

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

INTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS EM NANOTRIBOLOGIA:
ELUCIDAÇÃO DE MECANISMOS E CONTROLE DO ATRITO EM
ESCALA NANOMÉTRICA

LEONARDO MATHIAS LEIDENS

CAXIAS DO SUL

2023

LEONARDO MATHIAS LEIDENS

INTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS EM NANOTRIBOLOGIA:
ELUCIDAÇÃO DE MECANISMOS E CONTROLE DO ATRITO
EM ESCALA NANOMÉTRICA

TESE apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul para obtenção do grau de *Doutor* em Ciência e Engenharia de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa.

Caxias do Sul, 30 de junho de 2023.

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

L527i Leidens, Leonardo Mathias

Interações físico-químicas em nanotribologia [recurso eletrônico] :
elucidação de mecanismos e controle do atrito em escala nanométrica /
Leonardo Mathias Leidens. – 2023.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Modo de acesso: World Wide Web

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

1. Atrito. 2. Físico-química. 3. Química de superfície. 4. Nanotecnologia.
I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 544.72

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

INTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS EM NANOTRIBOLOGIA: ELUCIDAÇÃO DE MECANISMOS E CONTROLE DO ATRITO EM ESCALA NANOMÉTRICA

LEONARDO MATHIAS LEIDENS

TESE aprovada pela Banca Examinadora para obtenção do grau de *Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais* no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (Orientador)

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo

Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Dr. Newton Kiyoshi Fukumasu

Universidade de São Paulo (USP)

Caxias do Sul, 30 de junho de 2023.

PREFÁCIO

O presente trabalho, desenvolvido no âmbito do projeto de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, propõe a análise de diferentes contribuições em escala nanométrica que ajudam a elucidar, como um todo, pontos ainda em discussão na área nanotribológica, com ênfase em eventos físico-químicos. A tese, que compila os resultados alcançados no período, está dividida em uma estrutura de capítulos independentes, mas complementares. Em suma:

- a) O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução sobre o tema do trabalho, além de descrever o objetivo geral e os objetivos específicos.
- b) O Capítulo 2 aborda, de maneira ampla, conceitos utilizados ao longo de todo o trabalho, sendo um referencial teórico da área de nanotribologia.
- c) O Capítulo 3 tem como foco a apresentação de duas técnicas amplamente empregadas na área para estudo de mecanismos tribológicos em nanoescala: a microscopia de força lateral (LFM) e a microbalança de cristal de quartzo (QCM). Esses dois aparatos constituem as técnicas-base utilizadas ao longo da tese.
- d) Os Capítulos 4, 5, 6 e 7 apresentam quatro grandes grupos de resultados que, tratam, respectivamente, da físico-química de interface como meio de entender e prever propriedades de interface, do efeito isotópico indireto no atrito, do mecanismo de atrito dependente do histórico de deslizamento e, finalmente, do controle de propriedades nanotribológicas por luz. Cada capítulo tem como base um artigo independente e, por isso, apresenta estrutura completa. Alguns conceitos já abordados em seções anteriores não são repetidos, mas a leitura independente de cada um desses capítulos (como artigos) é possível, sem prejudicar o entendimento do trabalho.

- e) No Capítulo 8, são apresentadas as conclusões gerais do estudo. Já o Capítulo 9 propõe linhas de trabalho adicionais, como perspectivas futuras baseadas no trabalho aqui desenvolvido.
- f) Dados de produção científica, participação em eventos e experiência no exterior são registrados no Capítulo 10, enquanto as referências utilizadas ao longo do trabalho são apresentadas no Capítulo 11.

AGRADECIMENTOS

A seção de “Agradecimentos” é uma das minhas partes favoritas de qualquer trabalho, seja para escrita ou para leitura. Mais do que um “obrigado”, esta seção se transforma em um registro histórico (e pessoal) de momentos, pessoas e situações que, nem sempre, cabem no relato científico, discussão restrita ou conclusões acadêmicas. No entanto, tanto quanto os ensaios, experimentos e artigos, os momentos lembrados e as pessoas citadas ajudam a construir e, de modo ainda mais específico, sustentam de diferentes maneiras o todo, aqui apresentado.

Tenho muito a agradecer. Vou me permitir utilizar o espaço necessário para tal pois esta deve ser uma das últimas oportunidades de colocar em texto palavras de gratidão nessa forma de registro. Nos últimos cinco anos, as pessoas aqui citadas foram indispensáveis para a execução deste trabalho, de formas diversas, e, de maneira mais geral, de permitir que eu continuasse enfrentando (e vencendo) percalços e desafios que teimaram em aparecer nos mais diversos âmbitos. A pandemia (que eu preferiria não citar, mas não seria justo com o relato histórico), em menor ou maior escala, atingiu a todos. No mínimo alterou, postergando ou mesmo inviabilizando, planos antes bem estabelecidos, momentos há muito esperados e fases importantes. Atividades simples se tornaram atos de grande medo e sofrimento. Muitas foram as perdas (algumas irreparáveis), os momentos de dor, de incerteza e mesmo de desespero. Não gosto da ideia de que saímos com “aprendizados” dessa situação pois me recuso a comparar algo tão importante quanto o “aprender” com uma situação que causou tantas perdas. Este período nefasto me fez *entender* melhor algumas coisas. Entendi, em suma, é que tudo é extremamente volátil (no sentido figurado). Meu agradecimento a todos que seguiram esse caminho árduo, nos últimos três anos, pautados na ciência e nas evidências (que nos permitem, hoje, recuperar uma situação próxima ao normal), além do meu registro de sentimentos aos que perderam alguém, muitas vezes sem um último abraço ou uma oportunidade de despedida digna.

Antes de abordar os indivíduos e instituições, especificamente, gostaria de agradecer, de maneira geral, a tudo e a todos que me ajudaram a chegar até aqui. A memória pode falhar ou nem mesmo sabemos de pessoas que torceram por nós, no silêncio ou com discrição, e que mereciam estar aqui também. De forma geral, família, amigos e colegas: muito, muito obrigado.

Começo agradecendo aos meus pais, Rosa e Valderês, por tudo (tudo mesmo). Vocês são as pessoas mais importantes para mim. Eu não poderia ter pais melhores e pessoas mais dedicadas, honestas e batalhadoras me ensinando a ser uma pessoa justa, do bem. Há 28 anos me fornecem amor incondicional, suporte, apoio, proteção e meios (com muito esforço e abnegação) para atingir todos os objetivos e ultrapassar todas as barreiras que se apresentem no caminho: meus modelos de seres humanos e profissionais, os quais tento seguir todo dia. Sei que muitas vezes falho, mas, mesmo assim, vocês me aguentam e entendem, ajudando a tentar novamente e a não cometer os mesmos erros. Nesses anos, conseguiram entender minhas ausências, meus dias ruins (e os muito, muito ruins) e meus diversos momentos de medo, angústia e tristeza. Vivemos momentos muitos difíceis nos últimos anos, na pandemia, mas conseguimos superar. Vamos tentar reduzir a significância deles e aumentar a dos momentos felizes (inclusive os com nosso companheirinho de penas e topete, Elvis, toda noite depois do jantar). Muito obrigado por tudo! Espero um dia retribuir tudo o que fizeram (e fazem por mim)! Amo muito vocês!

Gostaria de agradecer ao meu mentor científico (que depois de todo esse tempo já posso chamar de amigo), Prof. Carlos A. Figueroa. Sem querer ser repetitivo pois já agradei algumas vezes (até em carta, com palavras que continuam atuais e valendo), não esquecerei da primeira oportunidade que recebi, com seu voto de confiança em março de 2014. Não imaginava que ali, naquele momento, iria começar a descobrir um mundo totalmente novo e, conseqüentemente, um lugar no mundo. Mais de nove anos depois, fechamos esse ciclo juntos. Não foi simples, nem trivial; mas valeu muito a pena. No que depender de mim, a parceria continuará e se tornará ainda mais frutífera. Suas lições diárias de método científico e ética me formaram como cientista e pesquisador independente. Seu exemplo e suas palavras fora do laboratório, ajudaram

a me formar como pessoa. Serei eternamente grato por todas as oportunidades que me proporcionou e o apoio profissional e pessoal em diversos momentos que nós sabemos bem. Sempre terá, em mim, alguém para contar, dentro e fora do laboratório. Mais do que um cientista, você é um ser humano incrível.

Agradeço ao Prof. Alexandre F. Michels, uma grata surpresa no âmbito profissional e, ainda mais, no pessoal, desde 2019. Você se tornou, rapidamente, parte indispensável do Epipolé e, particularmente, é uma honra poder te chamar de amigo. Você é um grande cientista, um excelente engenheiro e uma pessoa ainda melhor. Muito obrigado por sempre estar disponível para ajudar, seja em problemas do laboratório ou nas dificuldades pessoais. É muito bom saber que tenho alguém para ligar e que entende das angústias que estou passando, sempre tendo um conselho ou palavra de apoio (mesmo que por vezes exagere, como eu digo, para nos colocar para cima!). Sou grato por ter alguém como você por perto. Conte sempre comigo!

I would like to thank Prof. Jacqueline Krim for opening the doors of her labs during the challenging times of a pandemic and helping me to become even more immersed in the nanotribological world (guided by a legend!). More than a great scientist, I was able to discover that you are a great human being. You are an exception to the rule of not knowing the legends to not be disappointed. I've learned to admire you even more after knowing you better. In the same way, I would like to thank Prof. Alex I. Smirnov for his support and guidance during this exchange period at NC State. I'm grateful for your trust in me (an unknown Brazilian guy, at that time) and for giving me the best possibilities available to develop the project. Thank you both for your support and I'm looking forward to keeping our scientific collaborations. I'm also grateful to Dr. Caitlin Seed, who helped me during the first days using the QCM, and Ashley Ricks, who helped me all through the long process and paperwork before, during, and after traveling to the USA.

Finalmente, agradeço a todos os professores que permitiram que eu chegasse até aqui. Seja pelo ensinamento em sala de aula, propriamente dito, ou nas parcerias científicas, toda essa vivência fez com que eu adquirisse uma bagagem que me ajudou a evitar

e/ou corrigir erros, realizar o meu trabalho de maneira mais correta e me tornar um melhor profissional (além de conselhos e convivência que se expandiu para fora do âmbito estritamente profissional, com conselhos e apoio). Destaco aqui, os membros do corpo docente da UCS, principalmente da Engenharia Química (meu curso de graduação) e do PPGMAT, membros da banca de qualificação e defesa, colaboradores e demais docentes que tiveram seu papel na minha formação. Um agradecimento especial ao Prof. Fernando Alvarez que ao longo de toda a trajetória esteve presente, mesmo à distância, ajudando a afinar os instrumentos para uma melhor apresentação da nossa orquestra científica, a cada trabalho. Somos privilegiados por contar com o apoio do orientador do nosso orientador!

Aos amigos, também faltam palavras (isso é modo de dizer, como é perceptível) para agradecer. Conhecendo meus amigos, gostaria de pontuar que os agradecimentos que seguem não estão em ordem de importância. Inclusive, vou tentar seguir uma linha sem lógica para tornar a lista aleatória.

Primeiramente, gostaria de agradecer a mais antiga amizade! Jordana (Jo), nestes quase 28 anos de amizade, já passamos por muitos momentos bons e até alguns ruins (que logo mais nem vamos lembrar). Teu suporte e tua amizade sempre foram importantes para mim. Na ausência de irmãos de verdade, nos escolhemos como tal. Obrigado por acreditar em mim, menos quando eu digo que você precisa acreditar mais em ti mesma. Que venham as próximas décadas de amizade!

O Grupo Epipolé, desde quando ainda era chamado de LESTT-II, foi responsável por momentos inesquecíveis, tanto no âmbito pessoal como no profissional. É um grande presente poder dizer que, mesmo no ambiente potencialmente inóspito da academia, fiz grande amigos para a vida. Sendo filho único, ganhei até mais três irmãs (mais velhas) para puxar minha orelha (até quando eu não mereço tanto, mas sou o caçula): Bruna, Carla e Saron, muito obrigado por tudo. Vocês são especiais e moram no meu coração. Contem sempre comigo. Além disso, não posso deixar de citar amigos igualmente especiais: Felipe, Letícia, Ângela, Fernando, Vanessa, Nayrim, Jennifer,

Michael, Vinícius Pavinato, Aline e Michele. Vocês são pessoas fantásticas e é um privilégio estar por perto de vocês.

Ainda nas boas surpresas da UCS, gostaria de agradecer, Julcimára (Ju), por todo o apoio, suporte e dedicação nestes anos: uma grande amizade. Não esqueça que você é a nossa técnica do corredor preferida e que sua presença em nossas vidas é indispensável para aguentarmos o fardo dos dias difíceis e tornar memoráveis os dias que já estavam bons. Jamais esquecerei teu suporte nos momentos mais difíceis que passei nos últimos anos e nem das boas conversas de final da tarde que compartilhamos tantas e tantas vezes. Agradeço, também, aos queridos Vinicius Molon (como sempre frisamos, uma das pessoas mais educadas que conhecemos - mas não aprendemos com ele, não adianta) e Danielle, pelos ótimos momentos que compartilhamos e pela amizade de sempre. Somos amigos nos momentos de alegria, de festa, de almoço e até no levantamento de peso (e isso significa muito para mim). Não posso deixar de citar os Dinos que, mesmo que cada um tenha seguido seu caminho, formam laços fortes e compartilharam momentos inesquecíveis: Ananda, Danielle, Jordana, Lucas, Saron e Vanessa. Finalmente, agradeço a todos os amigos do PGMAT, principalmente os que participaram e compartilharam os bons e maus momentos dos últimos anos: Camila, Melissa, Ana e Cristian.

Gostaria de agradecer duas pessoas que são muito importantes na minha vida e foram fundamentais nos últimos cinco anos: Roberta e Gabriela. Muito obrigado pelo carinho, pela preocupação e por todos os momentos compartilhados. É muito bom ter vocês por perto e espero que vocês me aguentem mais umas décadas. Vocês fazem eu me sentir bem mesmo nos momentos mais complicados e nas condições mais adversas. Agradeço, especialmente, a compreensão nos momentos mais difíceis e em todas as vezes em que estive ausente ou indisponível. Vocês moram no meu coração. Aproveito para estender meu carinho à Bruna e ao Éverton que, nesses últimos anos (mesmo já tendo esbarrado com ambos em outros momentos da vida), se tornaram grandes amigos e parte importante do nosso grupo, agora um quinteto. É muito bom conviver e viver com vocês.

Gostaria de agradecer a todos os técnicos e funcionários da Área de Ciências Exatas e Tecnologias da UCS pelo suporte e auxílio na montagem e execução de experimentos. Cito, especialmente, o Rodrigo Barbieri por todo o apoio no uso do AFM e a Kátia de Oliveira que, nesta reta final, foi indispensável pela realização dos ensaios no pouco tempo que me restava. Agradeço à Secretaria do PPGMAT, hoje representada pela Cristina, que sempre estava a postos para ajudar! Muito obrigado!

Deixo meu agradecimento ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (INES) pelo suporte financeiro ao laboratório e às agências de fomento CAPES, FAPERGS, CNPq e FAPESP. Agradeço à Universidade de Caxias do Sul, formada por grandes pessoas que fazem dela um polo de formação de excelentes profissionais nos mais diversos âmbitos. Da mesma forma, agradeço à PUC-Rio, UNICAMP e IFSC/USP pelas colaborações essenciais para a execução deste trabalho.

Terminando da forma mais clichê possível, vou parafrasear Carl Sagan: *“Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com você”*.

Aos meus pais, Rosa e Valderés.

*"I stand at the seashore, alone, and start to think.
There are the rushing waves
mountains of molecules
each stupidly minding its own business
trillions apart
yet forming white surf in unison.*

*Ages on ages
before any eyes could see
year after year
thunderously pounding the shore as now.
For whom, for what?
On a dead planet
with no life to entertain.*

*Never at rest
tortured by energy
wasted prodigiously by the sun
poured into space.
A mite makes the sea roar.*

*Deep in the sea
all molecules repeat
the patterns of one another
till complex new ones are formed.
They make others like themselves
and a new dance starts.*

*Growing in size and complexity
living things
masses of atoms
DNA, protein
dancing a pattern ever more intricate.*

*Out of the cradle
onto dry land
here it is
standing:
atoms with consciousness;
matter with curiosity.*

*Stands at the sea,
wonders at wondering: I
a universe of atoms
an atom in the universe."*

[UNTITLED ODE TO THE WONDER OF LIFE],

Richard P. Feynman

RESUMO

O estudo de atrito, desgaste, lubrificação e adesão em escala nanométrica forma a nanotribologia, área interdisciplinar que se dedica ao entendimento e à promoção de avanços nas diversas aplicações em que estes fenômenos estão presentes. O atrito, principalmente, é um evento coletivo formado por diferentes mecanismos independentes que resultam na propriedade final. Com o avanço experimental e teórico das últimas décadas, foi possível separar as diferentes contribuições. Entendendo cada uma de maneira aprofundada, promove-se a mudança e até mesmo o controle ativo dessa propriedade, inerente a qualquer interface de materiais em contato e movimento relativo. Diversas contribuições podem ser entendidas pela físico-química das interações e, neste contexto, o presente trabalho tem como intuito investigar e relacionar tais características aos fenômenos nanotribológicos. Inicialmente, um modelo físico-químico com base na polarizabilidade dos materiais que formam a interface é proposto e descreve de maneira satisfatória, quando comparado com dados experimentais, o regime elástico de nanoatrito para sistemas amorfos e cristalinos. Em sistemas em que a polarizabilidade dos materiais não varia de maneira expressiva, investigou-se a formação de ligações químicas na interface como responsável pela variação de atrito em trabalhos experimentais e de simulação. Essa observação permitiu a proposta de um efeito isotópico indireto para superfícies passivadas com átomos de hidrogênio e deutério, unindo resultados antes divergentes na bibliografia, e a confirmação experimental do atrito dependente do deslizamento para filmes de silício passivados com hidrogênio, recentemente sugerido por simulação. Finalmente, propôs-se o controle ativo do atrito em sistemas de nanopartículas, onde a luz foi o elemento responsável por mudar, reversivelmente, propriedades de superfície, levando à mudança das interações de interface. Assim, propriedades físico-químicas foram utilizadas para entender a nanotribologia e propostas como ferramenta para controle ativo dessas propriedades.

Palavras-chave: nanotribologia, atrito, físico-química, interfaces

ABSTRACT

The study of friction, wear, lubrication, and adhesion at the nanoscale forms nanotribology, an interdisciplinary area dedicated to understanding and promoting advances in the most diverse applications in which these phenomena are present. Friction is a collective event, formed by independent mechanisms that result in the final property observed. With the experimental and theoretical advances of the last decades, it was possible to separate the different contributions. Understanding each one in depth promotes the change and even the active control of this property, inherent in any interface of materials in contact and relative sliding. Several contributions can be better understood by the physical chemistry of interactions, and, in this context, the present work aims to investigate and relate such characteristics to nanotribological phenomena. Initially, a physicochemical model based on the polarizability of the materials that form the interface is proposed and satisfactorily describes, when compared with experimental data, the elastic regime of nanofriction for amorphous and crystalline systems. In materials in which the polarizability of the atoms does not vary significantly, the formation of chemical bonds at the interface was investigated as responsible for the friction variation in experimental and simulation work. This observation allowed the proposal of an indirect isotopic effect for surfaces passivated with hydrogen and deuterium atoms, joining previously divergent results in the bibliography, and the experimental confirmation of the slip-dependent friction for silicon films passivated with hydrogen, recently suggested by simulation. Finally, it was proposed the active control of friction in nanoparticle systems, where the light was the agent responsible for reversibly changing surface properties, leading to the change of interface interactions. Thus, physicochemical properties were used to understand nanotribology and proposed as a tool for active control of its phenomena.

Keywords: nanotribology, friction, physical chemistry, interfaces

SUMÁRIO

1	Introdução	37
1.1	Objetivo Geral.....	41
1.2	Objetivos Específicos.....	41
2	Referencial Teórico	43
2.1	Ciência e Engenharia de Superfícies	43
2.2	Tribologia.....	45
2.2.1	Histórico e impacto econômico.....	47
2.2.2	Da macro- à nanotribologia.....	51
2.2.3	Interações intermoleculares e sua relação com o atrito.....	56
2.3	Do entendimento ao controle de fenômenos nanotribológicos.....	62
2.3.1	Lubrificantes sólidos.....	62
2.3.2	Lubrificantes fluidos avançados.....	63
2.3.3	Controle ativo do atrito: uso de agentes externos.....	64
3	Métodos	74
3.1	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	74
3.1.1	Microscopia de Força Lateral (LFM)	76
3.2	Microbalança de cristal de quartzo (QCM).....	78
4	Influência físico-química no atrito em nanoescala	84
4.1	Introdução.....	84
4.2	Métodos.....	87
4.2.1	Deposição dos filmes.....	87
4.2.2	Caracterização físico-química e morfológica.....	88
4.2.3	Caracterização nanotribológica	89
4.3	Resultados e discussão	90
4.3.1	Propriedades do material	90
4.3.2	Caracterização físico-química.....	90
4.3.3	Estudo do atrito em escala nanométrica.....	102

4.3.4	Relação entre polarizabilidade e eletronegatividade: interpretação físico-química do atrito.....	105
4.3.5	Aplicação do conceito em outros sistemas materiais	114
4.4	Conclusões Parciais	120
5	Efeito isotópico indireto no atrito em nanoescala	123
5.1	Introdução	124
5.2	Métodos	126
5.3	Resultados e discussão	131
5.4	Conclusões Parciais	145
6	Atrito em nanoescala dependente do histórico de deslizamento	147
6.1	Introdução	148
6.2	Métodos	151
6.3	Resultados e discussão	155
6.3.1	Caracterização estrutural e óptica.....	156
6.3.2	Caracterização de superfície.....	159
6.4	Conclusões Parciais	178
7	Controle ativo do atrito por luz com o uso de suspensões de nanopartículas	181
7.1	Introdução	182
7.2	Métodos	185
7.2.1	Caracterização do material: suspensão e nanopartículas.....	185
7.2.2	Ensaio nanotribológico: microbalança de cristal de quartzo (QCM)	188
7.3	Resultados e discussão	191
7.3.1	Caracterização estrutural e óptica.....	192
7.3.1	Estudo nanotribológico	197
7.4	Conclusões Parciais	216
8	Conclusões Gerais	219
9	Propostas para trabalhos futuros	223
10	Produção, Participações em Eventos e Experiência no Exterior	225

10.1 Artigos publicados como autor principal	225
10.2 Artigos em redação como autor principal.....	226
10.3 Artigos publicados em parceria científica.....	226
10.4 Apresentações em eventos	228
10.5 Organização de eventos	228
10.6 Banca Julgadora em eventos.....	228
10.7 Experiência no Exterior.....	229
11 Referências	231

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas presentes nas patas da lagartixa que são responsáveis pelo mecanismo de interação superficial que permite escalar objetos.	44
Figura 2. Ilustrações encontradas na tumba de <i>Tebuty-Hetep</i> e testes contemporâneos com areia para tentar reproduzir o evento.	46
Figura 3. Interações e mecanismos de superfície que influenciam ou são responsáveis pelos fenômenos tribológicos da macro- à nanoescala, incluindo contribuições físicas, químicas e mecânicas.....	47
Figura 4. Esboços retratados nos cadernos de Leonardo da Vinci referentes a estudos sobre atrito em planos, planos inclinados e polias.	48
Figura 5. Diferentes magnificações da interação entre uma ponta de carbono amorfo deslizando sobre uma superfície de diamante.	53
Figura 6. Modelos propostos na bibliografia para o entendimento do atrito em escala atômica.....	54
Figura 7. Representação esquemática das três possíveis componentes das forças de van der Waals.	58
Figura 8. Adesão prevista (teórica) para diferentes materiais onde a variável é a hidrofobicidade (com polarizabilidade semelhante) em comparação com resultados obtidos utilizando as cerdas da pata de uma lagartixa.	59
Figura 9. Comparação de propriedades e filmes de carbono amorfo hidrogenado.....	61
Figura 10. Representação do aparato e apresentação dos ensaios relativos à aplicação de potenciais elétricos em silício com diferentes dopagens.	65
Figura 11. Controle ativo do atrito com o uso de potenciais elétricos e líquido iônico.	66
Figura 12. Estudos de QCM utilizando nanopartículas de alumina e titânia sob ação de diferentes potenciais elétricos.....	67
Figura 13. Resultados de atrito em nanoescala para superfícies de titânia com e sem iluminação externa na faixa do UV.....	70
Figura 14. Representação esquemática do efeito foto-reológico e dados de viscosidade referentes a ensaios com diferentes iluminações adicionadas ao sistema.	71

Figura 15. Princípio de operação de um microscópio de força atômica, como proposto por Binnig e colaboradores no trabalho apresentando o desenvolvimento do sistema	75
Figura 16. Representação esquemática de um microscópio de força atômica (AFM).....	76
Figura 17. Representação esquemática de uma medição de LFM e de uma ponteira específica para este tipo de ensaio.	77
Figura 18. Esquema dos efeitos piezoelétrico direto e indireto.	79
Figura 19. Representação esquemática de um cristal oscilando livremente e com a presença de adsorbatos.....	81
Figura 20. Espectros Raman para o conjunto atual de amostras depositadas com diferentes conteúdos de CF ₄ e C ₂ H ₂ (de 0 a 50%).	91
Figura 21. Espectro Raman deconvoluídos das amostras de carbono amorfo avaliadas.....	93
Figura 22. Espectros de XPS completos do conjunto atual de amostras.....	94
Figura 23. Espectros obtidos por XPS para os níveis C 1s (a-c) e F 1s (d-f) para amostras com 0%, 33% e 50% de CF ₄ na atmosfera de deposição.....	95
Figura 24. Ajuste linear da relação entre a razão F/C e o conteúdo atômico de hidrogênio (% at.) de amostras de carbono amorfo.	99
Figura 25. Ajuste linear da relação entre a razão F/C e a densidade atômica de amostras de carbono amorfo.....	100
Figura 26. Medições do ângulo de contato com a água as três amostras com diferentes teores de hidrogênio e flúor e força de capilaridade calculadas para cada amostra.	101
Figura 27. Forças de atrito (F _A) avaliadas pelo LFM para as amostras com diferentes teores de flúor em função da força normal aplicada (F _N).....	103
Tabela 5. Parâmetros de rugosidade (Ra e RMS) obtidos por AFM para o conjunto de amostras de carbono amorfo avaliadas.....	105
Figura 28. Razões de forças de atrito experimentais e teóricas para a série de amostras de carbono amorfo.....	111
Figura 29. Abordagem de comparação de modelo e dados experimentais usando a razão entre os coeficientes de atritos e as constantes físico-químicas de cada amostra.	112
Figura 30. Esquema do mecanismo sugerido, representando em (a) as amostras hidrogenadas e (b) as fluoradas.....	113
Figura 31. Proposta para lubrificação em macroescala de filmes de óxidos metálicos, correlacionando potencial iônico e coeficiente de atrito.	115

Figura 32. Comparação do potencial iônico com o fator físico-químico proposto neste trabalho para diferentes óxidos metálicos.	117
Figura 33. Forças de atrito para amostras nitretadas de ferro submetidas a diferentes tempos de pós-oxidação.....	118
Figura 34. Comparação, por razões, dos dados experimentais e calculados para as diferentes amostras de ferro com diferentes teores de óxidos e nitretos. ..	120
Figura 35. Esquema do sistema utilizado nas simulações de dinâmica molecular (MD).....	129
Figura 36. Esquema dos níveis eletrônicos vibracionais do estado fundamental para as ligações C-H e C-D.....	132
Figura 37. Comparação entre o modelo teórico e dados experimentais considerando a diferença de taxas de desorção para superfícies com diferentes coberturas H/D.....	136
Figura 38. Razões obtidas com o modelo teórico para diferentes composições de H e D sob temperaturas distintas.	138
Figura 39. Densidade de estados vibracionais (VDOS) para ambas as superfícies simuladas.	140
Figura 40. Forças de atrito obtidas por dinâmica molecular para superfícies total e parcialmente cobertas por átomos de isótopos de H com massas atômicas de 1 e 2 u.	141
Figura 41. Traços brutos de forças de atrito instantâneas para superfícies total e parcialmente cobertas por átomos de H e D.....	142
Figura 42. Esquema de superfícies diamante hidrogenado com H gradualmente substituído por D.....	144
Figura 43. Esquema de medição com varreduras consecutivas sem iluminação externa.....	153
Figura 44. Esquema de medição com varreduras consecutivas e adição de iluminação externa.....	154
Figura 45. Espectro Raman para diferentes materiais à base de silício.	156
Figura 46. Coeficiente de absorção da amostra e ajuste com função de Boltzmann.	158
Figura 47. Transmitância e reflectância da amostra de a-Si:H.....	158
Figura 48. Topografia de região representativa da amostra e distribuição de alturas da área.....	159
Figura 49. Força de atrito e resultados em razão para duas séries de medição na mesma região, sem iluminação externa.	161

Figura 50. Parâmetros de rugosidade da amostra.....	163
Figura 51. Comparação entre topografias de uma mesma região após varreduras consecutivas.....	164
Figura 52. Medições de atrito com varreduras consecutivas em área independente.....	166
Figura 53. Análise de razão de um conjunto de medidas de força lateral sob condições de escuro de dois materiais: TiO ₂ e a-Si:H são apresentados resultados de nanoatrito de filmes finos.....	167
Figura 54. Comportamento do atrito com adição da luz após séries de medições no escuro.	169
Figura 55. Comportamento do atrito com adição da luz durante a primeira série de medições.	170
Figura 56. Comportamento do atrito com adição da luz após uma série de medições no escuro.	172
Figura 57. Comparação qualitativa entre topografias de regiões submetidas a varreduras repetidas no escuro e sob iluminação.....	173
Figura 58. Mecanismo sugerido para atrito em nanoescala dependente do histórico de varreduras.....	176
Figura 59. Macrografias das suspensões de TiO ₂ com concentração de 0,67% em massa.	186
Figura 60 - Representação esquemática do sistema utilizado nos ensaios de QCM.....	190
Figura 61 - Espectros de emissão normalizados para os três LEDs utilizados como fonte de luz nos ensaios, como fornecidos pelo fabricante.....	191
Figura 62. Espectro Raman para a amostra de TiO ₂ analisada.	193
Figura 63. Espectros de FTIR no modo ATR são apresentados em (a) para o material após evaporação do solvente (água) e (b) para uma alíquota da solução (0,3% em massa de TiO ₂).....	194
Figura 64 - Determinação do band gap do material estudado por duas abordagens.	195
Figura 65 - Experimento de potencial Zeta da suspensão de nanopartículas de TiO ₂ em função do pH do meio.....	197
Figura 66 - Comparação dos efeitos da iluminação na faixa do UV para (a) água pura e (b) suspensão aquosa de TiO ₂ NPs.....	199
Figura 67. Coeficiente de absorção experimental calculado para a suspensão utilizada nos ensaios, em comparação direta com dados da bibliografia para água pura em função do comprimento de onda.....	201

Figura 68 - Variação de frequência e resistência do sistema de QCM imerso na suspensão de TiO_2 em diferentes ciclos de iluminação.	204
Figura 69 - Resultados de repetidos ciclos de iluminação em comprimentos de onda na faixa de (a) 365 nm, (b) 530 nm e (c) 660 nm.	206
Figura 70 - Resposta da QCM imersa em água pura para ensaios com iluminação controlada.	208
Figura 71 - Testes utilizando laser pointer verde (regiões sombreadas em verde) e vermelho (regiões sombreadas em vermelho) diretamente apontado para o centro do cristal durante a operação do sistema.	209
Figura 72 - Utilizando a geometria proposta na Figura 2 (b), onde o <i>holder</i> é rotacionado em 180°	210
Figura 73 - Variação do potencial Zeta da suspensão medido em diferentes estágios de iluminação, seguidos de ausência de luz total, para os três comprimentos de onda utilizados nos ensaios com QCM. As linhas unindo os pontos foram adicionadas como guia para os olhos.	212
Figura 74 - Modelo esquemático para o mecanismo proposto como responsável pelo efeito nanotribológico medido.	215

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Razão I_D/I_G e posição da banda G da análise Raman das três amostras analisadas.....	93
Tabela 2. Composição atômica (% atômica) de C, F, O e N nas amostras estudadas, obtidas por análise de XPS	97
Tabela 3. Razões de concentração flúor/carbono para diferentes filmes finos de carbono amorfo e relação com o teor de hidrogênio do material.	98
Tabela 4. Composição atômica estimada (% at.) de C, F, O e H no conjunto atual de amostras.	100
Tabela 6. Offset da força de atrito e coeficiente de atrito (μ) das três amostras, bem como a correção de F_{offset} para inclusão em cálculos teóricos	109
Tabela 7. Polarizabilidade para cada elemento químico presente no Sistema utilizado nas medições de atrito	110
Tabela 8. Resultados para a amostra e para a ponta separadamente e a constante de amortecimento final usada na comparação	110
Tabela 9. Dados das amostras para cálculo da constante físico-química, baseados em resultados publicados em [208]......	119
Tabela 10. Intensidade das vibrações e energias calculadas para as ligações C-H e C-D, com dados da bibliografia [23, 28–32]	134
Tabela 11. Composição atômica das amostras utilizadas nos experimentos [46,216].....	135
Tabela 12. Propriedades da suspensão de nanopartículas de TiO_2 utilizada ..	196
Tabela 13. Variações previstas por diferentes mudanças de propriedades do meio durante os ensaios nanotribológico sob ação de um agente externo	202

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1D/2D/3D	uni-, di- e tridimensional, respectivamente
a. C.	Antes de Cristo
AC	Ângulo de contato
AFM	Microscópio de Força Atômica (do inglês <i>Atomic Force Microscope</i>)
AIREBO	<i>Adaptive intermolecular reactive empirical bond order potential</i>
DRX	Difração de raios X
ERDA	<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>
FFM	Microscópio de Força de Atrito (do inglês <i>Friction Force Microscope</i>)
FK	Modelo de Frenkel-Kontorova
FKT	Modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
KIE	Efeito cinético isotópico (do inglês <i>Kinetic isotope effect</i>)
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
LED	Diodo emissor de luz
LFM	Microscópio de Força Lateral (do inglês <i>Lateral Force Microscope</i>)
LSPR	Ressonância localizada de plásmons de superfície
MD	Dinâmica molecular
MEMS	Sistema microeletromecânico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MtCO₂	Milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente
NEMS	Sistema nanoeletromecânico
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NPs	Nanopartículas
NVE	Conjunto microcanônico, com número constante de partículas, volume do sistema e energia total
NVT	Conjunto canônico com número constante de partículas, volume do sistema e temperatura

PECVD	Deposição química a vapor assistida por plasma
PT	Modelo de Prandtl-Tomlinson
PTFE	Politetrafluoretileno
QCM	Microbalança de cristal de quartzo (do inglês <i>Quartz Crystal Microbalance</i>)
R_a	Rugosidade linear média (linear)
RF	Rádio frequência
RMS	Rugosidade quadrática média
S_a	Parâmetro de rugosidade superficial - altura média aritmética
SFA	Aparato de força de superfície (do inglês <i>Surface Force Apparatus</i>)
SPR	Ressonância de plásmons de superfície
S_q	Parâmetro de rugosidade superficial - altura quadrada média da raiz
STM	Microscópio de corrente de tunelamento (do inglês <i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
S_z	Parâmetro de rugosidade superficial - altura máxima do pico ao vale de uma área definida
TFT	Transistores com base em filmes finos (do inglês <i>thin-film transistors</i>)
UCS	Universidade de Caxias do Sul
unid. arb.	Unidades arbitrárias
UV	Ultra-violeta
VDOS	Densidade dos estados vibracionais
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
ZPE ou e_{vibx}	Energia vibracional do ponto zero
ZPE	Energia vibracional do ponto zero
% at.	Porcentagem atômica
[x]_{superfície}	Fração de recobrimento de átomos <i>x</i> em uma superfície
°	Grau
°C	Grau Celsius
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
a-C	Carbono amorfo
a-C:F	Carbono amorfo fluorado
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
Ag	Prata

Al	Alumínio
Al₂O₃	Óxido de alumínio (alumina)
a-Si	Silício amorfo
a-Si:H	Silício amorfo hidrogenado
Au	Ouro
C	Carbono
c	Velocidade da luz no vácuo
C₀	Capacitância parasita do sistema de QCM
C₂H₂	Acetileno
C6	Cumarina 6
C-D	Ligação carbono-deutério
CD₄	Metano deuterado
CF₄	Metano fluorado
C-H	Ligação carbono-hidrogênio
cm⁻¹	Número de onda
CO₂	Dióxido de carbono
CoF	Coefficiente de atrito (do inglês Coefficient of friction)
cos(x)	Cosseno do ângulo x
c-Si	Silício cristalino
Cu	Cobre
D	Banda desordem (Raman)
D	Deutério
eV	Elétron-volt
F	Flúor
f	Frequência de vibração
f₀	Frequência natural de vibração
F₀	Offset de força de atrito (<i>offset</i> de Derjaguin)
F_c	Força de capilaridade
Fe_xN	Nitreto de ferro
Fe_xO_y	Óxido de ferro
F_A ou F_F	Força de atrito (do inglês <i>Friction force</i>)
F_N	Força normal

fs	Femtosegundos (10^{-15} s)
g	grama
G	Banda grafite (Raman)
G_i	Módulo de cisalhamento do material i
h	Constante de Planck
H	Hidrogênio
H₂	Gás hidrogênio
H₂O	Água
Hz	Unidade de medida de frequência equivalente a s^{-1}
I_D/I_G	Razão entre intensidade das bandas D e G
IR	Infravermelho
k	Constante de mola
K	Grau Kelvin
K_{0x}	Frequência fundamental de dessorção
K_{dx}	Constante de dessorção
Kr	Criptônio
m	Massa
mbar	10^{-3} bar (unidade de pressão)
MHz	10^6 Hz (unidade de frequência)
Mol L⁻¹	Unidade de concentração
MoS₂	Dissulfeto de molibdênio
mV	10^{-3} volts (unidade de tensão)
mW	10^{-3} watts (unidade de potência)
MX₂	Dicalcogeneto de metal de transição
N₂	Gás nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
n_{FQ}	Constante físico-química de amortecimento
nm	Nanômetro
nN	Nanonewton
O	Oxigênio
-OH	Hidroxila
ps	Picossegundos (10^{-12} s)

r	Raio ou distância entre dois átomos ou moléculas
R	Resistência
R²	Coefficiente de determinação (para ajuste linear)
R₂O₇	Óxido de rênio (VII)
R_x	Taxa de dessorção de adsorbatos <i>x</i> da superfície
sccm	Centímetros cúbicos padrão por minuto
Si	Silício
SiH₄	Gás silano
SiO₂	Dióxido de silício (sílica)
sp²	Uma das hibridizações do átomo de carbono
t	Tempo
Ti	Titânio
TiO₂	Dióxido de titânio (titânia)
u_i	Momento dipolar do átomo <i>i</i>
V	Volts
V₂O₅	Pentóxido de vanádio
v_i	Viscosidade de um fluido <i>i</i>
WO₃	Óxido de tungstênio (VI)
α	Polarizabilidade (Cap. 4) ou Coeficiente de absorção (Cap. 6 e 7)
α_i	Polarizabilidade de um átomo/material <i>i</i>
γ_i	Energia de superfície de um material <i>i</i>
Δ<i>i</i> ou δ<i>i</i>	Varição de uma propriedade <i>i</i>
ε_a	Energia de dissociação no equilíbrio para uma ligação considerada
ε_{dx}	Barreira de energia para a dessorção para um átomo <i>x</i>
ζ	Letra zeta do alfabeto grego, indicando potencial Zeta
θ_x	Fração de cobertura de um átomo <i>x</i> na superfície
μ	Coefficiente de atrito
μc-Si:H	Silício microcristalino hidrogenado
μm	Micrometro
v_i	Primeira energia de ionização do átomo <i>i</i>
ρ_i	Densidade ou massa específica do material <i>i</i>
σ_T	Total de sítios ativos disponíveis em uma superfície

σ_x	Sítios ativos ocupados por um átomo x
χ_i	Eletronegatividade do átomo i
Ω	Unidade de medida de resistência
ω_{0x}	Frequência fundamental de vibração de alongamento da ligação

1 INTRODUÇÃO

Fenômenos de superfície são documentados desde o século IV a. C., quando Aristóteles descreveu a habilidade de lagartixas escalarem árvores em “*Historia Animalium*” [1]. No entanto, a melhoria de propriedades de superfície já era explorada de forma aplicada no Egito Antigo, onde o uso de soluções para lubrificação (provavelmente água) com o intuito de facilitar o transporte de uma estátua que estava sendo arrastada pela areia é retratado em tumbas [2]. O estudo do atrito, em si, foi diretamente desenvolvido no Renascimento, quando Da Vinci iniciou a proposta de leis simples que governavam o movimento de um bloco sobre uma superfície lisa [3], sendo posteriormente melhoradas e publicadas por Amontons e Coulomb [4]. De certa forma, tais estudos e observações formam as primeiras bases da Tribologia, ciência que reúne o estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação entre dois corpos em contato e movimento relativo e que ganharia nome apenas na década de 60, mas estava onipresente em diferentes processos e aplicações desde a Antiguidade [5].

