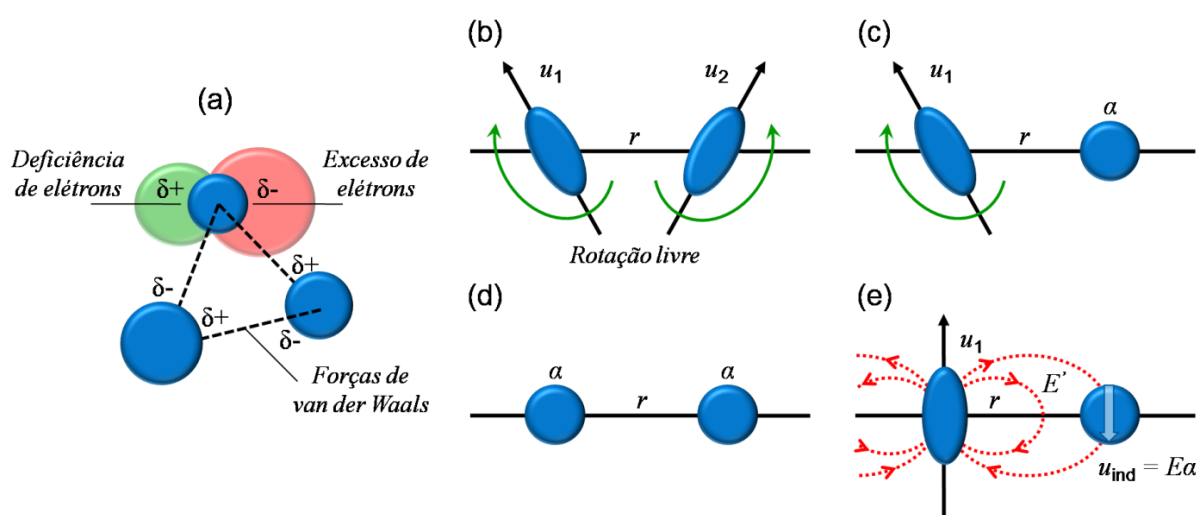


Figura 26. (a) Natureza da atração intermolecular entre as nuvens eletrônicas^{XI} e os núcleos atômicos. Esquema dos três tipos de interações de vdW entre moléculas: (b) interação de Keesom (força de orientação), (c) interação de Debye (força de indução) e (d) interação de London (força de dispersão). (e) Ilustra como o campo elétrico de uma molécula polar induz um dipolo em uma molécula apolar. Adaptado de [141].

1. Interação de Keesom (força de orientação) – A interação elétrica entre dipolo-dipolo permanente perturba a aleatoriedade da orientação (Figura 26b). Como o alinhamento antiparalelo dos dipolos é mais energeticamente favorável, uma força atrativa é gerada quando eles adotam o arranjo antiparalelo e uma força repulsiva quando adotam um arranjo paralelo (rotação livre dos dipolos). Temperaturas mais altas desalinham a estrutura eletrônica, reduzindo a interação dessas forças [141, 163, 165].

2. Interação de Debye (força de indução) – A interação elétrica entre uma molécula polar de dipolo permanente de rotação livre induz um dipolo em uma molécula apolar, a

^{XI} Distribuição dos elétrons das ligações pela molécula. Sendo que δ representa a carga parcial.

direção do dipolo induzido é tal que cria uma atração. Como mostra a Figura 26e, o campo elétrico E do momento de dipolo permanente induz um momento dipolar m_{ind} na molécula apolar $m_{ind} = \alpha E$, onde α é a polarizabilidade característica de cada átomo ou molécula. Os dois dipolos interagem eletrostaticamente para gerar a força de indução [141, 163, 165].

3. Interação de London (força de dispersão) – A interação elétrica dipolo-dipolo induzida de origem quântica entre duas moléculas apolares (elétrons de cada molécula criam dipolos transitórios). Uma explicação simples é que um átomo apolar, como o hélio, tem um momento dipolar instantâneo, que ingenuamente pode ser associado às “posições instantâneas” dos elétrons ao redor de seu núcleo – constante vibração do átomo. O campo elétrico desse dipolo instantâneo polariza qualquer átomo próximo, induzindo nele um momento dipolar. O movimento de elétrons dentro da nuvem eletrônica causa desequilíbrios de elétrons temporários (autopolarização ou dipolos induzidos) que correspondem a uma troca de fótons “virtuais”^{XII}, gerando uma força de dispersão instantânea. A magnitude dessas autopolarizações (ou dipolos induzidos) aumenta ou diminui dependendo do número de elétrons [45, 141, 163, 165]. Embora esta última seja a mais fraca das três interações de vdW, ela é comumente considerada a mais relevante por estar sempre presente entre os materiais. Além disso, não diminui com a temperatura, ao contrário da interação de Keesom e é a que mais contribui para as forças de vdW, exceto as moléculas polares como a água e a sacarose.

A energia livre de interação entre um dipolo apontando em uma distância relativa $1/r^3$ e outro dipolo orientado ou induzido pelo campo elétrico do primeiro $1/r^3$ é igual a $1/r^6$, considerando que o grau de sua orientação ou indução favorável à atração é proporcional à força do campo elétrico. Essas interações de longo alcance de 0,2 nm a 10 nm (Keesom + Debye + London) governam as propriedades macroscópicas da matéria, tais como dilatação térmica, resistência mecânica e estabilidade química. Por exemplo, temos que para duas moléculas polares dissimilares interagindo no vácuo, o potencial de van der Waals $U(r)_{vdW}$ pode ser expresso como a soma dessas três interações [141]:

$$U(r)_{vdW} = -\frac{C_{vdW}}{r^6} = -\frac{C_{Keesom} + C_{Debye} + C_{London}}{r^6} \quad (13a)$$

$$U(r)_{vdW} = -\left[\frac{u_1^2 u_2^2}{akT} + (u_1^2 \alpha_2 + u_2^2 \alpha_1) + \frac{3\alpha_1 \alpha_2 h v_1 v_2}{2(v_1 + v_2)} \right] / (4\pi\epsilon_0)^2 r^6 \quad (13b)$$

^{XII} Correspondem às trocas entre partículas como os elétrons e os prótons, descritas pela eletrodinâmica quântica. Essa interação é responsável por muitas propriedades da matéria.

onde u_1 e u_2 são os momentos de dipolo permanente das duas moléculas, α_1 e α_2 são suas polarizabilidades, e $h\nu_1$ e $h\nu_2$ são seus primeiros potenciais de ionização. A Equação 13a indica que a força de van der Waals $F(r)_{vdW}$ é sempre atrativa em um vácuo (ou seja, $F(r)_{vdW} = -\partial U_{vdW}/\partial r < 0$). Apesar de moléculas apolares não possuírem um momento dipolar permanente, uma flutuação local transiente da densidade eletrônica (10^{-6} s) pode ser observada entre átomos não polares adjacentes. Essa redistribuição de densidade eletrônica resulta em uma força interatômica de atração de baixa magnitude (0,3 - 1 kcal/mol) [163].

As interações de vdW desaparecem como a sexta potência inversa da distância, colocar uma camada lisa e amorfa em um material cristalino pode reduzir potencialmente essa força de adesão (atrito). Sabe-se que esses dipolos elétricos ocorrem quando os centros de cargas positivas não coincidem com o centro das cargas negativas em uma molécula. Como as interações de vdW em uma única aspereza dependem da composição de um material em profundidades de até 100 nm, projetando cuidadosamente a estrutura da camada superficial de um material pode-se reduzir o atrito [166]. Isso condiz em outra abordagem para o controle de atrito, além do uso estabelecido de lubrificantes. Então, entender e controlar o impacto dessas interações é um dos fatores limitantes para as transições de atrito para superlubricidade em sistemas nanoscópicos.

2.2.2. Polarizabilidade

A polarizabilidade α é uma propriedade da matéria que depende de sua estrutura molecular e da natureza de suas ligações e, é uma função das posições instantâneas dos átomos constituintes da molécula. Ela é usada para descrever a estrutura eletrônica de um átomo ou molécula e, conseqüentemente, de qualquer corpo material. Em meios isotrópicos, define-se como a relação entre o momento dipolar induzido de um átomo e o campo elétrico que produz este momento dipolar [163, 166-168]. A interação do campo elétrico introduz a polarizabilidade molecular que, em princípio, é composta de uma componente paralela e duas perpendiculares associadas às contribuições orientacional, eletrônica e vibracional [169-171].

A polarizabilidade orientacional (ou dipolar) ocorre regularmente nos materiais constituídos de moléculas polares e depende da temperatura. Quando submetidas a um campo elétrico externo, as moléculas tendem a se alinhar ao campo, resultando à polarização se as moléculas possuem liberdade para o movimento rotacional, o que ocorre em líquidos e gases, mas com várias restrições em sólidos [163]. A polarizabilidade eletrônica acontece em todas as moléculas devido ao deslocamento (ou distorção) da nuvem eletrônica em relação aos

núcleos atômicos (i.e., a capacidade de separar cargas elétricas para formar dipolos induzidos) como resposta a um campo elétrico local e/ou externo. Como as transições eletrônicas ocorrem com alta velocidade, a polarização não se altera com a frequência de variação do campo elétrico até a região espectral da radiação ultravioleta. Este é o principal processo que determina o índice de refração e as propriedades ópticas de um material. A polarizabilidade vibracional (ou atômica) é devido à deformação das moléculas constituintes do material pelo campo estático e/ou dinâmico e existe para todas as moléculas que possuem transições infravermelhas ativas [163, 166]. Em comparação com a polarizabilidade eletrônica, a polarizabilidade vibracional tem uma contribuição mais significativa, e.g., CHF_3 é 25% do primeiro [169].

A polarizabilidade afeta as forças de dispersão devido à interação induzida por dipolos cumulativos que dependem da forma molecular e da transição de momento dipolar quando há desvios instantâneos nas nuvens eletrônicas. As transições da nuvem eletrônica e dos orbitais moleculares dependem da magnitude do campo elétrico, além de outros processos relacionados à existência de portadores de carga elétrica no meio interfacial que podem produzir intensa polarização e dispersão dielétrica em baixas frequências. Especificamente, os materiais heterogêneos e amorfos exibem polarização por carga espacial, onde existem muitas interfaces para acumulação de cargas livres ou vacâncias que atuam como estados localizados. Dessa forma, as espécies envolvidas mais polarizáveis formam dipolos, aumentando as interações em uma rede molecular, o que implica em mudanças no transporte eletrônico e, provavelmente, nas forças dissipativas por atrito [163, 167].

A polarizabilidade induzida pode ser estimada, considerando um elétron conectado ao núcleo do átomo por uma força de oscilador e outra elétrica, dada por $F_k = kx = m_e \omega_0^2 x$ e $F_E = qE$ ($q > 0$), onde k , m_e e ω_0 são a constante elástica, massa do elétron e frequência de oscilação, respectivamente. Em equilíbrio, temos $F_k + F_E = 0$. Decompondo essas forças encontra-se $x = -(q/m_e \omega_0^2)E$ e, levando em consideração, o momento de dipolo do átomo $m'_{ind} = -qx$. Substituindo x , é possível determinar que $m'_{ind} = \epsilon_0 \alpha E = (q^2/m\omega_0^2)E$. A partir dessa dedução, a polarizabilidade é obtida pela Equação 14 [170]:

$$\alpha \approx \frac{q^2}{m_e \epsilon_0 \omega_0^2} \quad (14)$$

Para a transição dos níveis de energia de $k \rightarrow l$, a força do oscilador é expressa por $F_{kl} = (4\pi m_e / 3e^2 \hbar) \nu_{kl} |m_{ind}|^2$, e a polarizabilidade obtida pela Equação 15:

$$\alpha_D = \frac{\hbar^2 e^2}{m_e} \sum_{l \neq k} \frac{F_{kl}}{\Delta E_{kl}^2} \quad (15)$$

Mesmo se não for possível obter o valor absoluto da F_{kl} , a expressão acima para a polarizabilidade do dipolo é útil para estabelecer os limites da polarizabilidade baseado na regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) para as transições eletrônicas em sólidos [172] como descreve a Equação 16a. Essas forças do oscilador podem ser determinadas pelas intensidades da banda e suas energias a partir de suas localizações em uma escala de frequência. A principal característica da Equação 16b é a relação entre as propriedades dinâmicas e estáticas de qualquer sistema de mecânica quântica, i.e., se as frequências e a força de suas principais transições são conhecidas, a resposta a um campo estático pode ser derivada.

$$\sum_{l \neq k} F_{kl} = N_e \quad (16a)$$

$$\alpha_D \approx \frac{\hbar^2 N_e e^2}{m_e \tilde{\omega}^2} \quad (16b)$$

onde N_e e $\tilde{\omega}$ são o número total de elétrons e a frequência de oscilação relacionada à transição dos dipolos, respectivamente.

Os níveis de energia são dados por, $E_n = \hbar^2 / (2m_e a_0^2 n^2)$, sendo assim, é possível relacionar a diferença entre a energia do estado excitado e fundamental (que corresponde ao potencial de ionização para a transição de $0 \rightarrow k$), $E_k - E_0 = (\hbar^2 / 2m_e a_0^2)(1/n^2 - 1)$, e calcular a polarizabilidade atômica a partir da Equação 17 [171]:

$$\alpha_a = \frac{2m_e q^2 a_0^2}{\hbar^2} \sum_n \left(\frac{\langle n_k, l_k, m_k | Z | n_0, l_0, m_0 \rangle^2}{1 - 1/n} \right) \quad (17b)$$

2.2.3. Exemplo da força adesiva de van der Waals na natureza

As cerdas de fixação nos pés de vários animais, incluindo muitos insetos (e.g., besouros e moscas), aranhas e lagartos (e.g., lagartixas), são capazes de se aderir a uma variedade de superfícies e são usadas para locomoção, mesmo em paredes verticais ou em

tetos. Esta capacidade de fixação dinâmica é referida na área de biomimética como adesão reversível ou adesão inteligente [168]. Os besouros e as moscas aumentam a aderência ao segregar líquidos das glândulas em seus pés na interface de contato através de forças capilares. Como essas glândulas estão ausentes nas aranhas e lagartixas que também têm essa habilidade notável de escalar com relativa facilidade, outro mecanismo deve ser acionado [173-175]. Segundo Kellar Autumn et al. [47], as aranhas e lagartixas exploram as interações fracas, mas onipresentes das forças de vdW, para aderir na interface de contato. A pele nos pés da lagartixa compreende uma estrutura hierárquica complexa de lamelas, cerdas, ramos e espátulas, esse sistema de fixação é similar em outras criaturas, como ilustrado na Figura 27. Uma lamela consiste em um arranjo de cerdas de β -queratina semelhantes a pelos, sendo que uma cerda individual tem cerca de 100 μm de comprimento e 5 μm de diâmetro. Cada cerda se ramifica em centenas de elementos terminais (espátulas) que estão em contato com a superfície para envolver as forças de vdW.

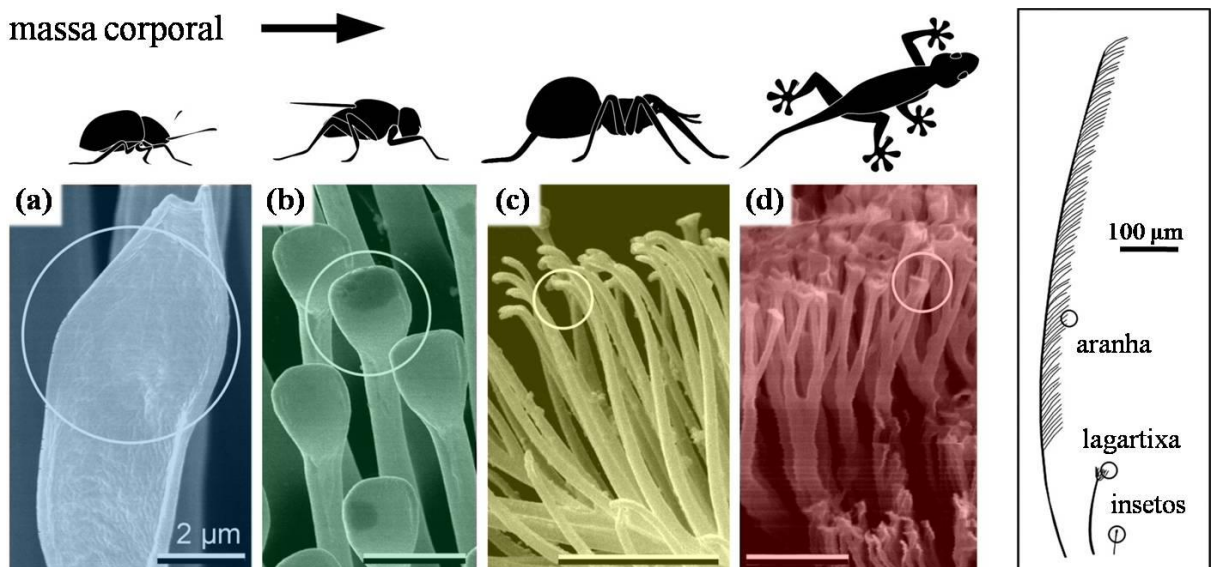


Figura 27. Elementos terminais (círculos) das microcerdas de fixação em (a) besouro, (b) mosca, (c) aranha e (d) lagartixa, mostrados para diferentes escalas de 2 μm . Note a dependência da densidade do elemento terminal na massa corporal, onde os animais mais pesados exibem estruturas de adesão mais finas. Adaptado de [174].

Esses elementos terminais, onde ocorre à adesão, têm uma forma achatada de 200 a 500 nm de diâmetro e precisam ser orientadas adequadamente para atingir a máxima aderência. À medida que o tamanho (massa corporal) da criatura aumenta, o raio dos elementos terminais de fixação diminui [174, 175]. Isto permite que um maior número de cerdas seja empacotado em uma área específica, aumentando assim a dimensão linear do contato e a força de adesão (Figura 27). Os besouros e as moscas têm as maiores cerdas de

fixação e a menor densidade de elementos terminais. As aranhas têm cerdas de fixação altamente refinadas que cobrem todas as pernas. As lagartixas têm a massa corporal mais alta e a maior densidade de elementos terminais [174]. Assim, em princípio, a força adesiva em qualquer objeto submicrométrico está na faixa de 10 a 1000 nN, dependendo da geometria e dos materiais envolvidos.

2.3. SUPERLUBRICIDADE

A superlubricidade refere-se a um regime de deslizamento sem resistência ao movimento (ou estado de quase zero atrito). A primeira previsão teórica desse estado de atrito estático na anisotropia entre interfaces cristalinas foi realizada em 1983 por Michel Peyrard e Serge Aubry [176] para contatos incomensuráveis, conforme mostra a linha do tempo relacionada à pesquisa de superlubricidade estrutural na Figura 28 [177]. O termo superlubricidade foi cunhado no início da década de 1990 por Motohisa Hirano e Kazumasa Shinjo [178], referindo-se à supressão do movimento deslizante pela eliminação de um canal particular de dissipação de energia relacionado a instabilidades elásticas [179, 180]. Mais especificamente, a superlubricidade foi explicada por um estudo computacional usando o modelo clássico de Prandtl-Tomlinson (PT) [96-98] e suas extensões, incluindo ativação térmica, variações temporais e espaciais da corrugação superficial e efeitos de múltiplos contatos [102, 181, 182]. As observações sugerem que a força dissipativa (atrito) depende linearmente do número de átomos que interagem quimicamente ao longo do contato [126]. Assim, a dissipação de energia cinética é evanescente quando a relação dos parâmetros de rede no par tribológico se torna um número irracional (uma transição induzida pela incomensurabilidade) pelo movimento adiabático e/ou movimento dinâmico (recorrência de energia) dos átomos [178, 183-185].

Teoricamente, no estado de superlubricidade leva-se em conta apenas a dissipação de energia devido à excitação dos fônons, o que contradiz o mecanismo de Tomlinson. Outros processos dissipativos, como o atrito eletrônico (ou “atrito quântico”) [186], independem do grau de comensurabilidade. Portanto, mesmo no caso de superlubricidade fonônica completa, a força dissipativa total não será idêntica a zero. Ao contrário da supercondutividade e da superfluidez, que são altamente dependentes da temperatura e correspondem às transições de fase em massa, a superlubricidade é totalmente controlada pelas propriedades da superfície, caracterizadas por interações atômico-moleculares do tipo forças de vdW. A temperatura não é um fator crítico, mas acredita-se que temperaturas mais baixas sejam preferíveis devido à

vibração térmica reduzida dos átomos da superfície. Nessas condições apropriadas, a superlubricidade pode causar uma redução das forças dissipativas em duas ordens de magnitude ou mais [181, 187].

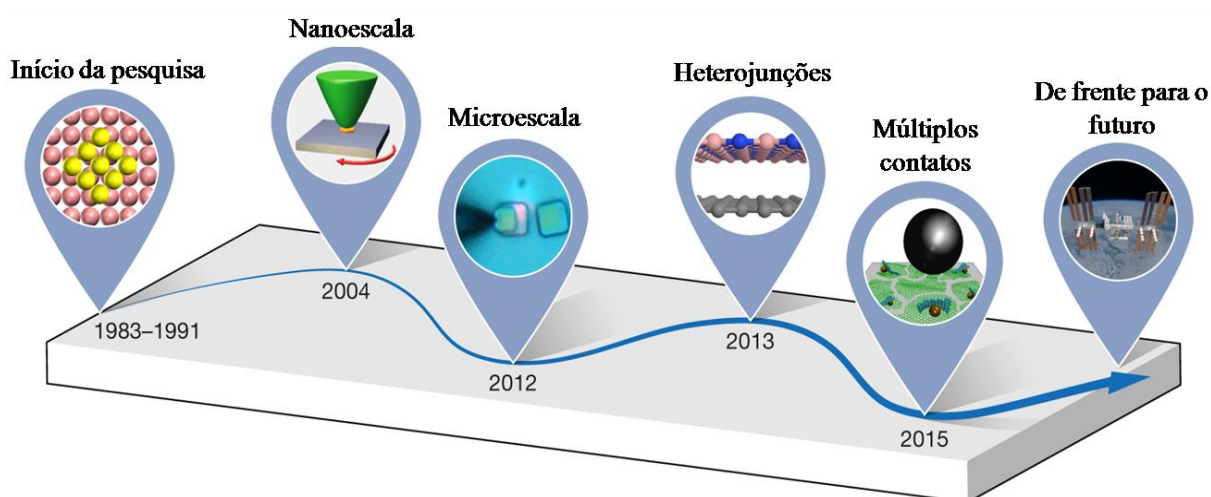


Figura 28. Linha do tempo dos progressos na pesquisa de superlubricidade estrutural. Adaptado de [177].

No início do século XXI (ver Figura 28), foi realizada a primeira demonstração experimental dos mecanismos de superlubricidade estrutural para contatos grafíticos em nanoescala [188], que levou às primeiras observações no âmbito microscópico [189] em 2012 e à sugestão de heterojunções [190] em 2013 e de configurações de múltiplos contatos [176] em 2015. Recentemente, esse caminho percorrido pela comunidade científica cria novas abordagens e interpretações para o desenvolvimento da superlubricidade estrutural em direção à macroescala, com implicações e aplicações tecnológicas substanciais, como lubrificante sólido para motores de painéis solares via satélite [177].

Modelos analíticos e simulações computacionais apontam claramente para a possibilidade de identificação de superlubricidade para vários pares de materiais e em diferentes níveis de escala [58, 102, 184, 185, 187-192]. A passivação química e a suavidade das interfaces são alguns dos elementos mais importantes que favorecem a superlubricidade. A ausência/saturação de ligações pendentes nas regiões de contato entre os sólidos, bem como a propriedade de alguns materiais para formar estruturas em camadas, parecem ser outras condições necessárias para alcançar um atrito ultrabaixo – correspondendo a coeficientes de atrito menores que 0,1, mas maiores de 0,01 [187, 191]. Além disso, a presença de moléculas de H₂O adsorvidas (e/ou grupos -OH) em superfícies semelhantes ao grafite e grafeno, induz energias de ligação interfacial e atrito [188, 193, 194]. De fato, as ligações terminais -OH

aumentam a distância entre os átomos de carbono de ambas as superfícies deslizantes, o que evita interações de curto alcance entre carbonos com ligações pendentes que inibem a ligação química dos mesmos, permitindo a superlubricidade estrutural [193, 194].

