



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

**OTIMIZAÇÃO DA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE AÇO SAE 4140  
UTILIZANDO INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO  
DEPOSITADAS A PARTIR DE TETRAMETILSILANO**

VANESSA PIROLI

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ALEJANDRO FIGUEROA

Caxias do Sul, 2022

**VANESSA PIROLI**

**OTIMIZAÇÃO DA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE AÇO SAE 4140  
UTILIZANDO INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO  
DEPOSITADAS A PARTIR DE TETRAMETILSILANO**

“Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 2022

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

P671o Piroli, Vanessa

Otimização da adesão de filmes de DLC sobre aço SAE 4140 utilizando intercadas contendo silício depositadas a partir de tetrametilsilano [recurso eletrônico] / Vanessa Piroli. – 2022.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Ciência dos materiais. 2. Materiais - Testes. 3. Filmes finos de diamantes. 4. Carbono - Aplicações industriais. 5. Adesão. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 621.791/.792

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

**VANESSA PIROLI**

**OTIMIZAÇÃO DA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE AÇO SAE 4140  
UTILIZANDO INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO  
DEPOSITADAS A PARTIR DE TETRAMETILSILANO**

Dissertação de mestrado submetida à avaliação da banca examinadora designada pelo colegiado do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul julgada adequada para obtenção do grau de mestre em materiais na área de processamento, caracterização e deposição de filmes finos. Aprovada em: 26 de agosto de 2022.

**Banca examinadora**

Professor Doutor Carlos Alejandro Figueroa (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Professor Doutor Alexandre Fassini Michels  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Professor Doutor Felipe Cemin  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Professor Doutor Newton Kiyoshi Fukumasu  
Escola Politécnica - Universidade de São Paulo

## AGRADECIMENTOS

Confesso que escrever os agradecimentos foi um dos momentos mais especiais da dissertação. É maravilhoso poder olhar para trás depois do trabalho pronto e perceber as pessoas que encontramos no caminho. Um ponto marcante desse mestrado foi o *timing*, pois toda a pesquisa aconteceu durante a pandemia, de 2020 a 2022. Foram anos muito difíceis para diversos nichos brasileiros e, obviamente, o mesmo ocorreu para a pesquisa científica. Hoje, percebo que o mestrado não foi fácil e não aconteceu conforme o planejado. Mas também não foi desesperador e tenho que agradecer a algumas pessoas por isso.

Em primeiro lugar agradeço a Deus, a Jesus e a todos os meus santos pela proteção e pela força que me transmitem até hoje. Agradeço a toda a minha família, em especial à minha mãe Juraci Herves, meu namorado William Felipe da Silva e a meu pai Camilo Piroli pela força, amor e motivação de sempre. Agradeço às minhas cachorrinhas Mel e princesa (que já são minhas irmãs) por todo o carinho. Agradeço também às minhas amigas de longa data Caroline Cechinato, Gabriela Corso, Natália Boff e Nicole Ballardin por todo o apoio e diversão (apesar de todas ainda pensarem que meu trabalho é fazer artesanato pra vender na praia). Enfim, amo muito todos vocês. Vocês são os pilares da minha vida.

Agradeço a todo o grupo Epipolé, cada um com seu jeitinho único. Agradeço a Jennifer Weber, Michael Goldbeck, Bruna Perotti, Carla Boeira e Leonardo Leidens pela parceria de sempre, ajuda, apoio, risadas, pelo café da tarde, por me aguentarem estressada e surtando, mas principalmente pelo ombro amigo. Agradeço também a Aline Schio, Michele Lima e Gabriel Lima pelas trocas de ideias e pela parceria. Agradeço ao meu orientador Dr. Carlos Figueroa pela ótima orientação, pelas oportunidades e por ter me acolhido no grupo Epipolé. Agradeço ao professor Dr. Alexandre Michels por toda a ajuda na parte experimental (em especial no equipamento PECVD). Sem você certamente o equipamento iria explodir em algum momento. Finalmente, me orgulho em dizer que sou parte do grupo Epipolé.

Agradeço às colaborações que fizemos durante esse mestrado. Essas parcerias foram essenciais para a avaliação sistemática dos resultados desse projeto. Agradeço ao Dr. Newton Fukumasu pelos testes de riscamento na USP e aos Drs. Felipe Cemin e Fernando Alvarez pelas análises de XPS na Unicamp.

Obrigada a todos de coração!

*"O céu é o limite, para aquele que corre atrás e nunca desiste"*

Luigi Arruda

## RESUMO

Filmes de carbono tipo diamante (DLC) vêm ganhando espaço na indústria automotiva, aeronáutica, biomédica e decorativa devido ao seu baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste. Entretanto, a baixa adesão entre o filme de DLC e ligas ferrosas representa um obstáculo para sua aplicação. O uso de intercamadas contendo Si visa melhorar a adesão dos filmes. Contudo, a necessidade de elevadas temperaturas na deposição das intercamadas inviabiliza aplicações tecnológicas. Nesse sentido, o *etching* de H<sub>2</sub> é utilizado para melhorar a adesão geral dos filmes, através da limpeza química da superfície da intercamada com plasma de H<sub>2</sub>. O *etching* de H<sub>2</sub> é aplicado após a deposição da intercamada contendo Si. Esse trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do *etching* de H<sub>2</sub> na adesão de filmes de DLC sobre o aço SAE 4140, em sistemas com intercamadas contendo Si, obtidas a partir de tetrametilsilano (TMS) e depositadas em baixas temperaturas (iniciando em 85 °C). Foram depositadas duas séries de amostras, denominadas (1) série com *etching* de H<sub>2</sub> e (2) série sem *etching* de H<sub>2</sub>, que diferem entre si somente pela presença do *etching* de H<sub>2</sub>. Variou-se a temperatura de deposição da intercamada nas duas séries. Os resultados dos testes de riscamento mostraram adesão dos filmes de DLC para todas as temperaturas de deposição da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, com cargas críticas variando de 4 N a 6 N. A série com *etching* de H<sub>2</sub> apresentou delaminação parcial em algumas condições de deposição. De acordo com os resultados de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES), o *etching* de H<sub>2</sub> retirou considerável teores de elementos como C, Si e O da interface entre o filme de DLC e a intercamada contendo Si. Isso contribuiu para a redução da espessura da intercamada. Análises de espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) caracterizaram os filmes de DLC e as intercamadas contendo Si como filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC<sub>x</sub>:H), respectivamente. Teores inferiores a ~5% de oxigênio foram medidos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) nas interfaces e no interior da intercamada da série sem *etching* de H<sub>2</sub>. Concluiu-se que a boa adesão dos filmes de DLC das amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub> (em temperaturas tão baixas como 85 °C) é consequência do baixo teor de oxigênio presente na estrutura e do uso de baixa pressão de base (~0,8 Pa) no sistema de deposição. Esse trabalho observou que (1) a aplicação do *etching* de H<sub>2</sub> não é fundamental para a adesão de filmes de DLC em processos com baixas temperaturas de deposição de intercamadas contendo Si, formadas a partir do precursor TMS e depositadas em sistemas com pressão de base tão baixas como ~0,8 Pa; (2) é possível depositar filmes de DLC bem aderidos, em sistemas com intercamadas contendo Si (formadas a partir de TMS) depositadas em temperaturas tão baixas quanto 85 °C.

Palavras-chave: DLC, intercamada, *etching* de H<sub>2</sub>, baixa temperatura, adesão

## ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films have been gaining space in the automotive, aeronautical, biomedical and decorative industries due to their low coefficient of friction and high wear resistance. However, the low adhesion between the DLC film and ferrous alloys represents an obstacle to its application. The use of Si-containing interlayers aims to improve the adhesion of the films. However, the need for high temperatures in the deposition of the interlayers makes technological applications unfeasible. Therefore, hydrogen etching is considered an alternative to improve the overall adhesion of the films, through a chemical cleaning of the interlayer surface with hydrogen plasma. Hydrogen etching is applied after the deposition of the Si-containing interlayer. This work aims to evaluate the effect of hydrogen etching on the adhesion of DLC films to SAE 4140 steel, in systems with Si-containing interlayers, obtained from tetramethylsilane (TMS) and deposited at low temperatures (starting at 85 °C). Two sets of samples were deposited, called (1) series with hydrogen etching and (2) series without hydrogen etching, which differ from each other only by the presence of hydrogen etching. The interlayer's deposition temperature was varied in the two series. The scratch test showed adhesion of the DLC films for all deposition temperatures of the series without hydrogen etching, with critical loads ranging from 4 N to 6 N. The series with hydrogen etching showed partial delamination in some deposition conditions. According to the results of glow-discharge optical emission spectroscopy (GDOES), the hydrogen etching removed considerable amounts of elements such as C, Si and O from the interface between the DLC film and the Si-containing interlayer. This contributed to the reduction of the interlayer's thickness. Raman spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) characterized the DLC films and the Si-containing interlayers as hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) and hydrogenated amorphous silicon carbide (a-SiC<sub>x</sub>:H), respectively. Oxygen contents below ~5% were measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) at the interfaces and at the interlayer of the series without hydrogen etching. It was concluded that the good adhesion of the DLC films of the samples of the series without hydrogen etching (at temperatures as low as 85 °C) is a consequence of the low oxygen content present in the structure and the use of a low background pressure (~0.8 Pa) in the deposition system. This work observed that (1) the application of hydrogen etching is not necessary to ensure adhesion of DLC films in processes with low deposition temperatures of Si-containing interlayers, formed from TMS and deposited in systems with low background pressure as ~0.8 Pa; (2) it is possible to deposit well-adhered DLC films in systems with Si-containing interlayers (formed from TMS) deposited at temperatures as low as 85 °C.

Keywords: DLC, interlayer, hydrogen etching, low temperature, adhesion

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Modelo ilustrativo da estrutura química dos filmes a-C:H.....	22
<b>Figura 2.</b> Classificação dos filmes de DLC de acordo com a composição química....	22
<b>Figura 3.</b> Diagrama de fases ternário para os revestimentos de DLC considerando o equilíbrio $sp^3/sp^2$ e o teor de hidrogênio.....	23
<b>Figura 4.</b> Ilustração do (a) equipamento de PECVD e (b) dispositivo de confinamento eletrostático do plasma.....	27
<b>Figura 5.</b> Ilustração de fatores físicos e químicos que degradam a adesão entre o filme de DLC e uma liga ferrosa.....	31
<b>Figura 6.</b> Estrutura química de líquidos organo-silanos utilizados na deposição de intercamadas contendo Si.....	33
<b>Figura 7.</b> (a) Deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 2p de Si e (b) conteúdo atômico de oxigênio presente no interior da intercamada a-SiC <sub>x</sub> :H.....	36
<b>Figura 8.</b> Ilustração esquemática do efeito da temperatura na dessorção de oxigênio residual.....	37
<b>Figura 9.</b> Ilustração do mecanismo de <i>etching</i> de H <sub>2</sub> na interface a-C:H/a-SiC <sub>x</sub> :H.....	41
<b>Figura 10.</b> Concentração atômica de oxigênio, determinada por XPS, em função da pressão parcial de oxigênio nas duas interfaces da estrutura sanduíche.....	42
<b>Figura 11.</b> Equipamento de deposição EC-PECVD.....	46
<b>Figura 12.</b> Ilustração das etapas de deposição da série (a) com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e (b) sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	49
<b>Figura 13.</b> Fluxograma referente ao procedimento experimental do trabalho de mestrado.....	50
<b>Figura 14.</b> Fotografia das amostras da série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e suas cargas críticas.....	54
<b>Figura 15.</b> Variação da carga crítica (Lc <sub>2</sub> ) das amostras das séries com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> em função da temperatura de deposição da intercamada.....	56
<b>Figura 16.</b> Microscopia de topo dos filmes a-C:H da série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> (à esquerda) e da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> (à direita).....	58

<b>Figura 17.</b> Variação da densidade de defeitos de filmes a-C:H com a temperatura de deposição de intercamadas para a série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e para a série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 18.</b> Relação entre a densidade de defeitos, carga crítica e temperatura de deposição da intercamada contendo Si para a (a) série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e (b) série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	61
<b>Figura 19.</b> Parâmetros de rugosidade Ra e Rq para a (a) série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e (b) série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	62
<b>Figura 20.</b> Espectro Raman das amostras (a) 200 °C (H <sub>2</sub> ) da série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e (b) 200 °C da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	64
<b>Figura 21.</b> MEV/FEG das amostras (a) 100 °C (H <sub>2</sub> ) da série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e (b) 100 °C da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	65
<b>Figura 22.</b> Mapa químico de EDS da amostra 100 °C da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	66
<b>Figura 23.</b> Espessura da intercamada contendo Si em função da temperatura de deposição para a série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e para a série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	67
<b>Figura 24.</b> Perfis de composição química elementar em função da profundidade das amostras (a) 150 °C (H <sub>2</sub> ) da série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e (b) 150 °C da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	70
<b>Figura 25.</b> Razões (a) Si/C, (b) C/O e (c) Si/O referentes à região da intercamada contendo Si das amostras da série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> ...	72
<b>Figura 26.</b> Análise de FTIR para algumas amostras da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	74
<b>Figura 27.</b> Bandas de XPS associadas aos níveis eletrônicos (a) C 1s e (b) Si 2p para as amostras da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	76
<b>Figura 28.</b> Teor atômico de ligações medido nos espectros de (a) C 1s e (b) Si 2p para as amostras da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	77
<b>Figura 29.</b> (a) Banda de XPS associada ao nível eletrônico O 1s e (b) teor atômico estimado medido no espectro de O 1s para as amostras da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	81
<b>Figura 30.</b> Teor de oxigênio medido na interface a-C:H/a-SiC <sub>x</sub> :H, no interior da intercamada a-SiC <sub>x</sub> :H e na interface a-SiC <sub>x</sub> :H/aço para a série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	82
<b>Figura 31.</b> Ilustração do efeito da pressão de base e da pressão de deposição da intercamada (a) 0,8 Pa / 25 Pa e (b) 1,5 Pa / 60 Pa na composição química e adesão de estruturas a-C:H/a-SiC <sub>x</sub> :H/aço.....	83

<b>Figura 32.</b> Teores de oxigênio na interface a-C:H/a-SiC <sub>x</sub> :H e cargas críticas dos filmes a-C:H da série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> em função da temperatura de deposição da intercamada a-SiC <sub>x</sub> :H.....	85
<b>Figura 33.</b> Ilustração dos parâmetros de rugosidade Ra e Rq.....	104
<b>Figura 34.</b> a) Exemplo de micrografia tratada com o software ImageJ e (b) resultados da análise.....	109
<b>Figura 35.</b> Logaritmo natural do inverso da espessura da intercamada em função do inverso da temperatura absoluta para as séries com <i>etching</i> de H <sub>2</sub> e sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	111

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades do DLC, do aço e de possível materiais para intercamada....	32
<b>Tabela 2.</b> Procedimento experimental utilizado para a deposição de filmes a-C:H e a-SiC <sub>x</sub> :H em diferentes trabalhos do grupo de pesquisa.....	34
<b>Tabela 3.</b> Reações entre Si e H na etapa de <i>etching</i> de H <sub>2</sub> , com variação da temperatura.....	39
<b>Tabela 4.</b> Composição química (%wt) do aço SAE 4140.....	44
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros experimentais aplicados no <i>etching</i> de argônio.....	47
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros experimentais aplicados na deposição da intercamada.....	48
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros experimentais aplicados no <i>etching</i> de H <sub>2</sub> .....	48
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros experimentais aplicados na deposição dos filmes de DLC.....	49
<b>Tabela 9.</b> Designação das amostras das duas séries realizadas nesse trabalho.....	50
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros estimados para a função exponencial.....	110
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros estimados para a função linear.....	111

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Ajuste da função exponencial aos pontos experimentais da Figura 23.....	109
<b>Equação 2.</b> Equação de Arrhenius.....	110
<b>Equação 3.</b> Equação de Arrhenius na forma logarítmica.....	110
<b>Equação 4.</b> Ajuste da função linear aos pontos experimentais da Figura 35.....	111

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

a-C - Carbono amorfo  
a-C:H - Carbono amorfo hidrogenado  
a-C:Me - Carbono amorfo dopado com elemento metálico  
a-C:H:Me - Carbono amorfo hidrogenado dopado com elemento metálico  
a-C:H:Si - Carbono amorfo hidrogenado dopado com silício  
a-C:H:X - Carbono amorfo hidrogenado dopado com elemento não-metálico  
ads - Adsorvido  
AISI - Instituto americano de ferro e aço  
Al-DLC - Carbono amorfo dopado com alumínio  
a-SiC<sub>x</sub>:H - Carbetos de silício amorfo hidrogenado  
a-SiC:H:O - Carbetos de silício amorfo hidrogenado oxidado  
a-Si:H - Silício amorfo hidrogenado  
ATR - Refletância total atenuada  
BSE - Elétrons retroespalhados  
CEM - Misturador de evaporação controlada  
cps - Contagem de fótons de raios-x que atingem o detector por segundo  
CVD - Deposição química à vapor  
DC - Corrente contínua  
DLC - Carbono tipo diamante (*diamond-like carbon*)  
EC-PECVD - Deposição química a vapor assistida por plasma pulsado de corrente contínua com confinamento eletrostático  
EDS - Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia  
FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier  
GAP - Banda proibida  
GDOES - Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente  
HMDSO - Hexametildissiloxano  
IBAD - Deposição assistida por feixe de íons  
IFGW - Instituto de física Gleb Wataghin  
LACASUNE - Laboratório de caracterização de superfícies em nanoescala  
LCMAT - Laboratório de caracterização de materiais  
LCMIC - Laboratório central de microscopia professor Israel Baumvol  
LCMM - Laboratório de caracterização de materiais para mineração  
LESTT II - Laboratório de engenharia de superfícies e tratamentos térmicos II  
LFS - Laboratório de fenômenos de superfície  
Máx - Máximo  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
MEV/FEG - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo  
MFC - Controlador de fluxo mássico  
PECVD - Deposição química a vapor assistida por plasma  
PIII - Implantação iônica por imersão em plasma  
PPGMAT - Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais  
ppm - Parte por milhão

PVD - Deposição física à vapor  
RF - Rádio frequência  
SAE - Sociedade de engenheiros automotivos  
SDD - Detector de desvio de silício  
SE - Elétrons secundários  
Si-DLC - Carbono amorfo dopado com silício  
ta-C - Carbono amorfo tetraédrico  
ta-C:H - Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado  
TEOS - Tetraetoxissilano  
TMS - Tetrametilsilano  
u.a. - Unidades arbitrárias  
UCS - Universidade de Caxias do Sul  
UHV - Ultra alto vácuo  
UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas  
USP - Universidade de São Paulo  
XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x  
WD - Distância de trabalho

## LISTA DE SÍMBOLOS

A - Fator pré-exponencial  
Al - Alumínio  
Ar - Argônio  
B - Boro  
C - Carbono  
CH<sub>4</sub> - Metano  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - Acetileno  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - Etileno  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – Etano  
CO - Monóxido de carbono  
CO<sub>2</sub> - Dióxido de carbono  
Cr - Cromo  
CrC - Carboneto de cromo  
Cu - Cobre  
Ea - Energia de ativação  
F - Flúor  
Fe - Ferro  
Fe<sub>3</sub>C - Carbetto de ferro  
FeO - Óxido de ferro II  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Óxido de ferro III  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Óxido de ferro (II, III)  
Fe<sub>3</sub>Si - Siliceto de ferro  
g - Gasoso  
H - Hidrogênio  
H<sub>2</sub> - Molécula de hidrogênio  
H<sub>2</sub>O - Água  
He - Hélio  
HRc - Escala de dureza Rockwell C  
k - Constante de velocidade de uma reação química  
Lc<sub>2</sub> - Carga crítica  
Mn - Manganês  
Mo - Molibdênio  
N - Nitrogênio  
nº - Número  
O - Oxigênio  
O<sub>2</sub> - Molécula de oxigênio  
P - Fósforo  
P - Pressão  
R - Constante dos gases ideais  
R<sup>2</sup> ajustado - Coeficiente de correlação múltipla  
Ra - Rugosidade média  
Rq - Desvio médio quadrático da média de rugosidade

S - Enxofre  
s - Sólido  
Si - Silício  
SiC - Carbetto de silício  
SiCl<sub>4</sub> - Tetracloroeto de silício  
SiH<sub>4</sub> - Silano  
Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - Dissilano  
SiO - Monóxido de silício  
T - Temperatura  
Ti - Titânio  
vs. - Versus  
y<sub>i</sub> - Ordenada de afastamento  
W - Tungstênio  
~ - Aproximadamente  
%<sub>(wt)</sub> - Porcentagem em massa  
%<sub>(at)</sub> - Porcentagem atômica  
ΔG - Energia livre de Gibbs  
ΔG<sub>f</sub> - Energia livre de Gibbs de formação  
ΔH - Variação de entalpia  
μ - Micro  
α - Alpha  
σ - Sigma  
π - Pi  
λ - Livre caminho médio dos íons/moléculas

## LISTA DE UNIDADES DE MEDIDA

A - Ampere  
cm - Centímetro  
°C - Grau celsius  
eV - Elétron-volt  
g - Grama  
GPa - Gigapascal  
h - Hora  
J - Joule  
K - Kelvin  
kg - Quilograma  
kHz - Quilohertz  
kJ - Quilojoule  
kPa - Quilopascal  
m - Metro  
min - Minuto  
mm - Milímetro  
mN - Milinewton  
MPa - Mega Pascal  
N - Newton  
nm - Nanômetro  
Pa - Pascal  
rpm - Rotações por minuto  
s - Segundo  
sccm - Centímetros cúbicos padrão por minuto  
V - Volt  
W - Watt  
µm - Micrometro  
µs - Microsegundo

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
2.1 Alotropia do carbono.....	20
2.2 Filme de carbono amorfo.....	21
2.2.1 Classificação.....	22
2.2.2 Propriedades e aplicações.....	24
2.2.3 Deposição química a vapor assistida por plasma.....	25
2.3 Tribologia.....	28
2.4 Adesão.....	29
2.4.1 Aumento da adesão.....	31
2.4.2 Intercamada contendo silício.....	32
3 OBJETIVOS.....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Materiais.....	44
4.2 Métodos.....	45
4.2.1 Preparação metalográfica.....	45
4.2.2 Deposição dos filmes.....	45
4.3 Técnicas de caracterização.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1 Adesão, aspecto superficial, propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes.....	54
5.2 Estrutura físico-química.....	64
5.3 Química de interfaces.....	74
5.4 Instrumentação.....	85
6 CONCLUSÕES.....	86
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	87
8 PUBLICAÇÕES E CONFERÊNCIAS.....	88
REFERÊNCIAS.....	90
Apêndice A - Técnicas de caracterização.....	102
Apêndice B - Cálculo da densidade de defeitos.....	108
Apêndice C - Cálculo da energia de ativação.....	109

## 1 INTRODUÇÃO

A energia exerce um papel fundamental no desenvolvimento da sociedade humana. Estima-se que 23% da energia total produzida no mundo é consumida em perdas tribológicas. Desse total, 20% destina-se a vencer o atrito presente em contatos, superfícies e sistemas mecânicos e 3% atribui-se ao conserto de peças que experimentam algum tipo de desgaste (1).

Grande parte da energia gerada atualmente está relacionada com a queima de combustíveis fósseis. Uma das consequências adversas desse processo é a liberação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera. Elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> impactam negativamente a preservação ambiental e a qualidade de vida. A poluição atmosférica, o desequilíbrio do efeito estufa e a formação de chuvas ácidas são algumas das consequências das emissões de CO<sub>2</sub> no meio ambiente (1).

No intuito de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, algumas mudanças devem ser colocadas em prática. Dentre essas, destacam-se o uso de energias renováveis (eólica, solar, hidrelétrica) e/ou a redução de perdas energéticas em diversos setores industriais. O investimento em novas tecnologias na área de materiais, tribologia, superfície e lubrificação vêm crescendo nos últimos anos. Estima-se que em alguns anos, perdas energéticas poderão ser potencialmente reduzidas em 40% com o aprimoramento das propriedades de materiais através da ciência e engenharia. Com relação a custos, a implementação de tecnologias avançadas pode contribuir para a redução global de emissões em até 1460 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, equivalentes à economia de 450.000 milhões de euros até 2025 (1).

Os filmes finos de carbono tipo diamante, conhecidos como DLC (do inglês *diamond-like carbon*) se apresentam como um artifício para reduzir questões como elevada escassez, custo energético e impacto ambiental. A aplicação desses filmes sob a forma de revestimentos em aços (que apresentam elevado atrito) tem a função de lubrificante sólido intrínseco (o que evita o uso de lubrificantes líquidos extrínsecos) em aplicações nas quais o contato entre peças faz com que perdas energéticas sejam reduzidas. Esses revestimentos apresentam elevada resistência ao desgaste e dureza. Outras propriedades químicas, físicas, tribológicas e mecânicas tornam seu uso atrativo (2) (3).

Entretanto, a baixa adesão entre o filme de DLC e ligas ferrosas prejudica sua aplicação geral. Uma alternativa para contornar esse problema está relacionada ao

uso de intercamadas entre o filme de DLC e o substrato ferroso. Intercamadas metálicas podem ser utilizadas para produzir filmes de DLC bem aderidos (4). Algumas técnicas híbridas complexas e de alto custo, como deposição física a vapor (PVD)/deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) ainda são comumente utilizadas para a deposição ou dopagem dos filmes com elementos metálicos (5). Intercamadas não-metálicas são uma alternativa para melhorar a adesão e reduzir custos. Em particular, intercamadas contendo Si podem ser depositadas em equipamentos PECVD, que quando comparados a outras técnicas como PVD ou PIII, apresenta baixo custo. No entanto, elevadas temperaturas ( $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) são mandatórias na deposição de intercamadas contendo Si, formadas a partir de organo-silanos com a técnica PECVD, para garantir adesão interfacial sob elevadas pressões de base (6).

Elevadas temperaturas de deposição representam um obstáculo para a produção industrial de filmes finos de DLC em peças de aço, pois podem deteriorar a precisão dimensional dos componentes metálicos e degradar os tratamentos térmicos prévios das ligas ferrosas (7). Nesse contexto, torna-se fundamental encontrar uma solução para possibilitar a redução da temperatura de deposição de intercamadas em estrutura: filme de DLC/intercamada contendo Si/liga ferrosa.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Essa seção apresenta os tópicos fundamentais para a compreensão do trabalho desenvolvido.

### 2.1 Alotropia do carbono

O carbono (C) é um elemento químico que está presente em mais de 90% de todas as substâncias químicas até então conhecidas. O carbono pode ser encontrado na forma de diferentes estruturas cristalinas (alotropia) e no estado amorfo. Diamante, grafite, fulereno e nanotubos de carbono são algumas de suas formas alotrópicas mais conhecidas (8) (9).

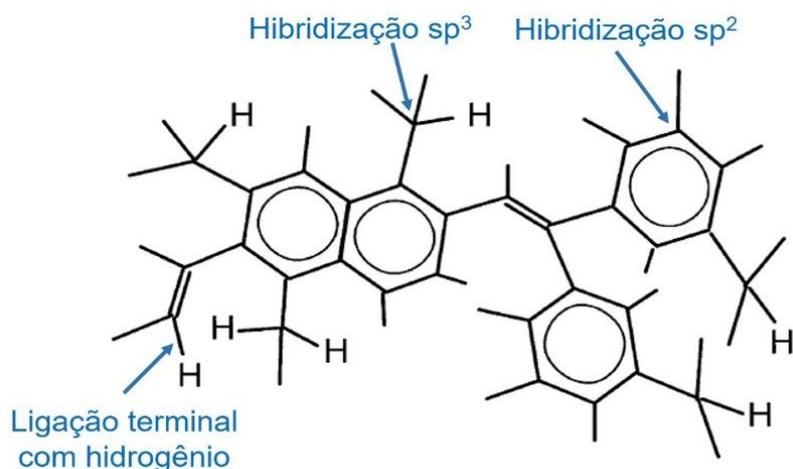
Associa-se a alotropia do C à sua variedade de hibridizações ( $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ ). Na configuração  $sp^3$ , o carbono consegue formar quatro ligações  $\sigma$  com seus átomos

vizinhos. Dessa maneira, forma-se um arranjo tetraédrico de átomos covalentemente ligados e uma interpenetração frontal de orbitais. Na hibridização  $sp^2$ , um dos orbitais p não é hibridizado. Três ligações  $\sigma$  são formadas no mesmo plano com os átomos adjacentes e uma ligação  $\pi$  através da superposição dos orbitais entre os dois elementos. Os átomos no mesmo plano se encontram ligados em uma geometria trigonal. Finalmente, tratando-se da hibridização  $sp$ , duas ligações  $\sigma$  são formadas no mesmo plano e duas ligações  $\pi$  em planos perpendiculares, constituindo a geometria linear (10) (11) (12).

O carbono amorfo é caracterizado pela ausência de ordem a longo alcance dos átomos na estrutura. Esse material é composto pela combinação de carbonos com hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  e por ligações incompletas. Estudos voltados para a obtenção do carbono amorfo vêm crescendo cada vez mais, devido à sua versatilidade de aplicações (12).

## 2.2 Filme de carbono amorfo

Os filmes de carbono amorfo tipo diamante são materiais carbonáceos com estrutura desordenada que podem (ou não) apresentar diferentes teores de hidrogênio em sua composição (13). Robertson (10) desenvolveu um modelo ilustrativo de uma possível estrutura química para os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). No modelo, os carbonos com hibridização  $sp^2$  tendem a se arranjar em grupamentos planares de maneira a constituir um anel aromático. Os anéis são dispersos em uma matriz formada por ligações covalentes do tipo  $sp^3$ . Além disso, alguns carbonos com hibridização  $sp^3$  fazem ligações terminais com hidrogênio (H), criando compostos hidrogenados. A estrutura também é formada por ligações não preenchidas, conforme pode ser visualizado na Figura 1 (10) (11).



**Figura 1.** Modelo ilustrativo da estrutura química dos filmes a-C:H. Adaptado de (10)

### 2.2.1 Classificação

Os revestimentos podem ser classificados como “macios” e “duros”. Em aplicações com exigência de baixas taxas de desgaste e baixo coeficiente de atrito, é necessária a utilização de revestimentos com propriedades intermediárias entre os dois, como os filmes de DLC (14). Baseando-se na composição química, os filmes de DLC são classificados de acordo com a presença de elementos dopantes e/ou de hidrogênio, conforme exibido na Figura 2.

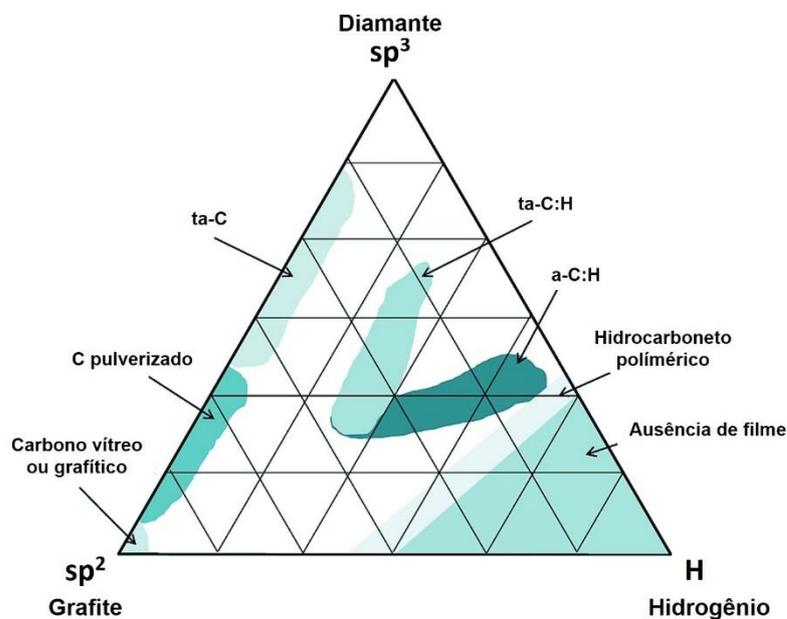


**Figura 2.** Classificação dos filmes de DLC de acordo com a composição química. Adaptado de (15)

As abreviações fazem referência à (15) (16): “a-C”: revestimento de carbono amorfo; “ta-C”: revestimento de carbono amorfo tetraédrico; “a-C:H”: revestimento de

carbono amorfo hidrogenado; “ta-C:H”: revestimento de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado; “a-C:Me”: revestimento de carbono amorfo dopado com elemento metálico (W, Ti, Cr); “a-C:H:X”: revestimento de carbono amorfo hidrogenado dopado com elemento não metálico (Si, O, N, F, B); “a-C:H:Me”: revestimento de carbono amorfo hidrogenado dopado com elemento metálico.

Com base na estrutura química, a classificação dos filmes de carbono amorfo depende essencialmente da razão entre as hibridizações  $sp^3/sp^2$  e do teor de H (16). O método de deposição e a composição química dos precursores têm influência direta nestes parâmetros dos filmes (17). A Figura 3 exibe um diagrama de fases ternário para os revestimentos de DLC com as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  e o teor de H em suas extremidades (18).