Inicialmente, grande parte do interesse na área teve como fundamento aplicações puramente mecânicas, visando a melhoria de superfícies para minimizar as perdas energéticas ligadas aos fenômenos tribológicos [6]. Com o avanço progressivo de técnicas de análise, principalmente microscopia de força lateral (LFM) [7] e microbalança de cristal de quartzo (QCM) [8], a área ganhou um grande apelo interdisciplinar. Quando escalas cada vez menores da superfície puderam ser analisadas, diferentes propriedades químicas e físicas também se mostraram fatores decisivos para o efeito coletivo observado em macroescala. As leis clássicas, com o desenvolvimento citado, foram atualizadas e incluíram novas abordagens, como a origem atômica do atrito e o desenvolvimento de modelos de contato para superfícies

com diferentes propriedades físicas, químicas e mecânicas [9]. Assim, a nanotribologia tornou-se uma subárea na fronteira de conhecimento e, portanto, de grande interesse científico, para entendimento de base de fenômenos de superfície, e tecnológico, para aumento da eficiência energética de componentes e redução de emissões com uso de soluções baseadas em nanotecnologia.

Uma das possibilidades de estudo que une os apelos científico e tecnológico tem como base o desenvolvimento de lubrificantes sólidos na forma de revestimentos, incluindo os filmes finos de carbono amorfo (a-C) [10]. Esse material, devido à versatilidade do átomo de carbono, é estudado para diversas aplicações devido a ampla gama de propriedades de interesse possível. Na área tribológica, o filme é principalmente depositado com a adição de hidrogênio [11], gerando revestimentos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Essa modificação é diretamente ligada à redução substancial do atrito em diferentes escalas, sendo possível atingir a superlubricidade, com coeficientes de atrito inferiores a 0,01, em condições específicas. No entanto, a adição de flúor, um átomo com algumas características substancialmente diferente do hidrogênio, em revestimentos fluorados (a-C:F) [12], também possui efeito semelhante e uma teoria unificada ainda é pendente na área [13]. Recentemente [14], sugeriu-se que, em regimes elásticos de atrito para filmes de a-C:H, as interações intermoleculares de van der Waals (vdW) podem representar uma das principais origens das forças de atrito, sendo as Forças de Dispersão de London, que dependem diretamente de propriedades físico-químicas das superfícies (como a polarizabilidade), determinantes para o comportamento nanotribológico. No entanto, a importância do par tribológico (corpo e contra-corpo) não é definida e o modelo não é diretamente generalizado para outros materiais. Visto que abordagens para controle do atrito baseado em descritores atômicos e consequente disponibilidade eletrônica interfacial se tornam cada vez mais relevantes [15], um modelo unificado pode ser sugerido para os filmes finos de carbono amorfo hidrogenados e/ou fluorados, passível de aplicação em outros sistemas. De maneira mais ampla, o controle ativo do atrito pela variação de interações intermoleculares entre as superfícies em contato, de forma temporária ou permanente, tanto por agentes externos quanto por modificações do próprio material, pode desempenhar um papel decisivo nos próximos avanços da área.

Quando as propriedades físico-químicas de sistemas com comportamentos nanotribológicos distintos são muito semelhantes, como no caso de sistemas de filmes de carbono com adição de hidrogênio e deutério (isótopos que diferem, em suma, apenas na massa atômica) para redução de atrito, outras características precisam ser avaliadas para identificação do mecanismo responsável pelo efeito. De fato, na bibliografia há uma discussão aberta que antagoniza dados experimentais [16] e teóricos (gerados por simulação) [17], ainda sem teoria unificada. Recentemente, em novo trabalho de simulação [18], um novo elemento foi sugerido como responsável pelo maior atrito dos filmes hidrogenados: a criação de ligações químicas pela presença de átomos de carbono com ligações pendentes na interface. No entanto, essa disponibilidade interfacial, em trabalhos experimentais, pode estar ligada a maior dessorção de átomo de hidrogênio, quando comparados com uma situação análoga, mas com deutério. Um modelo que relacione a diferença entre a taxa de dessorção e a variação do atrito, portanto, poderia ser a chave para o entendimento generalista, tanto para o comportamento experimental quanto para o verificado em simulações computacionais.

De fato, a criação de ligações químicas de interface durante o deslizamento foi sugerida recentemente para outra superfície semelhante: silício passivado com átomos de hidrogênio na superfície [19]. O trabalho de simulação computacional reporta que o atrito medido aumenta ao longo do deslizamento devido a gradativa formação de ligações químicas entre os átomos de silício do corpo e do contra-corpo. O efeito quantitativo está diretamente ligado, segundo os autores, com o teor de hidrogênio na superfície. Experimentalmente, não há a validação direta desse fenômeno no atrito. No entanto, um trabalho [20] indica que a força de adesão entre corpo e contra-corpo de silício é consideravelmente maior se, após o contato, há o movimento relativo durante um tempo determinado, quando comparado com uma situação de contato puro (seguido de afastamento das superfícies). Torna-se necessário, portanto, um experimento de atrito em nanoescala para teste efetivo do comportamento deste material sob deslizamento repetitivo. Caso comprovado o fenômeno sugerido, diversos resultados podem ser reinterpretados para melhor entendimento, incluindo o já citado efeito isotópico no atrito.

Não é possível negligenciar que o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), de certa forma semelhante à uma superfície de Si passivada com átomos de hidrogênio, é um material semiconductor, passível de interações com luz em determinados comprimentos de onda [21]. De fato, esse material apresenta *band gap* na região visível do espectro eletromagnético [22]. Apesar de não ser um efeito adicionado às simulações, em um *setup* experimental convencional esse agente pode ser onipresente. A luz espalhada do laser utilizado para fotodeteção do cantilever no AFM já é reportado com um fator de grande influência nas propriedades desse material (de maneira específica, na condutividade) [23,24]. Visto que essa contribuição não pode ser, pelo menos em aparatos comuns, removida durante os ensaios, é necessário avaliar essa possível influência nos testes de atrito. Tal avaliação torna-se de extrema importância, visto que o estudo do efeito fototribológico (com controle do atrito de materiais fotoativos com iluminação controlada) foi reportado e está em expansão.

No trabalho que apresentou formalmente a fototribologia [25], há o controle ativo do atrito de superfícies de dióxido de titânio (TiO_2), também um semiconductor, em ciclos de iluminação com comprimento de onda mais energético que o *band gap* medido para o material. O mecanismo suscitado para compreensão do fenômeno se baseia na modificação instantânea da distribuição eletrônica na superfície do material, de maneira semelhante à já citada, baseada na físico-química de interface. Essa mudança altera a interação da amostra com o contra-corpo, gerando regimes de maior ou menor atrito. Esse regime pode ser eficiente não só na lubrificação sólida, com filmes finos, mas na lubrificação com o uso de fluidos já que o TiO_2 em forma de nanopartículas é um dos aditivos testados para este fim [26–28]. A ação de campos elétricos, inclusive, foi recentemente sugerida para esse sistema como um meio potencial de controlar ativamente o atrito, com base na carga da nanopartícula [29]. Se em filmes finos há, de alguma forma, a modificação da distribuição de cargas na superfície pela presença de luz, o mesmo pode ocorrer no sistema nanoparticulado. O efeito pode, ainda, ser potencializado devido à maior reatividade do material nessa forma. Utilizando, portanto, a ideia da interação eletrônica de superfície como característica importante para o resultado do atrito e a possibilidade de modificar essa propriedade com o uso de iluminação, caso verificado o efeito fototribológico em um sistema fluido, essa linha

pode ser expandida para uso na lubrificação de superfícies que, por si só, não apresentam resposta frente à luz.

Baseado nos pontos supracitados, este trabalho tem como finalidade fundamental a avaliação dos diferentes papéis de propriedades de superfície relacionadas à físico-química dos materiais envolvidos, para elucidação, previsão e controle ativo do atrito em nanoescala. Apesar de tratar de mecanismos, *a priori*, independentes, o trabalho propõe a integração de resultados em entendimentos unificados, geralmente baseados na modificação transitória da distribuição eletrônica dos átomos que constituem o sistema ou geração de ligações químicas interfaciais.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a extensão da influência de diferentes interações físico-químicas de interface no atrito em escala nanométrica, relacionando a composição química e outras características dos materiais em contato com propriedades fundamentais dos átomos que os constituem, e seu uso para a descrição de sistemas em regime elástico, seja para entendimento mais amplo, previsão ou controle de mecanismos nanotribológicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar o comportamento nanotribológico de filmes finos de carbono amorfo com diferentes concentrações de hidrogênio e flúor como ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo físico-químico correlacionando o atrito com propriedades atômicas fundamentais;
- b) Aplicar o modelo desenvolvido no subtópico (a) em sistemas cristalinos com dados nanotribológicos já publicados, testando sua validade e possibilidade de aplicação em diferentes sistemas;

- c) Elucidar o possível mecanismo isotópico responsável pela diferença de atrito entre superfícies hidrogenadas e deuteradas, com o objetivo de unificar os resultados (até o momento divergentes) advindos de técnicas experimentais e de simulação;
- d) Verificar, experimentalmente, o efeito de atrito dependente do histórico de deslizamento proposto recentemente por simulação, integrando o conceito desenvolvido no subtópico (c), além de explorar a possível influência da luz no mecanismo;
- e) Explorar, preliminarmente, a possibilidade do controle ativo do atrito por luz com o uso de nanopartículas de dióxido de titânio e iluminação com energia maior do que o *band gap* do material.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão apresentados conceitos gerais que servirão de suporte aos estudos desenvolvidos no trabalho. Partindo do campo de Engenharia de Superfícies e chegando à nanotribologia, forma-se a base para aos avanços aqui propostos.

2.1 CIÊNCIA E ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES

A Ciência e Engenharia de Superfícies é um campo profícuo e interdisciplinar que está diretamente ligado às áreas de Engenharia, Química e Física. Nesta área busca-se o entendimento científico, de base, das contribuições que regem os fenômenos de superfície e para o conseqüente avanço tecnológico baseado na elucidação dos fenômenos, melhorando e desenvolvendo aplicações onde a superfície possui um papel decisivo [30]. A superfície é a região que constitui a interface do material que está exposta ao meio, sendo passível de interações e/ou modificações, intencionais ou não, que geram ganhos ou acarretam em perdas ou falhas, além de, em alguns casos, determinar a real viabilidade da aplicação desejada [31]. Pode-se considerar que a primeira observação documentada de propriedades de superfície sendo responsáveis por um evento macroscópico foi feita por Aristóteles, em *Historia Animalum* [1], quando reportou a habilidade da lagartixa (*gecko lizard*) escalar árvores. Apesar de observado rotineiramente desde a Antiguidade, o mecanismo responsável por esse efeito foi, de fato, totalmente entendido apenas nos anos 2000 [32], com o advento e avanço das técnicas de caracterização de materiais em nanoescala. Este mesmo

exemplo constitui um fato prático de como a observação e entendimento de propriedades de superfície possuem importância para ambas a ciência de base e o desenvolvimento tecnológico. Em estudo pioneiro, foi possível determinar o mecanismo no qual as pontas das patas do animal, que terminam em milhares de filamentos de ordem nanométrica, interagem com as superfícies por forças de van der Waals (vdW), gerando um efeito coletivo, em macroescala, de escalar objetos, como representado na Figura 1 [32,33]. Nesta figura, é possível identificar, da macro- à nanoescala, as estruturas responsáveis pelo efeito observado na natureza. No entanto, como qualquer fenômeno complexo, a discussão de efeitos adicionais ao mecanismo ainda é alvo de estudos [34,35]. Com essas descobertas, iniciou-se um processo para mimetizar o mecanismo [36] com foco no desenvolvimento de materiais para aplicações avançadas, além de verificar que tais interações são importantes para propriedades como o atrito [37]. Assim, a Engenharia de Superfícies está intimamente ligada a diferentes áreas correlatas, como a Tribologia [38].

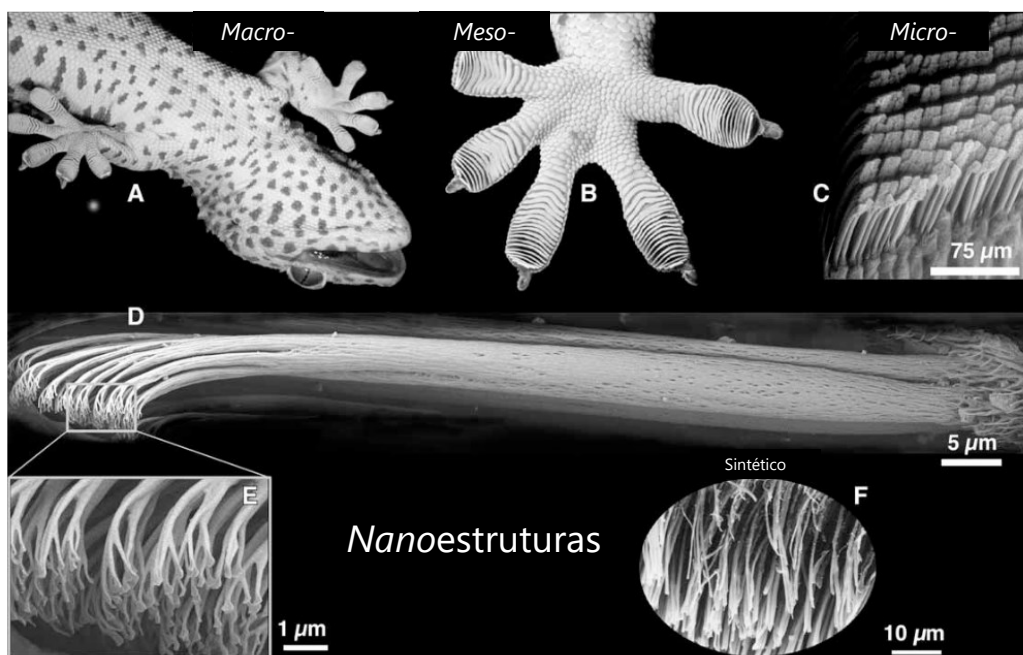


Figura 1. Estruturas presentes nas patas da lagartixa que são responsáveis pelo mecanismo de interação superficial que permite escalar objetos. Além disso, é apresentada a micrografia de estruturas sintéticas que mimetizam as cerdas para aplicações adesivas. Adaptado de [39].

2.2 TRIBOLOGIA

Incluída em uma das áreas diretamente ligadas à Engenharia de Superfícies, a Tribologia é um campo, da mesma forma, interdisciplinar que estuda os fenômenos e mecanismos de atrito, desgaste e lubrificação de sistemas em contato e com movimento relativo [6]. O atrito é uma força de natureza complexa e onipresente, que atua no sentido contrário a, basicamente, qualquer movimento. A força de atrito não é conservativa, sendo dissipada por diferentes mecanismos, incluindo a geração de calor. De fato, o fenômeno de atrito possui um papel fundamental para a revolução da Termodinâmica no século XIX, pois os estudos propostos e realizados pelo Conde de Rumford [40] trouxeram evidências da geração de calor por atrito. Esses experimentos influenciaram diretamente os trabalhos posteriores que viriam a refutar, finalmente, a teoria calórica (que tratava o calor como um fluido). O desgaste, por sua vez, é ligado ao atrito por se tratar da perda de material como consequência do contato com outro corpo (seja sólido, líquido ou gasoso) em movimento relativo. A lubrificação, por fim, trata-se de um conjunto de fenômenos visando a redução do atrito e do desgaste, podendo ser baseada em materiais, geralmente líquidos ou filmes finos depositados diretamente sobre um substrato, que atuam na superfície para facilitar o movimento [9,41]. Uma das primeiras representações desse mecanismo pode ser encontrada em representação no Egito Antigo [42], na tumba de *Tebuty-Hetep*, como apresentado na Figura 2. Nela, é possível notar uma pessoa aparentemente despejando um líquido para facilitar o transporte de uma estátua. De fato, trabalho recente demonstrou que a areia úmida, até certa proporção, como apresentado nas Figuras 2 (b) e (c), realmente facilitaria o movimento de um objeto, sugerindo que o povo egípcio detinha, possivelmente, um conhecimento aprofundado para se beneficiar do mecanismo.

O interesse científico e industrial na área tribológica ainda apresenta crescimento expressivo, com grande potencial de expansão, devido aos avanços cada vez mais necessários no que se refere à eficiência energética de componentes, seja minimizando custos ou reduzindo danos ambientais, como emissões de gases, e de aplicação, no desenvolvimento de sistemas que utilizem de maneira otimizada a energia fornecida [43]. Mais do que isso, partindo dos conhecimentos integrados, é possível elevar a

importância desta área para a fronteira do conhecimento, com a promoção do entendimento mais claro e profundo de fenômenos amplamente conhecidos, como o atrito, ou mesmo criando novas possibilidades e aplicações para técnicas e materiais consolidados, além de surtir efeito, como consequência, em outras áreas do conhecimento igualmente dependentes de propriedades de superfície [44]. Isso acontece pois, quando o estudo do atrito chega às escalas molecular e atômica é necessário considerar, entender e controlar diversos fatores ligados às propriedades nessa escala que, finalmente, podem reger, em efeito coletivo, o comportamento observado em macroescala [33].

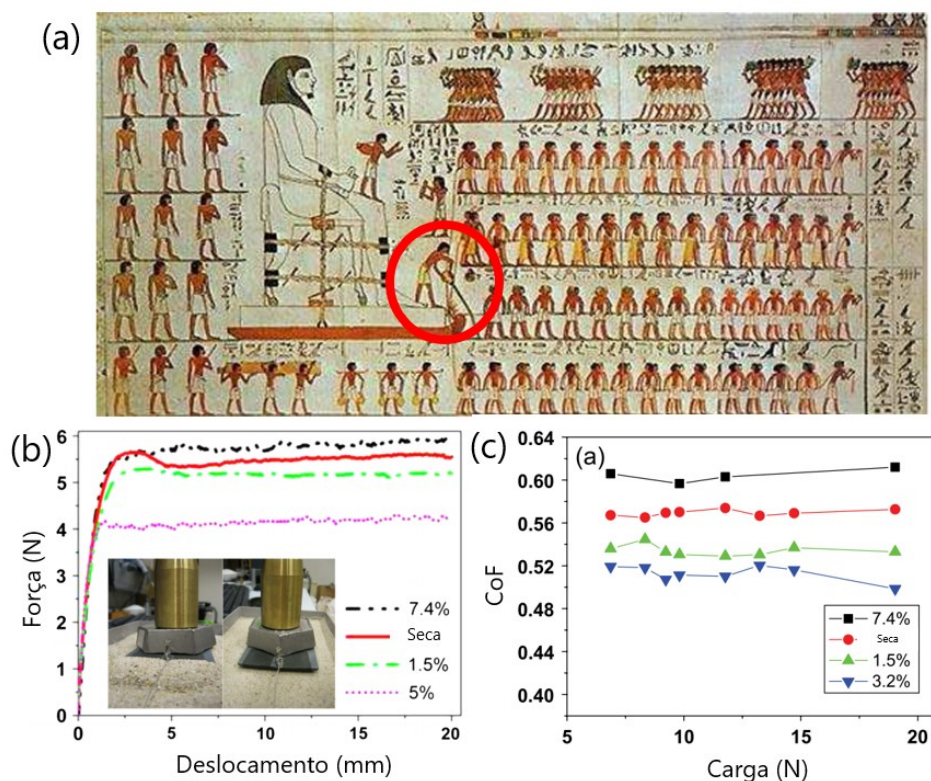


Figura 2. Ilustrações encontradas na tumba de *Tehuty-Hetep* e testes contemporâneos com areia para tentar reproduzir o evento. Em (a) a ilustração é apresentada, com destaque, em círculo vermelho para o que parece ser a adição de um lubrificante durante o deslizamento. Em (b) e (c) são apresentados testes tribológicos que demonstram que a adição de água, até um limiar próximo a 5%, à areia promove redução expressiva do atrito medido no sistema. Valores acima ou abaixo deste patamar geram o efeito inverso. Adaptada de [42].

Os processos nos quais a energia cinética é dissipada ou transformada em outras formas de energia [45] durante os eventos tribológicos podem envolver fenômenos como vibrações atômicas na rede cristalina (fônons) [9,46] ou mecanismos físico-químicos [14,47], entre outras contribuições geralmente não consideradas no passado (seja por serem consideradas, erroneamente, como inexpressivas ou pela ausência de aparatos para sua detecção e entendimento) [48,49], sendo algumas delas representadas na Figura 3. Assim, com ferramentas de nanotecnologia, busca-se prever, entender e controlar a resposta de um sistema tribológico em função da aplicação desejada, baseada nas necessidades impostas para o desenvolvimento técnico-científico contínuo e consciente [50].

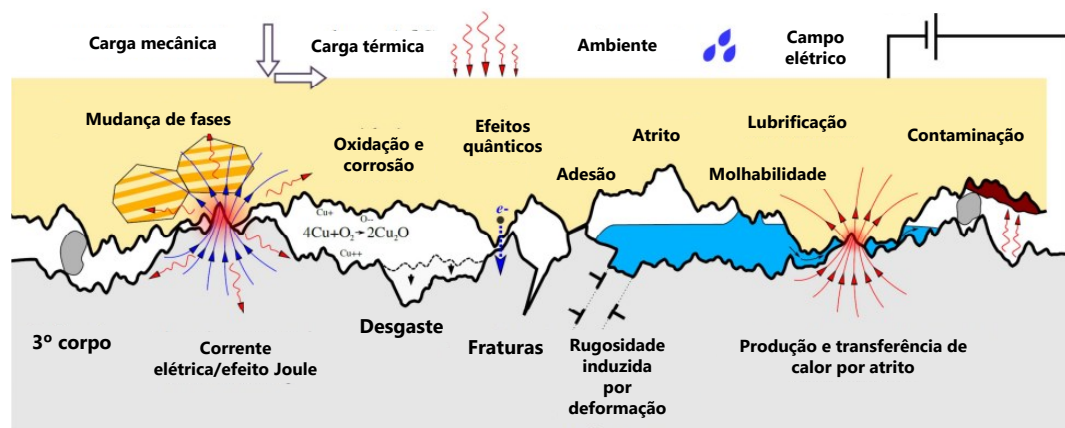


Figura 3. Interações e mecanismos de superfície que influenciam ou são responsáveis pelos fenômenos tribológicos da macro- à nanoescala, incluindo contribuições físicas, químicas e mecânicas. Adaptado de [49].

2.2.1 Histórico e impacto econômico

O termo “Tribologia” foi cunhado somente na década de 60. Apesar de ter ganhado um nome relativamente tarde, essa ciência foi, indiretamente, alvo do interesse humano desde a Antiguidade, como citado na seção anterior [2]. Isso pode ser comprovado pelas ilustrações egípcias [42], da observação de Aristóteles [1], ou, de maneira mais formal, do Renascimento, quando Da Vinci deduziu as primeiras leis que governavam o movimento de um bloco retangular sobre uma superfície lisa [3]. Essas primeiras leis

introduziram o conceito ainda utilizado (apesar de diversas modificações e melhoramentos) de coeficiente de atrito (μ ou, da sigla em inglês, CoF). No entanto, seus trabalhos ficaram limitados aos cadernos particulares, sem publicação ou divulgação dos seus achados experimentais que resultaram em leis empíricas rudimentares, como apresentado na Figura 4, com a reprodução de alguns estudos de deslizamento realizados.

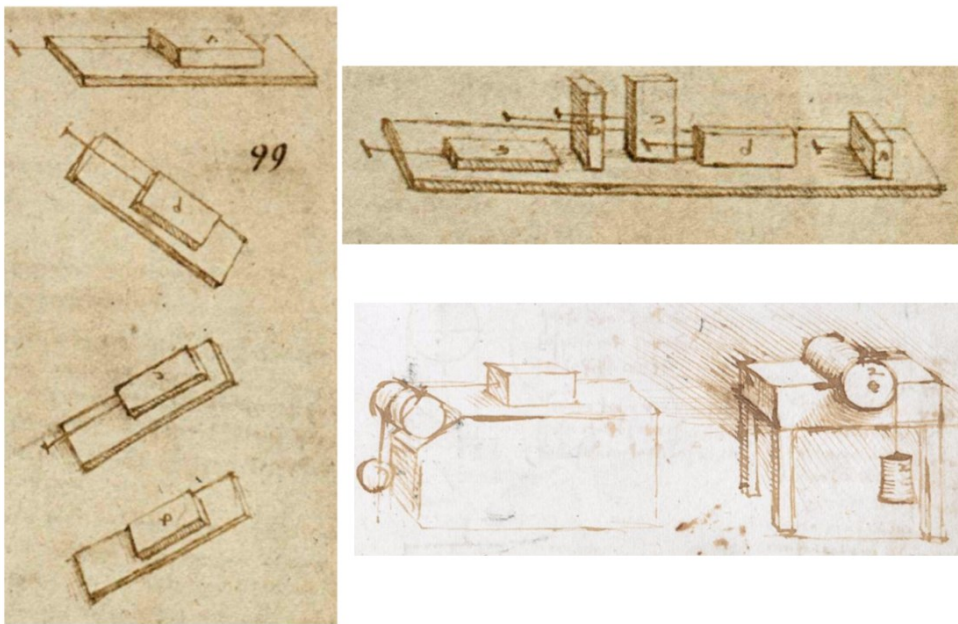


Figura 4. Esboços retratados nos cadernos de Leonardo da Vinci referentes a estudos sobre atrito em planos, planos inclinados e polias. Adaptado de [3].

Depois de mais de um século, Amontons recuperou, de certa forma, o trabalho de Da Vinci e, com a adição das contribuições de Coulomb (mais conhecido por sua grande contribuição à eletrostática), as primeiras leis do atrito em escala macrométrica foram determinadas [4], sendo até hoje válidas em condições específicas de operação ou para estudo preliminar de sistemas. Basicamente, as três leis fundamentais do atrito em escala macrométrica, como determinadas por Amontons e Coulomb, são:

(i) **1ª Lei do Atrito:** a força de atrito é proporcional à força normal (carga aplicada);

(ii) **2ª Lei do Atrito:** a força de atrito é independente da área de contato aparente;

(iii) **3ª Lei do Atrito:** a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

Provavelmente, a 1ª Lei do Atrito é a mais conhecida e ainda hoje estudada em Mecânica Clássica, com a relação de proporcionalidade expressa na Equação (1). Essa equação também determina o conceito de coeficiente de atrito, aqui representado por μ , e, nesse caso, e em sua forma mais simplificada, indica a razão entre a força de atrito medida e a força normal aplicada no sistema.

$$F_{\text{atrito}} = \mu \cdot F_{\text{normal}} \quad \therefore \quad \mu = \frac{F_{\text{atrito}}}{F_{\text{normal}}} \quad (1)$$

Foi apenas na década de 50, que Bowden e Tabor desenvolveram um modelo que contraria a independência do atrito com a área de contato [51]. O modelo tem como base a observação de que, quando duas superfícies são colocadas em contato, a área de contato efetiva é menor do que a área aparente. O motivo para isso é que, majoritariamente, as superfícies não são totalmente lisas (não apresentam rugosidade atômica) mas, sim, compostas por asperezas, de diferentes formas, escalas e padrões (região onde o contato realmente ocorre). Durante o deslizamento, muitas asperezas, de ambas as superfícies, entram em contato, e, localmente, exibem tensões muito altas e deformação, podendo ser comparadas a soldas a frio microscópicas. O resultado é o de que o atrito poderia, realmente, ser considerado independente da área de contato aparente (macroscópica), mas é proporcional à área de contato real, sendo a determinação cada vez mais exata da área de contato entre o corpo e contra-corpo uma necessidade, suprida gradativamente pelo avanço dos modelos de mecânica de contato. No entanto, quando a escala de estudo foi sendo reduzida, com avanços científicos e tecnológicos, a verdadeira origem do atrito (e condições onde as leis básicas não são mais totalmente válidas) foram atingidos [9]. Com isso, novos paradigmas foram formados e modelos mais complexos, levando em conta outras contribuições e eventos, se tornaram necessários para descrição da nanotribologia, área que se propõe a elucidar estes mecanismos complexos e que será abordada na sequência.

Quanto ao impacto econômico, de um ponto de vista contemporâneo, atrito, lubrificação e desgaste foram reconhecidos pela primeira vez como peça-chave na eficiência e tempo de vida de elementos industriais também em meados dos anos 60, no Reino Unido, quando o “*Jost Report*” estimou que mais de 500 milhões de libras esterlinas poderiam ser economizadas anualmente se soluções tribológicas avançadas fossem implantadas em larga escala [52]. A preocupação de um país influente em nível global (e, obviamente, as cifras elevadas no que se refere à economia prevista) lançou a Tribologia como uma ciência emergente, passando a ser considerada de extrema importância para o avanço científico e para o desenvolvimento tecnológico. Nos últimos anos, com a crescente demanda por soluções ambientalmente corretas e eficientes, o interesse em soluções tribológicas avançadas se tornou ainda mais evidente. Além da eficiência energética (e econômica, obviamente) em si, minimizando emissões e reduzindo consumo, é possível gerar produtos que atinjam os objetivos sem causar danos adicionais durante sua produção, uso e descarte. São exemplos os lubrificantes sólidos ou lubrificantes produzidos por fontes renováveis e/ou base aquosa, bem como nanoaditivos que igualmente suprem essas necessidades [50].

A importância do estudo da Tribologia ainda pode ser expressa em outros números: considerando o atrito em situações cotidianas, Holmberg, Andersson e Erdemir [53] estimam que 28% da energia fornecida para um carro de passeio é perdida diretamente para superar o atrito entre os componentes, sendo que menos de um quarto da energia é realmente utilizada para mover o automóvel, mesmo com os sucessivos avanços e o desenvolvimento da indústria automotiva nas últimas décadas. Em veículos pesados, como caminhões e ônibus, essas perdas podem chegar a 33% [54]. Outro estudo [55], ainda mais amplo, estima as perdas quando somados os setores de transportes, manufatura, geração de energia e gastos residenciais: no total, aproximadamente 23% da energia utilizada no mundo é perdida no contato tribológico, sendo 20% pelo atrito e 3% pelo desgaste. As estimativas de economia com aplicação de novos tratamentos superficiais, materiais e tecnologias de lubrificação foram calculadas em 40% em longo prazo (15 anos) e 18% em médio prazo (8 anos). O mesmo trabalho [55] propõe que a implementação de soluções tribológicas avançadas também pode reduzir as emissões globais de CO₂ em até 1.460 MtCO₂, resultando, além dos ganhos ambientais expressivos, em uma economia

de até 450.000 milhões de euros no curto prazo. Já em longo prazo, a redução pode ser 3.140 MtCO₂ e a economia de aproximadamente 970.000 milhões de euros. Apesar de exigir investimentos e ser alvo de estudo há muito tempo, percebe-se que soluções ainda são necessárias e que qualquer mudança ou inovação na área pode gerar economias substanciais de recursos e diminuição de impactos socioambientais.

2.2.2 Da macro- à nanotribologia

Como já reportado anteriormente, com o avanço das técnicas de caracterização disponíveis e com o desenvolvimento de novos materiais, a Tribologia foi ganhando novas linhas de trabalho, desde a que envolvem estritamente ciência de base (para entendimento fundamental dos fenômenos) até as de aplicação direta, sendo a maioria uma união das duas vertentes [43]. Nas primeiras décadas do século XX, novas abordagens foram introduzidas, permitindo sugerir, por exemplo, a origem atômica do atrito [56–58], a dependência não-linear da força de atrito com força aplicada em determinadas condições [51] e o desenvolvimento de modelos de contato considerando diferentes tipos de superfície e interações [59].

Quando se delimitam as técnicas que, após criação e adaptação, permitiram que grande parte dos estudos em nanoescala fosse realizada, destacam-se a microbalança de cristal de quartzo (QCM), aparato adaptado e proposto inicialmente para estudo tribológico por Krim e Widow [8], e a microscopia de força lateral (LFM), uma modificação da microscopia de força atômica (AFM) [7]. Além disso, o aparato de forças de superfície (SFA, do inglês *surface force apparatus*) [60] como primeiramente proposto por Tabor e Winterton [61], contando com posterior avanços fundamentais desenvolvidos e explorados por Israelachvili [62], também foi responsável por avanços fundamentais da área. Tais técnicas, em conjunto com outras ferramentas, como o avanço de tecnologias de vácuo e controle atômico para desenvolvimento, processamento e modificação de superfícies, permitiram a transição da Tribologia para a micro- e, posteriormente, a nanotribologia [63].

Quando escalas cada vez menores foram atingidas, percebeu-se que diferentes fenômenos são responsáveis pelo efeito coletivo observado, principalmente no atrito

em regimes elásticos, isto é, na ausência de deformação plástica ou desgaste na interface [48]. Essa observação gerou controvérsia e muitos estudos para determinação de mecanismos responsáveis pela dissipação de energia. Enquanto se considerava, até o momento, que deformações plásticas de asperezas eram, em grande parte, responsáveis pelo atrito medido, não era possível utilizar esta tese para o regime elástico. Além disso, com o desenvolvimento exponencial da capacidade dos computadores e consequente aprimoramento das ferramentas de simulação [64], o tema ganhou ainda mais detalhes físicos e químicos fundamentais [65] que permitiram explorar estas novas observações experimentais, além de, no caminho contrário, permitir a previsão de outras interações, a serem testadas pelas técnicas agora disponíveis.

A combinação de tais avanços tecnológicos e princípios básicos da ciência tornou-se fundamental para entender e controlar essa manifestação onipresente da natureza, onde, finalmente, as contribuições fonônicas [16,46], eletrostáticas [66] e magnéticas [67], entre outras [28,68,69], se tornaram peças fundamentais para o entendimento científico e, quando controladas, precursoras do desenvolvimento de soluções tecnológicas. Um dos fatores principais a ser considerado é que quando elementos nanométricos estão em contato, a interação e, consequentemente, a área de contato efetiva, se dá diretamente entre átomos e moléculas [63], como apresentado na Figura 5, onde a interação hipotética entre uma ponta de carbono amorfo e uma amostra de diamante, ambos com superfícies passivadas por ligações de hidrogênio, é apresentada. Em (a) e (b) as representações estão em micro- e nanoescala, respectivamente. Já em (c) é possível perceber que a área de contato efetivo é bastante diferente da área de contato aparente, ocorrendo diretamente pelos átomos da interface.

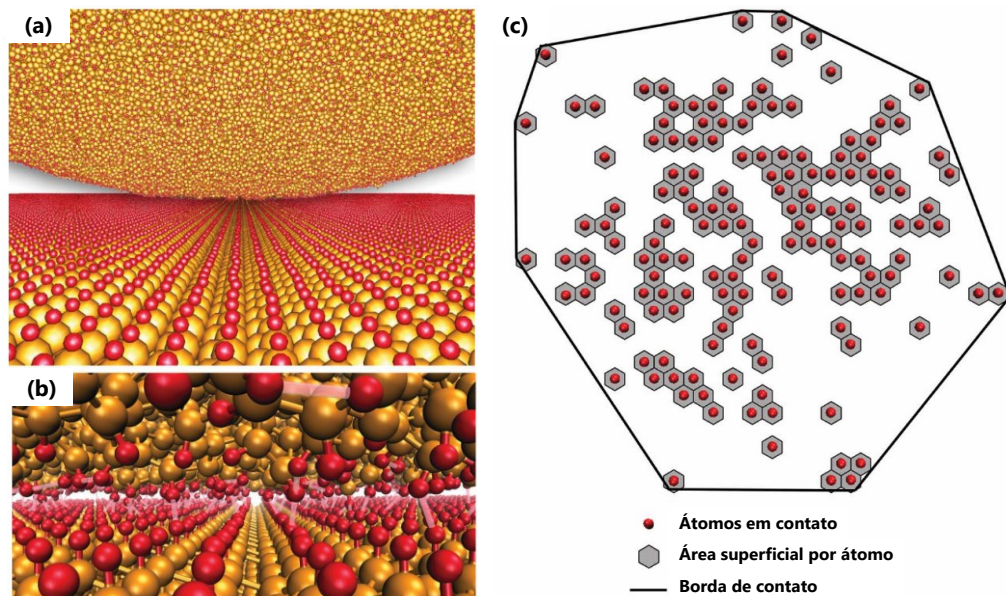


Figura 5. Diferentes magnificações da interação entre uma ponta de carbono amorfo deslizando sobre uma superfície de diamante. Sendo, em (a) visão nanoscópica da interação ponta-superfície; (b) interações a nível atômica da ponta e superfície; (c) área de contato efetiva e aparente no sistema estudado. Adaptado de [63].

O atrito no regime elástico passou a ser alvo de estudos após o desenvolvimento das técnicas já citadas pois, de alguma forma, parecia contradizer os modelos e abordagens vigentes. No entanto, observava-se que mesmo um filme em monocamada adsorvido em uma superfície poderia ser responsável pela modificação do atrito, sem modificar outras características do material. De fato, foi apenas na década de 80 que Tabor sugeriu que mecanismos baseados em fônons no regime de atrito sem desgaste poderiam contribuir para a dissipação de energia em níveis consideráveis [9]. Tais mecanismos de dissipação, propostos pioneiramente por Prandtl em 1928 [58], ocorrem quando um átomo é colocado em movimento vibracional em resposta a um deslizamento na superfície. No entanto, a primeira observação experimental de atrito fonônico foi relatada apenas na década de 1990, com medições de QCM com monocamadas de Kr adsorvidas sobre uma superfície [70,71]. Para a descrição desse comportamento atômico do atrito, três modelos fundamentais com osciladores harmônicos podem ser evocados, sendo representados esquematicamente na Figura 6, em uma dimensão (1D) [72].