2.4. LUBRIFICANTES SÓLIDOS

Na maioria das aplicações tribológicas, lubrificantes líquidos são usados no controle do atrito e desgaste. Entretanto, quando são empregados em condições severas de aplicação como altas ou baixas temperaturas, baixa pressão (vácuo), tensões extremas de contato, tais agentes fluídicos se tornam indesejáveis, pois requerem sistemas de vedação e filtração, e também são afetados pelo ambiente operacional e podem migrar ou ficar contaminados. Nesses casos, os lubrificantes sólidos tendem a ser a opção ideal. Existem outros sistemas em que a combinação de lubrificantes sólidos e líquidos pode trazer benefícios devido à junção de suas propriedades sobre a mecânica de contato. Os lubrificantes sólidos podem ser aplicados como um filme fino (ou revestimento protetor), fornecendo uma ampla faixa de temperatura de operação e suportando condições ambientais extremas. Entre os materiais mais usados como lubrificantes sólidos, destacam-se o grafite, carbono tipo diamante (*diamond-like carbon*, DLC), dissulfeto de molibdênio (MoS_2), politetrafluoretileno (PTFE), mica e talco. Os estudos recentes na tribologia e o contínuo progresso na ciência e engenharia de materiais estão trazendo uma nova visão na compreensão e no desenvolvimento dos lubrificantes, em que a intenção é minimizar o atrito e elevar a resistência ao desgaste para prolongar a vida útil dos elementos envolvidos [5, 10, 53].

2.4.1. Filmes nanoestruturados de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

Os filmes nanoestruturados à base de carbono amorfo (a-C) apresentam diferentes estruturas e composições químicas, comumente apresentadas em um diagrama de fases ternário (que assume a relação das concentrações de carbono com hibridizações sp^3 e sp^2 e o teor de hidrogênio), conforme a Figura 29 [195]. O termo carbono amorfo é restrito à descrição de materiais de carbono com elétrons π localizados, como exposto por Philip. W. Daverson [196]. Desvios nas distâncias de C–C maiores que 5% (i.e., distância interatômica na rede cristalina para a configuração) em tais materiais, assim como desvios nos ângulos de ligação por causa da presença de ligações pendentes [79]. Essa variedade de estruturas é responsável por combinações únicas de propriedades fundamentais, como físico-químicas,

mecânicas, elétricas, ópticas e tribológicas desses filmes, o que explica seu potencial para diversas aplicações [10, 11, 14].

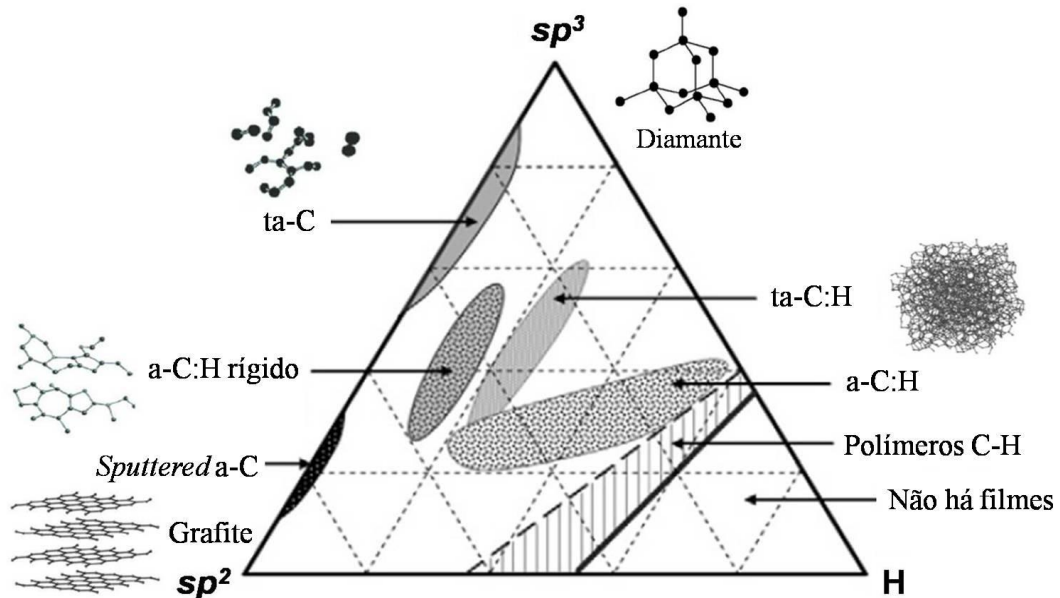


Figura 29. Diagrama de fases ternário do carbono amorfo. Adaptado de [195].

Os primeiros relatos da síntese de a-C foram publicados na década de 1950 [195], por quatro diferentes cientistas alemães que estudaram a ionização dos hidrocarbonetos acetileno e benzeno em aparatos de estudos de descarga luminescente por corrente contínua, o que posteriormente consistiria na técnica de PECVD. Essas investigações iniciais produziram a formação de filmes duros, com alta densidade e de cor preta, depositados no cátodo do aparato experimental. Outro trabalho experimental em destaque de a-C foi desenvolvido em 1971 por Aisenberg e Chabot [197], onde o termo DLC foi empregado pela primeira vez. Geralmente, o termo DLC no âmbito comercial pode ser classificado como o carbono amorfo (a-C), o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), o carbono amorfo tetraédrico (ta-C) e o carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) [10], embora para alguns especialistas da área, o termo se refira somente às formas de a-C com estrutura e propriedades semelhantes às do diamante [10, 14, 195].

O a-C é uma forma metaestável do carbono que representa um híbrido das estruturas do diamante e do grafite (i.e., a estrutura amorfa é composta por carbonos hibridizados nas formas sp^3 e sp^2 , e raramente na forma sp) e, sendo assim, possui propriedades intermediárias entre as duas formas cristalinas. Os filmes finos de a-C:H compostos por carbonos tipo sp^3 são extremamente rígidos por formar principalmente tetraedros e ligações terminais $-(CH)_n$ ($n = 1, 2$ e 3), enquanto outros são maleáveis devido à grande presença de carbono sp^2 , normalmente

arranjados na forma de anéis aromáticos/grafíticos. Por não apresentar uma estrutura cristalina de longo alcance, o a-C é caracterizado como um filme fino isotropicamente desordenado e com limites de grão não definidos (desordem estrutural) [10, 11, 14, 198].

A estrutura química do a-C pode variar substancialmente em função dos métodos de deposição, das condições de sua formação e dos precursores utilizados, influenciando na concentração de ligações de carbono tipo sp^3 e sp^2 , e na presença ou na ausência de hidrogênio e de outros elementos químicos [11, 14, 195]. Na Figura 29 observa-se que existe uma região onde a concentração de hidrogênio é tão elevada que impede o material de formar uma rede totalmente conectada (ligações C-C), impossibilitando a formação de filmes e dando origem a moléculas de gases. Acima dessa faixa existe uma região de formação de polímeros de hidrocarbonetos como o polietileno $(CH_2-CH_2)_n$ e poliacetileno $(C_2H_2)_n$. Uma linha tracejada limite divide essa região com a região de interesse do diagrama, que compõe os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Normalmente, estes são obtidos através da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), pela decomposição iônica de um gás de hidrocarboneto, sendo o metano, o benzeno e o acetileno os precursores mais utilizados. Esse material encontra-se na região central do diagrama e apresenta uma composição mesclada de ligações de carbono sp^3 e sp^2 e de hidrogênio [11, 14, 21, 198, 199].

2.4.2. Propriedades e aplicações

Os filmes finos de a-C:H apresentam propriedades como alta resistência ao desgaste e à corrosão, baixo coeficiente de atrito, inércia química, alta biocompatibilidade, alta dureza e alto módulo de elasticidade, além de alta resistividade elétrica e transparência no infravermelho e no visível, atendendo uma vasta gama de aplicações em diferentes ambientes [11, 15, 20]. Este notável conjunto de propriedades dos filmes nanoestruturados de a-C:H, aliado às condições pouco agressivas de temperatura e pressão utilizadas na sua deposição, fazem com que estes revestimentos sejam usados na indústria do transporte como redutores de atrito em rolamentos de esfera de carros de corrida e diversos componentes móveis dos motores de combustão interna de carros populares, em engrenagens de abas de retenção para o pouso de aviões e em válvulas pneumáticas. Na indústria petrolífera pode ser aplicado em tubulações de extração de petróleo para prevenir ou reduzir a formação de compostos como a parafina ou hidratos de metano nas paredes dos dutos. Na indústria têxtil é usado em ferramentas de corte de fibras sintéticas, aumentando a vida útil da lâmina. Na indústria médica, usa-se para revestir brocas odontológicas para diminuir ou evitar a dor durante os

tratamentos dentários, e em bioimplantes atua como uma barreira contra a difusão de fluidos biológicos. Além disso, esses revestimentos funcionais são depositados em fibras ópticas, painéis fotovoltaicos para captação de energia solar, discos magnéticos de armazenamento, lâminas de barbear, assim como revestimentos antiaderentes e decorativos [10, 11, 14].

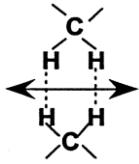
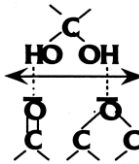
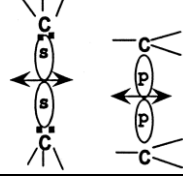
2.4.3. Superlubricidade estrutural em filmes de a-C:H

Sistemas nanoestruturados à base de carbono como os filmes de a-C:H são atualmente os melhores candidatos para mostrar superlubricidade sob condições de deslizamento a seco. Eles têm interfaces muito suaves e não reativas. Em teoria, as ligações pendentes nesse tipo de sistema poderiam ser terminadas com átomos maiores que o hidrogênio, como o flúor, tornando as superfícies ainda mais suaves. No entanto, pode ser que as camadas fluoradas possam se desprender facilmente, resultando na formação de detritos, o que poderia em última instância, aumentar o atrito [187, 191].

Aparentemente, evita-se a adesão entre superfícies deslizantes com portadores de cargas positivas devido à saturação de hidrogênio pela formação de ligações σ pendentes com os átomos de carbono na superfície que são responsáveis pela superlubricidade estrutural [200, 201]. Neste contexto, muitos mecanismos foram propostos para explicar os comportamentos tribológicos de a-C:H [21, 22, 24, 201, 202]. Por exemplo, um dos mecanismos mais populares assume dois modelos diferentes que dependem do teor de hidrogênio. Para o baixo conteúdo de hidrogênio (baixa razão H/C), a superfície de a-C:H é composta por átomos de carbono com ligações pendentes que podem interagir através de orbitais moleculares de carbono π - π (anéis grafíticos) de cada superfície levando a interações fortes que aumentam a dissipação de energia. Para alto conteúdo de hidrogênio (alta razão H/C), a superfície mostra uma saturação de ligações terminais de C-H, onde o elétron do hidrogênio é encontrado entre dois núcleos atômicos que criam uma carga positiva na interface de contato que leva a interações fracas. Neste último caso, um estado de baixo atrito é originado pela passivação superficial e transformação estrutural (re-hibridização sp^3 - sp^2 induzida por deslizamento) [24, 202] de interações de van der Waals com baixa energia de ligação ($\sim 0,08$ eV) de átomos de hidrogênio na interface de contato [16, 24], de acordo com os dados experimentais da Tabela 3. Geralmente, a incorporação de hidrogênio durante o processo de deposição contribui para a grafitação induzida pelo desgaste e a acumulação da camada de transferência amorfa de sp^2 induzida por atrito na contraparte [21, 23]. Além disso,

o desempenho tribológico depende das condições experimentais [203]. Esses resultados experimentais também são suportados por simulações MDs [85, 201].

Tabela 3. Mecanismos de contato de compostos à base de carbono em nanoescala [13, 22].

Coefficiente de atrito	< 0,02	0,1-0,2	> 0,5
Natureza da interação	Van der Waals	Hidrogênio	σ ou π
Energia (eV/ligação)	0,08	0,2	0,4-0,8
	a-C:H (ultra-alto vácuo)	a-C ou a-C:H (UR > 4%)	Diamante, grafite, filmes de DLC com baixo teor de H (ultra-alto vácuo)
Esquema da interação (atmosfera circundante)			

A Figura 30 representa o desempenho do coeficiente de atrito de a-C e a-C:H em função da umidade relativa (UR). Para baixa umidade (< 20% UR) ou de gases inertes (vácuo, Ar e N₂), os filmes hydrogenados mostram coeficientes de atrito de aproximadamente de 0,01. Para ambiente úmido (40-80% UR), a presença do oxigênio por moléculas de vapor de água induz forças atrativas na interface de contato, causando um aumento de dez vezes no coeficiente de atrito de 0,01 para 0,2 [16, 20, 22, 24].

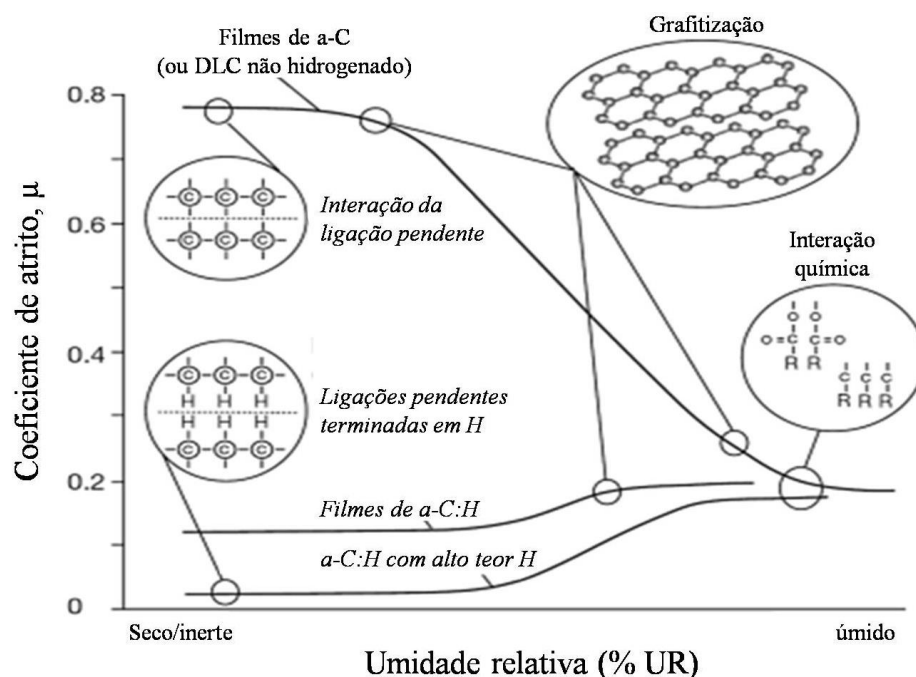


Figura 30. Influência da umidade sobre o coeficiente de atrito em filmes finos de a-C:H. Adaptado de [15].

O efeito de superlubricidade de a-C:H é atribuído as mudanças estruturais devido ao hidrogênio que passiva os átomos de carbono, mitigando as características físico-químicas das interações na interface de contato, como mostra a simulação da Figura 31 [22, 23]. Este mecanismo de passivação foi confirmado por Konca et al. [204], usando a-C em vácuo e numa atmosfera contendo 60% He: 40% H₂. No vácuo, o filme de a-C mostrou altos valores no coeficiente de atrito de 0,6 a 0,8. Ao introduzir hidrogênio na atmosfera do ensaio, um coeficiente de atrito ultrabaixo de cerca de 0,01 foi alcançado pela ligação terminal -CH. Quando os filmes são depositados em um plasma altamente hidrogenado, as interações residuais de π - π^* que resultam de fases grafíticas podem ser minimizadas, assim como a reticulação ou ligações C=C [204].

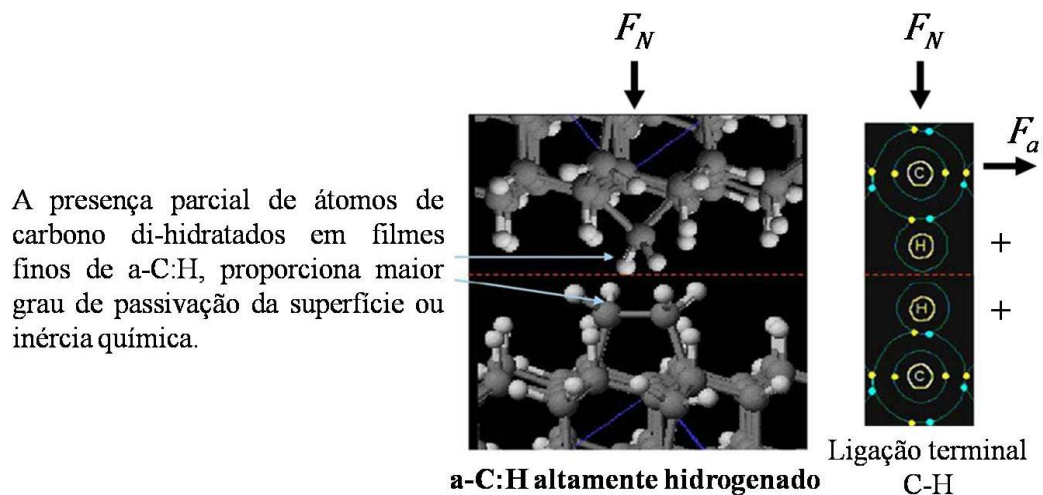


Figura 30. Esquema da interface di-hidratada de a-C:H. Adaptado de [23].

Para uma razão H/C de 10 para 1, os átomos de carbono podem ser di-hidratados (dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de carbono). A presença de um átomo de carbono di-hidratado nos filmes de a-C:H, proporciona um maior grau de passivação química e, conseqüentemente, uma menor resistência ao deslizamento [22, 23]. Outro fator importante é a densidade de carga elétrica que pode ser permanentemente deslocada para formar um dipolo na interface de contato, originando a repulsão eletrostática entre as superfícies.

2.5. TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO: EC-PECVD

O processo de deposição química em fase de vapor assistida por plasma (do inglês *plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) consiste na deposição de um material sólido sobre uma superfície, a partir de reações químicas que ocorrem na fase vapor. De uma

forma geral, o substrato é inserido no interior de um reator que recebe um fluxo contínuo de gases. A ionização dos gases ocorre através de uma descarga elétrica, que é aplicada por uma fonte de tensão entre dois eletrodos (cátodo e ânodo). A ionização dos gases gera uma descarga luminescente, conhecida como plasma, que é sustentada pelas colisões dos elétrons com as moléculas do gás presentes no reator. As espécies ionizadas são reativas e podem combinar-se no próprio plasma ou próximo à superfície do substrato. O produto dessas reações é um material que se condensa e se solidifica sobre o substrato, resultando em um filme fino sólido. Esse processo é acompanhado pela geração de subprodutos que são expelidos para fora do reator, acompanhado dos gases que não reagiram, através do sistema de bombeamento de vácuo [205, 206].

Durante o processo de deposição de a-C:H por PECVD ocorre a formação de espécies ionizadas do tipo $C_mH_n^+$ pela decomposição de moléculas de hidrocarbonetos como os mencionados no capítulo 2.4.1 [11, 14]. Moléculas com baixa energia de ionização fornecem um aumento exponencial nas altas taxas de deposição e o precursor usado também influencia na densidade dos filmes e, conseqüentemente, em suas propriedades, conforme representado na Figura 32.

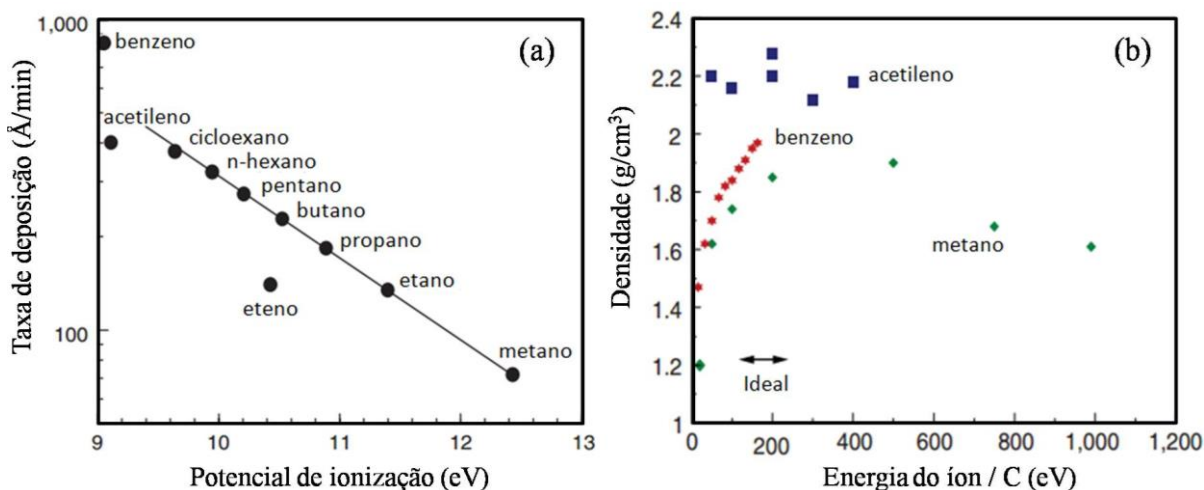


Figura 31. (a) Taxas de deposição de a-C:H por PECVD em função do potencial de ionização das espécies precursoras, e (b) variação da densidade dos filmes pela energia de íons por átomo de carbono das moléculas de CH_4 , C_6H_6 e C_2H_2 . Adaptado de [10].

Para aplicações mecânicas, benzeno e acetileno são usados, devido à menor razão H/C e, sendo assim, o filme resultante será mais denso e com menor teor de H. Como o módulo de elasticidade é relacionado com a fração de ligação C-C, reduzir o teor de H tende a elevar o módulo e, assim, a dureza para uma dada concentração de ligações sp^3 . O oposto é observado

para aplicações tribológicas, compostos como o metano de elevado grau de pureza, tendem a reduzir o coeficiente de atrito devido à maior razão H/C [10, 11, 14]. Nesta tese, o acetileno foi usado como gás precursor na deposição de a-C:H, realizando em conjunto um processo de hidrogenação para obtenção de uma combinação de alto teor de hidrogênio e uma proporção balanceada na concentração de carbono sp^3 - sp^2 . O acetileno comparado ao metano tem uma maior taxa de deposição em um menor potencial de ionização, de modo que forma uma camada mais espessa em um curto período de tempo, economizando sua produção.

O plasma deve ser operado à menor pressão possível, a fim de maximizar a presença de íons com a energia desejada de 100 eV para modificar a estrutura (de sp^2 para sp^3) evitando a formação de um filme polimérico, e conseqüentemente, as propriedades do material [11, 14]. Porém, a condição de pressão mais baixa (de 1 a 50 Pa) não pode ser alcançada em processos convencionais de DC-PECVD, pois o plasma perde sua intensidade, necessitando a aplicação de elevadas diferenças de potencial, o que introduz instabilidades no processo. Uma alternativa simples e de baixo custo que melhora a performance do plasma DC em baixas pressões nos processos PECVD é a utilização de um dispositivo de confinamento eletrostático (*electrostatic confinement*, EC). Esse dispositivo propicia uma região de plasma denso e uniforme, autossustentado pelo confinamento provocado pela geometria. Seu arranjo possibilita aumentar a trajetória dos elétrons dentro do volume do dispositivo, o que aumenta a probabilidade de colisões de elétrons com moléculas de gases, permitindo a ocorrência e a sustentação do plasma em pressões de gases de 1 a 50 Pa [207]. A Figura 33 representa o dispositivo EC usado nos processos de modificação superficial por plasma [208-212].

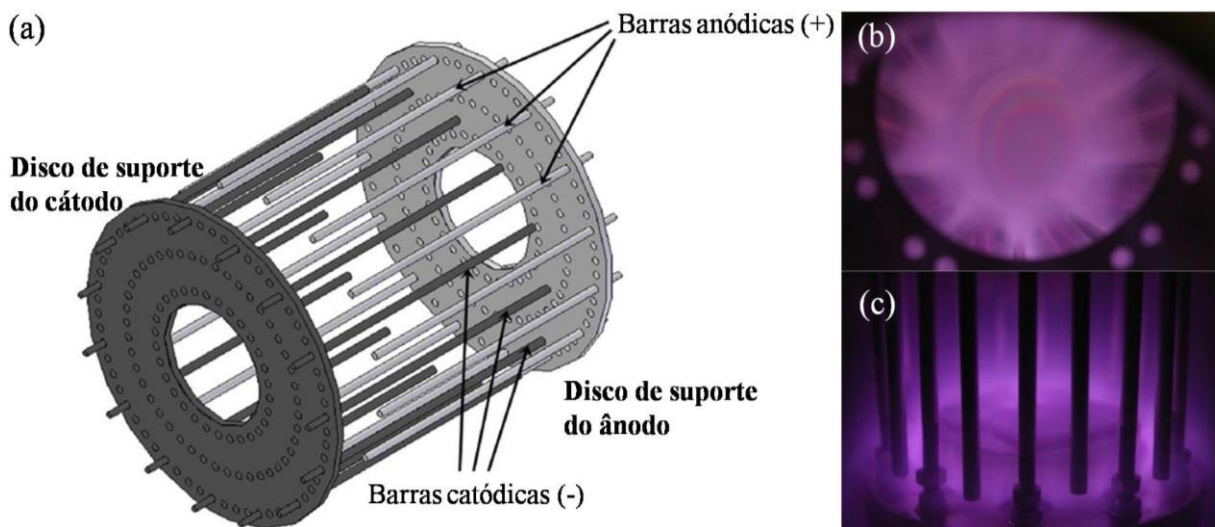


Figura 32. (a) Esquema do dispositivo de confinamento eletrostático, (b) vista superior e (c) vista lateral do plasma confinado no interior do dispositivo. Adaptado de [209].