**Figura 3.** Diagrama de fases ternário para os revestimentos de DLC considerando o equilíbrio  $sp^3/sp^2$  e o teor de hidrogênio. Adaptado de (18)

A estrutura química dos revestimentos de DLC varia entre as estruturas do diamante policristalino, dos hidrocarbonetos alifáticos e do grafite (17). Na extremidade esquerda do diagrama, encontram-se o carbono vítreo, também conhecido como grafítico, o carbono pulverizado e o filme ta-C. O carbono vítreo é formado majoritariamente por ligações covalentes  $sp^2$ . O carbono pulverizado exibe teores em torno de 5% em ligações  $sp^3$ . Já os filmes ta-C são formados por até 90% de ligações  $sp^3$  e por ~1% de hidrogênio. Por isso, os filmes ta-C apresentam

propriedades que se assemelham mais ao diamante do que ao grafite (8) (10) (11) (16) (19).

A outra extremidade do diagrama compreende os hidrocarbonetos poliméricos. Esses materiais são formados por elevados teores de hidrogênio. O excesso de H na rede cristalina dificulta a formação de uma estrutura bem conectada, visto que o elemento atua como terminador de ligações. Em regiões intermediárias, é possível visualizar os filmes ta-C:H e a-C:H (8) (10) (11) (16). Segundo Grill (19), os filmes a-C:H contém mais de 50%<sub>at</sub> de hidrogênio e menos de 50% em teor de ligações sp<sup>3</sup>.

## 2.2.2 Propriedades e aplicações

Graças à variedade de propriedades mecânicas, físicas, químicas, tribológicas, óticas e elétricas, o interesse por filmes de DLC têm crescido cada vez mais nas últimas três décadas. A versatilidade dessas propriedades permite aplicações em diferentes ramos industriais, como automotivo, aeronáutico, têxtil, eletrônico, biomédico, óptico e decorativo (20) (21). A razão de hibridizações sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> é um fator determinante nas propriedades dos filmes de DLC (19). O aumento de tal razão contribui para o aumento das propriedades mecânicas e para a redução das propriedades elétricas e óticas dos filmes (22).

Os filmes de carbono amorfo apresentam elevada dureza e módulo elástico. A dureza dos revestimentos a-C e a-C:H varia entre 10 e 30 GPa, podendo atingir valores de 40 a 80 GPa no caso dos filmes ta-C. O módulo de elasticidade é em média 6 a 10x maior que a dureza. Além disso, quanto mais duro for o filme depositado, maior a quantidade de tensões internas e maior a probabilidade de sua delaminação (19). De maneira geral, o aumento do teor de H implica na redução da dureza e do módulo de elasticidade (14).

Uma das propriedades mais interessantes dos filmes de carbono amorfo é o baixo coeficiente de atrito. Essa propriedade varia entre 0,05 e 1 em ambientes areados com umidade relativa entre 20 e 60% e entre 0,007 e 0,4 em vácuo (pressões inferiores a  $\sim 10^{-4}$  Pa) (19) (20). Em regimes de superlubricidade, os coeficientes podem ser inferiores a 0,01 (14). O hidrogênio tem um papel fundamental em regimes de superlubricidade. Echeverrigaray et al. (23) determinou que a superlubricidade está relacionada com uma menor polarizabilidade na camada mais

externa de filmes a-C:H devido a uma maior densidade de hidrogênio no filme. A maior quantidade de hidrogênio na superfície dos filmes finos a-C:H torna mais fracas as forças de van der Waals, em particular as forças de dispersão de London. Isto é, quanto mais hidrogenadas forem as camadas externas do filme a-C:H, menor o número normalizado de elétrons que enfraquecem os dipolo elétricos nessa camada. Os baixos coeficientes de atrito são atribuídos à baixa polarizabilidade, isto é, à fraca indução dos dipolos elétricos relacionada à hidrogenação do filme a-C:H.

Na indústria automotiva, os filmes de DLC são aplicados em componentes de motor sujeitos a movimentos rolantes, rotativos ou deslizantes, como no sistema de injeção de combustível, comando de válvulas, balancins, pinos de pistão e virabrequins (15) (24) (25). Em aplicações com alto cisalhamento, como em sistemas de aterrissagem de aviões, válvulas pneumáticas e bombas hidráulicas, priorizam-se os revestimentos que possuem camadas intermediárias entre o filme de DLC e o substrato (3). Camadas intermediárias (intercamadas) serão discutidas no item 2.4.1.

Outra propriedade interessante desses filmes é a inércia química em meios ácidos, alcalinos e solventes orgânicos (19) (20). Em função de sua biocompatibilidade, inércia química e impermeabilidade a líquidos, esses materiais são empregados para revestir implantes biomédicos para a área ortopédica, cardiovascular e odontológica (26).

A cor preta característica e o aspecto “lustro” dos filmes de DLC atrai atenção para seu uso no ramo decorativo. Utensílios de cozinha (talheres), objetos de banheiro, lâminas de gilete e carcaças de relógios de pulso são alguns exemplos da aplicação decorativa desses revestimentos (11) (27) (28).

### 2.2.3 Deposição química a vapor assistida por plasma

Tecnologias à base de plasma vêm ganhando atenção nos últimos anos, com ênfase no campo de filmes finos (29). Os revestimentos de carbono amorfo podem ser fabricados por diferentes técnicas à vácuo, como deposição física à vapor (PVD), deposição assistida por feixe de íons, *magnetron sputtering* (pulverização catódica), deposição por laser pulsado, arco catódico filtrado em vácuo, deposição química à vapor (CVD), deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), entre outras (20) (29) (30) (31) (32).

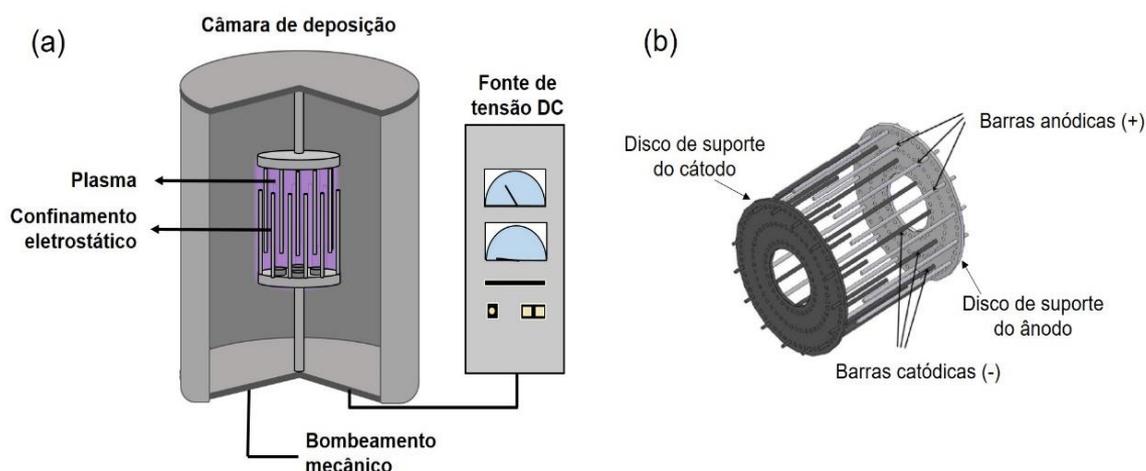
Na deposição química a vapor, os filmes são formados a partir de precursores gasosos que reagem e/ou se decompõem na superfície do substrato a ser revestido. Na técnica de PECVD, gases hidrogenados como metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ou etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) são comumente aplicados como fonte de carbono na formação dos filmes de DLC (20) (29) (33). A técnica de CVD utiliza a energia térmica como força motriz para que as reações ocorram enquanto que a técnica de PECVD faz uso da energia do plasma e da temperatura. A aplicação de um plasma possibilita a redução da temperatura de deposição.

O equipamento de PECVD é geralmente formado por uma câmara (reator) de deposição, uma fonte de tensão com corrente contínua (DC) ou rádio frequência (RF), eletrodos de deposição e um sistema de bombeamento a vácuo (11) (29). A adaptação industrial de fontes RF para a produção de filmes de carbono amorfo é um processo caro e complicado. Por consequência, o uso de fontes DC têm crescido industrialmente devido ao seu baixo custo relativo e à sua facilidade de aplicação (34).

A deposição química a vapor assistida por plasma consiste na deposição de filmes finos em um substrato através da ionização de gases que são inseridos na câmara à vácuo. A ionização é um resultado da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e ânodo). A ionização consiste em uma descarga luminescente conhecida como plasma. A ignição e a sustentação do plasma dependem da colisão inelástica de elétrons e de moléculas do gás precursor. Quando as espécies gasosas entram em contato com o substrato (em baixa temperatura), ocorre a condensação dessas espécies para a fase sólida, originando um filme. Subprodutos e gases remanescentes são retirados do reator com auxílio do sistema de bombeamento a vácuo (11) (29) (35).

A técnica de PECVD apresenta alguns adventos, como a dificuldade de manutenção do plasma em baixas pressões (ex. 30 Pa para metano) (35). Uma alternativa para solucionar esse problema e, também, aumentar a eficiência do processo é a aplicação de um confinamento produzido por campos elétricos ou magnéticos (10) (36) (37). Baseando-se nisso, Gallo e colaboradores (36) desenvolveram um dispositivo capaz de produzir um confinamento eletrostático do plasma, isto é, um confinamento originado pelo campo elétrico produzido por cargas elétricas estáticas. A sustentação do plasma em baixas pressões é possível graças à maior probabilidade de colisões entre os elétrons, íons e moléculas de gás dentro da região confinada (38). O dispositivo é formado por barras de aço inoxidável, intituladas

cátodos e ânodos, posicionadas de maneira alternada em uma geometria cilíndrica. Os cátodos e ânodos são devidamente espaçados para que a descarga elétrica (e o plasma) ocorra próxima ao substrato e não entre as barras, o que poderia levar à pulverização das mesmas (36) (37). A Figura 4 (a,b) contém a ilustração de um equipamento de PECVD e do dispositivo de confinamento eletrostático desenvolvido por Gallo et al. (36).



**Figura 4.** Ilustração do (a) equipamento de PECVD e (b) dispositivo de confinamento eletrostático do plasma. Adaptado de (36)

O PECVD é uma das técnicas preferidas para a deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado. Em comparação com métodos de deposição PVD, o método de PECVD permite a deposição em substratos complexos, o uso de temperaturas de trabalho variando entre a temperatura ambiente até  $\sim 500$  °C e a obtenção de filmes com elevado empacotamento atômico, dureza e estabilidade. Seu equipamento é relativamente simples, de baixo custo e adaptável a outros processos variantes (29) (30) (39) (40).

O mecanismo de deposição química a vapor assistida por plasma se relaciona ao bombardeamento iônico, que promove a formação de sítios  $sp^3$  em filmes de DLC. Na literatura, a máxima concentração de hibridização  $sp^3$  é atingida em valores de energia de aproximadamente 100 eV. Essa energia corresponde à chegada de íons  $C^+$  na superfície do substrato (10) (20) (41).

Para energias muito acima ou abaixo de 100 eV, os filmes de DLC são formados majoritariamente por ligações  $sp^2$ . Além disso, a quantidade de ligações  $sp^3$  e o teor de hidrogênio são influenciados pela energia de impacto dos íons. Em baixas

energias, não há decomposição suficiente do gás precursor, o que leva à formação de um filme polimérico de carbono. Em energias intermediárias, a quantidade de hidrogênio é reduzida e as ligações  $sp^3$  são favorecidas (20).

## 2.3 Tribologia

A tribologia é a ciência que estuda o contato entre superfícies em movimento, focando-se em fenômenos de superfície como atrito e desgaste. Na última década, pesquisas e investimentos nessa área vêm aumentando, em função da grande aplicabilidade no setor acadêmico e industrial (16) (42) (43). Sabe-se que o típico perfil de superfície de peças metálicas é constituído de picos e vales. Quando duas superfícies são pressionadas uma contra a outra, o primeiro contato ocorre entre os picos mais elevados de ambas as superfícies. Nesse contato, tem-se a formação de “micro soldas”. Através do movimento tangencial de uma superfície em relação a outra, essas “micro soldas” são quebradas, exibindo certa resistência. Com o movimento, outras “micro soldas” são formadas e esse fenômeno de quebra/formação continua a ocorrer (16) (44). As “micro soldas” são ligações que se formam entre os átomos das duas superfícies. A quebra dessas ligações ocorre em locais com menor resistência ao deslizamento (45). Com base nisso, o atrito representa a resistência ao movimento (deslizante ou rolante) quando um corpo se move tangencialmente sobre o outro. O coeficiente de atrito de Coulomb define-se como a razão entre a força de atrito tangencial (oposta ao movimento) e a carga normal no contato. Já o desgaste é a danificação ou perda de material sólido quando duas superfícies estão em movimento (rolante, deslizante ou em impacto) uma sobre a outra. Superfícies lubrificadas ou com baixo coeficiente de atrito tendem a diminuir os fenômenos de atrito e desgaste (16) (43).

No intuito de minimizar o efeito negativo dos fenômenos acima citados, a engenharia de superfície vem investindo no estudo de tratamentos de superfície e deposição de filmes. Em geral, o substrato é encarregado de fornecer resistência mecânica e dureza, enquanto que os revestimentos são responsáveis pela resistência ao desgaste, à corrosão e redução do atrito. Porém, há alguns casos em que os revestimentos apresentam dureza mais elevada que os substratos (16). O comportamento tribológico dos revestimentos pode ser influenciado por condições de

contato (como topografia, carga e velocidade), condições do ambiente (como presença de lubrificante, temperatura e gases), por materiais envolvidos no contato (diferentes propriedades mecânicas e químicas) e pelo tipo de sistema formado (revestimentos multicamadas, dopagem, entre outros) (16).

Nos últimos anos, os filmes de carbono amorfo têm conquistado grande foco na tribologia. Segundo Meng et al. (42), isso se deve ao surgimento de novos lubrificantes sólidos à base de DLC e à compreensão dos mecanismos que regem a lubrificação nesses filmes. Quando atuam como revestimentos para aços, os filmes de DLC reduzem a possibilidade de ocorrência de arranhões no metal e oferecem uma boa capacidade de suporte de carga. Além disso, no contato entre um material ferroso e uma superfície revestida por DLC, forma-se uma camada micrométrica de transferência, oriunda da superfície e da contrasuperfície do filme de DLC. A baixa resistência ao cisalhamento no contato (bem como o baixo coeficiente de atrito) estão relacionados à formação dessa camada de transferência (16) (25) (46).

Em regime de superlubricidade, os filmes de carbono amorfo hidrogenado exibem coeficientes de atrito na ordem de 0,001 e baixas taxas de desgaste ( $10^{-10}$  -  $10^{-9}$  mm<sup>3</sup>.N<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>) (33). Conforme mencionado anteriormente, a hidrogenação da camada mais externa de filmes de DLC é responsável por eliminar parte das ligações não preenchidas na superfície dos filmes. O preenchimento dessas ligações diminui as interações da superfície do filme com o exterior, passivando-a. Isso contribui para a inércia química superficial e também para a redução do coeficiente de atrito (33) (47).

## 2.4 Adesão

A deformação plástica do substrato sob cargas elevadas e a baixa adesão dos filmes finos inviabilizam a aplicação em diferentes setores de atuação dos filmes de carbono amorfo. A baixa adesão pode ser relacionada à fatores físicos e químicos (11) (28) (48).

A interpretação física engloba as tensões intrínsecas, extrínsecas e térmicas às quais os filmes de DLC estão submetidos (49) (50). A tensão intrínseca é consequência do acúmulo dos efeitos de falhas nos revestimentos durante o processo de deposição (51). Como exemplo, tem-se o alto nível de tensões residuais internas

de natureza compressiva oriundas do bombardeio de íons ou átomos com energia de dezenas ou centenas de elétron-volts. Os íons são incorporados em espaços menores do que seu volume, levando ao aparecimento de tensões compressivas no interior do filme. O bombardeio energético dos íons também é responsável por criar filmes finos densos, porém com eventual descamação, bolhas e/ou fragmentação (52) (53). Tais fatores afetam significativamente o desempenho funcional dos filmes, como a resistência ao desgaste e a capacidade de suportar cargas (6) (54). A tensão intrínseca para filmes a-C:H é menor do que para filmes não hidrogenados (como no filme ta-C  $\rightarrow$  13 GPa, por exemplo). Filmes com mais sítios energéticos  $sp^3$  tendem a exibir valores mais elevados de tensão interna compressiva (19) (20).

A contribuição extrínseca está associada às distorções na rede pela incorporação de impurezas (como oxigênio e hidrogênio), às possíveis interações entre o material depositado e o ambiente, à produção de uma nova fase com diferente volume molar e à redução da energia de superfície dos grãos. As transformações de fase podem causar expansão em volume e tensões compressivas no material (50).

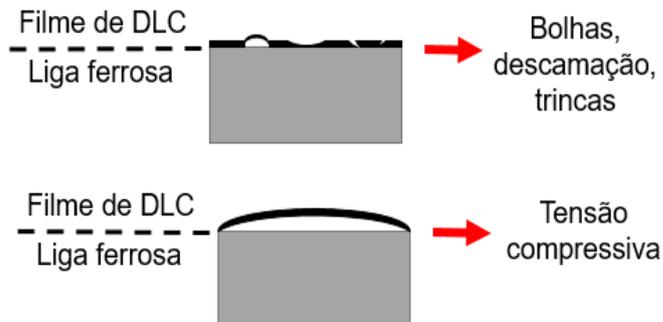
A tensão térmica é oriunda da incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica do substrato metálico (ex. aço  $11,7 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e do filme de DLC ( $2,3 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (51) (52) (55). A delaminação espontânea ocorre durante a deposição ou após o resfriamento do filme e tem início em trincas e bordas (17).

A interpretação química da baixa adesão dos filmes de DLC em substratos ferrosos está relacionada à baixa afinidade química dos átomos do filme de DLC (C majoritário) e dos átomos da liga ferrosa (Fe majoritário) (56). Para maior entendimento, a formação da ligação química C-C é um processo exotérmico ( $\Delta H < 0$ ) e nela são liberados  $-345,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (57). Entretanto, para formar a ligação C-Fe é necessária a adição de  $+27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (em 298,15 K), o que caracteriza um processo endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) (58). O sinal negativo da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) na formação de ligações representa a facilidade de ocorrência de tal ligação. Por isso, a afinidade química entre C-C é superior a C-Fe.

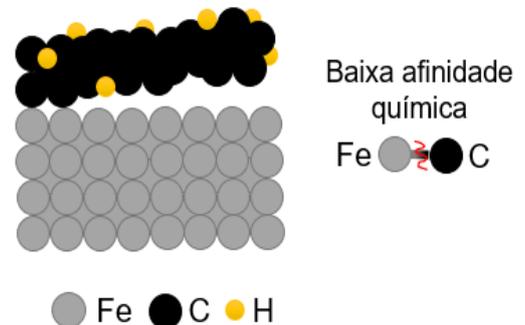
A Figura 5 ilustra alguns exemplos de fatores físicos e químicos responsáveis pela baixa adesão dos filmes de DLC em ligas ferrosas.

**Falha adesiva** → filme de DLC/liga ferrosa

(a) Fatores físicos



(b) Fatores químicos



**Figura 5.** Ilustração de fatores físicos e químicos que degradam a adesão entre o filme de DLC e uma liga ferrosa. Adaptado de (49)

#### 2.4.1 Aumento da adesão

Para maior aplicabilidade dos filmes de DLC, é fundamental resolver o impasse da baixa adesão. A primeira abordagem é liberar o estresse interno acumulado no interior dos filmes de maneira a melhorar sua força de adesão (54). Para isso, é possível introduzir uma camada intermediária (intercamada) metálica ou cerâmica entre o filme fino e o substrato, criar revestimentos multicamadas ou dopar os filmes com elementos metálicos ou não-metálicos (37) (48) (54) (56) (59) (60).

A dopagem dos filmes de DLC contribui para o ajuste da composição química do revestimento (54). As intercamadas podem minimizar os efeitos dos diferentes coeficientes de expansão térmica, de maneira a reduzir o estresse térmico e aumentar a adesão do sistema filme de DLC/substrato. Em comparação com a dopagem, o uso de intercamadas leva à formação de maior quantidade de ligações químicas fortes na(s) interface(s) (6) (61).

A Tabela 1 apresenta alguns dos possíveis materiais para a formação da intercamada com base em seus coeficientes de expansão térmica.

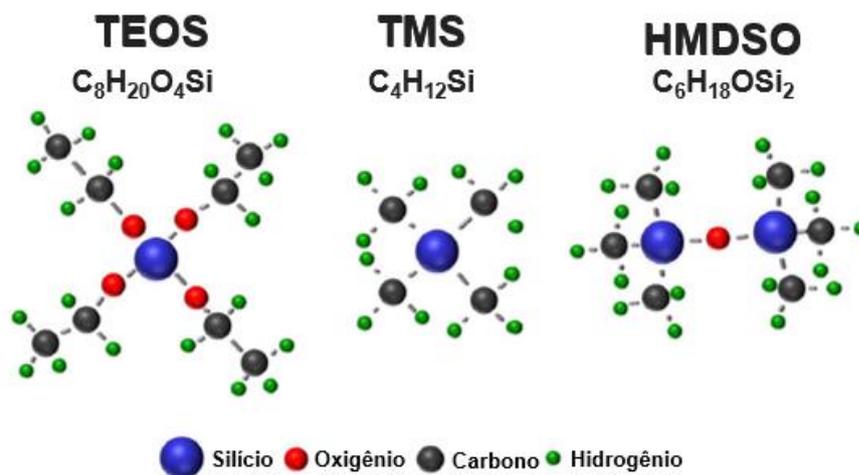
**Tabela 1.** Propriedades do DLC, do aço e de possíveis materiais para intercamada. Adaptado de (62)

Material	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Poisson	Coefficiente de expansão térmica ( $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
Aço	210	0,30	11,7
DLC hidrogenado	120	0,25	2,3
Si	164	0,22	3,2
SiC amorfo	196	0,19	3,7
Cr	160	0,21	4,9
Ti	110	0,32	8,6

#### 2.4.2 Intercamada contendo silício

As intercamadas contendo Si vêm ganhando destaque pelo seu efeito na adesão dos filmes finos e por sua facilidade de deposição com a técnica de PECVD. Mesmo com um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do filme de DLC, o Si exibe boa afinidade química tanto com o C ( $\Delta H_{\text{formação}}$  de Si-C:  $-318 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) como com o Fe ( $\Delta H_{\text{formação}}$  de Si-Fe:  $-73,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A afinidade química contribui para uma boa adesão e coesão do sistema (37) (52) (56) (57) (61) (66) (67).

Quando depositadas pela técnica de PECVD, essas intercamadas utilizam precursores contendo Si, como o gás silano, ou líquidos vaporizados como o tetrametilsilano (TMS), hexametildissiloxano (HMDSO) e tetraetoxissilano (TEOS) (6) (59). O silano ( $\text{SiH}_4$ ) é um gás inflamável em contato com o ar, o que inviabiliza seu uso em diversas aplicações. Alternativas mais seguras para formação da intercamada englobam o uso dos líquidos organo-silanos (6) (11). O TMS apresenta pressão de vapor de 80,4 kPa à temperatura ambiente e um ponto de ebulição de 26 °C. O uso desse precursor contribui com a formação de carbeto de silício amorfo hidrogenado ( $\alpha\text{-SiC}_x\text{:H}$ ). Já o HMDSO e o TEOS tendem a formar compostos de carbeto de silício amorfo hidrogenado oxidado ( $\alpha\text{-SiC:H:O}$ ) (11) (68). As moléculas de TMS, HMDSO e TEOS estão representadas na Figura 6.



**Figura 6.** Estrutura química de líquidos organo-silanos utilizados na deposição de intercaminadas contendo Si. Adaptado de (6)

As energias de ligação ( $\Delta H_{\text{dissociação}}$ ) entre C-Si, C-O e Si-O são  $318 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $357,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $452 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivamente (57). A reatividade química de um composto está relacionada com sua estrutura molecular. Dentre as três ligações químicas citadas acima, a ligação C-Si é considerada a mais fraca. Durante a deposição das intercaminadas, as moléculas dos líquidos vaporizados são dissociadas inicialmente com a quebra das ligações C-Si. A molécula de HMDSO contém 6 dessas ligações, enquanto o TMS contém apenas 4. No caso do TMS, radicais livres  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  e  $\text{H}_3\text{C}$  são formados. Como os átomos de Si e O tem afinidade química elevada, o radical contendo silício tende a se unir com o oxigênio. Vale lembrar que o oxigênio não está presente na molécula de TMS. O oxigênio é proveniente das moléculas de água adsorvidas nas paredes do reator, da pureza dos gases de trabalho e de possíveis vazamentos no reator de deposição. As ligações formadas entre os radicais de Si e O favorecem a deposição de intercaminadas com quantidades consideráveis de oxigênio. Para que tal efeito seja reduzido, é muito importante que o reator esteja em vácuo. Caso contrário, o teor de ligações covalentes fortes como C-C e Si-C poderá ser reduzido devido à formação de ligações terminais Si=O e C=O (6).

#### 2.4.2.1 Influência da temperatura de deposição

Para que a aplicação industrial dos filmes de DLC seja possível, é necessário que os parâmetros de deposição sejam otimizados. Em configurações sanduíche de

filmes de DLC/intercamada contendo Si/aço, a temperatura de deposição da intercamada é uma variável chave na compreensão da adesão dos filmes de DLC. A partir de 2014, alguns trabalhos do grupo Epipolé investigaram intercamadas contendo Si formadas a partir de organo-silanos como TMS, HMDSO e TEOS (17) (37) (52) (56) (61). Outros pesquisadores analisaram parâmetros de deposição e propriedades de intercamadas a-Si:H e a-SiC<sub>x</sub>:H, formadas a partir de silano (69), tetracloreto de silício (SiCl<sub>4</sub>) (59), TMS (70) e outros. Como esse projeto é a sequência de uma série de resultados prévios do grupo, os itens (2.4.2.1 e 2.4.2.2) serão focados na explicação de alguns resultados desses trabalhos. A Tabela 2 apresenta um compilado de informações referente aos parâmetros experimentais adotados para a deposição dos filmes finos a-C:H e a-SiC<sub>x</sub>:H no equipamento PECVD de alguns trabalhos do grupo de pesquisa (que serão abordados ao longo dessa dissertação).

**Tabela 2.** Procedimento experimental utilizado para a deposição de filmes a-C:H e a-SiC<sub>x</sub>:H em diferentes trabalhos do grupo de pesquisa

Etapa do processo de deposição	Parâmetro experimental	Trabalhos do grupo de pesquisa		
		Cemin et al. (11) (52) (61)	Crespi et al. (49) (71)	Crespi et al. (49) (72)
<i>Etching</i> de argônio	Pressão de base	1,5 Pa	1 Pa	1 Pa
	Fluxo de argônio	30 sccm	30 sccm	30 sccm
	Tensão	-500 V	-500 V	-500 V
	Tempo	30 min	30 min	30 min
	Temperatura final	100 °C a 550 °C	85 °C a 180 °C	150 °C
Deposição da intercamada a-SiC <sub>x</sub> :H	Organo-silano	TMS	HMDSO	HMDSO
	Pressão de argônio + organo-silano	60 Pa	17,5 Pa	17,5 Pa
	Fluxo de argônio	40 sccm	30 sccm	30 sccm
	Taxa mássica do organo-silano	4 g.h <sup>-1</sup>	6,5 g.h <sup>-1</sup>	6,5 g.h <sup>-1</sup>
	Tensão	-500 V	-500 V	-500 V a -800 V
	Tempo	10 min	10 min	10 min
	Temperatura	100 °C a 550 °C	85 °C a 180 °C	150 °C

<i>Etching</i> de hidrogênio	Pressão de hidrogênio	-	20 Pa	20 Pa
	Fluxo de hidrogênio	-	300 sccm	300 sccm
	Tensão	-	-800 V	-800 V
	Tempo	-	6 min	6 min
	Temperatura	-	80 °C	80 °C
Deposição do filme a-C:H	Pressão de argônio + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	10 Pa	15 Pa	15 Pa
	Fluxo de argônio	4 sccm	4 sccm	4 sccm
	Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13 sccm	13 sccm	13 sccm
	Tensão	-800 V	-800 V	-800 V
	Tempo	60 min	60 min	60 min
	Temperatura	80 °C	80 °C	80 °C

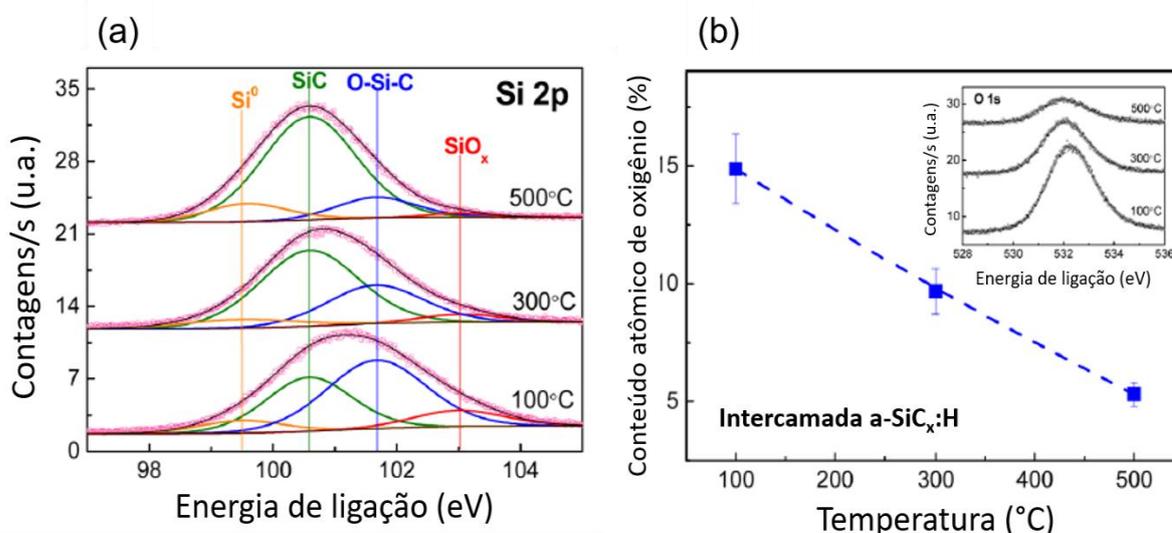
Cemin et al. (52) investigou a influência da temperatura de deposição de intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H na adesão de filmes de a-C:H, depositados em substratos de aço 4140. As intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H foram depositadas a partir de uma mistura de TMS vaporizado e argônio, com temperatura variando entre 100 °C e 550 °C por 10 min, conforme descrito na Tabela 2. A estrutura sanduíche a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço foi depositada em um equipamento EC-PECVD com pressão de base de 1,5 Pa. Os pesquisadores concluíram que a temperatura de deposição da intercamada é um parâmetro fundamental para a adesão mínima dos filmes de carbono amorfo hydrogenado em substratos ferrosos. Em temperaturas inferiores a 300 °C, os filmes de a-C:H apresentaram falha adesiva parcial ou completa. Entretanto, acima de 300 °C, os filmes mantiveram adesão completa. Para intercamadas depositadas a 300 °C e 550 °C, os filmes de a-C:H exibiram cargas críticas de 298 mN e 478 mN, respectivamente. Além disso, ficou evidente que a adesão dos filmes, a partir de 300 °C, tende a aumentar com a temperatura de deposição.

Através das curvas de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES), Cemin et al. (52) determinou as razões dos elementos Si/C e C/H para a região da intercamada. Os pesquisadores observaram a queda da razão Si/C e o aumento da razão C/H com o incremento da temperatura de deposição. A redução do conteúdo de Si foi associada à redução de H, através da formação e dessorção de moléculas de silano e espécies similares (SiH<sub>x</sub>). A redução de H também foi relacionada à liberação de espécies H<sup>+</sup> e H<sub>2</sub>, originadas da quebra de ligações C-H em reações do plasma. O aumento da carga crítica dos filmes a-C:H foi justificado

pela formação de maior quantidade de ligações fortes C-C na interface externa do sistema, isto é, entre o filme a-C:H e a intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H.