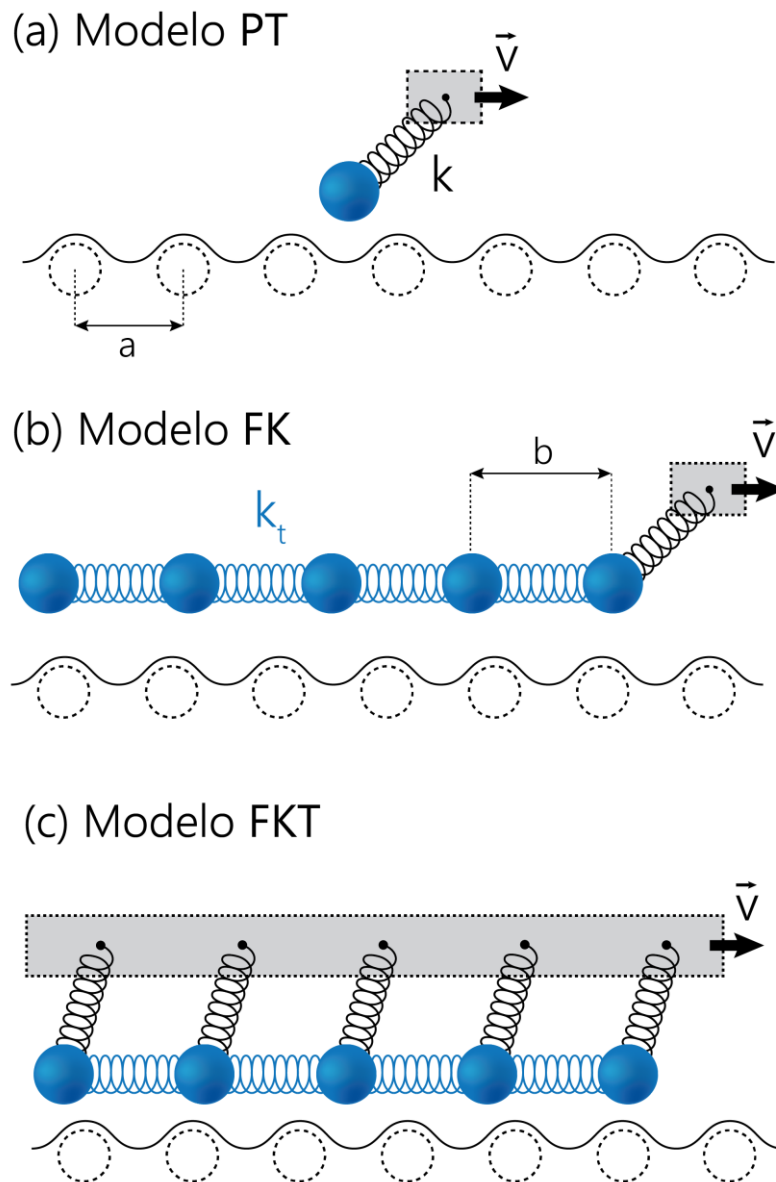


Figura 6. Modelos propostos na bibliografia para o entendimento do atrito em escala atômica. Sendo (a) o Modelo de Prandtl-Tomlinson – PT, (b) o Modelo de Frenkel-Kontorova - FK e (c) o Modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson – FKT. Elaborado pelo autor, adaptando esquema de [72]

Inicialmente, o modelo de Prandtl-Tomlinson (PT) [56,58], Figura 6 (a), apresenta um átomo isolado preso a um suporte por uma mola de constante k percorrendo um potencial periódico senoidal, que representa uma superfície cristalina de parâmetro de rede a , com uma velocidade constante v , sendo amortecido com base no potencial da superfície [73]. O movimento do átomo na ondulação da superfície dá origem ao

conhecido fenômeno de *stick-slip*, com acúmulo de energia potencial para atingir o pico da superfície (*stick*) e posterior dissipação súbita para chegar ao vale (*slip*), ou seja, ocorre o salto de um mínimo potencial para outro quando a tensão da mola atinge um valor crítico. Esse comportamento é, também, observado experimentalmente em condições específicas, como reportado em alguns trabalhos [74]. Além disso, como já citado anteriormente, o modelo sugere a consequente dissipação de energia por fônons (vibrações atômicas na rede cristalina), utilizada posteriormente em outras abordagens na área.

O modelo de Frenkel-Kontorova (FK), apresentado na Figura 6 (b), é uma adaptação do anterior considerando um conjunto de átomos ligados entre si por molas harmônicas de constante k_s , com uma distância entre si igual a b , que percorrem a mesma superfície presos pela extremidade do conjunto com uma mola de constante k . É a representação simplificada do deslizamento entre interfaces cristalinas, útil para a descrição de monocamadas adsorvidas em superfícies.

Finalmente, na Figura 6 (c), o modelo de Frenkel-Kontorova-Tomlinson, une as duas abordagens, onde os átomos são igualmente ligados entre si pela mola de constante k_s , mas também presos ao suporte por uma mola de constante k , formando uma camada de átomos que interage harmonicamente tanto com os átomos vizinhos quanto com a superfície. Todos esses modelos, apesar de não diretamente utilizados para descrição dos sistemas reais, foram fundamentais para o avanço tribológico, com a possibilidade de previsão de eventos e entendimento de contribuições fundamentais para descrição do nanoatrito de superfícies [75].

Com base nos avanços promovidos por esses modelos e adaptações posteriores, passou-se a dar a devida importância a fenômenos antes amplamente estudados em outras áreas, como a interação entre moléculas, também nas interações de superfície diretamente ligadas à nanotribologia. Assim, interações intra- e intermoleculares passaram a ser consideradas para entendimento e controle do atrito no regime elástico (sem desgaste).

2.2.3 Interações intermoleculares e sua relação com o atrito

Como citado, as forças intermoleculares entre as superfícies que interagem no evento tribológico passaram a ser consideradas como fundamentais para o entendimento amplo da nanotribologia. Em simplificação inicial, é possível considerar que as interações na interface são momentâneas e reversíveis, podendo ser aproximadas por interações intermoleculares (principalmente atrativas, na geração do contato). Forças atrativas entre átomos e moléculas foram pioneiramente consideradas como determinantes para diferentes efeitos por Johannes Diderik van der Waals, em 1873 [76]. O foco foi a determinação de uma lei para o comportamento de gases reais, resultando na Equação de Estado de van der Waals, que considera diretamente as interações intermoleculares. No entanto, a importância das forças intermoleculares não se limita à interação de entre moléculas de um gás, podendo influenciar fenômenos da macro- à nanoescala (como os tribológicos). Com a contribuição de outros trabalhos após o de van der Waals, foi possível determinar três componentes principais para as interações intermoleculares ou Forças de van der Waals (vdW) [5,76,77]:

(i) Forças de Orientação (Interação de Keesom): trata-se da interação eletrostática entre duas moléculas polares com dipolos livres para rotação, também chamada de interação dipolo-dipolo. A força atrativa é gerada quando há o alinhamento antiparalelo dos dipolos pois esse arranjo constitui um ponto energeticamente favorável. De maneira antagônica, o alinhamento paralelo gera força repulsivas. Essa interação é dependente da temperatura do sistema; o aumento da temperatura desordena o alinhamento e diminui a intensidade da força atuante entre os dipolos.

(ii) Forças de Indução (Interação de Debye): é resultado da interação entre uma molécula com um dipolo permanente de rotação livre e uma molécula apolar, também chamada de interação dipolo-dipolo induzido. O campo elétrico presente na molécula polar, devido ao dipolo, é responsável por gerar um dipolo induzido na

molécula apolar nas proximidades, proporcional à polarizabilidade da molécula apolar e ao campo elétrico inerente ao dipolo. Os dois dipolos, permanente e induzido, interagem, gerando a força de indução.

(iii) Forças de Dispersão (Interação de London): também conhecidas como interação dipolo induzido-dipolo induzido, as Forças de Dispersão têm sua origem em fundamentos quânticos. Apesar de ser a força de menor magnitude (quando comparadas as três interações de vdW) é, geralmente, considerada como a mais importante entre as interações intermoleculares por ser determinante em diferentes mecanismos [77]. Isso ocorre, pois, a força de dispersão (*i*) está sempre presente na interação entre materiais, (*ii*) não diminui com o aumento de temperatura (efeito marcante nas Forças de Orientação) e (*iii*) é, geralmente, a maior contribuição nas forças de vdW (se considerado o somatório das três interações possíveis em qualquer fenômeno), salvo condições de interação entre moléculas muito polares, onde as componentes de Orientação e Indução minimizam as interações de London. O efeito da dispersão pode ser resumido na criação de um dipolo instantâneo em uma molécula apolar (com momento dipolar médio igual a zero, como um átomo de hélio) devido ao movimento dos elétrons ao redor do núcleo. Em determinadas posições, há a polarização instantânea da molécula devido ao fenômeno responsável por polarizar os átomos das proximidades, gerando um momento de dipolo e, portanto, a interação. Essa força é diretamente relacionada à polarizabilidade das moléculas em interação.

A Figura 7 apresenta uma representação esquemática das três possíveis contribuições presentes nas interações de vdW. Todas as componentes das forças de vdW variam com a distância entre as moléculas que interagem. Sendo r a distância entre elas, a energia de interação possui uma relação proporcional a r^{-6} . Portanto, para duas moléculas diferentes interagindo no vácuo, é possível descrever o potencial de van der Waals (w_{vdW}) pela Equação (2) [77].

$$w_{vdW}(r) = -\frac{C_{vdW}}{r^6} = -\frac{(C_{orient} + C_{ind} + C_{disp})}{r^6} \quad (2)$$

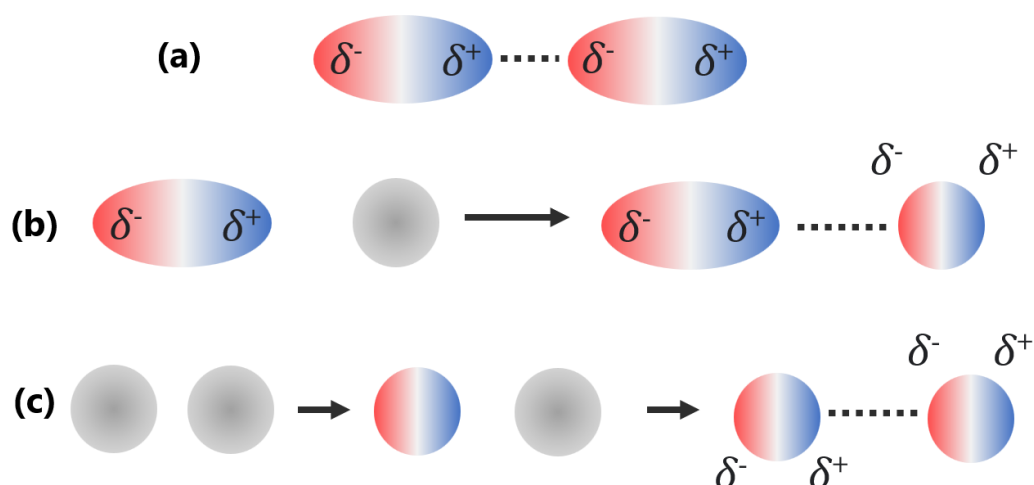


Figura 7. Representação esquemática das três possíveis componentes das forças de van der Waals. Em (a), é representada a interação dipolo-dipolo ou Interação de Keesom. Já em (b) está representada a Interação de Debye ou interação dipolo-dipolo induzido. Finalmente, em (c), representa-se a Interação de London ou dipolo induzido-dipolo induzido. Em todo o esquema, as esferas cinzas representam espécies neutras. Elaborado pelo autor.

Substituindo cada uma das interações por suas respectivas relações, é possível obter a equação geral na Equação (3), sendo u_i , α_i , e ν_i o momento dipolar, polarizabilidade e a primeira energia de ionização de um átomo i , respectivamente. A polarizabilidade (α), como pode ser observado na Equação (3), de uma superfície é uma das contribuições importantes para o mecanismo baseado em interações de vdW. Especificamente, as forças de dispersão de London [78] que intervêm no fenômeno dependem diretamente da polarizabilidade eletrônica do material, como comprovado experimentalmente.

$$w_{vdW}(r) = - \left[\frac{(u_1^2 \alpha_2 + u_2^2 \alpha_1) + \left(\frac{u_1^2 + u_2^2}{3kT} \right) + \left(\frac{3\alpha_1 \alpha_2 h\nu_1 \nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right)}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \right] \quad (3)$$

Como um dos exemplos mais conhecidos, este parâmetro está diretamente ligado à capacidade da lagartixa aderir a superfícies e desempenha, segundo o trabalho, um

papel mais importante, em comparação, do que outros mecanismos correlatos e suscitados para avaliação do mecanismo, como a hidrofilicidade/hidrofobicidade da superfície [32,39,79–82], como mostrado na Figura 8.

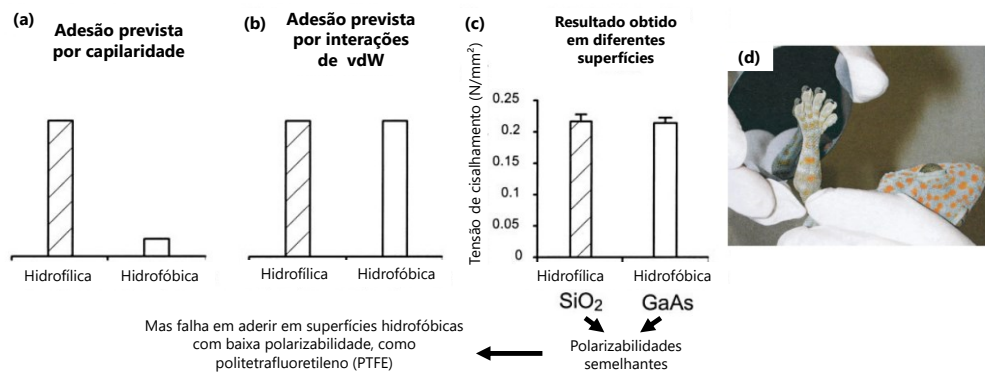


Figura 8. Adesão prevista (teórica) para diferentes materiais onde a variável é a hidrofobicidade (com polarizabilidade semelhante) em comparação com resultados obtidos utilizando as cerdas da pata de uma lagartixa. Em (a) é apresentada a previsão de forças adesivas considerando o efeito de capilaridade e em (b) quando consideradas as interações de vdW. Em (c) é possível perceber que o resultado é muito mais próximo da adesão prevista por vdW do que com o efeito da capilaridade para materiais com grande diferença de molhabilidade, mas polarizabilidade elevada. Em (d), macrografia de um dos testes de adesão com a pata de lagartixa. Adaptado de [32].

Da mesma forma, no estudo do atrito, essa contribuição também deve ser levada em consideração. Um trabalho [37] explorou a influência das interações de vdW no comportamento do atrito de filmes de óxido de silício (SiO₂) ultrafinos (1 nm) e espessos (150 nm) em substratos de silício. Os autores evidenciam a contribuição do substrato para as forças de atrito para o sistema SiO₂ de 1 nm de espessura e vincularam, qualitativamente, tal comportamento à maior polarizabilidade do substrato (Si puro) em comparação com a polarizabilidade do óxido, resultando em uma interação corpo/contra-corpo mais forte e, conseqüentemente, maior atrito. Além disso, a importância de considerar a superfície e subsuperfície nos ensaios nanotribológicos se torna evidente. Trabalhos anteriores, usando abordagens de simulação [83–85], também exploraram o efeito no atrito em relação aos rearranjos dos orbitais eletrônicos com variação de parâmetros, como a variação de distância entre camadas e número de camadas de dicalcogenetos de metais de transição (MX₂).

A anisotropia local da densidade eletrônica induzida pela variação de tais parâmetros, controlada pela seleção atômica dos constituintes do material, é relatada como uma possível via de controle de frequências vibracionais específicas e, portanto, do comportamento do atrito do sistema. Pode-se observar que o alcance em nanoescala desse efeito, que é, afinal, essencialmente coletivo, pode descrever o fenômeno tribológicos da nano- (interações na interface) à macroescala (lagartixa escalando uma parede).

Um modelo físico pioneiro foi introduzido por Persson e Volokitin para incorporar o efeito eletrônico do atrito em nanoescala para materiais condutores [86]. O modelo trata, estritamente, de adsorbatos em superfícies metálicas, onde os elétrons desempenham um papel no comportamento do atrito por um termo de polarizabilidade ao quadrado. Deve-se enfatizar que a energia de interação para as forças de dispersão de London [78] também segue uma lei física com uma expressão proporcional à polarizabilidade ao quadrado quando, particularmente, dois átomos ou espécies iguais estão se aproximando. Quando são diferentes, no entanto, deve-se considerar o produto das respectivas polarizabilidades. Essa relação torna-se fundamental para a compreensão dos fenômenos nanotribológicos, uma vez que as propriedades do contra-corpo (por exemplo, a ponta utilizada nos ensaios) também são responsáveis pela interpretação e quantificação dos resultados obtidos, conforme já relatado em trabalhos anteriores [87–90] confirmando o atrito como dependente das propriedades físicas e químicas de ambas as superfícies.

Um artigo recente mostrou que a composição química e o número de elétrons na interface relativo aos dos átomos de hidrogênio e carbono na camada mais externa de filmes finos de a-C:H (de maneira mais específica, a razão de concentração H/C na superfície) pode controlar o atrito em nanoescala e até mesmo atingir regime próximo à superlubricidade [14]. De acordo com este estudo, quanto menor o número de elétrons disponíveis na interface, menor a polarizabilidade da superfície e, conseqüentemente, menor a força de atrito. Como uma abordagem preliminar, é proposta uma dependência com um termo de polarizabilidade ao quadrado e o número de elétrons normalizado dos átomos da superfície, como apresentado na Figura 9.

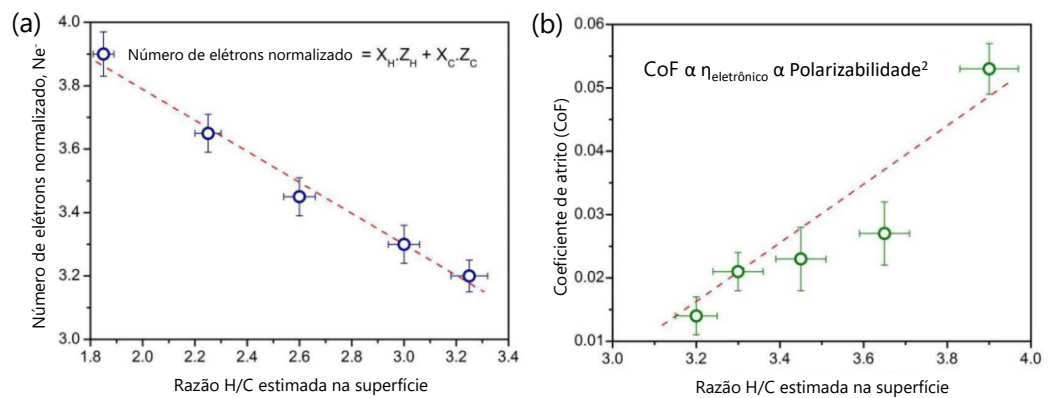


Figura 9. Comparação de propriedades e filmes de carbono amorfo hidrogenado. Sendo, em (a), a comparação do número de elétrons normalizado na superfície com a razão de concentração H/C na superfície dos filmes e (b) a comparação entre o coeficiente de atrito medido e a mesma razão H/C. É sugerida uma relação inversamente proporcional entre o número de elétrons na interface e o atrito medido, além de uma variação com o inverso da polarizabilidade da superfície ao quadrado. Adaptado de [14].

Em essência, a polarizabilidade expressa a capacidade de polarização instantânea das nuvens de elétrons em relação a um agente externo [91]. Por outro lado, o conceito de eletronegatividade, introduzido por Pauling em 1932 [92], é definido como a capacidade de um átomo de atrair elétrons de sua própria estrutura eletrônica e de outros átomos diretamente ligados, refletindo a ação da carga nuclear efetiva nos elétrons. Em primeira análise, as propriedades parecem correlatas: um átomo com maior eletronegatividade pode reduzir a disponibilidade de elétrons (mesmo que em maior número), o que impactaria fisicamente em sua polarizabilidade. A interpretação atômica da eletronegatividade e polarizabilidade sugere uma relação inversa de tais propriedades. Apesar de ser mais comumente utilizada na interpretação de diferentes fenômenos químicos, a eletronegatividade não é totalmente discutida nas interações nanotribológicas, mas pode complementar a compreensão do mecanismo físico-químico no atrito quando considerada em conjunto com o efeito da polarizabilidade.

No entanto, apesar de descreverem satisfatoriamente muitos sistemas nanotribológicos, as interações intermoleculares, por si só, não são suficientes para a elucidação completa de uma série de mecanismos de atrito. Em situação que as propriedades físico-químicas permanecem inalteradas, mas há a variação da

propriedades medida, como no conhecido estudo da influência isotópica no atrito [16,17], torna-se necessário ampliar os efeitos abordados.

2.3 DO ENTENDIMENTO AO CONTROLE DE FENÔMENOS NANOTRIBOLÓGICOS

O avanço tecnológico e científico permitiu a transição do entendimento ao controle de fenômenos tribológicos, sendo o limite o controle ativo (ainda não completamente atingido). Por ser um fenômeno formado por muitas contribuições, diversas foram as propostas que passaram a ser exploradas para o avanço do controle do atrito. Esse controle é importante pois, com ele, pode-se determinar a aplicação final de um determinado material (com o desenvolvimento de revestimentos ou lubrificantes que atendam especificamente a um fim) ou mesmo permitir funções híbridas, dependendo da finalidade instantânea do componente, com o controle ativo por um agente externo [93]. Por isso, diversas soluções são abordadas a nível científico e tecnológico com características controladas a nível nanométrico, principalmente envolvendo lubrificantes sólidos ou líquidos avançados.

2.3.1 Lubrificantes sólidos

Os lubrificantes sólidos formam uma classe de materiais que possui a função de reduzir o atrito e o desgaste de componentes, aumentando a eficiência e vida útil [50]. Diferentemente dos lubrificantes líquidos tradicionais, eles são utilizados, geralmente, na forma de filmes finos e, dependendo do material, podem operar em aplicações extremas, como de alta pressão e temperatura, onde lubrificantes fluidos seriam inviabilizados [94]. Entre os materiais mais utilizados para esse fim estão os filmes de carbono amorfo hidrogenado [11] e/ou fluorado [12] e de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [95]. Mais recentemente, materiais 2D [96,97], como grafeno e MXenos [98,99] e seus derivados, também estão sendo estudados para uso em lubrificação avançada.

Uma das maneiras mais utilizadas para controle ou estudo aprofundado do atrito é a que envolve a química da interface [100]. Essa linha se aplica diretamente aos lubrificantes sólidos, sejam filmes com base em carbono ou mesmo óxidos protetores que atuam como facilitadores de deslizamento [101]. Quanto aos filmes finos, há elementos que, quando presentes na estrutura, notadamente permitem a redução do atrito e do desgaste, como hidrogênio e flúor [11]. Dessa forma, a dopagem ou adição desses elementos no revestimento permite o aumento da eficiência energética de componentes que os utilizam. A principal influência para esse efeito tem como base a físico-química, discutida na seção anterior. Elementos como o hidrogênio permitem uma superfície mais inerte já que estão em ligações químicas extremamente estáveis e possuem polarizabilidade menor [14]. Dessa forma, interagem menos com o contracorpo (outra superfície em contato durante o deslizamento), há uma menor perturbação do sistema e, conseqüentemente, menor dissipação de energia para voltar ao estado original. Trabalhos tradicionais também sugerem o controle do atrito na lubrificação sólida por um agente externo, como o campo elétrico. Silício, com regiões n e p em diferentes níveis de dopagem, quando submetido a tensão elétrica são verificadas modificações no atrito dependente da região avaliada [102], conceito que será abordado na sequência.

2.3.2 Lubrificantes fluidos avançados

Apesar de serem cada vez mais utilizados, os lubrificantes sólidos são menos comuns que os lubrificantes líquidos, principalmente os que possuem base em óleos. Isso ocorre devido à maior facilidade de aplicação desse tipo de lubrificação em condições comuns e tradicionais, além de permitir o uso facilitados em sistemas já existentes (e em operação) sem modificação de componentes [6], isto é, o lubrificante é adaptado dependendo do processo que já existe. Dessa forma, a pesquisa para lubrificação líquida avançada possui, igualmente, grande interesse científico e tecnológico [103,104]. Além da preocupação com o controle do atrito, espera-se produzir lubrificantes que substituam o óleo, geralmente derivado de petróleo, por outros advindos de fontes alternativas, principalmente de matriz renovável ou, mesmo,

água. Além disso, a melhoria dos aditivos presentes neste meio fluido permite o avanço ainda mais substancial, permitindo novas propriedades ou suprir as necessidades de sistemas novos e avançados tecnologicamente. Uma das possibilidades em potencial é o uso de nanopartículas (NPs) [28]. De fato, o estudo de suspensões aquosas de nanopartículas cresce e, mais recentemente, passou-se a integrar a ideia de controle de atrito eficiente nesse tipo de sistema. Estudando suspensões de NPs de dióxido de titânio (TiO_2) e alumina (Al_2O_3) e campos elétricos variáveis [29], percebeu-se que o comportamento nanotribológico da suspensão poderia ser controlado baseado na carga superficial da nanopartícula em solução, exemplo que também será abordado na sequência.

2.3.3 Controle ativo do atrito: uso de agentes externos

Como previamente citado, busca-se controlar ativamente o atrito em determinadas situações. Esse controle permitiria a transição de um contato passivo para um contato ativo ou inteligente, dependente da necessidade instantânea do sistema. Uma das possibilidades é com o uso de superfícies (ou lubrificantes fluidos) que respondam a um estímulo instantâneo de um agente externo. Apesar de uma subárea relativamente nova, o uso de campos se mostra uma forma em potencial de gerar esse controle, com exemplo em diferentes configurações já publicados [105].

2.3.3.1 Campos elétricos como agentes de controle tribológico

Um dos exemplos mais tradicionais no uso de um potencial elétrico para a modificação do atrito consistiu no trabalho [102,106] que, utilizando um AFM e uma amostra de silício com regiões com diferentes dopagens (gerando uma junção np), mostrou a diferença de atrito nas regiões com a aplicação de potenciais negativos e positivos durante as medições. A Figura 10 (a) apresenta uma representação

esquemática do aparato utilizado. Já em (b) e (c), resultados topográficos, de corrente e atrito são apresentados para a amostra com a aplicação de um potencial de + 4 e - 4 V, respectivamente.

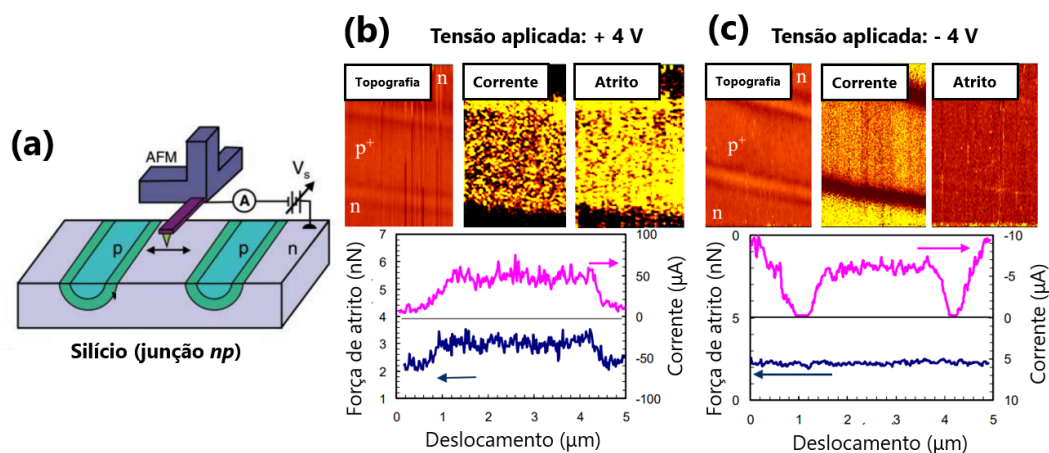


Figura 10. Representação do aparato e apresentação dos ensaios relativos à aplicação de potenciais elétricos em silício com diferentes dopagens. Em (a) é apresentada uma representação esquemática do aparato utilizado para medições. Já em (b) e (c), respectivamente, são exibidos os resultados de topografia, corrente e atrito para a aplicação de um potencial de + 4 V e - 4 V. Adaptado de [102] e [106].

Nos resultados é possível observar uma diferença na distribuição de corrente e, conseqüentemente, do atrito medido, sem mudanças marcantes de topografia. Os autores indicam que a variação de portadores de carga durante a aplicação do potencial pode ser a responsável pelo mecanismo observado.

Mais recentemente, a uso de líquidos iônicos para o controle ativo de atrito foi sugerido [107]. Neste trabalho, utilizando um AFM, substrato de ouro e contra-corpo de sílica, foi possível controlar a composição da camada de íons que se forma na superfície pela ação de um campo elétrico. A Figura 11 apresenta os resultados obtidos e representação esquemática de cada estágio. Com a aplicação de um campo positivo, há a criação de uma camada rica em íons negativos (ânions) do líquido iônico na interface, dificultando o deslizamento. No caso antagônico, com a aplicação de um potencial negativo, ocorre a formação de uma camada rica em cátions. Estes cátions possuem longas cadeias que facilitam o deslizamento e, assim, resultam na diminuição

do atrito medido. Como pode ser acompanhado pelo gráfico, é possível transitar gradativamente entre os dois extremos, controlando de maneira eficiente o mecanismo tribológico com base na organização de espécies carregadas e sua polaridade.

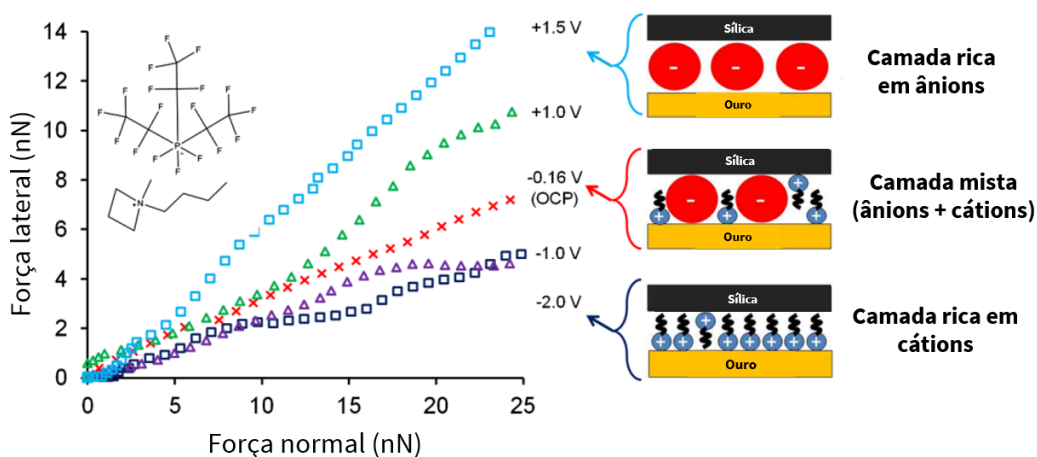


Figura 11. Controle ativo do atrito com o uso de potenciais elétricos e líquido iônico. O resultado de atrito, em diferentes forças normais, para potenciais elétricos de distintas magnitudes e polaridades promove o ajuste tribológico de acordo com a necessidade. Adaptado de [107].

Um efeito semelhante foi explorado em estudo nanotribológico por QCM utilizando suspensões aquosas de nanopartículas de óxidos metálicos [29]. As nanopartículas de alumina e titânia, nas condições de suspensão escolhidas para o trabalho, possuem carga superficial positiva e negativa, respectivamente. A Figura 12 (a) representa, esquematicamente, o sistema de QCM imerso e uma visão lateral da superfície e das nanopartículas.

Com a aplicação de um potencial variável como apresentado nos quadros da última linha da Figura 12 (b) (nesse caso, um potencial senoidal) é possível perceber que a frequência e a resistência ao movimento medidas na QCM variam de maneira antagônica para as partículas positivas e negativas. Essa diferença é diretamente ligada à carga: um potencial positivo aplicado na região de deslizamento gera a atração das NPs negativas. Essa ação se reflete, ao mesmo tempo, em uma queda de frequência e aumento na resistência ao movimento medidas durante o ensaio. Com o mesmo potencial positivo, ocorre a repulsão de nanopartículas positivas e o consequente efeito inverso nas propriedades do cristal, com aumento de frequência e queda de resistência.

A diminuição do atrito, de fato, está ligada ao aumento da frequência e queda na resistência ao movimento, indicado maior facilidade da oscilação do cristal, que vibra mais próximo às condições de ressonância quando livre de amortecimento, e vice-versa.

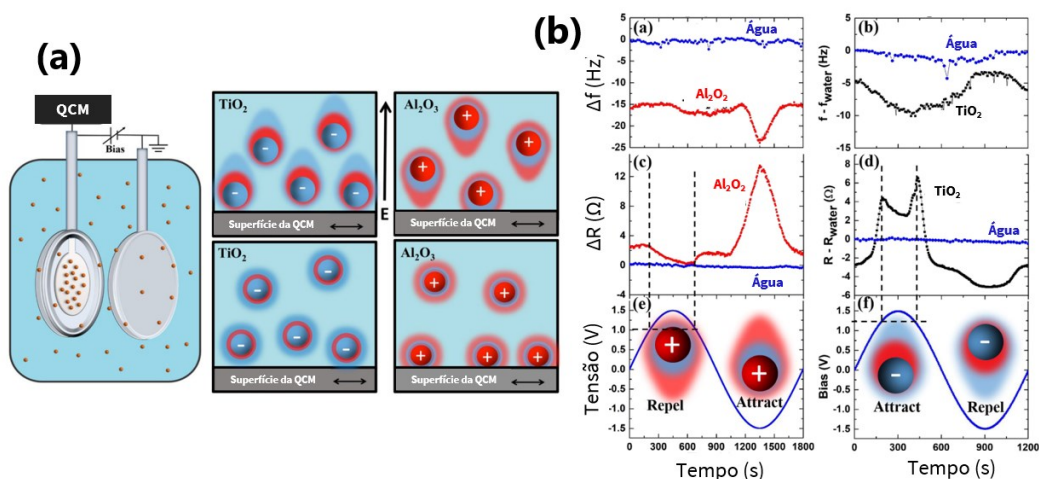


Figura 12. Estudos de QCM utilizando nanopartículas de alumina e titânia sob ação de diferentes potenciais elétricos. Em (a) o aparato utilizado nos ensaios é apresentado, além da representação esquemática lateral da superfície em contato com as diferentes nanopartículas. O resultado de frequência e resistência sob influência de um potencial elétrico variável para ambas as condições é apresentado em (b). Adaptado de [29].

2.3.3.2 Fotoatividade e potencial efeito da luz na nanotribologia

Materiais com fotoatividade são assim denominados pois interagem com a luz, gerando efeitos fotoquímicos (reações químicas mediadas por luz) ou fotofísicos (processos de excitação e desativação, com ou sem emissão de luz) [108]. Isso quer dizer que a irradiação incidente é a responsável por um mecanismo específico observado. Um exemplo clássico, natural e de extrema importância ao ser humano é o da fotossíntese, que, em suma, trata-se de um fenômeno fotoquímico: a folha verde absorve, do espectro solar, as componentes correspondentes à cor azul e vermelha e produz, fotoquimicamente, carboidratos e oxigênio, necessitando apenas de água,

dióxido de carbono e da própria irradiação para este ciclo [109]. Além dos efeitos naturais, diversos outros exemplos científicos e tecnológicos que já utilizam esses conceitos podem ser citados [108]: limpeza de águas residuais, design de compostos fluorescentes para uma variedade de aplicações de detecção (segurança, detectores de poluentes, interruptores moleculares e portas lógicas, marcadores biológicos), criação de materiais fotocromáticos usados em óculos de sol, memórias ópticas, desenvolvimento de dispositivos a laser e de máquinas moleculares movidas a luz, terapias fotodinâmicas na medicina e conversão fotovoltaica.

O TiO_2 é um semicondutor e um dos materiais mais utilizados para mecanismos intermediados por luz. É utilizado para aplicações controladas pela iluminação pela conhecida e amplamente estudada criação de pares elétron-buraco na superfície de semicondutores quando irradiados, já sendo aplicado nas áreas de [110] revestimentos avançados (onde atua como aditivo fotoativo para limpeza do ar), desinfecção de águas (gerando agentes altamente oxidativos que destroem moléculas orgânicas), e filtros solares (absorvem e/ou espalham a radiação UV, minimizando danos).

Além dos semicondutores, materiais metálicos (principalmente Au, Ag e Cu) em condições específicas (como filmes finos ou NPs) também interagem com a luz quando em comprimento de onda pré-determinado, dependente do material. Essas interações dão origem a oscilações eletrônicas na superfície que compõem o efeito denominado ressonância de plásmons de superfície (SPR), quando na forma de filmes finos, ou ressonância localizada de plásmons de superfície (LSPR), em suspensões de nanopartículas dos mesmos materiais. A plasmônica, área que estuda esses fenômenos, é responsável por desenvolvimento de materiais para aplicações em sensores [111] (para diversos fins, como para detecção de vírus [112]) e células solares (aumentando a absorção e eficiência) [113].

Dessa forma, se as propriedades e características de superfície mudam em determinados materiais sob iluminação, essas modificações poderiam, potencialmente, gerar diferenças no comportamento tribológico de componentes, principalmente considerando os materiais citados acima. Além disso, a luz, em essência, se trata de um campo eletromagnético, união de dois agentes externos já utilizados no controle nanotribológico. Apesar de ser um tema tradicional e com muitas possibilidades, como já citado anteriormente, o estudo da contribuição da luz (controlada ou não) em

sistemas tribológicos ainda é incipiente. No momento, alguns trabalhos preliminares mostram que o caminho pode gerar avanços importantes se mais bem desenvolvido. Goto e colaboradores [114] publicaram um trabalho, com resultados preliminares, indicando a redução da força de atrito com a incidência de luz sobre uma amostra. Microscopia de Força Lateral (LFM) com ponta de nitreto de silício revestida com moléculas de pireno foi utilizada sobre substrato de safira submerso em água. Com a fotoexcitação dos elétrons da molécula de pireno, a força de atrito varia. Mais recentemente, parte deste mesmo grupo desenvolveu um trabalho [115] em que exploram a deposição de moléculas de cumarina 6 (C6) sobre uma ponteira de silício. Os testes foram novamente sobre amostras de safira, mas, desta vez, em vácuo. Novamente, a mudança da distribuição dos elétrons das moléculas de C6, segundo os autores, causou alterações na força de atrito, mas, neste caso, a diferença é ainda menor e praticamente está dentro da incerteza da medição. Outro estudo [116] abordou de maneira preliminar e não conclusiva o efeito da luz no atrito de TiO_2 , material já citado anteriormente. Apesar de demonstrar dependência do comportamento tribológico em função da luz, os experimentos não são suficientemente controlados e as tendências não são claras, abrindo a possibilidade de efeito (e comprovando a necessidade de mais estudos na área), mas sem permitir conclusões. Esta lacuna foi preenchida recentemente com estudos mais completos e controlados para o mesmo material [25]. Os principais resultados deste trabalho são apresentados na Figura 13.