A Figura 34 ilustra os principais processos físicos e químicos que atuam durante a deposição de filmes finos de a-C:H. Os mecanismos envolvidos ocorrem simultaneamente e definem as características do revestimento obtido, sendo que os mesmos dependem da energia de bombardeamento dos íons e da mistura gasosa precursora. No mecanismo de camada adsorvida tem-se a adsorção de radicais neutros produzidos pelas reações que ocorrem no plasma como a dissociação e ionização.

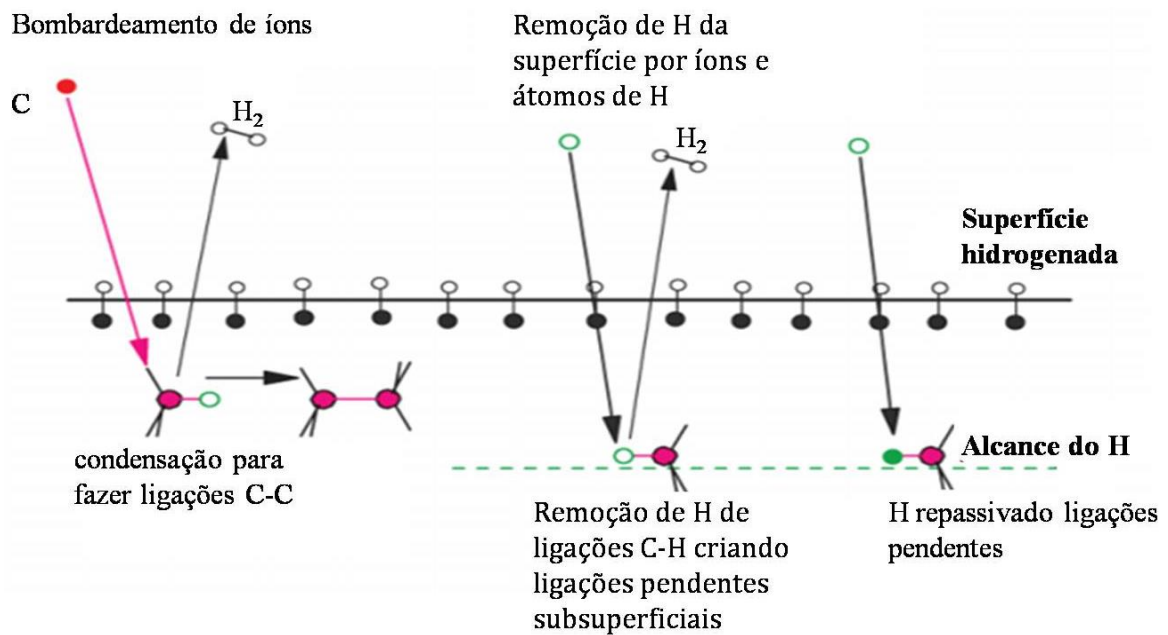


Figura 33. Esquema dos mecanismos de deposição de a-C:H. Adaptado de [213].

O radical formado pode ser adsorvido com maior ou menor probabilidade dependendo do seu coeficiente de adesão nas ligações pendentes na superfície do material. Essas ligações pendentes são criadas pela remoção de um átomo na superfície do filme. Essa remoção pode ocorrer por erosão química ou pelo processo de bombardeio ao qual a amostra se encontra submetido durante a deposição. As espécies neutras de hidrocarbonetos podem reagir somente na superfície, não podendo penetrar dentro do filme. Os átomos de hidrogênio são muito pequenos (raio atômico de 53 pm) e podem penetrar aproximadamente 2 nm [10, 213]. No interior do filme, eles podem interagir com hidrogênio das ligações C-H e criar ligações pendentes e moléculas de hidrogênio. Por outro lado, algumas destas ligações pendentes estão correlacionadas a átomos de carbono de forma que podem ser saturadas pelo hidrogênio atômico [213].

Capítulo 3

Procedimento experimental

No presente capítulo são apresentados os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, incluindo a composição química do substrato, a metodologia de preparação das amostras e os parâmetros na deposição por EC-PECVD dos filmes nanoestruturados de a-C:H. Serão apresentados, também, as condições de ensaio utilizadas nas técnicas de caracterização, tais como espectroscopia de microRaman, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente, análise topográfica incluindo os parâmetros de rugosidade e de dimensão fractal, microscopia de varredura por sonda, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, nanoindentação e ensaios de deslizamento unidirecional.

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os filmes finos de estrutura em sanduíche a-C:H/a-SiC_x:H:O foram depositados sobre uma liga ferrosa, classificada no “*American Iron and Steel Institute*” (AISI) e “*Society of Automotive Engineers*” (SAE) como o aço AISI-SAE 4140 que corresponde em um aço cromo-molibdênio de médio carbono, de baixa liga e de alta resistência. Trata-se de uma liga ferrosa comumente usada em peças móveis, o que justifica a escolha para o presente estudo.

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração (LCMM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). As amostras utilizadas como substrato foram cortadas na forma de pequenos cilindros, com diâmetro de 13 mm e espessura de 5 mm – em uma cortadeira de precisão (*Buehler*, IsoMet 4000) com um disco da série CBN Isocut low ref. 11-4267, mantendo constante a velocidade de rotação de 4000 rpm e o avanço do disco de 3 mm.min⁻¹ – a partir de uma barra cilíndrica do aço laminado e

recozido, adquirida na empresa *Favorit Aços Especiais* de Caxias do Sul/RS. A composição química do material de acordo com a norma ABNT-NBR NM 87:2000 [214], fornecida pela distribuidora de aço com o certificado de qualidade (AISI-SAE 4140), está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química (em % massa) do aço AISI-SAE 4140.

C	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	Cu	P	S	Al	Outros	Fe
0,4	0,96	0,17	0,23	0,85	0,13	0,15	0,02	0,024	0,013	0,029	97,03

A preparação metalográfica da superfície das amostras foi realizada em uma politriz (Struers, Tegramin-20) usando procedimentos convencionais de lixamento e de polimento progressivo, conforme o método padrão desenvolvido pelo fabricante. Foram utilizadas lixas d'água com granulação variando de 220 a 2000^{XIII} e, para o acabamento, feltro para polimento com pasta abrasiva diamantada de granulometrias de 6, 3 e 1 µm sequencialmente. Em seguida, as amostras polidas foram armazenadas em algodão embebido de óleo anticorrosivo (Starret-M1), para evitar a oxidação da superfície pela umidade relativa do ar. Imediatamente, antes de serem submetidas ao processo de deposição, as amostras de cada lote foram imersas em acetona (CH₃COCH₃) de pureza analítica (P.A.) de 99,9%^{XIV} em um banho de ultrassom durante 30 min, para remoção da camada protetora de óleo. Finalmente, as amostras foram secas com jato de ar quente e inseridas no interior do reator de deposição.

3.2. DEPOSIÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS

3.2.1. Equipamento EC-PECVD

A deposição da intercamada à base de silício e dos filmes de a-C:H foi realizada pela técnica de PECVD. O equipamento de deposição utilizado neste trabalho está presente no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTT II) da UCS,

^{XIII} Refere-se ao número de grãos à base de sílica por cm². Uma maior granulação representa uma lixa mais fina, que normalmente é usada para acabamento e pré-polimento.

^{XIV} Os seguintes reagentes também foram testados: (1) etanol ou álcool etílico P.A. e (2) isopropanol ou álcool isopropílico P.A. de 95% e 96%, respectivamente, ambos da marca *Dinâmica Química Contemporânea Ltda.* (Indaiatuba/SP, Brasil), (3) acetona comum da marca *Simoquímica* (Caxias do Sul/RS, Brasil) e (4) Extran MA 02 neutro 5% v/v da marca *Merck KGaA* (Darmstadt, Alemanha). Quando comparado com a acetona P.A., (1) e (3) não satisfazem, (2) teve uma limpeza similar com um maior tempo de banho ultrassônico, e (4) é eficaz, mas necessita adicionar mais uma etapa de banho ultrassônico. Então, manteve-se o padrão de limpeza usando acetona P.A., a qual pode ser destilada para remover impurezas e reaproveitada, e.g., para a limpeza do reator.

conforme representado na Figura 35. O equipamento projetado pelo grupo de pesquisa e desenvolvimento Epipolé (*Epipolé R&D group*) consiste em um reator de deposição de aço inoxidável austenítico AISI 304, uma fonte de alimentação, um sistema de controle de injeção de gases e de evaporação de líquidos por conexão de tubos e válvulas da *Swagelok*[®].

No sistema de vácuo uma bomba mecânica de palhetas rotativas (*Edwards Vacuum*, modelo E2M18) foi acoplada a uma bomba mecânica do tipo *Roots* (*Pfeiffer Vacuum*, modelo 250 A/AM) para aumento da vazão de bombeamento. O sensor de pressão utilizado foi do tipo Pirani (*Pfeiffer Vacuum*, modelo TPR 280) para controlar a pressão interna do reator.

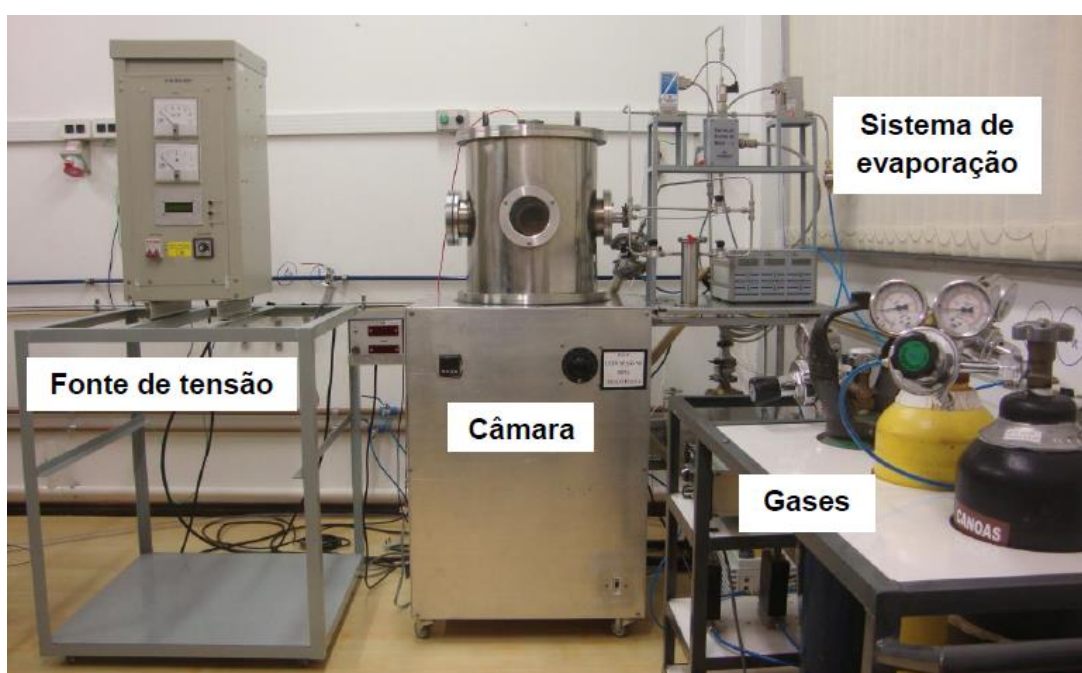


Figura 34. Equipamento EC-PECVD utilizado na deposição dos filmes finos de a-C:H.

A injeção dos gases de processo no interior do reator é realizada através de controladores de fluxo da marca *MKS Instruments, Inc.* (Massachusetts, EUA). Para as deposições foram usados os seguintes gases: argônio (Ar) com pureza mínima de 99,9%, acetileno (C_2H_2) com pureza mínima de 99,9%, e hidrogênio (H_2) com pureza mínima de 99,6% fornecidos pela *Air Products & Chemicals, Inc.* (Pensilvânia, EUA). A injeção do líquido precursor é obtida por um sistema de evaporação de líquidos, acoplado a câmara de processo, da marca *Bronkhorst High-Tech B.V.* (Ruurlo, Holanda). Este sistema é composto por: um controlador de vazão de líquido de hexametildisiloxano (HMDSO, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$); um controlador de fluxo do gás de transporte (Ar); uma unidade de evaporação (*controlled evaporator mixer*, CEM), que por sua vez é composta por um

dispositivo de aquecimento com temperatura controlada e por um dispositivo de mistura do vapor formado e do gás de transporte; e uma unidade de leitura e controle da vazão de líquido, do fluxo de gás e da temperatura de aquecimento. O HMDSO adquirido na forma líquida com pureza mínima de 99,8% pela *Sigma-Aldrich Products* (Missouri, EUA) foi inserido em um reservatório de AISI 304 com capacidade máxima de armazenamento de 350 ml. O reservatório localizado próximo ao sistema de evaporação, contém como tampa um vidro cristal temperado com diâmetro de 55 mm e espessura de 3 mm da *Visex Visores de Vidro Ltda.* (Barueri, SP) e um anel de vedação de Viton[®] (ou borracha fluorcarbonada) unidos por uma abraçadeira de Al, comumente usada para flange NW40 em sistemas de vácuo.

O dispositivo de confinamento eletrostático (mencionado no capítulo 2.5) na geometria segmentada de cátodo oco (*segmented hollow cathode*, SHC), acopla-se no interior do reator de processo. Este é composto por um arranjo de múltiplos cátodos e ânodos dispostos intercaladamente de forma cilíndrica ao redor do porta-amostra (Figura 33). Informações suplementares e detalhes técnicos sobre o dispositivo podem ser encontrados em [208-212, 215]. No interior do porta-amostra estão inseridos um termopar do tipo K para medição da temperatura de contato e uma resistência da marca RESISTEC[®] para aquecimento com potência de 350 W. A diferença de potencial entre o porta-amostra (cátodo) e a parede “carcaça” do reator (ânodo) é estabelecida por uma fonte de tensão DC pulsada (*CVD Vale*, modelo 041000-P). A fonte possui uma tensão de saída ajustável de 0 a -1000 V e corrente de intensidade ajustável de 0 a 4 A. A frequência de operação é ajustável de 1 a 20 kHz e a duração do pulso pode ser ajustada de 5 a 70% do período total de operação da frequência utilizada durante o processo.

3.2.2. Condições de deposição

Para todas as deposições realizadas neste trabalho, a fonte de tensão foi ajustada para operar com um pulso positivo de +30 V, duração do pulso de 40%, frequência de 10 kHz. A pressão de base foi de 1,5 Pa. Cada lote de deposição consistiu em quatro etapas, que ocorreram no interior do reator de deposição de forma sequencial e sem interrupção de processo. Nas três primeiras etapas as condições experimentais foram iguais em todos os lotes, apenas na última etapa do processo foram usadas condições experimentais específicas, conforme a Tabela 5. Cada uma das quatro etapas será descrita, a seguir. Foram utilizadas quatro amostras para cada lote, com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade do processo e dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização.

Tabela 5. Condições experimentais usadas no processo de deposição de filmes de a-C:H.

	Limpeza com plasma de Ar⁺	Intercamada de a-SiC_x:H:O	Filme fino de a-C:H	Hidrogenação
Pressão (Pa)	10	60	10	10
Temperatura (°C)	25	300	85	85
Tempo (min)	30	10	60	5
Precursores (%)	Ar (100)	HMDSO:Ar (80:20)	C ₂ H ₂ :Ar (75:25)	C ₂ H ₂ :H ₂ (100:0) (75:25) (50:50) (25:75) (10:90)
Tensão (V)	-500	-500	-800	-800

1ª Etapa - Limpeza da superfície por bombardeamento iônico com plasma de Ar: consiste em um tratamento prévio com plasma de Ar⁺ (*argon plasma etching*) para remoção de óxidos superficiais e limpeza a nível atômico, de modo a melhorar a adesão dos revestimentos. Durante o processo é realizado o aquecimento da amostra, da temperatura ambiente até a desejada para a deposição da intercamada.

2ª Etapa - Deposição da intercamada de a-SiC_x:H:O: antes de iniciar a deposição com a injeção da mistura argônio/líquido no reator é feita a vaporização do líquido de HMDSO pelo CEM a uma temperatura de 180°C (ponto de ebulição do precursor HMDSO de aproximadamente de 100°C). Após esse procedimento a mistura evaporada é injetada no reator para a deposição da intercamada à base de silício, utilizando uma temperatura de 300°C como sugerido por Petry et al. [212], com o intuito de melhorar a adesão de a-C:H sobre o aço AISI-SAE 4140. A espessura de a-SiC_x:H:O foi de ~300 nm.

3ª Etapa - Deposição de filme nanoestruturado de a-C:H: ao término da segunda etapa, aguarda-se o tempo necessário para a diminuição da temperatura do sistema em vácuo até uma temperatura menor de 100°C (temperatura de deposição ideal para obter um valor de estado estacionário de coeficiente de atrito menor de 0,05, de acordo com [216]). Para deposição de a-C:H foram usadas as condições experimentais preestabelecidas em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa Epipolé [210-212, 217] e que resultaram em propriedades adequadas. A espessura de a-C:H foi de ~2,85 µm.

4ª Etapa - Hidrogenação: consiste na deposição de uma monocamada de hidrogênio sobre os filmes nanoestruturados de a-C:H. Neste processo variou-se o conteúdo de 0, 25, 50, 75 e 90% de H₂ na mistura gasosa, enquanto a temperatura de deposição foi mantida

constante em $85\pm 2^\circ\text{C}$. O interesse é estudar as mudanças estruturais de interface causadas pelo H_2 após a deposição de a-C:H que resultam em novas características físico-químicas, considerando as ligações pendentes C-C e C-H, podendo influenciar suas propriedades.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os perfis de composição química em profundidade foram realizados mediante espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (*glow-discharge optical emission spectroscopy*, GD-OES, Horiba GD-Profilier2), usando um ânodo de diâmetro de 4 mm, pressão de 650 Pa e potência da fonte de radiofrequência (RF) de 15 W, no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS. A partir dos dados coletados foram analisadas as intensidades emitidas dos elementos constituintes (composição em volume) presentes em cada amostra.

Detalhes na arquitetura (estrutura) de a-C:H foram inspecionados por espectroscopia de espalhamento microRaman (Raman Confocal NTegra Spectra NT-MDT), equipado com um detector de acoplamento de carga (*charge couple device*, CCD) e AFM integrado, instalado no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). O comprimento de onda λ do laser de estado sólido (cor azul) utilizado foi de 473 nm, com uma energia de 2,62 eV e potência máxima de 50 mW. Para deconvolução dos espectros Raman (curva gaussiana da banda G e D) foi usada uma forma de linha de Breit-Wigner-Fano (BWF). Os mapeamentos vibracionais foram realizados em uma área de varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ com uma resolução de superfície de 1 micron em cada espectro, formando um total de 600 espectros. Os mapas de deslocamento Raman e de intensidade das bandas D e G foram divididos, e também foram sobrepostos para explicar a relação de deslocamento D_D/D_G e de intensidade I_D/I_G usando o software NT-MDT da *Spectrum Instruments Ltd*.

As imagens de topografia e de potencial elétrico de contato foram obtidas simultaneamente via microscopia de varredura por sonda (SPM, Shimadzu SPM-9600), mais especificamente pela microscopia de força Kelvin (*Kelvin Probe Force Microscopy*, KPFM ou KFM), do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Esse modo de contato intermitente do AFM permite investigar mapas baseados na distribuição de potencial gerada pela detecção de cargas eletrostáticas na superfície da amostra (condutora, semicondutora ou isolante) pela interação com o eletrodo de Kelvin (sonda condutora). As

amostras foram varridas por uma ponta de silício (*Nanoworld* EFM-20) revestida de platina-irídio5 (PtIr5) com uma frequência de ressonância de 79 kHz e força constante de 2,6 N/m. Na varredura, a temperatura e a umidade relativa foram mantidas em $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e $55 \pm 2\%$ UR, respectivamente. As imagens foram digitalizadas com uma resolução de 512×512 pixels e taxa de varredura de 0,25 Hz.

A análise topográfica, incluindo os parâmetros de rugosidade e de dimensão fractal pelo método de contagem de caixas (*Box-Counting method*) foi realizada usando a ferramenta estatística no software *Gwyddion* a partir das imagens de AFM (área de varredura de $25 \mu\text{m}^2$). O algoritmo deste método, de forma simplificada, consiste em sobrepor à imagem uma rede (ou malha) quadrática com uma constante de rede l que, inicialmente, é definida como $X/2$ (onde X é o comprimento da borda da superfície), resultando em uma rede de $2 \times 2 \times 2 = 8$ caixas e na contagem do número de quadrados que contêm a forma analisada $N(l)$. Essa constante de rede é reduzida gradualmente por um fator de 2 e o processo repetido n' (iteração) até l ser igual à distância entre dois pixels adjacentes. Em suma, a série de dados relaciona o cálculo da área real da superfície por número de quadrados e suas dimensões, e a área relativa que é obtida por divisão com a área projetada. Isso fornece diretamente a dimensão fractal D_f que corresponde à medida da inclinação da reta (coeficiente angular) obtida no gráfico de $\log N(l)$ versus $\log(1/l)$, expressa pela Equação 18 [218-222]:

$$D_f = \lim_{n' \rightarrow \infty} \left(\frac{\log(N_{n'+1}(l)) - \log(N_{n'}(l))}{\log(1/l_{n'+1}) - \log(1/l_{n'})} \right) \therefore \lim_{l \rightarrow 0} \left(\frac{\log N(l)}{\log(1/l)} \right) \quad (18)$$

As medições das propriedades mecânicas dos filmes finos de a-C:H foram realizadas pela técnica de nanoindentação (MicroMaterials NanoTest-600) no LACASUNE da UCS, equipado com uma ponta de diamante piramidal do tipo *Berkovich*. Em cada amostra foram feitas 15 indentações com a carga normal inicial de 0,1 mN e as taxas de carga/descarga de $0,1 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$ e o tempo de permanência na carga máxima de 5 s. Para evitar a influência do substrato, as indentações foram realizadas a uma profundidade máxima de 100 nm – com um limite inferior a 10% da espessura total do filme analisado – respeitando as instruções do equipamento para filmes finos. A dureza H e o módulo de elasticidade E foram obtidos pelo método de Oliver e Pharr [223], considerando o coeficiente de Poisson do filme e do indentador de 0,30 [9] e 0,07, respectivamente, e o módulo de elasticidade do indentador de 1140 GPa [223]. Esses valores foram usados para determinar os índices de deformação

elástica H/E e de deformação plástica H^3/E^2 para definir o tipo de deformação que predomina sobre o sistema, conforme descrito em [124, 224].

A análise das forças dissipativas (atrito) foi dividida em micro e nanoescala.