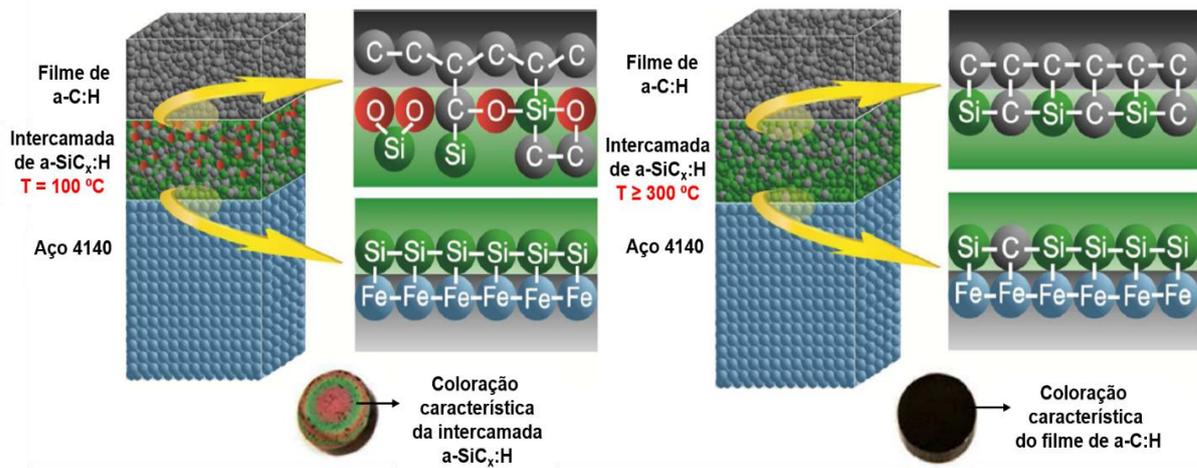
Com o uso da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS), Cemin et al. (61) avaliou a presença de ligações químicas na interface externa (a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H) e interna (a-SiC<sub>x</sub>:H/aço) da estrutura sanduíche. Tratando-se da interface interna, a deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 2p do Fe revelou as principais contribuições: ferro puro (Fe<sup>0</sup>) em 706,5 eV, siliceto de ferro (Fe<sub>3</sub>Si) em 707,3 eV e carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C) em 707,9 eV. O maior pico de Fe<sub>3</sub>Si sugeriu a maior influência de ligações Si-Fe na adesão da interface interna. A formação de Fe<sub>3</sub>Si é considerada termodinamicamente favorável, já que apresenta energia livre de Gibbs negativa ( $\Delta G = -77,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$  em 500 °C). A partir da deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 2p do Si (Figura 7 (a)), determinou-se as principais contribuições encontradas no interior da intercamada: silício puro (Si<sup>0</sup>) em 99,5 eV, ligações Si-C em 100,6 eV, O-Si-C em 101,7 eV e espécies SiO<sub>x</sub> em 103 eV. Com o aumento da temperatura, verificou-se a substituição de parte das ligações O-Si-C por ligações Si-C. O conteúdo de oxigênio (Figura 7 (b)) presente no interior do filme a-SiC<sub>x</sub>:H reduziu de 15% (100 °C) a 5% (500 °C).

Com relação à interface externa, a deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 1s do C permitiu identificar as seguintes contribuições mais prováveis: ligações Si-C em 283,5 eV, ligações C-C em 284,8 eV, ligações C-O(-H) em 286,5 eV e ligações O-C-O em 287,5 eV (61).



**Figura 7.** (a) Deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 2p de Si e (b) conteúdo atômico de oxigênio presente no interior da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H. Adaptado de (61)

Os resultados de XPS confirmaram a hipótese de que em baixas temperaturas de deposição de  $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ , a presença de consideráveis teores de H e O dificulta a formação de ligações covalentes fortes do tipo C-C e Si-C na interface externa do sistema. Em adição, o aumento da temperatura de deposição possibilita a dessorção térmica desses elementos, como moléculas de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , por exemplo. A Figura 8 ilustra o efeito da temperatura na dessorção térmica do oxigênio residual. De acordo com a ilustração, ligações Si-C e C-C são predominantes na interface externa  $a\text{-C:H/a-SiC}_x\text{:H}$  e ligações Si-Fe na interface interna  $a\text{-SiC}_x\text{:H/aço}$  do sistema, em temperaturas de deposição superiores a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (6) (56).



**Figura 8.** Ilustração esquemática do efeito da temperatura na dessorção de oxigênio residual.

Adaptado de (61)

Para a deposição de intercamadas contendo Si com outros precursores, como HMDSO e TEOS, os parâmetros de deposição devem ser adequados (59). Em filmes de DLC depositados em sistemas com intercamadas formadas a partir de HMDSO, o aumento da temperatura de deposição contribui para a redução de teores de H, Si e O. Com o uso de HMDSO, a baixa adesão dos filmes de DLC em substratos ferrosos é atrelada a dois fatores: à baixa homogeneidade da intercamada formada por HMDSO e à degradação de ligações C-C e Si-C pela presença considerável de hidrogênio e oxigênio residual (6) (37). Já, estruturas sanduíche do tipo filme de DLC/intercamada contendo Si/aço, com intercamadas depositadas a partir de TEOS, exibem baixos valores de cargas críticas (como  $\sim 310\text{ mN}$ ) em temperaturas elevadas de deposição ( $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ), devido à grande quantidade de oxigênio presente nas interfaces dos filmes (6). Finalmente, para intercamadas depositadas com

tetracloroeto de silício, a temperatura de 150 °C exibe um efeito similar ao de 300 °C para o TMS. No caso de SiCl<sub>4</sub>, o aumento da temperatura de deposição da intercamada provoca a dessorção térmica de Cl<sup>-</sup> e H<sup>+</sup>, melhorando a adesão dos filmes de DLC (59).

#### 2.4.2.2 *Etching* de H<sub>2</sub>

Em configurações filme de DLC/intercamada contendo Si/liga ferrosa, o uso de elevadas temperaturas (ex.  $T \geq 300$  °C) na deposição de intercamadas representa um obstáculo para a produção industrial de filmes de DLC em ligas ferrosas. Elevadas temperaturas podem deteriorar a precisão dimensional dos componentes metálicos e degradar os tratamentos térmicos anteriores das ligas ferrosas. Para otimizar o processo de deposição, se torna essencial depositar a intercamada e o filme de DLC com baixas temperaturas ( $T \leq 200$  °C) (73). Entretanto, o uso de 300 °C na deposição de intercamadas contendo Si ainda é mandatório para garantir a adesão mínima dos revestimentos em ligas ferrosas (52) (56) (61).

A aplicação de uma etapa adicional de limpeza com plasma de H<sub>2</sub>, conhecida como *etching* de H<sub>2</sub>, pode ser uma alternativa para possibilitar a deposição de intercamadas contendo Si em baixas temperaturas (71) (72) (74) (75). Em estruturas sanduíche contendo filme de DLC, intercamada e substrato de aço, o *etching* de H<sub>2</sub> pode ser aplicado antes da deposição dos filmes de carbono amorfo, no intuito de promover uma limpeza química por plasma na interface externa do sistema (71) (74).

A remoção de elementos químicos como C, Si e O através do *etching* de H<sub>2</sub> já foi verificada em alguns trabalhos. Nakazawa et al. (76) observou que o *etching* de H<sub>2</sub> em filmes Si-DLC foi mais efetivo na remoção de átomos de C em relação aos átomos de Si. Figueroa et al. (77) constatou uma redução do teor de oxigênio na superfície do aço inoxidável 316 com o aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub> no *etching* de H<sub>2</sub>.

Otobe et al. (78) investigou o efeito do *etching* de H<sub>2</sub> em silício amorfo hidrogenado. Os pesquisadores descobriram que quanto mais baixa a temperatura do *etching* de H<sub>2</sub>, maior a seletividade e a taxa de pulverização catódica em materiais a-Si:H. A redução da temperatura contribuiu para a maior profundidade da pulverização no material. Porém, entre 70 °C e 300 °C, a profundidade de *etching* se manteve constante. A rugosidade da superfície de a-Si:H aumentou com a

temperatura do *etching* de H<sub>2</sub>. No mecanismo de reação, átomos de hidrogênio fracamente adsorvidos na superfície do material pulverizam Si e o processo de dessorção dos átomos de hidrogênio é ativado mais rapidamente com a temperatura do que com a quebra de ligações. O aumento da temperatura do *etching* de H<sub>2</sub> reduziu a quantidade de átomos de hidrogênio fracamente adsorvidos na superfície e, também, a taxa de pulverização de átomos de Si.

A reação de silício sólido em plasma de H<sub>2</sub> contribui para a formação de espécies híbridas voláteis de Si. Em sua pesquisa, Veprek et al. (79) determinou alguns efeitos da aplicação de *etching* de H<sub>2</sub> (pureza 99,999%) em um chip formado por um cristal de silício com orientação (111). A taxa de pulverização de Si aumentou de forma linear com a densidade de corrente e com a pressão de hidrogênio. Um efeito inverso foi observado com a temperatura. O impacto dos elétrons, a partir da aplicação do plasma, induziu a dissociação da molécula de H<sub>2</sub> na superfície do chip. A mobilidade do hidrogênio adsorvido foi verificada apenas em temperaturas superiores a 150 °C, através da difusão de H<sup>+</sup> e da dessorção de H<sub>2</sub>. Em outro trabalho (80), foi observada a redução da taxa de remoção de Si do substrato em condições cujo plasma de H<sub>2</sub> continha oxigênio residual em concentrações superiores a 5 ppm. A condição com maior taxa de pulverização de Si foi atribuída à faixa de temperatura entre 60 °C e 70 °C para plasmas praticamente isentos de contaminação com oxigênio.

A Tabela 3 apresenta as possíveis reações de espécies químicas de Si com H durante a aplicação do *etching* de H<sub>2</sub>, com base na temperatura de reação (80) (81).

**Tabela 3.** Reações entre Si e H na etapa de *etching* de H<sub>2</sub>, com variação da temperatura. Adaptado de (80) (81)

Ordem	Reações no <i>etching</i>	Reações de decomposição	Temperatura (°C)
1	$\text{Si}_{(s)} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_{(ads)}$	$\text{SiH}_{(ads)} \rightarrow \text{Si}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$T \geq 550$
2	$\text{SiH}_{(ads)} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2_{(ads)}$	$\text{SiH}_2_{(ads)} \rightarrow \text{SiH}_{(ads)} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$T \geq 350$
3	$\text{SiH}_2_{(ads)} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3_{(ads)}$	$\text{SiH}_3_{(ads)} \rightarrow \text{SiH}_{(ads)} + \text{H}_2$	$T \geq 60$
4	$\text{SiH}_3_{(ads)} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4_{(g)}$	$\text{SiH}_3_{(ads)} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2_{(ads)} + \text{H}_2$	

Crespi et al. (71) investigou o efeito da temperatura de deposição de intercaminadas contendo Si na adesão de filmes finos a-C:H, em sistemas envolvendo

uma etapa de *etching* de H<sub>2</sub>. Os filmes foram aplicados em substratos de aço 4140. As intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H, formadas a partir de HMDSO, foram depositadas com temperaturas variando entre 85 °C e 180 °C (ver Tabela 2). O *etching* de H<sub>2</sub> foi aplicado antes da deposição do filme a-C:H. O tempo do *etching* de H<sub>2</sub> foi definido com base em resultados de trabalhos concomitantes (74). Os pesquisadores observaram que os filmes a-C:H se mantiveram aderidos para todas as temperaturas aplicadas na deposição das intercamadas. No caso das temperaturas de 85 °C e 180 °C, os filmes a-C:H apresentaram cargas críticas de 3,5 N e 2,5 N, respectivamente.

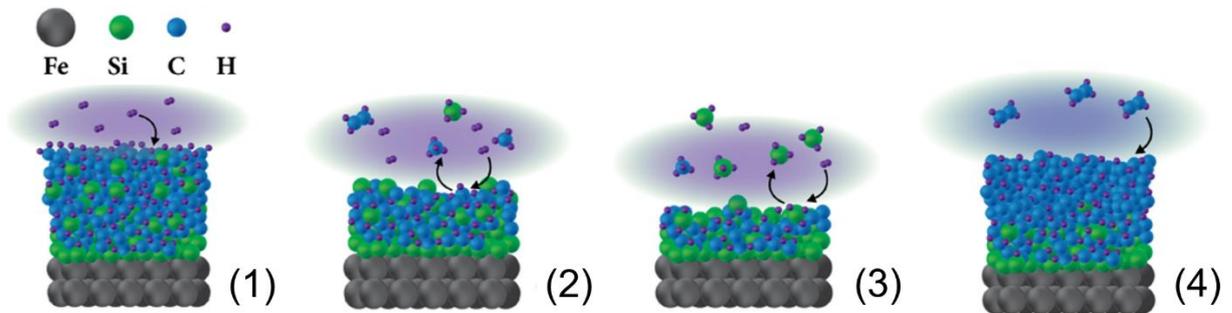
Através dos resultados obtidos nas análises de GDOES para a região da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H, Crespi et al. (71) observou a maior reatividade de espécies H<sup>+</sup> (provenientes do *etching* de H<sub>2</sub>) com átomos de Si do que com átomos de C. Dessa maneira, mais átomos de Si foram removidos da intercamada, fato que contribuiu para a presença de maior quantidade de ligações covalentes fortes C-C na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H. As ligações C-C favorecem o aumento da adesão quantitativa dos filmes em baixas temperaturas de deposição. No trabalho desenvolvido por Crespi et al. (71), o *etching* de H<sub>2</sub> foi uma etapa crucial no processo de deposição. O *etching* de H<sub>2</sub> foi o responsável por possibilitar a adesão dos filmes a-C:H em superfícies ferrosas, em sistemas contendo intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H, depositadas com temperaturas inferiores a 180 °C.

Leidens et al. (74) propôs um mecanismo (Figura 9) para explicar os efeitos da aplicação do *etching* de H<sub>2</sub> na estrutura química de sistemas filme a-C:H/intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H/liga ferrosa, com intercamadas depositadas a partir de HMDSO. O mecanismo proposto explana sobre os efeitos do *etching* de H<sub>2</sub> na química da interface externa (filme a-C:H/intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H). Tal mecanismo é formado por quatro etapas:

- (1) Espécies de hidrogênio, oriundas do plasma de H<sub>2</sub>, são adsorvidas na superfície da intercamada e iniciam-se as reações químicas nas primeiras camadas atômicas.
- (2) Nas primeiras camadas atômicas da superfície da intercamada, percebe-se maior taxa de dessorção de espécies químicas contendo C.
- (3) Após extensa dessorção de espécies contendo C, atinge-se o interior da intercamada e espécies contendo Si começam a ser dessorvidas. Acima de 4 min

de *etching* de H<sub>2</sub>, há uma redução considerável de átomos de Si e O na região da intercamada.

- (4) Por fim, aplica-se um plasma de hidrocarboneto para a deposição do filme a-C:H. Átomos de C e H preenchem as vacâncias deixadas por átomos de Si desorvidos na região da intercamada.



**Figura 9.** Ilustração do mecanismo de *etching* de H<sub>2</sub> na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H. Adaptado de (74)

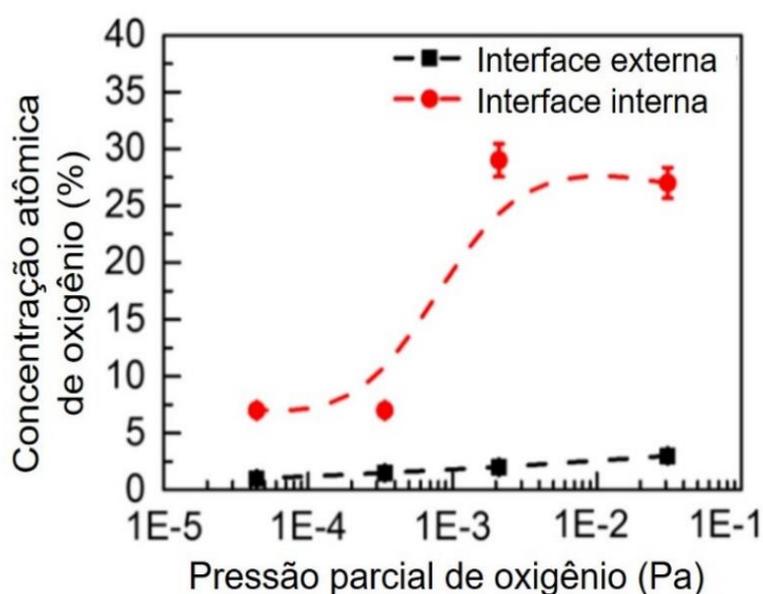
Os resultados encontrados por Crespi et al. (71) e Leidens et al. (74) abriram novas possibilidades para a produção industrial dos filmes de DLC. Entretanto, a aplicação da etapa de *etching* de H<sub>2</sub> em sistemas com intercamadas formadas por outros precursores (como TMS, por exemplo) ainda é um tema a ser explorado.

#### 2.4.2.3 Influência da pressão de base

Assim como a temperatura de deposição, a pressão de base influencia a adesão dos filmes de DLC em substratos ferrosos. A pressão de base está diretamente relacionada à pressão parcial de oxigênio presente na câmara de deposição e, por sua vez, à concentração atômica de oxigênio presente nas interfaces do sistema filme de DLC/intercamada/substrato ferroso. Boeira et al. (82) avaliou a influência da pressão de base na adesão de filmes a-C em aço AISI M2, intermediados por uma camada nanométrica de Si. Os filmes de a-C e de Si foram depositados por *magnetron sputtering* através da pulverização de um alvo de grafite e de Si puro, respectivamente. Um sistema de vácuo formado por uma bomba de paletas rotativas e uma bomba turbomolecular foi utilizado para atingir pressões de base variando entre  $\sim 10^{-4}$  Pa e  $\sim 10^{-1}$  Pa. Os pesquisadores observaram um comportamento de decréscimo

exponencial da carga crítica dos revestimentos com o aumento da pressão de base de  $\sim 10^{-4}$  Pa (27 N) para  $\sim 10^{-1}$  Pa (9 N).

Em outro trabalho, Boeira et al. (83) ilustrou a relação existente entre a concentração atômica de oxigênio nas interfaces do sistema e a pressão parcial de oxigênio estimada no reator de deposição (Figura 10). É possível perceber que na medida que a pressão parcial de oxigênio diminui, a concentração de oxigênio também reduz nas duas regiões. A interface externa apresentou um leve decréscimo da concentração de oxigênio (de 3% a 1%) quando a pressão parcial de oxigênio reduziu de  $3,1 \times 10^{-2}$  Pa a  $4,4 \times 10^{-5}$  Pa. Essa variação pôde ser melhor observada na interface interna, com o decréscimo de 27% a 7%.



**Figura 10.** Concentração atômica de oxigênio, determinada por XPS, em função da pressão parcial de oxigênio nas duas interfaces da estrutura sanduíche. Adaptado de (83)

Os pesquisadores concluíram que em um sistema filme a-C/intercamada de Si/aço AISI M2, a redução da pressão de base (e conseqüentemente da pressão parcial de oxigênio estimada) contribuiu para a diminuição da concentração atômica de oxigênio nas interfaces dos filmes e para o aprimoramento da adesão.

A influência da pressão de base nas propriedades mecânicas de sistemas filme de metal (Cu ou Ti)/filme de DLC foi avaliada por Dwivedi et al. (84). Os filmes foram depositados em substrato de Si utilizando uma técnica híbrida de RF-sputtering e RF-PECVD. As amostras com filmes Cu/DLC e Ti/DLC depositadas com pressão de

base  $\sim 0,0013$  Pa apresentaram dureza superior às amostras com pressão de base  $\sim 0,13$  Pa. Por exemplo, uma amostra de Cu/DLC com pressão de base de  $\sim 0,13$  Pa exibiu dureza de 13 GPa. Já, com  $\sim 0,0013$  Pa, a dureza encontrada foi 22,8 GPa.

O efeito da pressão de base nas propriedades dos filmes de DLC depositados em substrato ferroso por PECVD e intermediados por filmes contendo Si é um tópico a ser aprofundado na literatura.

### 3 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo principal avaliar sistematicamente o efeito do *etching* de  $H_2$  na adesão de filmes de DLC sobre o aço SAE 4140, em sistemas com intercamadas contendo Si, obtidas a partir de TMS e depositadas em baixas temperaturas (iniciando em  $85^\circ C$ ).

Os objetivos específicos são:

- 1) Compreender a influência do *etching* de  $H_2$  na adesão, estrutura físico-química, propriedades tribológicas e mecânicas das estruturas sanduíches: filme de DLC/intercamada contendo Si/aço 4140;
- 2) Comparar os resultados da série com *etching* de  $H_2$  com os resultados de uma série de amostras sem *etching* de  $H_2$  (produzida com parâmetros experimentais semelhantes, porém sem a limpeza química por plasma de  $H_2$ );
- 3) Analisar o efeito da pressão de base (0,8 Pa) na adesão dos filmes de DLC e comparar os resultados de caracterização com resultados prévios do grupo de pesquisa para estruturas semelhantes, com intercamadas formadas a partir de TMS ou HMDSO.

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo apresenta os materiais e métodos aplicados na preparação metalográfica das amostras e no processo de deposição dos filmes. Além disso, faz-se menção às técnicas e parâmetros empregados na caracterização dos filmes.

## 4.1 Materiais

O aço 4140 foi selecionado como liga ferrosa para a deposição dos filmes finos. A escolha deste material se justifica por fins de comparação com dissertações prévias do PPGMAT (11) (17) (49). O aço 4140 é largamente aplicado na fabricação de eixos, pinos, virabrequins, máquinas e equipamentos para a indústria automobilística e agrícola. Dentre suas principais características estão resistência mecânica elevada, alta temperabilidade, razoável usinabilidade e baixa soldabilidade (85) (86). A Tabela 4 contém a composição química do aço 4140, de acordo com a Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE).

**Tabela 4.** Composição química (%wt) do aço SAE 4140. Adaptado de (85)

SAE	C	Mn	Mo	Cr	Si	P	S	Fe
4140	0,38 - 0,43%	0,75 - 1,00%	0,15 - 0,25%	0,8 - 1,10%	0,15 - 0,35%	0,03% (máx.)	0,04% (máx.)	Em proporção

O substrato metálico foi adquirido da empresa Maxiferro Comércio de Metais LTDA (Caxias do Sul) no formato de barras circulares com 13 mm de diâmetro e 3 m de comprimento. No intuito de corrigir a dureza inicial (33 HRc), as barras de aço foram revenidas a 680 °C. A média de cinco medições de dureza Rockwell C contabilizou uma dureza final de 23 HRc. Essa dureza igual a 23 HRc foi escolhida para facilitar a comparação dos resultados dessa dissertação com resultados prévios do grupo de pesquisa, visto que trabalhos anteriores (como Cemin (11) e Crespi (49)) utilizaram o aço 4140 com essa dureza. A microestrutura do aço, após o revenimento, é composta por um conjunto de regiões contendo carbonetos coalescidos (esferoidita) e perlita grosseira (86).

O líquido tetrametilsilano com pureza 99% da *Sigma-Aldrich* foi empregado na deposição das intercamadas contendo Si. Nas etapas de *etching* de argônio, *etching* de H<sub>2</sub> e deposição do filme de DLC foram utilizados, respectivamente, gás argônio (pureza 99,9%), gás hidrogênio (pureza 99,9%) e gás acetileno (pureza 99,6%). Todos os gases foram obtidos da empresa *Air Products*.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparação metalográfica

As barras revenidas foram cortadas em formas cilíndricas de 13 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. O corte foi efetuado com um disco de corte abrasivo de carvão de silício (SiC). Na sequência, as amostras foram embutidas em baquelite e encaminhadas para a preparação metalográfica, a qual ocorreu em uma politriz automática da marca *Struers Tegramim-20*. A superfície do aço foi inicialmente lixada com lixas d'água abrasivas de SiC com números 220, 320, 500, 800, 1000 e 1200. Em seguida, foi realizado o polimento com uso de feltro especial e soluções abrasivas diamantadas (*Akastel-DiaMaxx*) de granulometria 3 µm e 9 µm. As amostras polidas foram armazenadas com algodão e óleo em suas superfícies para evitar oxidação atmosférica.

No intuito de retirar sujidades remanescentes, as amostras foram submersas em acetona e colocadas em um banho ultrassônico por 30 min a 30 °C. Essa etapa ocorreu antes das amostras de cada batelada serem posicionadas dentro do reator de deposição.

### 4.2.2 Deposição dos filmes

A deposição química a vapor assistida por plasma pulsado de corrente contínua com confinamento eletrostático (EC-PECVD) foi escolhida para realizar a deposição dos filmes finos. O equipamento de deposição utilizado (Figura 11) está localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração (LCMM) na UCS.

O equipamento é composto por uma câmara de confinamento eletrostático (câmara de deposição), uma fonte de tensão DC pulsada, um sistema de evaporação de líquidos, um sistema de bombeamento a vácuo e gases de processo. A câmara de deposição é constituída de aço inoxidável 304, assim como o porta-amostras e as barras do dispositivo de confinamento eletrostático (cátodos e ânodos) ambos localizados dentro da câmara.

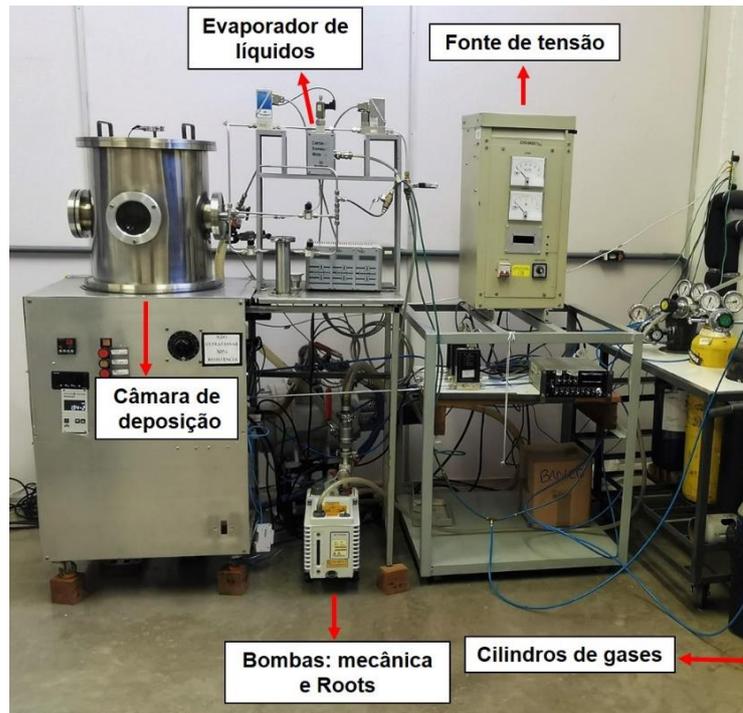


Figura 11. Equipamento de deposição EC-PECVD

No interior do porta-amostras, há uma resistência aquecedora de 350 W e um termopar tipo J para medição de temperatura. O bombeamento a vácuo é realizado por uma bomba do tipo Roots, modelo 250 A/AM da *Pfeiffer Vacuum*, e uma bomba mecânica de palhetas rotativas, modelo E2M18 da *Edwards Vacuum*. A pressão no interior do equipamento é medida por um sensor tipo Pirani, série TPR 270, modelo DN 16 ISO-KF da *Pfeiffer Vacuum*. No processo de deposição dos filmes, os gases de processo são inseridos no interior da câmara através de controladores de fluxo mássico (MFC). O líquido TMS é evaporado em um sistema de evaporação de líquidos modelo *Controlled Evaporation Mixer (CEM)* da *Bronkhorst HIGH-TECH*. O sistema de evaporação de líquidos é formado por um controlador de vazão de líquido, um controlador de vazão de gás, um dispositivo de aquecimento (que controla a evaporação da mistura argônio e TMS), um aparelho de leitura e controle de vazão e um reservatório para o líquido.

A fonte de tensão DC pulsada, modelo 041000-P da *CVDVale*, possui uma tensão de saída que pode ser ajustada entre 0 e -1000 V. A intensidade de corrente é ajustável de 0 a 4 A. A frequência de operação é fixa em 20 kHz e a duração do pulso positivo é 20  $\mu$ s. Um sistema de resfriamento está conectado ao porta-amostras e é acionado quando as temperaturas são superiores a 100 °C (11) (17) (49).

Duas séries de amostra foram desenvolvidas neste trabalho com etapa variável de *etching* de H<sub>2</sub>. Inicialmente, as amostras foram posicionadas sobre o porta-amostras, localizado no interior da câmara de deposição. Cada batelada se baseou na deposição de quatro amostras no intuito de haver reprodutibilidade durante a caracterização. No primeiro momento do processo, fez-se vácuo na câmara de confinamento eletrostático, seguido da purga das linhas dos gases argônio, hidrogênio e acetileno. A purga das linhas tem o intuito de remover o oxigênio e eventuais contaminantes que se encontrem no interior do reator e/ou da tubulação (~2 m até a câmara). Além disso, é importante ressaltar que, durante todo o processo, o equipamento PECVD permaneceu em vácuo. A mínima pressão de vácuo atingida com bombeamento mecânico foi de ~0,8 Pa.

A primeira etapa do processo é o tratamento prévio das superfícies metálicas com um plasma de argônio (*etching*). O argônio é inserido no reator e ionizado em espécies Ar<sup>+</sup>, como resultado da aplicação de uma tensão. As espécies ionizadas atingem o substrato com a finalidade de remover óxidos superficiais e sujidades. A Tabela 5 lista os parâmetros experimentais aplicados no *etching* de argônio. A condição experimental da limpeza com argônio foi igual para todas as bateladas das duas séries de amostras.

**Tabela 5.** Parâmetros experimentais aplicados no *etching* de argônio

Parâmetro	Valor
Pressão de vácuo (Pa)	0,8
Pressão de argônio (Pa)	10
Fluxo de argônio (sccm)	30
Tensão (V)	-500
Corrente (A)	0,1
Tempo (min)	30
Temperatura inicial (°C)	Ambiente (~25)
Temperatura final (°C)	Variável (85 a 300)

Após o término da primeira etapa, o vácuo foi refeito. Na segunda etapa, foi realizada a deposição da intercamada contendo Si. A intercamada é formada pela evaporação de uma mistura de líquido TMS e gás argônio. Logo após a evaporação, a mistura é ionizada no interior da câmara de deposição. De acordo com os objetivos desse trabalho, a temperatura do substrato foi variada para cada batelada de amostras

na etapa de deposição da intercamada. Essa variação de temperatura ocorreu nas duas séries de amostra. Os demais parâmetros (Tabela 6) se mantiveram idênticos para todas as bateladas.

**Tabela 6.** Parâmetros experimentais aplicados na deposição da intercamada

Parâmetro	Valor
Pressão de argônio e TMS (Pa)	25
Fluxo de argônio (sccm)	40
Taxa mássica de TMS (g.h <sup>-1</sup> )	4
Tensão (V)	-500
Corrente (A)	0,1
Tempo (min)	10
Temperatura (°C)	85, 100, 125, 150, 175, 200, 250 e 300

Após a deposição da intercamada, foi necessário aguardar a redução da temperatura do substrato até o valor de 80 °C. A terceira etapa do processo consistiu em um *etching* de H<sub>2</sub>. O gás H<sub>2</sub> é inserido na câmara de deposição e ionizado na presença de tensão. Essa etapa foi somente utilizada na primeira série de amostras. A condição experimental da limpeza com hidrogênio foi igual para todas as bateladas da primeira série. O tempo do *etching* de H<sub>2</sub> foi definido com base nos resultados do trabalho de Leidens et al. (74). Os parâmetros experimentais do *etching* de H<sub>2</sub> estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros experimentais aplicados no *etching* de H<sub>2</sub>

Parâmetro	Valor
Pressão de hidrogênio (Pa)	20
Fluxo de hidrogênio (sccm)	300
Tensão (V)	-800
Corrente (A)	0,1
Tempo (min)	6
Temperatura (°C)	80

A última etapa do processo consistiu na deposição dos filmes de DLC, formados a partir de uma mistura de gases argônio e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Os gases foram ionizados com aplicação de tensão após serem inseridos no reator. A Tabela 8 contém os parâmetros

experimentais utilizados na deposição dos filmes. A condição experimental foi igual para todas as bateladas das duas séries de amostras.

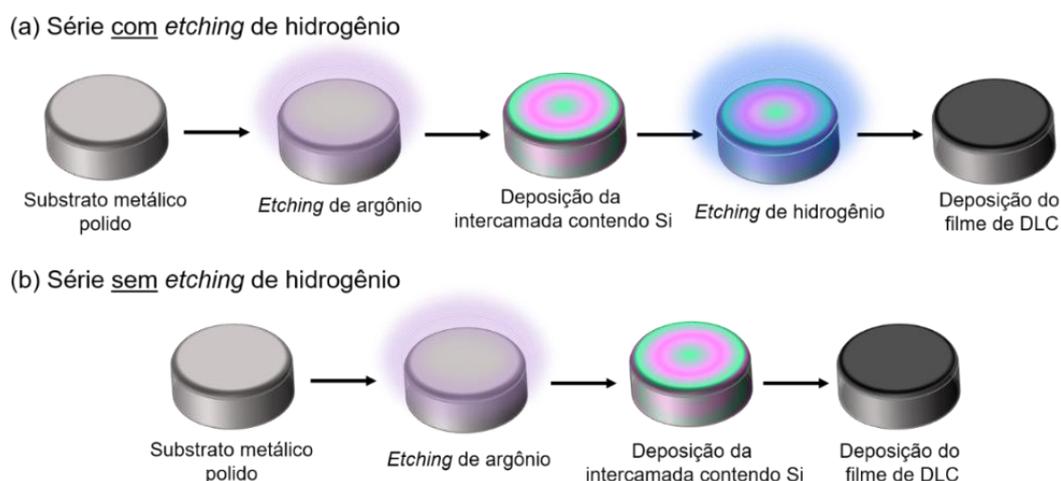
**Tabela 8.** Parâmetros experimentais aplicados na deposição dos filmes de DLC

Parâmetro	Valor
Pressão de argônio e C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Pa)	20
Fluxo de argônio (sccm)	4
Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	15
Tensão (V)	-800
Corrente (A)	0,1
Tempo (min)	60
Temperatura (°C)	80

Logo após o fim da deposição dos filmes, foi feita a abertura da câmara para a atmosfera e a retirada das amostras. O resfriamento foi feito em ar.

#### 4.2.2.1 Séries de amostras

Conforme mencionado anteriormente, duas séries de amostras foram desenvolvidas nesse projeto, intituladas (1) série com *etching* de H<sub>2</sub> e (2) série sem *etching* de H<sub>2</sub>. Como já diz o próprio nome, a única diferença entre as duas séries é a presença (ou não) da etapa de *etching* de H<sub>2</sub>. A Figura 12 (a,b) ilustra as etapas aplicadas no processo de deposição para as séries com e sem *etching* de H<sub>2</sub>, respectivamente.