Primeiramente, na Figura 13 (a) apresenta a evidente redução do atrito de um sistema constituído por um filme fino de TiO_2 medido por uma ponta de Si em um LFM. A queda é gradativa, até atingir um novo estado estacionário. O efeito observado é reversível, como demonstrado na Figura 13 (b), na qual diversos ciclos de ausência e presença de luz (de comprimento de onda de 365 nm) são intercalados. Uma vez iluminada, o estado inicial da amostra pode ser novamente atingido em um tempo de aproximadamente duas horas (indicando a desativação da superfície ou, mais precisamente, do efeito que gera a redução de atrito). Com base na análise dos resultados e sustentados por simulações computacionais, os autores sugerem que uma mudança da distribuição de cargas durante a iluminação, característica marcante em materiais semicondutores, é responsável por aumentar a repulsão do par tribológico

nas condições estudadas, reduzindo, conseqüentemente, a força de atrito. Como se trata de uma ativação física, é possível retornar ao estado original, no efeito inverso.

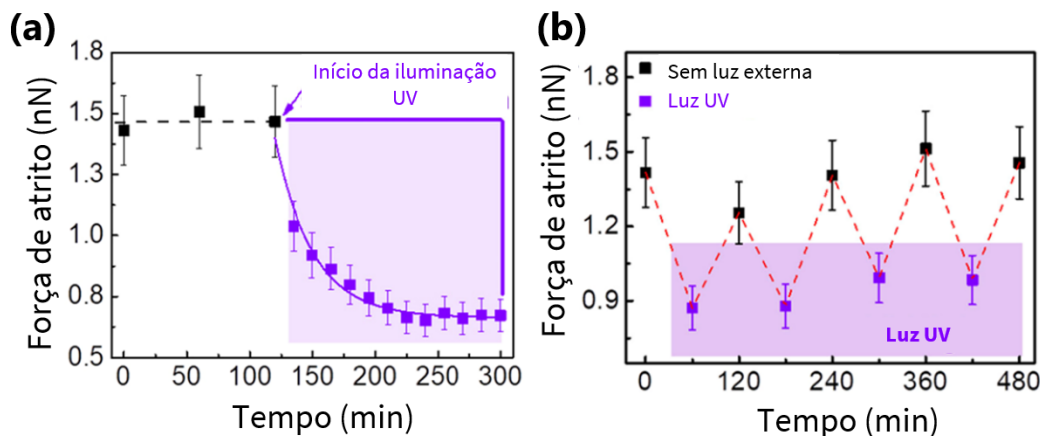


Figura 13. Resultados de atrito em nanoescala para superfícies de titânia com e sem iluminação externa na faixa do UV. Em (a), uma série de medições de atrito por LFM é apresentada, sendo que inicialmente a amostra está em condição sem iluminação externa até que, após tempo determinado, é iluminada com comprimento de onda na faixa do band gap do material constituinte. Diversos ciclos que mimetizam a ensaio anteriormente apresentado são apresentados em (b), demonstrando a reversibilidade e reprodutibilidade do efeito reportado. Adaptado de [25].

Quanto a outras propriedades de superfície possivelmente alteradas com o uso de iluminação, é possível citar um estudo [117] que relaciona a incidência de um laser vermelho com a diminuição da força necessária para penetrar um material (indentação que, quando em escala nanométrica, é denominada nanoindentação). Basicamente, materiais hidrofóbicos e hidrofílicos foram testados no escuro e com a iluminação de um laser com comprimento de onda de 670 nm. Para as amostras hidrofílicas, a força necessária para penetrar os primeiros 100 nanômetros do ensaio foi consideravelmente menor do que quando o ensaio ocorre no escuro. Como a simples adição da irradiação de um laser de baixa potência não altera propriedades do material, em si, sugere-se que a diminuição da viscosidade das camadas de água aprisionadas entre a ponta e amostra tenha sido a ação responsável pelo efeito observado, mas sem maior exploração do mecanismo.

Adicionalmente, fenômenos foto-reológicos são abordados na bibliografia, isto é, estudo de fluidos que possuem suas propriedades alteradas pela interação do material constituinte com a luz, geralmente com base em azobenzenos [118]. A principal propriedade variada (e até controlada) é a viscosidade. Um exemplo de estudo é apresentado na Figura 14 onde, como apresentado em (a) uma transição (reversível) trans-cis de um polímero é responsável pela modificação expressiva da viscosidade do fluido. Em (b) é possível perceber que, quantitativamente, a variação da viscosidade após a iluminação ser ativada é na escala de ordens de grandeza. De maneira interessante, é possível voltar a um estado estacionário próximo ao original quando a luz UV é cessada e o material, novamente, é iluminado por um comprimento de onda na faixa do visível. Essa recuperação, ou reversibilidade, indica que o efeito de queda na viscosidade não é gerado por uma degradação ou modificação indesejada do material e sim uma transição que pode ser revertida de acordo com a necessidade de operação. Além de fluidos foto-reológicos, é possível encontrar estudos relativos a fluidos foto-eleto-reológicos, que respondem de maneira sinérgica à ação conjunta da luz e de um campo elétrico externo [119,120].

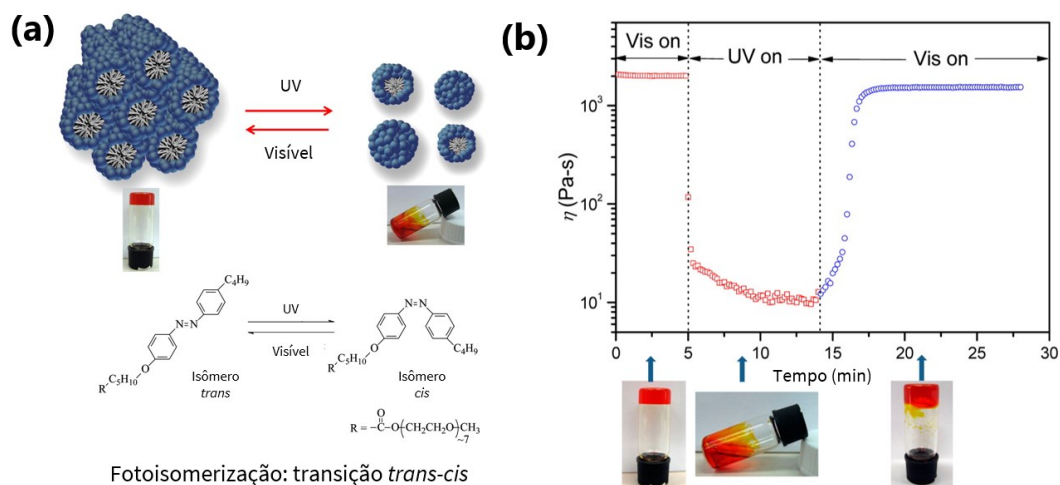


Figura 14. Representação esquemática do efeito foto-reológico e dados de viscosidade referentes a ensaios com diferentes iluminações adicionadas ao sistema. Em (a) a representação da molécula em suas duas formas isoméricas é apresentada, além da representação esquemática das duas condições (relativa às duas possibilidades de iluminação) e da macrografia do material após ambas as condições de iluminação. Em (b) é apresentado o resultado quantitativo de viscosidade para os testes realizados, além de macrografias para cada estágio do processo. Adaptado de [118].

Utilizando um sistema material mais simples, a viscosidade de suspensões de TiO_2 quando iluminadas por uma lâmpada de espectro UV-visível também foi avaliada. Um estudo [121] investigou suspensões deste material em meios condutor e isolante (base da suspensão) para avaliar a interferência na viscosidade. Os resultados demonstram que para um meio de suspensão isolante a iluminação aumenta a viscosidade devido à formação de dipolos fotoinduzidos e consequente aglomeração das partículas. O fenômeno oposto é observado com o uso de uma solução aquosa condutora como meio para dispersão. Assim, a variação da irradiação pode ser uma ferramenta para o controle ou alteração da viscosidade de soluções dependendo da necessidade de aplicação. Outro trabalho [122] explora o mesmo fenômeno, com uma queda da viscosidade para a condição iluminada, possuindo um tempo crítico para mínima viscosidade, sendo um ponto de inflexão. No entanto, reitera-se que a diferença observada é muito pequena, sendo de aproximadamente - 1,5%.

Baseado nesses pontos, o controle de lubrificação e, conseqüentemente, do atrito de componentes apresenta potencial para ser mediado por luz em interações semelhantes aos efeitos do campo elétrico. De fato, como o efeito de campo foi baseado em propriedades superficiais, pode-se abrir caminho para a ação conjunta de mais agentes externos para otimizar o comportamento nanotribológico, visando materiais avançados para aplicação direta.

3 MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a base teórica das duas técnicas principalmente empregadas nos estudos nanotribológicos desenvolvidos nesta tese: microscopia de força lateral (LFM) e microbalança de cristal de quartzo (QCM).

3.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O microscópio de corrente de tunelamento (STM), desenvolvido em 1981, foi o primeiro instrumento capaz de obter diretamente imagens tridimensionais de superfícies sólidas com resolução atômica [123], resultando no Prêmio Nobel de Física em 1986 para G. Binnig e H. Rohrer. No entanto, esse aparato só poderia ser utilizado para estudar superfícies que são eletricamente condutoras e, além disso, possui operação complexa. Com base em seu projeto de STM, em 1985, Binnig e colaboradores desenvolveram um microscópio de força atômica (AFM) para medir forças na ordem micrométrica presentes entre a superfície da ponta nanométrica do AFM presa a um *cantilever* e a superfície de uma amostra [124,125], com o ganho de aferir propriedades de superfícies condutoras e isolantes. Esse avanço aumentou drasticamente a gama de operações do equipamento e transformou o AFM em uma ferramenta fundamental para estudos em escala micro- e nanométrica. A Figura 15 mostra a representação esquemática do sistema, como proposta no artigo original de Binnig e colaboradores em 1986 [124].

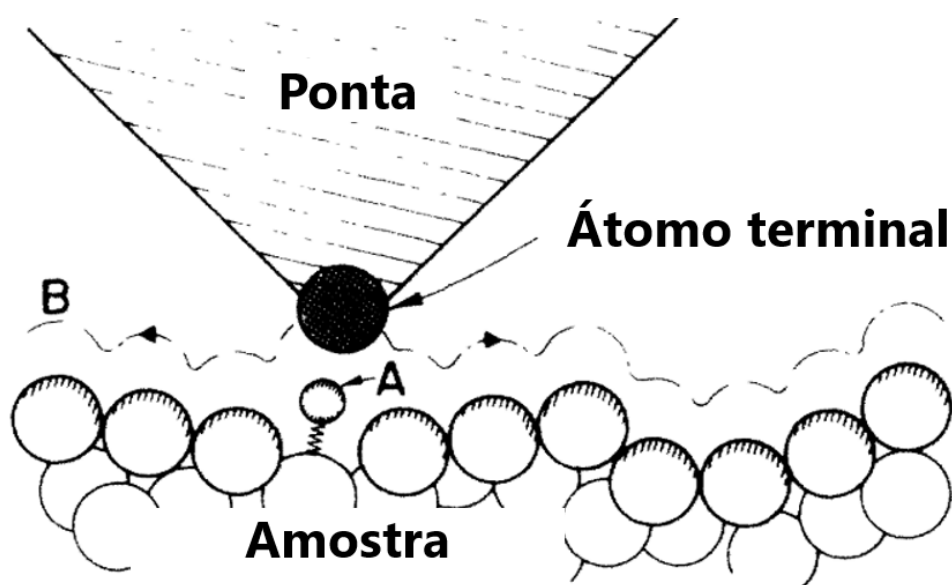


Figura 15. Princípio de operação de um microscópio de força atômica, como proposto por Binnig e colaboradores no trabalho apresentando o desenvolvimento do sistema. Basicamente, a ponta varre a superfície indicada pela letra B, mantendo constante a força entre o sistema ponteira-amostra. O princípio é semelhante para análises de STM, com uma principal diferença: a corrente de tunelamento de uma amostra condutora é mantida constante durante o trajeto para mapeamento da superfície. Adaptado de [124].

De maneira simplificada, uma ponteira terminada em uma calota de raio na ordem de poucos nanômetros é fixada a um *cantilever* que fica suspenso sobre a amostra a ser analisada. Um *scanner* piezoelétrico é responsável por aproximar a amostra da ponta e movê-la de acordo com a condição pré-determinada para o ensaio. Dois modos fundamentais podem ser utilizados: (i) *modo contato*, onde a amostra é realmente colocada em contato com a ponta durante a varredura e (ii) o *modo não-contato*, onde a ponta oscila em sua frequência de ressonância com amplitude ou distância constante, sem contato direto com o material estudado. Um laser incide sobre o *cantilever* e sua deflexão durante a interação com a amostra é registrada em um fotodiodo com quatro quadrantes, sendo essa deflexão correlacionada com a topografia e outras propriedades do material (se convertida em outras grandezas físicas após calibração) [7]. Apesar de possuir sua origem em medições topográficas, o AFM foi modificado para a medição complementar de diferentes propriedades dos materiais, desde características magnéticas e elétricas até as propriedades mecânicas e tribológicas (ou nanomecânicas

e nanotribológicas), como o atrito. Uma representação esquemática do instrumento é apresentada na Figura 16.

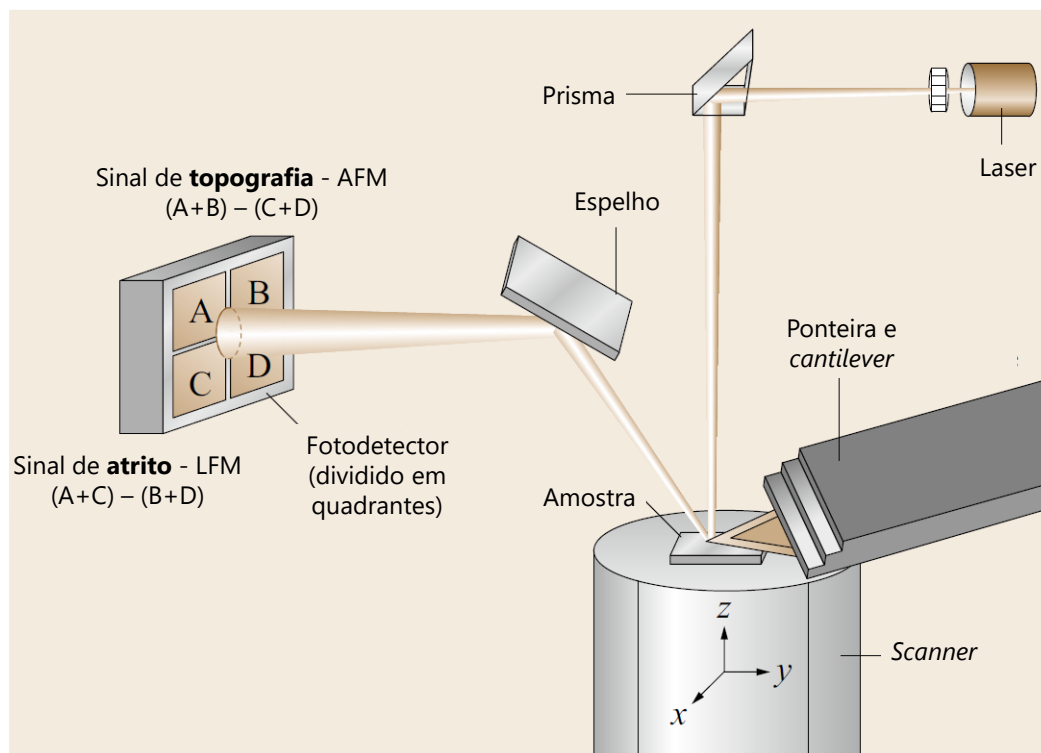


Figura 16. Representação esquemática de um microscópio de força atômica (AFM). A ilustração apresenta o mecanismo para ambas as medições de topografia e atrito (LFM). Adaptado de [126].

3.1.1 Microscopia de Força Lateral (LFM)

O atrito, especialmente, é avaliado pelo modo denominado microscopia de força lateral (LFM, do inglês *Lateral Force Microscopy*) ou microscopia de força de atrito (FFM, do inglês *Friction Force Microscopy*), tendo sido usado pela primeira vez em 1987 [74] para estudar o atrito associado às características atômicas de um material. A configuração é semelhante à necessária para medidas topográficas em modo contato. No entanto, possui duas características próprias: (i) pode-se variar a força normal aplicada durante o deslizamento da ponta e (ii) o sentido da varredura deve ser perpendicular ao eixo do *cantilever*. Essa configuração é necessária pois a força de atrito será medida pela deflexão lateral do *cantilever* durante o movimento, já que a força de atrito se apresenta

na direção contrária ao deslizamento. Essa força que age contra o deslocamento irá gerar uma deflexão horizontal da ponteira, sendo medida pelo aparato óptico do equipamento. Esse sinal de deflexão, posteriormente, será convertido para análise quantitativa [127,128] se o sistema for propriamente calibrado para tal. Uma representação de um ciclo de medições é apresentada na Figura 17 (a).

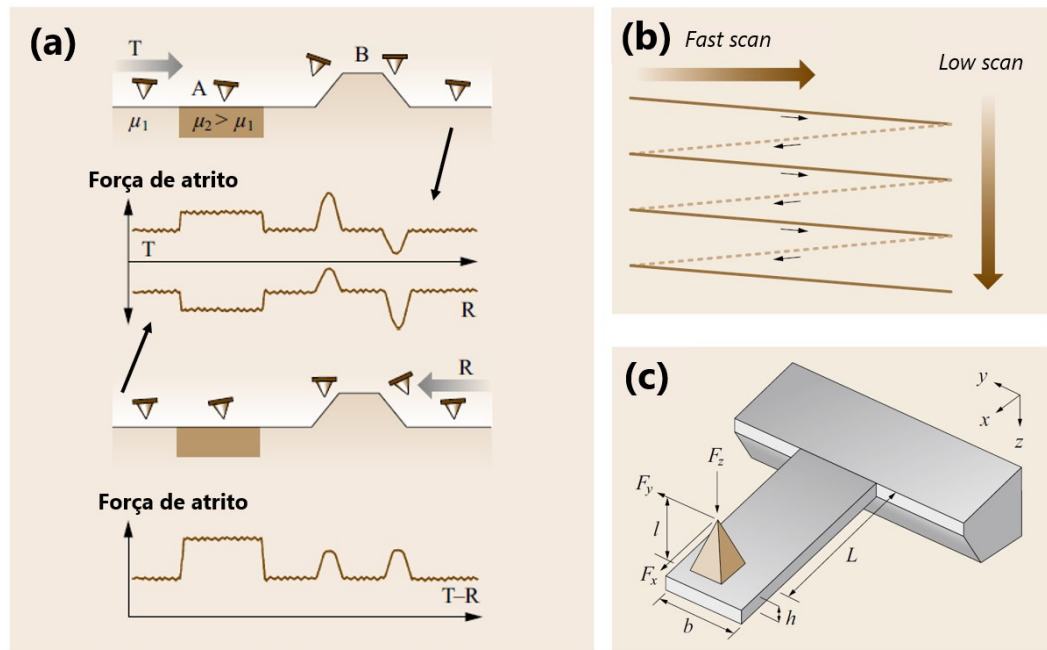


Figura 17. Representação esquemática de uma medição de LFM e de uma ponteira específica para este tipo de ensaio. A representação esquemática de um ciclo completo de atrito é apresentada em (a). Em (b) e (c), respectivamente demonstra-se o movimento da ponteira durante uma medição e a representação de uma ponteira específica para medições de atrito, com *cantilever* retangular. Adaptado de [126].

Um ciclo de medição, geralmente chamado de *loop*, é formado por uma medida de traço (T, como representado na figura) e uma de retraço (R, como representado na figura). Ao percorrer uma linha, o cantilever sofre inclinações tanto pela diferença do coeficiente de atrito do material (indicado por μ_1 e μ_2 na Figura 17 (a)), quanto por conta de inclinações da amostra. Com o artifício do sistema de traço e retraço é possível calcular a modificação efetiva de atrito pela diferença entre ambos (geralmente a média de T-R). Devido à facilidade de operação, versatilidade e sensibilidade, o LFM

se tornou uma das técnicas mais utilizadas para ensaios nanomecânicos e fundamental para entendimento de fenômenos nanotribológicos, além de permitir a aquisição concomitante de dados de topografia, permitindo avaliação de quaisquer modificações de superfície durante os ensaios, além da obtenção de parâmetros como rugosidade [7,128]. A imagem em duas dimensões é gerada pela varredura como representado na Figura 17 (b).

Os dados de LFM são obtidos em função de uma tensão, resultado da deflexão do laser no fotodetector. Para análise quantitativa da força de atrito do sistema, é necessário calibrar a ponteira utilizada no ensaio, como citado. A calibração do sistema pode envolver diversas técnicas, desde o uso de amostras padrão e um conjunto de equações para determinação da constante de proporcionalidade [129,130], até uma calibração geométrica envolvendo informações do *cantilever* [7].

A Figura 17 (c) apresenta a representação esquemática de uma ponteira chamada de “retangular” por possuir o *cantilever* desta forma geométrica. Este tipo de sonda é considerada ideal para medições de atrito pois permite a calibração da força normal e lateral baseada na sensibilidade do fotodetector e dimensões da própria ponteira. Com isso, a calibração se torna muito mais simples, passível de repetição a qualquer momento e não promove danos à ponta (já que métodos tradicionais requerem diversas varreduras com forças normais variáveis a fim de obter os parâmetros necessários). Um trabalho recente [131] compara diversos métodos de calibração e, apesar da aparente simplicidade, os parâmetros de conversão obtidos pelo método geométrico se adequam aos obtidos por outros métodos mais complexos, sendo utilizada em diversos trabalhos [132,133].

3.2 MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO (QCM)

A microbalança de cristal de quartzo (QCM) é uma técnica que utiliza o fenômeno da piezoelectricidade reversa para seu funcionamento [134]. A piezoelectricidade foi primeiramente reportada pelos irmãos Jacques e Pierre Curie [135] e diz respeito à

propriedade de alguns materiais cristalinos produzirem cargas de sinais opostos e, conseqüentemente, um campo elétrico, quando submetidas a esforço mecânico. Posteriormente, o comportamento inverso foi também reportado [136], no qual a aplicação de uma tensão elétrica gerava uma deformação em sua rede cristalina do material, com direção dependente do sentido do campo elétrico induzido. A origem do efeito é baseada na distribuição de cargas iônicas do cristal que, geralmente, é simétrica e apresenta um campo elétrico nulo [137]. Resumidamente, quando o cristal sofre uma deformação, sem possuir na sua célula unitária um centro de inversão, há uma distorção na distribuição de cargas, gerando uma polarização do material. O quartzo é um dos materiais que apresenta esta propriedade, sendo chamado piezoelétrico. Outros cristais, no entanto, quando na ação de tensão ou compressão, mantém sua simetria, sendo chamado de não-piezoelétricos. A Figura 18 representa, esquematicamente, os dois efeitos reportados [138].

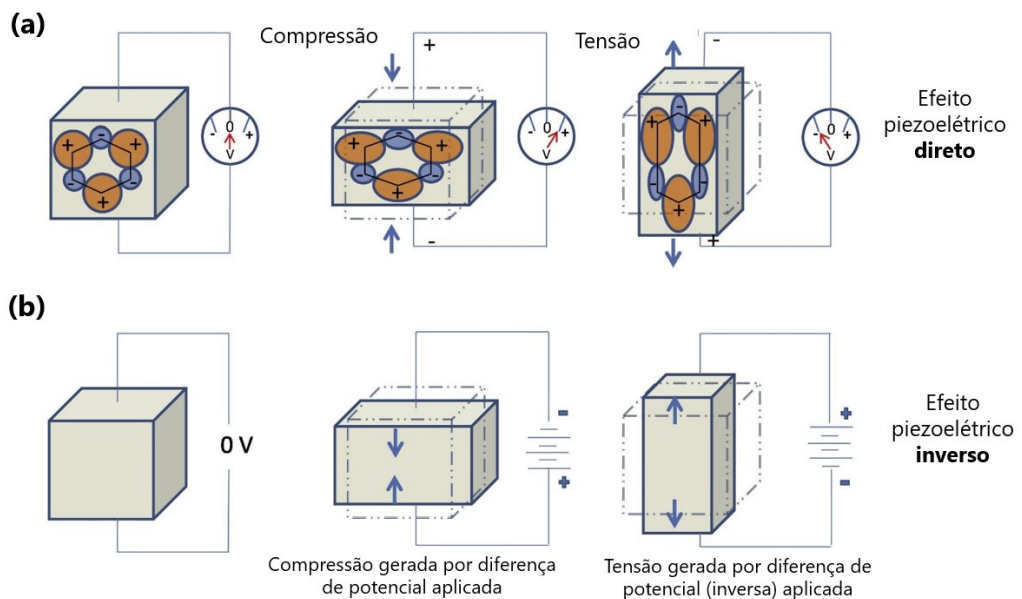


Figura 18. Esquema dos efeitos piezoelétrico direto e indireto. O efeito piezoelétrico direto é apresentado em (a), onde uma deformação induz a formação de um campo elétrico e, conseqüentemente uma diferença de potencial. Em (b) o efeito inverso é demonstrado, no qual a aplicação de uma diferença de potencial no cristal é responsável pela geração de uma deformação da estrutura cristalina. Ilustração adaptada de [138]

Primeiramente, em (a), representação a geração de uma diferença de potencial sendo induzida quando o cristal é comprimido ou tensionado, quando comparado com a situação de equilíbrio, com sinais inversos para cada uma das ações. Na Figura 18 (b) demonstra-se o efeito inverso, onde a deformação é gerada pela ação de uma diferença de potencial. Apesar de ter sido descoberto posteriormente, esse comportamento é o mais utilizado em aplicações.

Diversas aplicações são sugeridas [138–140], incluindo muitas já consolidadas, para esse efeito específico de determinados materiais. Uma amplamente difundida é em osciladores aplicados em diferentes tipos relógios [141], avanço responsável por difundir e facilitar o acesso a esse dispositivo em custo muito menor do que sistema originalmente compostos por pêndulos (e para aplicações onde aparatos tradicionais falhavam). O quartzo é um dos materiais suscetíveis a esse fenômeno e, considerando planos de clivagem específicos, é possível promover a oscilação controlada do cristal em frequências de ressonância bem definidas [134], permitindo seu uso em diferentes sistemas com base nas características necessárias para cada um deles.

O sensor da QCM é geralmente composto por uma fina placa de quartzo, cujas faces são revestidas por um condutor elétrico, geralmente ouro ou platina, formando eletrodos. A geometria do eletrodo depositado varia, mas é geralmente composta por dois círculos concêntricos. Uma tensão alternada é aplicada entre os dois eletrodos paralelos e o quartzo vibra de acordo com sua frequência de ressonância [51].

Em 1959, Sauerbrey [142] propôs uma relação entre a frequência e a massa adsorvida sobre o eletrodo quando em contato com diferentes meios. Mais especificamente, a mudança na frequência de ressonância é responsável por fornecer informações sobre interações de superfície acontecendo no momento da medição. A Figura 19 apresenta uma representação esquemática do cristal de quartzo oscilando. Em (a) considera-se o cristal oscilando em sua frequência natural de vibração quando uma diferença de potencial é aplicada entre seus eletrodos. Quando ocorre a deposição ou simples interação da superfície do eletrodo com algum componente do meio, como representado em (b), esse efeito resulta em uma mudança nas propriedades medidas, principalmente a frequência de vibração.

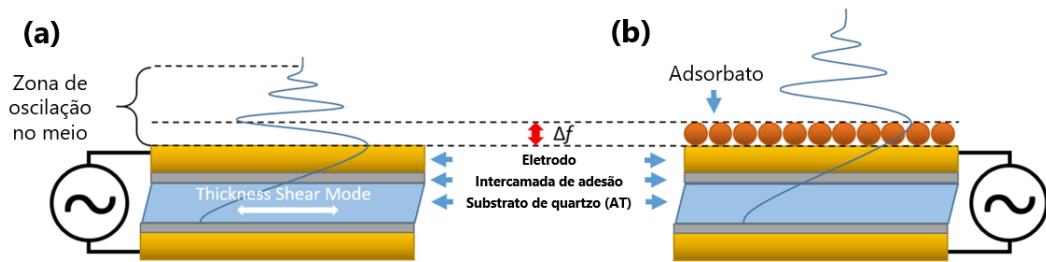


Figura 19. Representação esquemática de um cristal oscilando livremente e com a presença de adsorbatos. O esquema em (a) apresenta um cristal oscilando em seu estado natural, sem quaisquer impedimentos e, portanto, em sua frequência de ressonância. Quando uma massa é adsorvida na superfície, há um amortecimento na oscilação que é captado pela variação na frequência de oscilação (e resistência ao movimento do cristal). Esquema adaptado de [143].

A relação proposta, chamada de Equação de Sauerbrey, é apresentada na Equação (4). Ela relaciona, linearmente, a variação da frequência (δf) com a variação da massa adsorvida na superfície (δm), considerando propriedades do cristal de quartzo. Nominalmente, utiliza-se a frequência de ressonância ($f_0 = 5 \text{ MHz}$), tensão de cisalhamento ($G_q = 2,947 \cdot 10^{11} \text{ g/cm/s}^2$), a densidade ($\rho_q = 2,648 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) e área do eletrodo (A).

$$\delta f_M = - \frac{2f_0^2 \delta m}{(G_q \rho_q)^{\frac{1}{2}} A} \quad (4)$$

Como todas essas propriedades são constantes, é possível, com a medição direta da variação de frequência, aproximar a massa depositada sobre o cristal. Obviamente, essa aproximação possui algumas limitações (tendo validade principalmente para filmes rígidos), sendo que novas - e mais complexas - abordagens são propostas na bibliografia para interações onde diferentes efeitos ocorrem.

Além da medição a frequência, outros parâmetros podem ser concomitantemente medidos nos ensaios, aumentando os ganhos ao entendimento do sistema. Algumas abordagens utilizam o fator Q para determinar o nível de amortecimento e perdas do sistema (quando maior o fator Q, menor a perda). Um fator derivado destas relações

é a ideia de resistência, que pode ser medida eletricamente pelo circuito equivalente ao sistema. Também chamada de resistência ao movimento da QCM, R , indica a resistência elétrica efetiva do circuito equivalente e é derivada da condutância medida por relações específicas. Apesar de uma medida elétrica, essa variação é diretamente ligada ao amortecimento da QCM gerado por interações com o meio, como a imersão do sistema em um líquido. O amortecimento gerado por essa mudança é mecânico, em natureza, levando a um decréscimo do fator Q e aumento na resistência medida. Variações nas propriedades do meio, por sua vez, também surtem efeito nessa propriedade, que se torna um ponto importante para análise completa.

Como já citado, a QCM pode ser operada em diferentes meios físicos, como líquidos. Portanto, equações também foram desenvolvidas para a determinação da variação de frequência teórica quando o sistema passa de uma condição (imersa em ar, por exemplo) para outra (imersa em líquido). A Equação (5), proposta na bibliografia [144] e amplamente utilizada, apresenta essa contribuição. Além das propriedades do cristal em si, considera-se, agora, as propriedades do novo meio em que o material interage, sendo ρ_L a densidade e ν_L a viscosidade dinâmica do meio.

$$\delta f_L = - \frac{f_0^{\frac{3}{2}} (\rho_L \nu_L)^{\frac{1}{2}}}{(\pi G_q \rho_q)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

A mudança nas interações na superfície também gera amortecimento viscoso do cristal que impactam em sua resistência ao movimento, medida a partir da variação causada na resistência do circuito equivalente da QCM. Na bibliografia [145] há uma relação que aproxima essa contribuição, apresentada na Equação (6). As equações, podem ser uma primeira ferramenta para aproximar a variação teórica esperada para o cristal com a variação de propriedades do meio, sendo $K^2 = 7,74 \cdot 10^{-3}$.

$$\delta R = \frac{1}{8K^2 C_0} \sqrt{\frac{\rho \nu f_0}{\pi p_q G_q}} \quad (6)$$

Usada primeiramente para controle de deposição de filmes no vácuo [146], o que viria ser definido, finalmente, como microbalança de cristal de quartzo, passou a se tornar uma ferramenta fundamental em diferentes áreas do conhecimento, visto a versatilidade em correlacionar efeitos de superfície e alto grau de precisão (em se tratando de variações de massa na superfície, é possível notar diferenças na ordem de 10^{-9} g). Além de aplicações em sensores de umidade [147], gás [148] e biossensores [149,150], estudos de adesão celular [151], adsorção [152] e crescimento de filmes *in situ* [153].

Como já citado anteriormente, essa ferramenta passou a ser utilizada para estudos de nanotribologia no final dos anos 80: Krim e Widow [8] adaptaram de maneira pioneira a técnica para estudos preliminares nanotribológicos. Em 91, Krim e colaboradores publicaram outro estudo abordando monocamadas de Kr sobre a microbalança [71], abrindo espaço para avanços sequenciais e toda uma nova área de trabalho, como demonstrar a dissipação fonônica no atrito, a origem do atrito em nanoescala para filmes finos adsorvidos na superfície [9] e mesmo o atrito dependente da supercondutividade em supercondutores [154]. Como relatado, a massa adsorvida na superfície do eletrodo muda a frequência de ressonância da microbalança e pode também ser modificada por dissipação de energia (ou seja, atrito) devido ao movimento relativo entre material adsorvido e a microbalança. O aparato permite medições em vácuo (incluindo ultra-alto vácuo), atmosferas gasosas ou meio líquidos [134]. Além disso, o objeto de estudo pode estar no meio em contato com o eletrodo ou como um revestimento no próprio eletrodo, permitindo grande versatilidade de ensaios. Mais recentemente, propôs-se a integração da QCM com outros equipamentos tribológicos (como tribômetros)[155–157], além da aplicação de modelos de contato antes limitados a outros instrumentos [158], aumentando a significância e as possibilidades de aplicação desse equipamento em estudos complexos e passíveis de aplicação direta, além do interesse de ciência de base.

4 INFLUÊNCIA FÍSICO-QUÍMICA NO ATRITO EM NANOESCALA¹

Neste capítulo a relação entre o atrito e as propriedades físico-químicas fundamentais dos átomos que constituem a interface de um sistema nanotribológico (corpo e contracorpo) será explorada. Dessa forma, propõe-se avaliar a importância dessa contribuição em fenômenos nanotribológicos (que são, em essência, multifatoriais) e, com isso, utilizar essa relação como ferramenta de avaliação prévia de sistemas em desenvolvimento e entendimento amplo de mecanismos já experimentalmente observados.

4.1 INTRODUÇÃO

Os fenômenos de superfície têm sido documentados, pelo menos, desde o século IV a. C., quando Aristóteles relatou a capacidade das lagartixas subirem em árvores em "*Historia Animalium*" [1]. O interesse continuou durante o Renascimento, com os

¹Parte dos resultados apresentados nesse capítulo foi publicada em: “**Leidens, L. M.**; Maia da Costa, M. E. H.; Figueroa, N. S.; Barbieri, R. A.; Alvarez, F.; Michels, A. F.; Figueroa, C. A. *On the Physicochemical Origin of Nanoscale Friction: The Polarizability and Electronegativity Relationship Tailoring Nanotribology*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2021, 23 (4), 2873–2884”.

trabalhos de Leonardo da Vinci sobre o atrito [3] e permaneceu em pauta nos séculos XVII, XVIII e XIX, quando Amontons e, mais tarde, Coulomb descreveram as primeiras leis tribológicas propriamente ditas [4]. O campo das forças dissipativas foi expandido por B. Thompson (Conde Rumford) com a publicação do seu trabalho de base sobre a produção de calor por atrito. Além de avanços no entendimento do atrito, tais experimentos foram fundamentais para um impulso adicional da teoria do calor, que surgia e ganhava notoriedade no século XIX [40]. Entre os anos 1930 e 1960, novas abordagens e diversos elementos foram introduzidos no estudo tribológico. Com o desenvolvimento de técnicas e trabalhos teóricos, passou-se a discutir a origem atômica do atrito [56–58], a dependência não linear da força de atrito sobre a força normal em determinadas condições [51] e o desenvolvimento de modelos de contato para superfícies com características topográficas no atrito [59]. Experimentalmente, como já citado, a microbalança de cristal de quartzo (QCM), como proposto pela primeira vez por Krim e Widow [8,38], e a microscopia de força lateral (LFM) [7] foram as técnicas que permitiram o maior entendimento da superfície em escala nanométrica. Posteriormente, com o aprimoramento das ferramentas de simulação [64], o que vinha sendo tratado como um campo quase puramente mecânico por anos, transformou-se em uma área interdisciplinar com mais *insights* físicos e químicos a fim de elucidar completamente os mecanismos [65]. A combinação de tais avanços tecnológicos e princípios básicos da ciência tornou-se fundamental para entender e controlar essa manifestação onipresente da natureza, à medida que escalas menores unem diferentes efeitos [15,48,63] como fonônicos [16,46,159], eletrostáticos [66] e magnéticos [67], entre outros [68,69,160–166].

Os filmes de carbono amorfo (a-C) são amplamente estudados para diferentes aplicações, incluindo a tribologia, devido à gama de propriedades de interesse [10]. Além disso, em razão da versatilidade da ligação do átomo de carbono (incluindo as possíveis hibridizações [167] e a adição de outros elementos na estrutura [168–172]), esse material é objeto de diferentes estudos para verificar a influência das peculiaridades físico-químicas nas propriedades tribológicas [173]. Como é abundantemente relatado na bibliografia [11], a adição de hidrogênio nos revestimentos de carbono amorfo (seja misturas contendo H₂ [168] e/ou de diferentes hidrocarbonetos como precursores [10,174]) está diretamente ligada à redução das

forças de atrito. Tal estratégia permite atingir, em condições específicas, o limite: a superlubricidade (onde coeficientes de atrito inferiores a 0,01 são obtidos durante a aplicação) [175]. A adição de flúor no material também provoca redução de atrito em nano- e macroescala. Entretanto, até o momento, não há consenso na área sobre a origem experimental e teórica do mecanismo que descreva a redução de atrito de forma unificada [12,87,176–179]. A maior parte dos trabalhos de simulação, onde o sistema é controlado quanto a todas as variáveis e que poderia ajudar a desvendar o mecanismo, envolve a passivação estrita e controlada das superfícies em deslizamento por átomos de H e F [176,178,180], condições que são dificilmente reproduzidas em configurações experimentais. De fato, uma revisão da literatura [13] sobre a tribologia dessa classe de materiais expõe a necessidade de mais estudos experimentais com filmes fluorados para enriquecer a real compreensão do comportamento repetidamente observado. No entanto, a importância deste estudo transcende ao carbono amorfo, uma vez que outros materiais também apresentam a diminuição de forças de atrito quando fluorados [181,182].

No desenvolvimento deste capítulo, sugere-se um mecanismo de interação físico-química teórico unificado para uma compreensão do mecanismo com a correlação de resultados experimentais de fenômenos de atrito em nível nanométrico usando filmes de carbono amorfo hidrogenado e/ou fluorado. Esses resultados são particularmente relevantes em regimes elásticos de atrito mediados por interações intermoleculares de van der Waals (vdW) como a principal origem de forças não conservativas, avaliadas tanto por técnicas baseadas em AFM [37,183] quanto por experimentos de deslizamento unidirecional [173]. A forma de interação das nuvens de elétrons na interface de deslizamento parece desempenhar um papel fundamental no mecanismo responsável pelo atrito do atrito. Embora as interações vdW sejam uma combinação de três possíveis contribuições: forças de Keesom, Debye e London [77], esta última tende a ser a mais relevante em estudos relacionados à superfície (como em nanotribologia). Basicamente, a força de dispersão de London é a única contribuição que sempre ocorre entre duas moléculas interagindo, mesmo em interações entre espécies não polares, enquanto condições muito específicas são necessárias para que as outras ocorram.