- i. As medições de atrito microscópico foram realizadas em um nanotribômetro (MicroMaterials NanoTest-600) no LACASUNE da UCS, usando um sistema de nanoindentação seguida por deslizamento unidirecional (*nanoindentation followed by unidirectional sliding*, NUS), equipado com uma ponta de diamante cônica com uma extremidade esférica de raio de 25 μm e uma célula de carga para avaliar a força transversal (força de atrito). Uma carga normal inicial de 0,01 mN foi aplicada nos primeiros 10 μm da digitalização e, em seguida, a carga foi linearmente aumentada em $0,1 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$ até chegar na carga normal (constante) de 10 mN, tendo a ponta percorrido uma distância total de 1100 μm sobre a superfície da amostra. Dentro da câmara de medições, a temperatura e a umidade relativa foram mantidas em $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e $55 \pm 2\%$ UR, respectivamente. A deformação causada pela interação ponta-superfície foi visualizada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM, Tescan MIRA3) no Laboratório Central de Microscopia “Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol” (LCMIC) da UCS.
- ii. As medições de atrito nanoscópico (ou de força lateral) foram processadas separadamente e visualizadas simultaneamente com as imagens topográficas do filme nanoestruturado no FFM/LFM (Shimadzu SPM-9700) no LCMIC da UCS. O sinal de deflexão lateral do cantilever foi convertido em unidades de força pela calibração da ponta via método de cunha (“*wedge*” *calibration method*), como proposto por [132] e revisado por [225-231]. Uma amostra padrão de vidro soda-cal revestida de ouro (Au) fornecida pela *Shimadzu Corp.* (Kyoto, Japão) com ângulos de parede lateral (planos inclinados) θ de $+26,25^\circ$ e $-26,25^\circ$ foi varrida por uma ponta piramidal de nitreto de silício (Si_3N_4) com uma extremidade esférica de raio de 15 nm sobre um cantilever na forma de V revestido de Au (*Olympus OMCL-TR800PSA-1*). A força normal (ou carga aplicada) foi de 43,2 nN e o fator de calibração encontrado de 1800 nN/V com uma constante de mola do cantilever k de cerca de 0,36 N/m. As imagens foram digitalizadas com uma resolução de 512 x 512 pixels e taxa de varredura de 0,25 Hz.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Este capítulo apresenta de forma integrada os resultados e discussões acerca do efeito trazido pelo processo de hidrogenação nas superfícies nanoestruturadas dos filmes finos de a-C:H. A compreensão da natureza de baixo atrito (superlubricidade estrutural) de nível mesoscópico a atômico é exibida, do ponto de vista físico-químico, através de pressupostos que permitam explicar e prever a relação das interações superficiais envolvidas pelas interações de van der Waals em termos da dispersão de London.

4.1. ANÁLISE ESTRUTURAL E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PROFUNDIDADE

O espectro característico de Raman do filme fino de a-C:H inserido na Figura 36a (círculos não preenchidos) mostra a deconvolução das duas componentes (curvas de linhas contínuas), localizadas em 1300-1380 cm^{-1} e 1520-1580 cm^{-1} , respectivamente, se excitado com um laser de comprimento de onda de 514,5 nm [11]. Observa-se que o espectro apresenta uma banda de desordem (D) e uma banda gráfica (G) típicas de a-C:H, centradas em 1355 e 1550 cm^{-1} , respectivamente. A banda D (ou modo induzido por defeito) refere-se às vibrações de átomos de carbono com hibridização sp^2 (ligação σ e π) em domínios gráficos de nanoaglomerados desordenados (*nanoclusters*) constituídos apenas por anéis aromáticos, enquanto a banda G tem sua origem nas vibrações tangenciais das ligações C=C no plano da rede em cadeias aromáticas ou olefínicas [198, 199].

A Figura 36a mostra dois fatores usados para avaliar as mudanças estruturais nos filmes de a-C:H, a posição da banda G e a razão de intensidade I_D/I_G (correspondente às intensidades das bandas D e G) como uma função do conteúdo de hidrogênio na mistura gasosa durante o processo por plasma. A relação H/C indica a proporção de gases precursores, acetileno (C_2H_2) e hidrogênio (H_2), usados na hidrogenação. Observa-se que o deslocamento

da posição da banda G e da razão I_D/I_G para valores mais elevados está associado com o aumento da relação H/C. Quanto maior a adsorção de H, menor a desordem topológica (número e tamanho dos *nanoclusters*/cadeia) com ligação C-C sp^2 nos domínios grafíticos, e a energia de dissociação dessas ligações geram mais grupos terminais de $-CH_3$ (metil) nos limites de domínio. Essas modificações estruturais na superfície de a-C:H devido à incorporação de hidrogênio são representadas pelo esquema da Figura 36b. Conforme destacado no esquema, as bandas D e G estão correlacionadas aos modos de vibração *breathing* (respiração) e *stretching* (estiramento assimétrico) dos átomos de carbono de simetria A_{1g} e E_{2g} , de acordo com a literatura [198, 199, 232].

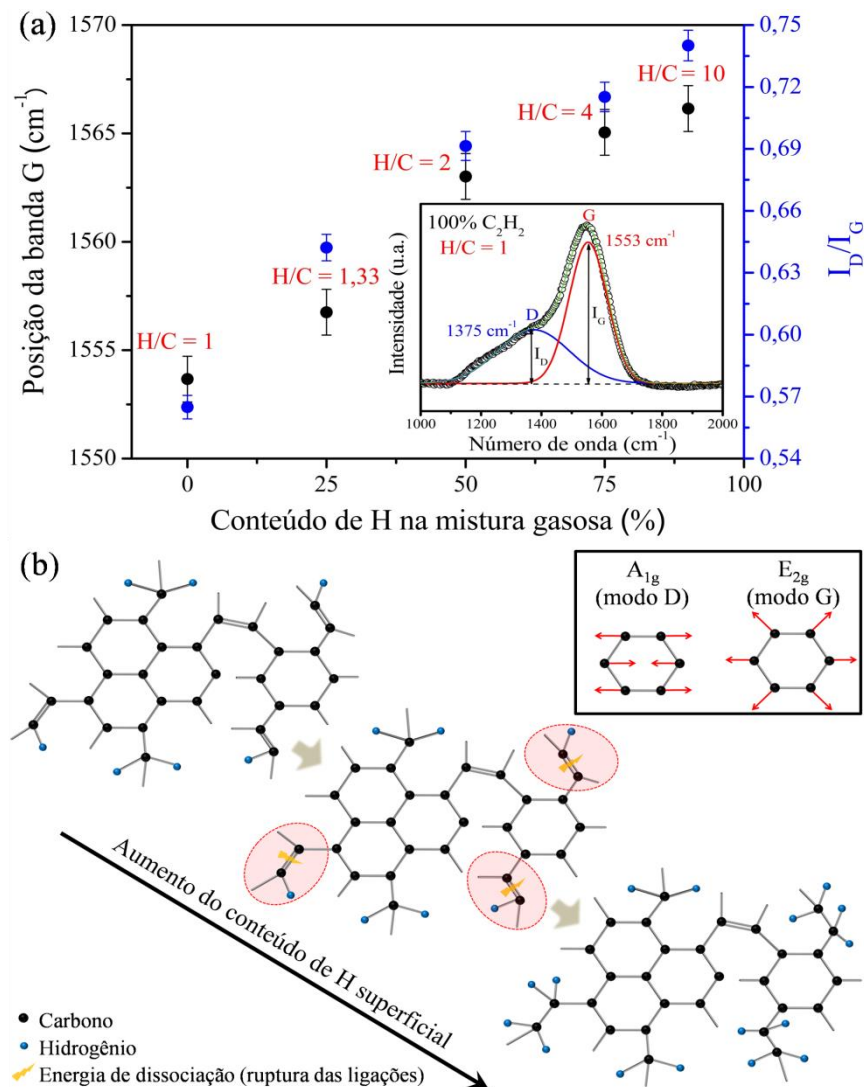


Figura 35. (a) Posição da banda G (pontos pretos) e razão de intensidade I_D/I_G (pontos azuis) como função do conteúdo de H no processo por plasma. A relação hidrogênio-carbono (H/C) é destacada em valores vermelhos. O *inset* mostra um espectro característico de Raman de a-C:H depositado com 100% de C_2H_2 . (b) Esquema da hidrogenação no a-C:H, onde *nanoclusters* ligados a sp^2 são saturados por ligações sp^3 no limite dos domínios, e os modos vibracionais da rede nas bandas D e G são indicados. Adaptado de [233].

A Figura 37a mostra a imagem de AFM de topografia usada no mapeamento vibracional de Raman para o estudo da distribuição espacial dos constituintes na amostra hidrogenada com 100% C_2H_2 ($H/C = 1$). A Figura 37b mostra a resolução espacial na interface entre as bandas D e G pela intensidade do sinal e a densidade de probabilidade cumulativa em função da distância no perfil da superfície $Z(x,y)$ que, respectivamente, corresponde à distribuição de altura (altura total = 400 nm). A altura efetiva da amostra encontra-se na faixa de 100 a 350 nm, centrada em 180 nm com deslocamento lateral para o sinal da fase desordenada à esquerda e da fase gráfitica à direita. Os mapas de posição (número de onda) e de intensidade Raman das bandas D e G nas Figuras 37(c/d) e (f/g) são associados à representação esquemática da Figura 36b que fornece os modos de vibração dos átomos de carbono de simetria A_{1g} (banda D, vibração respiratória) e E_{2g} (banda G, vibração de alongamento), respectivamente [232, 234, 235]. O domínio do número de onda sobre a intensidade de cada modo vibracional determina sua resolução espacial, de forma a maximizar as características dimensionais e estruturais da dispersão na interface entre as duas fases.

A aquisição desses mapas vibracionais permite visualizar a distribuição espacial das fases constituintes (nanodomínios) de acordo com coordenadas definidas, relevante para o sistema estudado. Sendo que o mapa vibracional representa um conjunto de espectros, cada um associado a uma coordenada da imagem espectral tanto da posição como da intensidade. A partir dos espectros adquiridos formam-se os mapas sobrepostos baseados na posição de uma banda específica escolhida para cada composto. A intensidade relativa de cada fase constituinte pode ser analisada pela diferença nas barras de escala de cores que variam de azul a vermelho (pixels com valores de baixa a alta intensidade relativa), i.e., a cor de cada ponto indica ao deslocamento e a intensidade Raman integrada em uma faixa de número de onda (Figura 37c-h). A Figura 37e mostra que o mapa da razão D_D/D_G (correspondente à sobreposição dos mapas de deslocamento na posição das bandas D e G) variou de 0,87 a 0,92, revelando um valor médio de 0,90 para uma dispersão experimental de $\pm 0,03$. De forma similar à razão de deslocamento, a Figura 37h exibe um mapa da razão I_D/I_G (correspondente à sobreposição dos mapas de intensidade das bandas D e G) que variou de 0,56 a 0,66, resultando em um valor médio de 0,60 para uma dispersão experimental de $\pm 0,06$. Os mapas sobrepostos D_D/D_G (Figura 37e) e I_D/I_G (Figura 37h) resultam na distribuição de duas regiões intensas de cores verde-amarelado e azul-esverdeado, respectivamente. Estas representam a distribuição espacial de uma estrutura híbrida de carbono, mesclando cristais de grafite e diamante (nanodomínios) em uma matriz de aglomerados amorfos que é detectada dentro da dispersão experimental na resolução superficial de $1 \mu m^2$.

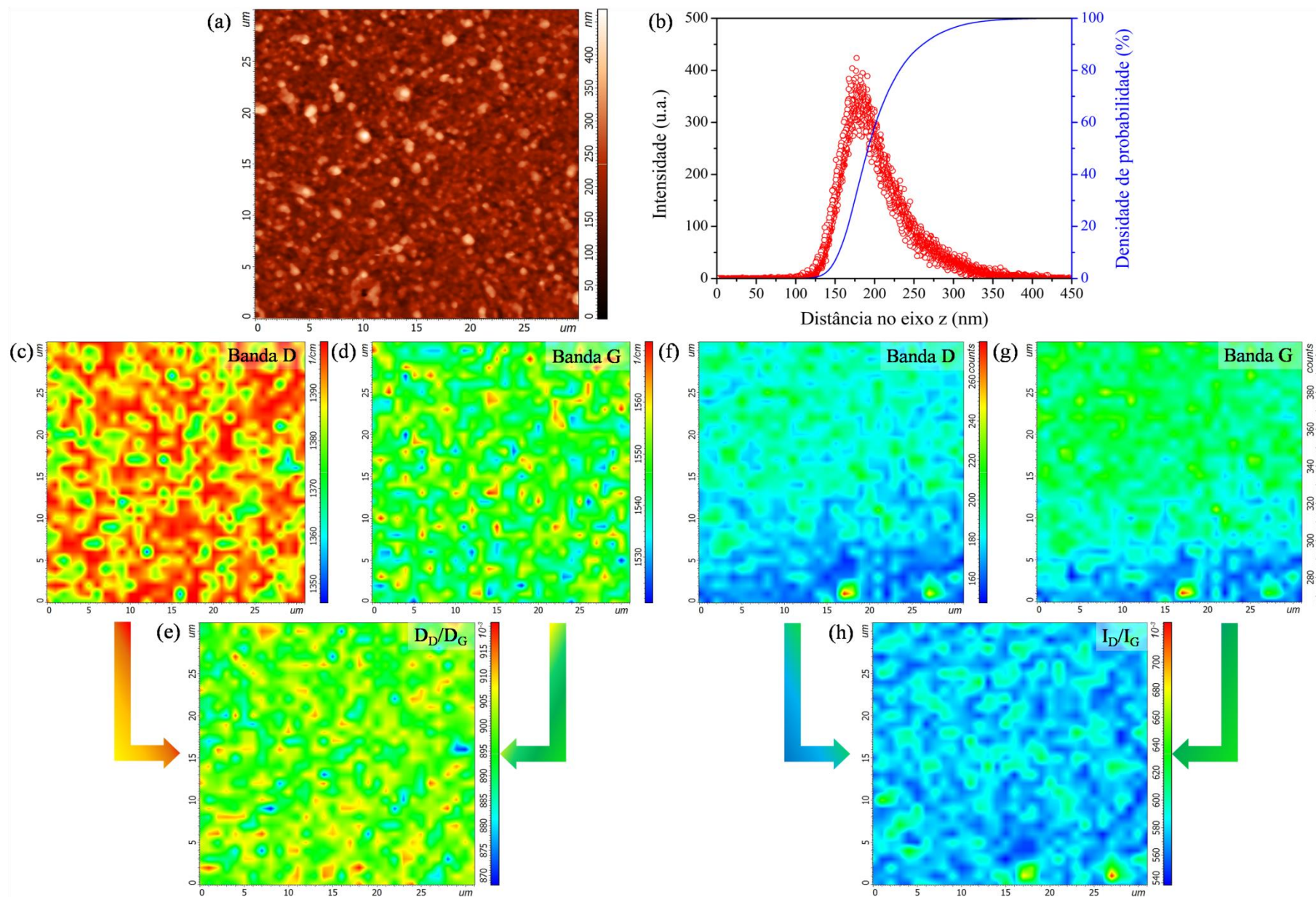


Figura 36. Mapeamento vibracional de Raman com 100% C₂H₂: (a) imagem de topografia e (b) distribuição espacial no perfil Z(x,y). Determinação dos nanodomínios por mapas de deslocamento (c-d) na posição das bandas D e G, (e) da razão D_D/D_G e mapas de intensidade (f-g) das bandas D e G, (h) da razão I_D/I_G. Adaptado de [233].

O perfil da composição química em profundidade de a-C:H via GD-OES da amostra hidrogenada com uma mistura gasosa de 50% C₂H₂: 50% H₂ (H/C = 2) está representado na Figura 38. Existem três regiões químicas diferentes que indicam cada uma das etapas de deposição e uma região do material base (substrato), conforme mostra o diagrama do sistema formado por barras retangulares de distintas cores. A região mais externa que caracteriza a hidrogenação pode ser definida como uma zona subsuperficial, onde há uma maior intensidade do sinal de H e C, e um menor sinal de O como contaminante. O a-C:H que acompanha essa região é composto pelos mesmos elementos. A área delimitada pelas linhas tracejadas na Figura 38, consta a região de junção (ou de ligação) correspondente à intercamada constituída por Si, H, C e O. Tal composição química é consistente com o precursor utilizado. A região mais interna que contém uma maior intensidade do sinal de Fe e C caracteriza a liga ferrosa. Um menor sinal de Fe na região de a-C:H é observado, no entanto, isso não implica que o Fe esteja presente no filme. O sinal detectado refere-se à intensidade do processo de pulverização catódica (*sputtering*) que depende da rugosidade superficial (onde há um campo elétrico mais intenso na altura máxima do que na mínima das asperezas da mesma superfície) e a rugosidade superficial também aumenta em função do tempo de pulverização. Assim, o plasma de pulverização alcança o substrato em regiões localizadas, enquanto os filmes finos ainda são analisados.

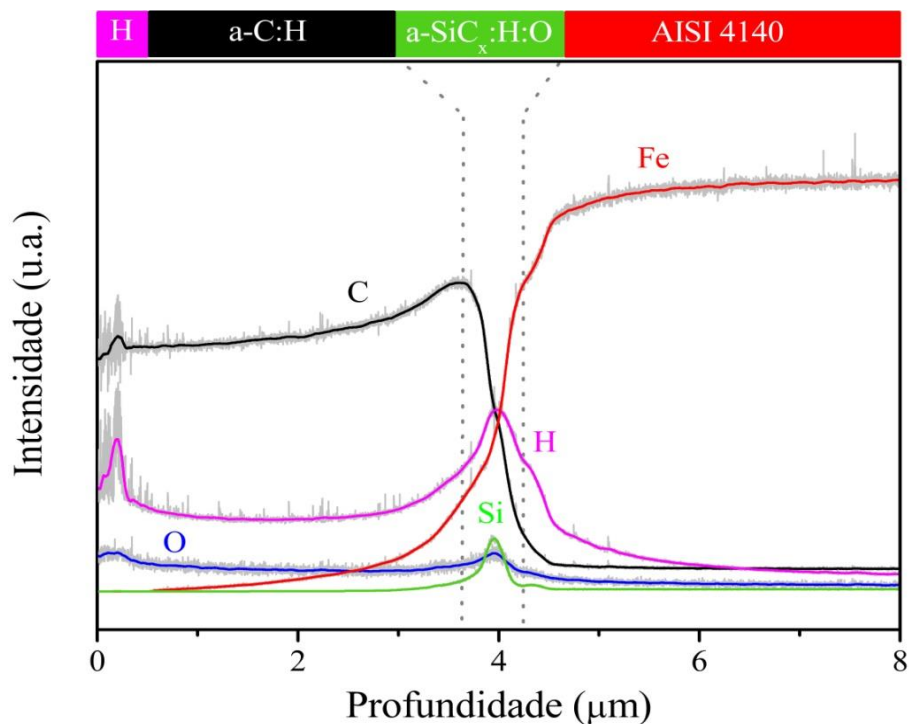


Figura 37. Perfil da composição química em profundidade de a-C:H (50% C₂H₂: 50% H₂, H/C = 2) via GD-OES e diagrama do sistema (barras) com estrutura em sanduíche a-C:H/a-SiC_x:H:O/liga ferrosa. Adaptado de [233].

Na técnica de GD-OES, a área sob o sinal de cada elemento é proporcional à sua concentração [234-236]. Assim, para determinar o conteúdo relativo de H e C na camada mais externa da superfície e avaliar o efeito da hidrogenação durante a deposição de a-C:H, as áreas sob as curvas de regiões específicas foram calculadas por integração. A Figura 39 mostra os perfis do sinal de hidrogênio em profundidade via GD-OES das amostras hidrogenadas com diferentes proporções de mistura gasosa ($C_2H_2 + H_2$).

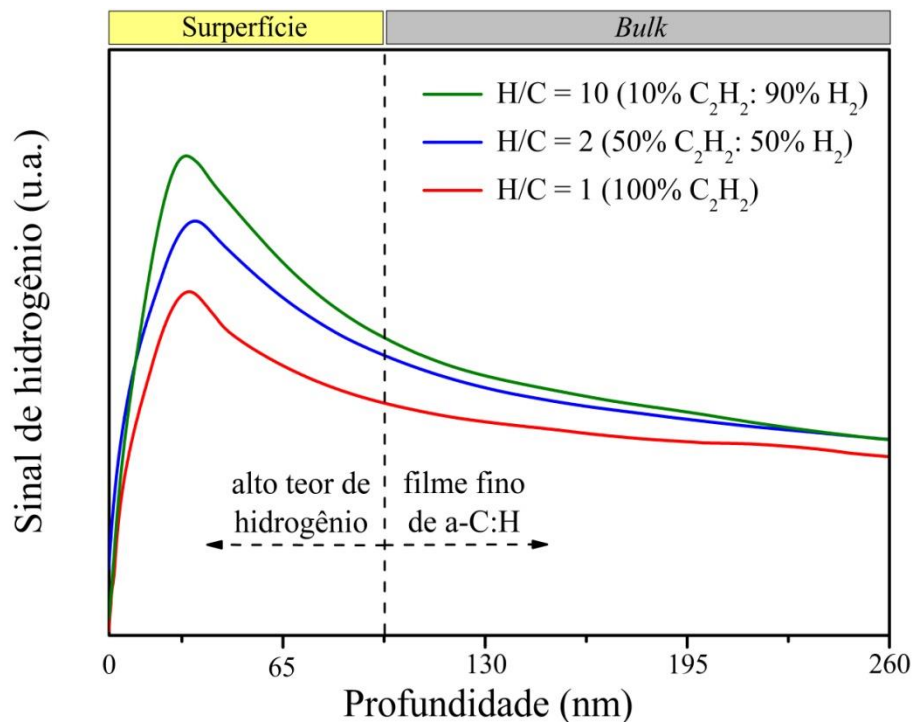


Figura 38. Perfis de sinal de H na superfície de a-C:H com diferentes misturas gasosas. Adaptado de [233].

Para facilitar o entendimento, a Figura 39 é dividida em duas partes: no lado esquerdo, tem-se os sinais de hidrogênio associados à camada mais externa (superfície) dos filmes finos de a-C:H com um teor de hidrogênio mais elevado quando se aumenta a razão H/C e, no lado direito, os sinais de hidrogênio tendem a ter um sinal de intensidade similar devido à mesma composição química nas camadas mais internas (*bulk*) de a-C:H. Os sinais de hidrogênio na camada mais externa correspondem há uma tendência não linear em função da profundidade, devido a um mecanismo de adsorção-passivação-dessorção no processo de hidrogenação, que depende da energia de incidência dos íons e da mistura de gases precursores. Estima-se que em uma atmosfera precursora com hidrogênio, a quantidade de ligações pendentes na superfície de a-C:H durante a deposição é reduzida, uma vez que o hidrogênio passiva as ligações C-C sp^2 . Esse bombardeamento iônico tende a quebrar as ligações químicas, provocando a formação de novos sítios para a absorção de radicais [11, 213].

4.2. ANÁLISE TOPOGRÁFICA DOS FILMES NANOESTRUTURADOS

As Figuras 40(a/b) e (c/d) mostram as imagens de AFM de topografia para o material não tratado (polido) e a amostra revestida somente com acetileno ($H/C = 1$), respectivamente. As topografias de ambas as amostras (polida e após a deposição de a-C:H) diferem bastante entre si, constatando que a nanoestrutura é característica dos filmes dielétricos de a-C:H. A disposição dos *nanoclusters* descrita a seguir busca explicar a formação dessa morfologia superficial.

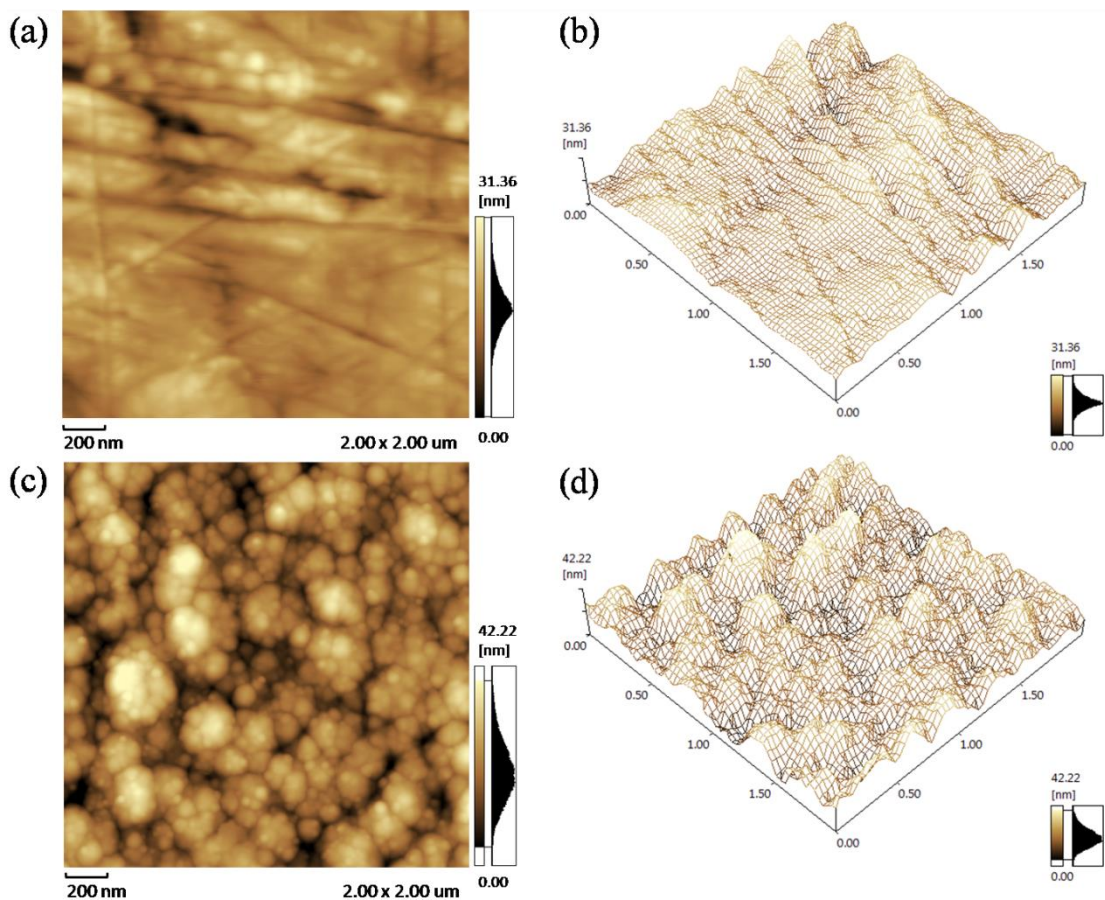


Figura 39. Comparação das imagens de AFM de topografia (área de varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) do material não tratado (a + b) e revestido (c + d) com 100% C_2H_2 ($H/C = 1$) [233].