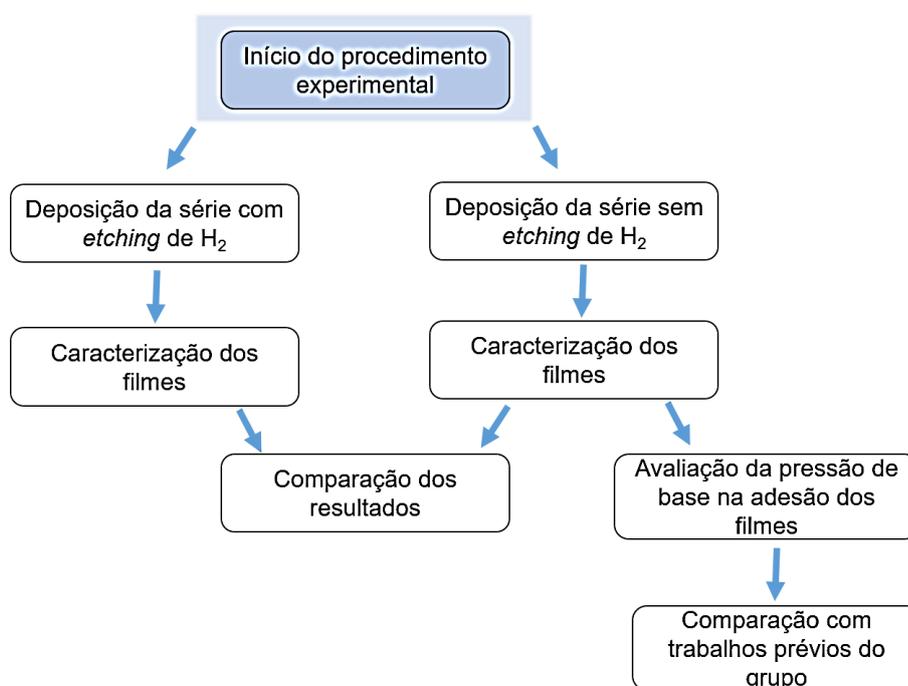
**Figura 12.** Ilustração das etapas de deposição da série (a) com *etching* de H<sub>2</sub> e (b) sem *etching* de H<sub>2</sub>

A Tabela 9 contém as designações das amostras que serão utilizadas no item 5. A nomenclatura se baseia na presença (ou não) de *etching* de H<sub>2</sub> e na variação da temperatura do substrato na etapa da deposição da intercamada contendo Si. No caso das amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub>, um conjunto de parênteses com “H<sub>2</sub>” (no interior) é adicionado após o valor da temperatura.

**Tabela 9.** Designação das amostras das duas séries realizadas nesse trabalho

Série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub>	Série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub>
85 °C (H <sub>2</sub> )	85 °C
100 °C (H <sub>2</sub> )	100 °C
125 °C (H <sub>2</sub> )	125 °C
150 °C (H <sub>2</sub> )	150 °C
175 °C (H <sub>2</sub> )	175 °C
200 °C (H <sub>2</sub> )	200 °C
-	250 °C
-	300 °C

A Figura 13 apresenta um fluxograma ilustrando as etapas do procedimento experimental adotado nesse trabalho.



**Figura 13.** Fluxograma referente ao procedimento experimental do trabalho de mestrado

### 4.3 Técnicas de caracterização

A caracterização dos filmes finos foi realizada através de diferentes técnicas de análise de materiais no intuito de obter informações referentes à adesão, aspecto superficial, propriedades tribológicas, microestrutura e propriedades físico-químicas dos filmes e de suas interfaces. Este item abrange as análises utilizadas e seus respectivos parâmetros experimentais. As descrições dos princípios físicos das técnicas de caracterização podem ser consultadas no Apêndice A.

O teste de riscamento foi utilizado para a medição da adesão quantitativa dos filmes de DLC no tribômetro da marca *Bruker UMT 2*, localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Essa análise possibilitou a medição da carga crítica de riscamento (conhecida como  $Lc_2$ ), que corresponde ao início da delaminação do revestimento. Três trilhas de 3 mm cada foram feitas por uma ponta Rockwell C com um raio de 200  $\mu\text{m}$ . A carga aplicada aumentou gradualmente de 0 N a 10 N em 180 s.

A microscopia óptica possibilitou a avaliação de defeitos presentes na superfície dos filmes de DLC. As análises foram conduzidas no microscópio óptico da marca *Zeiss* modelo *AxioScope 5*. As ampliações variaram entre 50x e 1000x. Com o uso do software gratuito *ImageJ*, as micrografias com ampliação de 100x foram analisadas para determinar a quantidade de defeitos por  $\text{cm}^2$  (isto é, a densidade de defeitos).

A rugosidade da superfície foi analisada com a técnica de perfilometria. O equipamento foi o perfilômetro *Intra TalySurf* da *Taylor Hobson*, localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTT II), UCS. Cinco medições foram feitas em cada amostra, com campo de teste igual a 7 mm.

A dureza e o coeficiente de atrito dos filmes de DLC foram medidos em um nanoindentador (*Micro Materials*, *NanoTest-600*) usando um indentador tipo Berkovich e uma ponta cônica de diamante (25  $\mu\text{m}$  de raio), respectivamente. Em termos de dureza, a amostra foi indentada por uma ponta Berkovich com 0,1 mN até uma profundidade máxima de 10% da espessura do filme. A dureza foi medida com uma taxa de carregamento constante de 0,1  $\text{mN}\cdot\text{s}^{-1}$ . Em relação ao coeficiente de atrito, a ponta cônica de diamante deslizou unidirecionalmente (por 10 vezes) na superfície da

amostra, utilizando uma força normal constante de 10 mN e taxa de carregamento de 0,01  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A estrutura química dos filmes foi caracterizada por espectroscopia Raman no equipamento da marca *Horiba*, modelo LabRAM HR Evolution. O equipamento se encontra no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMAT I). O comprimento de onda do laser utilizado foi 633 nm.

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) foi utilizada para avaliar a morfologia, microestrutura e seção transversal das amostras. A análise foi feita em um equipamento MEV/FEG, modelo Mira 3 LM da *TESCAN*, com um monocristal de tungstênio como fonte primária de elétrons. As imagens topográficas foram produzidas através da detecção de elétrons secundários (SE). Alternativamente, as imagens para determinação da composição química elementar empregaram o modo de operação com elétrons retroespalhados (BSE). Para as imagens topográficas, a distância de trabalho (WD) foi aproximadamente 10 mm e a tensão de aceleração do feixe de elétrons primário foi 10000 V. As magnificações variaram entre 2000x e 20000x. Para medir a espessura dos filmes com o equipamento, as amostras foram previamente cortadas em seção transversal, embutidas em baquelite condutora, lixadas e polidas. O mapeamento químico da seção transversal foi realizado com um detector de espectroscopia de dispersão em energia do tipo SDD (detector de desvio de silício). Esse detector é conectado ao equipamento de MEV/FEG de maneira que as imagens são feitas no microscópio com elétrons retroespalhados e, posteriormente, analisadas com a técnica de espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS). Os parâmetros para obtenção das micrografias foram distância de trabalho de 15 mm e tensão de aceleração do feixe primário igual a 20000 V. A magnificação foi de 20000x. Os equipamentos de MEV/FEG, EDS e microscópio ótico podem ser encontrados no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC), na UCS.

A análise de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) possibilitou a avaliação qualitativa e semi-quantitativa da composição química dos filmes. A técnica de GDOES forneceu perfis qualitativos de composição química elementar em função da profundidade. O equipamento de GDOES é da marca *HORIBA* GD-Profilier 2 e está localizado no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *PerkinElmer*, Spectrum 400) caracterizou qualitativamente as ligações químicas presentes nas intercamadas contendo Si. O equipamento de FTIR está localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais II (LCMAT II). Em todos os espectros, o *background* foi excluído para evitar a contaminação por umidade. A análise de FTIR foi aplicada em amostras com 1 min de deposição do filme de DLC. A aplicação de um revestimento de 1 min teve como objetivo proteger a intercamada da oxidação e de impurezas. A metodologia utilizada na deposição da amostra com 1 min de DLC seguiu identicamente as etapas de *etching* de argônio e da deposição da intercamada das outras séries desse projeto. A única alteração foi o tempo de deposição do filme de DLC. Com relação à nomenclatura, o termo “1 min” foi adicionado ao fim das designações da Tabela 9.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi utilizada para identificar as ligações químicas e estimar as concentrações atômicas relativas nas interfaces filme de DLC/intercamada e intercamada/aço, bem como no interior da intercamada contendo Si. As análises foram realizadas em um equipamento *Thermo Alpha 110 Hemispherical Analyzer* utilizando os fótons não-monocromatizados de 1486,6 eV da transição  $K_{\alpha}$  de um alvo de alumínio. O equipamento de XPS se encontra no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A resolução total do equipamento é de 1,2 eV considerando tanto o analisador hemisférico quanto a largura da linha de raios-X. A energia de ligação associada aos elétrons  $3d_{5/2}$  da prata ( $368,2 \pm 0,1$ ) eV foi aplicada para calibrar a escala de energia de ligação. Como o objetivo do uso de XPS nesse trabalho é a análise interfacial dos filmes, a técnica foi aplicada nas amostras com 1 min de deposição de DLC. O software *Thermo Advantage* foi utilizado na deconvolução dos picos nos espectros XPS e na determinação das bandas associadas a cada tipo de elétron fotoemitido. Além disso, o sinal de *background* foi subtraído do modelo de Shirley (87) de modo a corrigir o sinal de espalhamento inelástico dos elétrons. A concentração atômica relativa foi obtida usando os fatores de correção de sensibilidade apropriados fornecidos por Wagner et al. (88).

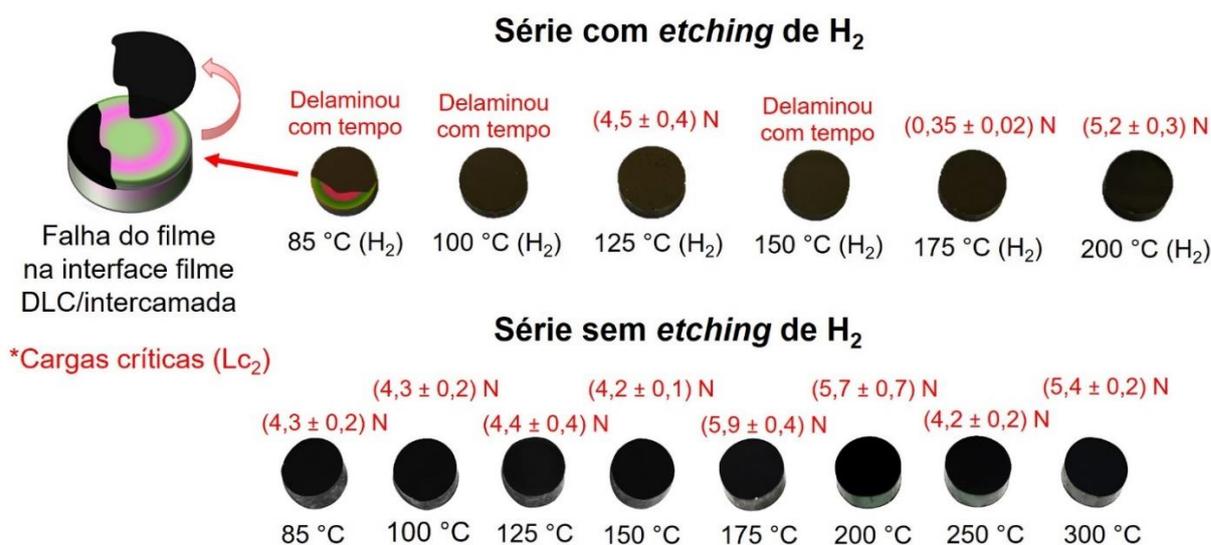
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e discussão dos resultados será dividida em quatro subseções: (5.1) adesão, aspecto superficial, propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes (5.2) estrutura físico-química, (5.3) química de interfaces e (5.4) instrumentação.

### 5.1 Adesão, aspecto superficial, propriedades tribológicas e mecânicas dos filmes

A avaliação qualitativa da adesão dos filmes foi realizada logo após a retirada das amostras da câmara ao final do processo de deposição. Foi possível verificar a adesão instantânea dos revestimentos de DLC em todas as amostras das duas séries depositadas nesse trabalho. As amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub> exibiram filmes de carbono com coloração preta e aspecto fosco. Já as amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub> apresentaram coloração e aspecto característico desse tipo de material, isto é, um filme preto brilhante (ou lustro) com poucos defeitos superficiais visíveis a olho nu.

A avaliação da adesão quantitativa dos filmes das séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub> foi realizada através das cargas críticas dos filmes, medidas no teste de riscamento. A Figura 14 apresenta uma fotografia das amostras das duas séries e suas respectivas cargas críticas.



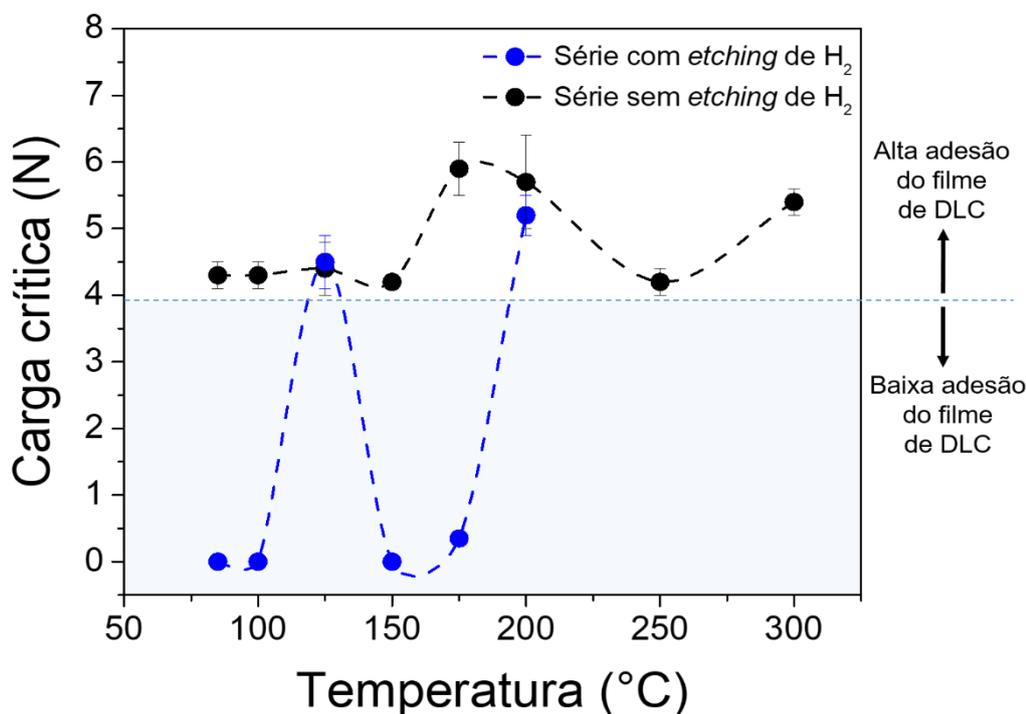
**Figura 14.** Fotografia das amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub> e da série sem *etching* de H<sub>2</sub> e suas cargas críticas

Com relação à série com *etching* de H<sub>2</sub>, três amostras (85 °C (H<sub>2</sub>), 100 °C (H<sub>2</sub>) e 150 °C (H<sub>2</sub>)) apresentaram falha adesiva parcial do filme de DLC na interface externa (filme de DLC/intercamada) do sistema. A delaminação nesta interface pode ser verificada pela coloração rosa-esverdeada característica das intercamadas formadas por TMS (52). Tratando-se da amostra 85 °C (H<sub>2</sub>), observou-se delaminação parcial do filme de DLC no decorrer de 15 dias subsequentes ao processo de deposição. Além disso, foi possível constatar falha adesiva dos filmes nas bordas das amostras 100 °C (H<sub>2</sub>) e 150 °C (H<sub>2</sub>) após 3 meses de deposição. A borda é uma zona concentradora de tensões e pode influenciar no aparecimento de pontos de fragilização nos filmes. Embora a delaminação nas bordas não prejudique a adesão total do filme, isso inviabiliza aplicações industriais. Por esse motivo, as cargas críticas dos filmes com falha adesiva foram consideradas zero. Os filmes de DLC permaneceram completamente aderidos nas demais amostras.

No caso da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, todos os filmes de DLC apresentaram adesão completa. Esse é o resultado mais importante encontrado no desenvolvimento desse projeto. Isso comprova a possibilidade da deposição de filmes de DLC em temperaturas de intercamada tão baixas quanto 85 °C, em condições de pressão de base relativamente altas (0,8 Pa) quando comparadas a sistemas de bombeamento compostos por difusoras e bombas turbomoleculares. É importante ressaltar que todos os valores de Lc<sub>2</sub> da série sem *etching* de H<sub>2</sub> são superiores aos encontrados pelo grupo de pesquisa Epipolé com parâmetros de deposição semelhantes e com diversos organo-silanos (TMS, HMDSO e TEOS) (6) (37) (52) (71). Fatores químicos, topográficos e instrumentais podem ter contribuído para o incremento da adesão dos filmes. Esses tópicos serão abordados ao longo dos resultados e discussões.

A Figura 15 mostra a variação da carga crítica dos filmes das séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub> em função da temperatura de deposição da intercamada. Conforme mencionado anteriormente, três amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub> exibiram falha adesiva parcial do filme de DLC. Por essa razão, suas cargas críticas foram consideradas zero. Além disso, não foi possível visualizar uma tendência clara dos valores de Lc<sub>2</sub> com o aumento da temperatura de deposição para as demais amostras dessa série. Houve variação de uma ordem de grandeza entre os valores de Lc<sub>2</sub> das amostras 125 °C (H<sub>2</sub>) e 200 °C (H<sub>2</sub>) com relação à amostra 175 °C (H<sub>2</sub>). Essa variação randômica pode estar relacionada com as ligações químicas presentes

na estrutura dos filmes, com o efeito do *etching* de H<sub>2</sub> e/ou com o aspecto superficial das amostras. Essa discussão será aprofundada na sequência.



**Figura 15.** Variação da carga crítica ( $L_{c2}$ ) das amostras das séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub> em função da temperatura de deposição da intercâmara. As linhas pontilhadas servem apenas para guiar os olhos

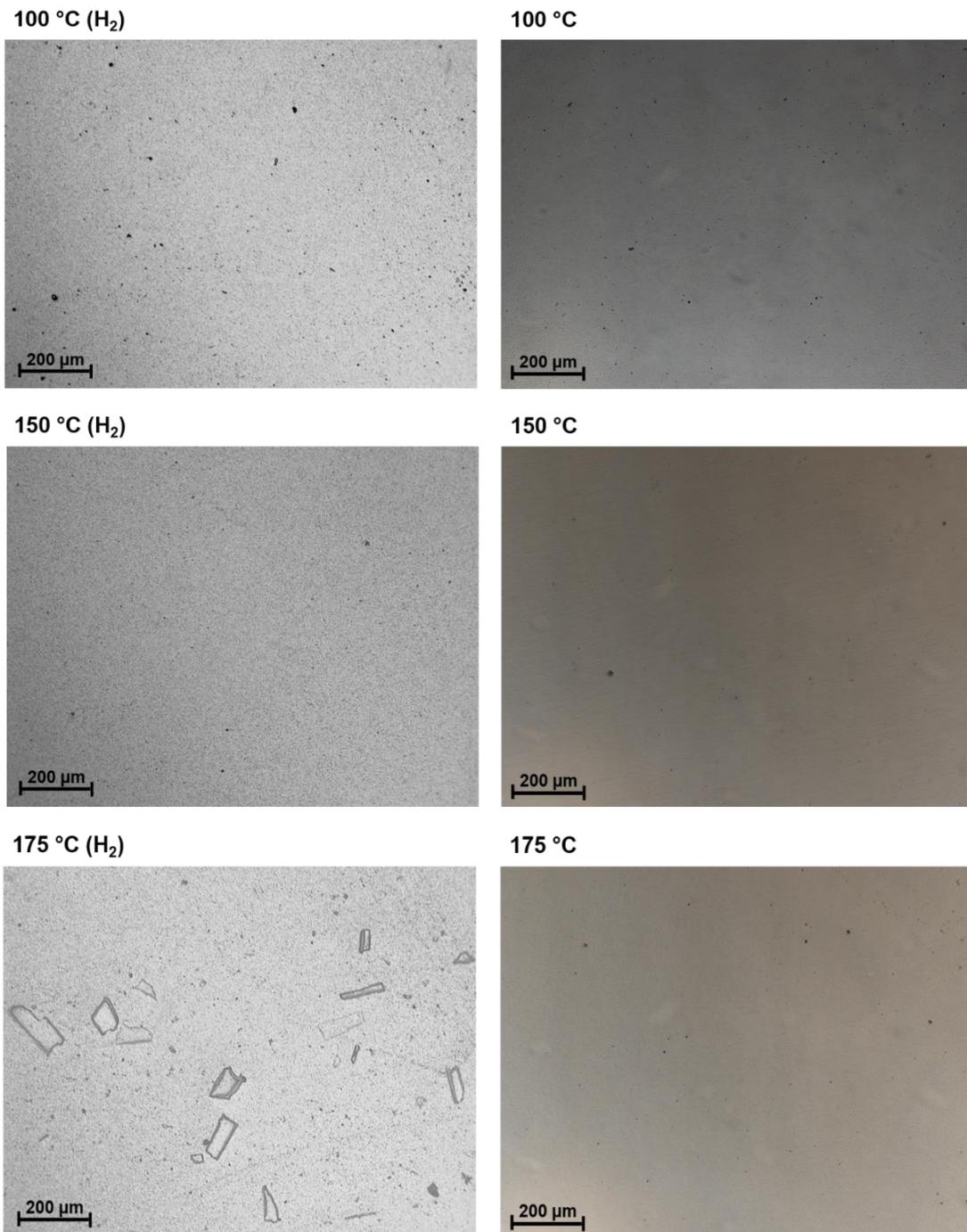
As amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub> apresentaram elevada adesão dos filmes de DLC em comparação à série com *etching* de H<sub>2</sub>. Todos os valores de  $L_{c2}$  da série sem *etching* de H<sub>2</sub> foram superiores à 4 N. Foi possível visualizar uma tendência de crescimento da carga crítica com o aumento da temperatura de deposição da intercâmara até 200 °C. As duas demais amostras (250 °C e 300 °C) exibiram cargas críticas intermediárias entre as demais.

É claramente visível que a etapa de *etching* de H<sub>2</sub> prejudicou a adesão dos filmes de DLC. Conforme mencionado na literatura para intercâmaras formadas por outros organo-silanos (71) (72) (74), o papel do *etching* de H<sub>2</sub> é promover uma limpeza química seletiva da intercâmara antes da deposição do filme de DLC. O *etching* de H<sub>2</sub> é responsável por retirar o oxigênio residual que atua como terminador de ligações Si e C na interface mais externa da intercâmara. Entretanto, um tempo elevado de *etching* de H<sub>2</sub> pode eliminar quantidades significativas de espécies químicas contendo Si, C e H, prejudicando a adesão (74). A delaminação parcial dos filmes das amostras

85 °C (H<sub>2</sub>), 100 °C (H<sub>2</sub>) e 150 °C (H<sub>2</sub>) pode ser consequência de um tempo excessivo de *etching* de H<sub>2</sub>. O hidrogênio pode se acumular como bolhas de gás na interface entre o filme de DLC e a intercamada, gerando decoesão interfacial e posterior delaminação (89). Pode também passivar a superfície e inibir a formação de ligações entre o C do filme de DLC com os elementos formadores da intercamada. Outra hipótese para explicar a baixa adesão dos filmes da série com *etching* de H<sub>2</sub> está relacionada à presença de oxigênio residual na linha do gás hidrogênio. Dessa maneira, o uso de uma etapa adicional no processo de deposição (como *etching* de H<sub>2</sub>) pode prejudicar a adesão dos revestimentos através da contaminação da interface filme de DLC/intercamada contendo Si com oxigênio proveniente da própria linha de H<sub>2</sub>.

O aspecto superficial dos filmes a-C:H da série com *etching* de H<sub>2</sub> e da série sem *etching* de H<sub>2</sub> foi avaliado por microscopia ótica e através do cálculo da densidade de defeitos. O número de defeitos por cm<sup>2</sup> foi calculado a partir de dados determinados com o software gratuito ImageJ, com base nas micrografias feitas com o microscópio ótico. Define-se defeito como qualquer heterogeneidade, descontinuidade, poro ou nucleação presente no filme a-C:H. Através da análise das micrografias com magnificação 100x, o software determinou a área ocupada pelas descontinuidades, a área total, o número e o tamanho médio de defeitos. Cinco micrografias foram analisadas por amostra no intuito de encontrar valores médios representativos. Outros detalhes sobre o procedimento de cálculo podem ser visualizados no Apêndice B.

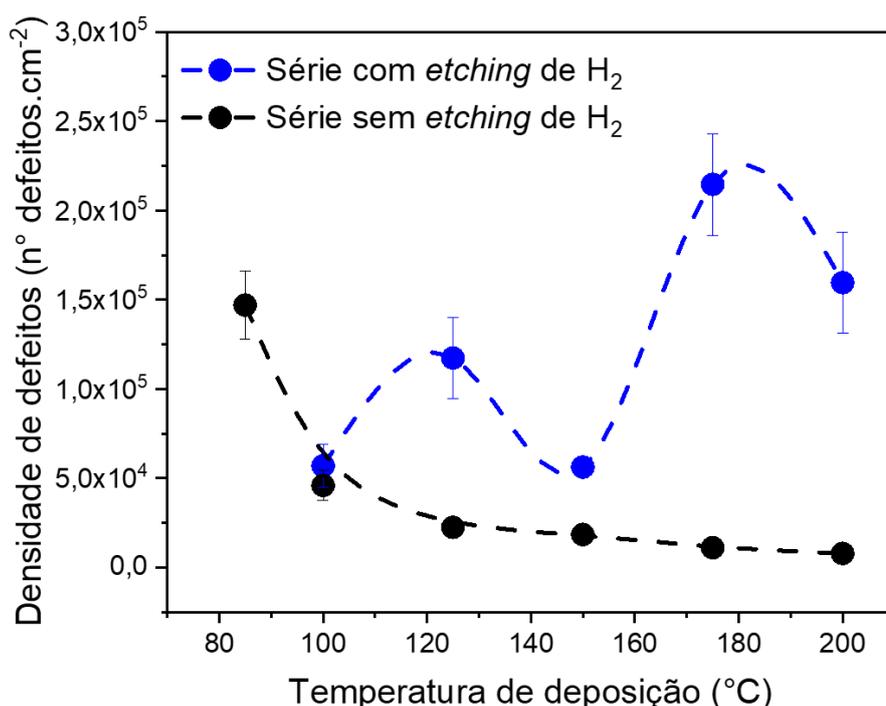
A Figura 16 apresenta a comparação das micrografias de topo dos filmes a-C:H das amostras 100 °C (H<sub>2</sub>), 150 °C (H<sub>2</sub>) e 175 °C (H<sub>2</sub>) da série com *etching* de H<sub>2</sub> e 100 °C, 150 °C e 175 °C da série sem *etching* de H<sub>2</sub>. A microscopia ótica evidenciou filmes a-C:H com defeitos de geometria e tamanho variados. Na série com *etching* de H<sub>2</sub>, as amostras 100 °C (H<sub>2</sub>) e 150 °C (H<sub>2</sub>) apresentaram filmes com aspecto superficial relativamente homogêneo, com defeitos arredondados e diâmetro médio inferior a ~20 µm. Já os filmes das amostras 125 °C (H<sub>2</sub>), 175 °C (H<sub>2</sub>) e 200 °C (H<sub>2</sub>) apresentaram heterogeneidades em maior quantidade, com geometria complexa e dimensões variando até ~200 µm. Tratando-se da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, os filmes exibiram defeitos pequenos (~10 µm) e arredondados. Além disso, pôde-se observar uma mudança na morfologia. A série sem *etching* de H<sub>2</sub> apresentou filmes com aspecto mais “suave” do que os filmes produzidos com a limpeza por plasma de H<sub>2</sub>.



**Figura 16.** Microscopia de topo dos filmes a-C:H da série com *etching* de H<sub>2</sub> (à esquerda) e da série sem *etching* de H<sub>2</sub> (à direita)

A Figura 17 mostra a variação da densidade de defeitos ( $n^{\circ}$  defeitos.cm<sup>-2</sup>) com a temperatura de deposição da intercamada para as duas séries de amostras. As linhas pontilhadas servem apenas para guiar os olhos. Na série com *etching* de H<sub>2</sub>, não houve uma correlação clara entre a densidade de defeitos e a temperatura de deposição. As amostras 125 °C (H<sub>2</sub>), 175 °C (H<sub>2</sub>) e 200 °C (H<sub>2</sub>) apresentaram o maior

número de defeitos por  $\text{cm}^2$  de área, atingindo valores superiores a  $1,0 \times 10^5$  defeitos. $\text{cm}^{-2}$ . Já a densidade de defeitos foi inferior a esse valor para as amostras  $100^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ) e  $150^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ). A quantidade mais pronunciada de defeitos em  $125^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ),  $175^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ) e  $200^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ) pode ser consequência de reações químicas que se potencializam para o reagente TMS nessas temperaturas de deposição. Para a série sem *etching* de  $\text{H}_2$ , todos os filmes apresentaram densidade de defeitos inferior a  $1,5 \times 10^5$  defeitos. $\text{cm}^{-2}$ . Além disso, foi possível perceber um decréscimo exponencial da densidade de defeitos com o aumento da temperatura de deposição da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H. Esse fenômeno pode estar associado com a intensificação de instabilidades na região do plasma, desprendimento de produtos já depositados, efeitos de arcos catódico e reações químicas não finalizadas em baixas temperaturas de deposição.



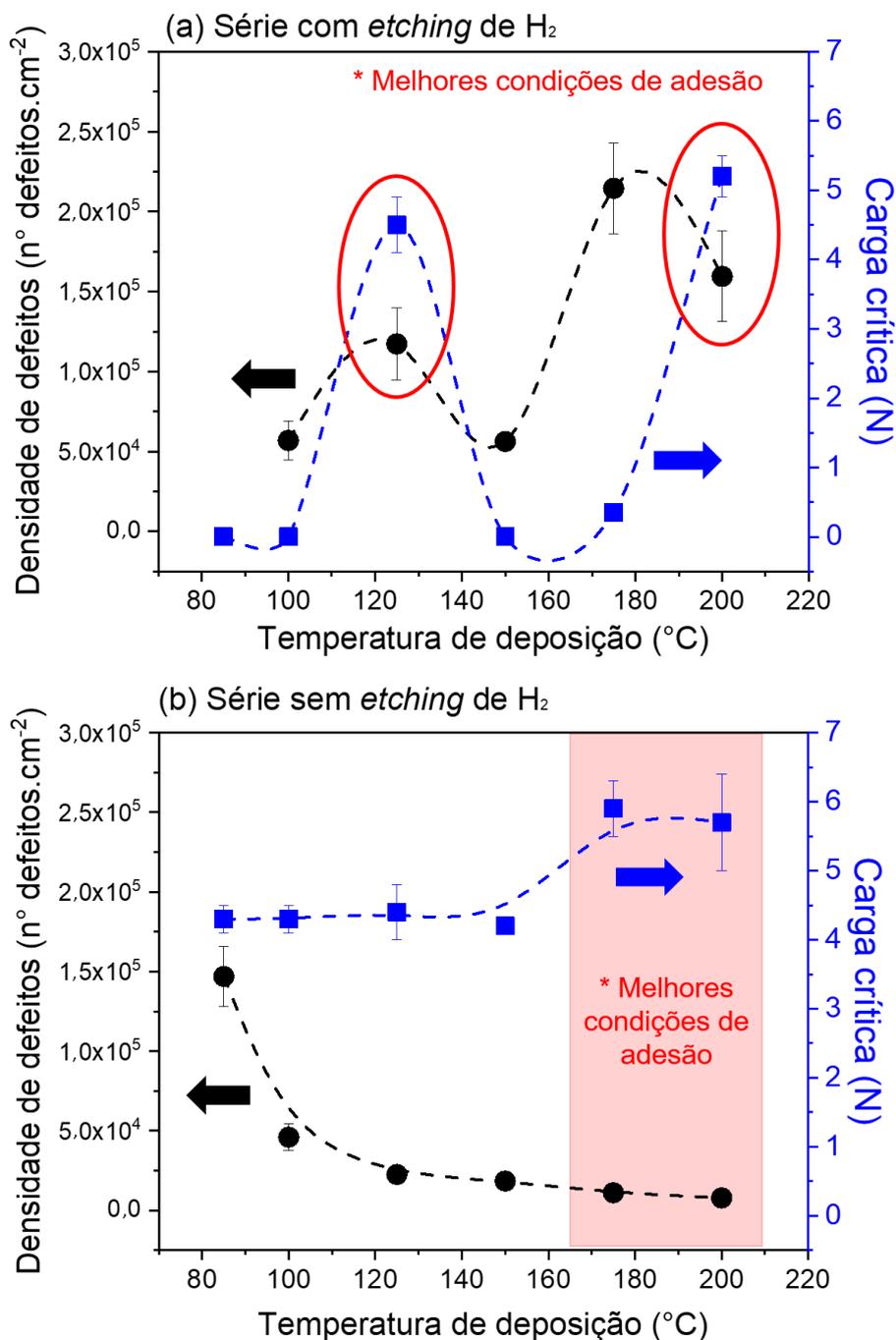
**Figura 17.** Variação da densidade de defeitos de filmes a-C:H com a temperatura de deposição de intercamadas para a série com *etching* de  $\text{H}_2$  e para a série sem *etching* de  $\text{H}_2$

Os filmes de DLC podem apresentar diferentes tipos de defeitos micrométricos como pequenos buracos, vazios e partículas nucleadas (90). A origem dá-se com a formação do filme carbonáceo. Na deposição do filme de DLC, íons, moléculas e átomos são projetados em direção ao substrato com uma gama variada de energia e

ângulo de incidência. A morfologia da superfície pode afetar o ângulo de incidência das espécies químicas em determinadas áreas do substrato, o que prejudica a cobertura da superfície pelo filme. Segundo Maerten et al. (91), a formação de defeitos nos filmes de DLC pode estar relacionada à preparação inadequada do substrato, à delaminação de revestimentos anteriores das paredes do reator de deposição e/ou à presença de microgotículas evaporadas ou arcos catódicos durante o processo de deposição (91) (92).