Especificamente, as forças de dispersão dependem diretamente da polarizabilidade atômica do material. Além disso, a polarizabilidade de uma superfície é uma das contribuições mais importantes para o mecanismo de interações vdW, como relatado anteriormente, seja para o nanoatrito [37] ou mesmo contribuindo para efeitos em macroescala [32] a partir de interações coletivas em nanoescala, exemplos que serão mais explorados ao longo da discussão. Conseqüentemente, o ponto de partida conceitual deste estudo para descrição do nanoatrito por fenômenos físico-químicos assume a importância de considerar a polarizabilidade como um fator crucial na interação de dois átomos que estão interagindo, como no trabalho fundamental de Fritz London que levou à proposta da força de dispersão [78].

4.2 MÉTODOS

Para estudo da influência físico-química no atrito em escala nanométrica, filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e/ou fluorado (a-C:H:F) foram depositados, caracterizados e, finalmente, submetidos a ensaios nanotribológicos. Nessa seção, serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para esse propósito.

4.2.1 Deposição dos filmes

Filmes de carbono amorfo foram depositados em substratos de silício por deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD – *plasma-enhanced chemical vapor deposition*). O sistema é composto por uma câmara de aço inoxidável com dois eletrodos assimétricos: o ânodo foi aterrado e o cátodo alimentado por uma fonte de RF (13,56 MHz) acoplada capacitivamente. Os substratos foram fixados no cátodo do sistema e diferentes misturas de C₂H₂ (acetileno) - CF₄ (tetrafluorometano) foram utilizadas, de acordo com metodologia já relatada na bibliografia [12]. As porcentagens em fluxo (sccm) de CF₄ na atmosfera de deposição foram, respectivamente, de 0, 33 e

50% para preparar amostras contendo diferentes teores de carbono, hidrogênio e flúor (respectivamente a-C:H e a-C:F:H).

4.2.2 Caracterização físico-química e morfológica

Previamente aos estudos tribológicos, os filmes finos foram caracterizados para confirmar o caráter amorfo do material, verificar a composição química e determinar os parâmetros de molhabilidade, características potencialmente ligadas ao comportamento do atrito em nanoescala.

Para determinar os modos vibracionais e confirmar a estrutura amorfa dos revestimentos, detalhes estruturais das amostras foram analisados por espectroscopia Raman (Raman Confocal NTegra Spectra - NT-MDT) equipada com um detector de CCD e um laser de estado sólido (comprimento de onda de 473 nm e tamanho do ponto de $1 \mu\text{m}^2$). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, grade com $600 \text{ linhas} \cdot \text{mm}^{-1}$ e potência do laser fixada em 0,12 mW para evitar aquecimento local e alterações estruturais da amostra.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada para investigar a composição e o estado químico dos átomos de carbono e flúor das amostras, com um analisador hemisférico Alpha 110 da VG Thermo posicionado a 90° em relação à amostra. Os espectros foram obtidos por radiação Al- $K\alpha$ (1483,6 eV). Para a análise, o efeito da carga superficial (mudança na energia) foi monitorado usando a linha de fotoemissão C1s (C—C) localizada em energia de ligação de $\sim 284,8$ eV. Os dados foram processados e analisados assumindo picos com perfil de Voigt e remoção de background pelo método de Shirley.

O ângulo de contato (AC) para todos os filmes finos foi determinado com o uso de um tensiômetro (SEO Phoenix 300) e água destilada, com posterior cálculo da força capilar agindo em casa sistema de acordo com equações da bibliografia (indicadas e citadas na próxima seção). Gotas d'água destilada (com volume de aproximadamente 20 μL) foram dispostas com o uso do equipamento em pelo menos três regiões distintas da amostra e as imagens (dez medições consecutivas) foram obtidas pela câmera acoplada ao tensiômetro. O ângulo foi medido no *software* do próprio

equipamento após calibração prévia com uma amostra padrão com ângulo conhecido. A temperatura e a umidade relativa do ar foram controladas e mantidas constantes a $19^{\circ}\text{C} \pm 2$ e $50\% \pm 1$, respectivamente, durante as medições.

4.2.3 Caracterização nanotribológica

Os testes de deslizamento bidirecional para caracterização nanotribológica foram realizados por microscopia de força lateral (LFM) usando um microscópio de força atômica (AFM - SPM-9700 - Shimadzu) equipado com uma ponta de silício (PPP-LFMR - Nanosensors) com raio final nominal < 10 nm montada em um *cantilever* de formato retangular. A temperatura e a umidade relativa do ar foram controladas e mantidas constantes a $18^{\circ}\text{C} \pm 2$ e $49\% \pm 1$, respectivamente, durante todas as medições. Para os experimentos, as forças normais foram variadas a fim de verificar como a força de atrito varia com a força aplicada, mas os valores foram propositalmente mantidos entre aproximadamente 3 e 19 nN para evitar deformação plástica e/ou desgaste do material, mantendo um regime de interação e deslizamento controlado por forças intermoleculares (sendo a topografia de cada análise avaliada para assegurar este regime de deslizamento). As imagens (com área de $1 \mu\text{m}^2$) foram obtidas com resolução de 512×512 pixels (correspondendo a 512 *loops* de atrito) e velocidade constante de $2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Para análise quantitativa da força de atrito (originalmente obtidas em um sinal de tensão referente à deflexão lateral do cantilever no fotodetector), foi necessário calibrar previamente a ponteira. Como o *cantilever* utilizado é retangular, é possível realizar uma calibração geométrica, validada e utilizada por diferentes trabalhos publicados [132,133] e, finalmente, resumida por Gnecco e colaboradores [7], como descrito no capítulo de Métodos. O fator de calibração obtido está em boa concordância com outros métodos, quando usados a mesma ponta e condições semelhantes às expressas em um artigo de revisão [131]. Os dados foram, finalmente, analisados com o software Gwyddion, de código aberto [184]. Informações topográficas também foram obtidas pelo mesmo experimento para realizar medições de rugosidade linear e foram analisadas pelo mesmo software.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados resultados relativos ao estudo nanotribológico dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenados e fluorados, além da caracterização físico-química prévia. Utilizando esses dados, um modelo para cálculo de uma constante de amortecimento baseada em propriedades físico-químicas será proposto. Finalmente, com dados da bibliografia, o modelo será testado em dados independentes já publicados para verificar a validade e possível generalização do conceito aqui proposto em outros cenários e diferentes sistemas materiais onde as propriedades físico-química possuem função importante no resultado tribológico final.

4.3.1 Propriedades do material

Como já citado, os filmes finos foram avaliados por diversas técnicas para determinação de propriedades físico-químicas previamente à caracterização nanotribológica, com o intuito posterior de correlacionar o comportamento do atrito com tais características do material.

4.3.2 Caracterização físico-química

Para determinar os principais modos vibracionais e, em particular, verificar a estrutura amorfa dos filmes de carbono depositados, a espectroscopia Raman (com comprimento de onda na região do visível) foi utilizada para caracterizar as três amostras. Os espectros resultantes da análise, sem qualquer tratamento, são apresentados na Figura 20. É possível identificar as bandas esperadas para revestimentos de carbono amorfo [185], com uma soma da contribuição das bandas D (desordem) e G (grafite), habitualmente centradas em números de onda de ~ 1370 e $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, e indicadas pelas linhas tracejadas verticais na figura.

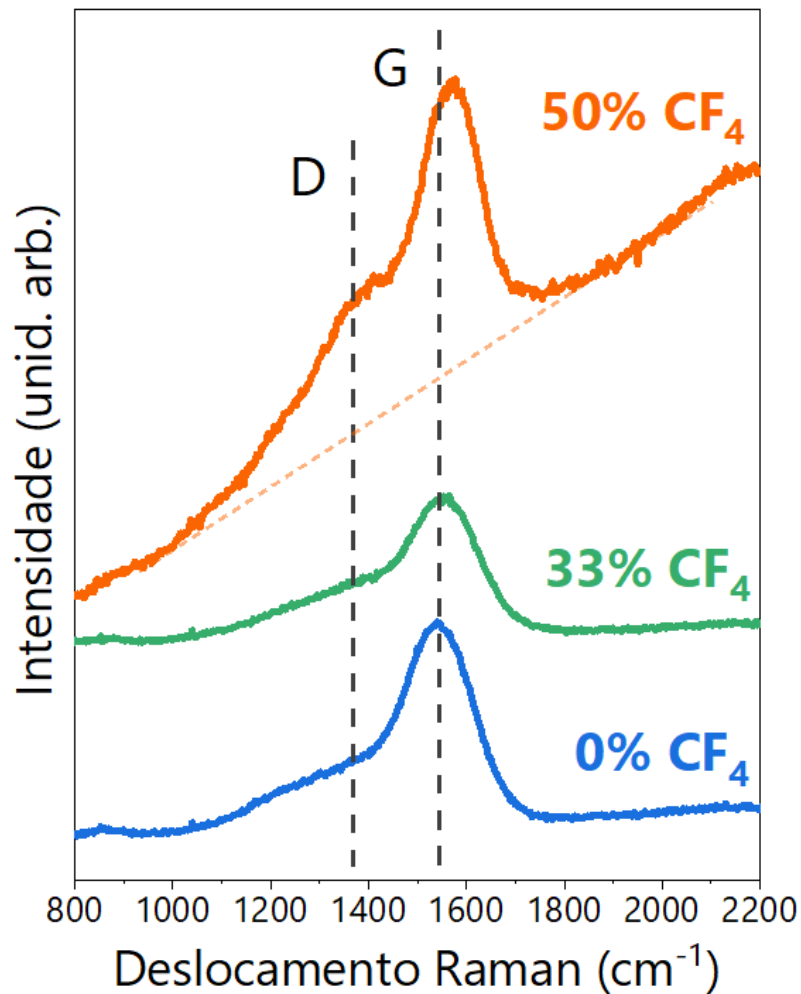


Figura 20. Espectros Raman para o conjunto atual de amostras depositadas com diferentes conteúdos de CF₄ e C₂H₂ (de 0 a 50%). As linhas tracejadas verticais indicam, aproximadamente, as posições habituais das bandas D e G em filmes de carbono amorfo.

Os espectros avaliados antes da correção de *background* podem ser relacionados ao efeito de luminescência. Enquanto a intensidade da luminescência é baixa nos espectros para filmes sem a presença ou com baixo conteúdo atômico esperado de flúor, ela se torna mais visível no espectro obtido para a amostra com maior concentração de CF₄ na atmosfera de deposição. Esse resultado está de acordo com o trabalho anterior utilizado como base na definição das amostras [186], onde um filme com 22 % at. de hidrogênio não apresenta luminescência, enquanto uma amostra com 22 % at. do flúor apresenta o efeito, mantendo as bandas D e G e, portanto, a

característica de carbono amorfo. Essa mudança gradual observada pode ser correlacionada com a transição de uma estrutura semelhante ao diamante para uma estrutura semelhante a um polímero (com a perda das bandas D e G), indicando a adição progressiva de flúor na estrutura. Como o objetivo deste estudo é avaliar revestimentos de carbono amorfo, pode-se inferir que todas as três amostras fazem parte desta classe de materiais, sem atingir um caráter polimérico devido às concentrações de H e F terem sido mantidas em níveis abaixo do limite para a transição de estrutura. A espectroscopia Raman é uma técnica ampla para estudar e caracterizar revestimentos de carbono, especialmente quando dados de diferentes comprimentos de onda são combinados (isto é, Raman na região UV, visível e IR) [187]. Porém, mesmo quando apenas a espectroscopia Raman na região visível é realizada, já é possível definir algumas características dos revestimentos, principalmente em uma abordagem comparativa. Como exemplo, informações complementares foram obtidas com o cálculo da razão das intensidades de banda (I_D/I_G) e da posição da banda G para os três filmes finos avaliados. A determinação desses parâmetros foi possível com a deconvolução gaussiana dos espectros após correção do *background*. Os espectros deconvoluídos para as três amostras de carbono amorfo hidrogenado e/ou fluorado são apresentados na Figura 21.

A Tabela 1 mostra os dois parâmetros calculados para o conjunto de amostras, obtidos pelos resultados da Figura 21. A incorporação progressiva de flúor (devido à maior fração de CF_4 durante a deposição e a ser confirmada por XPS) leva a um deslocamento da posição G para maiores números de onda. A relação de intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) também aumenta com a adição de flúor. Conforme relatado em outro estudo [185], tais modificações são esperadas para este tipo de material e podem estar relacionadas ao aumento de ligações sp^2 e à formação de *clusters* sp^2 com *band gaps* que são ressonantes no comprimento de onda visível usado neste experimento (um estudo abrangente da distribuição de *clusters* sp^2 no filme só é possível empregando espectroscopia Raman com múltiplos comprimentos de onda, conforme já abordado na bibliografia [187] e fora do escopo pré-determinado para esse estudo).

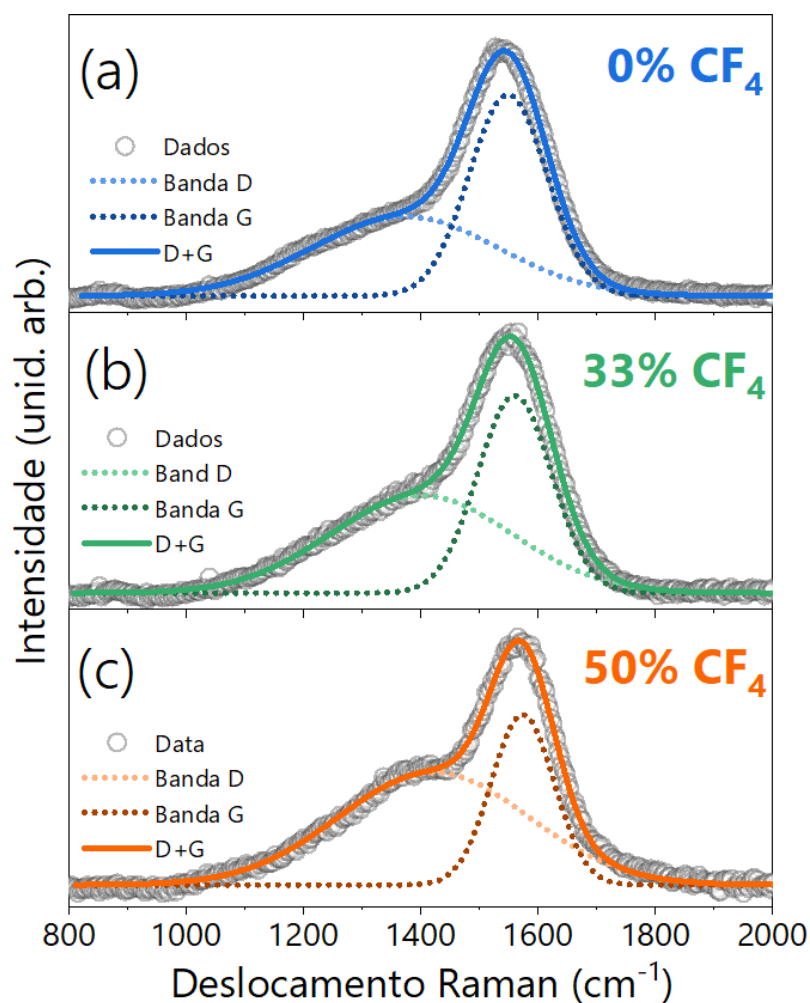


Figura 21. Espectro Raman deconvoluídos das amostras de carbono amorfo avaliadas. Os revestimentos foram depositados com, respectivamente, (a) 0%, (b) 33% e (c) 50% de CF_4 na atmosfera de deposição. A deconvolução foi realizada após correção de background (eliminação do efeito de luminescência) com duas curvas gaussianas na região esperada para bandas D e G, características do carbono amorfo.

Tabela 1. Razão I_D/I_G e posição da banda G da análise Raman das três amostras analisadas.

Amostra	Razão I_D/I_G	Posição da banda G (cm^{-1})
0% CF_4	$0,37 \pm 0,03$	1549 ± 1
33% CF_4	$0,50 \pm 0,05$	1560 ± 1
50% CF_4	$0,69 \pm 0,03$	1573 ± 1

Com o intuito de avaliar a estrutura química e a composição das superfícies que serão analisadas por LFM e confirmar as observações prévias obtidas por Raman, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada. Os espectros completos para o conjunto de amostras de carbono amorfo são apresentados na Figura 22, com indicação das regiões correspondentes aos níveis F 1s, O 1s, N 1s e C 1s. O aumento progressivo da intensidade do flúor com o aumento da proporção de CF_4 na atmosfera de deposição é evidente, confirmando a já esperada adição gradativa de F na estrutura com o aumento da porcentagem de metano fluorado na preparação dos filmes.

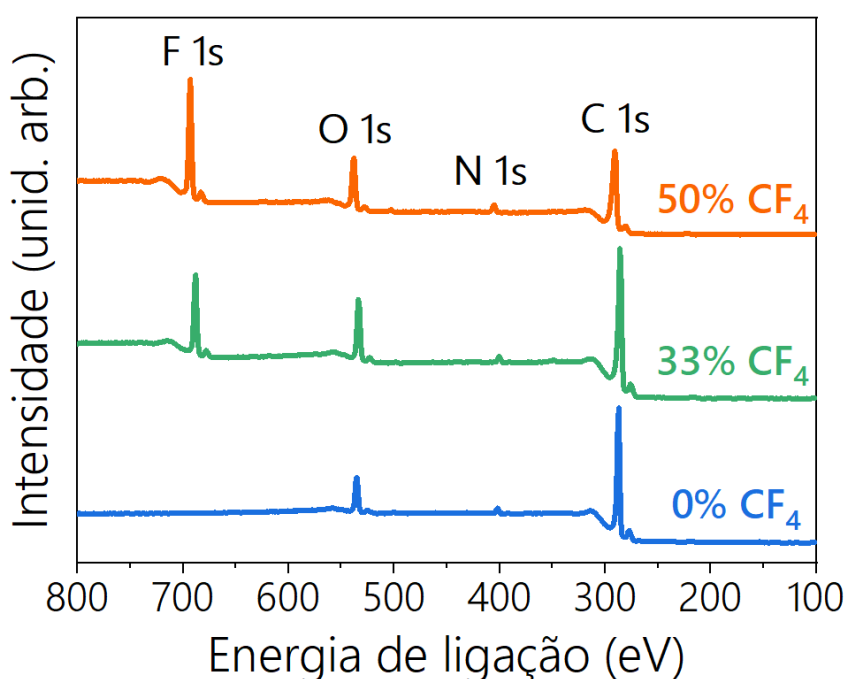


Figura 22. Espectros de XPS completos do conjunto atual de amostras. A indicação da região dos níveis F 1s, O 1s, N 1s e C 1s, elementos de interesse, é realizada na figura. Nota-se o esperado aumento progressivo da intensidade do sinal correspondente à região do flúor com o aumento da proporção do CF_4 na atmosfera de deposição.

Para análise mais detalhada dos resultados, a Figura 23 mostra os espectros de XPS dos (a-c) níveis C 1s e (d-f) F 1s para os três filmes à base de carbono. A deconvolução e a atribuição de picos relativos às diferentes contribuições ao espectro foram realizadas com base na bibliografia [12,179,188–190], após correção de

background, como detalhado anteriormente. Na Figura 12 (a), é possível deconvoluir o pico de carbono em duas contribuições principais: (i) $\sim 284,8$ eV, dos átomos de carbono nas ligações C-C e/ou C-H e (ii) $\sim 286,4$ eV, relativa às ligações C-O. Um pequeno ombro também é observado em uma energia de ligação de $\sim 288,2$ eV e pode ser atribuído a ligações C=O. Essa distribuição confirma o resultado esperado pois o precursor desse revestimento é acetileno puro (C_2H_2).

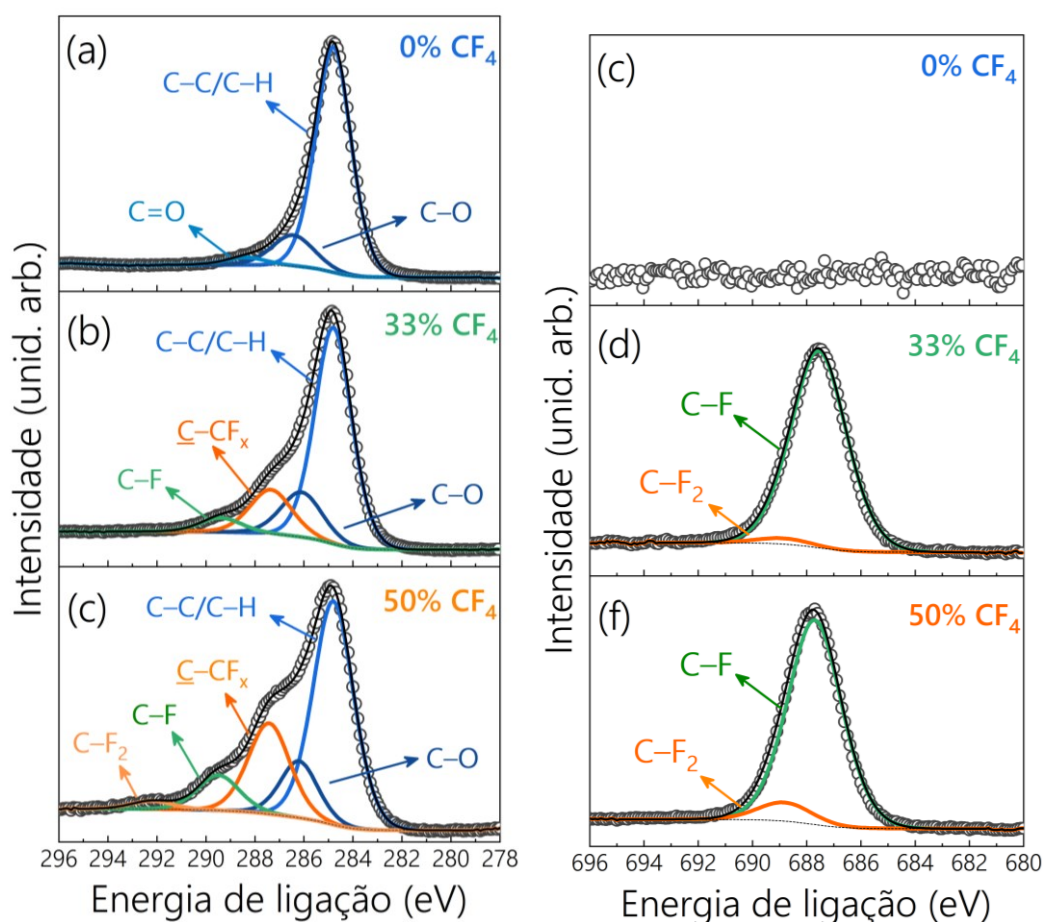


Figura 23. Espectros obtidos por XPS para os níveis C 1s (a-c) e F 1s (d-f) para amostras com 0%, 33% e 50% de CF₄ na atmosfera de deposição. Os espectros foram deconvoluídos com as diferentes contribuições e os pontos experimentais (círculos vazios) e a soma das contribuições - ou espectros simulados - (linha preta) também são apresentados.

Uma vez que nenhum processo de *etching* ou limpeza adicional foi realizada antes da aquisição de dados, uma quantidade considerável de oxigênio era esperada e parece

ter sido incorporada na estrutura (isto é, adsorvido ou passivando ligações pendentes, como sugerido em trabalho anterior [191]) quando a amostra foi exposta à atmosfera em condições semelhantes às que serão utilizadas nos ensaios nanotribológicos.

Nas amostras com tetrafluorometano (CF_4) gradualmente adicionado à atmosfera precursora, as contribuições relacionadas ao flúor são claramente identificadas nos espectros, conforme indicado nas Figuras 23 (b) e (c). A contribuição em energias de ligação mais alta pode ser dividida em ligações carbono-flúor com intensidades e número de contribuições aumentando gradativamente com o aumento da proporção de CF_4 na deposição, como esperado. Na Figura 23 (b), o pico na energia de ligação de $\sim 287,4$ eV é o resultado de átomos de carbono ligados a um átomo de carbono ligado a flúor (C-CF_x), enquanto a contribuição de um átomo de carbono diretamente ligado a um átomo de flúor (C-F) pode ser identificada na energia de ligação de $\sim 289,4$ eV. Além do aumento das intensidades de C-CF_x e C-F na Figura 23 (c), em comparação com a Figura 12 (b), um ombro menor em $\sim 292,2$ eV também pode ser destacado e atribuído a uma contribuição de C-F_2 já esperada, uma vez que o conteúdo de F no material aumentou.

A Figura 23 também apresenta os espectros XPS do nível F 1s para o conjunto de revestimentos. Esta análise se torna importante para confirmação das informações obtidas com a deconvolução do nível C 1s. Na Figura 23 (d), como esperado, nenhuma contribuição fluorada é observada pois apenas C_2H_2 foi adicionado à atmosfera de deposição. Por outro lado, nas amostras depositadas com 33 e 50% de CF_4 , um pico relacionado às ligações com flúor é claramente identificado no espectro. A bibliografia [192,193] indica que uma contribuição das ligações C-F é esperada, aproximadamente, na faixa de $\sim 687,1$ a $\sim 688,1$ eV e das ligações C-F_2 entre $\sim 688,4$ e $\sim 689,0$ eV. Um pico em torno de $\sim 687,6$ eV é identificado na Figura 23 (e) e relacionado às ligações C-F , mas não foi possível correlacionar uma contribuição das ligações C-F_2 uma vez que o pequeno ombro fica próximo ao background, como também indicado. No entanto, na Figura 23 (f) ambas as contribuições podem ser claramente incluídas na deconvolução em $\sim 687,7$ eV e $\sim 688,8$ eV, respectivamente, para ligações C-F e C-F_2 . Os resultados corroboram os dados já avaliados do nível C 1s, uma vez que a adição gradual de flúor leva à identificação de, primeiramente, contribuições de C-F e posteriormente de C-F_2 . Outros revestimentos de carbono amorfo fluorado também

apresentam contribuições C-F₃ [12] mas a configuração experimental para deposição desta série de amostras não atinge tal condição de alto teor de F necessária para a observação dessa contribuição, como mostrado na Figura 23.

Usando espectros de XPS, é possível calcular a composição química relativa às camadas mais externas das amostras. Considerando os valores apresentados na Tabela 2, evidencia-se a adição progressiva de flúor na estrutura com o aumento da proporção de CF₄ na atmosfera de deposição.

Tabela 2. Composição atômica (% atômica) de C, F, O e N nas amostras estudadas, obtidas por análise de XPS

Amostra	C (% at.)	F (% at.)	O (% at.)	N (% at.)
0% CF ₄	89	-	9	2
33% CF ₄	78	9	11	2
50% CF ₄	68	17	12	3

Percebe-se que oxigênio e nitrogênio residual foram detectados de forma sistemática, já que a porcentagem é quase constante (considerando a incerteza experimental) nas três amostras independentes. Além disso, como a análise de XPS está relacionada à superfície e alguns nanômetros além dela (subsuperfície), o estado da superfície após a exposição das amostras ao ar ambiente (e, conseqüentemente, umidade e outros elementos) é avaliado. Essas contribuições (superfície e subsuperfície) são relevantes para os estudos nanotribológicos, uma vez que a química das camadas mais externas na interface de deslizamento é um dos principais responsáveis pelas interações físico-químicas, uma vez que um trabalho anterior [37] já demonstrou a importância de considerar a química da superfície e subsuperfície para avaliação do atrito controlado por interações de vdW. Dessa forma, a técnica de XPS, conforme utilizado neste estudo, torna-se uma ferramenta em potencial para tal fim.

Embora seja a técnica mais indicada para caracterizar o estado e a composição da superfície para estudos de atrito em nanoescala, deve-se ressaltar que átomos de hidrogênio não são detectados por XPS. Como, aqui, os filmes avaliados são

hidrogenados e a determinação dessa característica é fundamental para ensaios nanotribológicos, torna-se necessário aproximar (registrada a impossibilidade experimental, no âmbito deste trabalho, da obtenção exata do conteúdo de H por técnicas específicas e abrindo espaço para estudos onde o mesmo cenário está presente) o teor de H para obter o panorama mais realista possível. Conforme descrito na metodologia, a deposição das amostras foi baseada em um procedimento consolidado que foi validado em trabalhos anteriores [12,186], sendo as amostras atuais depositadas nos mesmos equipamentos e com o uso dos mesmos precursores gasosos [12]. Assim, podemos comparar, sem perda de rigor científico, amostras anteriores e atuais em termos de composição química. Por esses motivos, para estimar o teor atômico de hidrogênio dos filmes atuais, considerou-se a razão atômica entre F e C (F/C) das amostras atuais e anteriores e relacionou-se esse fator ao conteúdo de H do material. Isso é possível pois, uma vez que F aumenta, o teor de ambos H e C diminuem no revestimento. A comparação completa é apresentada na Tabela 3. Pode-se verificar que há uma correlação clara entre a razão F/C e o teor de hidrogênio para as amostras anteriores dentro da faixa considerada.

Tabela 3. Razões de concentração flúor/carbono para diferentes filmes finos de carbono amorfo e relação com o teor de hidrogênio do material. Os dados são apresentados para conjunto atual de amostras (obtidas por XPS) e para amostras anteriores publicadas anteriormente (obtidas por ERDA - Elastic Recoil Detection Analysis).

Trabalho atual (XPS)		Resultado publicado [12] (ERDA)		
Amostra	Razão F/C	Amostra	Razão F/C	H (% at.)
0% CF ₄	0,000	0% CF ₄	0,000	22
33% CF ₄	0,115	23% CF ₄	0,135	15
50% CF ₄	0,250	50% CF ₄	0,301	4

A Figura 24 mostra a correlação e o ajuste linear para estimar o H (% at.) com a relação F/C das amostras atuais.

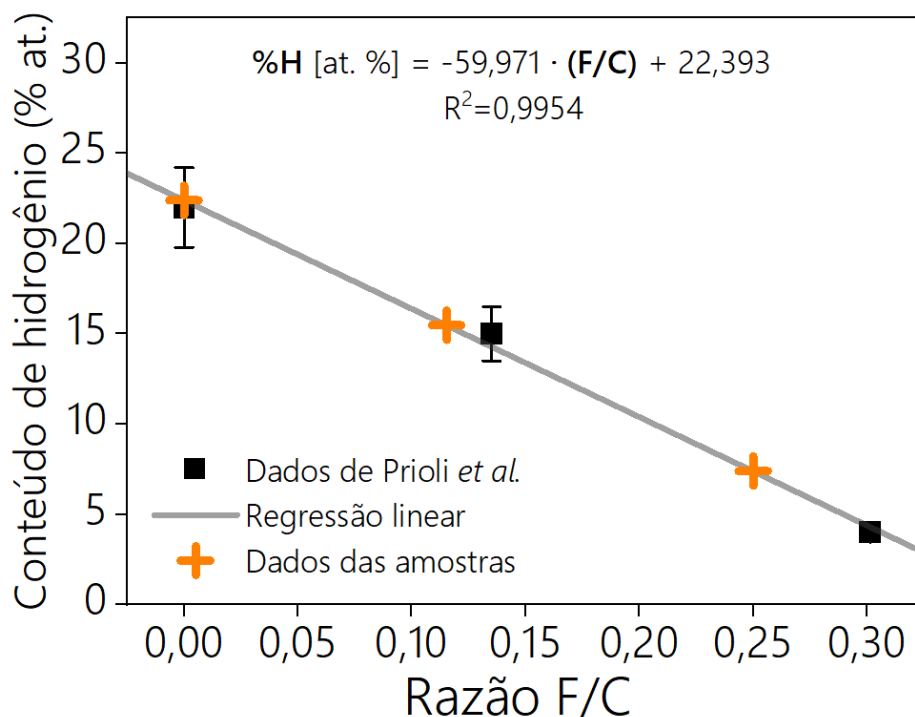


Figura 24. Ajuste linear da relação entre a razão F/C e o conteúdo atômico de hidrogênio (% at.) de amostras de carbono amorfo. Os dados utilizados foram publicados anteriormente enquanto as cruzes representam os valores de F/C obtidos para as amostras atuais.

Usando a equação linear ajustada e a razão F/C calculada, determina-se que a série de amostras possui, aproximadamente, 22, 15 e 7 % at. de H para 0, 33 e 50% de CF₄ na atmosfera de deposição, respectivamente. Porém, é preciso considerar que o oxigênio ficou mais evidente nas amostras atuais do que no conjunto anterior, uma vez que uma técnica de análise de superfície e subsuperfície (XPS) foi empregada. Para integrar os resultados, propõe-se uma normalização das concentrações após adição do percentual de hidrogênio. Utilizando os dados da Tabela 2, o conteúdo calculado de hidrogênio foi adicionado a cada amostra e o percentual foi novamente calculado a fim de considerar a presença de oxigênio, resultando, finalmente, nos dados apresentados na Tabela 4. O nitrogênio foi desconsiderado, uma vez que o baixo e constante teor pode ser atribuído à contaminação da superfície, provavelmente por fisiossorção de N₂ do ar ambiente, visto a ausência de contribuição em ligações com elementos de interesse durante análise detalhada dos espectros de XPS, diferentemente das contribuições contendo oxigênio.

Tabela 4. Composição atômica estimada (% at.) de C, F, O e H no conjunto atual de amostras.

As porcentagens foram calculadas por XPS com posterior correção do conteúdo de hidrogênio pela correlação com amostras anteriores e normalização dos valores.

Amostra	C (% at.)	F (% at.)	O (% at.)	H (% at.)
0% CF ₄	74	0	7	19
33% CF ₄	69	8	10	13
50% CF ₄	65	16	12	7

O mesmo procedimento foi utilizado para estimar a densidade atômica do material. A correlação obtida em função da razão F/C é apresentada na Figura 25. Com essa aproximação, obtêm-se densidades de $\sim 1,29$; $1,14$ e $0,96 \cdot 10^{23}$ átomos \cdot cm⁻³ para amostras depositadas com 0, 33 e 50 % de CF₄ na atmosfera de deposição, respectivamente.

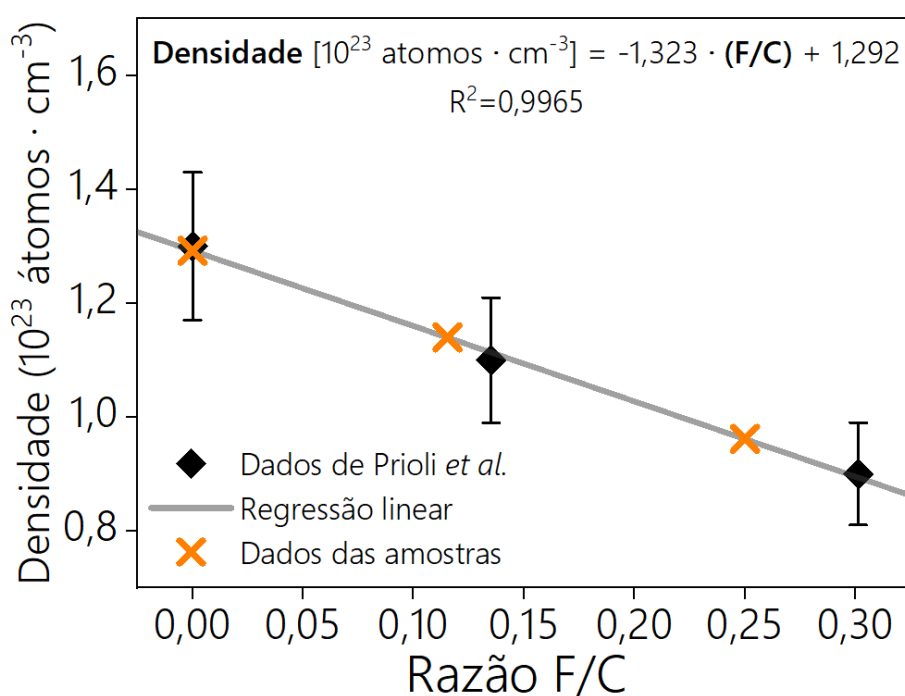


Figura 25. Ajuste linear da relação entre a razão F/C e a densidade atômica de amostras de carbono amorfo. Os dados para a regressão foram obtidos de publicação anterior [12] em condições semelhantes. As cruces representam os dados F/C para as amostras atuais.

Uma ferramenta adicional para avaliar a integração gradual do flúor no conjunto de amostras é a análise do ângulo de contato (CA). Usando um tensiômetro e água destilada, o ângulo de contato foi avaliado nas mesmas condições de umidade e temperatura dos testes nanotribológicos subsequentes. Tal avaliação é importante para os ensaios, uma vez que o ambiente, se não controlado, ou se sua influência for muito relevante nas propriedades das amostras, pode impactar diretamente no resultado dos testes nanotribológicos. A molhabilidade de uma superfície pode ser influenciada (ou controlada) principalmente pela composição química e a topografia da superfície sólida [194]. Na Figura 26, são apresentados as micrografias e o ângulo de contato para o conjunto de amostras.

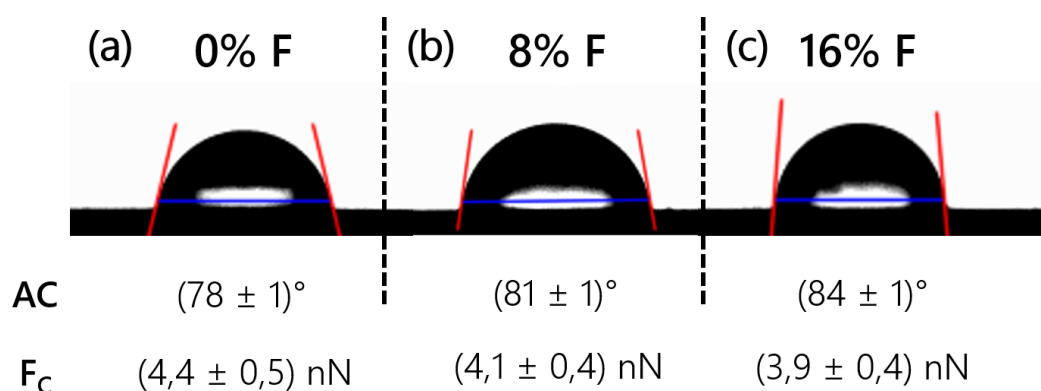


Figura 26. Medições do ângulo de contato com a água as três amostras com diferentes teores de hidrogênio e flúor e força de capilaridade calculadas para cada amostra. As micrografias de uma repetição experimento são mostradas, bem como a média das diferentes repetições e o cálculo da força de capilaridade calculada para as condições estudadas.

Em primeiro lugar, como esperado por comparação a trabalhos anteriores, a adição de flúor leva a maiores ângulos de contato. No entanto, devido ao conteúdo ter sido mantido relativamente baixo e possível passivação parcial da superfície por oxigênio, como indicado por XPS, mesmo a amostra mais fluorada (16% at. F) não é altamente hidrofóbica (com $CA > 90^\circ$). Embora a diferença seja facilmente notada e fora da incerteza de medição, a variação não pode ser considerada substancial. Essa baixa variação, no entanto, pode ser interessante e importante para evitar uma influência expressiva da molhabilidade nos resultados nanotribológicos, eliminando

uma das contribuições que poderiam, também, ser responsáveis pelos resultados observados.