Uma análise topográfica das imagens obtidas por AFM na Figura 41a mostra a morfologia do filme nanoestruturado de a-C:H contendo o maior conteúdo de hidrogênio ($H/C = 10$). Visualiza-se que a superfície é constituída por um arranjo descontínuo de asperezas formado pela sobreposição de *nanoclusters*, indicando uma estrutura hierárquica e/ou fractal. A Figura 41b apresenta um esquema da rede interconectada de carbono (arquitetura superficial), onde a estrutura tipo couve-flor é revelada com grãos

subnanométricos (partículas circulares) inferiores a 100 nm unidos para formar aglomerados maiores. A Figura 41c mostra a altura máxima desses aglomerados coesos (picos da aspereza) que não se altera dentro do erro experimental em diferentes conteúdos de hidrogênio na superfície (correspondente a razão de concentração superficial $[H]/[C]$) de a-C:H.

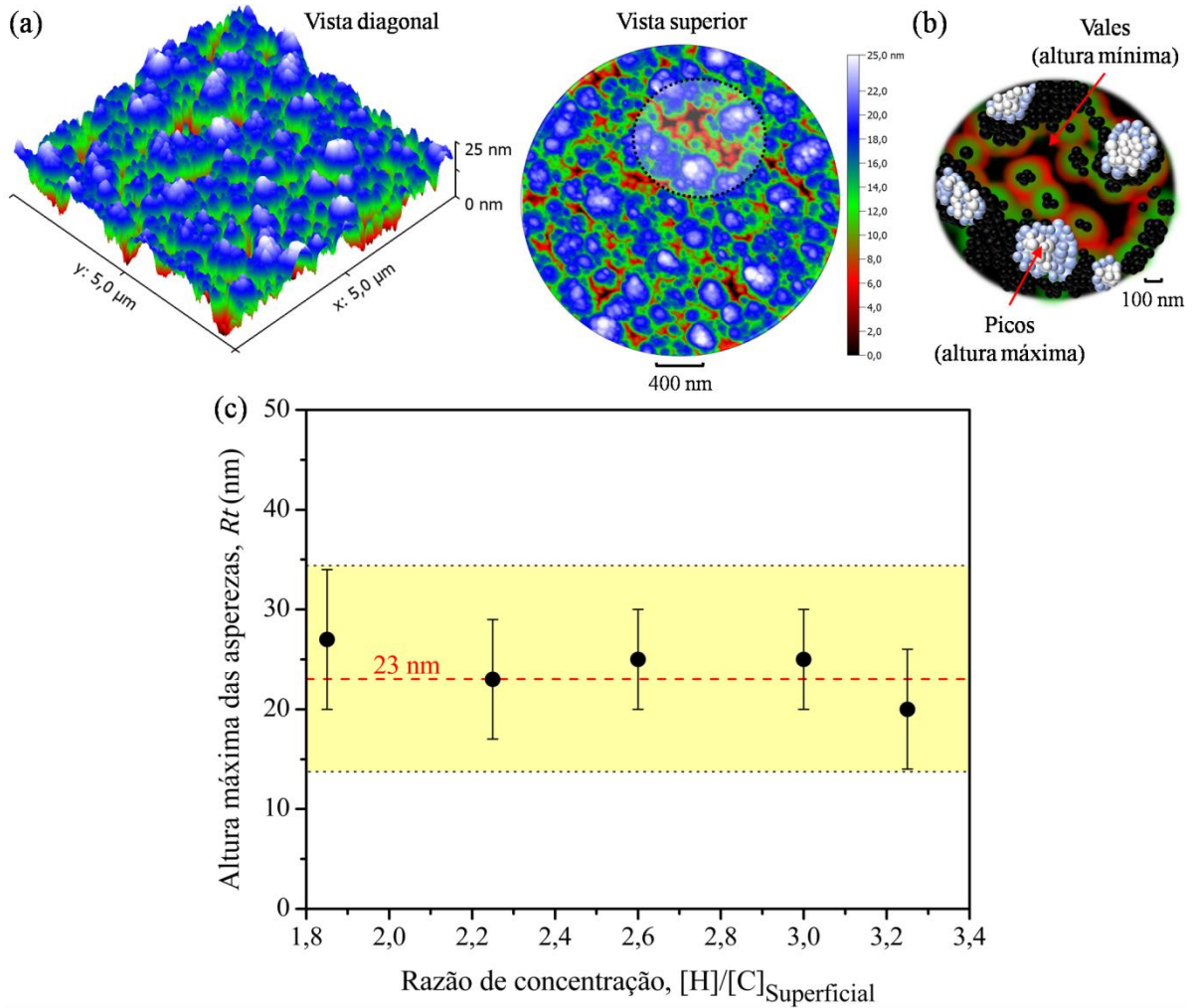


Figura 40. (a) Imagens de AFM de topografia de a-C:H (10% C_2H_2 : 90% H_2 , $H/C = 10$). (b) Esquema da arquitetura superficial com um arranjo de *nanoclusters* de forma irregular (picos) em uma matriz à base de carbono (vales). (c) Altura máxima das asperezas em função da razão $[H]/[C]$ na superfície. Adaptado de [233].

4.2.1. Parâmetros de rugosidade

Os perfis de rugosidade média quadrática RMS na superfície de a-C:H obtidos por subtração da ondulação do perfil efetivo, são caracterizados pela medida de amplitude na faixa de 1,6 a 2,0 nm, como mostra a Figura 42. A linha de referência divide o perfil efetivo pelo desvio padrão espacial da distância entre as asperezas e demonstra que a rugosidade não sofre nenhuma mudança significativa pelo processo de hidrogenação. A similaridade nos

resultados dos parâmetros de rugosidade, tais como amplitude e espaçamento mostrados na Tabela 6, independentemente do conteúdo de hidrogênio na escala areal de $25 \mu\text{m}^2$ e, permitem pressupor que a rugosidade superficial não é o fator determinante para explicar o comportamento de atrito em micro e nanoescala como mencionado no capítulo 4.4.

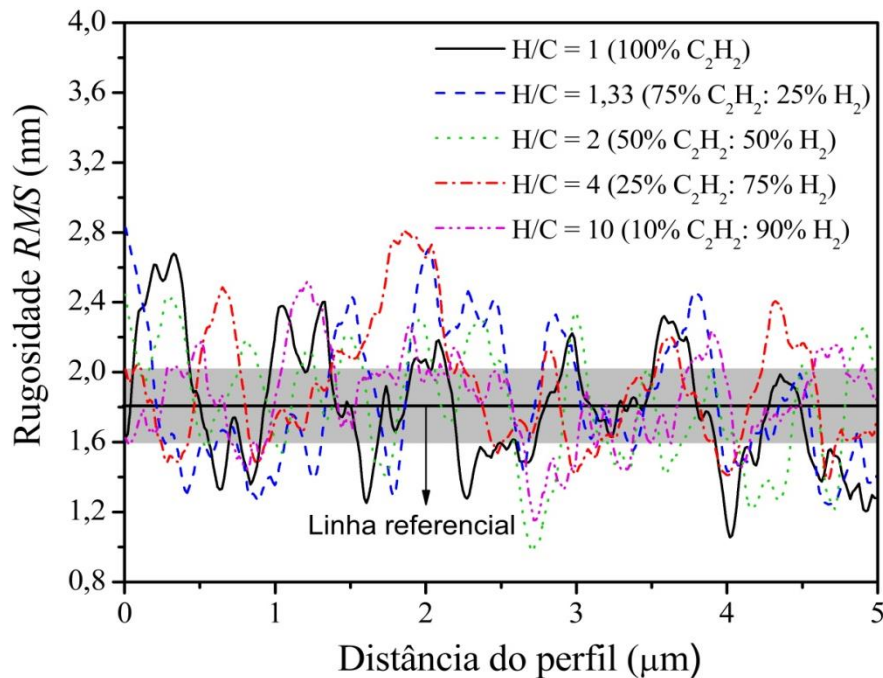


Figura 41. Comparação entre os perfis de rugosidade *RMS* em função da razão H/C. Adaptado de [233].

Tabela 6. Parâmetros de rugosidade (amplitude e espaçamento) obtidos pelo método de escala areal de a-C:H.

H/C (C ₂ H ₂ :H ₂)	<i>Ra</i> – <i>CLA</i> (nm)	<i>Rq</i> – <i>RMS</i> (nm)	<i>Rku</i>	<i>Rsk</i>	<i>Rsm</i> (μm)
1	$3,2 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	- 0,04	0,13	$0,14 \pm 0,02$
1,33	$3,3 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	- 0,05	0,14	$0,17 \pm 0,01$
2	$3,3 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	- 0,05	0,12	$0,15 \pm 0,01$
4	$3,4 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	- 0,05	0,15	$0,17 \pm 0,03$
10	$3,3 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	- 0,04	0,14	$0,14 \pm 0,01$

4.2.2. Dimensões fractais

A complexidade da superfície de a-C:H foi caracterizada pela relação entre os parâmetros de rugosidade e sua dimensão fractal [218, 220]. A Figura 43 mostra os perfis da natureza fractal nas superfícies aleatórias auto-afins, obtidos a partir das imagens de AFM (em escala areal) de topografia e de potencial elétrico de contato pela relação H/C. Como já

mencionado anteriormente, a dimensão fractal D_f corresponde à inclinação do ajuste linear no gráfico $\log(N(l))/\log(1/l)$ (contagem de caixa/tamanho da caixa) e, em superfícies auto-afins, geralmente é estabelecida que as propriedades estatísticas de sua morfologia sejam invariantes sob diferentes níveis de escala [238, 239]. As dimensões fractais calculadas pelo método de escala areal (Tabela 7), representam o grau de irregularidade na morfologia dos mapas topográficos e dos padrões de distribuição de portadores de carga em função da relação H/C na superfície de a-C:H. A dimensão fractal é independente da saturação de hidrogênio na superfície e esta observação está de acordo com a similaridade dos parâmetros de rugosidade apresentados na Figura 42 e Tabela 6.

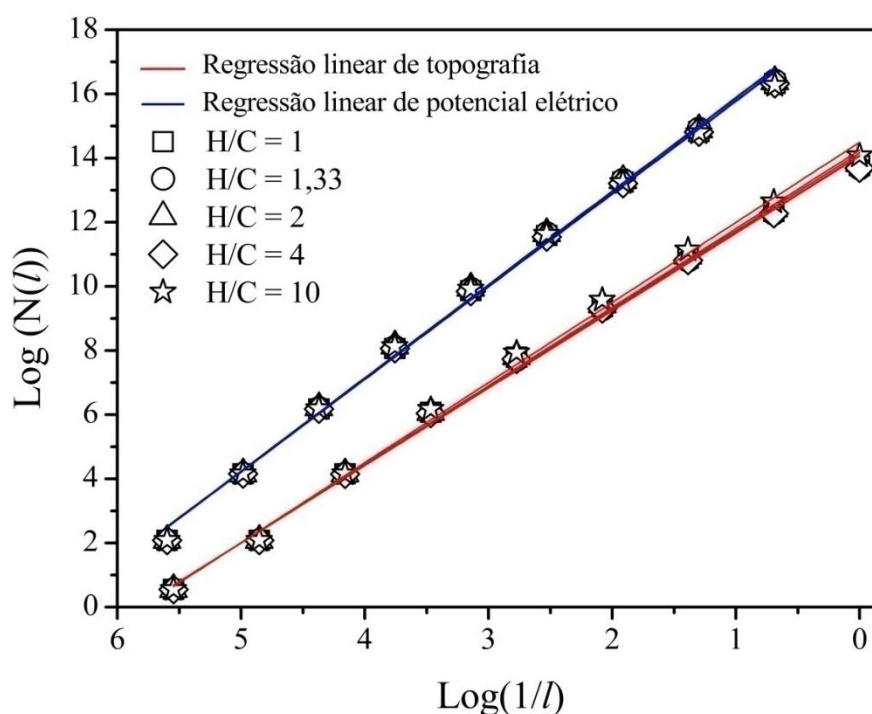


Figura 42. Comparação da estrutura fractal de a-C:H nas imagens de topografia e de potencial elétrico em função da razão H/C pelo *Box-Counting method*. Adaptado de [223].

Tabela 7. Dimensões fractais (em área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) nos filmes dielétricos de a-C:H.

H/C (C ₂ H ₂ :H ₂)	Dimensão fractal D_f	
	Topografia	Potencial elétrico
1	$2,38 \pm 0,03$	$2,56 \pm 0,01$
1,33	$2,36 \pm 0,03$	$2,58 \pm 0,01$
2	$2,40 \pm 0,02$	$2,57 \pm 0,01$
4	$2,37 \pm 0,03$	$2,56 \pm 0,01$
10	$2,42 \pm 0,02$	$2,56 \pm 0,01$

4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E ÍNDICES DE DEFORMAÇÃO

No a-C:H, a dureza varia tipicamente de 10 a 20 GPa [11] e o módulo de elasticidade varia de 60 a 210 GPa [10]. Conforme apresentado na Tabela 8, tanto a dureza H quanto o módulo de elasticidade E diminuem monotonicamente com o aumento da razão $[H]/[C]$. No entanto, quando utilizadas independentemente, essas propriedades mecânicas são inadequadas para prever a análise de mecanismo de deformação elástica e plástica [224]. Em particular, são usados os índices de deformação elástica H/E e de deformação plástica H^3/E^2 para determinar o tipo de deformação predominante em relação às forças dissipativas. Quanto maior o índice H/E (maior resistência ao desgaste), maior a dissipação de energia e, quanto maior o índice H^3/E^2 (maior resistência à fratura), menor a dissipação de energia por amortecimento [124, 224]. Dessa forma, é obrigatória uma análise detalhada das duas proporções citadas para determinar a real contribuição das propriedades mecânicas no atrito.

Tabela 8. Efeito do hidrogênio superficial nas propriedades mecânicas dos filmes finos de a-C:H.

H/C (C₂H₂:H₂)	[H]/[C]	H (GPa)	E (GPa)	H/E	H^3/E^2 (GPa)
1	1,85 ±0,04	14,4 ±1,2	121,9 ±8,0	0,12 ±0,02	0,20 ±0,06
1,33	2,25 ±0,05	13,5 ±1,2	119,6 ±7,0	0,11 ±0,02	0,17 ±0,07
2	2,60 ±0,06	12,5 ±1,0	114,4 ±5,0	0,11 ±0,01	0,15 ±0,06
4	3,05 ±0,06	11,5 ±1,0	110,2 ±5,0	0,10 ±0,01	0,12 ±0,04
10	3,25 ±0,07	10,8 ±1,0	108,5 ±5,0	0,10 ±0,02	0,11 ±0,04

Já que as forças dissipativas dependem de vários aspectos mecânicos e tribológicos macroscópicos [240], i.e., elas são influenciadas em virtude das camadas que interagem diretamente com a ponta e também por vários átomos das camadas subjacentes. A Figura 44 mostra os índices de deformação elástica H/E e de deformação plástica H^3/E^2 em função da razão de concentração superficial $[H]/[C]$. Os valores para os índices estão dentro da dispersão experimental, da mesma ordem. Como pode ser observado, a-C:H introduz um efeito dissipativo por mecanismo de deformação elastoplástica que pode ser considerado independente do conteúdo de hidrogênio para uma interação de contato microscópico (baixa variação devida uma monocamada de H). Também pode indicar que o amortecimento transcendeu a profundidade de indentação na camada mais externa.

Na Figura 44, não é possível determinar se um menor índice H^3/E^2 implica em uma maior dissipação de energia por deformação plástica, levando a um maior atrito. Tal comportamento é contraditório e não explica as tendências para as forças dissipativas em função da razão $[H]/[C]$ na micro e nanoescala como mostradas no capítulo 4.4. No caso do índice H/E há uma menor dissipação de energia por deformação elástica. Essa tendência, por outro lado, é compatível com uma contribuição fonônica de dissipação de energia baseada na propagação de ondas acústicas em estruturas elásticas, onde um coeficiente de amortecimento menor está associado a um menor índice H/E .

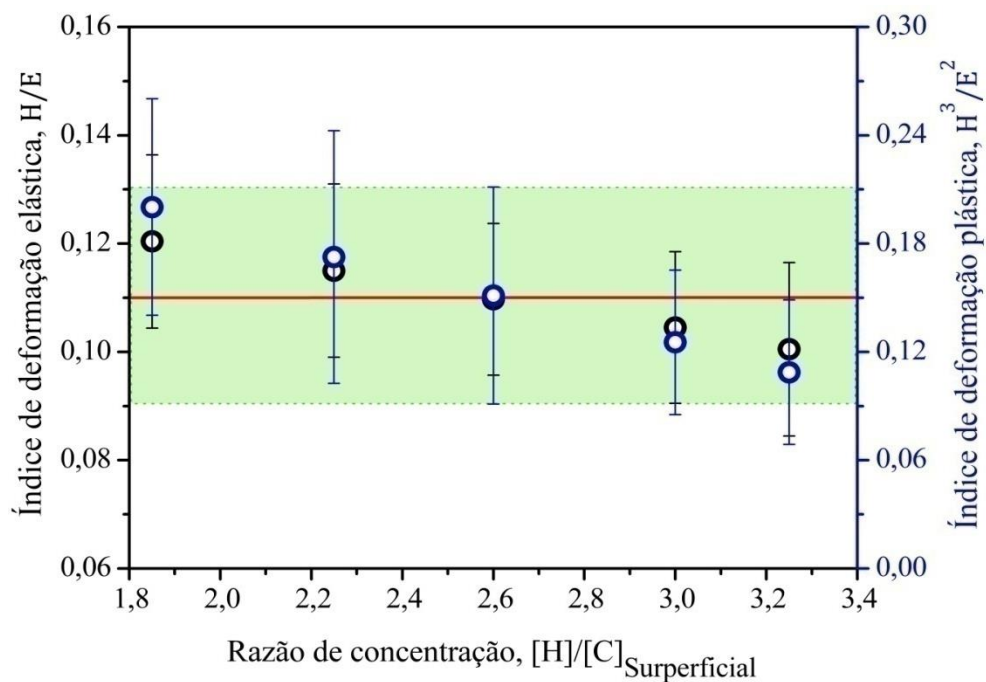


Figura 43. Índices de deformação elástica (H/E) e plástica (H^3/E^2) em função da razão de concentração $[H]/[C]$ na superfície de a-C:H. As incertezas experimentais foram calculadas por propagação de erro, considerando uma significância de 10% [223].

Uma análise direta dos mecanismos de deformação a partir de uma sequência de imagens de FEG-SEM das medidas de NUS é apresentada na Figura 45 para fornecer mais evidências dos pressupostos acima. Na região superior da Figura 45a, uma trilha foi realizada usando uma força normal de 500 mN. Pode-se visualizar na ampliação (Figura 45b) que ocorreu um mecanismo de deformação plástica (*sink-in effect*) no filme de a-C:H. Na região inferior da Figura 45a, cinco trilhas foram realizadas usando uma força normal de 10 mN (valor dos ensaios de micro-atrito). Contudo, nenhum mecanismo de deformação plástica é evidente em tal ampliação (Figura 45c). Independente da razão $[H]/[C]$, os filmes de a-C:H mostram indícios de um comportamento elastoplástico quando as cargas aplicadas são da

ordem de milinewtons. Assim, as forças dissipativas nas medições de atrito em microescala (NUS) são associadas à deformação molecular envolvendo somente as espécies químicas constituintes das asperezas (não visíveis na Figura 45c). Uma vez que a dissipação de energia depende do tipo de deformação das asperezas, faz-se necessária uma busca para evitar a soma dos mecanismos induzidos por atrito. A alternativa mais plausível é medir o nano-atrito por FFM/LFM usando uma força normal inferior a 100 nN [241, 242] como visto a continuação.

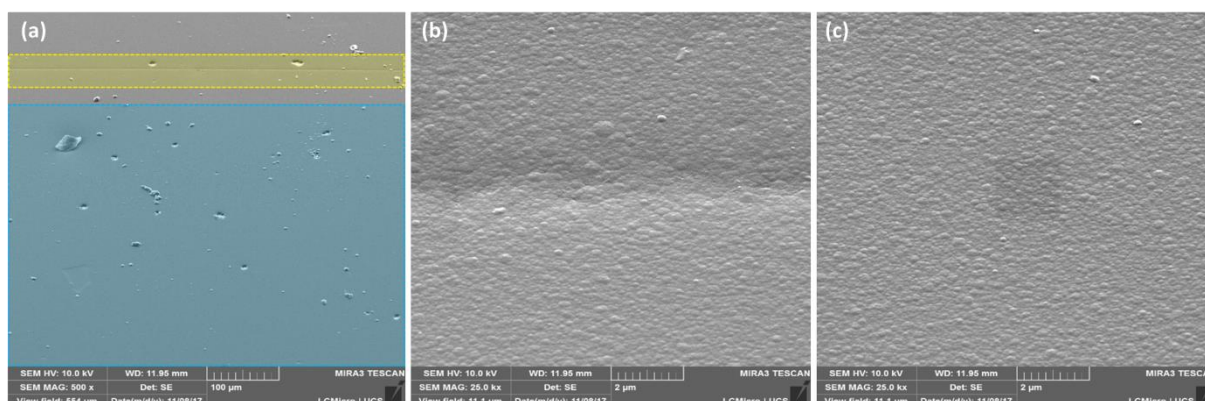


Figura 44. (a) Imagem de FEG-SEM após as medidas via NUS. A região superior (amarela) mostra uma trilha com força normal de 500 mN e, a região inferior (azul), cinco trilhas com força normal de 10 mN. Micrografias ampliadas da (b) região superior com deformação plástica (irreversível) e (c) inferior com deformação elástica.

4.4. EFEITO DO HIDROGÊNIO SUPERFICIAL SOBRE O POTENCIAL ELÉTRICO E AS FLUTUAÇÕES DAS FORÇAS DISSIPATIVAS

A Figura 46 apresenta as imagens de AFM de topografia (à esquerda) e de potencial eletrostático obtidas por KPFM (centralizadas) em função da relação H/C, e os perfis em linha das varreduras correspondentes (à direita) extraídos com uma distância A-B (linha verde) nos mapas de potencial. Como descrito anteriormente, a-C:H são compostos de *nanoclusters* compactos com algumas protuberâncias localizadas, conforme pode ser visto nas imagens topográficas nas Figuras 46(a-e) e Figuras 47(a-e). As imagens de KPFM revelam o excesso de carga elétrica nas superfícies, embora elas tenham diferentes faixas de potencial, os perfis não apresentam padrões descontínuos contendo altos valores de potencial. Por outro lado, as imagens de KPFM mostram um gradiente de potencial $\partial V/\partial d$ maior de 5 MV.m^{-1} (para dados estimados a partir do potencial de superfície, i.e., cerca de 0,1 V dividido por 20 nm é aproximadamente de 5 MV.m^{-1}). Este gradiente de potencial elétrico é comparável àqueles encontrados em muitos dielétricos, e.g., o polietileno, onde a disposição das cargas elétricas resulta em campos elétricos paralelos à superfície maior que $10 \text{ MV.m}^{-1} \equiv 0,01 \text{ V.nm}^{-1}$ [243].