Crespi (49) determinou a densidade de defeitos para filmes a-C:H em estruturas sanduíche a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço, com intercamadas formadas a partir de HMDSO e depositadas entre 85 °C e 180 °C. Em adição, um *etching* de H<sub>2</sub> foi feito antes da deposição dos filmes a-C:H (ver Tabela 2). A densidade de defeitos apresentou tendência de redução exponencial com o aumento da temperatura da intercamada, assim como foi observado para a série sem *etching* de H<sub>2</sub> (nessa dissertação). A densidade de defeitos para as estruturas sanduíche com HMDSO variou de 1,2x10<sup>6</sup> defeitos.cm<sup>-2</sup> (85 °C) a 2x10<sup>5</sup> defeitos.cm<sup>-2</sup> (180 °C). Isto é, todos os valores de densidade de defeitos com HMDSO foram superiores aos com TMS.

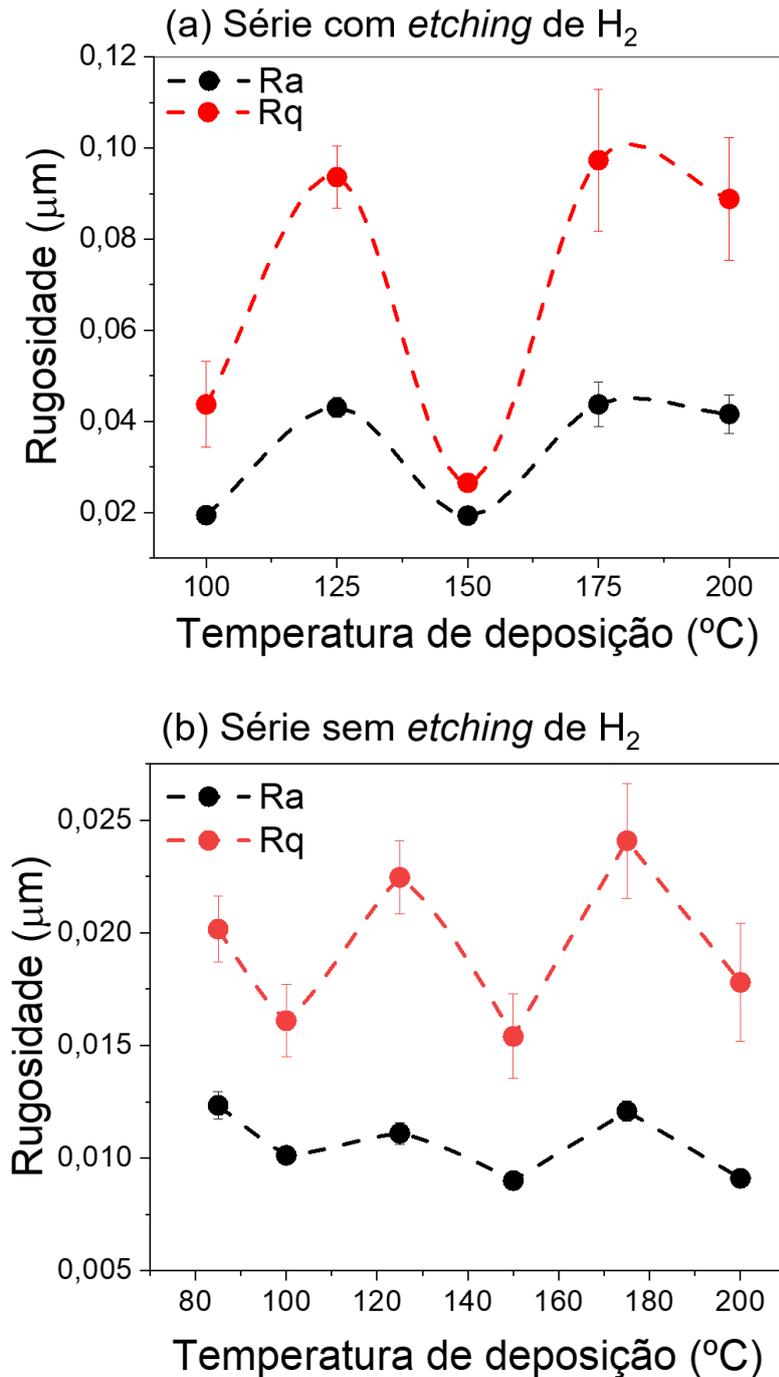
A Figura 18 (a, b) apresenta uma correlação entre a densidade de defeitos, a carga crítica dos filmes e a temperatura de deposição da intercamada para as séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub>, respectivamente. No caso da série com *etching* de H<sub>2</sub> (Figura 18 a), as amostras que não exibiram evidências de falha adesiva ao longo do tempo, como 125 °C (H<sub>2</sub>) e 200 °C (H<sub>2</sub>), apresentaram elevados valores de densidade de defeitos e as maiores cargas críticas da série. Os defeitos de formação dessas amostras apresentaram uma mistura de geometria redonda e poligonal. Nas heterogeneidades, podem ser encontrados filmes mais finos por menor taxa de deposição, efeito de arcos catódicos e/ou desprendimento de gases, conforme revelado em outro trabalho (49). Os defeitos podem atuar como pontos de alívio da tensão geral do filme a-C:H, o que poderia explicar o aperfeiçoamento da adesão em toda a extensão da amostra. Contudo, a amostra 175 °C (H<sub>2</sub>) apresentou um comportamento diferente das demais. Nessa condição de deposição, foi encontrada a maior densidade de defeitos porém uma carga crítica da ordem de milínewtons. As heterogeneidades do filme da amostra 175 °C (H<sub>2</sub>) apresentaram geometria com ângulo mais agudo em comparação às amostras 125 °C (H<sub>2</sub>) e 200 °C (H<sub>2</sub>). Essa geometria “particular” pode estar associada à baixa carga crítica do filme de a-C:H da amostra 175 °C (H<sub>2</sub>).



**Figura 18.** Relação entre a densidade de defeitos, carga crítica e temperatura de deposição da intercamada contendo Si para a (a) série com *etching* de H<sub>2</sub> e (b) série sem *etching* de H<sub>2</sub>

Na série sem *etching* de H<sub>2</sub>, foi possível observar um comportamento inverso entre a densidade de defeitos e a carga crítica dos filmes com o aumento da temperatura de deposição da intercamada até 200 °C. Quanto maior a temperatura, maior a carga crítica e menor a densidade de defeitos na superfície do filme.

Os parâmetros de rugosidade “Ra” (curva preta) e “Rq” (curva vermelha) em função da temperatura de deposição da intercamada para as duas séries de amostras estão representados na Figura 19 (a,b). As linhas tracejadas servem apenas como guias para os olhos. O resultado da preparação metalográfica correspondeu a uma superfície espelhada com rugosidade média (Ra) de 0,013  $\mu\text{m}$ .



**Figura 19.** Parâmetros de rugosidade Ra e Rq para a (a) série com *etching* de H<sub>2</sub> e (b) série sem *etching* de H<sub>2</sub>

O ensaio de perfilometria define um perfil de rugosidade da superfície com base em suas características macroscópicas como relevo e ondulações. Portanto, a quantidade superior de heterogeneidades contribui para o aumento de Ra e Rq. O parâmetro Rq enaltece a existência de defeitos na superfície, cujo efeito pode ser mascarado no valor de Ra. Os parâmetros Ra e Rq foram superiores para as amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub>, devido à maior quantidade de defeitos e à morfologia mais rugosa dos filmes a-C:H. O parâmetro Rq foi superior a Ra para todas as amostras das duas séries. Por exemplo, Singh et al. (93) verificou que o aumento de asperidades na superfície de deposição retardou a formação de deformação e delaminação dos filmes de DLC.

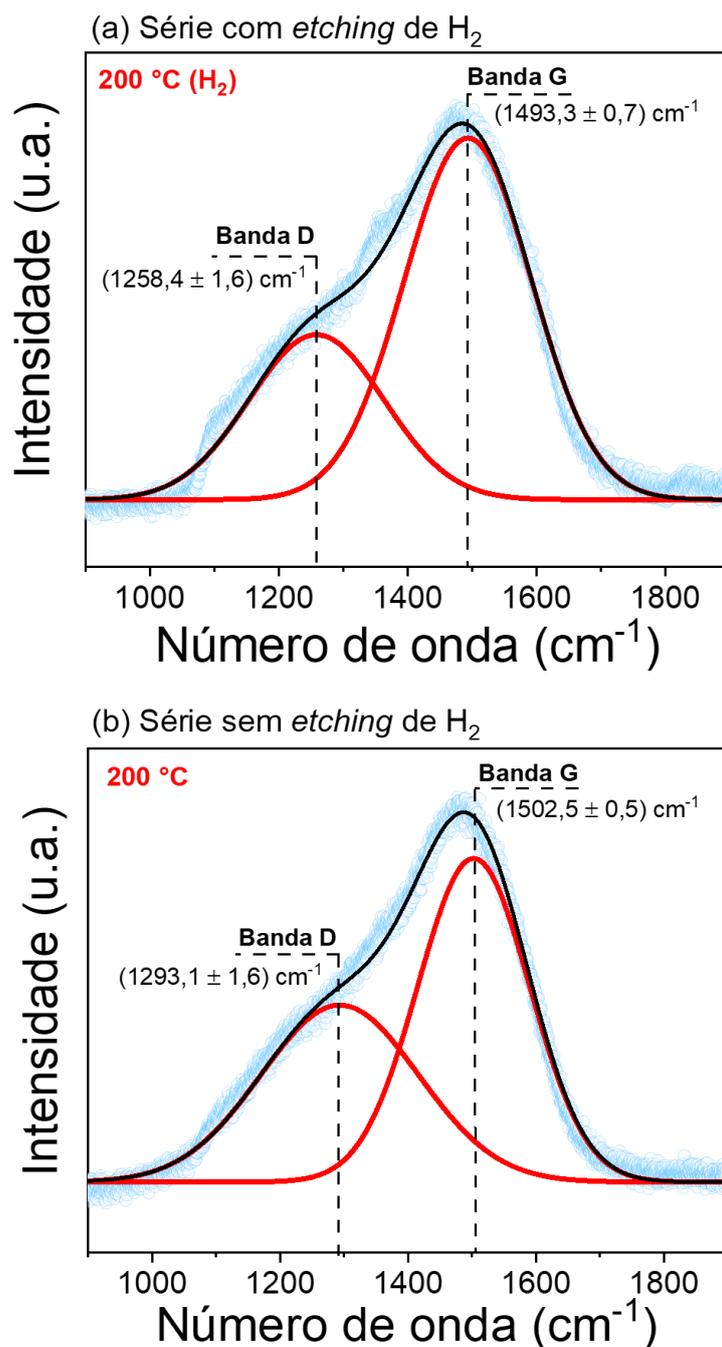
A partir dos resultados apresentados nas Figura 16-19 concluiu-se que o *etching* de H<sub>2</sub> interfere negativamente com o aspecto superficial dos filmes a-C:H, tornando-os foscos e aumentando consideravelmente a quantidade de defeitos. Uma hipótese para explicar tal fenômeno é a possível presença de hidrogênio residual durante a deposição dos filmes a-C:H. Dessa forma, podem surgir instabilidades no plasma de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e argônio, contribuindo para o surgimento de arcos catódicos e desprendimento de gases. Nakazawa et al. (76) afirmou que o aumento de ligações C-H em filmes de DLC diminui o tamanho de grupamentos de carbono e prejudica a morfologia dos filmes.

A dureza dos filmes a-C:H foi medida para as séries de amostras com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub>. Os filmes a-C:H da série com *etching* de H<sub>2</sub> apresentaram dureza igual a  $(15,0 \pm 1,0)$  GPa. No caso dos filmes a-C:H da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, a dureza foi  $(17,3 \pm 0,7)$  GPa. Dois fatores podem ser considerados para justificar esse pequeno aumento de dureza nos filmes sem *etching* de H<sub>2</sub>: (1) a ausência da etapa de limpeza com plasma de H<sub>2</sub> e (2) a menor quantidade de defeitos superficiais nos filmes a-C:H. A dureza encontrada nos trabalhos do grupo para filmes a-C:H é  $\sim 12,5$  GPa (6) (52).

A série com *etching* de H<sub>2</sub> apresentou o coeficiente de atrito igual a  $0,05 \pm 0,01$ . Já a série sem *etching* de H<sub>2</sub> exibiu um valor igual a  $0,06 \pm 0,01$ . Os coeficientes de atrito são semelhantes aos valores encontrados pelo grupo para filmes a-C:H depositados em condições semelhantes (56).

## 5.2 Estrutura físico-química

A espectroscopia Raman possibilitou a avaliação da estrutura dos revestimentos. A Figura 20 (a,b) apresenta o espectro Raman dos filmes de DLC para as amostras 200 °C (H<sub>2</sub>) da série com *etching* de H<sub>2</sub> e 200 °C da série sem *etching* de H<sub>2</sub>. Os resultados são representativos dos dois conjuntos de amostras.

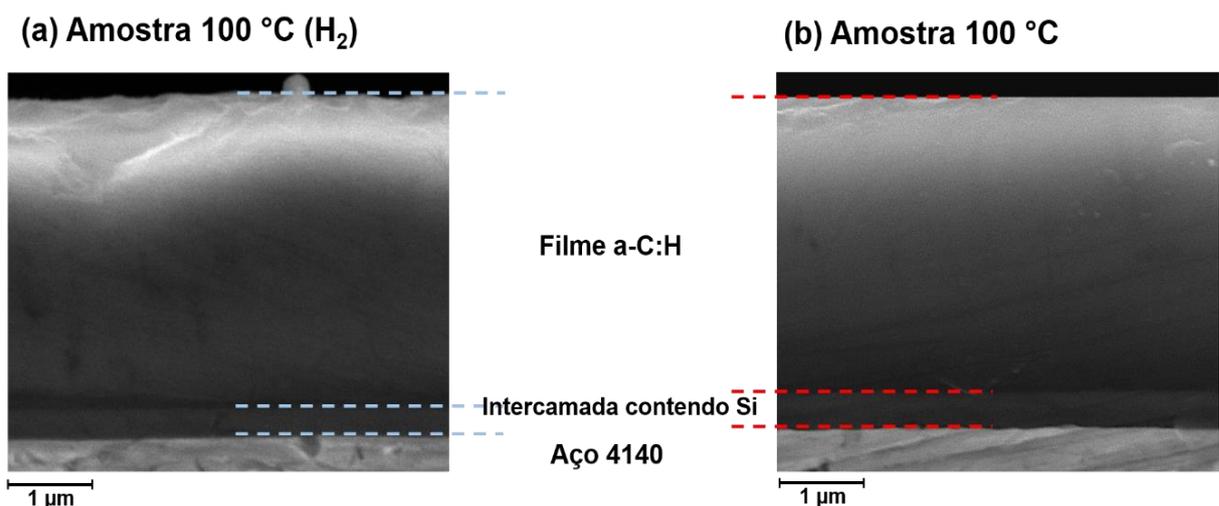


**Figura 20.** Espectro Raman das amostras (a) 200 °C (H<sub>2</sub>) da série com *etching* de H<sub>2</sub> e (b) 200 °C da série sem *etching* de H<sub>2</sub>

Ambos os espectros foram deconvolvidos em duas bandas características dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). As bandas D e G correspondem às ligações químicas entre os carbonos do tipo  $sp^2$ . Mais especificamente, a banda D (desordem) representa o modo de respiração vibracional dos átomos de carbono  $sp^2$  nos anéis enquanto a banda G (grafite) caracteriza o estiramento de todos os pares de átomos  $sp^2$  nos anéis aromáticos e na estrutura em cadeia. No caso da amostra 200 °C ( $H_2$ ), as bandas D e G foram centradas em  $(1258,4 \pm 1,6) \text{ cm}^{-1}$  e  $(1493,3 \pm 0,7) \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Já para a amostra 200 °C, as bandas D e G foram posicionadas em  $(1293,1 \pm 1,6) \text{ cm}^{-1}$  e  $(1502,5 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ .

Nas duas séries de amostras, as posições das bandas D e G foram deslocadas para números de onda menores se comparados às posições encontradas por Robertson et al. (10) para filmes a-C:H, isto é, a banda D em  $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$  e a banda G em  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ . Esse deslocamento pode indicar um aumento do teor de hidrogênio nos filmes a-C:H (10) (94). Além disso, menores números de onda podem ser indicativo de aumento de tensão residual nos filmes finos. A partir desse momento, os filmes de DLC serão chamados de filmes a-C:H.

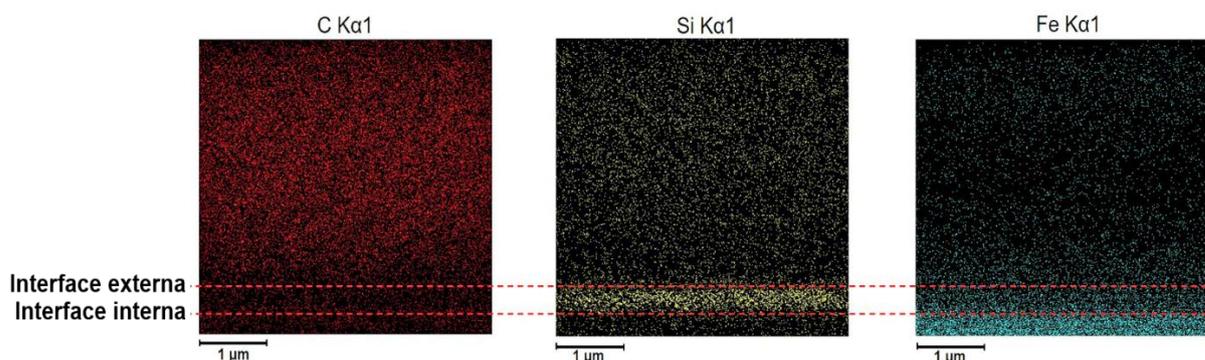
Referente à análise de MEV/FEG, os resultados das amostras 100 °C ( $H_2$ ) da série com *etching* de  $H_2$  e 100 °C da série sem *etching* de  $H_2$  são representativos de ambas as séries de amostras. A Figura 21 (a,b) contém as micrografias da seção transversal das duas amostras.



**Figura 21.** MEV/FEG das amostras (a) 100 °C ( $H_2$ ) da série com *etching* de  $H_2$  e (b) 100 °C da série sem *etching* de  $H_2$ . As linhas pontilhadas servem apenas para guiar os olhos

Independente da presença (ou não) do *etching* de H<sub>2</sub>, foi possível perceber a existência de três regiões distintas: uma região superior, que corresponde ao filme a-C:H (exibido em coloração mais escura), uma região intermediária, que representa a intercamada contendo Si, e uma região inferior (de coloração mais clara), que representa o substrato de aço 4140. Ademais, as micrografias mostraram filmes a-C:H e intercamadas contendo Si sem morfologia definida, devido à microestrutura amorfa. Os filmes carbonáceos são uniformes. No caso de algumas amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub>, os filmes a-C:H delaminaram parcialmente, porém suas micrografias foram feitas antes da falha adesiva iniciar.

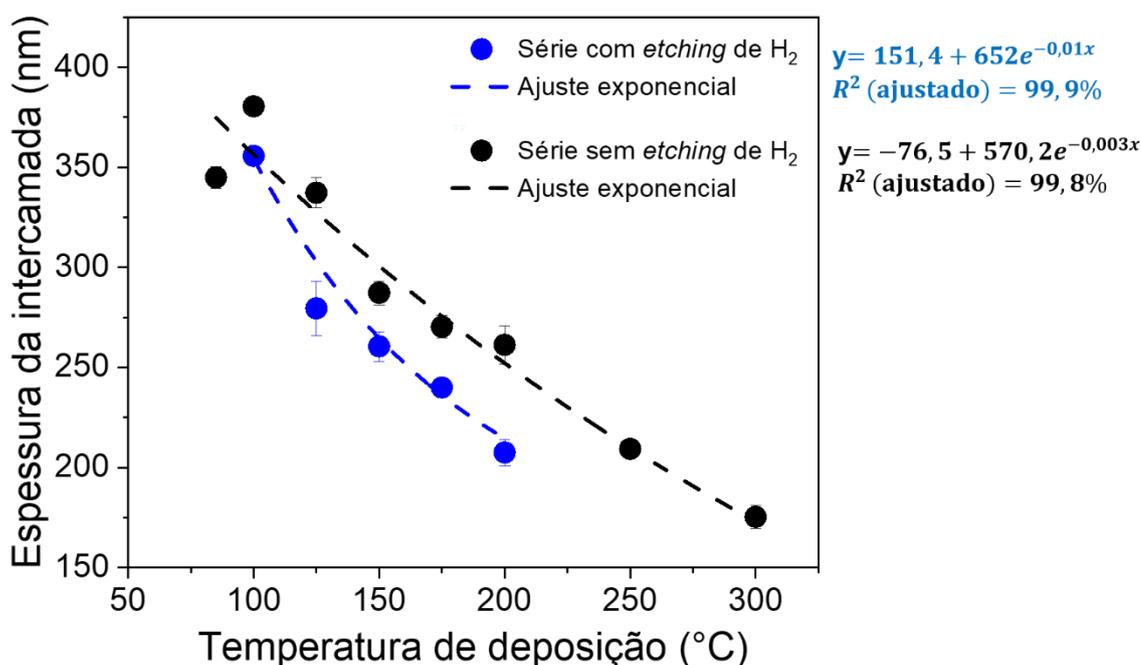
A Figura 22 apresenta o mapa químico da amostra 100 °C. Esse resultado é representativo das séries de amostras com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub>, por isso somente esse resultado de EDS será apresentado. Todos os mapas químicos indicaram a presença de grande quantidade relativa de carbono (vermelho) na camada superior (filme a-C:H), silício (amarelo) como elemento majoritário na camada intermediária (intercamada contendo Si) e ferro (azul) como principal elemento do substrato de aço.



**Figura 22.** Mapa químico de EDS da amostra 100 °C da série sem *etching* de H<sub>2</sub>. As linhas pontilhadas servem apenas para ilustrar as interfaces da estrutura filme/intercamada/substrato

Com a utilização das micrografias de seção transversal feitas no MEV/FEG e o uso do software ImageJ, foi possível estimar a espessura dos filmes depositados. Com relação às intercamadas das séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub> (Figura 23), o aumento na temperatura de deposição contribuiu para a redução exponencial das espessuras das intercamadas. A tendência de diminuição exponencial já foi relatada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (52) (71). Uma das razões para ocorrência desse fenômeno é a dessorção de espécies químicas

leves termicamente ativadas durante a deposição da intercamada. Por exemplo, o oxigênio pode ser liberado como moléculas de O<sub>2</sub>, de vapor de H<sub>2</sub>O e de grupos hidroxilas OH<sup>-</sup> com o aumento da temperatura (11) (56). Outra possível explicação é que o filme se torna mais denso com o aumento da temperatura. Isto é, quanto mais calor estiver presente no sistema de deposição, maior a mobilidade das espécies químicas na superfície do filme. Essas espécies conseguem se arranjar em camadas de forma mais compacta, deixando menos espaços vazios na estrutura. Dessa forma, tem-se a deposição de intercamadas menos espessas. O aumento da temperatura também é um indicativo do maior número de colisões de espécies químicas na superfície. Além do fenômeno de densificação do revestimento, é possível que ocorra a pulverização do filme depositado que, por sua vez, contribui para a redução da espessura.



**Figura 23.** Espessura da intercamada contendo Si em função da temperatura de deposição para a série com *etching* de H<sub>2</sub> e para a série sem *etching* de H<sub>2</sub>

As intercamadas da série com *etching* de H<sub>2</sub> são mais finas do que as intercamadas da série sem *etching* de H<sub>2</sub> para todas as temperaturas de deposição em comum. Ficou evidente que o *etching* de H<sub>2</sub> contribuiu para a redução da espessura da intercamada. Como foi citado anteriormente (ver item 2.4.2.2), a etapa de *etching* de H<sub>2</sub> tem como objetivo fazer uma limpeza química na superfície e nas

últimas camadas atômicas da intercamada. Essa limpeza visa a eliminação de átomos de oxigênio terminadores de ligações, no intuito de originar ligações não preenchidas na superfície da intercamada. Por isso, é provável que o *etching* de H<sub>2</sub>, além de eliminar átomos de oxigênio, tenha eliminado átomos de Si e C, resultando na redução da espessura da intercamada.

É importante ressaltar que cada ponto da Figura 23 representa a média aritmética de 4 medições de espessura e um valor de incerteza (desvio padrão da média) correspondente. Foi possível perceber que as espessuras das intercamadas das duas séries de amostras apresentaram incertezas pequenas (máximo de ~14 nm) ou quase nulas. Isso reflete na presença de intercamadas com taxas de deposição de TMS mais controladas e constantes durante todo o processo de deposição.

Conforme retratado por Cemin et al. (11) (52), a diminuição exponencial da espessura da intercamada com o aumento da temperatura de deposição pode ser descrita pela equação de Arrhenius. A equação expressa a cinética química de uma reação global, correlacionando exponencialmente a constante de velocidade “k” de uma reação com a temperatura. Através da equação de Arrhenius, pode-se determinar a energia de ativação (E<sub>a</sub>). Esse parâmetro designa a energia mínima necessária para a ocorrência de uma reação química. No caso das duas séries de amostras desse projeto, a equação de Arrhenius representa a energia mínima para a dessorção térmica de espécies químicas da intercamada. Os cálculos podem ser verificados no Apêndice C.

A energia de ativação foi estimada em  $(7,2 \pm 0,8)$  kJ.mol<sup>-1</sup> para a série com *etching* de H<sub>2</sub> e  $(5,8 \pm 0,7)$  kJ.mol<sup>-1</sup> para a série sem *etching* de H<sub>2</sub>. De acordo com Atkins & Jones (95), a energia de ativação indica a existência de uma barreira energética para a ocorrência da reação química ou relativa alta reatividade. Dessa maneira, era de se esperar que “E<sub>a</sub>” da série com *etching* de H<sub>2</sub> fosse inferior ao valor da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, devido à maior reatividade do sistema com a adição de um plasma de H<sub>2</sub>. Entretanto, se considerarmos as incertezas, os valores das energias de ativação podem se igualar. Para comparação, a energia de ativação tem valor igual a  $(12,8 \pm 0,7)$  kJ.mol<sup>-1</sup> para intercamadas formadas por TMS em estruturas com filme a-C:H/intercamada contendo Si/ aço 4140 e pressão de base de 1,5 Pa (52). Já para intercamadas formadas por HMDSO em estruturas semelhantes, com a presença de *etching* de H<sub>2</sub> e pressão de base ~1 Pa, a energia de ativação é  $(7 \pm 1)$  kJ.mol<sup>-1</sup> (71).

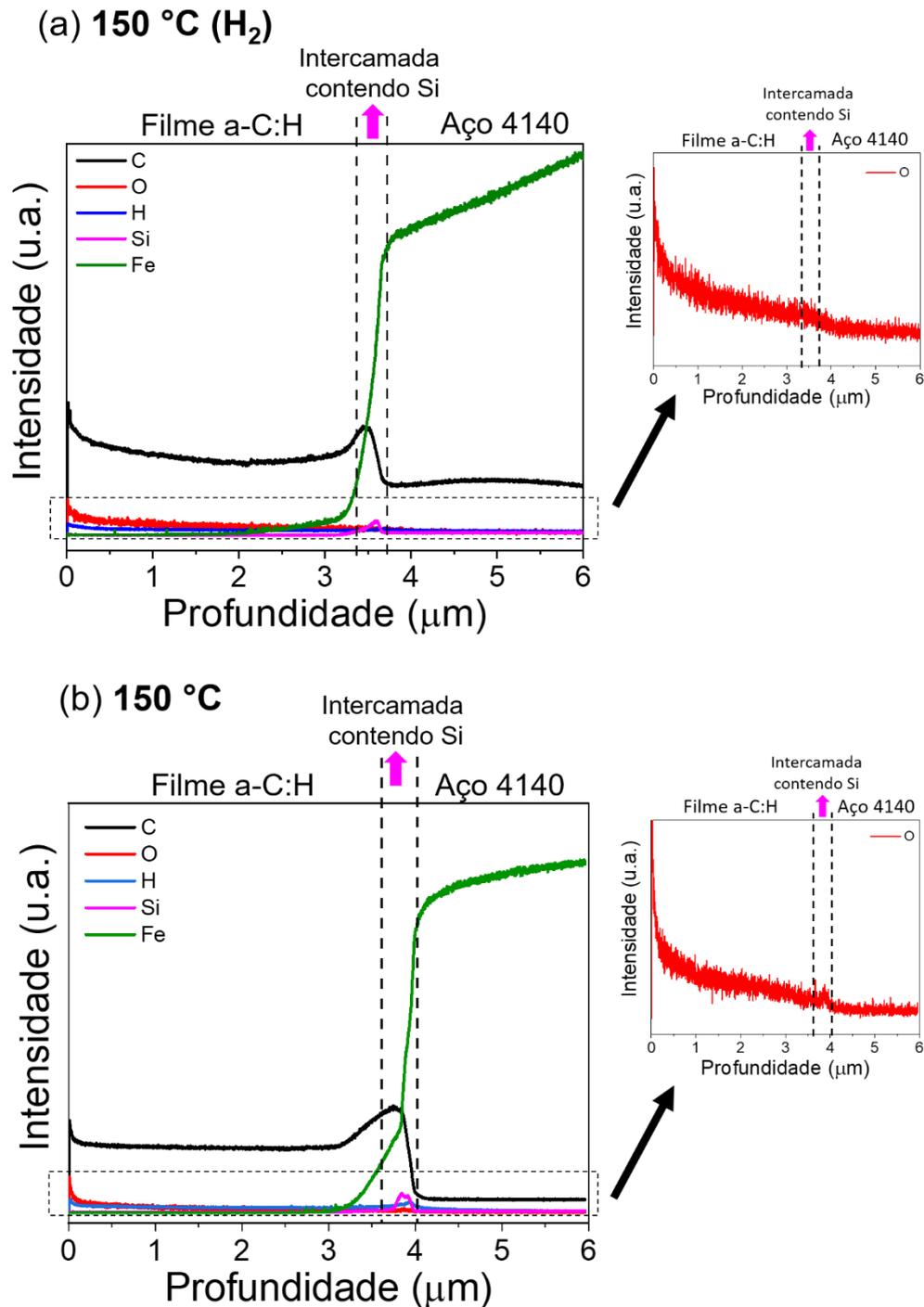
As duas séries desenvolvidas nesse projeto apresentaram energias de ativação semelhantes às encontradas para intercamadas formadas a partir de HMDSO.

As espessuras médias dos filmes a-C:H das séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub> foram  $(3,70 \pm 0,10)$   $\mu\text{m}$  e  $(3,20 \pm 0,02)$   $\mu\text{m}$ , respectivamente. Como o tempo de deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado foi 60 min, a taxa de deposição foi aproximada em  $3,7 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  em processos com *etching* de H<sub>2</sub> e  $3,2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  em processos sem *etching* de H<sub>2</sub>. Filmes com maior taxa de deposição tendem a apresentar mais tensão residual em seu interior.

A Figura 24 (a,b) apresenta os perfis de composição química elementar em função da profundidade para as amostras 150 °C (H<sub>2</sub>) da série com *etching* de H<sub>2</sub> e 150 °C da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, respectivamente. Não foi possível analisar os resultados de GDOES das amostras 85 °C (H<sub>2</sub>), 100 °C (H<sub>2</sub>), 125 °C (H<sub>2</sub>) e 175 °C (H<sub>2</sub>), porque houve delaminação dos filmes a-C:H durante a medição dos perfis. Essa falha adesiva invalidou os resultados finais dessas quatro condições de deposição. Na ocorrência de delaminação durante a medição, a análise de GDOES foi feita em duplicata. Entretanto, para os quatro casos em questão, os filmes das amostras reservas também apresentaram delaminação. O GDOES é uma análise destrutiva, portanto foi impossível realizar sua repetição pela terceira vez, em razão da quantidade limitada de amostras. Os perfis químicos exibidos na Figura 24 (a,b) são representativos das amostras 150 °C (H<sub>2</sub>), 200 °C (H<sub>2</sub>) e de toda a série sem *etching* de H<sub>2</sub>. Os gráficos de GDOES foram divididos em três regiões: filme a-C:H, intercamada contendo Si e aço 4140. Linhas pontilhadas delimitaram as regiões da estrutura sanduíche. Nesta mesma imagem, os perfis de oxigênio escalados são apresentados em detalhes.