Conforme será relatado na próxima seção do capítulo, a rugosidade das três amostras é semelhante, considerando o cálculo da incerteza, e a diferença observada na molhabilidade pode não estar ligada exclusivamente a essa contribuição. Usando dados do CA e propriedades das superfícies e líquido utilizados, é possível calcular a força capilar máxima teórica que ocorre no contato para um sistema de esfera (ponta) e superfície plana (amostra) [77]. A força de capilaridade (F_c) é dada pela Equação (7).

$$F_c = 2\pi R\gamma_L \cdot [\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)] \quad (7)$$

Com R sendo o raio da esfera (~ 10 nm), γ_L a energia de superfície do fluido (neste caso igual a $0,072 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) e θ_1 e θ_2 o ângulo de contato da superfície e da ponta, respectivamente. O ângulo de contato medido para o conjunto de amostras foi usado no cálculo e para a ponta (silício sem qualquer pré-tratamento) foi considerado como $\sim 40^\circ$ com base na bibliografia [195–198], em relação ao silício puro exposto a condições de umidade e temperatura ambiente, uma vez que não é possível realizar medições na ponta utilizada em nossos experimentos. Pode-se notar, também na Figura 26, que a força calculada diminui para maiores teores de flúor. Porém, como a única variável é a molhabilidade, pode-se definir que a diferença entre a força capilar para as amostras não é expressiva, considerando a incerteza de cálculo e medição. Portanto, considera-se a componente capilar semelhante (aproximadamente constante dentro da incerteza) em todas as amostras e avalia-se, finalmente, o comportamento nanotribológico em função da carga normal aplicada após o contato entre ponta e amostra.

4.3.3 Estudo do atrito em escala nanométrica

Após a caracterização físico-química, os filmes foram submetidos a experimentos nanotribológicos utilizando um microscópio de força lateral (LFM). A Figura 27

mostra a evolução das forças de atrito em função de diferentes forças normais, variando de ~ 3 a 19 nN, para as amostras onde o parâmetro variando é o conteúdo atômico de flúor (% at.). As forças normais foram propositalmente mantidas < 20 nN, conforme já expresso na subseção de Métodos, para evitar danos/variações às superfícies da ponta e da amostra, além de garantir o regime nanotribológico elástico de atrito, controlado pelas interações intermoleculares. Um ajuste linear razoável ($R^2 \geq 0,9982$) foi exibido nas três curvas. Em primeira análise, o comportamento segue o conhecido modelo linear de três termos de atrito para a faixa de forças utilizadas [199,200].

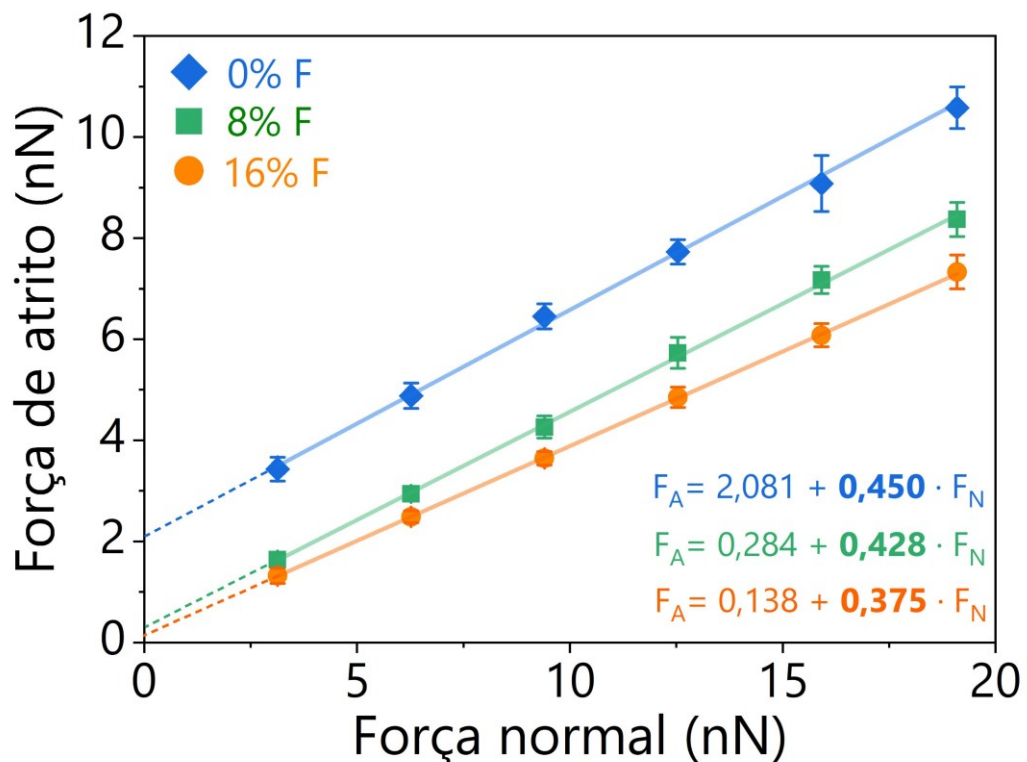


Figura 27. Forças de atrito (F_A) avaliadas pelo LFM para as amostras com diferentes teores de flúor em função da força normal aplicada (F_N). As linhas correspondem aos ajustes lineares, com equações apresentadas no canto inferior direito.

Esse modelo assume que o comportamento do atrito é independente da área de contato e é proporcional, via coeficiente de atrito (μ), à força normal aplicada (F_N), como determinado pela Equação (8).

$$F_A = F_0 + \mu \cdot F_N \quad (8)$$

Nessa fórmula, F_0 representa um *offset* da força de atrito que será discutido e explorado na sequência. A Equação (8) também é considerada e usada como uma versão modificada da equação de Amontons [201] quando a adesão da ponta com superfície é observada.

Considerando o panorama geral, para todas as forças normais aqui avaliadas, a amostra sem flúor apresentou a maior força de atrito, enquanto as amostras com adição de flúor possuem forças de atrito que decrescem concomitantemente à adição de flúor. Outras informações podem ser obtidas a partir da inclinação e do coeficiente linear extraído do ajuste linear.

Primeiramente, todas as amostras apresentam um deslocamento ou *offset* na força de atrito, (também chamado de *offset* de Derjaguin [200,201]), associado a interações eletrônicas atrativas, quando a curva é extrapolada para uma força normal de 0 nN. Há, como esperado, uma tendência clara: o filme fino sem flúor mostra o maior *offset* ($2,081 \pm 0,089$ nN), enquanto as amostras fluoradas apresentam diferenças menores ($0,284 \pm 0,039$ nN e $0,138 \pm 0,016$ nN, para filmes com 8 % at. e 16 % at. de flúor, respectivamente). Este *offset* está vinculado à interação ponta-amostra durante o contato tribológico e pode ser associado à sobreposição das nuvens de elétrons. Se a interação ponta-amostra for mais intensa, um *offset* maior e uma força de atrito maior são esperados, e vice-versa. Além disso, esse *offset* depende da estrutura química da superfície, conforme discutido por Colburn *et al.*, e não deve ser confundido com a força de *pull-off* [88], amplamente utilizada em diversas análises da área. Em relação aos coeficientes angulares do ajuste linear na Figura 27, eles representam, aproximadamente, o coeficiente de atrito correspondente à razão entre as forças de atrito e as forças normais aplicadas no momento do deslizamento. Este parâmetro também mostra a mesma tendência decrescente com a incorporação de flúor nos filmes finos de carbono amorfo e será utilizado para comparações com o modelo proposto.

Utilizando dados obtidos concomitantemente às medições de atrito, é possível avaliar a rugosidade das amostras com informações topográficas. Conforme apresentado na Tabela 5, a rugosidade das três amostras é muito semelhante considerando a incerteza e a diferença no atrito não pode ser atribuída principalmente a esta contribuição, bem como já explorado no estudo da molhabilidade dos revestimentos.

Tabela 5. Parâmetros de rugosidade (Ra e RMS) obtidos por AFM para o conjunto de amostras de carbono amorfo avaliadas

Amostra	Ra (nm)	RMS (nm)
0%F	$4,2 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,8$
8%F	$4,8 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,7$
16%F	$4,4 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,6$

4.3.4 Relação entre polarizabilidade e eletronegatividade: interpretação físico-química do atrito

Como já destacado no Referencial Teórico, o atrito em nanoescala resulta da união de diferentes mecanismos, incluindo a contribuição físico-química. É possível considerar, também, que parte dos efeitos físico-químicos pode ser entendida e descrita por propriedades fundamentais dos átomos que constituem a interface de contato, como a polarizabilidade.

Especificamente, as forças de dispersão de London [78], intervindo no fenômeno de interação vdW, dependem fortemente da polarizabilidade eletrônica atômica do material. Como um dos exemplos mais conhecidos, esse parâmetro está diretamente ligado à capacidade da lagartixa de aderir às superfícies e desempenha um papel importante em comparação com outros, como a hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície [32,39,79–82]. Outro exemplo é um estudo [37] que explora a influência das

interações de vdW no comportamento por atrito de filmes ultrafinos (1 nm) e espessos (150 nm) de óxido de silício (SiO_2) sobre substratos de silício.

Quando se considera o efeito da polarizabilidade, em termos gerais, quanto maior for a polarizabilidade dos átomos interagindo, maior será a interação instantânea gerada entre o par ponta-amostra, resultando em forças de atrito maiores, como sugerido em trabalhos anteriores [14] (mas, como citado, sem determinação direta da possível influência do contra-corpo no mecanismo) [37]. Por este motivo, sugere-se utilizar o produto entre a polarizabilidade da superfície e da ponta visto que a mudança, por exemplo, do material da ponteira surtiria efeito no atrito medido e essa variação não seria considerada se apenas propriedades de uma das superfícies é considerada no cálculo. Além disso, mais importante do que o número de elétrons, considerado determinante em trabalho anterior, a disponibilidade interfacial para interação, retratada pela polarizabilidade, em si, deve ser abordada por outros descritores (ou conjunto de) de propriedades atômicas, já que, por exemplo, o número atômico do flúor é 9, enquanto o carbono e o hidrogênio apresentam número atômico de 6 e 1, respectivamente. No entanto, a polarizabilidade dos átomos de F é menor do que a dos átomos de H. Portanto, uma abordagem integradora baseada em conceitos fundamentais deve ser proposta para explicar esse efeito de diminuição notável na força de atrito.

De forma antagônica ao efeito da polarizabilidade, quanto maior a eletronegatividade de um átomo, a nuvem eletrônica, embora possa ser mais densa, está menos disponível para interações elétricas ou perturbações na interface onde ocorre o deslizamento. Isso ocorre, pois, a carga nuclear efetiva do núcleo sobre os elétrons é mais intensa e torna a nuvem menos passível a alterações. Portanto, quando a interação ocorre, ela é menos intensa, produzindo uma força de atrito menor. Resumindo, em primeira análise, as forças de atrito podem ser avaliadas como proporcionais à polarizabilidade e inversamente proporcionais à eletronegatividade. Assim, uma relação proporcional genérica para uma constante de amortecimento que engloba fatores físico-químicos no atrito (η_{FQ}) é sugerida na Equação (9), onde α_i e χ_i são a polarizabilidade e a eletronegatividade de um átomo i , respectivamente.

$$\eta_{FQ} \propto \alpha_i \propto \left(\frac{1}{\chi_i}\right) \quad (9)$$

Essa avaliação da proposta aqui apresentada leva à conclusão preliminar de que uma compreensão físico-química para uma constante de amortecimento deve incluir ambos os conceitos para entendimento geral da possível contribuição, pois as propriedades parecem complementares, embora antagônicas. É necessário notar, no entanto, que existem na bibliografia diferentes tentativas de unificar tais propriedades dos átomos, desde as mais tradicionais, que consideram ambas como propriedades independentes [202] até a definição de novas escalas de polarizabilidade baseadas nos diferentes e independentes descritores periódicos [91]. Uma das mais recentes, especialmente, correlaciona a polarizabilidade de um átomo com a sua eletronegatividade e seu raio absoluto. A relação proporcional é apresentada na Equação (10), com α_i , χ_i e r_i^2 como a polarizabilidade, eletronegatividade e raio absoluto de um átomo i ao quadrado, respectivamente.

$$\alpha_i \propto \left(\frac{r_i^2}{\chi_i}\right) \quad (10)$$

Os autores mostraram uma correlação eficiente com outras abordagens para cálculo da polarizabilidade, compiladas recentemente em um extenso trabalho de revisão [203]. Além disso, usando propriedades isoladas dos átomos, a polarizabilidade também é um descritor atômico útil, passível de uso para comparação em diferentes áreas[202], com interpretação amparadas por outros conceitos (advindos das propriedades que formam, ao fim, a que está sendo utilizada). Evocando a propriedade aditiva de polarizabilidade, é possível calcular a polarizabilidade para moléculas [204] e, aqui, o conceito é extrapolado para nosso sistema de superfície e ponta como tentativa inicial de simplificação. Como a nova escala de polarizabilidade já está relacionada à eletronegatividade, é possível simplificar a relação anteriormente sugerida pela Equação 6, culminando na Equação (11).

$$\eta_{FQ} \propto \alpha_i \quad (11)$$

Para uma superfície, sugere-se o uso da soma ponderada das frações atômicas dos átomos que compõe o material multiplicadas pela propriedade em questão, conforme apresentado na Equação (12), com f_i sendo a fração atômica do elemento químico i . Assim, calcula-se uma polarizabilidade média representativa de toda a superfície da amostra avaliada. Esse cálculo compreende, diretamente, apenas a polarizabilidade, mas é indiretamente apoiado pelas contribuições da eletronegatividade e do raio absoluto, resultando em uma interpretação mais robusta.

$$\alpha_{amostra} = (f_C \cdot \alpha_C) + (f_H \cdot \alpha_H) + (f_F \cdot \alpha_F) + (f_O \cdot \alpha_O) \quad (12)$$

Para a ponta, foram utilizadas as propriedades do silício, pois a utilizada é constituída, em tese, apenas por esse elemento. Em caso de ponta composta por outro tipo de material, a mesma abordagem da superfície pode ser utilizada. Conforme mencionado, o contra-corpo, que desempenha um papel significativo no contato tribológico, deve ser considerado na proposta constante de amortecimento físico-química.

A densidade atômica (ρ) de ambos os materiais também deve ser considerada no cálculo, uma vez que as propriedades físico-químicas utilizadas correspondem a um átomo isolado e, portanto, a normalização é necessária para comparação entre diferentes superfícies que estão interagindo. A relação final para a constante de amortecimento físico-química, $\eta_{FQ_{ij}}$, é, portanto, expressa na Equação (13), com i e j representando o corpo (superfície) e o contra-corpo (ponta), respectivamente. Deve-se notar que, quando os átomos da superfície e da ponta são iguais, i , a expressão retorna a um fator proporcional a α_i^2 como proposto no potencial de London [78].

$$\eta_{FQ_{ij}} = [\alpha_i \cdot \rho_i] \cdot [\alpha_j \cdot \rho_j] \quad (13)$$

Como o objetivo desta expressão não é ser uma equação absoluta para cálculo do atrito, uma vez que diferentes efeitos exercem um efeito coletivo nessa interação, o termo físico-químico é proposto como uma das contribuições para o coeficiente de atrito (μ) e tensão de cisalhamento (τ). Assim, a validade do fator proposto quando comparado os dados experimentais será avaliado estudando a razão entre amostras, tanto na abordagem teórica quanto na experimental. As amostras fluoradas foram avaliadas em relação às não-fluoradas, culminando em duas razões principais, sendo: {[a-C:F:H com 8 % at. F]/(a-C:H)} e {[a-C:F:H com 16 % at. F]/(a-C:H)}. Adicionalmente, foi possível comparar as amostras fluoradas entre si. Para os resultados experimentais, foram diretamente utilizadas as razões entre as forças de atrito obtidas pelos experimentos LFM. Para a abordagem teórica, a Equação (14) é proposta para normalizar as contribuições normais da força de deslizamento e da força aplicada externamente, sendo os valores do cálculo de correção da força normal relativa ao *offset* apresentado na Tabela 6.

$$F_{modelo} \propto \eta_{FQ} \cdot \left(F_N + \frac{F_{offset}}{\mu} \right) \quad (14)$$

Tabela 6. Offset da força de atrito e coeficiente de atrito (μ) das três amostras, bem como a correção de F_{offset} para inclusão em cálculos teóricos

Amostra	F_{offset} (nN)	μ	$[(F_{offset})/\mu]$ (nN)
0%F	2,08	0,45	4,63
8%F	0,28	0,43	0,66
16%F	0,14	0,37	0,37

Mais informações sobre a abordagem teórica, como os parâmetros utilizados para cada elemento no cálculo de η_{FQ} e os valores finais para a constante para as amostras e aponta utilizada estão organizados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7. Polarizabilidade para cada elemento químico presente no Sistema utilizado nas medições de atrito

Elemento	Polarizabilidade (α) [$\text{\AA}^3 \cdot \text{átomo}^{-1}$]
C	1,935
H	0,667
F	0,550
O	0,968
Si	5,468

Tabela 8. Resultados para a amostra e para a ponta separadamente e a constante de amortecimento final usada na comparação

Amostra	$\alpha_{amostra} \cdot \rho_{amostra}$	$\alpha_{ponta} \cdot \rho_{ponta}$	η_{FQ} (total)
0%F	0,210	0,273	0,057
8%F	0,178	0,273	0,049
16%F	0,145	0,273	0,040

Finalmente, a Figura 28 mostra as relações, em forma de razões, tanto para forças de atrito experimentais quanto teóricas para análise da viabilidade do modelo retratar de maneira satisfatória o experimento. Quando se comparam amostras hidrogenadas e fluoradas, como nas Figuras 28 (a) e (b), pode-se notar uma concordância quanto às tendências, qualitativa e quantitativamente, dentro das incertezas experimentais, considerando os dados experimentais e as forças calculadas com a dependência proposta da equação de polarizabilidade e eletronegatividade, ou seja, com base apenas em uma estrutura eletrônica físico-química aproximada dos átomos que formam a interface de deslizamento e densidade atômica do material. Na Figura 28 (c), a razão entre a-C:F:H com 16 % at. flúor e a-C:F:H com 8 % at. das amostras de flúor também mostra um comportamento semelhante, ou seja, concordância entre os dados

experimentais e cálculos baseados no modelo quando consideradas as amostras fluoradas.

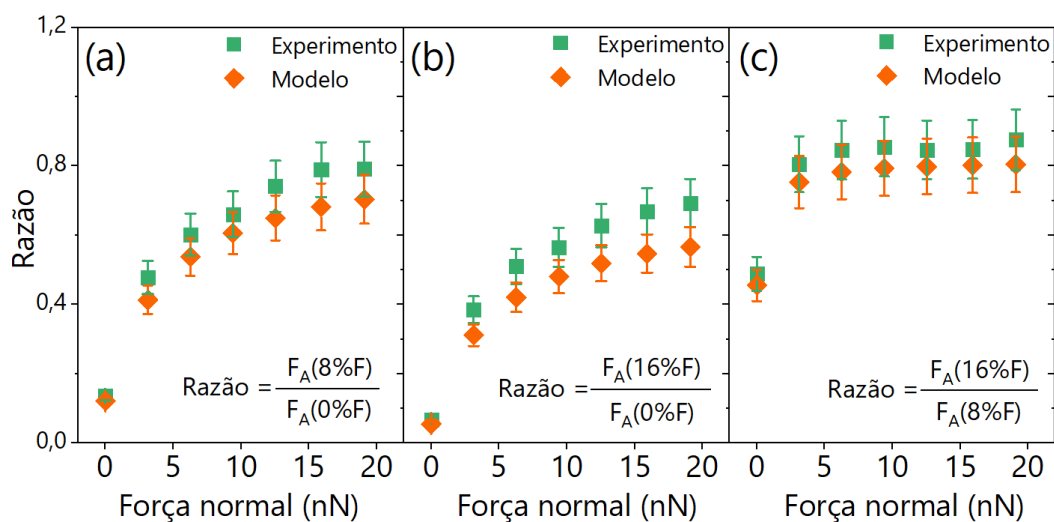


Figura 28. Razões de forças de atrito experimentais e teóricas para a série de amostras de carbono amorfo. São apresentadas as razões experimentais (obtidas por microscopia de força lateral) e teóricas (calculadas com a constante de amortecimento físico-química proposta) em função da carga normal para amostras com (a) 8% de F, (b) 16% de F, comparadas entre a amostra somente hidrogenadas, e (c) entre as amostras fluoradas.

Portanto, apesar da aparente simplicidade, a constante de amortecimento físico-química, preliminarmente, apresenta boa correlação e pode se tornar viável como uma nova ferramenta para aprimorar a discussão da influência da diversidade química na interface de interação em duas abordagens distintas. Primeiramente, o uso de uma relação simples, como primeiro passo da análise de um sistema, pode ajudar a prever e ajustar propriedades por seleção atômica durante o projeto experimental com foco em uma aplicação de interesse. Por outro lado, o desenvolvimento de abordagens com cada vez mais base em fundamentos atômicos, sem perder a eficiência e simplicidade, pode instigar o desenvolvimento de uma discussão generalista de resultados já publicados, tanto em condições experimentais quanto simuladas, como a citada anteriormente em que a incorporação de hidrogênio leva a um regime de quase superlubricidade [14] e o flúor, sob certas condições, leva a uma redução de atrito monotônica [176]. Esta abordagem, provavelmente, é possível devido aos sólidos

conceitos físico-químicos usados para descrever a dependência do nanoatrito na composição química do corpo e das superfícies do contra-corpo, com múltiplos efeitos traduzidos no parâmetro de polarizabilidade.

Apesar de já ser suficientemente simples, pode-se considerar que a comparação apresentada acima ainda utilizou *inputs* experimentais de atrito para cálculo (nesse caso, a correção da força normal pelo *offset* observado). O cenário ideal, entretanto, deveria ser o de uma avaliação totalmente independente, isto é, o cálculo teórico apenas utilizando dados de concentração e densidade atômica do material. Portanto, uma segunda abordagem, ainda mais simples é proposta e apresentada na Figura 29.

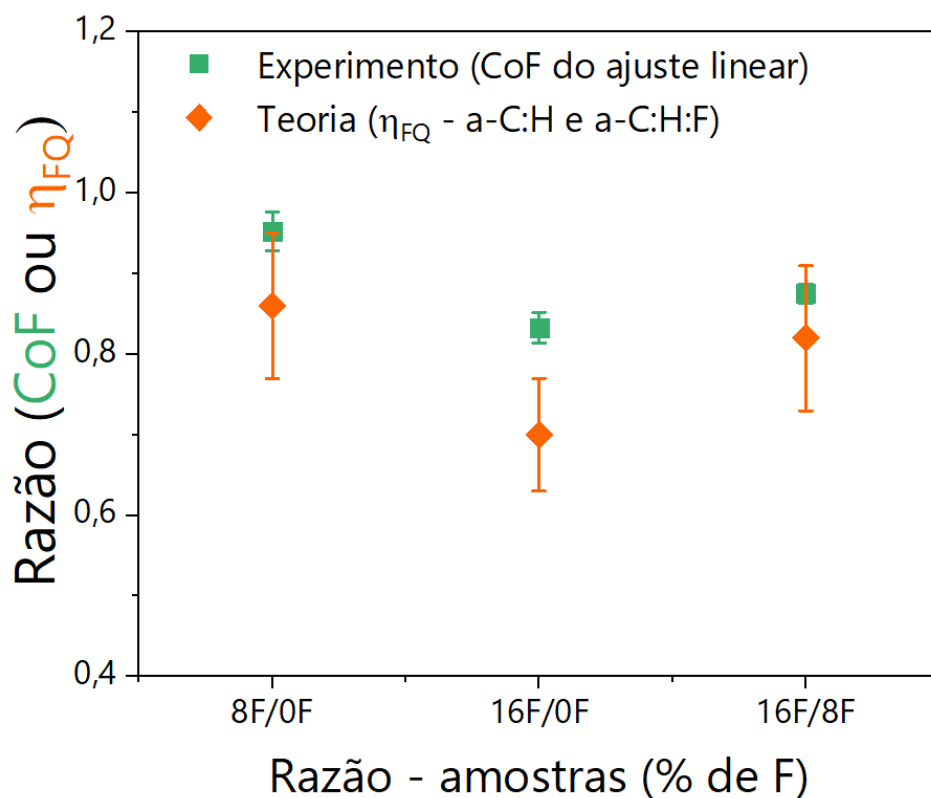


Figura 29. Abordagem de comparação de modelo e dados experimentais usando a razão entre os coeficientes de atritos e as constantes físico-químicas de cada amostra.

No lugar de avaliar o comportamento em cada força normal, utiliza-se a comparação apenas entre os coeficientes de atrito. Em resumo: compara-se o coeficiente de atrito experimentalmente obtido (geralmente pelo coeficiente angular

do ajuste linear, como nesse trabalho) e a constante físico-química calculada para cada amostra. O uso de razões ainda é indicado para uma melhor comparação entre diferentes amostras. É possível observar que essa interpretação também se mostra válida e, inclusive, confirma uma possível ampliação do uso da abordagem comparando diretamente os dados de CoF.

Independentemente da abordagem utilizada para comparação entre os dados experimentais e a teoria, é possível propor um mecanismo que explica a relação entre a polarizabilidade e o atrito em escala nanométrica. Um esquema é apresentado na Figura 30, onde a sequência de efeitos que ocorre na interação físico-química na interface de deslizamento é ilustrado. Na Figura 30, o filme com carbono e (a) hidrogênio ou (b) com átomos de flúor estão representados. Para simplificar o esquema sem perder o rigor físico-químico, uma superfície totalmente hydrogenada (ou fluorada) é representada.

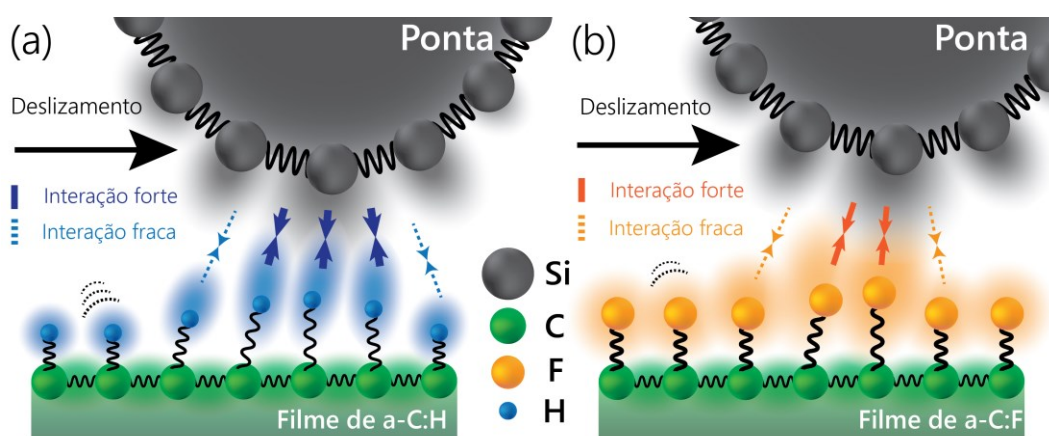


Figura 30. Esquema do mecanismo sugerido, representando em (a) as amostras hydrogenadas e (b) as fluoradas. Em (a), uma superfície terminada em hidrogênio é mais suscetível a interações de interface devido à maior polarizabilidade / menor eletronegatividade dos átomos em contato. Este efeito é traduzido em maior dispersão da nuvem eletrônica e interações mais fortes, culminando em forças de atrito mais altas durante o deslizamento. Por outro lado, em (b), devido às propriedades antagônicas dos átomos de flúor, menores forças de atrito são observadas devido à menor polarizabilidade / maior eletronegatividade dos átomos terminais.

Em ambas as situações, quando a ponta se aproxima da amostra, ocorre a criação de interações vdW entre o corpo (amostra) e o contra-corpo (ponta) devido às

propriedades do sistema. No momento de interação elétrica suficiente e da iminência do movimento, a interação é atrativa, o que corresponde ao *offset* verificado nos experimentos. Quanto maior o fator ($\alpha_{\text{amostra}} \cdot \alpha_{\text{ponta}}$), maior será o *offset*. Essa consideração está ligada às interações de London, como mencionado anteriormente. Ao unir a força normal aplicada, o *offset* e o deslizamento da ponta, ocorre a perturbação da estabilidade do sistema e a resultante criação e ruptura sucessiva de interações semelhantes, levando à dissipação e conseqüentemente, às forças de atrito. Átomos com menor dispersão da nuvem de elétrons serão menos perturbados durante o processo, pois a indução terá menos efeito à distância e tendem a se reestabelecer na posição de equilíbrio com mais facilidade (sendo necessária menor dissipação de energia durante o processo). A eletronegatividade, como descritor da atração nuclear da nuvem de elétrons, reflete tal efeito, pois quanto maior a eletronegatividade, menor a suscetibilidade à polarização. No primeiro caso, expresso na Figura 30 (a), há uma maior interação entre a ponta e a superfície e, devido à maior dispersão da nuvem de elétrons, ela ocorre com maior alcance, ou seja, o sistema é mais suscetível a perturbações dessas interações e apresenta maior atrito. Por outro lado, em (b), a superfície fluorada é menos suscetível a interações (com menor polarizabilidade e maior eletronegatividade dos átomos na superfície) e, portanto, possui interações mais fracas que tornam o atrito menor.

4.3.5 Aplicação do conceito em outros sistemas materiais

Tradicionalmente, mesmo em macroescala, a determinação de fatores baseados em descritores atômicos que possam ajudar a prever propriedades tribológicas do material possui grande apelo tecnológico, além do interesse científico. Uma das abordagens mais conhecidas e ainda empregada em diferentes estudos é a proposta originalmente por Erdemir [101,205]. Esse modelo, inicialmente, se baseia no estudo da lubrificação de metais pelos seus óxidos em altas temperaturas e, posteriormente, foi expandida para a formulação de revestimento de nanocompósitos auto-

lubrificantes. A proposta é baseada no potencial iônico (razão carga/raio do cátion que compõe a estrutura do óxido), como apresentado na Figura 31.

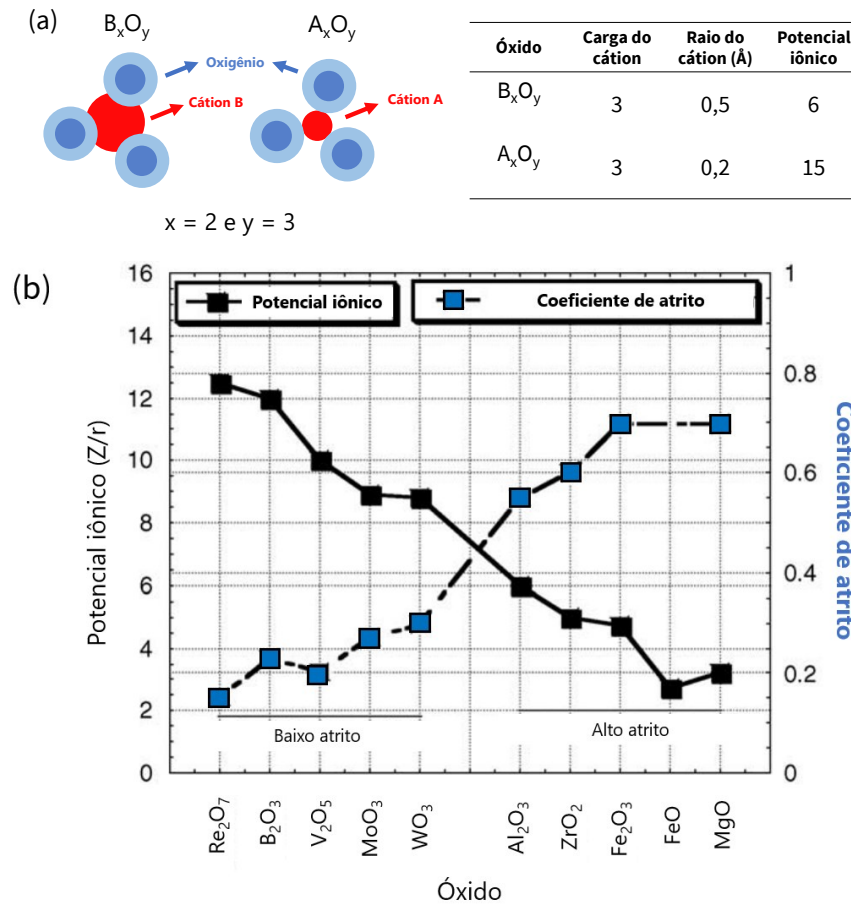


Figura 31. Proposta para lubrificação em macroescala de filmes de óxidos metálicos, correlacionando potencial iônico e coeficiente de atrito. Em (a) é ilustrada a variação do potencial iônico em dois óxidos semelhantes e em (b) o potencial iônico é comparado com o coeficiente de atrito. Adaptado de [101].

A proposta [101] indica que óxidos com grande número de oxigênio por cátion (como V_2O_5 , WO_3 e Re_2O_7) são, geralmente, “macios” e, portanto, cisalham mais facilmente durante o deslizamento, gerando baixo atrito, principalmente em temperaturas elevadas. Os cátions desses materiais são mais separados e blindados pelos ânions (oxigênio), como demonstrado esquematicamente na Figura 31 (a). Como resultado, sua capacidade de entrar em interações químicas com outros cátions é mais dificultada, sendo, portanto, a maior parte de sua possibilidade de ligação somente com

os ânions (átomos de oxigênio) circundantes. Por outro lado, os óxidos com potenciais iônicos mais baixos (como Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO) possuem propriedades antagônicas e, portanto, apresentam um cisalhamento dificultado quando nas mesmas condições. Dessa forma, tais óxidos apresentam, conseqüentemente e em comparação, maiores coeficientes de atrito. A Figura 31 (b) apresenta a comparação direta entre o coeficiente de atrito e potencial iônico de diversos óxidos para ensaios em escala macrométrica, confirmando a relação proposta.

Esse conceito foi, inclusive, estendido para superfícies com adição de nitrogênio em análises por nanoesclerometria linear [206], com ensaios tribológico com cargas na ordem de mN (10^{-3} N) e regime elástico (sem deformação plástica). No entanto, por se basear no cisalhamento da estrutura em alta temperatura, pode-se considerar que a aplicação direta do modelo ao mecanismo de atrito está ligada diretamente ao regime com deformação plástica ou criação de tribofilmes interfaciais, o que não condiz com parte dos estudos. Assim, apesar de válida, o uso da relação não é estritamente correto.

Para explicar a possível validade em alguns cenários, um fator pode ser destacado: a teoria trata, também, diretamente da blindagem dos cátions por ânions e, portanto, uma possível relação com a disponibilidade eletrônica interfacial pode ser sugerida para regimes em escala nanométrica e ausência de desgaste. No entanto, ainda há um limitante: a teoria serve apenas para materiais cristalinos, diferentemente do fator proposto no presente trabalho. Para verificar se a extrapolação da ideia tem validade também nesses sistemas, sugeriu-se comparar o fator físico-químico, como proposto aqui, com o potencial iônico. O cálculo utilizado foi o mesmo aplicado para o sistema de carbono amorfo, com dados teóricos de densidade e média de polarizabilidade, além de utilizar a abordagem de comparação direta entre coeficientes de atrito. O resultado é apresentado na Figura 32.

Em análise preliminar pode-se verificar que, como esperado, o potencial iônico e o fator físico-químico proposto no trabalho são inversamente proporcionais. Um óxido que possui maior potencial iônico possui maior blindagem do cátion pelos átomos de oxigênio circundantes. De fato, a polarizabilidade de um átomo de oxigênio é menor do que dos metais. Dessa forma, a maior blindagem pode tornar o cátion metálico menos exposto e, portanto, menos passível de interações eletrônicas que gerariam o atrito em escala nanométrica. Tanto no trabalho de Erdemir, apresentado

na Figura 31, quando nos cálculos preliminares da Figura 32, alguns pontos de divergência na tendência são observados. No entanto, nessa primeira correlação, o cálculo foi simplificado (sem determinação de planos de deslizamento ou fase do material, por exemplo) e os coeficientes de atrito apresentados na referência são em macroescala e em alta temperatura. Apesar de mais raros, trabalhos de nanotribologia de metais nitretados e oxidados apresentam tendências semelhantes [160,207,208] em regimes sem desgaste e baixas temperaturas, tornando esses sistemas como potenciais materiais para verificar a validade do modelo.

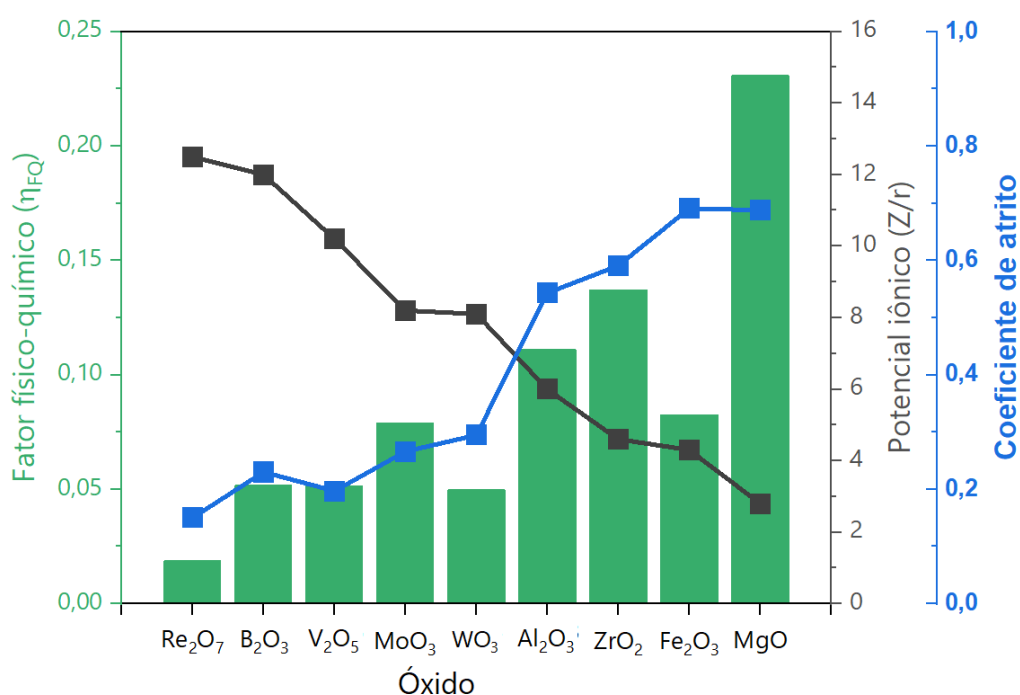


Figura 32. Comparação do potencial iônico com o fator físico-químico proposto neste trabalho para diferentes óxidos metálicos. Parte dos dados utilizados para a montagem do gráfico foram obtidos em [101,205].

De maneira específica, os dados anteriormente publicados por Menezes e colaboradores [208] são completos o suficiente para uma análise aprofundada. Nesse trabalho, amostras de ferro puro foram submetidas a processo de nitretação a plasma, seguido de diferentes tempos de pós-oxidação utilizando o mesmo sistema. Tal procedimento resultou em uma série de amostras com diferentes teores de nitretos e óxidos na superfície, que foram identificados e quantificados. Posteriormente, essas

amostras passaram por nanoesclerometria linear e o coeficiente de atrito foi medido com diferentes forças normais. Para adequar os dados reportados com a proposta aqui apresentada, foi necessário multiplicar cada ponto de coeficiente de atrito pela sua respectiva força normal, considerando as incertezas. Dessa forma, foi possível ajustar uma equação (neste caso, também linear) para cada amostra (com o intuito de aproximar o coeficiente de atrito e sua incerteza para a série completa e medições e não cada ponto). A Figura 33 traz o resultado do procedimento para as cinco amostras avaliadas.