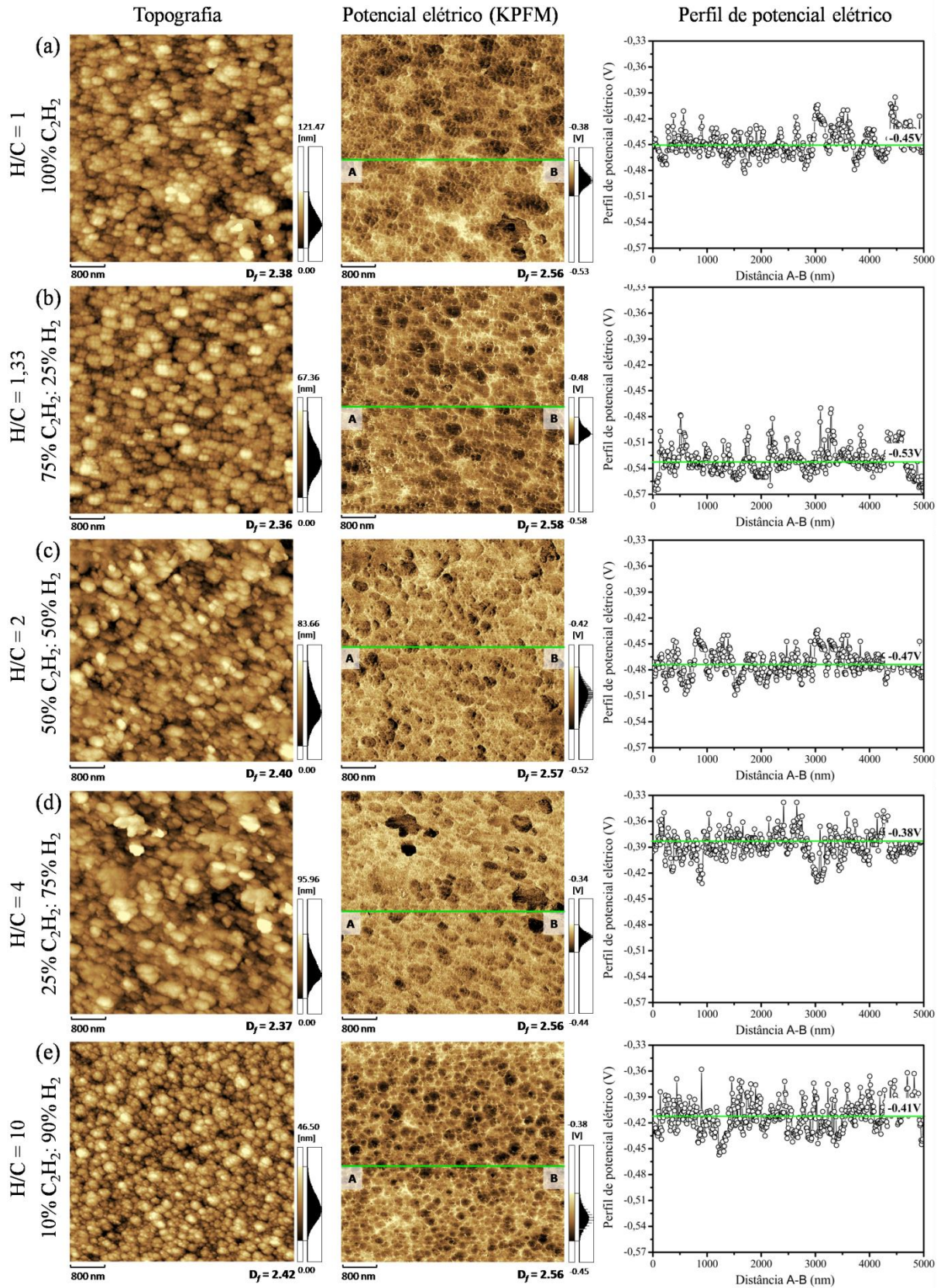


Figura 45. (a-e) Imagens de KPFM de topografia (coluna da esquerda) e de potencial elétrico (coluna central) dos filmes finos de a-C:H (área de varredura de $5 \times 5 \mu m^2$). No canto inferior direito de todas as imagens aparecem os valores correspondentes de dimensão fractal D_f . Os perfis em linha de potencial elétrico (coluna da direita) na distância A-B representam as oscilações pela razão H/C. Adaptado de [233].

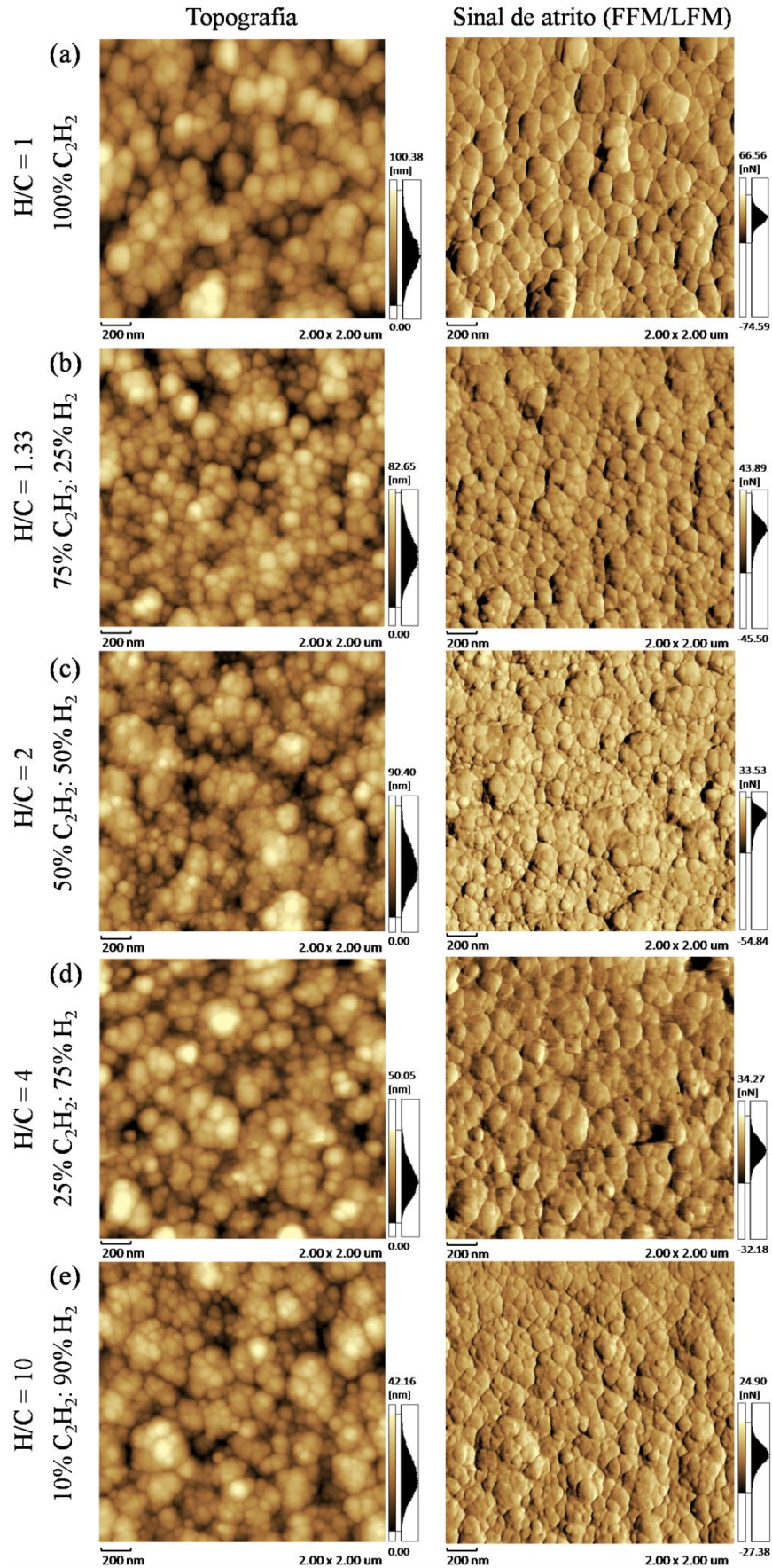


Figura 46. (a-e) Imagens de FFM/LFM de topografia (à esquerda) e de força de atrito (à direita) dos filmes dielétricos de a-C:H (área de varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) em função da razão [H]/[C]. Adaptado de [223].

A expectativa é que as superfícies com uma fração de átomos de carbono com hibridização sp^3 (como visto nas razões de deslocamento e de intensidade das bandas D e G no capítulo 4.1) fossem isolantes, porém os mapas de potencial confirmam a presença de interações elétricas de curto alcance durante o deslizamento na interface. Quando comparados com os materiais dielétricos eletrizados por atrito, os potenciais elétricos são, de fato, muitos semelhantes aos gradientes detectados nos filmes nanoestruturados [243].

4.4.1. Relação entre as interações em micro e nanoescala

Levando em consideração a variação no conteúdo de H superficial no a-C:H, o comportamento de atrito microscópico não pode ser explicado pela análise topográfica devido à mesma rugosidade e dimensões fractais, mas hipoteticamente está relacionado com os aspectos mecânicos como a deformação molecular (que depende das interações de contato em diferentes escalas). A compreensibilidade sobre as incertezas experimentais das deformações moleculares presume que esse não é o fator determinante para explicar as flutuações das forças dissipativas. Diante disso, uma investigação de atrito nanoscópico no regime elástico foi realizada por meio do efeito de hidrogênio sobre as mudanças estruturais e passivação superficial de a-C:H, assim como as interações elétricas pela relação entre o potencial elétrico de contato e a polarizabilidade. Salientando que as modificações físico-químicas da superfície na camada mais externa podem contemplar o estado de superlubricidade, o que constitui uma vantagem para o uso em dispositivos micro e nanoeletromecânicos.

A Figura 48 mostra a diferença de potencial na superfície (*surface potential difference*, SPD) que é uma subtração entre os intervalos de ponto máximo e mínimo dos histogramas em todas as imagens de KPFM, bem como as forças dissipativas em micro e nanoescala como uma função da razão de concentração superficial $[H]/[C]$. Na Figura 48a, observa-se que a SPD reduz com o aumento do conteúdo de hidrogênio até atingir uma interação elétrica de baixa intensidade representada pela região dentro da elipse amarela. A Figura 48b mostra que as forças dissipativas em contato microscópico e nanoscópico também reduzem com o aumento da razão $[H]/[C]$. Nas medições de contato microscópico, o sinal de atrito foi obtido por NUS usando uma força normal de 10 mN, onde pode ocorrer a deformação plástica das asperezas mesmo que a profundidade máxima não exceda 60 nm. Embora, o atrito esteja associado à rugosidade superficial e dimensão fractal, conforme já mencionado nos subcapítulos 4.2.1 e 4.2.2, não há diferença significativa na sua morfologia que explique tal comportamento de atrito. De fato, a similaridade obtida na saturação por hidrogênio implica

que este não deve ser o fator chave para determinar a flutuação das forças dissipativas. Para analisar mais detalhes no comportamento de atrito na camada mais externa de a-C:H foram realizadas medições de contato nanoscópico (Figura 48b). Essas forças de dispersão no regime elástico – associadas às imagens de FFM/LFM na Figura 47 – revelam uma flutuação no sinal de atrito com o aumento da razão $[H]/[C]$ e, assim, têm uma tendência similar a demonstrada pela técnica de NUS.

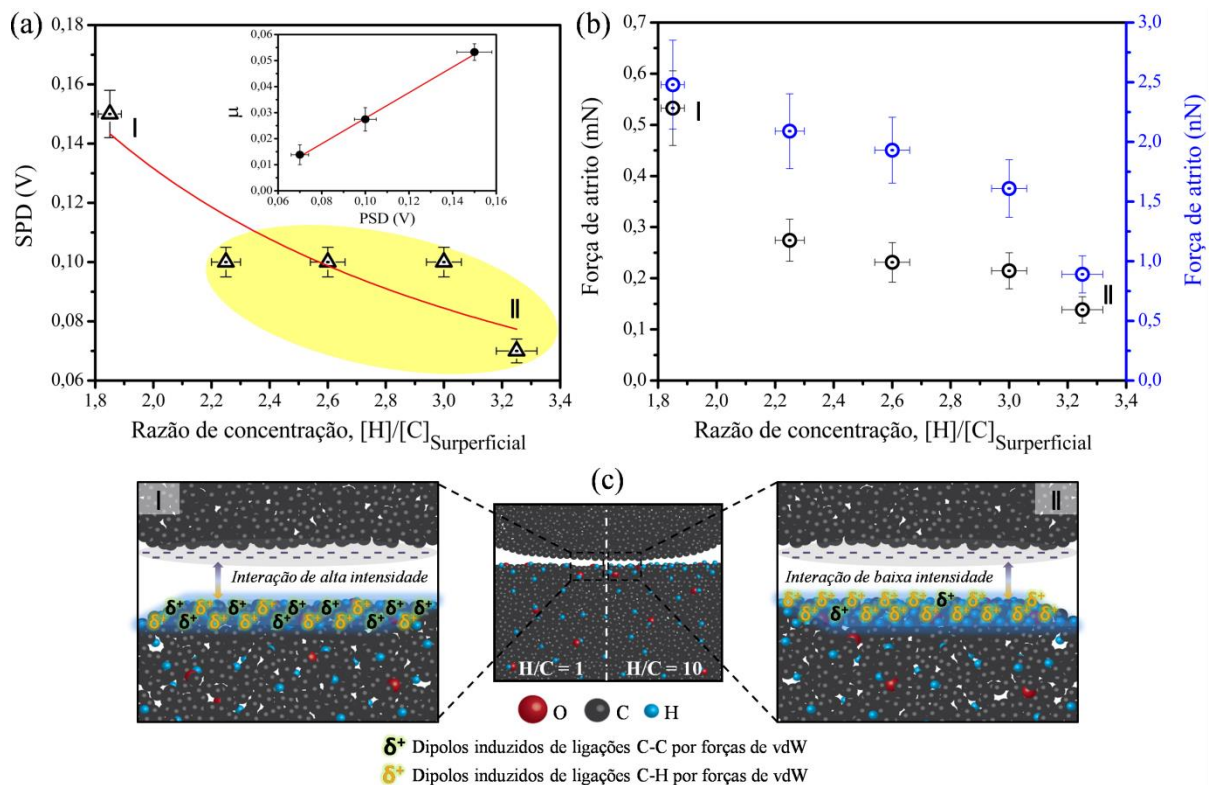


Figura 47. (a) Medidas da diferença de potencial na superfície (SPD) (triângulos pretos não preenchidos) e (b) força de atrito via NUS (círculos pretos) e FFM/LFM (círculos azuis) em função da razão de concentração $[H]/[C]$. O *inset* mostra coeficiente de atrito μ versus SPD. (c) Esquema das interações vdW-London (dipolos induzidos) para diferentes conteúdos de H na superfície de a-C:H. Adaptado de [233].

Para entender tais diferenças no comportamento do atrito, salienta-se que as interações eletrodinâmicas foram reconhecidas como desempenhando um papel importante na mecânica de contato em nanoescala [87, 88]. Como encontrado na literatura, a saturação de hidrogênio nos filmes dielétricos de a-C:H tende a diminuir as forças dissipativas por passivação superficial e mudanças estruturais que contribuem para atingir um coeficiente de atrito no regime de superlubricidade [21-23, 200, 244].

Os resultados indicam que os átomos de hidrogênio são quimicamente incorporados na camada mais externa de a-C:H (como visualizado na Figura 39). Quando ocorre a saturação

por hidrogênio, uma força de atrito de $\sim 0,85$ nN (coeficiente de atrito $\mu \approx 0,01$) é alcançado no FFM/LFM. Embora, a modificação estrutural devida ao hidrogênio esteja controlando o comportamento de atrito, um modelo de físico-química com entendimento fundamental deve ser proposto para incorporar a origem das forças de atrito. Trabalhos anteriores determinaram que a constante dielétrica (a capacidade de separar cargas de sinal diferente) diminui com o aumento do conteúdo de hidrogênio na rede amorfa [245]. Portanto, as forças de atrito podem estar correlacionadas às propriedades elétricas em ambas as interfaces de deslizamento. A Figura 48c mostra um esquema das interações de vdW na interface, quando menor a SPD, menor o coeficiente de atrito devido à saturação de H na superfície de a-C:H. O hidrogênio diminui a constante dielétrica da camada mais externa, o que leva a uma redução da intensidade dos dipolos elétricos na superfície. Da esquerda para a direita na Figura 48c, interações de dipolo induzido com um campo elétrico localizado de alta ($H/C = 1$) e baixa intensidade ($H/C = 10$) são representadas, respectivamente. Assim, os valores de potencial de superfície e força de atrito podem ser entendidos considerando que os nanodomínios multipolares (camada dipolar superficial que representa as ligações eletrônicas quimicamente dependentes da distância) são gerados a partir de arranjos de carbono com carga negativa (δ^-) e de hidrogênio com carga positiva (δ^+) perpendicular à superfície. Tais variações estão associadas à intensidade das interações de vdW na camada mais externa de a-C:H.

Quando dois sólidos entram em contato, a energia de interação entre os átomos que estão covalentemente ligados às camadas superficiais pode ser aproximada pelas forças de vdW (interações de Keesom, Debye e London) [45]. Devido à eletronegatividade muito próxima dos átomos de carbono e de hidrogênio (constituintes do diamante e do a-C:H), os dipolos permanentes a baixas e altas temperaturas que, respectivamente, correspondem as forças de Keesom e Debye, não podem explicar isoladamente a coesão dos hidrocarbonetos (C_nH_m) no estado líquido e sólido. Sabe-se que em moléculas apolares, as forças de dispersão de London são um fenômeno de mecânica quântica associado à polarizabilidade das duas partículas que interagem. Tais estados quânticos correspondem às flutuações da intensidade de campo no estado de energia mais baixo permitido, levando a um potencial de interação (atrativa) associado à formação de um dipolo instantâneo. A teoria quântica desta força particular de vdW desenvolvida por London e Eisenschitz, lida com a teoria de perturbação de segunda ordem (já que o termo de primeira ordem é igual a zero), resultando em uma interação com potencial de caráter atrativo proporcional a $-\alpha^2/r^6$ [246-248]. Já foi discutido anteriormente que α e r são a polarizabilidade e a distância entre as partículas que interagem, respectivamente. Além disso, a polarizabilidade α depende das configurações eletrônicas da

molécula (diferentes orbitais moleculares) e, conseqüentemente, é proporcional ao número total de elétrons. Neste caso, estritamente, os efeitos de superfície e interfaces de sólidos no fenômeno de atrito devem ser estudados e analisados por interações de longo e curto alcance e correlacionados com a energia de ionização envolvendo a mecânica quântica [249, 250]. Entretanto, aqui a contribuição é discutir uma abordagem mais simples envolvendo um modelo semiclássico a partir de uma percepção físico-química para correlacionar as forças de dispersão com a SPD e a polarizabilidade.

4.4.2. Polarizabilidade de *nanoclusters*

Para obter uma perspectiva físico-química sobre a natureza das forças de dispersão no a-C:H, a razão de concentração superficial $[H]/[C]$ é convertida em um número de elétrons normalizado Ne^* pela expressão matemática $(X_H \times Z_H) + (X_C \times Z_C)$, onde X e Z são a fração molar e o número atômico, respectivamente. Os átomos de H (hidrogênio) contribuem com um (1) elétron e os de C (carbono) com seis (6) elétrons. Essa abordagem trata cada átomo de vértice como um dipolo individual e permite calcular a polarizabilidade total como a resposta autoconsistente de um sistema de dipolos que interatuam. A Tabela 9 mostra uma estimativa para a polarizabilidade atômica dos dipolos por acoplamento de *clusters* usando o método de Hartree-Fock (HF) com diferentes conteúdos de hidrogênio na superfície. Esses valores foram calculados e comparados com resultados experimentais encontrados no banco de dados, contido no *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database* (CCCBDB) do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [251].

Tabela 9. Estimativa da polarizabilidade α_a dos dipolos pelo método de Hartree-Fock (HF), considerando o acoplamento de partículas esféricas dielétricas (*clusters*) a partir de dados experimentais.

X_{ij}	Ne^*	Frequência da 1. ^a energia de ionização ^a		α_a por acoplamento de <i>clusters</i> ^b		
		$\nu_H \times 10^{-16} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\nu_C \times 10^{-16} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\alpha_H \text{ (Å}^3\text{)}$	$\alpha_C \text{ (Å}^3\text{)}$	$\alpha_{clusters} \text{ (Å}^3\text{)}$
0,42	3,90			0,12	0,73	0,85
0,47	3,65			0,13	0,66	0,79
0,51	3,45	2,06	11,26	0,14	0,61	0,75
0,54	3,30			0,15	0,58	0,73
0,56	3,20			0,16	0,55	0,71

^a Comparado com a energia de ionização de H $\approx 13,60$ eV e C $\approx 11,26$ eV [251].

^b Comparado com a polarizabilidade de H $\approx 0,28 \text{ Å}^3$ e C $\approx 1,25 \text{ Å}^3$ [251].

Como o sólido molecular é composto de interações de van der Waals, o modelo proposto implica que apenas um tipo preponderante atue na interface de contato, i.e., sua resposta dielétrica de interação pode ser expressa como decorrente de uma rede de dipolos localizados associadas às forças de dispersão de London. Diante disso, define-se uma relação matemática quantitativa simples envolvendo uma densidade de elétrons proveniente das concentrações atômicas de H e C das camadas mais externas do material estudado.

A Figura 49a mostra que a polarizabilidade é proporcional ao Ne^* como uma função da razão $[H]/[C]$ na superfície de a-C:H. Essa relação entre α e Ne^* já era esperada e está relacionada com a força total do oscilador como descrevem as Equações 16a e b (seção 2.2.2). A Figura 49b mostra a relação entre a SPD e as forças de dispersão no regime elástico em função da polarizabilidade atômica dos dipolos por acoplamento de *clusters*. Como demonstrado para os gases nobres (hélio (He), néon (Ne), argônio (Ar), criptônio (Kr) e xenônio (Xe)), a polarizabilidade entre as espécies atômicas aumenta linearmente com o aumento do número total de elétrons (ver o gráfico inserido na Figura 49b) [240]. De fato, as forças de dispersão de London são usadas para explicar a condensação (forças atrativas) dos átomos de gás nobre. Baseando-se nas equações de atrito eletrônico (Equações 6a e 7a) [118], que consideram as interações de vdW em interfaces adsorbato-substrato, uma expressão matemática dessa circunstância física entre as forças dissipativas e a polarizabilidade relacionada com as mudanças estruturais provocada pelo processo de hidrogenação é mostrada pela regressão não linear na Figura 49b. A polarizabilidade afeta as forças de dispersão devido à interação induzida por dipolos cumulativos que dependem da forma molecular e da transição de momento dipolar quando há desvios instantâneos nas nuvens eletrônicas.

A Figura 50 mostra uma representação esquemática das superfícies de a-C:H com valores mínimo (esquerda) e máximo (direita) da razão $[H]/[C]$ e a relação das intensidades da energia potencial dos dipolos induzidos é ilustrada como dependente da polarizabilidade atômica. Consequentemente, uma superfície de dipolos induzidos com um campo elétrico localizado de baixa intensidade, i.e., polarizabilidade relativamente baixa devido a um baixo número total de elétrons, interage fracamente em processos de deslizamento, reduzindo as perdas de energia potencial por atrito. Assim, quanto maior a polarizabilidade, maior a energia potencial de atração. As interações de dipolos em baixo teor de hidrogênio são aleatórias e adotam configurações mais energéticas. Isso ocorre quando a área parcialmente positiva de um dipolo molecular é mantida próxima à área parcialmente positiva de um segundo dipolo molecular, contrariamente às configurações menos energéticas com o

aumento do conteúdo de hidrogênio superficial. Além disso, a partir das discussões supracitadas, pode-se concluir que as forças dissipativas provêm da modificação estrutural da superfície na camada mais externa, o que pode ser relacionado ao estado de superlubricidade representado na Figura 49b.