A região inicial dos gráficos de GDOES apresentou elevada intensidade dos sinais de C. A presença desse elemento químico é esperada na camada mais externa da estrutura, uma vez que os filmes a-C:H foram produzidos a partir de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. O filme a-C:H se estendeu até  $\sim 3,4 \mu\text{m}$  para a amostra 150 °C (H<sub>2</sub>) e  $\sim 3,6 \mu\text{m}$  para 150 °C. A região intermediária corresponde à intercamada contendo Si. Foi possível visualizar dois picos de maior intensidade nessa região, que correspondem ao sinal de C e de Si. Tanto o silício como o carbono estão presentes no TMS, que é um dos precursores da intercamada. A região da intercamada se estendeu de  $\sim 3,4 \mu\text{m}$  a  $\sim 3,7 \mu\text{m}$  para a amostra 150 °C (H<sub>2</sub>) e de  $\sim 3,6 \mu\text{m}$  a  $\sim 4 \mu\text{m}$  para a amostra 150 °C. Na última região, a intensidade dos sinais de Fe começou a aumentar rapidamente. Esse aumento é

um indicativo do aparecimento do substrato de aço, do qual Fe é o principal elemento constituinte. Como o aço é uma liga ferrosa, outros elementos também podem aparecer nessa etapa, como o C, por exemplo. A região do substrato iniciou em ~3,7  $\mu\text{m}$  para a amostra 150  $^{\circ}\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ) e em ~4  $\mu\text{m}$  para 150  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 24.** Perfis de composição química elemental em função da profundidade das amostras (a) 150  $^{\circ}\text{C}$  ( $\text{H}_2$ ) da série com *etching* de  $\text{H}_2$  e (b) 150  $^{\circ}\text{C}$  da série sem *etching* de  $\text{H}_2$

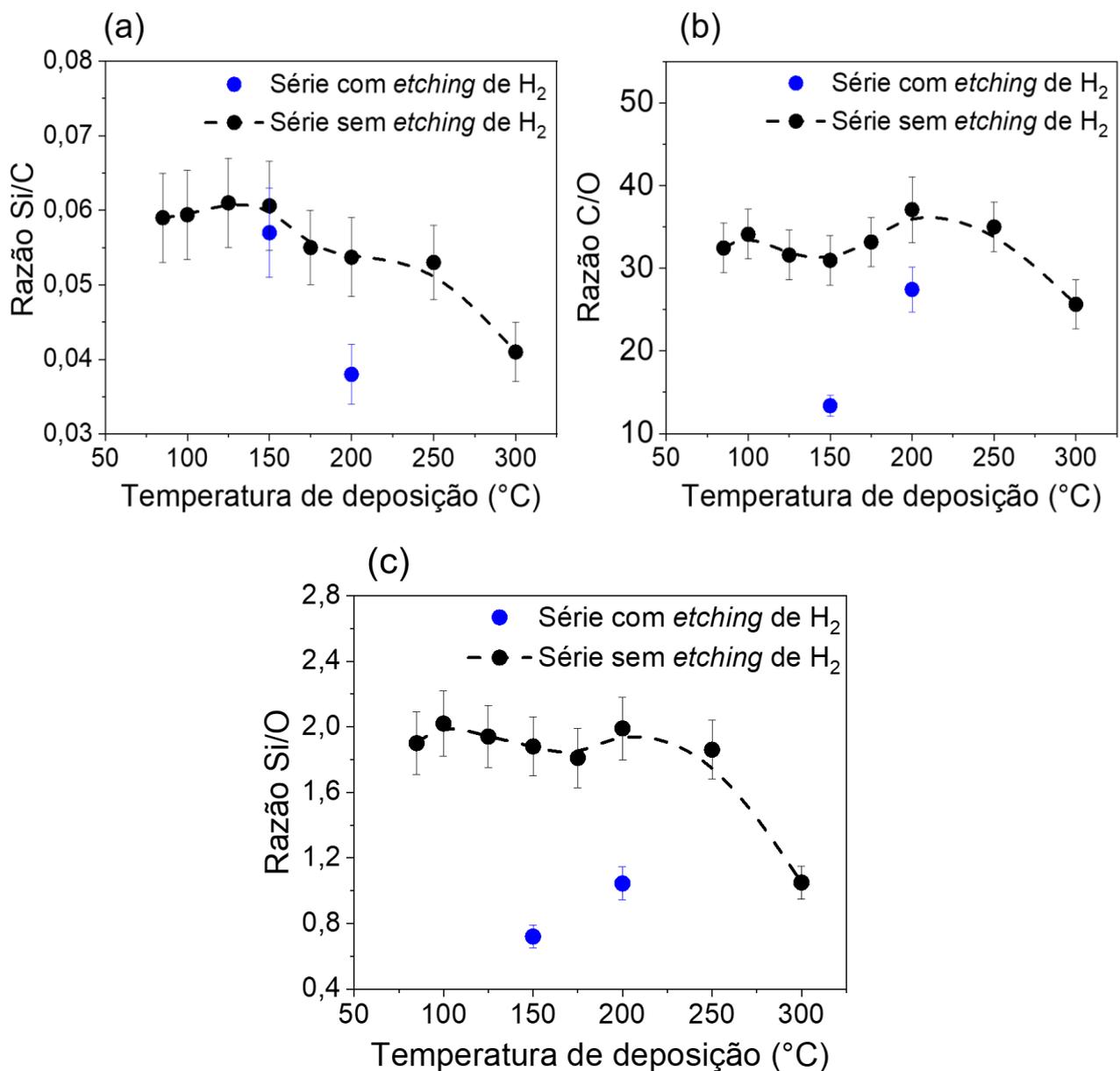
Os sinais de oxigênio foram encontrados ao longo de todo o intervalo de medição do GDOES. Os sinais apresentaram maior intensidade na superfície dos filmes a-C:H (profundidade = 0), devido ao contato direto das amostras com a atmosfera. O oxigênio também pode ser oriundo da pureza dos gases C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Ar e H<sub>2</sub>, da presença de moléculas de vapor d'água absorvidas pela superfície do filme e/ou adsorvidas nas paredes da câmara de deposição (11). O sistema de bombeamento a vácuo é um fator chave para o controle do teor de O na câmara de deposição (82). O bombeamento atual do equipamento EC-PECVD é mecânico, composto por uma bomba mecânica e uma bomba roots. As pressões de base são limitadas a 0,8 Pa nesse sistema. Para reduzir ainda mais a quantidade de oxigênio, a aplicação de alto vácuo é aconselhável e pode ser feita através do uso de bombas como difusoras ou turbomoleculares.

Os perfis de GDOES foram utilizados para a análise química semiquantitativa da região referente à intercamada contendo Si. O objetivo dessa análise é verificar a influência dos elementos C, Si e O na adesão da estrutura filme a-C:H/intercamada contendo Si/aço. Assim, a área sob a curva de cada elemento químico foi determinada através da integração das curvas. As áreas são proporcionais às concentrações dos elementos. Todavia, a análise é considerada semiquantitativa pois são encontradas razões entre as áreas dos elementos, como Si/C, C/O e Si/O, que fornecem apenas uma ideia relativa da concentração química. A Figura 25 (a,b,c) apresenta as razões Si/C, C/O e Si/O para as amostras das séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub>. É importante ressaltar que as amostras que delaminaram durante a análise de GDOES não foram consideradas.

Com relação à Figura 25 (a), as razões Si/C que foram medidas nas amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub> exibiram valores inferiores aos encontrados na série sem *etching* de H<sub>2</sub>. Esse resultado corrobora a hipótese sobre a eliminação de elementos formadores da intercamada (como Si e C) através da aplicação de um *etching* de H<sub>2</sub>. Além disso, observou-se a redução das razões Si/C com o aumento da temperatura de deposição para as duas séries de amostras. Isso pode estar relacionado ao efeito mais intenso da dessorção térmica de Si em temperaturas mais elevadas.

As razões C/O da série sem *etching* de H<sub>2</sub> foram superiores às razões da série com *etching* de H<sub>2</sub>, conforme pode ser visualizado na Figura 25 (b). Os valores mais elevados de C/O podem ser relacionados ao maior teor de C presente nas amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub> (visto que não há etapa de limpeza química por plasma de H<sub>2</sub>) e/ou à menor quantidade de O residual presente no interior da intercamada e/ou

nas interfaces da estrutura sanduíche. Comparando-se as razões C/O na mesma série de amostras, observou-se um aumento das razões com o aumento da temperatura de deposição para a série com *etching* de H<sub>2</sub>. Maiores razões C/O podem indicar maior dessorção de átomos de oxigênio com o aumento da temperatura. Com relação à série sem *etching* de H<sub>2</sub>, foi possível visualizar um pequeno aumento das razões C/O até 200 °C. Após essa temperatura, as razões C/O começaram a apresentar redução considerável, como se átomos de C estivessem sendo dessorvidos mais intensamente juntamente com os átomos de O.



**Figura 25.** Razões (a) Si/C, (b) C/O e (c) Si/O referentes à região da intercamada contendo Si das amostras da série com *etching* de H<sub>2</sub> e da série sem *etching* de H<sub>2</sub>

Finalmente, as razões Si/O (Figura 25 (c)) exibiram tendências semelhantes às razões C/O para as duas séries de amostras. A maioria das razões Si/O da série sem *etching* de H<sub>2</sub> (com exceção à amostra de 300 °C) foram superiores às razões exibidas pela série com *etching* de H<sub>2</sub>.

A adesão dos filmes a-C:H em substratos ferrosos pode ser relacionada com as razões Si/C, C/O e Si/O encontradas por GDOES para a região da intercamada contendo Si. Foi relatado em trabalhos do grupo (49) (71) que filmes a-C:H, depositados em estruturas com intercamadas contendo Si com razões Si/C inferiores a 0,1, tendem a apresentar valores de cargas críticas na ordem de newtons. Essa afirmação é condizente com os resultados apresentados por toda a série sem *etching* de H<sub>2</sub> e para as amostra 150 °C (H<sub>2</sub>) e 200 °C (H<sub>2</sub>) da série com *etching* de H<sub>2</sub>. Além disso, a tendência de redução das razões Si/C com o aumento da temperatura de deposição das intercamadas já foi encontrada por outros trabalhos do grupo (6) (37) (52). Conforme mencionado anteriormente, a redução das razões Si/C está associada à dessorção térmica de Si, que, por sua vez, contribui para a maior formação de ligações C-C no interior da intercamada e na interface externa do sistema (73). As ligações C-C são mais fortes que ligações Si-C e, por isso, podem promover maior adesão dos filmes principalmente na interface filme a-C:H/intercamada contendo Si (52) (73). No caso das razões C/O e Si/O, um menor teor de oxigênio tende a aumentar os valores de ambas as razões e fornecer valores de cargas críticas mais elevados.

Conforme visto anteriormente, os valores de carga crítica da série sem *etching* de H<sub>2</sub> são superiores aos da série com *etching* de H<sub>2</sub>. Além disso, todas as amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub> exibiram filmes a-C:H com aspecto homogêneo, poucos defeitos superficiais visíveis a olho nu e cor preta. Por essas razões, e, pela priorização de tempo do mestrado, somente as amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub> foram avaliadas por FTIR e XPS (exibido no item 5.3). Amostras com 1 min de deposição do filme a-C:H foram utilizadas para essas duas análises, conforme discutido em “materiais e métodos” (seção 4).

As ligações químicas presentes na intercamada contendo Si foram avaliadas pela análise de FTIR com modo de reflexão total atenuada. A Figura 26 contém as análises de FTIR para as amostras 85 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C, 200 °C e 300 °C. Cinco contribuições distintas foram observadas: estiramento de Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em ~830 cm<sup>-1</sup>/vibração de abanar de C-H<sub>n</sub> na molécula Si-CH<sub>3</sub> em ~830 cm<sup>-1</sup>, estiramento

de Si-O-Si em  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de C=C em  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de Si-H<sub>n</sub> em  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  e estiramento de C-H<sub>n</sub> em  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ . Esses resultados permitiram caracterizar as intercamadas contendo Si como camadas de carbetto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC<sub>x</sub>:H) (61) (72) (96) (97) (98) (99) (100). O pico referente ao modo de estiramento de Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> é mais intenso que o pico referente ao estiramento de ligações Si-O-Si para todas as amostras analisadas. Esse resultado indica a presença de maior quantidade de ligações sem oxigênio nas intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H. Além disso, pôde-se observar uma ligeira diminuição na intensidade do pico de Si-H<sub>n</sub> quando a temperatura aumentou de 85 °C para 300 °C, devido à dessorção mais intensa de Si e H em elevadas temperaturas de deposição.

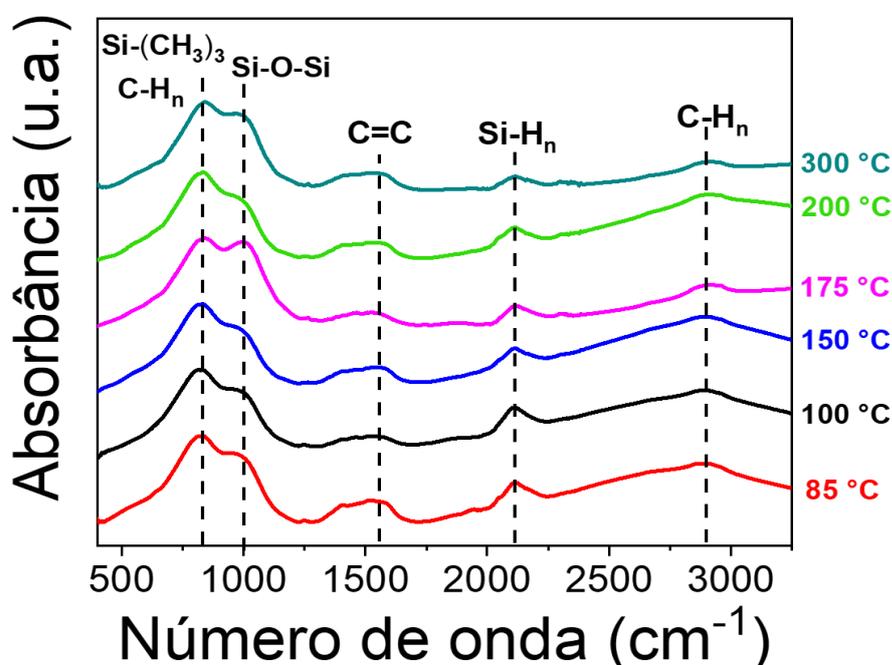


Figura 26. Análise de FTIR para algumas amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub>

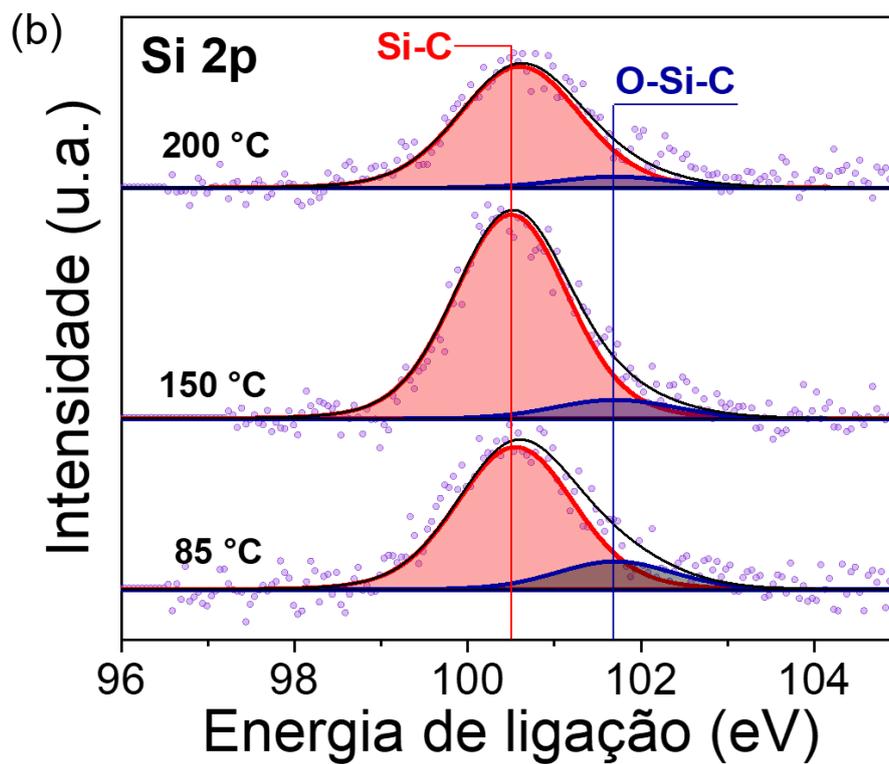
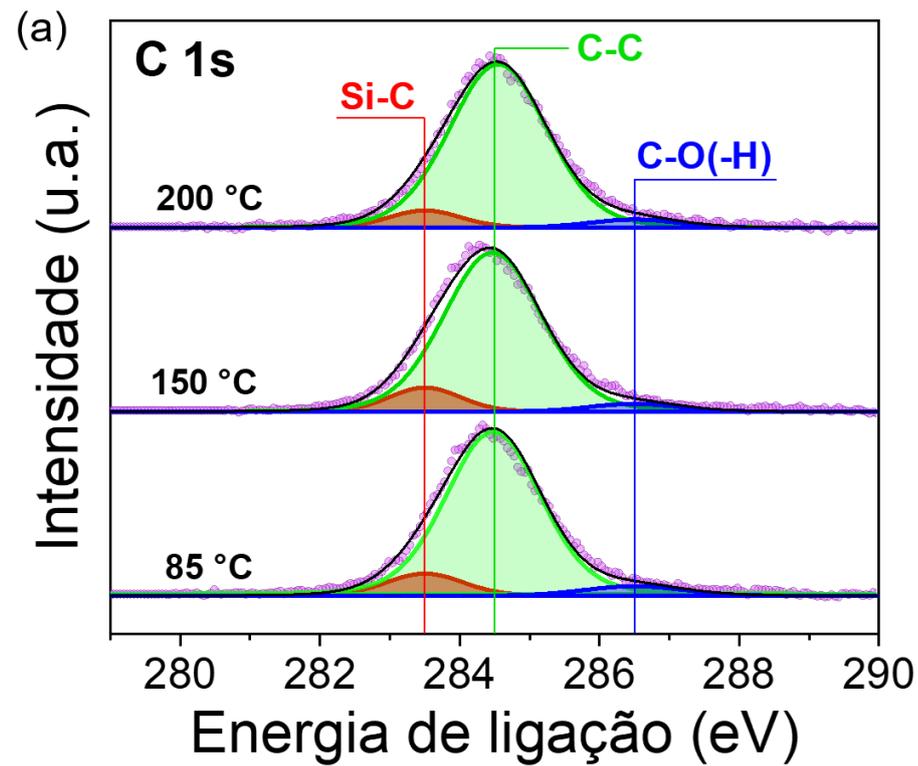
### 5.3 Química de interfaces

Pesquisas prévias do grupo Epipolé sobre estruturas a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/liga ferrosa apontaram a baixa adesão existente entre o filme a-C:H e a intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H, em condições de baixas temperaturas. Contrariamente a esses trabalhos, as amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub> (depositadas com parâmetros experimentais semelhantes) não exibiram falha adesiva entre os filmes finos. No intuito de justificar o

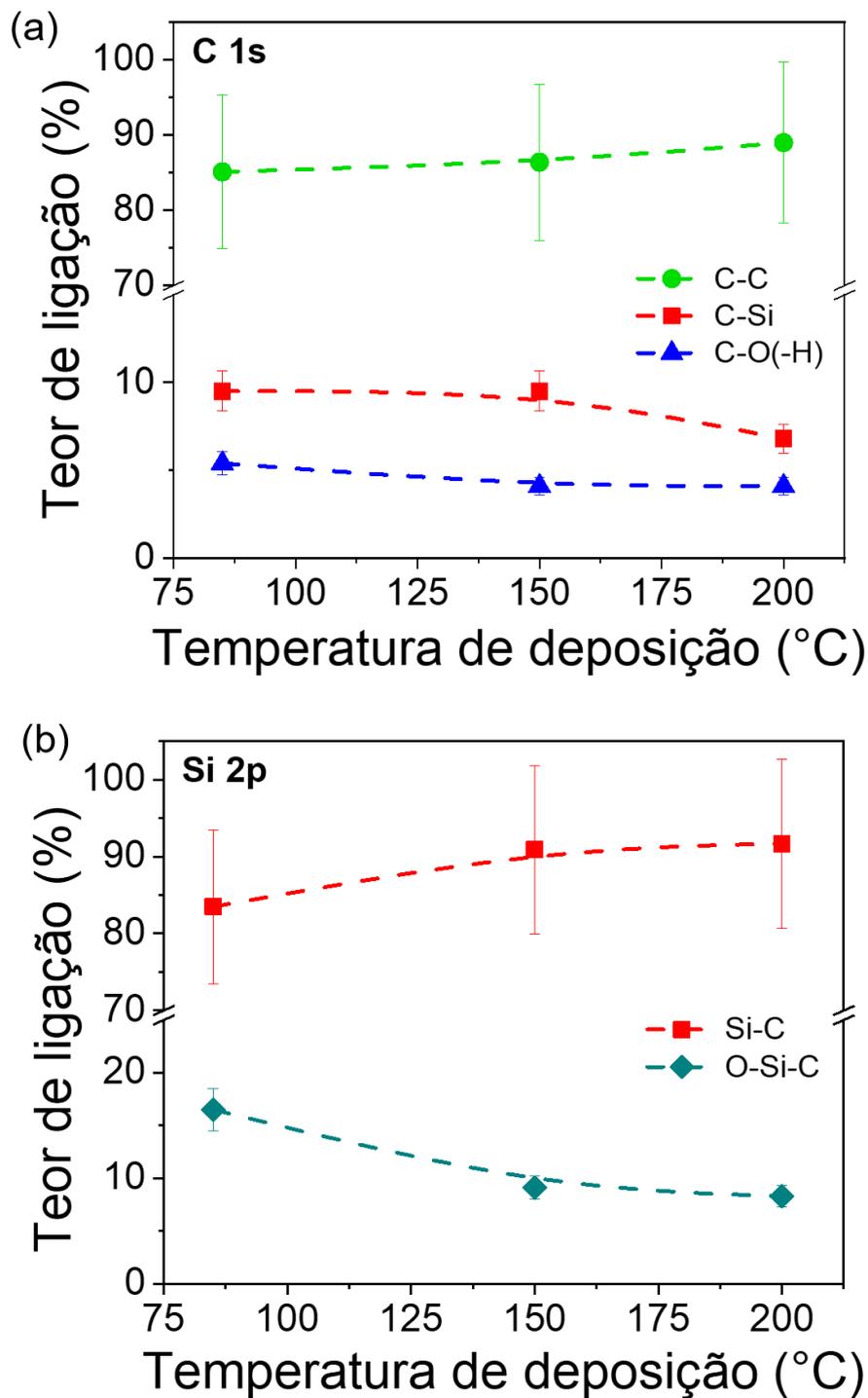
aperfeiçoamento da adesão da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, necessita-se maior compreensão da química de interfaces da estrutura.

As ligações químicas da interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H da série sem *etching* de H<sub>2</sub> foram determinadas com a utilização da análise de XPS. A Figura 27 (a,b) apresenta os espectros de fotoemissão relacionados aos níveis C 1s e Si 2p, respectivamente, para as amostras com as intercamadas depositadas a 85 °C, 150 °C e 200 °C. Três contribuições foram encontradas através da deconvolução da banda associada ao nível C 1s: Si-C, C-C e C-O(-H), com respectivas energias de ligação de ~283,5 eV, ~284,5 eV e ~286,5 eV (61) (101) (102) (103) (104). É importante ressaltar que a região analisada incluiu o filme fino a-C:H e o início da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H. Por isso, uma contribuição mais intensa C-C ficou evidente nos espectros de C 1s. A deconvolução da banda associada ao nível Si 2p exibiu duas contribuições principais: Si-C em ~100,5 eV e O-Si-C em ~101,7 eV (61) (101) (104) (105). Observou-se uma redução na amplitude do pico O-Si-C quando a temperatura de deposição da intercamada aumentou de 85 °C para 200 °C. Proporcionalmente, houve um pequeno aumento na amplitude do pico Si-C.

A Figura 28 (a,b) apresenta a evolução dos teores atômicos das principais contribuições na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H, encontradas nos espectros de C 1s e Si 2p em função da temperatura de deposição da intercamada. Os teores de ligações químicas foram estimados através da integração das áreas sob as bandas deconvoluídas referentes aos níveis C 1s e Si 2p. No espectro de C 1s, há uma pequena redução do conteúdo atômico de C-O(-H) com o aumento da temperatura de deposição. Já o conteúdo atômico de C-Si reduziu a partir de 150 °C. A porcentagem de ligações C-C aumentou simultaneamente com a diminuição dos teores de ligações C-O(-H) e C-Si. O conteúdo atômico do espectro de Si 2p evidenciou uma redução proporcional nas ligações O-Si-C com o aumento do teor de ligações Si-C quando a temperatura de deposição da intercamada variou de 85 °C a 200 °C.



**Figura 27.** Bandas de XPS associadas aos níveis eletrônicos (a) C 1s e (b) Si 2p para as amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub>



**Figura 28.** Teor atômico de ligações medido nos espectros de (a) C 1s e (b) Si 2p para as amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub>

É possível prever a espontaneidade de uma reação química através da termodinâmica. Por exemplo, a energia livre de Gibbs de formação, representada por  $\Delta G_f$ , é um parâmetro termodinâmico que assume valores negativos quando uma reação química é espontânea e produto favorecida. A energia livre de Gibbs de

formação é definida como a diferença entre a energia livre de uma substância ( $\Delta G_{\text{produto}}$ ) e a energia livre de seus elementos constituintes ( $\Delta G_{\text{reagente}}$ ). É importante ressaltar que  $\Delta G_f$  pode variar com a temperatura, pressão e concentração dos reagentes (106) (107). A redução percentual de ligações C-O(-H) (Figura 28 (a)) com o aumento da temperatura de deposição pode estar associada ao fenômeno de dessorção térmica do oxigênio como espécie química leve. Quando dessorvido em temperaturas elevadas (200 °C, por exemplo), o oxigênio é termodinamicamente preferível a formar compostos voláteis, tais como:  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  ( $\Delta G_f \sim -220,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ),  $\text{CO}_{2(g)}$  ( $\Delta G_f \sim -394,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_{(g)}$  ( $\Delta G_f \sim -142,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) e  $\text{O}_{2(g)}$  (107). Além disso, a redução do conteúdo atômico de Si-C a partir de 150 °C também pode estar relacionada ao processo de dessorção de Si como  $\text{SiO}_{(g)}$ . Os átomos de carbono remanescente na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H formam ligações com outros carbonos, levando ao aumento relativo de ligações C-C. Essas ligações são mais fortes que ligações Si-C, o que pode justificar a melhoria da adesão de estruturas a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/liga ferrosa em temperaturas mais elevadas de deposição.

Com relação ao espectro de fotoelétrons associados ao nível Si 2p, o aumento no conteúdo atômico de Si-C (Figura 28 (b)) quando a temperatura variou de 85 °C a 200 °C é consequência da quebra da ligação O-Si-C e da dessorção de oxigênio. As ligações Si-C promovem melhor coesão química na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H quando comparadas às ligações O-Si-C (73). Em adição, Cemin et al. (61) explanou sobre a improbabilidade termodinâmica da transição química de ligações Si-O para Si-C, através da comparação das energias livres de Gibbs de formação.

No trabalho de Cemin et al. (52) (ver Tabela 2), os pesquisadores determinaram as principais contribuições químicas presentes na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H para amostras com intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H depositadas a 100 °C e 500 °C. Ao avaliar o espectro C 1s, foi observada uma redução nas ligações C-O(-H) e O-C-O e um aumento nas ligações C-C e C-Si quando a temperatura aumentou de 100 °C para 500 °C. Em 100 °C, o pico C-C foi deslocado para energias mais altas enquanto o pico C-O(-H) foi deslocado para energias mais baixas, o que sugeriu uma maior probabilidade de formação de ligações mistas C-C-O. No espectro Si 2p, as contribuições das ligações SiO<sub>x</sub> e O-Si-C foram mais pronunciadas em temperaturas de deposição mais baixas. O deslocamento da banda Si 2p em 100 °C para energias de ligação mais altas indicou maior presença de ligações SiO<sub>x</sub>. Foi possível perceber similaridade entre as contribuições químicas e energias de ligação para amostras de

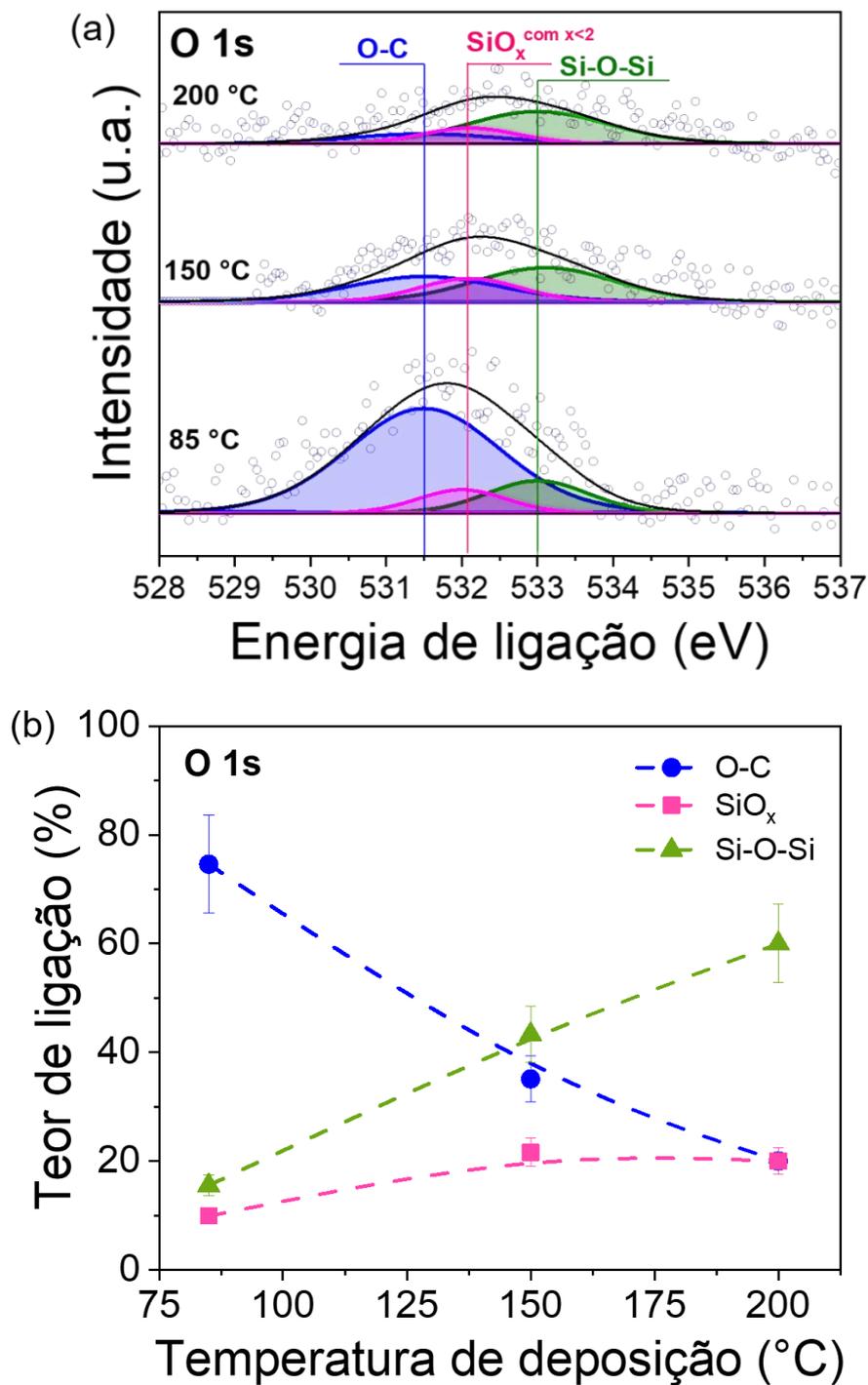
Cemin et al. (61) (com  $P_{\text{base}}$  de 1,5 Pa e temperatura de deposição  $\geq 300$  °C) com as amostras da série sem *etching* de  $H_2$  (com  $P_{\text{base}}$  de 0,8 Pa e temperatura de deposição  $\geq 85$  °C). Além do notável aumento na adesão das amostras da série sem *etching* de  $H_2$ , outra diferença marcante entre os trabalhos foi o conteúdo atômico de oxigênio encontrado no interior das intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H.