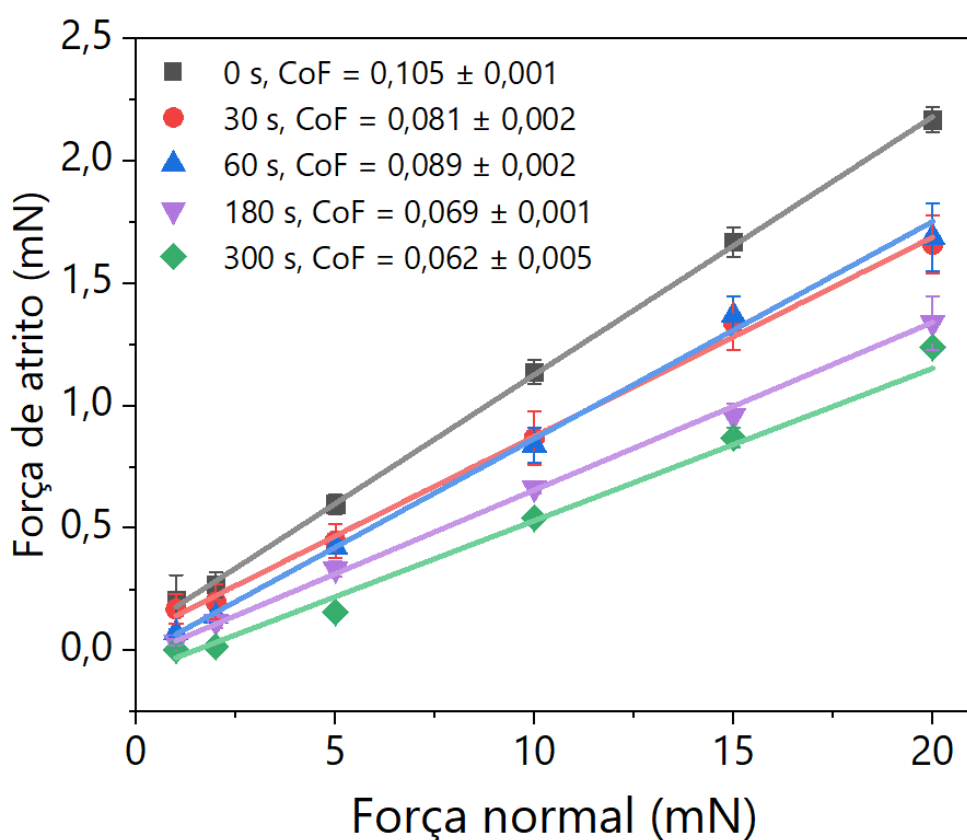


Figura 33. Forças de atrito para amostras nitretadas de ferro submetidas a diferentes tempos de pós-oxidação. As linhas indicam o ajuste linear utilizado para cada amostra e o coeficiente de atrito (CoF) apresentado na legenda, para cada tempo de pós-oxidação, foi obtido com o coeficiente angular do ajuste. Os dados de atrito utilizados foram obtidos em [208].

Primeiramente, é possível perceber que os resultados são bem representados por uma equação linear e, portanto, o ajuste aqui sugerido é válido. Com isso, os valores

de coeficiente de atrito obtidos são passíveis de análise. Para o cálculo da constante físico-química teórica, são necessários dados sobre a composição das amostras. Para isso, utilizou-se, da mesma forma, informações fornecidas pelo trabalho previamente publicado e resumidas na Tabela 9.

Tabela 9. Dados das amostras para cálculo da constante físico-química, baseados em resultados publicados em [208].

Tempo de oxidação (s)	Fe ₂ N (%)	Fe ₃ O ₄ (%)
0	97,5	2,5
30	65,0	35,0
60	66,4	33,6
180	56,5	43,5
300	40,4	59,6

Em posse das informações apresentadas e dos valores de polarizabilidade para cada átomo que constitui o sistema, foi possível calcular o valor teórico para cada condição. Como feito anteriormente, diferentes razões entre amostras foram propostas para comparação direta. O conceito de razão entre coeficientes de atrito e a constante físico-química foi escolhida por se tratar de uma comparação mais independente. Nesse caso, comparou-se, primeiramente, a amostra sem oxidação com as amostras oxidadas e, na sequência, a comparação entre as amostras oxidadas é apresentada. O resultado é apresentado na Figura 34.

Em primeira análise, é possível avaliar que a correlação quali- e quantitativa entre o modelo e os dados experimentais também é válida para este conjunto independente de dados. A divergência pontual em algumas condições é esperada devido à simplificação de alguns parâmetros e da possível não homogeneidade da superfície, com regiões possivelmente mais ricas em óxidos ou em nitretos. No entanto, como uma aproximação média, é possível concluir que, para esse sistema, mesmo com força normal aplicada na ordem de micronewtons (10^{-6} N), mas regime elástico, as interações intermoleculares representadas no modelo pela polarizabilidade descrevem de maneira eficiente o comportamento nanotribológico do sistema.

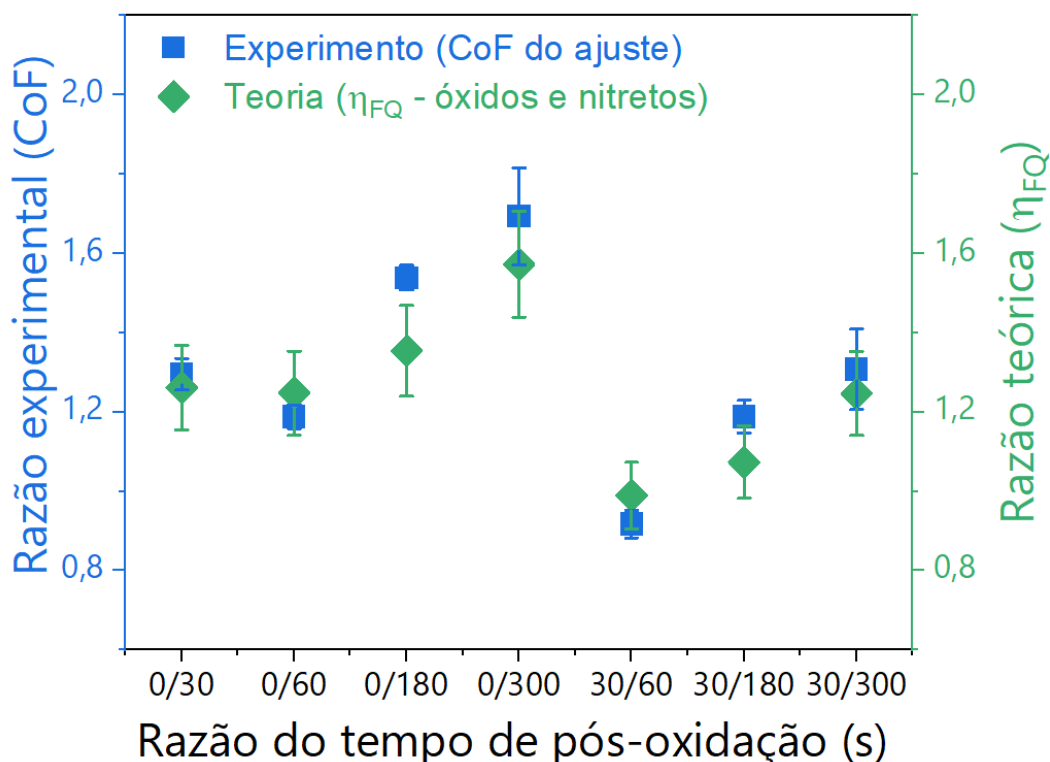


Figura 34. Comparação, por razões, dos dados experimentais e calculados para as diferentes amostras de ferro com diferentes teores de óxidos e nitretos.

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Utilizando sistemas constituídos por filmes finos de carbono amorfo com diferentes concentrações de hidrogênio e flúor, foi possível propor um fator simples proporcional à polarizabilidade e que engloba diferentes parâmetros físico-químicos responsáveis pelo comportamento de atrito em nanoescala, como a eletronegatividade e o raio absoluto dos átomos em contato. No regime elástico, as forças vdW tendem a desempenhar um papel fundamental e, quando a constante de amortecimento físico-química é comparada com dados experimentais, parecem descrever a variação do atrito com a composição química. Para uma comparação independente e em um sistema diferente (cristalino), foi possível utilizar duas abordagens. A primeira compara o modelo proposto com a teoria desenvolvida anteriormente por Erdemir para a

lubrificação de diferentes óxidos em alta temperatura e estudos em macroescala. Como a base do modelo é o potencial iônico e a blindagem de cátions metálicos por átomos de oxigênio, foi possível correlacionar o efeito com a disponibilidade eletrônica e, portanto, o fator físico-químico aqui desenvolvido. Na segunda abordagem, dados experimentais já publicados e obtidos em um sistema diferente (com medições de nanoesclerometria linear) foram analisados e, em posse de propriedades químicas e estruturais das fases que constituem a superfície, foi possível comparar experimentos independentes com modelo aqui proposto. Em ambas as abordagens, como ocorreu no sistema de materiais amorfos, a correlação foi eficiente, mesmo com a simplicidade do modelo aplicado.

Com isso, o desenvolvimento desse fator que pode ser facilmente incluído nos cálculos tribológicos parece ser um caminho promissor para novos avanços, pois o modelo se ajusta bem aos dados experimentais e não diverge, *a priori*, dos resultados reportados e/ou conclusões desenvolvidas anteriormente. Mais do que isso, pode encorajar discussões físico-químicas sobre trabalhos já publicados, não restritos à nanoescala, contanto que o regime seja elástico (apesar de, como visto nos dados do modelo de Erdemir, parecer funcionar também em sistemas com formação de tribofilme na interface de deslizamento).

Resumindo, a incorporação de uma constante físico-química parece ser necessária para melhor compreender e descrever o comportamento do atrito quando a química da superfície desempenha um papel crítico nos eventos tribológicos. Esta constante de amortecimento também pode ser adicionada em modelos de nanoatrito generalistas que já agregam outros fenômenos ligados ao atrito, como a contribuição fonônica. Desta forma, o modelo proposto pode ser usado não apenas no desenvolvimento, fabricação, previsão de propriedades e otimização de sistemas em nanoescala, mas também pode explicar o comportamento das lagartixas escalando árvores, como Aristóteles descreveu há mais de dois milênios.

5 EFEITO ISOTÓPICO INDIRETO NO ATRITO EM NANOESCALA²

Neste capítulo será apresentado um estudo relativo ao efeito isotópico no atrito em nanoescala. Este tema, tradicionalmente, possui duas abordagens divergentes para um mesmo efeito. Enquanto um trabalho trata, experimentalmente, da diferença de atrito entre superfícies passivadas com hidrogênio ou deutério com base no efeito puramente advindo da massa do isótopo, trabalhos por simulação mostram que, na verdade, não deveria haver diferenças marcantes com base apenas nessa característica. Da mesma forma, a polarizabilidade dos átomos de hidrogênio e deutério são praticamente iguais, indicando que a variação físico-química por si só não poderia descrever a variação repetidamente medida. Recentemente, explorou-se, também por simulações computacionais, o efeito de ligações pendentes na superfície de carbono (tanto hidrogenada quanto deuterada), sugerindo a possibilidade de um caminho intermediário entre as duas linhas. Com o intuito de investigar e propor essa relação na nanotribologia dos sistemas, dados obtidos por simulação serão diretamente comparados com dados experimentais para tentativa de proposta de um mecanismo generalizado para o fenômeno.

²Parte dos resultados aqui apresentados foi publicada em: “**Leidens, L. M.**; Matté, D.; Rech, G. L.; Zorzi, J. E.; Michels, A. F.; Alvarez, F.; Perottoni, C. A.; Figueroa, C. A. *Different Desorption Rates Prompting an Indirect Isotopic Effect on Nanoscale Friction*. Appl. Surf. Sci. Adv. 2022, 7, 4–10”.

5.1 INTRODUÇÃO

Como citado anteriormente, as forças de atrito atraem a atenção há séculos em diferentes áreas [38], incluindo, entre outros fatos, a influência direta na revolução na Termodinâmica do século XIX, quando o conde Rumford propôs e realizou experimentos pioneiros que resultaram na primeira evidência da produção de calor por atrito, influenciando a teoria nascente do calor [40]. Apesar de ser indispensável em situação cotidianas, como uma simples caminhada, as perdas por atrito ainda constituem um grande problema para aplicação, da nano- a macroescala [55].

A compreensão completa do atrito em nanoescala ainda está aberta e é um campo profícuo de debate, investigação e descobertas [128]. Existem diferentes mecanismos para descrever o atrito na escala atômica, mas três fatores são geralmente considerados: atrito fonônico, eletrônico e de van der Waals. O atrito fonônico está relacionado à vibração de ligações químicas e dissipação de energia através de fônons entre as superfícies que interagem [71,209,210], sendo recentemente sugerido como um canal em potencial para controlar a resposta tribológica de sistemas [64]. O atrito eletrônico, por sua vez, está relacionado à criação de pares elétron-buraco e conformação de elétrons em bandas condutoras dos materiais [86]. Finalmente, o atrito de van der Waals está relacionado às interações intermoleculares na interface de deslizamento e também é diretamente associado à adesão entre as superfícies [14,37,47].

O fator fonônico, em particular, foi utilizado para elucidar o comportamento de atrito experimental em superfícies hidrogenadas e deuteradas de carbono e silício [16]. Neste trabalho tradicional e amplamente difundido na área, o efeito isotópico, isto é, a diferença entre as superfícies passivadas com hidrogênio (H) e deutério (D), foi utilizado para separar outras contribuições, como energia de ligação química, interações de van der Waals (vdW) e estrutura eletrônica. Os autores indicam que a diferença de vibração entre as ligações C-H e C-D são responsáveis pelo comportamento distinto medido.

No entanto, o efeito isotópico não está apenas relacionado a diferentes frequências de vibração dependendo da massa do átomo (comportamento puramente fonônico), mas também a diferentes taxas de dessorção de adsorbatos na interface,

como já explorado na bibliografia. Mo *et al.* [17] afirmam e reportam, com resultados de simulação computacional, que o efeito que provoca, realmente, a variação no atrito pode estar, de fato, relacionado a diferentes taxas de dessorção e coberturas de H e D na superfície. Uma mudança pura na massa do isótopo não foi suficiente para validar os experimentos via simulação. Embora o trabalho tenha introduzido novas evidências contra um efeito puramente isotópico no atrito fonônico (resultante apenas da variação na vibração de ligação química), o mecanismo real por trás do efeito ainda não foi totalmente desenvolvido. A pergunta permaneceu: de fato, se os átomos de hidrogênio dessorvem mais rápido do que os de deutério, como o atrito varia? Essa questão deve ser considerada em estudos experimentais?

Um trabalho posterior [211] sobre o comportamento de atrito de amostras de isótopos de C foi publicado, mas não encerra totalmente essa questão, principalmente porque a variação causada pela substituição isotópica de átomos de carbono é muito pequena em comparação com a diferença de massa H e D. Conseqüentemente, o efeito medido e relatado sobre o atrito é quase inexpressivo e está dentro da incerteza da medição e/ou simulação. Assim, neste momento, embora trabalhos experimentais tenham concluído a existência de um efeito isotópico direto para o atrito, as abordagens teóricas não mostraram uma relação pura entre isótopos e atrito. O efeito, sem dúvidas, existe, mas uma teoria integradora ainda é necessária para unir os resultados de simulação e experimentos.

Em trabalho recente de simulação [18], foi possível verificar que a substituição de hidrogênio por deutério em superfícies de carbono não modifica substancialmente o comportamento de atrito. De fato, mesmo extrapolando a massa do isótopo H para valores de até 16 unidades de massa, resultados corroborando as conclusões de Mo *et al.* [17] foram relatados (sem efeito direto na condição com ausência de ligações pendentes). Além disso, avaliando os resultados obtidos, observou-se um novo componente para possível debate: a criação de ligações pendentes de carbono tem uma influência significativa no mecanismo de atrito simulado. Tais ligações podem ser descritas como defeitos na superfície, como radicais livres imobilizados (visto a similaridade com esta espécie química, mas mantendo o caráter sólido da superfície aqui estudada) ou como ligações insaturadas e não preenchidas, não sendo possível satisfazer a valência de um determinado átomo. O efeito deste tipo de vacância é

relatado e explorado para diferentes materiais, incluindo semicondutores [212]. Quando defeitos são criados em uma superfície hidrogenada (substituindo adsorbatos de hidrogênio por átomos de carbono com ligações incompletas), pequenas mudanças no recobrimento já são suficientes para variações de atrito maiores do que o esperado pela massa dos isótopos propriamente dita [18] e, portanto, poderiam ser causa dos fenômenos medidos experimentalmente.

O efeito de van der Waals e, particularmente, Forças de London, como proposto no Capítulo 4, para determinação da constante físico-química de amortecimento, não pode ser tratado, *a priori*, como fator principal na variação de atrito entre filmes hidrogenados e passivados. Como a base desta contribuição está diretamente ligada às polarizabilidades dos átomos em contato, as polarizabilidades de hidrogênio e deutério deveriam ser suficientemente distintas para gerar a diferença. A bibliografia [213] indica que a diferença está na ordem de 5%, quando compara-se H e D, e, portanto, vista a variação linear pela equação (considerando a praticamente densidade constante com a substituição), não haveria justificativa para uma variação expressiva. No entanto, manter essa contribuição inalterada entre estes sistemas, auxilia a elucidação dos mecanismos e busca de outros fatores relevantes.

Neste trabalho, um modelo de dessorção de átomos de hidrogênio e deutério será proposto na tentativa de tornar mais claro o efeito isotópico no atrito em nanoescala. Além disso, o efeito de criação de defeitos no atrito de uma superfície deuterada será comparado aos dados já publicados [18] para superfícies de diamante hidrogenadas com o mesmo conteúdo de átomos de carbono com ligações pendentes na interface. Finalmente, espera-se integrar comportamentos contraditórios previamente relatados a partir de abordagens experimentais e teóricas na mesma tendência geral, melhorando discussão desse tema amplamente debatido, sem consenso, na área.

5.2 MÉTODOS

A metodologia é dividida em duas partes: (i) primeiramente, um modelo simples para explorar as diferentes taxas de dessorção de isótopos em superfícies é desenvolvido e testado, e (ii) na sequência, foram realizadas simulações de dinâmica

molecular (MD, do inglês *molecular dynamics*) para avaliação das forças de atrito em superfícies em condições semelhantes às obtidas no modelo de dessorção ao atingir o estado estacionário.

A conhecida diferença entre as taxas de dessorção de hidrogênio e deutério foi o conceito inicial usado para desenvolver o modelo, onde a sutil diferença na energia vibracional do ponto zero (ZPE) para as ligações C-D e C-H é a principal responsável por fenômenos dependentes da massa dos isótopos, como amplamente explorado em diferentes áreas [20]. Para avaliar quantitativamente o efeito, considerou-se um processo termoativado de quebra de ligação química na interface que segue uma distribuição de Boltzmann, como já sugerido em outras análises nanotribológicas [215]. As constantes fundamentais e as propriedades dos materiais utilizados nos cálculos foram obtidas na bibliografia e citadas no ponto do texto onde foram utilizadas. A fim de comparar a abordagem teórica com resultados experimentais, foram considerados dados tribológicos e físico-químicos sobre sistemas materiais semelhantes publicados em anteriormente [22,23]. De maneira mais específica, filmes finos de carbono amorfo foram depositados em substratos de Si (100) com metodologia já validada [24] utilizando deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) com uma fonte RF (13,56 MHz) e diferentes misturas de metano (CH_4) e metano deuterado (CD_4). Tal procedimento resultou em amostras com diferentes teores de hidrogênio e deutério. Essas amostras foram avaliadas por microscopia de força lateral (LFM), a fim de explorar a variação do comportamento de nanoatrito com o conteúdo atômico dos diferentes isótopos. Os dados de entrada para os cálculos utilizando o modelo proposto (composição química e a temperatura) provêm destes trabalhos experimentais citados. Com o intuito de normalizar os resultados e permitir a comparação entre diferentes abordagens, uma análise de razões é proposta. Com ela, é possível comparar os resultados de diferentes amostras em relação à amostra mais hidrogenada. Assim, é possível quantificar e inferir o efeito da substituição de átomos de H por D no atrito em comparação com uma superfície não-deuterada. Como a dessorção é um evento termo-dependente, a análise foi, finalmente, extrapolada para um conjunto de temperaturas a fim de complementar a discussão em diferentes condições utilizando o mesmo modelo proposto.

Para a segunda parte do trabalho, os dados foram obtidos por simulações MD usando o *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) com o potencial de ordem reativa intermolecular adaptativa (AIREBO) para investigação do efeito de ligações pendentes na interface de deslizamento para superfícies de diamante monocristalino [111] passivadas por átomos de H e D, em colaboração com o Grupo de Física de Materiais e Cerâmicas Avançadas na Universidade de Caxias do Sul. As contribuições de longo alcance advindas das interações de van der Waals estão incluídas nesse potencial. A superfície cristalográfica utilizada nas simulações foi escolhida para ser semelhante a ambas as utilizadas por Cannara *et al.*, em medidas experimentais de atrito por AFM [16], e Mo *et al.* em simulações [17], isto é, os dois trabalhos que divergem quanto ao mecanismo. Como a configuração computacional é bem controlada e a temperatura foi mantida constante e igual a 10 K, é possível evitar interferências de diferentes fenômenos e analisar adequadamente, e de maneira isolada, o efeito de diferentes coberturas superficiais sobre o atrito.

A configuração para simulação também foi semelhante à utilizada em um trabalho anterior [19], consistindo de um arranjo que simula um sistema de ponta e substrato em condição espelhada, com três regiões distintas: (a) a região inferior (uma monocamada atômica considerada como uma placa rígida após o relaxamento das posições atômicas), (b) o conjunto NVT (conjunto canônico com número constante de partículas, volume do sistema e temperatura) a 10 K consistindo de cinco camadas atômicas acopladas a um termostato de Nose-Hoover com fator de atrito de 0,5 ps, e (c) a região superior de quatro camadas atômicas no conjunto NVE (conjunto microcanônico, com número constante de partículas, volume do sistema e energia total). Ou seja, a amostra é constituída por uma placa plana de 14,14 nm por 14,46 nm e 2,09 nm de espessura e a ponta é formada por uma placa de 2,5 nm x 2,6 nm x 1,7 nm. A camada atômica rígida inferior da amostra é usada para arrastar todo o sistema com uma velocidade constante de 1 Å/ps na direção cristalográfica [11-2]. Uma mola com constante de 3 eV/Å é fixa à camada superior rígida da ponta na direção oposta à direção de movimento da amostra. A força normal foi constante fixada e igual a 33 nN em todas as simulações. Após a minimização energética inicial, o sistema foi liberado para equilíbrio por 6 ps (60.000 passos). Na sequência, se inicia o movimento relativo da amostra. O sistema, então, evolui por um tempo entre 2,6 e 42 ps até atingir

uma condição considerada de estado estacionário, ou seja, quando a média da força lateral instantânea na mola e a temperatura da região NVE permanecem constantes. Uma representação esquemática da configuração utilizada durante as simulações de MD é apresentada na Figura 35.

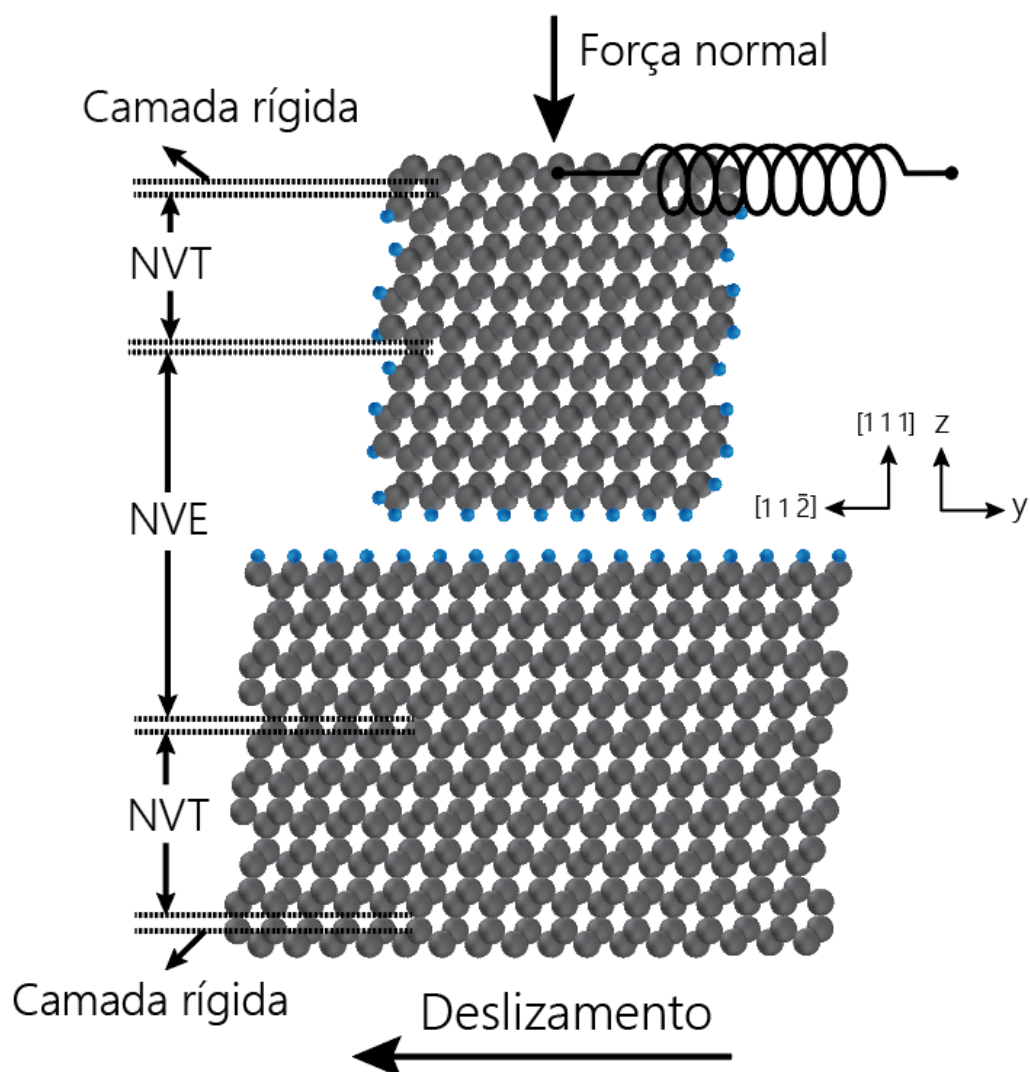


Figura 35. Esquema do sistema utilizado nas simulações de dinâmica molecular (MD). O sistema é composto por uma ponta de diamante (região superior) e parte do substrato também de diamante, ambos divididos em regiões NVE e NVT e uma camada rígida. Uma mola é presa à camada superior rígida da ponta, na direção oposta à direção do movimento da amostra.

Uma vez que o sistema está em regime de estado estacionário, a fase de aquisição de dados de atrito se inicia e dura um mínimo de 36 ps, com o intuito de obter

informações relativas a pelo menos quatro ciclos completos de força de atrito. Cada simulação teve, portanto, um total de 6.000.000 de passos de tempo, sendo usado um passo de 0,1 fs. Ambas as superfícies do corpo (amostra) e do contracorpo (ponta) foram passivadas com átomos de H, que atuam como adsorbatos na interface. A fim de explorar o efeito de massa sobre a contribuição fonônica no atrito, a massa dos átomos H na superfície do diamante foi artificialmente alterada de 1 u (H) para 2 u (D), mantendo o potencial interatômico inalterado. Para avaliação do efeito de possíveis eventos de desorção dos adsorbatos, a substituição de 2% e 5% dos átomos de D por átomos de C com ligações pendentes foi realizada nas superfícies da amostra e da ponteira, sendo os resultados comparados com a condição inalterada (cobertura total por D na interface).

Os resultados das superfícies passivadas apenas por átomos de hidrogênio de um trabalho anterior [18] foram, finalmente, comparados com as superfícies deuteradas aqui simuladas. Os modos vibracionais das ligações C-H (-D) a partir da transformada de Fourier da função de autocorrelação de velocidade foram obtidos para garantir que a substituição da massa gera condições esperadas quanto à vibração dos isótopos e suas ligações com carbono.

Embora certos valores de parâmetros para simulações de atrito sejam superiores à média usada em configurações experimentais, principalmente a velocidade de deslizamento (e esta seja uma questão atual em configurações computacionais e amplamente discutida [49]) a única variável em estudo (e, portanto, modificada) nas simulações é a massa do isótopo de H. Além disso, a velocidade utilizada é muito menor do que a velocidade do som no diamante, sugerindo que tal parâmetro não é um fator limitante na dissipação de energia fonônica e, conseqüentemente, possíveis efeitos baseados nesse fenômeno seriam identificados nos resultados. A análise dos dados da simulação foi implementada utilizando cadernos Jupyter [218] com linguagem Python. Os ajustes e análises das curvas foram realizados utilizando os pacotes LMFIT [26] e UNCERTAINTIES [27].

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de dessorção de adsorbatos x da superfície, representada como (R_x), pode ser expressa pela Equação (15), onde θ_x é a fração de cobertura do átomo x na superfície, com $\theta_x = \sigma_x/\sigma_T \approx [x]_{superfície}$ e, respectivamente, σ_x e σ_T sendo os sítios ativos ocupados por um átomo x e o número total de sítios ativos disponíveis na superfície. Aqui, $x = H$ ou D , uma vez que superfícies passivadas por H e/ou D são consideradas.

$$R_x = \frac{d\theta_x}{dt} = K_{d_x} \cdot \theta_x \quad (15)$$

A constante de dessorção (K_{d_x}), representando a quebra de ligação e um processo termo-ativado, segue uma distribuição de Boltzmann, mais conhecida como lei de Arrhenius, conforme apresentado na Equação (16). O fator K_{0_x} representa uma frequência, ou seja, o número de tentativas de quebra por segundo e, aqui, aproximado por ω_{0_x} (frequência fundamental de vibração de alongamento da ligação considerada no estudo). O termo ε_{d_x} corresponde à barreira de energia para a dessorção. Uma abordagem semelhante baseada em fenômenos térmicos foi sugerida anteriormente [215] para descrever o desgaste atômico em contatos de aspereza única durante medições de AFM.

$$K_{d_x} = K_{0_x} \cdot e^{-\varepsilon_{d_x}/kT} \quad (16)$$

Considerando o esquema da Figura 36, com os níveis eletrônicos vibracionais do estado fundamental [221] para as ligações C-H e C-D, é possível definir a energia de dissociação do estado vibracional fundamental (ou barreira de energia para dessorção, ε_{d_x}) e a energia de dissociação no equilíbrio para ligações C-H e C-D (ε_a).

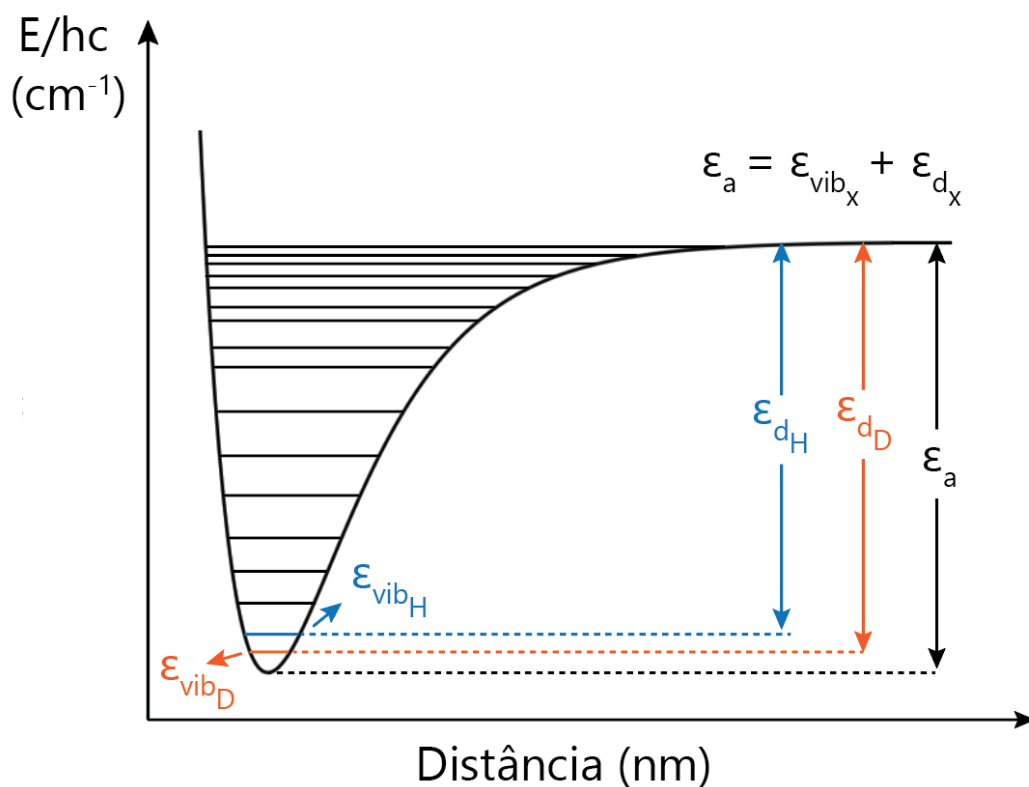


Figura 36. Esquema dos níveis eletrônicos vibracionais do estado fundamental para as ligações **C-H e C-D**. Na figura são indicadas as energias de vibração (ϵ_{vib_x}), barreira de energia para dessorção (ϵ_{d_x}) para cada átomo e a energia de dissociação no equilíbrio para ligações C-H e C-D (ϵ_a).

A energia vibracional do ponto zero (ZPE ou ϵ_{vib_x}) para as ligações é diferente e, uma vez que ϵ_a é considerada, neste ponto, praticamente a mesma, há uma diferença em ϵ_{d_x} para H e D. Para o caso exposto acima, ϵ_a é definido como um oscilador não-harmônico, conforme determinado na Equação (17).

$$\epsilon_a = \epsilon_{d_x} + \left(\frac{1}{2}\right) h\nu_x - \left(\frac{1}{4}\right) h\nu_x x_e \quad (17)$$

No entanto, é possível aproximar a condição do ZPE como um oscilador harmônico e a equação é simplificada, conforme apresentado na Equação (18).

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{d_x} + \left(\frac{1}{2}\right)h\nu_x = \varepsilon_{d_x} + \varepsilon_{vib_x} \quad (18)$$

Portanto, o fator ε_{d_x} para uma determinada ligação pode ser expresso como a Equação (19).

$$\varepsilon_{d_x} = \varepsilon_a - \varepsilon_{vib_x} \quad (19)$$

Ao reorganizar a Equação (20), considerando a Equação (5), K_{d_x} pode finalmente ser expressa como:

$$K_{d_x} = \omega_{0_x} \cdot \frac{e^{(\varepsilon_{vib_x})/kT}}{e^{(\varepsilon_a)/kT}} \quad (20)$$

Onde k é a constante de Boltzmann³ ($k = 0,008314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta do sistema. A frequência e energias de vibração são apresentadas na Tabela 10 para as ligações C-H e C-D com base na bibliografia [23, 28–32]. Pode-se notar que as energias ε_{a_H} e ε_{a_D} foram consideradas iguais em uma primeira aproximação. No entanto, ε_{a_D} e ε_{a_H} são ligeiramente diferentes e, por esta razão, os valores reais apresentados na bibliografia [29] foram utilizados nos cálculos seguintes para melhor aproximação.

³A constante de Boltzmann utilizada está na forma molar, ou seja, o valor relativo a um mol de espécies ($N_A=6.022 \cdot 10^{23}$). Para uma molécula, $k = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ e, portanto, para um mol: $k = 0,008314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Tabela 10. Intensidade das vibrações e energias calculadas para as ligações C-H e C-D, com dados da bibliografia [23, 28–32]

	Modos de alongamento (ω_{0x})		ε_{vib_x}	ε_{d_x}	ε_a
	(cm^{-1})	(s^{-1})	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C-H	~ 3000	$8,99 \cdot 10^{13}$	17,94	338,40	356,34
C-D	~ 2250	$6,75 \cdot 10^{13}$	13,46	341,40	354,86

Considerando $x = \text{H}$ ou D , as Equações (21) e (22) apresentam, finalmente, as taxas de dessorção para H e D, respectivamente.

$$R_H = \frac{d\theta_H}{dt} = K_{d_H} \cdot \theta_H \quad (21)$$

$$R_D = \frac{d\theta_D}{dt} = K_{d_D} \cdot \theta_D \quad (22)$$

Como as superfícies podem apresentar coberturas mistas de H e/ou D, o mecanismo de dessorção pode ser avaliado como uma combinação de eventos independentes de ambos os átomos ao longo do tempo. No caso de superfícies cobertas por diferentes quantidades de hidrogênio e deutério, a taxa de dessorção total é expressa na Equação (23).

$$R_T = (R_H + R_D) = \frac{d\theta_H}{dt} + \frac{d\theta_D}{dt} \quad (23)$$

Para uma melhor comparação de um conjunto de amostras, é possível calcular uma razão entre a taxa de dessorção total de cada amostra e a taxa de dessorção da amostra com o maior teor de hidrogênio aqui considerada. Como proposto na Equação (24), a razão expressa a taxa de dessorção relativa de uma amostra i em

comparação à amostra com maior conteúdo de hidrogênio de um conjunto, no mesmo intervalo de tempo e mesma temperatura.

$$Ratio = \frac{R_{T_i}}{R_{T_{Hmax}}} = \frac{\left(\frac{d\theta_{H_i}}{dt}\right) + \left(\frac{d\theta_{D_i}}{dt}\right)}{\left(\frac{d\theta_{Hmax}}{dt}\right)} = \frac{(K_{dH} \cdot \theta_H)_i + (K_{dD} \cdot \theta_D)_i}{(K_{dH} \cdot \theta_H)_{max}} \quad (24)$$

Usando essa abordagem, é possível comparar diretamente a tendência dos resultados experimentais de atrito com os resultados do modelo. O conjunto experimental de resultados utilizados para comparação foi publicada por Echeverrigaray *et al.* [22], onde amostras de filmes finos de carbono amorfo com diferentes teores de H e D tiveram suas propriedades nanotribológicas avaliadas por LFM. A Tabela 11 apresenta o conteúdo atômico das amostras.

Tabela 11. Composição atômica das amostras utilizadas nos experimentos [46,216]

Amostra	H (at. % at.) $\approx (\theta_H \cdot 100)$	D (em. % at.) $\approx (\theta_D \cdot 100)$
(i)	20	0
(ii)	14	5
(iii)	10	8
(iv)	7	11
(v)	0	17

Para a aplicação do modelo, θ_x para cada amostra foi aproximada como a fração atômica de H e D, respectivamente, conforme indicado anteriormente. Neste caso, a razão é calculada para as forças de atrito (F_A) obtidas experimentalmente, conforme Equação (25).

$$Ratio = \frac{F_{A_i}}{F_{A_{Hmax}}} \quad (25)$$

A energia adicional da pressão de contato durante o ensaio tribológico, como proposto e validado em trabalho anterior [21], não foi avaliada, uma vez que é considerada constante devido a propriedades físico-químicas e mecânicas semelhantes de todas as amostras, mantendo sempre os mesmos parâmetros de deslizamento, conforme relatado em [216]. Portanto, a razão usada para avaliação dos resultados cancelaria essa contribuição constante para todas as amostras. A Figura 37 apresenta a comparação entre o modelo aqui proposto e os resultados experimentais para amostras considerando coberturas atômicas de superfícies teóricas iguais à fração de H e/ou D do experimento e a amostra de 20 % at. de H (e 0 % at. de D) como condição de dessorção máxima, por ser a amostra mais hidrogenada.