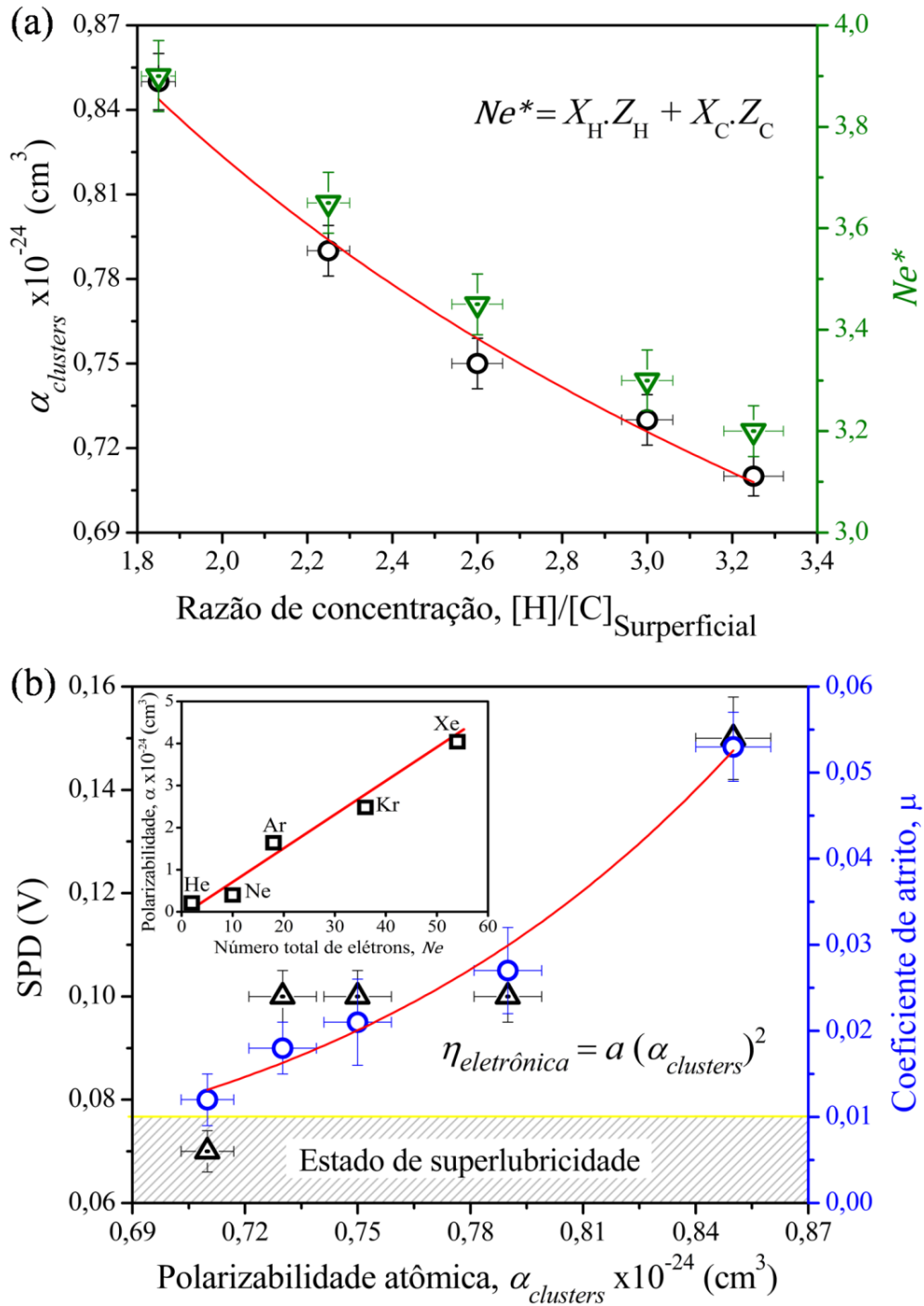


Figura 48. (a) Polarizabilidade atômica $\alpha_{clusters}$ e o número de elétrons normalizado Ne^* em função da razão $[H]/[C]$ de a-C:H. (b) Relação entre SPD e coeficiente de atrito em função de $\alpha_{clusters}$. O inset em (b) mostra a relação linear entre a α e o Ne^* de gases nobres. A expressão matemática representa uma parábola passando pela origem, relacionando a constante de amortecimento à polarizabilidade. Fonte: Elaborado pelo autor.

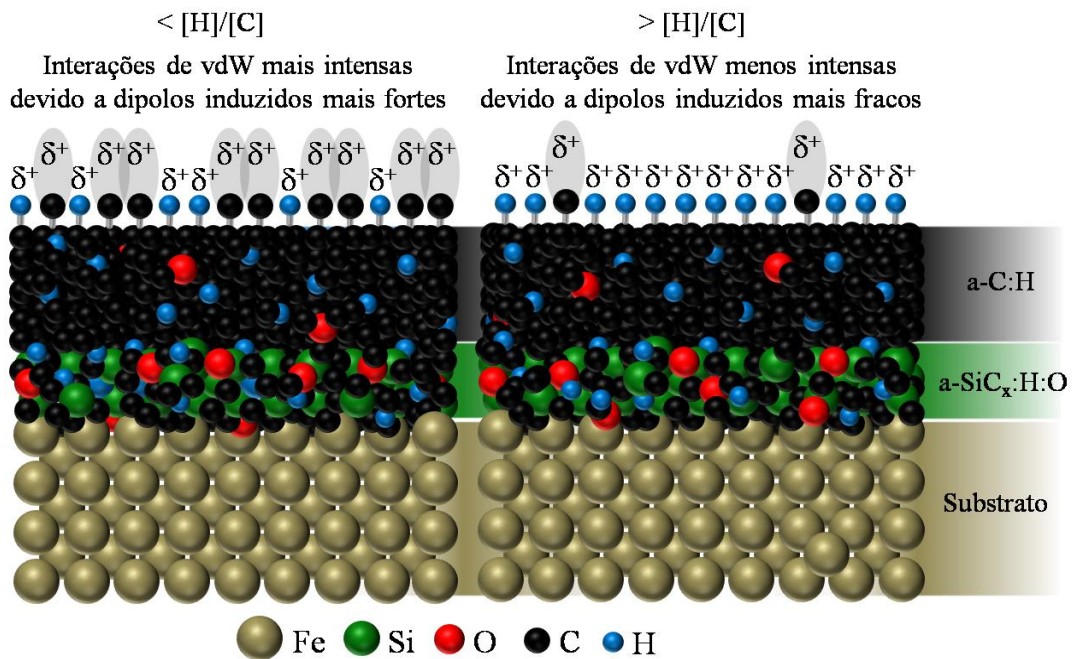


Figura 49. Esquema das intensidades de energia potencial dos dipolos induzidos (autopolarização) no a-C:H. Fonte: Elaborado pelo autor.

Como discutido na introdução, está bem estabelecido, a partir de resultados experimentais e simulações teóricas, que dois modelos distintos são necessários para entender as interações de contato de a-C:H com diferentes escalas de comprimento e conteúdos de hidrogênio. Diferentemente, o modelo apresentado a seguir explica o comportamento de atrito desses filmes nanoestruturados através de um mecanismo de interação dinâmica.

4.4.3. Mecanismo de amortecimento e dissipação de energia por acoplamento vdW-fônons

A relação entre a polarizabilidade e as forças dispersivas relatadas nesta pesquisa – atribuídas às interações de van der Waals, em particular as forças de dispersão de London – envolvendo as flutuações eletrodinâmicas pode ser vista no mecanismo proposto, que pode ser usado para interações atômico-moleculares não polares. Além disso, a passivação eletrônica pela saturação de hidrogênio no a-C:H reduz a dissipação de energia potencial decorrente da interação dos dipolos gerada pelo acoplamento vdW-London. A Figura 51 representa o mecanismo de amortecimento devido ao acoplamento vibracional da rede por interações elétron-fônon, as quais são responsáveis pela dissipação no estado de superlubricidade, de acordo com as leis fundamentais de atrito.

Especificamente, o primeiro passo do mecanismo são as interações atrativas com a aproximação de uma ponta de cristais com rede composta predominantemente por moléculas

não polares como o diamante (100% de caráter covalente) e Si_3Ni_4 (30% de caráter iônico e 70% de caráter covalente). Essa interação dinâmica provoca a formação de dipolos induzidos com campos elétricos localizados devido às forças intermoleculares que desencadeiam o amortecimento atômico. A intensidade de interação depende da polarizabilidade atômica por acoplamento de *clusters* e é relacionada ao momento de dipolo induzido, i.e., as transições rotacional, vibracional e eletrônica. Devido à frequência de oscilação das ligações de C-H e C-C na camada mais externa dos filmes nanoestruturados, ocorre as transições dos dipolos e, conseqüentemente, a energia potencial armazenada pela vibração coletiva da rede é dissipada via fônons para o arranjo estrutural do material.

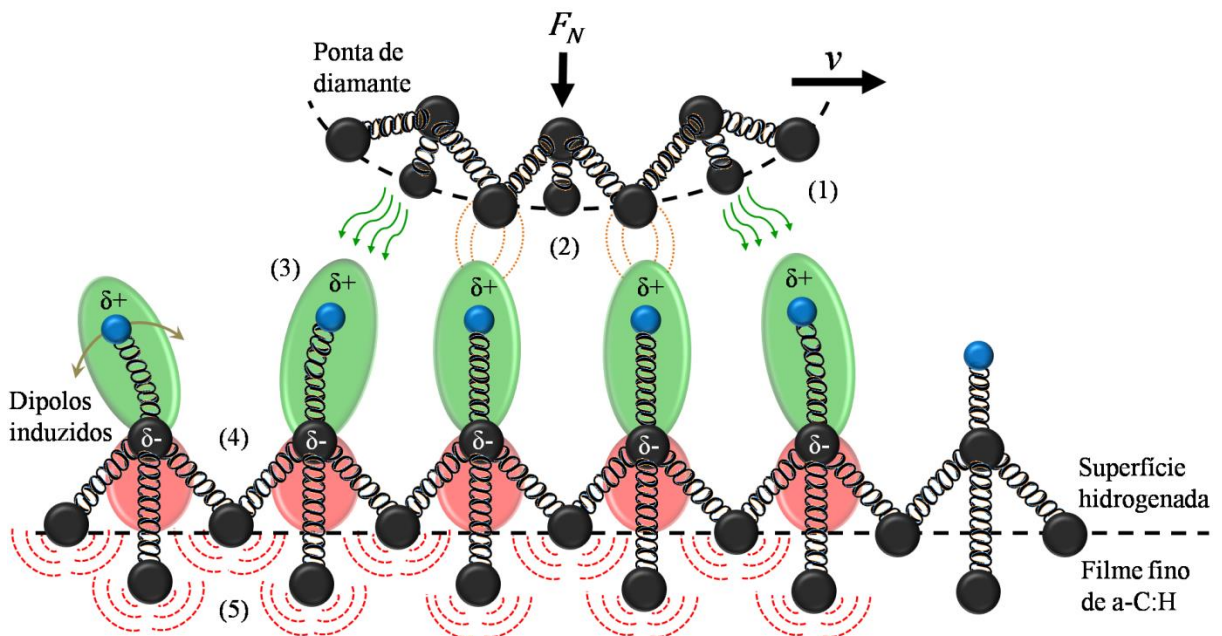


Figura 50. Mecanismo de amortecimento e dissipação por acoplamento vdW-fônons. (1) interações atrativas no sentido do deslizamento, (2) linhas de campo elétrico local das forças de van der Waals, (3) amortecimento atômico dependente da intensidade de interação, (4) transições de momento dipolar nas ligações de C-H e C-C, e (5) vibração coletiva da rede por fônons (dissipação de energia). Os átomos de carbono e de hidrogênio são representados pelas esferas de cor preta e azul, respectivamente. Fonte: Elaborada pelo autor.

Capítulo 5

Conclusões gerais e perspectivas futuras

Este capítulo final apresenta uma visão geral dos temas abordados que leva à síntese da pesquisa e, assim, instiga à busca de outras contribuições e suas relevâncias para entender a origem do atrito, bem como possíveis soluções para atingir o fenômeno de superlubricidade estrutural de forma controlada em diferentes níveis de escala.

Em virtude das observações mencionadas, as flutuações das forças de atrito próximas ao regime de superlubricidade estão relacionadas à composição química e às interações elétricas nas camadas mais externas dos filmes finos de a-C:H. A partir dos mapas vibracionais, infere-se que a superfície nanoestruturada de a-C:H é constituída por uma rede mista de carbono (orbitais híbridos sp^2 e sp^3) a partir da sobreposição de aglomerados fractais (*nanoclusters*). Percebe-se que as forças de van der Waals, em particular as forças de dispersão de London, apresentam um papel fundamental na interface deslizante associado a dipolos induzidos (autopolarização). Elas governam as interações efetivas geradas pelo comportamento coletivo dos átomos no amortecimento e a estabilidade do subsistema de nanodomínio multipolar mais externo em termos de suas propriedades dielétricas macroscópicas contínuas pelo conteúdo de hidrogênio e a razão sp^3/sp^2 no regime sem desgaste. Esses fatores de correlação definem a dependência da polarizabilidade dos dipolos induzidos para fornecer controle das forças intermoleculares na interface do par tribológico. De fato, existe uma contribuição pela energia potencial de acoplamento das vibrações da rede por interações elétron-fônon, as quais devem ser atribuídas na dissipação de energia, mesmo que outros mecanismos estejam envolvidos, como as interações eletrostáticas e magnéticas. Conclui-se que a saturação de hidrogênio reduz a polarizabilidade atômica enfraquecendo o potencial energético localizado dos dipolos induzidos na superfície de a-C:H, o que torna o estudo das interações de van der Waals no atrito desses sistemas indispensável. Essa

contribuição da intensidade atrativa e, conseqüentemente, os valores das forças dispersivas diminuem pela baixa polarizabilidade devido à menor densidade eletrônica da camada mais externa constituída de átomos de H e C. Desafios e demandas tecnológicas devem incorporar os conceitos físicos fundamentais para resolver problemas em nanoescala, como dispositivos nanoeletromecânicos, sensores piezoresistivos e levitação puramente elétrica. Do ponto de vista científico e industrial, identificar e entender esses mecanismos de amortecimento torna-se um elemento primordial para prever as propriedades tribológicas de um sistema, o que possibilitará controlar as funções superficiais de materiais compostos por matrizes dielétricas e semicondutoras com nanopartículas metálicas.

Os resultados obtidos neste trabalho relacionados à eficiência energética acrescentam algumas perspectivas para o desenvolvimento de pesquisas futuras:

1. Desenvolver um modelo analítico integrador para o mecanismo de acoplamento multipolar no atrito, baseado na mecânica semiclássica e quântica, a partir das teorias de flutuação-dissipação e de dispersão de London e do modelo de Lorentz (similar ao modelo de Drude para um metal). Sabe-se que o amortecimento em metais está associado a colisões dos elétrons da superfície de Fermi com impurezas, fônons, entre outras contribuições. Em dielétricos e semicondutores, não há superfície de Fermi; o potencial químico está em um intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução. O amortecimento pode ser considerado devido às colisões de transportadores fotoexcitados associados à polarizabilidade e aos potenciais de ionização, com vida útil excitada antes do relaxamento para o estado fundamental, e com a emissão de excitações como fônons, com uma dispersão correspondente dos elétrons.
2. Aplicar um campo elétrico externo durante as medições de atrito por deslizamento unidirecional e microscopia de força lateral. Para controlar a formação dos nanodomínios multipolares na interface deslizante, resultando em uma separação de cargas positivas e negativas correspondentes (efeito orientacional). Sabe-se que as moléculas não são estruturas rígidas, mas distribuições deformáveis de carga, que, se colocadas em um campo externo, tornam-se polarizadas, direcionando as forças de atração. Nesse processo o campo local produzido pelo conjunto dipolar poderá ser mais intenso, sobrepondo-se ao externo dependendo da densidade areal de cargas elétricas, conforme demonstrado para semicondutores [38, 77].
3. Identificar as contribuições predominantes na interface de outros sistemas para classificar via estruturas e/ou propriedades os mecanismos envolvidos.

Produção bibliográfica

5 artigos publicados em revistas internacionais de revisão por pares:

1. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello, L.M. Leidens, M.E.H.M. da Costa, F. Alvarez, T.A.L. Burgo, A.F. Michels e C.A. Figueroa. Towards superlubricity in nanostructured surfaces: the role of van der Waals forces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 20.34, (2018): 21949-21959.
2. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello, C.D. Boeira, L.M. Leidens, M.E.H.M. da Costa, F.L. Freire Jr., F. Alvarez, A.F. Michels e C.A. Figueroa. Nanoindentation unidirectional sliding and lateral force microscopy: evaluation of experimental techniques to measure friction at the nanoscale. *AIP Advances*, 8, (2018): 125013-10.
3. N. Bogoni Jr., C.M. Menezes, F.B. Costi, B.L. Perotti, F.G. Echeverrigaray, C.A. Perottoni, F. Alvarez e C.A. Figueroa. Nanoscopic origin of the dissipative friction forces on a diamond tip sliding on magnetite surfaces. *Thin Solid Films*. 660, (2018): 258-262.
4. L. M. Leidens, A.E. Crespi, C.D. Boeira, F.G. Echeverrigaray e C.A. Figueroa. Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC_x:H interface: a key factor for a-C:H adhesion. *Applied Surface Science*. 455, (2018): 1179-1184.
5. F.G. Echeverrigaray, S. Echeverrigaray, A.P.L. Delamare, C.H. Wanke, C.A. Figueroa, I.J.R. Baumvol, C. Aguzzoli. Antibacterial properties obtained by low-energy silver implantation in stainless steel surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 307, (2016): 345-351.

3 artigos em redação:

6. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello, C.D. Boeira, L.M. Leidens, B.L. Perotti, A.F. Michels, F.L. Freire Jr., F. Alvarez, A.F. Michels e C.A. Figueroa. Equation of damping and energy dissipation coupling mechanism to atomic-scale lattice vibrations. *In progress*.
7. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello, C.D. Boeira, L.M. Leidens, A.F. Michels, I.B. Izaguirre e C.A. Figueroa. Correlation between electrical contact resistance, friction and

wear and their dependence by relative humidity, sliding velocity and lifetime in self-lubricated dielectric films. *In progress*.

8. C.M. Menezes, N. Bogoni Jr., A.E. Crespi, F.G. Echeverrigaray, K. Calamba, H. Aboufadi, M. Oden e C.A. Figueroa. Friction phenomena in nitrided and post-oxidized pure iron system. *In progress*.

7 resumos apresentados em eventos científicos e publicado em anais:

1. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello, F. Alvarez, A.F. Michels e C.A. Figueroa. The nature of atomic-scale friction damping in a-C:D/H thin films. In: *International Brazilian Conference on Tribology – 3rd TRIBOBR*, 2018, Florianópolis – SC, Brasil.
2. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello e C.A. Figueroa. Physical understanding of nanoscale friction in a-C:H/D thin films. In: *XXXVII International Materials Research Congress – IMRC Mexican Materials Society*, 2018, Cancún – Q.R., México.
3. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello, F. Alvarez e C.A. Figueroa. Physical mechanisms for nanoscale friction of a-C:H/D thin films. In: *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - 44th ICMCTF*, 2018, San Diego – CA, EUA.
4. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello e C.A. Figueroa. Role of deuterium and hydrogen in the physical understanding of nano-friction in a-C:H/D thin films. In: *International Symposium and Exhibition – 64th AVS Advanced Surface Engineering Division – Science and Technology of Materials, Interfaces, and Processing*, 2017, Tampa – FL, EUA.

Participação como avaliador convidado do XXV Encontro de Jovens Pesquisadores da UCS e VII Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia. Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia, 2017, Caxias do Sul – RS.

5. F.G. Echeverrigaray, S.R.S. de Mello, L.M. Leidens, T.A.L. Burgo, A.F. Michels e C.A. Figueroa. Towards superlubricity in nanostructured surface: the role of hydrogen content and van der Waals interactions. In: *XVI Brazilian Materials Research Society Meeting - SBPMat Brazil-MRS*, 2017, Gramado – RS, Brasil.
6. V. Piroli, S.S. Tomiello, F.G. Echeverrigaray e C.A. Figueroa. On the understanding of hydrogen etching role in the adhesion of DLC films on steel using silicon-containing

interlayers and Si-DLC doping. In: *XVI Brazilian Materials Research Society Meeting - SBPMat Brazil-MRS*, 2017, Gramado – RS, Brasil.

Participação como membro da equipe executora do projeto Tecnova pela empresa Plasmar Indústria Metalúrgica Ltda do I Workshop de Tribologia pelo Instituto de Inovação do SENAI, 2016, São Leopoldo – RS.

Participação como avaliador convidado do XXIII Encontro de Jovens Pesquisadores da UCS e V Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia. Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia, 2015, Caxias do Sul – RS.

7. F.G. Echeverrigaray e C.A. Figueroa. Theoretical approach of electrostatic tribocharging in contact surfaces. In: *XIV Brazilian Materials Research Society Meeting - SBPMat Brazil-MRS*, 2015, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

1 prêmio de destaque:

Best Poster Award (*Silver Prize*) by International Union of Materials Research Societies – IUMRS. In: *XVI Brazilian Materials Research Society Meeting - SBPMat Brazil-MRS*, 2017, Gramado – RS, Brasil.

2 estágios de docência realizados na UCS:

Disciplina de Química Inorgânica I (QUI00299A) – Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias. Professor responsável (orientador): Dr. Carlos A. Figueroa. Carga horária: 80h. Ano/Período: 2017/4.

Disciplina de Práticas de Química (QUI0446A) – Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias. Professor responsável (orientador): Dr. Carlos A. Figueroa. Carga horária: 40h. Ano/Período: 2017/4.

Referências

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics, Volume I - The New Millennium Edition - Mainly Mechanics, Radiation, and Heat*. Basic Books, 1964.
- [2] R. P. Feynman. *There's (still) plenty of room at the bottom*. Engineering and Science, 1960.
- [3] R. H. French, et al. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1887-1944, 2010.
- [4] C. . Taylor. *Wear*, **221**, 1-8, 1998.
- [5] C. Donnet e A. Erdemir. *Tribol. Lett.*, **17**, 389-397, 2004.
- [6] C. Donnet e A. Erdemir. *Surf. Coatings Technol.*, **180-181**, 76-84, 2004.
- [7] K. Holmberg, P. Andersson e A. Erdemir. *Tribol. Int.*, **47**, 221-234, 2012.
- [8] K. Holmberg e A. Erdemir. *Friction*, **5**, 263-284, 2017.
- [9] B. Bhushan. *Modern tribology handbook*. CRC Press, 2001.
- [10] C. Donnet e A. Erdemir. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. Springer, 2008.
- [11] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **37**, 129-281, 2002.
- [12] S. L. Candelaria, et al. *Nano Energy*, **1**, 195-220, 2012.
- [13] C. Donnet e A. Grill. *Surf. Coatings Technol.*, **94-95**, 456-462, 1997.
- [14] A. Grill. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 428-434, 1999.
- [15] H. Ronkainen, "Tribological properties of hydrogenated and hydrogen-free diamond-like carbon coatings", VTT Publications - Technical Research Centre of Finland, 2001.
- [16] F. Gao, A. Erdemir e W. T. Tysoe, *Tribol. Lett.*, **20**, 221-227, 2005.
- [17] E. Staryga e G. W. Bąk. *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 23-34, 2005.
- [18] M. Kano. *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **16**, 201-210, 2006.
- [19] C. Donnet, et al. *Tribol. Ser.*, **36**, 137-142, 1999.
- [20] J. Andersson, R. A. Erck e A. Erdemir. *Wear*, **254**, 1070-1075, 2003.
- [21] J. C. Sánchez-López, A. Erdemir, C. Donnet e T. C. Rojas. *Surf. Coatings Technol.*, **163-164**, 444-450, 2003.
- [22] A. Erdemir. *Surf. Coatings Technol.*, **146-147**, 292-297, 2001.
- [23] A. Erdemir. *Tribol. Int.*, **37**, 1005-1012, 2004.
- [24] J. Fontaine, T. Le Mogne, J. L. Loubet e M. Belin. *Thin Solid Films*, **482**, 99-108, 2005.
- [25] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz e S. H. Kim. *Surf. Coatings Technol.*, **257**, 241-246, 2014.
- [26] A. Erdemir e O. Eryilmaz. *Friction*, **2**, 140-155, 2014.
- [27] J. Krim. *Sci. Am.*, **275**, 74-80, 1996.
- [28] B. N. J. Persson, *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*, 2^a ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2000.
- [29] D. Tabor e R. H. S. Winterton. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **312**, 435-450, 1969.
- [30] J. N. Israelachvili e G. E. Adams. *Nature*, **262**, 774-776, 1976.
- [31] J. Israelachvili, et al. *Reports Prog. Phys.*, **73**, 36601, 2010.
- [32] G. Binnig, C. F. Quate e C. Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930-933, 1986.
- [33] C. M. Mate, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1942-1945, 1987.