A adesão e as propriedades físico-químicas da estrutura a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço, com as intercamadas formadas por HMDSO a 150 °C e com variação de tensão foram investigadas por Crespi et al. (72) (ver Tabela 2). Ao avaliar o espectro C 1s na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H, podê-se observar algumas diferenças na variação do teor de ligações com o aumento da temperatura (série sem *etching* de  $H_2$ ) e com o aumento da tensão. Enquanto o aumento da temperatura aumentou a probabilidade de formação de mais ligações C-C e menos ligações C-Si e C-O(-H) (Figura 28 (a)), o aumento da tensão de deposição favoreceu o aparecimento de mais ligações C-Si e menos ligações C-C e C-O(-H). Em relação ao espectro Si 2p, houve uma diminuição no conteúdo atômico de O-Si-C e um aumento no conteúdo atômico de Si-C com o aumento da temperatura e da tensão. Considerando a mesma condição de deposição (150 °C e -500 V) para TMS e HMDSO, os conteúdos atômicos de ~90% Si-C/10% O-Si-C foram encontrados para amostra depositada com TMS e ~30% Si-C/62% O-Si-C/8% Si-O para a amostra produzida com HMDSO. O teor de 62% para ligações O-Si-C pode ser atribuído à presença de oxigênio na estrutura química do HMDSO e às diferenças nas pressões de base (0,8 Pa com TMS vs. 1 Pa com HMDSO).

Resultados semelhantes da análise de XPS considerando os níveis C 1s e Si 2p foram encontrados para revestimentos a-C:H, a-SiC:H e a-C:H:Si na literatura. Nehate et al. (108) depositou filmes de carbetto de boro amorfo hidrogenado em silício através da pulverização por radiofrequência, variando a temperatura do substrato entre 100 °C e 300 °C. Os espectros C 1s mostraram uma contribuição dominante em ~284,8 eV correspondente às ligações sp<sup>2</sup> C-C e C-H. Em temperaturas mais elevadas, maior quantidade de ligações C-C foram formadas. Ainda no espectro de C 1s, um ombro apareceu em ~286,4 eV, relacionado às ligações C-O(-H) e C-O-C. Também, Nishikawa et al. (109) descobriu que, ao incorporar átomos de Si em filmes a-C:H, houve um deslocamento do pico de Si-C para energias de ligação ~284,3 eV no espectro de C 1s e ~100,5 eV no espectro de Si 2p. Para filmes a-SiC:H depositados por PECVD a  $T \geq 325$  °C (110), apenas um pico centrado em ~100,2 eV

foi observado no espectro de Si 2p (atribuído às ligações Si-C). Em temperaturas mais baixas, a contribuição Si-O-C (~100,8 eV) começou a aparecer.

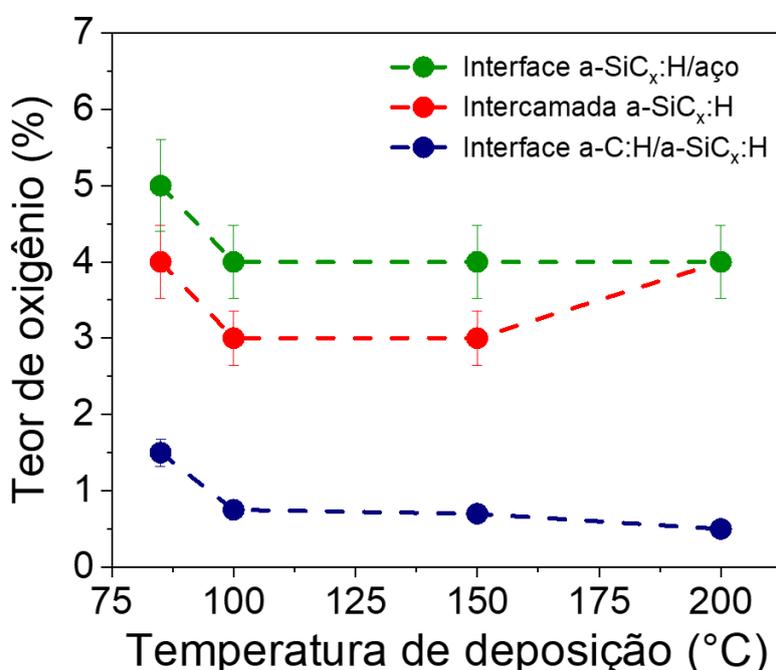
A Figura 29 (a) mostra o espectro de fotoemissão relacionado ao nível eletrônico O 1s para as amostras com as intercamadas depositadas a 85 °C, 150 °C e 200 °C. Três contribuições principais foram encontradas: O-C (em ~531,5 eV), SiO<sub>x</sub> (em ~532,1 eV) com  $x < 2$  e Si-O-Si (em ~533 eV) (110) (83) (111) (112) (113). A amplitude do pico de O 1s diminuiu consideravelmente com o aumento da temperatura de deposição. Além disso, a amplitude do pico de O-C reduziu com a temperatura enquanto a de Si-O-Si permaneceu constante. A Figura 29 (b) exibe a variação dos teores atômicos de O-C, SiO<sub>x</sub> e Si-O-Si com a temperatura de deposição. Foi possível verificar uma redução de ~70% das ligações O-C e um aumento relativo de ~290% das ligações Si-O-Si quando a temperatura variou de 85 °C a 200 °C. Essas mudanças nas porcentagens de ligações podem ser explicadas por dois parâmetros termodinâmicos: a entalpia de dissociação da ligação ( $\Delta H_{\text{dissociação}}$ ) e a energia livre de Gibbs de formação ( $\Delta G_f$ ). O parâmetro  $\Delta H_{\text{dissociação}}$  é igual a 357,7 kJ.mol<sup>-1</sup> para a ligação O-C e 452 kJ.mol<sup>-1</sup> para a ligação O-Si (57). Um valor menor de entalpia de dissociação indica que uma menor quantidade de energia é necessária para a dissociação (ou seja, quebra) das ligações químicas. Portanto, a quebra de uma ligação O-C é mais “fácil” que a quebra de uma ligação O-Si com aumento de temperatura. Este fato poderia justificar a diminuição relativa do conteúdo atômico O-C e o aumento relativo das ligações Si-O-Si e SiO<sub>x</sub>. A energia livre de Gibbs de formação pode explicar a formação preferencial (após a dessorção) dos compostos CO<sub>2(g)</sub> e CO<sub>(g)</sub> com relação a compostos SiO<sub>(g)</sub>. O parâmetro  $\Delta G_f$  para as substâncias CO<sub>2(g)</sub>, CO<sub>(g)</sub> e SiO<sub>(g)</sub> a 200 °C é igual a -394,8 kJ.mol<sup>-1</sup>, -153 kJ.mol<sup>-1</sup>, -142,8 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente (107). Quanto mais negativo for  $\Delta G_f$ , maior a espontaneidade de uma reação. Assim, após a dessorção térmica, espécies químicas contendo C têm maior probabilidade de formação do que espécies contendo Si, o que reforça a explicação quanto à variação do conteúdo atômico com o aumento da temperatura.



**Figura 29.** (a) Banda de XPS associada ao nível eletrônico O 1s e (b) teor atômico estimado medido no espectro de O 1s para as amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub>

O conteúdo atômico de oxigênio medido pela análise de XPS na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H, na camada intermediária a-SiC<sub>x</sub>:H e na interface a-SiC<sub>x</sub>:H/aço é exibido na Figura 30. A interface a-SiC<sub>x</sub>:H/aço apresentou o maior teor atômico de oxigênio (~5%) da estrutura a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço. Isso pode estar relacionado à

tendência de oxidação do ferro, com a formação de substâncias  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$  ( $\Delta G_f = -955,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  ( $\Delta G_f = -694,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e  $\text{FeO}_{(s)}$  ( $\Delta G_f = -239,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (107). Na intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H, o teor de oxigênio variou entre 3% e 4%. A interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H apresentou o menor teor atômico de oxigênio na estrutura. Ao aumentar a temperatura de deposição, foi possível observar uma diminuição no teor de oxigênio na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H variando de ~1,5% (em  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a ~0,5% (em  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). É importante ressaltar que os teores de oxigênio são uma aproximação, pois os valores foram medidos quase no limite inferior de medição do equipamento de XPS. O menor conteúdo atômico de oxigênio (a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) está relacionado à dessorção de oxigênio em temperaturas elevadas.

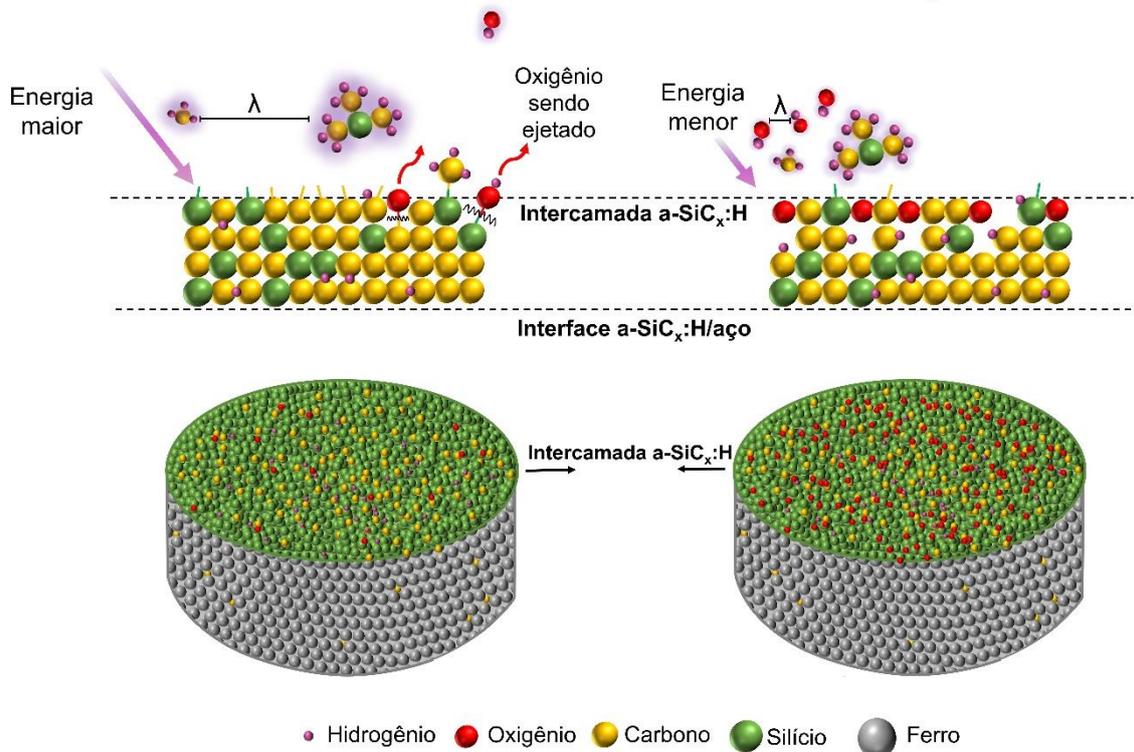


**Figura 30.** Teor de oxigênio medido na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H, no interior da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H e na interface a-SiC<sub>x</sub>:H/aço para a série sem *etching* de H<sub>2</sub>

Cemin et al. (61) avaliou o conteúdo atômico de oxigênio no interior da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H sob condições de deposição semelhantes, mas com uma pressão de base de 1,5 Pa (conforme explicado anteriormente). Os teores de oxigênio para as amostras com os intercamadas depositados a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  foram ~15%, ~10% e ~5%, respectivamente. Para a mesma condição de deposição ( $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a amostra com pressão de base de 0,8 Pa (da série sem *etching* de H<sub>2</sub>) apresentou um teor de oxigênio 5x menor que a com 1,5 Pa (61). As amostras com

as intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H depositadas a 85 °C (0,8 Pa) e 500 °C (1,5 Pa) apresentaram teores de oxigênio semelhantes (~5%). Essas diferenças estão relacionadas com a disponibilidade de oxigênio durante o processo de deposição e com a variação da pressão de trabalho utilizada na etapa da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H. Uma pressão de base inferior acarreta na menor oferta de oxigênio durante a deposição da intercamada. Além disso, a pressão de deposição (trabalho) da intercamada foi 25 Pa no caso dos processos com pressão de base de 0,8 Pa (este trabalho) e 60 Pa para processos com pressão de base de 1,5 Pa (Cemin et al. (61)). Quanto menor for a pressão de deposição da intercamada, menor a oferta de íons e átomos formadores deste filme fino, mais longo o livre caminho médio ( $\lambda$ ) dos íons, maior a energia final e mais energético o impacto dos íons com os átomos da superfície da amostra. Como consequência de um impacto mais energético, o oxigênio pode ser removido da intercamada e das interfaces por pulverização catódica e/ou por dessorção térmica, conforme está ilustrado na Figura 31 (73).

- (a) Pressão de base = 0,8 Pa → menor oferta de oxigênio  
 Pressão de deposição da intercamada = 25 Pa  
 Boa adesão a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço
- (b) Pressão de base = 1,5 Pa → maior oferta de oxigênio  
 Pressão de deposição da intercamada = 60 Pa  
 Baixa adesão a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço

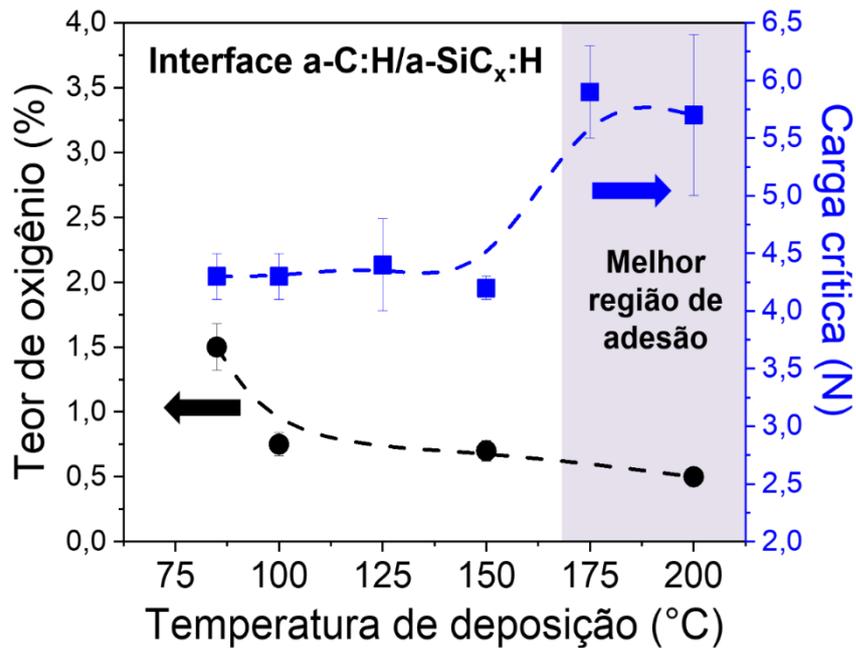


**Figura 31.** Ilustração do efeito da pressão de base e da pressão de deposição da intercamada (a) 0,8 Pa / 25 Pa e (b) 1,5 Pa / 60 Pa na composição química e adesão de estruturas a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço. Adaptado de (73)

Ao analisar a interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H com a técnica XPS, Crespi et al. (72) mediu um teor de oxigênio de ~19% para a amostra com intercâmara a-SiC<sub>x</sub>:H formada a partir de HMDSO com -500 V e 150 °C. Para fins de comparação, o teor de oxigênio para as amostras depositadas com os mesmos parâmetros, mas com TMS (este trabalho), foi 25x menor do que o medido para os revestimentos com intercâmadas produzidos com HMDSO. A pressão de base foi semelhante em ambas as pesquisas: 0,8 Pa com TMS vs. 1 Pa com HMDSO. No entanto, o precursor HMDSO (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>) possui um átomo de oxigênio em sua molécula, diferentemente do TMS (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Si). Além disso, o oxigênio quimicamente ligado na molécula de HMDSO é mais complicado de ser eliminado do que o oxigênio incorporado através de impurezas confinadas na câmara de deposição.

Outros artigos relataram o conteúdo atômico de oxigênio para filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado (114) (115). Os filmes a-SiC<sub>x</sub>:H depositados por PECVD a 200 °C (com CH<sub>4</sub> e SiH<sub>4</sub> como precursores) exibiram de 10% a 13% de teor de oxigênio quando as potências de radiofrequência variaram entre 100 W e 180 W (114). Além disso, Kwon et al. (115) depositou filmes a-SiC:H usando uma mistura de Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e CH<sub>4</sub> a 550 °C em um sistema PECVD com uma pressão de base igual a 1,33 Pa. O teor de oxigênio variou entre 4% e 7% com a variação da potência do plasma de 100 W a 1600 W.

É possível estabelecer uma relação entre o teor de oxigênio presente na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H da série sem *etching* de H<sub>2</sub> com as cargas críticas dos filmes a-C:H e com a temperatura de deposição das intercâmadas a-SiC<sub>x</sub>:H. Essa relação está representada na Figura 32. O gráfico foi restringido à temperatura de 200 °C, pois o teor de oxigênio não foi medido após essa faixa de temperatura. A adesão dos filmes a-C:H em substratos ferrosos é influenciada pelo conteúdo de oxigênio presente nas interfaces da estrutura a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço. É possível perceber que à medida que a temperatura de deposição da intercâmara aumenta, observamos a redução do teor de oxigênio na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H e o aumento da carga crítica dos filmes a-C:H. Fica visível a existência de um comportamento inverso entre carga crítica e teor de oxigênio na interface externa. A melhor condição de adesão foi encontrada para a temperatura de deposição de 200 °C, que apresentou o menor valor do conteúdo atômico de oxigênio na interface externa da estrutura sanduíche.



**Figura 32.** Teores de oxigênio na interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H e cargas críticas dos filmes a-C:H da série sem *etching* de H<sub>2</sub> em função da temperatura de deposição da intercâmara a-SiC<sub>x</sub>:H

Os valores de carga crítica dos filmes a-C:H da série sem *etching* de H<sub>2</sub> são todos maiores que os encontrados em trabalhos anteriores do grupo para intercâmaras depositadas em temperaturas inferiores a 300 °C (6) (37) (52) (71). Maruno & Nishimoto (55) mediram uma carga crítica igual a (13,7 ± 0,8) N para estruturas com intercâmaras formadas a partir de TMS, mas com deposição em substratos de liga de alumínio, que apresentam boa afinidade química com os filmes de DLC. Nesse mesmo trabalho, a intercâmara contendo Si foi responsável pelo aumento da carga crítica de (12,4 ± 1,2) N para estrutura Al/DLC a (13,7 ± 0,8) N para Al/Si-DLC/DLC (55). Contudo, as cargas críticas dos filmes depositados com a técnica PECVD ainda são inferiores que as cargas críticas dos filmes produzidos por tecnologias PVD ou PIII. Como exemplo, Huang et al. (116) encontrou cargas críticas tão altas quanto 74 N para filmes de DLC com uso de intercâmaras de CrC depositadas por *magnetron sputtering* (73).

#### 5.4 Instrumentação

É inegável a influência direta da química de interfaces na adesão dos filmes finos a-C:H e a-SiC<sub>x</sub>:H, principalmente quando faz-se a comparação com os resultados dos

trabalhos de Cemin et al. (61) e Crespi et al. (72). Entretanto, a instrumentação também exerceu um papel ativo no aprimoramento da adesão dos filmes. Desde 2014, quando a linha dos filmes de DLC em estruturas sanduíche começou a ser estudada pelo grupo de pesquisa, muitas mudanças ocorreram no equipamento EC-PECVD. Ao longo dos anos, a instrumentação passou por diversas modificações, portanto faz-se necessário considerar essas mudanças e seu respectivo efeito na adesão dos revestimentos.

Algumas das mudanças pelas quais o equipamento EC-PECVD passou por desde o início das pesquisas em filmes de DLC foram: (1) localização: o equipamento foi transferido do laboratório LESTT II para o laboratório LCMM; (2) mudança das linhas de alimentação de gases: as tubulações de cobre com extensão de ~ 8 m entre os cilindros e a câmara de deposição foram substituídas por tubos de poliuretano termoplástico com ~2 m de comprimento; (3) incorporação da linha de gás H<sub>2</sub>. Essas alterações contribuíram para a evolução do sistema de deposição, bem como para o aprimoramento da adesão dos filmes finos em substratos de aço, através da redução de possíveis vazamentos presentes na instrumentação anterior.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho concluiu que a etapa do *etching* de H<sub>2</sub> não é crucial para a adesão de filmes a-C:H sobre aço SAE 4140 em estruturas envolvendo intercamadas contendo Si, depositadas a partir de TMS em baixas temperaturas de deposição (como 85 °C, por exemplo). O *etching* de H<sub>2</sub> foi utilizado no intuito de remover átomos de oxigênio que atuam como agentes passivadores na superfície da intercamada, impedindo a formação de ligações fortes Si-C e C-C em estruturas sanduíches. Contudo, o uso de 6 min de *etching* de H<sub>2</sub> foi excessivo para intercamadas formadas por TMS. O *etching* de H<sub>2</sub> foi responsável por reduzir a espessura das intercamadas, através da eliminação considerável de elementos como C, Si e O dessa região. A redução desses elementos impactou negativamente na adesão dos filmes a-C:H da série com *etching* de H<sub>2</sub>, visto que houve delaminação de alguns filmes com o passar do tempo, em comparação com os filmes da série sem *etching* de H<sub>2</sub>. O *etching* de H<sub>2</sub> influenciou na coloração dos filmes a-C:H, tornando-os preto foscos com grande quantidade de defeitos microscópicos, diferentemente dos filmes da série sem *etching*

de H<sub>2</sub>. Desta maneira, o uso do *etching* de H<sub>2</sub> não é necessário em estruturas a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço, em condições em que as intercamadas contendo Si são formadas por precursores livres de moléculas de oxigênio, como é o caso do TMS. Entretanto, para precursores como HMDSO (que apresenta oxigênio em sua fórmula molecular), o *etching* de H<sub>2</sub> é indispensável para garantir coesão química e adesão completa em baixas temperaturas de deposição.

Com relação à série sem *etching* de H<sub>2</sub>, concluiu-se que filmes finos a-C:H com coloração preta brilhante foram depositados com sucesso em aço SAE 4140, intermediados por intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H depositadas em temperaturas tão baixas quanto 85 °C. A possibilidade do uso de temperaturas de deposição relativamente baixas foi atribuída à baixa pressão de base na câmara de deposição (atingida por um conjunto de bomba mecânica e roots) e à alta energia dos íons incidindo na superfície da amostra. A baixa pressão de base, igual a 0,8 Pa, quando comparada a 1,5 Pa, utilizada por Cemin et al. (52) (61), possibilitou a remoção considerável de oxigênio presente em estruturas a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/aço. Os resultados desta pesquisa abrem novos caminhos para a produção industrial de revestimentos com aparência adequada e com preço de mercado mais acessível, reduzindo gastos com energia/precursor e reduzindo perdas de tempo durante os processos de deposição. Baseando-se nesse projeto, as principais variáveis a serem adaptadas em um ambiente industrial são a temperatura e a pressão de deposição dos filmes finos, bem como a pressão de base do processo.

## 7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho explanou sobre os efeitos do *etching* de H<sub>2</sub> na adesão e propriedades físico-químicas, tribológicas e mecânicas de estruturas filme a-C:H/intercamada contendo Si/aço 4140. Na comparação das propriedades dos filmes com *etching* de H<sub>2</sub> com filmes sem *etching* de H<sub>2</sub>, pôde-se perceber um efeito negativo do *etching* de H<sub>2</sub> sobre as propriedades, especialmente na adesão. O tempo de aplicação do *etching* de H<sub>2</sub> (igual a 6 min) foi excessivo para intercamadas contendo Si formadas a partir de TMS. Por isso, sugere-se estudar o efeito da variação do tempo do *etching* de H<sub>2</sub> (6 min ou menos) nas propriedades de estruturas formadas por filme a-C:H/intercamada contendo Si/aço 4140.

Esse trabalho concluiu sobre a possibilidade de deposição de intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H, formadas a partir de TMS, em baixas temperaturas ( $T \leq 200$  °C) com uso de um sistema de bombeamento a vácuo simples e relativamente barato. Essa dissertação aponta o líquido TMS como uma opção adequada para a deposição de intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H em estruturas com filmes a-C:H no ramo industrial.

A investigação das propriedades físico-químicas de intercamadas contendo Si, formadas a partir do TMS, pode ser aprofundada em outros trabalhos. Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- (1) Variação do tempo de deposição de intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H, produzidas por TMS em  $T \leq 200$  °C, e verificação desse efeito na adesão e nas propriedades de estruturas sanduíches a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/liga ferrosa;
- (2) Variação da tensão de deposição de intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H, produzidas por TMS em  $T \leq 200$  °C, e verificação desse efeito na adesão e nas propriedades de estruturas sanduíches a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/liga ferrosa;
- (3) Variação da pressão de base do sistema de deposição, isto é, uso de bombas com maior capacidade de vácuo como turbomoleculares ou difusoras. Avaliação da variação da pressão de base na adesão e nas propriedades de estruturas sanduíches a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H/liga ferrosa, com intercamadas depositadas a partir de TMS em baixas temperaturas;
- (4) Monitoramento da pressão parcial de oxigênio in situ e avaliação do teor de oxigênio nas linhas de gases;

## 8 PUBLICAÇÕES E CONFERÊNCIAS

➔ Artigos publicados como primeira autora ou em parceria

- (1) Piroli, V., Weber, J. S., Goldbeck, M. C., Perotti, B. L., Boeira, C. D., Fukumasu, N. K., Michels, A. F., Figueroa, C. A. Well-adhered hydrogenated amorphous carbon thin films on ferrous alloy using silicon-containing interlayers at low temperatures. *Vacuum*, 2022, v. 199, p. 110923.
- (2) Cemin, F., Artico, L. L., Piroli, V., Yunes, J. A., Figueroa, C. A., Alvarez, F. Superior *in vitro* biocompatibility in NbTaTiVZr(O) high-entropy metallic glass coatings for biomedical applications. *Applied Surface Science*, 2022, v. 596, p. 153615.

→ Conferências

- (1) 48<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF), San Diego - "Optimized a-SiC<sub>x</sub>:H intermediate layers for well-adhered a-C:H thin films on ferrous alloys", 22 a 27 de maio de 2022.

## REFERÊNCIAS

1. HOLMBERG, K. & ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. *Friction*. 2017, v. 5, pp. 263-284.
2. HOLMBERG, K., ANDERSSON, P. & ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International*. 2012, v. 47, pp. 221-234.
3. MATTHEWS, A. & ESKILDSEN, S. S. Engineering applications for diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*. 1994, v. 3, pp. 902-911.
4. NOTHE, M. et al. Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers. *Applied Surface Science*. 2001, v. 179, pp. 122-128.
5. JO, Y. J. et al. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. *Applied Surface Science*. 2018, v. 433, pp. 1184-1191.
6. BOEIRA, C. D. et al. A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys. *Thin Solid Films*. 2018, v. 645, pp. 351-357.
7. GROSSMANN, M. A. *Principles of Heat Treatment*. American Society for Metals, 1953.
8. DONNET, C. & ERDEMIR, A. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: fundamentals and applications*. Springer, 2008.
9. CALLISTER, W. D. & RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. LTC, 2012.
10. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*. 2002, v. 37, pp. 129-281.
11. CEMIN, F. *Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercamadas contendo silício*. Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2015.
12. MATOS, C. F., GALEMBECK, F. & ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos multifuncionais de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono. *Revista Virtual de Química*. 2017, v. 9, pp. 73-96.

13. CASCHERA, D. et al. Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*. 2011, v. 519, pp. 4087-4091.
14. FONTAINE, J., DONNET, C. & ERDEMIR, A. Fundamentals of the tribology of DLC coatings. Capítulo de *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*. Springer, 2008, pp. 139-154.
15. ZAHID, R. et al. A review on effects of lubricant formulations on tribological performance and boundary lubrication mechanisms of non-doped DLC/DLC contacts. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2016, pp. 1-28.
16. HOLMBERG, K. & MATTHEWS, A. *Coatings Tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering*. Elsevier, 2009.
17. BOEIRA, C. D. *Comparação entre diferentes intercamadas contendo silício para adesão de filmes de DLC sobre substrato de aço AISI 4140*. Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2016.
18. LOVE, C. A. et al. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants - a review. *Tribology International*. 2013, v. 63, pp. 141-150.
19. GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials*. 1999, v. 8, pp. 428-434.
20. ERDEMIR, A. & DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006, v. 39, pp. 311-327.
21. HEAU, C. DLC films in mechanical and manufacturing industry. Capítulo de *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: fundamentals and applications*. Springer, 2008, pp. 469-483.
22. DWIVEDI, N. et al. Correlation of  $sp^3$  and  $sp^2$  fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films. *Applied Surface Science*. 2011, v. 257, pp. 6804-6810.
23. ECHEVERRIGARAY, F. G. et al. Towards superlubricity in nanostructured surface: the role of van der Waals forces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, v. 20, pp. 21949-21959.

24. KOLK, G. J. V. Wear resistance of amorphous DLC and metal containing DLC in industrial applications. Capítulo de *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: fundamentals and applications*. Springer, 2008, pp. 484-493.
25. LAWES, S. D. A., FITZPATRICK, M. E. & HAINSWORTH, S. V. Evaluation of the tribological properties of DLC for engine applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007, v. 40, pp. 5427-5437.
26. ROY, R. K. & LEE, K. R. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2007, v. 83, pp. 72-84.
27. CERNY, F. et al. Decorative a-C:H coatings. *Applied Surface Science*. 2009, v. 256S, pp. 77-81.
28. BEWILOGUA, K. & HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films - from first experiments to worldwide applications. *Surface & Coatings Technology*. 2014, v. 242, pp. 214-225.
29. MARTIN, P. M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: science, applications and technology*. Elsevier, 2009.
30. GROTJAHN, T. et al. Plasma parameter investigation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon-containing diamond-like carbon films. *Surface & Coatings Technology*. 2013, v. 237, pp. 126-134.
31. XIAO, Y. et al. The effect of radio frequency power on the structural and optical properties of a-C:H films prepared by PECVD. *Journal of Materials Research*. 2017, v. 32, pp. 1231-1238.
32. MCENANEY, B. Structure and Bonding in Carbon Materials. Capítulo de *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Pergamon-Elsevier, 1999.
33. ERDEMIR, A. Genesis of superlow friction and wear in diamond-like carbon films. *Tribology International*. 2004, v. 37, pp. 1005-1012.
34. MICHLER, T. et al. DLC Films deposited by bipolar pulsed DC PACVD. *Diamond and Related Materials*. 1997, v. 7, pp. 459-462.

35. DUFRENE , S. M. M. et al. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement. *Surface & Coatings Technology*. 2014, v. 258, pp. 219-224.
36. GALLO, S. C. et al. Electrostatically confined plasma in segmented hollow cathode geometries for surface engineering. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2011, v. 39, pp. 3028-3032.
37. PETRY, E. R. et al. Physicochemical structure of SiC<sub>x</sub>:H to improve DLC adhesion on steel. *Surface Engineering*. 2016, v. 32, pp. 779-785.
38. ARSLANBEKOV, R. R., KUDRYAVTSEV, A. A. & MOVTCHAN, I. A. Cage discharge: theory and experiment. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1996, v. 24, pp. 1079-1094.
39. CAPOTE, G. et al. Adherent diamond-like carbon coatings on metals via PECVD and IBAD. *Brazilian Journal of Physics*. 2006, v. 36, pp. 986-989.
40. PIERSON, H. O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): principles, technology, and applications*. Noyes Publications, 1999.
41. NEUVILLE, S. & MATTHEWS, A. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications. *Thin Solid Films*. 2007, v. 515, pp. 6619-6653.
42. MENG, Y. et al. A review of recent advances in tribology. *Friction*. 2020, v. 8, pp. 221-300.
43. BHUSHAN, B. *Introduction to tribology*. John Wiley & Sons, 2013.
44. BOWDEN, F. P. & TABOR, D. *Friction and Lubrification of Solids*. Oxford, 1950.
45. KIM, D. E. & SUH, N. P. On microscopic mechanisms of friction and wear. *Wear*. 1991, v. 149, pp. 199-208.
46. HOLMBERG, K., RONKAINEN, H. & MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. *Ceramics International*. 2000, v. 26, pp. 787-795.
47. SCHALL, J. D., GAO, G. & HARRISON, J. A. Effects of adhesion and transfer film formation on the tribology of self-mated DLC contacts. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, v. 114, pp. 5321-5330.

48. DALIBON, E. L. et al. Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing. *Surface & Coatings Technology*. 2013, v. 235, pp. 735-740.
49. CRESPI, A. E. *Aperfeiçoamento da adesão de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado através do entendimento físico-químico de intercamadas de silício*. Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2018.
50. PAULEAU, Y. Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates. Capítulo de *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: fundamentals and applications*. Springer, 2008, pp. 102-136.
51. WANG, P. et al. Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure. *Thin Solid Films*. 2007, v. 515, pp. 6899-6903.
52. CEMIN, F. et al. On the hydrogenated silicon carbide (SiC<sub>x</sub>:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel. *Vacuum*. 2014, v. 109, pp. 180-183.
53. DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. *Thin Solid Films*. 1993, v. 226, pp. 30-34.
54. JI, L. et al. Adhesion studies of diamond-like carbon films on 202 stainless steel substrate with a silicon interlayer. *Key Engineering Materials*. 2008, v. 373-374, pp. 151-154.
55. MARUNO, H. & NISHIMOTO, A. Adhesion and durability of multi-interlayered diamond-like carbon films deposited on aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2018, v. 354, pp. 134-144.
56. CEMIN, F. et al. The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD. *Surface & Coatings Technology*. 2015, v. 283, pp. 115-121.
57. KING, B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2006.
58. HALLSTEDT, B. et al. Thermodynamic properties of cementite (Fe<sub>3</sub>C). *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2010, v. 34, pp. 129-133.