- [34] R. Bennewitz. Friction Force Microscopy. *In: Fundamentals of Friction and Wear - NanoScience and Technology*, Springer, 1-15, 2006.
- [35] J. Krim e A. Widom. *Phys. Rev. B*, **38**, 12184-12189, 1988.
- [36] J. Krim, D. H. Solina e R. Chiarello. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 181-184, 1991.
- [37] M. Cieplak, E. D. Smith e M. O. Robbins. *Science*, **265**, 1209-1212, 1994.
- [38] J. Y. Park e M. Salmeron. *Chem. Rev.*, **114**, 677-711, 2014.
- [39] R. J. Cannara, M. J. Brukman, K. Cimatu, A. V. Sumant, S. Baldelli e R. W. Carpick. *Science*, **318**, 780-783, 2007.
- [40] J. Krim. *Adv. Phys.*, **61**, 155-323, 2012.
- [41] S. R. S. De Mello, *et al. Sci. Rep.*, **7**, 3242-3250, 2017.
- [42] B. N. J. Persson, D. Schumacher e A. Otto. *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 204-212, 1991.
- [43] J. B. Sokoloff. *Phys. Rev. B*, **52**, 5318-5322, 1995.
- [44] C. Wang, B. Li, X. Ling e J. Zhang. *RSC Adv.*, **7**, 3025-3034, 2017.
- [45] F. London, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 8b, 1937.
- [46] H. C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058-1072, 1937.
- [47] K. Autumn, *et al. Nature*, **405**, 681-685, 2000.
- [48] ASTM G40-17 Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, West Conshohocken, PA, 2017.
- [49] I. Hutchings e P. Shipway. *Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials*, 2^a ed., Butterworth-Heinemann, 2017.
- [50] B. Bhushan. *Introduction to Tribology*, 2^a ed., John Wiley & Sons Ltd., 2013.
- [51] B. Armstrong-Hélouvy. *Control of machines with friction*, 1^a ed., Springer Science+Business Media New York, 1991.
- [52] H. P. Jost. *Wear*, **136**, 1-17, 1990.
- [53] A. Matthews, S. Franklin e K. Holmberg. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **40**, 5463-5475, 2007.
- [54] P. Stoyanov e R. R. Chromik. *Materials*, **10**, 550-597, 2017.
- [55] H. Czichos. *Tribology: a system approach to the science and technology of friction, lubrication and wear*, 1^a ed., Elsevier, 1979.
- [56] M. H. Müser. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 20-23, 2002.
- [57] Y. Z. Hu, T. B. Ma e H. Wang. *Friction*, **1**, 24-40, 2013.
- [58] D. Berman, A. Erdemir e A. V. Sumant. *ACS Nano*, **12**, 2122-2137, 2018.
- [59] D. Dowson, *History of Tribology*, 2^a ed., London/Bury St. Edmunds: Professional Engineering, 1999.
- [60] G. E. Totten, *et al. ASM Handbook, Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology*, 10^a ed., ASM International Staff Editorial Assistance, 2017.
- [61] V. L. Popov. *Contact Mechanics and Friction: Physical Principles and Applications*, 2^a ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017.
- [62] F. P. Bowden e D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford Classic Texts, New York: Oxford Univ. Press, 1950.
- [63] E. Rabinowicz. *J. Appl. Phys.*, **22**, 1373-1379, 1951.
- [64] J. F. Archard. *J. Appl. Phys.*, **24**, 981-988, 1953.
- [65] K. L. Johnson. *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **196**, 363-378, 1982.
- [66] E. Broitman. *Friction*, **2**, 40-46, 2014.
- [67] D. A. H. Hanaor, Y. Gan e I. Einav. *Int. J. Solids Struct.*, **59**, 121-131, 2015.
- [68] N. Manini, G. Mistura, G. Paolicelli, E. Tosatti e A. Vanossi. *Adv. Phys. X*, **2**, 569-590, 2017.

- [69] F. Intravaia e R. Behunin. *Phys. Rev. A*, **86**, 62517-62537, 2012.
- [70] V. V. Gobre e A. Tkatchenko. *Nat. Commun.*, **4**, 2341-2347, 2013.
- [71] T. Zanca, F. Pellegrini, G. E. Santoro e E. Tosatti. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **115**, 3547-3550, 2018.
- [72] B. N. J. Persson, E. Tosatti, D. Fuhrmann, G. Witte e C. Wö. *Phys. Rev. B*, **59**, 11777-11791, 1999.
- [73] R. Kubo. *Rep. Prog. Phys.*, **29**, 255-284, 1966.
- [74] J. L. Lebowitz. *Phys. Today*, **46**, 32-38, 1993.
- [75] H. Bercegol e R. Lehoucq. *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 90402-5, 2015.
- [76] J. Y. Park, R. J. Phaneuf, D. F. Ogletree e M. Salmeron. *Cit. Appl. Phys. Lett*, **86**, 172105-3, 2005.
- [77] J. Y. Park, D. F. Ogletree, P. A. Thiel e M. Salmeron. *Science*, **313**, 186, 2006.
- [78] G. von Heinicke. *Tribochemistry*. Berlin: Academy-Verlag, 1984.
- [79] *IUPAC - Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014.
- [80] V. V. Boldyrev. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**, 121-132, 2000.
- [81] F. P. Bowden e A. D. Yoffe. *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*, Cambridge Science Classics, Cambridge University Press, 1952.
- [82] F. P. Bowden e A. D. Yoffe. *Fast Reactions in Solids*, Butterworths, London, 1958.
- [83] C. Kajdas, E. Wilusz e S. Harvey. *Encyclopedia of tribology*, 1^a ed., Elsevier, 1990.
- [84] P. A. Thiessen, K. Meyer e G. Heinicke. *Grundlagen der Tribochemie*, vol. 1, Berlin: Akademie-Verlag, 1966.
- [85] L. Li, W. Song, A. Ovcharenko, M. Xu e G. Zhang. *Surf. Coatings Technol.*, **263**, 8-14, 2015.
- [86] H. T. Baytekin, A. Z. Patashinski, M. Branicki, B. Baytekin, S. Soh e B. A. Grzybowski. *Science*, **333**, 308-312, 2011.
- [87] T. A. L. Burgo, C. A. Silva, L. B. S. Balestrin e F. Galembeck. *Sci. Rep.*, **3**, 1-8, 2013.
- [88] T. A. L. Burgo e A. Erdemir. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **53**, 12101-12105, 2014.
- [89] F. Galembeck, T. A. L. Burgo, L. B. S. Balestrin, R. F. Gouveia, C. A. Silva e A. Galembeck. *RSC Adv.*, **4**, 64280-64298, 2014.
- [90] M. D. Hogue, E. R. Mucciolo, C. I. Calle e C. R. Buhler. *J. Electrostat.*, **63**, 179-188, 2005.
- [91] S. Kawai, *et al.* *Nat. Commun.*, **7**, 11559-7, 2016.
- [92] K. Nakayama, B. Bou-Said e H. Ikeda. *J. Tribol.*, **119**, 764-768, 1997.
- [93] K. Nakayama e R. A. Nevshupa. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35**, L53-L56, 2002.
- [94] K. Nakayama e F. Yagasaki. *Tribol. Lett.*, **66**, 1-11, 2018.
- [95] A. Ciniero, J. Le Rouzic, I. Baikie e T. Reddyhoff. *Wear*, **374-375**, 113-119, 2017.
- [96] L. Prandtl. *Z. Angew. Math. Mech.*, **8**, 85-106, 1928.
- [97] G. A. Tomlinson. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **7**, 905-939, 1929.
- [98] V. L. Popov e J. A. T. Gray. *J. Appl. Math. Mech. / Z. Angew. Math. Mech.*, **92**, 683-708, 2012.
- [99] A. Vanossi, N. Manini, M. Urbakh, S. Zapperi e E. Tosatti. *Rev. Mod. Phys.*, **85**, 529-552, 2013.
- [100] A. Bylinskii, D. Gangloff e V. Vuletic. *Science*, **348**, 1115-1118, 2015.
- [101] S. Y. Krylov e J. W. M. Frenken. *Phys. status solidi*, **251**, 711-736, 2014.
- [102] A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco e E. Meyer. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 134301, 2004.
- [103] M. Hirano. *Friction at the Atomic Level*. Wiley-VCH, 2018.
- [104] J. Frenkel e T. Kontorova. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **8**, 1340-1348, 1938.
- [105] O. M. Braun e Y. Kivshar. *The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications*, 1^a ed.,

- Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [106] M. Weiss e F. J. Elmer. *Phys. Rev. B*, **53**, 7539-7549, 1996.
 - [107] A. R. Burrige e L. Knopoff, *Bull. Seism Soc. Am.*, **57**, 341-371, 1967.
 - [108] C. H. Scholz. *Nature*, **391**, 37-42, 1998.
 - [109] T. Mori e H. Kawamura. *Phys. Rev. E*, **77**, 51123, 2008.
 - [110] M. Pica Ciamarra, E. Lippiello, C. Godano e L. de Arcangelis. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 238001, 2010.
 - [111] A. E. Filippov e V. L. Popov. *Tribol. Int.*, **43**, 1392-1399, 2010.
 - [112] G. V. Dedkov. *Mater. Lett.*, **38**, 360-366, 1999.
 - [113] A. E. Filippov, J. Klafter e M. Urbakh. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 135503, 2004.
 - [114] T. Bohlein, J. Mikhael e C. Bechinger. *Nat. Mater.*, **11**, 126, 2012.
 - [115] A. Bylinskii, D. Gangloff, I. Counts e V. Vuletic. *Nat. Mater.*, **15**, 717-722, 2016.
 - [116] G. Máté, Z. Néda e J. Benedek. *PLoS One*, **6**, e16518, 2011.
 - [117] B. N. J. Persson. *Surf. Sci.*, **281**, 153-162, 1993.
 - [118] B. N. J. Persson e A. I. Volokitin. *J. Chem. Phys.*, **103**, 8679-8683, 1995.
 - [119] C. Daly e J. Krim. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 803-806, 1996.
 - [120] A. I. Volokitin e B. N. J. Persson. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 94502, 2014.
 - [121] G. K. Binnig, US4724318A - Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution, 1988.
 - [122] K. L. Johnson. Normal contact of elastic solids – Hertz theory, *In: Contact Mechanics*, Cambridge University Press, 1989.
 - [123] H. Hertz. *The principles of mechanics presented in a new form*. Cosimo Classics, 2003.
 - [124] K. L. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, 1987.
 - [125] J. A. Greenwood e J. B. P. Williamson. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **295**, 300-319, 1966.
 - [126] Y. Mo, K. T. Turner e I. Szlufarska. *Nature*, **457**, 1116-1119, 2009.
 - [127] K. L. Johnson, K. Kendall e A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **324**, 301-313, 1971.
 - [128] B. Derjaguin, V. Muller e Y. Toporov. *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 314-326, 1975.
 - [129] R. D. O’Rorke, T. W. J. Steele e H. K. Taylor. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **30**, 362-391, 2016.
 - [130] D. S. Dugdale. *J. Mech. Phys. Solids*, **8**, 100-104, 1960.
 - [131] D. Maugis. *Eng. Fract. Mech.*, **43**, 217-255, 1992.
 - [132] R. W. Carpick, D. F. Ogletree e M. Salmeron. *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 395-400, 1999.
 - [133] U. Schwarz. *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 99-106, 2003.
 - [134] A. W. Bush, R. D. Gibson e T. R. Thomas. *Wear*, **35**, 87-111, 1975.
 - [135] B. N. J. Persson. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 116101-4, 2001.
 - [136] B. N. J. Persson, F. Bucher e B. Chiaia, *Phys. Rev. B*, **65**, 184106-7, 2002.
 - [137] U. Tartaglino, V. N. Samoilov e B. N. J. Persson. *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, 4143-4160, 2006.
 - [138] B. N. J. Persson. *Surf. Sci. Rep.*, **61**, 201-227, 2006.
 - [139] A. Musser. *Friction on the Nanoscale and the Breakdown of Continuum Mechanics*. Continuum, University of Sheffield, 2009.
 - [140] ASME B46.1 Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay),” 2009.
 - [141] C. Mathew, *Tribology on the Small Scale : A Bottom Up Approach to Friction, Lubrication, and Wear*, 1ª ed., New York, USA, 2008.

- [142] ISO 4287:1997 Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters, 1997.
- [143] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa e H. H. Soliman. *J. Mater. Process. Technol.*, **123**, 133-145, 2002.
- [144] R. Hooke. *Lectures de potentia restitutiva, or of spring explaining the power of springing bodies*. Oxford University Press, 1931.
- [145] W. D. Callister e D. G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7^a ed., John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [146] J. C. Russ. *The Image Processing Handbook*, 6^a ed., CRC Press, 2011.
- [147] T. Wieting, *Reed Magazine, Feature Story - Capturing Infinity*, 2010. Disponível em: https://www.reed.edu/reed_magazine/march2010/features/capturing_infinity/indexhtml Acessado em: 06/08/2018.
- [150] B. B. Mandelbrot. *Science*, **156**, 636-638, 1967.
- [151] B. B. Mandelbrot. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **72**, 3825-3828, 1975.
- [152] B. B. Mandelbrot, *Phys. Scr.*, **32**, 257-260, 1985.
- [153] A. Majumdar e B. Bhushan, *J. Tribol.*, **112**, 205, 1990.
- [154] H. O. Peitgen, H. Jürgens e D. Saupe. *Chaos and fractals: new frontiers of science*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [155] MDig - 29 padrões fractais hipnotizantes encontrados na natureza, *MDig*, 2014. Disponível em: <https://www.mdig.com.br/index.php?itemid=30380>. Acessado em: 06/08/2018.
- [156] R. S. Sayles e T. R. Thomas. *Nature*, **271**, 431-434, 1978.
- [157] J. F. Archard. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **243**, 190-205, 1957.
- [158] M. Nosonovsky e B. Bhushan. *Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces: friction, superhydrophobicity, and biomimetics*, 1^a ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [159] M. Ciavarella e G. Demelio. *J. Appl. Mech.*, **68**, 496, 2001.
- [160] A. Carpinteri e M. Paggi. *Chaos, Solitons & Fractals*, **42**, 2546-2552, 2009.
- [161] V. A. Parsegian. *Van der Waals Forces - A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*, 1^a ed., Cambridge University Press, 2006.
- [162] J. D. van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoofstand*, Universiteit Leiden, 1873.
- [163] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 2011.
- [164] F. London. *Z. Phys. Chem*, **11**, 222-251, 1930.
- [165] J. N. Israelachvili e D. Tabor. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **331**, 19-38, 1972.
- [166] M. Lessel, et al. *Physical review letters*, **111**, 035502, 2013.
- [167] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*, 3^a ed., Prentice Hall, 1999.
- [168] B. Bhushan. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **367**, 1445-1486, 2009.
- [169] D. M. Bishop e L. M. Cheung, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 119-133, 1982.
- [170] K. D. Bonin e V. V. Kresin, *Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules, and clusters*, World Scientific Publishing, 1997.
- [171] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloe. *Quantum Mechanics*, vol. 2, John Wiley & Sons Inc., 2006.
- [172] S. Olszewski. *Acta Physica Polonica Series A*, **94**, 49-70, 1998.
- [173] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov e S. Y. Shapoval. *Nat. Mater.*, **2**, 461-463, 2003.
- [174] E. Arzt, S. Gorb e R. Spolenak. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100**, 10603-10606, 2003.
- [175] W. Federle. *J. Exp. Biol.*, **209**, 2611-2621, 2006.

- [176] M. Peyrard e S. Aubry. *J. Phys. C: Solid State Physics*, **16**, 1593-1608, 1983.
- [177] O. Hod, E. Meyer, Q. Zheng e M. Urbakh. *Nature*, **563**, 485-492, 2018.
- [178] M. Hirano e K. Shinjo. *Phys. Rev. B*, **41**, 11837-11851, 1990.
- [179] M. Hirano, K. Shinjo, R. Kaneko e Y. Murata. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2642-2645, 1991.
- [180] K. Shinjo e M. Hirano. *Surf. Sci.*, **283**, 473-478, 1993.
- [181] E. Meyer e E. Gnecco. *Friction*, **2**, 106-113, 2014.
- [182] X. Zhang, Y. Huang, Z. Ma, L. Niu e C. Q. Sun. *Friction*, **3**, 294-319, 2015.
- [183] M. Hirano. *Surf. Sci. Rep.*, **60**, 159-201, 2006.
- [184] D. Berman, S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. Erdemir e A. V. Sumant. *Science*, **348**, 1118-1122, 2015.
- [185] D. Berman, *et al. Nat. Commun.*, **9**, 1164, 2018.
- [186] J. B. Pendry. *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 10301-10320, 1997.
- [187] J. M. Martin e A. Erdemir. *Phys. Today*, **71**, 40-45, 2018.
- [188] M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Pradeep, J. W. M. Frenken, J. A. Heimberg e H. W. Zandbergen. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 126101, 2004.
- [189] Z. Liu, *et al. Phys. Rev. Lett.*, **108**, 205503, 2012.
- [190] I. Leven, D. Krepel, O. Shemesh e O. Hod. *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 115-120, 2013.
- [191] C. E. Campaña e M. H. Müser. Theoretical Studies of Superlubricity, *In: Superlubricity*, Elsevier, 2007.
- [192] Z. Gong, X. Jia, W. Ma, B. Zhang e J. Zhang. *Appl. Surf. Sci.*, **413**, 381-386, 2017.
- [193] A. Ambrosetti, F. Ancilotto e P. L. Silvestrelli. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 321-325, 2013.
- [194] M. I. De Barros Bouchet, *et al. Sci. Rep.*, **7**, 46394, 2017.
- [195] K. Bewilogua e D. Hofmann, *Surf. Coat. Technol.*, **242**, 214-225, 2014.
- [196] P. W. Anderson, *Physical Review*, **109**, 1492-1505, 1958.
- [197] S. Aisenberg e R. Chabot. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2953-2958, 1971.
- [198] A. C. Ferrari e J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61**, 14095, 2000.
- [199] C. Casiraghi, A. C. Ferrari e J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **72**, 085401-14, 2005.
- [200] H. Okubo, K. Oshima, R. Tuboi, C. Tadokoro e S. Sasaki. *Tribol. Online*, **10**, 397-403, 2015.
- [201] Y.-N. Chen, T.-B. Ma, Z. Chen, Y.-Z. Hu e H. Wang. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 16148-16155, 2015.
- [202] P. A. Romero, L. Pastewka, J. Von Lautz e M. Moseler. *Friction*, **2**, 193-208, 2014.
- [203] S. Bai, T. Onodera e R. Nagumo. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 12559-12565, 2012.
- [204] E. Konca, Y.-T. Cheng, A. M. Weiner, J. M. Dasch e A. T. Alpas. *Tribol. Trans.*, **50**, 178-186, 2007.
- [205] G. Capote, L. F. Bonetti, L. V. Santos, V. J. Trava-Airoldi e E. J. Corat. *Thin Solid Films*, **516**, 4011-4017, 2008.
- [206] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, 3^a ed., William Andrew, 2009.
- [207] C. A. Figueroa, E. Ochoa e F. Alvarez. *J. Appl. Phys.*, **94**, 855, 2003.
- [208] R. R. Arslanbekov, A. A. Kudryavtsev e I. A. Movtchan. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **24**, 1079-1094, 1996.
- [209] S. Corujeira Gallo, Â. E. Crespi, F. Cemin, C. A. Figueroa e I. J. R. Baumvol. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **39**, 3028-3032, 2011.
- [210] S. M. M. Dufrière, *et al. Appl. Phys. A - Mater. Sci. Process.*, **117**, 1217-1225, 2014.
- [211] F. Cemin, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 15909-15917, 2015.
- [212] E. R. Petry, *et al. Surf. Eng.*, **32**, 779-785, 2016.

- [213] E. Neyts, A. Bogaerts e M. C. M. Van De Sanden. *J. Phys. Conf. Ser.*, **86**, 012020, 2007.
- [214] ABNT-NBR NM 87:2000 Carbon steel and alloy steel for general engineering purpose - Designation and chemical composition, 2000.
- [215] C. A. Figueroa e M. V. Fernandez. *Patente BR1020130299960* - Reator a plasma de tensão contínua ou pulsada de descarga luminescente intensa a baixa pressão por confinamento eletrostático e processos a plasma melhorador por tal dispositivo, 2013.
- [216] S. Kataria, S. Dhara, H. C. Barshilia, S. Dash e A. K. Tyagi. *J. Appl. Phys.*, **112**, 1-9, 2012.
- [217] F. Cemin, C. D. Boeira e C. A. Figueroa. *Tribol. Int.*, **94**, 464-469, 2016.
- [218] G. Guisbiers, *et al.* *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **40**, 1077-1079, 2007.
- [219] T. G. Souza Cruz, M. U. Kleinke e A. Gorenstein. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4922-4924, 2002.
- [220] N. A. Torkhov e V. A. Novikov. *Semiconductors*, **43**, 1071-1077, 2009.
- [221] W. Zahn e A. Zösch. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **358**, 119-121, 1997.
- [222] W. Zahn e A. Zösch. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **365**, 168-172, 1999.
- [223] W. C. Oliver e G. M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **7**, 1564-1583, 1992.
- [224] A. Leyland e A. Matthews, *Wear*, **246**, 1-11, 2000.
- [225] E. Tocha, H. Schönherr e G. J. Vancso. *Langmuir*, **22**, 2340-2350, 2006.
- [226] M. Munz. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **43**, 63001, 2010.
- [227] U. D. Schwarz, P. Köster e R. Wiesendanger. *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 2560-2567, 1996.
- [228] M. Varenberg, I. Etsion e G. Halperin, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 3362-3367, 2003.
- [229] D. B. Asay e S. H. Kim. *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 1-10, 2006.
- [230] D. B. Asay, E. Hsiao e S. H. Kim, *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 10-13, 2009.
- [231] A. Feiler, P. Attard e I. Larson. *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 2746-2750, 2000.
- [232] G. Irmer e A. Dorner-Reisel. *Adv. Eng. Mater.*, **7**, 694-705, 2005.
- [233] F. G. Echeverrigaray, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 21949-21959, 2018.
- [234] A. C. Ferrari. *Solid State Commun.*, **143**, 47-57, 2007.
- [235] R. P. Thomas Nelis, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*. RSC Advancing the chemical sciences, 2003.
- [236] I. S. Molchan, *et al.* *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **24**, 701-848, 2009.
- [237] G. Gamez, M. Voronov, S. J. Ray, V. Hoffmann, G. M. Hieftje e J. Michler, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **70**, 1-9, 2012.
- [238] M. Bogana, D. Donadio, G. Benedek e L. Colombo. *Europhys. Lett.*, **54**, 72-76, 2001.
- [239] R. Buzio, *et al.* *Surf. Sci.*, **444**, L1-L6, 2000.
- [240] K. Holmberg e A. Matthews, *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Amsterdam, Elsevier, 2009.
- [241] J. Zekonyte e T. Polcar. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 21056-21064, 2015.
- [242] Y. Jiang e K. T. Turner. *Extreme Mechanics Letters*, **9**, 119-126, 2016.
- [243] T. A. de L. Burgo, C. A. Rezende, S. Bertazzo, A. Galembeck e F. Galembeck. *J. Electrostat.*, **69**, 401-409, 2011.
- [244] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz e S. H. Kim. *Surf. Coatings Technol.*, **257**, 241-246, 2014.
- [245] S. P. Louh, I. C. Leu e M. H. Hon. *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 1000-1004, 2005.
- [246] E. Fermi, *Molecules, crystals, and quantum statistics*, 1st Editio. W.A. Benjamin, 1966.
- [247] F. London. On the theory and system of molecular forces, *In: Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers*, World Scientific Series, 2000.

- [248] R. Eisenschitz e F. London, On the ratio of the van der Waals forces and the homo-polar binding forces, *In: Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers*, World Scientific Series, 2000.
- [249] A. Ambrosetti, D. Alfè, R. A. DiStasio e A. Tkatchenko. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 849-855, 2014.
- [250] A. Ambrosetti, N. Ferri, R. A. DiStasio e A. Tkatchenko. *Science*, 351, 1171-1176, 2016.
- [251] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, Standard Reference Database Number 101, 19/04/2018. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/>. DOI: 10.18434/T47C7Z. Acessado em: 20/02/2018.
- [252] F. P. Bowden e L. Leben, *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 235, 371-391, 1936.
- [253] R. I. G. Hughes, *Perspect. Sci.*, 14, 457-524, 2006.
- [254] P. P. Kostrobij e B. M. Markovych, *Phys. Rev. B*, 93, 155401, 2015.