59. DELFANI-ABBARIKI, S. et al. Enhancing the adhesion of diamond-like carbon films to steel substrates using silicon-containing interlayers. *Surface & Coatings Technology*. 2018, v. 350, pp. 74-83.
60. PENG, X. L. & CLYNE, T. W. Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates. *Diamond and Related Materials*. 1998, v. 7, pp. 944-950.
61. CEMIN, F. et al. Identification of the chemical bonding prompting adhesion of a-C:H thin films on ferrous alloy intermediated by a SiC<sub>x</sub>:H buffer layer. *Applied Materials & Interfaces*. 2015, v. 7, pp. 15909-15917.
62. WEI, C. & CHEN, C. H. The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. *Diamond & Related Materials*. 2008, v. 17, pp. 1534-1540.
63. MARQUES, F. C. et al. Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon. *Applied Physics Letters*. 2003, v. 83, pp. 3099.
64. RAJAK, D. K. et al. Diamond-like carbon (DLC) coatings: classification, properties, and applications. *Applied Sciences*. 2021, v. 11, pp. 4445.
65. CROS, B., GAT, E. & SAUREL, J. M. Characterization of the elastic properties of amorphous silicon carbide thin films by acoustic microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, v. 209, pp. 273-287.
66. CAPOTE, G. et al. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. *Surface & Coatings Technology*. 2016, v. 308, pp. 70-79.
67. ACKER, J. et al. Thermodynamic properties of iron silicides FeSi and  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1999, v. 31, pp. 1523-1536.
68. Tetrametilsilano, *Sigma-Aldrich*. Disponível em [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/87921?lang=pt&region=BR&gclid=EAlaIqobChMlvr3t\\_IGt6QIVBQWRCh2Hyw5pEAAYASAAEgKsFfD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/87921?lang=pt&region=BR&gclid=EAlaIqobChMlvr3t_IGt6QIVBQWRCh2Hyw5pEAAYASAAEgKsFfD_BwE), acessado dia 08/05/2020.
69. WANG, X. et al. Impacts of the a-Si:H interlayer nanostructure on the adhesion of the thick DLC coatings prepared by PECVD. *Applied Surface Science*. 2021, v. 565, pp. 150539.

70. JOINET, M. et al. Comparison between single and multilayered a-SiC:H coatings prepared by multi-frequency PACVD: mechanical properties. *Surface & Coatings Technology*. 2008, v. 202, pp. 2252-2256.
71. CRESPI, A. E. et al. Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature. *Vacuum*. 2017, v. 144, pp. 243-246.
72. CRESPI, A. E. et al. Substrate bias voltage tailoring the interfacial chemistry of a-SiC<sub>x</sub>:H: a surprising improvement in adhesion of a-C:H thin films deposited on ferrous alloys controlled by oxygen. *Applied Materials & Interfaces*. 2019, v. 11, pp. 18024-18033.
73. PIROLI, V. et al. Well-adhered hydrogenated amorphous carbon thin films on ferrous alloy using silicon-containing interlayers at low temperatures. *Vacuum*. 2022, v. 199, pp. 110923.
74. LEIDENS, L. M. et al. Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H interface: a key factor for a-C:H adhesion. *Applied Surface Science*. 2018, v. 455, pp. 1179-1184.
75. TOMIELLO, S. S. *Diferentes dopagens e intercamadas contendo silício: otimização da adesão de revestimentos de a-C:H sobre aço*. Tese de doutorado, Universidade de Caxias do Sul, 2018.
76. NAKAZAWA, H. et al. Effects of hydrogen on the properties of Si-incorporated diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition. *Diamond & Related Materials*. 2011, v. 20, pp. 485-491.
77. FIGUEROA, C. A. & ALVAREZ, F. On the hydrogen etching mechanism in plasma nitriding of metals. *Applied Surface Science*. 2006, v. 253, pp. 1806-1809.
78. OTOBE, M., KIMURA, M. & ODA, S. Selective etching of hydrogenated amorphous silicon by hydrogen plasma. *Journal of Applied Physics*. 1994, v. 33, pp. 4442-4445.
79. VEPREK, S. & SAROTT, F. A. Electron-impact-induced anisotropic etching of silicon by hydrogen. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1982, v. 2, pp. 233-246.

80. VEPREK, S., WANG, C. & VEPREK-HEIJMAN, M. G. J. Role of oxygen impurities in etching of silicon by atomic hydrogen. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2008, v. 26, pp. 313-320.
81. STEINBACH, A. M., KAZEMI, S. B. & STREHLE, S. Solid-liquid-vapor etching of silicon nanostructures using hydrogen plasma. *Physica Status Solidi A*. 2016, pp. 1-6.
82. BOEIRA, C. D. et al. Influence of base pressure prior to deposition on the adhesion behaviour of carbon thin films on steel. *Applied Surface Science Advances*. 2020, v. 2, pp. 100034.
83. BOEIRA, C. D. et al. Adhesion of amorphous carbon nanofilms on ferrous alloy substrates using a nanoscale silicon interlayer: implications for solid-state lubrication. *Applied Nano Materials*. 2022, v. 5, pp. 3763-3772.
84. DWIVEDI, N., KUMAR, S. & MALIK, H. K. Role of base pressure on the structural and nano-mechanical properties of metal/diamond-like carbon bilayers. *Applied Surface Science*. 2013, v. 274, pp. 282-287.
85. Favorit aços especiais, disponível em <https://favorit.com.br/produtos/acos-construcao-mecanica/aco-sae-4140>, acessado dia 26/02/2021.
86. RASMA, E. T. *Caracterização estrutural e mecânica do aço AISI/SAE 4140 tratado sob diferentes tratamentos térmicos*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2015.
87. SHIRLEY, D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*. 1972, v. 5, pp. 4709-4714.
88. WAGNER, C. D. et al. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*. 1981, v. 3, pp. 211-225.
89. PENG, X. L. & CLYNE, T. W. Mechanical stability of DLC films on metallic substrates Part II - interfacial toughness, debonding and blistering. *Thin Solid Films*. 1998, v. 312, pp. 219-227.
90. SAKURADA, Y. et al. Detecting method of bulk defects in DLC films using light scattering. *Key Engineering Materials*. 2012, v. 523-524, pp 793-798.

91. MAERTEN, T. et al. Micrometric growth defects of DLC thin films. *Journal of Carbon Research*. 2019, v. 5, pp 73.
92. MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010.
93. SINGH, R. K. et al. Effect of substrate roughness on the contact damage of DLC coatings. *Diamond & Related Materials*. 2008, v. 17, pp. 975-979.
94. FERRARI A. C. & ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000, v. 61, pp. 14095-14107.
95. ATKINS, P. & JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, 2012.
96. SWAIN, B. P. & DUSANE, R. O. Multiphase structure of hydrogen diluted a-SiC:H deposited by HWCVD. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, v. 99, pp. 240-246.
97. SWAIN B. P. & DUSANE R. O. Effect of substrate temperature on HWCVD deposited a-SiC:H film. *Materials Letters*. 2007, v. 61, pp. 4731-4734.
98. MOOLSRADOO, N., ABE, S. & WATANABE, S. Thermal stability and tribological performance of DLC-Si-O Films. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2011, v. 2011, pp. 1-7.
99. GRILL, A. & NEUMAYER, D. A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics*. 2003, v. 94, pp. 6697-6707.
100. SZETO, R. & HESS, D. W. Correlation of chemical and electrical properties of plasma-deposited tetramethylsilane films. *Journal of Applied Physics*. 1981, v. 52, pp. 903-908.
101. SWAIN, B. P. The analysis of carbon bonding environment in HWCVD deposited a-SiC:H films by XPS and Raman spectroscopy. *Surface & Coatings Technology*. 2006, v. 201, pp. 1589-1593.
102. WANG, Y. Y., KUSUMOTO, K. & LI, C. J. XPS analysis of SiC films prepared by radio frequency plasma sputtering. *Physics Procedia*. 2012, v. 32, pp. 95-102.

103. CHEN, X., WANG, X. & FANG, D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020, v. 28, pp. 1-11.
104. MOULDER, J. F. et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
105. WANG, Y. H., LIN, J. & HUAN, C. H. A. Multiphase structure of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films. *Materials Science and Engineering B*. 2002, v. 95, pp. 43-50.
106. GASKELL, D. R. *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. Taylor & Francis, 2003.
107. BARIN, I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, 1995.
108. NEHATE, S. D., SAIKUMAR, A. K. & SUNDARAM, K. B. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of hydrogenated boron carbide thin films deposited by RF sputtering. *Coatings*. 2021, v. 11, pp. 196.
109. NISHIKAWA, J. et al. Effect of Si incorporation on corrosion resistance of hydrogenated amorphous carbon film. *Diamond & Related Materials*. 2018, v. 90, pp. 207-213.
110. DEKU, F. et al. Effect of oxidation on intrinsic residual stress in amorphous silicon carbide films. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. 2018, v. 107, pp. 1-8.
111. THOGERSEN, A., SELJ, J. H. & MARSTEIN, E. S. Oxidation effects on graded porous silicon anti-reflection coatings. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012, v. 159, pp. D276-D281.
112. LIU, N., HUANG, X. & DUBOWSKI, J. J. Selective area in situ conversion of Si (001) hydrophobic to hydrophilic surface by excimer laser irradiation in hydrogen peroxide. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014, v. 47, pp. 385106-385114.
113. YADAV, I. et al. Evolution of TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>x</sub> nano-composite during annealing of ultrathin titanium oxide films on Si substrate. *Ceramics International*. 2020, v. 46, pp. 19935-19941.

114. LI, M. et al. Correlation study of photoluminescence properties and mechanism of hydrogenated amorphous silicon carbide films. *Journal of Luminescence*. 2019, v. 212, pp. 38-44.
115. KWON, S. et al. Effect of plasma power on properties of hydrogenated amorphous silicon carbide hardmask films deposited by PECVD. *Vacuum*. 2020, v. 174, pp. 109187-109191.
116. HUANG, Z. et al. Adhesion studies of CrC/a-C:H coatings deposited with anode assisted reactive magnetron sputtering combined with DC-pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition. *Materials*. 2021, v. 14, pp. 2954-2965.
117. GIRKIN, J. *A practical guide to optical microscopy*. Taylor & Francis group, 2020.
118. Zeiss. Disponível em <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/reflected.html#:~:text=In%20reflected%20light%20microscopy%2C%20illuminating,with%20the%20objective's%20numerical%20aperture>, acessado dia 20/01/2021.
119. Metalúrgica Imac. Disponível em <http://www.metalurgicaimac.com.br/equipa-taylor.php>, acessado dia 20/01/2021.
120. Moldes injeção plásticos. Disponível em <http://moldesinjecaoplasticos.com.br/parametros-de-avaliacao-da-rugosidade-acabamento-superficial/>, acessado dia 20/01/2021.
121. THOMAS, T. R. Characterization of surface roughness. *Precision engineering*. 1981, v. 3, pp. 97-104.
122. OLIVER, W. C. & PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992, v. 7, pp. 1564-1583.
123. FISCHER-CRIPPS, A. C. Nanoindentation: mechanical engineering series. *Applied Mechanics Reviews*. 2004, v. 57, pp. B12.
124. WINEFORDNER, J. D. *Chemical analysis: a series of monographs of analytical chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2000.

125. GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2018.
126. BRODUSCH, N., DEMERS, H. & GAUVIN, R. *Field emission scanning electron microscopy: new perspectives for materials characterization*. Springer, 2018.
127. NELIS, T. & PAYLING, R. *Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide*. The Royal Society of Chemistry, 2003.
128. ABIDI, N. *FTIR microspectroscopy: selected emerging applications*. Springer, 2021.
129. PAVIA, D. L. et al. *Introdução à espectroscopia*. Cengage CTP, 2010.

## Apêndice A - Técnicas de caracterização

O Apêndice A apresenta em detalhes os princípios de funcionamento das técnicas de caracterização abrangidas na seção 4 “materiais e métodos”.

### 1 Teste de riscamento

O desgaste abrasivo de materiais pode ser originado do contato entre duas superfícies, uma com dureza superior e outra inferior. Nesse contato, as asperezas do material mais duro são pressionadas contra o material mais dúctil. Como consequência, tem-se a deformação plástica da superfície do material mais dúctil (16).

O teste de riscamento, também conhecido como *scratch test*, verifica a resistência de materiais à ação de riscamento tangencial de uma ponta de diamante. O movimento da ponta é normal à superfície da amostra e a carga aplicada nesse ensaio pode ser constante ou variável com aumento gradual. Ao fim da análise, é possível verificar ranhuras, arranhões e/ou a remoção de material da superfície (16). Essa técnica é muito importante na caracterização quantitativa dos filmes de DLC, uma vez que possibilita a determinação da presença de deformação plástica e o início da delaminação do filme fino.

### 2 Microscopia ótica

Microscópios óticos são instrumentos largamente utilizados na caracterização de diversas áreas, tais como a ciência e a medicina. O microscópio possibilita a visualização de estruturas, microrganismos, entre outros, que o olho humano não é capaz de identificar. Dentre as vantagens desta técnica estão a facilidade de uso do microscópio, a simplicidade na preparação das amostras e a possibilidade de visualização momentânea da estrutura (117).

As imagens observadas no microscópio são formadas como um resultado da interações de fótons (luz) com a superfície da amostra. Existem dois tipos de microscópios óticos comumente aplicados na análise de materiais: de luz transmitida, para materiais transparentes à luz, e de luz refletida (ou incidida), para materiais opacos à luz (mesmo em espessuras na ordem de 30  $\mu\text{m}$ ). O instrumento ótico é

formado pela associação de lentes objetivas, normalmente com aumento de 5, 10, 20, 50 e 100x, e lentes oculares, com aumento de 10x (117) (118). A magnificação total da imagem é definida pela multiplicação da magnificação das lentes oculares e objetivas.

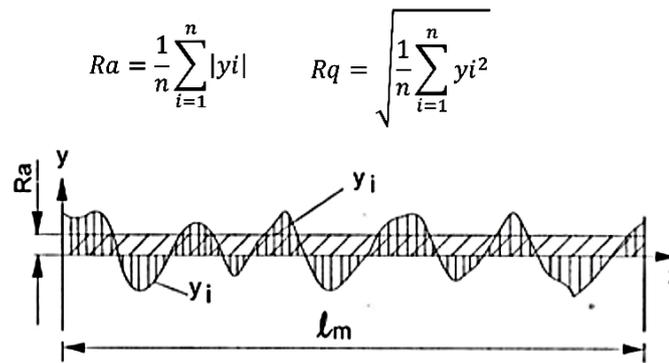
Na análise dos filmes a-C:H, a luz é incidida sobre a amostra através da lente objetiva. Em seguida, a luz é refletida pela superfície opaca e entra novamente no interior da lente objetiva. Por fim, a luz refletida é encaminhada à cabeça binocular e direcionada para as lentes oculares ou para a fotomicrografia (118).

### 3 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica de caracterização que permite a medição precisa de parâmetros de rugosidade. As medições levam em conta aspectos antideslizantes de ondulação, forma, contorno e geometria da peça (119). A técnica consiste em deslocar um apalpador (ou agulha de medição) sobre uma superfície, em um determinado campo de medição. Esse último pode ser ajustado no software de comando do perfilômetro. A oscilação captada pelo apalpador em função da rugosidade é transformada em um sinal que, na sequência, é amplificado, digitalizado e exibido em um software. Como resultado, tem-se o perfil de rugosidade superficial do material (75).

Diversos parâmetros de rugosidade podem ser medidos com um perfilômetro, tais como Ra e Rq. O parâmetro Ra caracteriza a rugosidade média, definida pela média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento ( $y_i$ ) de rugosidade em relação à linha média no percurso de medição. Em outras palavras, é considerada o desvio médio absoluto da linha média em um comprimento de amostragem (120) (121). Já o parâmetro Rq representa o desvio médio quadrático da média do perfil de rugosidade ao longo do comprimento de amostragem (121).

O parâmetro Ra é largamente utilizado industrialmente, por ser um valor médio. Por isso, se algum defeito pontual estiver presente na superfície, o respectivo pico ou vale não terá efeito significativo sobre o valor final de Ra. O parâmetro Rq é utilizado para aumentar a influência de defeitos pontuais no valor final da média, uma vez que os valores de  $y_i$  são elevados ao quadrado (120). A Figura 33 contém uma ilustração dos parâmetros Ra e Rq.



**Figura 33.** Ilustração dos parâmetros de rugosidade Ra e Rq. Adaptado de (120) (121)

#### 4 Nanoindentação

Propriedades mecânicas dos filmes finos, como a dureza e o módulo elástico reduzido, podem ser medidas através do ensaio de nanoindentação. Esse ensaio é utilizado quando as medições são feitas em escala nanométrica. O nanoindentador (equipamento de medição) é responsável por avaliar a carga aplicada pelo penetrador (ou indentador) na superfície do material bem como o trajeto de deslocamento do indentador. Os principais parâmetros a serem considerados em um ensaio de nanoindentação são o modelo de indentador, a velocidade de indentação, as cargas inicial e final aplicadas e o tempo de manutenção do penetrador na carga final máxima. Nesse ensaio de medição, um indentador com ponta de diamante é pressionado contra a superfície de uma amostra, deixando uma impressão no material. Como consequência, obtém-se deformação elástica (reversível) e plástica (irreversível) no material. Entretanto, a avaliação microscópica da impressão não é necessária para determinar o valor final da dureza (122) (123).

#### 5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman avalia a estrutura química dos materiais. Quando um feixe de luz monocromático incide sobre um material, os fótons incidentes podem sofrer espalhamento elástico (Rayleigh) ou espalhamento inelástico (Raman). No espalhamento Rayleigh, os fótons são espalhados com a mesma frequência (ou comprimento de onda) de incidência, logo apresentam a mesma energia inicial. Diferentemente, no espalhamento Raman, os fótons emitidos apresentam energia

diferente da energia de incidência devido à interação matéria/luz monocromática. O espalhamento Rayleigh é muito mais intenso do que o espalhamento Raman, visto que a maioria da luz é emitida no mesmo comprimento de onda. No espalhamento inelástico, a diferença da energia dos fótons incididos e dos fótons emitidos é chamada de deslocamento Raman (no inglês Raman *shift*). O deslocamento Raman está associado ao estado vibracional dos átomos do material. A estrutura vibracional é específica de cada material e, por isso, permite a identificação da estrutura molecular. Finalmente, o espectro Raman consiste na intensidade de espalhamento vs. o número de onda do deslocamento Raman de cada material (124).

## 6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que possibilita a visualização em escala microscópica da forma, composição química, morfologia e microestrutura de materiais. Visto que o limite superior de magnificação em microscópios óticos varia de aproximadamente 1000x a 1500x, a análise de MEV atua como uma alternativa para a visualização de componentes em maiores magnificações, comumente até 100000x (125).

As imagens produzidas no MEV são obtidas como resultado da interação do feixe de elétrons com a matéria. A análise ocorre em alto vácuo. Os elétrons primários são gerados pela passagem de corrente elétrica por um filamento de tungstênio, através do efeito termiônico. Em seguida, o feixe de elétrons é acelerado em direção à superfície da amostra, varrendo-a ponto a ponto. Antes de atingi-la, o feixe de elétrons é colimado (redução de diâmetro) por lentes eletromagnéticas (125).

A interação do feixe de elétrons com a matéria produz diferentes sinais, que são captados por detectores e oferecem diferentes informações sobre o material de estudo. Nesse fenômeno, alguns produtos são formados, como os elétrons secundários (SE) e os elétrons retroespalhados (BSE). Os elétrons secundários, de baixa energia cinética (<50 eV), são excitados da camada mais externa dos átomos da amostra, após interação com o feixe. Em contrapartida, os elétrons retroespalhados, de maior energia cinética (>50 eV), emergem com uma fração intacta de energia do feixe incidente, após passarem por deflexão e espalhamento (125).

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) é uma técnica que se baseia no princípio de funcionamento do MEV, porém com detectores avançados, magnificação até 1000000x, maior resolução e qualidade. A geração de elétrons dá-se por efeito eletrostático e a fonte de emissão pode ser um monocristal de tungstênio (126).

## 7 Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS)

A técnica de espectroscopia de raios-x por dispersão em energia é aplicada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura. Nessa caracterização, pode-se realizar análises qualitativas e semi-quantitativas da composição química elementar dos materiais (125).

Uma amostra excitada com um feixe de elétrons consegue dissipar um pouco da energia absorvida, o que leva à eliminação de um elétron de uma camada interna do átomo como resultado de uma interação inelástica. Para preencher essa vacância, há um salto de um elétron de uma camada mais externa para esse espaço e, como consequência, tem-se a liberação dessa diferença de energia na forma de fótons de raios-x característicos. Os raios-x são característicos de cada estrutura atômica e a composição química é obtida pela energia liberada pelas transições eletrônicas (125).

Um detector de espectroscopia de dispersão em energia, acoplado ao MEV, consegue captar e medir os fótons de raios-x. O resultado é um espectro de raios-x no qual cada pico é identificado por um elemento químico (com exceção de H e He) e a intensidade do sinal está associada à concentração de cada elemento. Essa identificação ocorre com o uso de softwares específicos para o EDS (125).

## 8 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES)

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente é uma técnica de caracterização para materiais sólidos e para a análise de superfícies. O GDOES é uma análise destrutiva muito aplicada em filmes finos, pois fornece informações desde as primeiras camadas de átomos. O resultado do GDOES é um perfil de composição química elementar em função do tempo/profundidade. Nessa técnica de caracterização, a amostra atua como o cátodo de um circuito elétrico. Através da

aplicação de uma corrente RF, o gás Ar é ionizado e seus íons são acelerados em direção à superfície da amostra. O impacto entre os íons  $\text{Ar}^+$  e os átomos da amostra contribui para a pulverização catódica desses átomos. A colisão entre os íons  $\text{Ar}^+$ , os átomos pulverizados e os elétrons faz com que fótons sejam emitidos com comprimentos de onda característicos. Na sequência, os fótons são detectados por sensores. Há uma proporcionalidade entre os fótons emitidos e os elementos constituintes da amostra. Originalmente, o resultado de GDOES contém o tempo de análise no eixo da abcissa do diagrama. Contudo, pode-se modificar esse eixo para profundidade, através da medição da profundidade da cratera com o uso do perfilômetro (11) (127).

## 9 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica não destrutiva que permite a caracterização da estrutura química de um material. Sabe-se que a interação da radiação eletromagnética com a matéria é a ideia central para diversas análises de caracterização. No caso da análise de FTIR, observa-se a interação da matéria com um feixe de infravermelho. Essa interação induz a absorção de energia pelas moléculas e, como resposta, a vibração específica de determinados grupos funcionais. Em outras palavras, a absorção na faixa do infravermelho ocasiona a interação do momento dipolo oscilante de uma molécula com a componente oscilante da radiação. O sinal resultante dessa interação é coletado por um detector, permitindo a posterior análise da estrutura vibracional de ligação. O espectro de FTIR é obtido através de um espectrofotômetro. Seu caminho ótico gera um interferograma que, através da transformada de Fourier, separa a frequência das absorções individuais contidas, produzindo um espectro no domínio da frequência (128) (129).

O uso do acessório de refletância total atenuada (ATR) permite a aplicação da técnica de FTIR na caracterização de uma gama de materiais, como pós, líquidos, sólidos, filmes poliméricos, entre outros. A região de maior interesse de análise no infravermelho se localiza entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, para a análise de moléculas com átomos de elevado peso molecular, a região mais interessante passa a ser entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $10\text{ cm}^{-1}$  (128).

## 10 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X é uma técnica de caracterização utilizada para determinar a composição química e análise de superfícies e interfaces. É possível avaliar as primeiras camadas atômicas de um material. O princípio da técnica de XPS é irradiar em vácuo um sólido com raios-X monoenergéticos de Al K $\alpha$ . O feixe de raios-x interage com os átomos da superfície do material e, como consequência, elétrons são emitidos por efeito fotoelétrico. O espectro de XPS faz a medição do número de elétrons detectados por intervalo de energia e sua energia cinética. O espectro de um material é a soma dos picos de seus elementos constituintes individuais. Cada elemento apresenta um espectro único. A energia de ligação dos compostos é considerada a diferença de energia entre os estados iniciais e finais após a emissão dos elétrons do átomo (104).

Nas amostras da série sem *etching* de H<sub>2</sub>, o processo de medição de XPS consistiu em duas etapas. Em primeiro momento, as amostras foram inseridas em uma câmara de deposição assistida por feixe de íons (IBAD) no intuito de aplicar um *etching* de argônio na superfície dos filmes finos. Em segundo momento, as amostras foram transferidas para uma câmara de ultra alto vácuo (UHV), com pressão de trabalho de  $\sim 8 \times 10^{-7}$  Pa, para serem irradiadas pelo feixe de raios-X. Esse processo se repetiu até que a interface entre o filme a-C:H e a intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H fosse atingida. A interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H, o interior da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H e a interface a-SiC<sub>x</sub>:H/aço foram atingidos após 1 min, 10 min e 25 min de pulverização catódica, respectivamente.

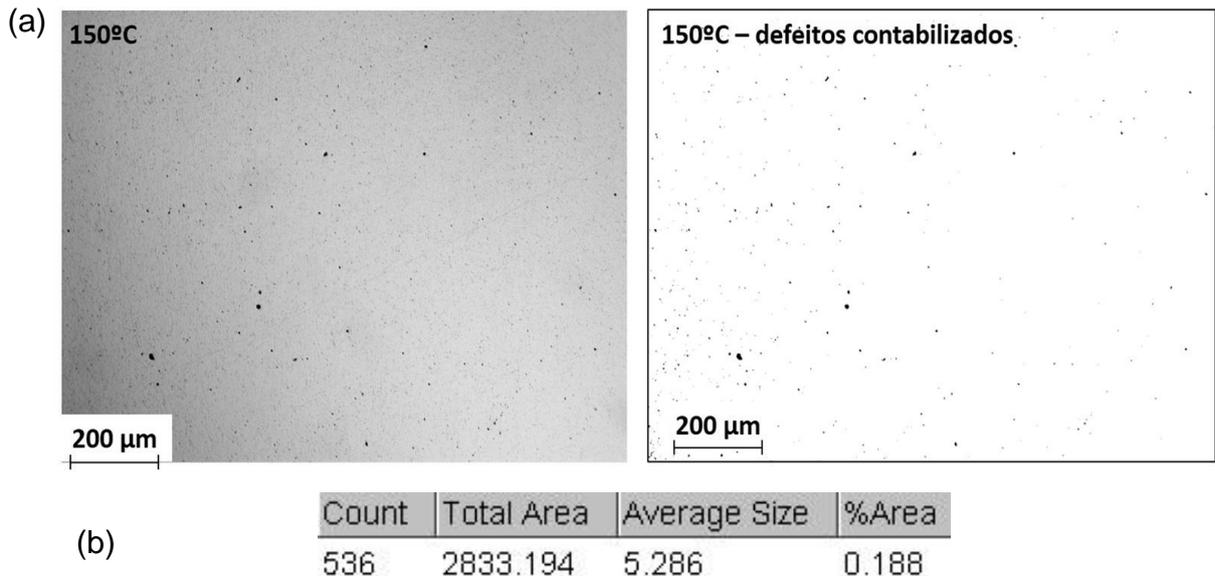
### **Apêndice B - Cálculo da densidade de defeitos**

O Apêndice B contém a metodologia utilizada no software gratuito ImageJ para a determinação da densidade de defeitos ( $n^{\circ}$  defeitos.cm<sup>-2</sup>) das séries de amostras.

1<sup>o</sup> Selecionar uma micrografia com magnificação 100x e a inserir no programa. Transformar a imagem em 8 bit (tons de cinza), medir o comprimento da escala e setar o valor no programa. A escala aplicada na análise de todas as micrografias foi 0,98 pixels. $\mu\text{m}^{-1}$ .

2º Fazer a medição da área total da micrografia → 1503040,375 μm<sup>2</sup>

3º Fazer a medição da quantidade, área ocupada e tamanho médio dos defeitos. A Figura 34 contém um exemplo de resultado obtido com o ImageJ para a amostra 150 °C da série sem *etching* de H<sub>2</sub>.



**Figura 34.** Exemplo de micrografia tratada com o software ImageJ e (b) resultados da análise

4º Com os resultados fornecidos pelo software, realizar os cálculos. Cinco micrografias com 100x de magnificação foram tratadas em cada amostra. Com isso, pôde-se obter a média aritmética dos resultados e respectivas incertezas (desvio padrão médio).

### Apêndice C - Cálculo da energia de ativação

O Apêndice C contém os cálculos para a determinação da energia de ativação das séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub>. A metodologia de cálculo se baseia na lógica aplicada em outros trabalhos (11).

1º Ajuste da função exponencial (Equação 1) aos pontos experimentais da Figura 23.

$$y = y_0 + Ae^{R_0x} \quad (\text{Equação 1})$$

**Tabela 10.** Parâmetros estimados para a função exponencial

Parâmetro	Série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub>	Série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub>
y <sub>0</sub>	151,41 ± 83,66	-76,49 ± 475,56
A	652,06 ± 261,66	570,17 ± 408,16
R <sub>0</sub>	-0,012 ± 0,008	-0,003 ± 0,004
R <sup>2</sup> ajustado	0,999	0,998

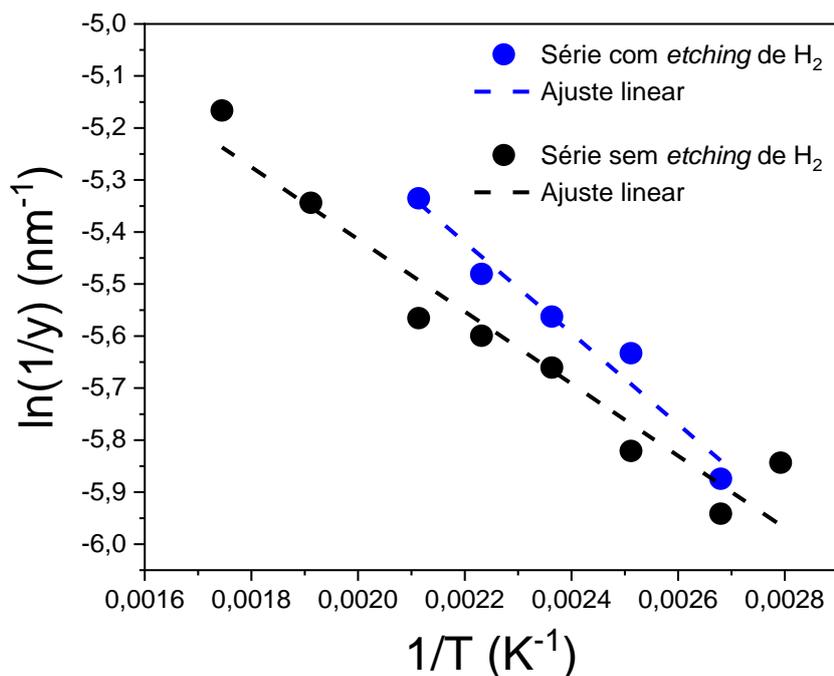
2º Equação de Arrhenius (Equação 2 e Equação 3)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(-\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} \quad (\text{Equação 3})$$

Nessas equações, “k” representa a constante de velocidade de uma reação, “A” é o fator pré-exponencial, “E<sub>a</sub>” é a energia de ativação (J.mol<sup>-1</sup>) e “R” é a constante dos gases ideais (8,314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Para reações com comportamento de Arrhenius, o gráfico do logaritmo natural de k versus o inverso da temperatura (T) absoluta é uma função linear.

3º Para que a equação de Arrhenius possa ser aplicada ao processo de dessorção térmica da intercamada, a constante de velocidade “k” da reação global deve ser inversamente proporcional à espessura da intercamada. Isso porque com o aumento da temperatura de deposição, a constante de velocidade tende a aumentar e a espessura a reduzir. A Figura 35 exhibe a relação entre  $\ln\left(\frac{1}{y}\right)$  (ou  $\ln(k)$ ) e  $\frac{1}{T}$  para as duas séries de amostras.



**Figura 35.** Logaritmo natural do inverso da espessura da intercama em função do inverso da temperatura absoluta para as séries com *etching* de H<sub>2</sub> e sem *etching* de H<sub>2</sub>

4º Ajuste da função linear (Equação 4) aos pontos experimentais da Figura 35.

$$\ln \left( \frac{1}{y} \right) = a \frac{1}{T} + b \quad (\text{Equação 4})$$

**Tabela 11.** Parâmetros estimados para a função linear

Parâmetro	Série com <i>etching</i> de H <sub>2</sub>	Série sem <i>etching</i> de H <sub>2</sub>
a	-874,81 ± 99,18	-693,79 ± 74,67
b	-3,50 ± 0,24	-4,03 ± 0,17
R <sup>2</sup> ajustado	0,950	0,924

5º É possível estimar os valores de “Ea” multiplicando os coeficientes angulares das retas “a” pelo valor negativo da constante dos gases ideias. Para a série com *etching* de H<sub>2</sub>, a energia de ativação é aproximadamente (7,2 ± 0,8) kJ.mol<sup>-1</sup> e para a série sem *etching* de H<sub>2</sub>, é aproximadamente (5,8 ± 0,7) kJ.mol<sup>-1</sup>.