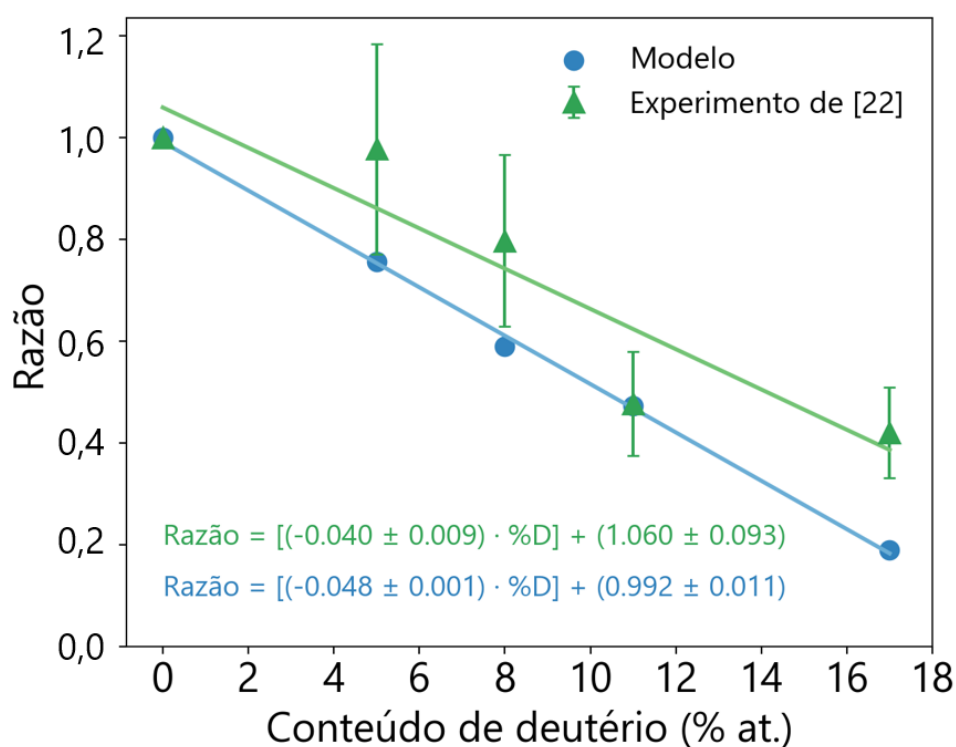


Figura 37. Comparação entre o modelo teórico e dados experimentais considerando a diferença de taxas de dessorção para superfícies com diferentes coberturas H/D. Os dados experimentais foram obtidos por LFM e previamente relatados [216]. As razões são usadas para comparar diretamente o modelo com os dados de atrito obtidos experimentalmente. As equações para ambas as regressões lineares são apresentadas no canto esquerdo da figura, com R^2 igual a 0,998 e 0,857 para o ajuste dos dados teóricos e experimentais, respectivamente.

Primeiramente, pode-se notar um comportamento monotônico decrescente das razões calculadas para a abordagem teórica. Isso significa que quanto maior o teor de cobertura de deutério, menor a taxa de dessorção dos átomos adsorvidos. Em segundo lugar, a razão da força de atrito também diminui monotonicamente em função do teor de deutério seguindo a mesma tendência da razão da taxa de dessorção, considerando a incerteza experimental.

A pequena mudança em ε_{vib_x} pode resultar em tal efeito, como também explorado experimentalmente por Figueroa *et al.* [226] para o aumento da dureza superficial das ligas de ferro, em que a redução da ZPE leva a uma menor energia de cisão das ligações hidrogênio-metal em comparação com as ligações deutério-metal. De fato, tal propriedade baseada na diferença isotópica também é uma ferramenta chave para outras aplicações, com o conhecido efeito cinético isotópico (KIE) [20,34], e foi até relatada como o mecanismo real em relação ao efeito isotópico no atrito por Mo *et al.* [17], contrastando os resultados experimentais tratados como único mecanismo em vigência à época [16], que consideram a massa atômica como o parâmetro crítico para tal efeito.

Quando os dados experimentais são comparados, também na Figura 37, é possível notar que a tendência é semelhante dentro da incerteza e apresenta concordância com o modelo, considerando os dados experimentais disponíveis e previamente relatados. Desvios são, obviamente, esperados, uma vez que os dados experimentais são totalmente independentes do modelo, que apenas avalia uma possível diferença nas taxas de dessorção, sendo que os eventos tribológicos podem ser constituídos por diferentes contribuições gerando um efeito coletivo. Isso significa que os resultados experimentais podem depender de outros efeitos ou interferências, gerando pequenos desvios. Portanto, com base em uma comparação direta puramente isotópica, a diferença nas taxas de dessorção parece ter um papel relevante para descrever o efeito para as condições aqui estudadas

Conforme indicado na Equação (2), a dessorção é um processo termo-dependente. Portanto, também é possível avaliar a mesma relação proposta em função da temperatura do sistema/ambiente. A Figura 38 mostra as razões teóricas, também

calculadas com a Equação (20), para um conjunto de temperaturas (de 65 a 800 K), incluindo a temperatura semelhante aos testes experimentais (298 K).

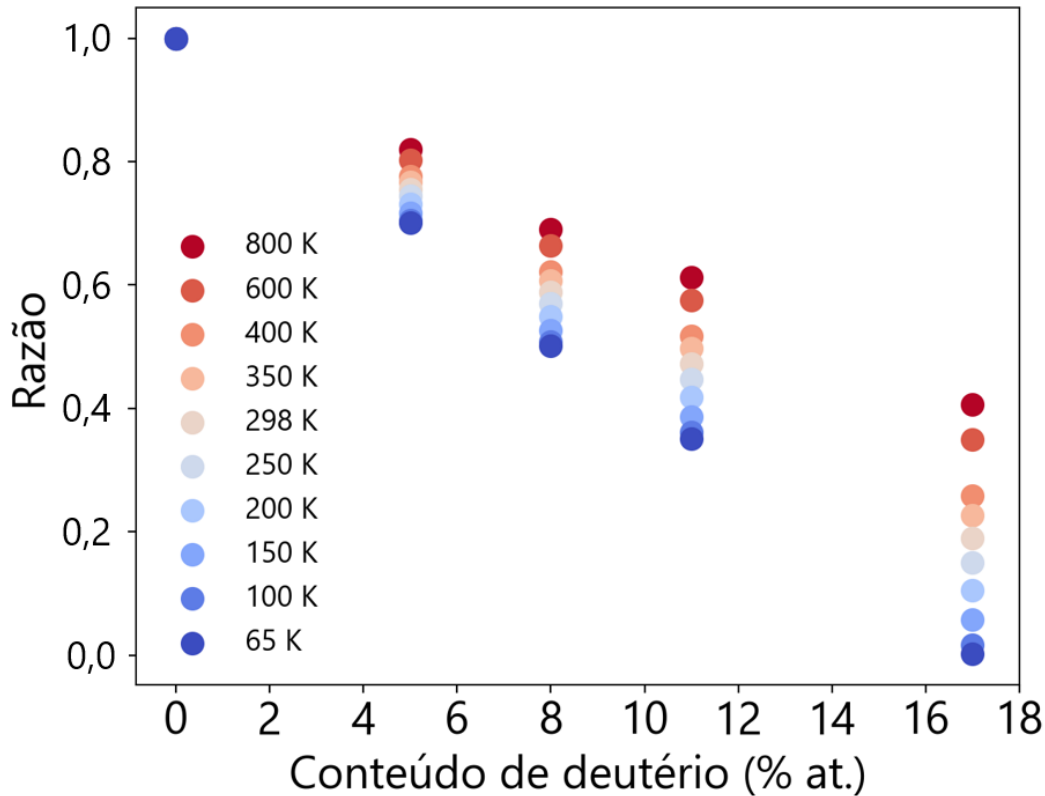


Figura 38. Razões obtidas com o modelo teórico para diferentes composições de H e D sob temperaturas distintas. As temperaturas exploradas variam entre 65 e 800 K, incluindo a temperatura de 298 K, utilizada nos ensaios experimentais.

A diminuição monotônica com o aumento do teor de deutério na superfície é mantida em todos os casos, embora uma clara diferença seja notada: à medida que o teor de deutério aumenta, a dispersão da taxa de dessorção aumenta. Esse resultado indica que a diferença causada pela dessorção pode ser menor em temperaturas mais elevadas, mas ainda está presente e representativa até pelo menos 800 K. Pode-se notar que a inclinação de uma reta hipotética passando sobre os pontos de cada temperatura diminuiria com o aumento da temperatura, indicando que a diferença relativa de dessorção diminui com a temperatura. Portanto, para amostras que passam por processos de tratamento térmico, a diferença pode ser menor, mas ainda consistente e

relevante para temperaturas de até 800 K. Por outro lado, quando a temperatura é muito menor, o efeito pode ser ainda mais evidenciado, como visualizado no cenário com temperatura de 65 K. A dessorção relativa de D quando comparada a H é muito próxima de zero, porque a dessorção é dificultada em tal temperatura para ambos os átomos. Portanto, se apenas uma quantidade mínima de H for dessorvida, a dessorção de D pode ser praticamente desconsiderada. Quanto maior o conteúdo de D na superfície, maior o peso do efeito isotópico no mecanismo: o átomo de D precisa de mais energia térmica para dessorver.

A fim de complementar os resultados e melhorar a compreensão sobre como o processo de dessorção possivelmente afeta o comportamento de atrito dos materiais aqui explorados, simulações de MD foram realizadas para avaliar o efeito de criação de defeitos (para correlacionar com a dessorção) no atrito de superfícies de diamante cobertas com H e D, usando um potencial interatômico incluindo interações de vdW na interface. Os sistemas foram descritos seguindo a metodologia apresentada na seção de Métodos para garantir que a superfície seja coberta com a porcentagem exata de adsorbatos determinada em cada condição, sem recuperação ou dessorção/adsorção adicional durante o processo.

A Figura 39 mostra a densidade dos estados vibracionais (VDOS) da superfície do diamante passivada com átomos de hidrogênio de massas de 1 u e 2 u (H e D, respectivamente) obtidas a partir da função de autocorrelação de velocidade das simulações realizadas. Pode-se notar que a dinâmica vibracional dos sistemas é adequadamente capturada pelas simulações, uma vez que a contribuição atribuída ao modo de alongamento C-H, próximo a 3000 cm^{-1} , é evidenciada. Além disso, este pico é deslocado para um número de onda mais baixo para um isótopo com massa igual a 2 u, como esperado para a ligação com deutério. Os resultados concordam com as características vibracionais de dados experimentais de materiais similares, incluindo as amostras reais utilizadas para comparação com o modelo [46,223,225]. Como as simulações de MD capturam a dinâmica vibracional do sistema, pode-se inferir que os dados de atrito podem refletir qualquer possível efeito fonônico direto no mecanismo.

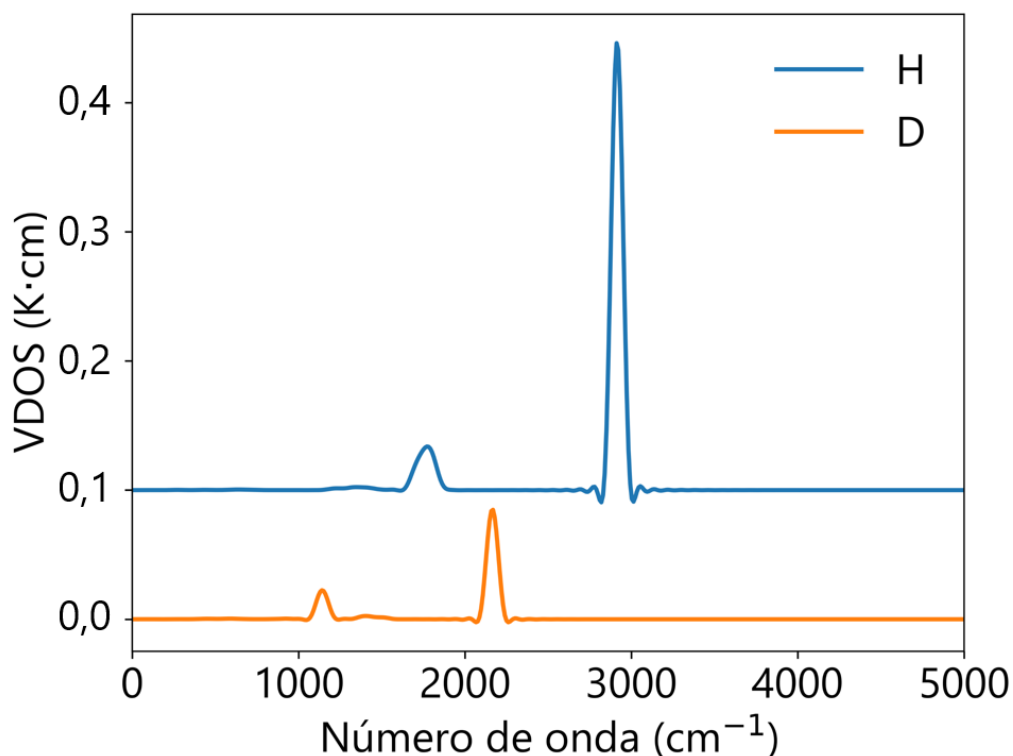


Figura 39. Densidade de estados vibracionais (VDOS) para ambas as superfícies simuladas. Pelas simulações de dinâmica molecular, superfícies de diamante passivadas por H (massa de 1 u) e por D (massa de 2 u) são avaliadas e comportamentos típicos das ligações C-H e C-D podem, realmente, ser observados na figura.

A fim de explorar a diferença de atrito associada às coberturas e densidade de defeitos de diferentes superfícies (átomos de carbono com ligações pendentes substituindo H/D na interface), a Figura 40 apresenta a força de atrito para superfícies de diamante total e parcialmente cobertas por isótopos de hidrogênio com massas atômicas de 1 ou 2 u (para comparar o comportamento de atrito com átomos de H e D, respectivamente, como adsorbatos), sob uma carga normal de 33 nN.

Primeiramente, pode-se notar que, em condições idênticas de cobertura, é possível afirmar que as superfícies passivadas por H e D apresentam forças de atrito semelhantes, pois os resultados estão dentro da incerteza calculada com nível de significância de 0,05.

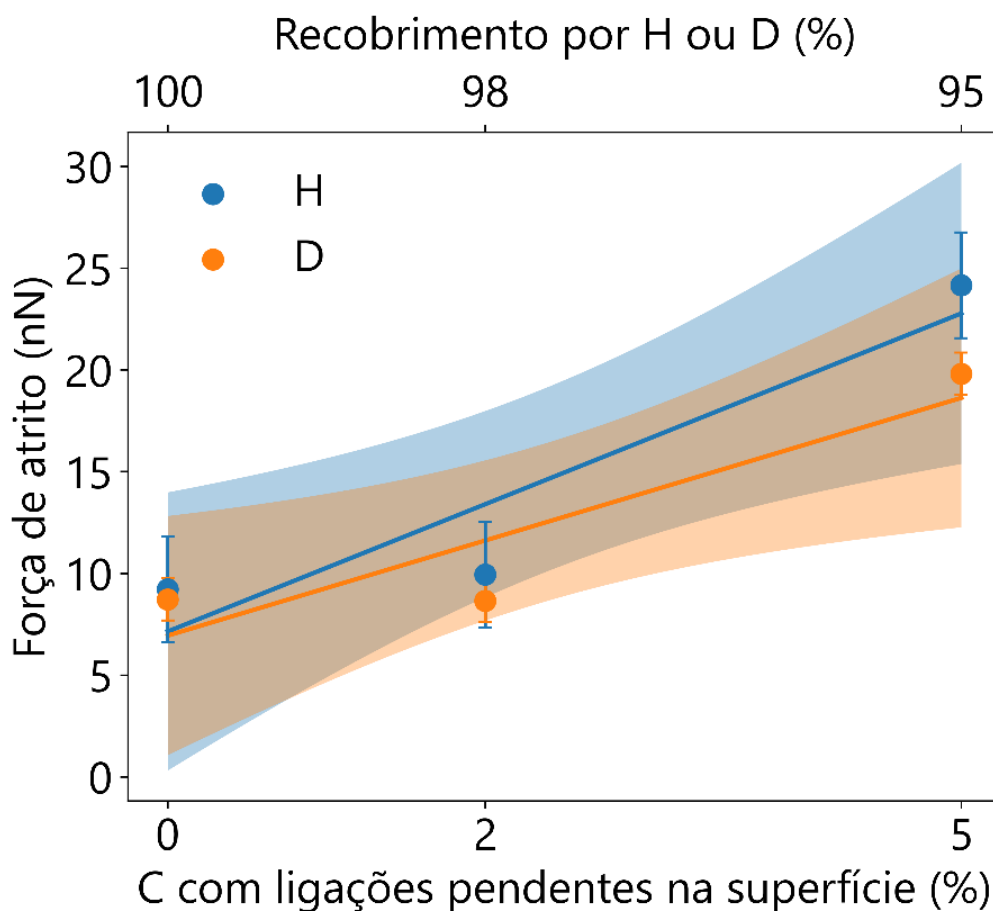


Figura 40. Forças de atrito obtidas por dinâmica molecular para superfícies total e parcialmente cobertas por átomos de isótopos de H com massas atômicas de 1 e 2 u. Dados de amostras hidrogenadas foram obtidos de trabalho anterior [18] e comparado com as simulações das superfícies deuteradas. Os átomos de H/D na camada passivada em ambas as superfícies (par tribológico) foram gradualmente substituídos por átomos de carbono com ligações pendentes para simular a condição logo após dessorção. As bandas de cores azul e laranja representam um intervalo de confiança de 95% para as forças de atrito das superfícies passivadas por H e D, respectivamente. A carga normal utilizada nas simulações é fixa em 33 nN.

No entanto, ao comparar as condições totalmente e parcialmente passivada, considerando uma pequena diferença de 5% na cobertura da superfície, os resultados são, de fato diferentes, com maior atrito para uma superfície menos passivada, isto é, com mais átomos de carbono com ligações pendentes disponíveis na interface para superfícies cobertas por H e D. Uma diferença de cobertura tão pequena é possível, uma vez que esse modelo e trabalhos anteriores apontam para uma diferença de taxas

de dessorção até duas vezes maior para superfícies hidrogenadas [226], sendo maior do que o efeito isotópico no atrito em nanoescala publicado por Cannara *et al.* [16] e De Mello *et al.* [46], com diferença de aproximadamente 35%.

Na simulação, a condição é totalmente controlada para que os átomos de carbono ativos substituam os átomos H ou D, ou seja, o átomo de carbono preserva a ligação pendente após a clivagem. Isso pode ser garantido porque todas as simulações aqui discutidas foram realizadas a uma temperatura de 10 K, ou seja, sob uma condição que dificulta a reconstrução da superfície e a dessorção/adsorção adicional. Esses resultados estão de acordo com trabalho anterior [18] e inferências publicadas por Mo *et al.* [17]. Adicionalmente, a Figura 41 apresenta traços brutos das forças de atrito instantâneo em função do deslizamento para ambas as superfícies, em condições de cobertura total (100%) pelos adsorbatos e criação de defeitos parciais (5%) para (a) H e (b) D, respectivamente.

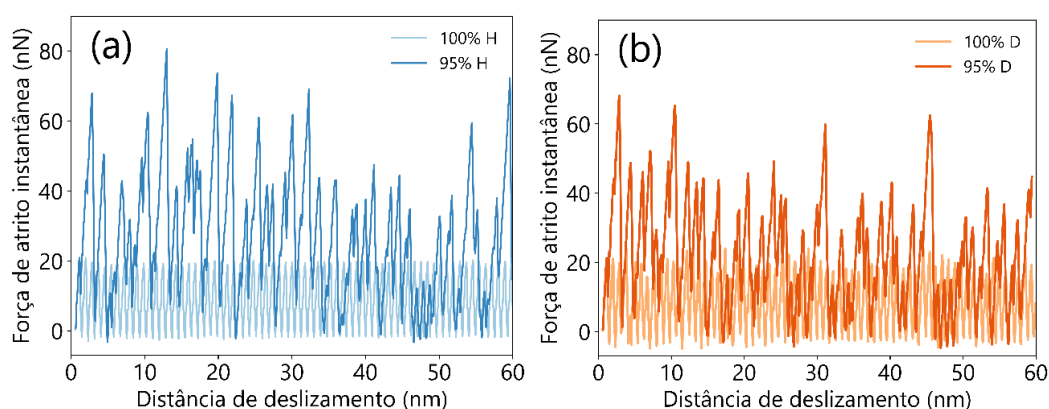


Figura 41. Traços brutos de forças de atrito instantâneas para superfícies total e parcialmente cobertas por átomos de H e D. Superfícies de diamante passivadas por átomos de (a) hidrogênio e (b) deutério são apresentadas. Duas condições são avaliadas: uma superfície totalmente passivada e uma superfície com 5% de defeitos (átomos de carbono com ligações pendentes). Nota-se uma clara diferença entre as condições de uma superfície semelhante (modificando apenas o teor de revestimento, devido à presença de sítios ativos). No entanto, quando comparadas entre si, as amostras com isótopos diferentes como adsorbatos apresentam tendência semelhante tanto qualitativa quanto quantitativamente.

Pode-se notar que na condição de passivação total ambas as superfícies apresentam resultados semelhantes, com deslizamento *stick-slip*, independente da

massa isotópica. No entanto, quando os átomos H ou D são substituídos por defeitos ativos, o comportamento muda. A força de atrito variável pode estar ligada à presença de átomos de carbono com ligações pendentes na interface (uma possível consequência da dessorção de espécimes adsorvidos). Portanto, mesmo um pequeno conteúdo de átomos de carbono não passivados pode levar a uma diferença substancial nas forças de atrito de tal sistema (tanto na forma quanto no seu valor). Da mesma forma, quando comparadas as condições de 95% para ambos os adsorbatos, não se evidencia uma diferença clara: os resultados são semelhantes tanto quantitativamente quanto qualitativamente, como evidenciado na Figura 41.

Adicionalmente, verifica-se que o comportamento puro de deslizamento *stick-slip* observado para as amostras totalmente passivadas é modificado para um estado com maiores flutuações das forças de atrito instantâneas. Essa alteração pode estar diretamente associada à interação ativa dos átomos com ligações pendentes na interface, levando a maiores forças de atrito e maior dispersão dos resultados.

Um artigo unindo as abordagens experimental e teórica [228] explorou, recentemente, a interação de diferentes terminações de átomos em “degraus” de grafeno, resultando em diferentes comportamentos de atrito quando ligações pendentes estão presentes na interface, se comparadas a superfícies passivadas. Pode-se inferir que, em condições experimentais (onde não é possível controlar totalmente a cobertura superficial como na simulação dinâmica molecular com temperaturas ultrabaixas), esse efeito também pode estar ligado ao aumento do atrito se a configuração experimental não estiver sob ultra-alto vácuo, por exemplo. Uma vez que a passivação das ligações antes pendentes com moléculas da atmosfera de trabalho pode ocorrer (com água ou outras moléculas oxigenadas, por exemplo), esse fenômeno pode diminuir o efeito do hidrogênio/deutério, que diminuem as forças de atrito medidas. Portanto, quando menos ligações são quebradas (com maiores teores de D e, conseqüentemente, menores taxas de dessorção), menos átomos de carbono com ligações pendentes estão disponíveis na interface, menos reações de substituição ocorrem e a força de atrito medida é menor. Essa hipótese também é sustentada no trabalho de Mo *et al.* [17], reforçando que o efeito isótopo sobre o atrito em fase sólida é possivelmente devido à estabilidade química da terminação superficial.

Unindo todos os conceitos explorados até aqui, a Figura 42 mostra um esquema do mecanismo do efeito isotópico proposto para (a) amostras hydrogenadas, (b) hydrogenadas e deuteradas e (c) deuteradas sem passivação posterior.

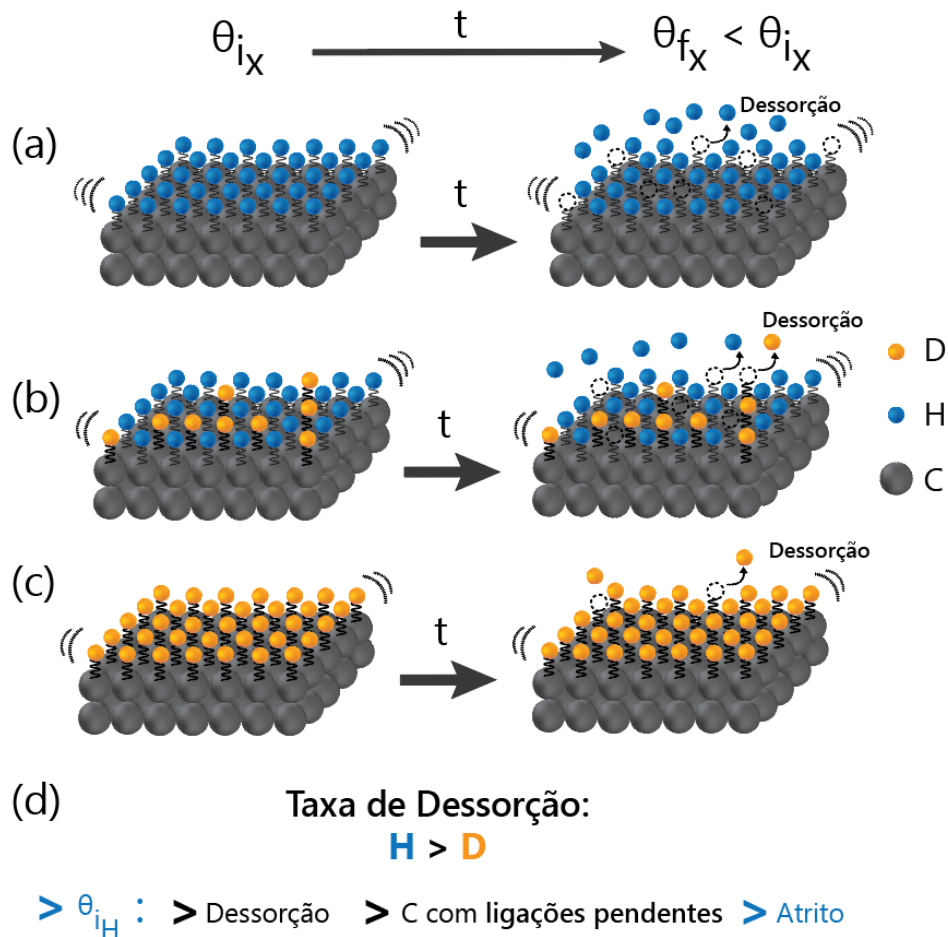


Figura 42. Esquema de superfícies diamante hydrogenado com H gradualmente substituído por D. O recobrimento total de H é modificado de maneira gradual para D a fim de explorar o cenário completo, de (a) a (c). Depois de um tempo genérico e fixo, t , o número de ligações pendentes na interface é diferente dependendo do conteúdo H (ou D). Em (d), a relação sugerida é resumida: um maior teor de H na interface pode levar a uma maior taxa de dessorção. Consequentemente, mais átomos de C com ligações pendentes são expostos e suscetíveis à interação com o contracorpo. Por fim, conforme proposto no modelo e observado nas simulações, mais sítios ativos levaram a forças de atrito mais altas, resultando em um isotópico indireto no atrito em escala nanométrica.

Considerando um tempo genérico t , em todos os casos a fração de cobertura inicial da superfície θ_{i_x} será maior que a final θ_{f_x} , pois, mesmo que em diferentes taxas, a dessorção de átomos superficiais ocorrerá. No entanto, ao comparar as amostras hipotéticas representadas em (a), (b) e (c), o filme hidrogenado terá mais átomos de C disponíveis para interação na interface após o mesmo tempo t , levando a uma maior força de atrito, uma vez que a interação ponta-amostra será mais forte, conforme resumido em (d).

Quando os átomos de deutério substituem o hidrogênio, a taxa de dessorção e, conseqüentemente, o número de sítios ativos, diminuirão, até atingir um ponto mínimo para uma superfície totalmente deuterada. Assim, a superfície deuterada pode apresentar menor atrito do que a superfície hidrogenada, pois o efeito de lubrificidade atribuído a H também é relatado ao D (uma vez que eles têm propriedades físicas e químicas semelhantes), mas a cobertura da superfície é maior. O comportamento de atrito descrito aqui, portanto, suporta o efeito isotópico devido a diferentes taxas de dessorção de isótopos. No entanto, a participação de um terceiro elemento (defeitos ou ligações pendentes) pode gerar o efeito isotópico indireto. Esse efeito deixa clara a complexidade dos eventos em nanoescala que controlam o atrito e a integração obrigatória de mecanismos para entender completamente o nanoatrito no regime elástico.

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Utilizando a premissa de diferentes taxas de dessorção para átomos H e D ligados a átomos C devido à diferença nas energias de cisão das ligações C-H e C-D, foi possível comparar uma abordagem teórica com resultados experimentais de atrito para filmes finos de carbono amorfo hidrogenados e/ou deuterados. Com base nas porcentagens de cobertura dos resultados experimentais, foi proposto um modelo, baseado em propriedades fundamentais das ligações C-H e C-D e dos processos de dessorção termo-dependentes. Os resultados obtidos com o uso desta equação são consistentes com as forças de atrito monotonicamente decrescentes com o aumento

gradual da cobertura de deutério na superfície, previamente relatadas por abordagens experimentais, dentro da incerteza. Para embasar as conclusões, foram realizadas simulações de dinâmica molecular para verificar a dependência do atrito com a presença de átomos de carbono com ligações pendentes na interface, simulando um cenário em que os adsorbatos de D são substituídos por átomos de carbono não-passivados. Dois pontos principais ficam evidentes: (a) não foi observada diferença no atrito para as superfícies cobertas de H e D, dificultando a proposta de um efeito de massa isotópico direto, e (b) uma pequena diferença de $\sim 5\%$ na cobertura pode já ser suficiente para evocar um efeito tão expressivo quanto o relatado em trabalhos experimentais.

Embora as simulações tenham sido realizadas em condições de vácuo e temperaturas muito baixas para garantir o controle total da cobertura, em condições experimentais esse efeito também é esperado. De fato, se as ligações pendentes são rapidamente suprimidas nas configurações experimentais de ar ambiente, elas serão passivadas com espécies químicas responsáveis por maiores forças de atrito (por exemplo, moléculas oxigenadas, como sugerido por trabalhos anteriores). Portanto, as ligações pendentes geradas durante o processo de dessorção, mesmo que suprimidas rapidamente após a criação, dependendo das condições ambientais, poderiam explicar os resultados experimentais.

Assim, um efeito isótopo indireto preliminar baseado em um equilíbrio dinâmico de diferentes razões de dessorção H e D e formação de ligações pendentes (uma consequência da dessorção dos adsorbatos) é aqui proposto, unindo, finalmente, os resultados experimentais já publicados e a condição simulada, em uma mesma abordagem geral. Essa proposta pode abrir caminhos para a integração e convergência de mecanismos de atrito com as contribuições fonônicas e de interações de van der Waals, uma vez que as ligações pendentes ou adsorção de espécies químicas que levam a maiores forças de atrito podem depender de ambas as contribuições. Assim, o efeito isotópico indireto trata-se de uma nova perspectiva que integra discussões opostas na literatura científica com novas observações, em uma única sequência de conceitos: efeito isotópico – ligações de carbono pendentes – interações vdW – dissipação fonônica.

6

ATRITO EM NANOESCALA DEPENDENTE DO HISTÓRICO DE DESLIZAMENTO⁴

Neste capítulo serão apresentados ensaios nanotribológicos com o intuito de identificar, entender e explorar a possível dependência do atrito em nanoescala com o histórico de deslizamento. A bibliografia, recentemente, indicou por simulações computacionais esse mecanismo para materiais à base de silício e hidrogênio. No entanto, se confirmado por técnicas experimentais, como proposto aqui, pode-se utilizar esse conceito para novas aplicações e entendimento aprofundado de outros mecanismos já apresentados, mas não totalmente elucidados da área. De fato, o estudo torna-se relevante para validar conceitos propostos no Capítulo 5, no qual a criação diferencial de defeitos em superfícies hidrogenadas e deuteradas é determinante para o atrito medido. Aqui, mesmo se tratando de materiais apenas hidrogenados, é possível relacionar o efeito do deslizamento ao longo do tempo, o que poderia estar

⁴Parte dos resultados aqui apresentados foi publicada em: “**Leidens, L. M.**; Michels, A. F.; Perotti, B. L.; Alvarez, F.; Zanatta, A. R.; Figueroa, C. A. *Nanotribology of Hydrogenated Amorphous Silicon: Sliding-Dependent Friction and Implications for Nanoelectromechanical Systems*. ACS Appl. Nano Mater. 2022, 5 (10), 15546–15556”.

intimamente ligado a maior taxa de criação de defeitos e, portanto, aumento da interação entre corpo e contra-corpo.

6.1 INTRODUÇÃO

A complexidade dos fenômenos tribológicos está diretamente relacionada à diversidade dos componentes que formam um sistema tribológico [43]. Da mesma forma, seus impactos são de grande relevância global [55]. Devido ao número de possíveis contribuições, uma miríade de combinações pode desempenhar diversos papéis, com uma ampla gama de questões em aberto, especialmente quando as questões são exploradas em nanoescala [128,229]. As propriedades físico-químicas [37,47] e estruturais [68] do corpo, do contracorpo e do meio [88,230] onde ocorre deslizamento, por exemplo, influenciam fortemente as interações responsáveis pelos fenômenos observados [93]. Com o desenvolvimento de ferramentas experimentais [7,127] e simulações computacionais [64,231] (incluindo abordagens muito recentes, como o uso de inteligência artificial [232] e *machine learning* [233] para proposta de soluções), agora é possível isolar a maioria das contribuições e compreender profundamente o que pode governar e controlar o nanoatrito, elencando efeitos por ordem de real influência nos mecanismos [63]. Com base nesse esforço, mais do que o entendimento, o ajuste ou controle ativo [210,234–236] deste fenômeno onipresente é uma ferramenta fundamental para o avanço de aplicações antes limitadas [237–239].

Um dos campos fortemente impactados por fenômenos tribológicos consiste no estudo e aplicação de micro- e nanossistemas eletromecânicos (MEMS e NEMS, respectivamente), muito importantes em diversas áreas tecnológicas [240]. As propriedades tribológicas desses dispositivos são um fator limitante para ampla aplicação, conforme discutido na bibliografia [241,242]. Devido às suas dimensões (relação superfície-volume), as propriedades da superfície são muito mais decisivas para o desempenho do que as propriedades de *bulk* [243] (que nem sempre são semelhantes) incluindo interações eletromagnéticas, reatividade da superfície [37,47] e nanoestrutura [68]. Portanto, esses dispositivos, muitas vezes submetidos a

movimento relativo durante a aplicação, podem ser extremamente afetados pelo atrito, adesão e desgaste, questões nanotribológicas bem conhecidas [240,241,244].

O silício é um material amplamente utilizado em um conjunto diversificado de aplicações, incluindo MEMS [245] e NEMS [240,246] devido à versatilidade e às ferramentas convencionais amplamente disponíveis para micro- e nanolitografia. Esse material pode ser utilizado em diferentes formas [240,247] incluindo a estrutura cristalina (c-Si) e amorfa (a-Si), bem como a forma amorfa hidrogenada (a-Si:H) [248], geralmente em filmes finos depositados sobre um substrato de interesse. Portanto, as propriedades nanotribológicas de um material tão difundido se tornam um assunto de amplo interesse e estudo [249], mas alguns mecanismos ainda precisam ser explorados e melhor elucidados para aplicação mais eficiente.

Filmes finos de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) [250] com diferentes composições, estruturas e elementos dopantes, podem apresentar uma variada gama de propriedades, dependendo do objetivo final. Eles são, portanto, potenciais candidatos para uso em uma série de áreas aplicadas [250], incluindo elementos fotovoltaicos [21,22,251], detectores de partículas [252] e transistores com base em filmes finos (TFTs, do inglês *thin-film transistors*) [253]. Recentemente [254], este material também foi sugerido como um lubrificante sólido estável e em potencial para aplicações em macroescala, em altas temperaturas (até 600°C), com resultados próximos à superlubricidade. O mecanismo é atribuído à oxidação do filme (e do contra-corpo de aço) induzida por essa faixa de temperaturas, unindo efeitos de recozimento e deslizamento. A nanotribologia desse material, elucidando seu comportamento em temperaturas mais baixas, no entanto, ainda é uma lacuna na bibliografia. Portanto, é um assunto relevante, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

Conseqüentemente, apesar de serem bem explorados na bibliografia, os materiais à base de silício ainda são um campo frutífero para novos avanços tribológicos. Um trabalho pioneiro da área demonstrou a possibilidade de controlar o comportamento de atrito de superfícies de silício utilizando potenciais elétricos [102]. A variação dos portadores de carga quando o material é submetido a diferentes potenciais modifica as propriedades da superfície, impactando, diretamente, o nanoatrito medido. Mais recentemente, um artigo sugeriu a dependência das propriedades superficiais do silício

em um fenômeno chamado de "*sliding-dependent*", ou seja, dependente do histórico de deslizamento, usando ambas as abordagens computacionais [19] e experimentais [20].

Usando simulações de dinâmica molecular, demonstrou-se que a força de atrito de superfícies de silício terminadas com átomos de hidrogênio aumenta gradativamente durante o deslizamento [19]. Os autores inferem que tal comportamento se deve à formação de ligações Si-Si na interface ponteira-amostra durante o processo. Depois de cessar o contato (afastando corpo e contracorpo), as ligações formadas são quebradas e, quando o experimento recomeça, a força de atrito volta para valores mais baixos e próximos ao original. Da mesma forma, para superfícies de Si puro, a adesão dependente do deslizamento foi relatada experimentalmente [20]: um contato seguido de movimento relativo entre ponteira e amostra gera uma maior força de adesão (medida como a força necessária para afastar as superfícies em contato) do que o contato puro. Comportamento semelhante também foi relatado para contatos silício-diamante [255]. No entanto, o possível efeito direto desse fenômeno sobre o atrito ainda não foi testado e validado experimentalmente.

Devido à versatilidade do silício, mais um efeito pode influenciar seu comportamento nanotribológico: a interação com a luz. Recentemente, um novo campo da nanotribologia foi proposto: a fototribologia [25]. Nesse estudo, foi possível alterar reversivelmente o comportamento de atrito de um semicondutor (nesse caso dióxido de titânio - TiO_2) usando sua conhecida fotoatividade. A interação luz-matéria desempenha um papel na criação de estados transitórios na amostra que interagem de forma diferente com o contra-corpo. O mesmo artigo sugeriu aplicações de tal abordagem para outros materiais fotoativos, abrindo caminhos para a tribo-optoeletrônica.

O silício amorfo hidrogenado é um semicondutor [250] e também pode apresentar propriedades diferentes durante a interação com a luz em comprimentos de onda específicos. Um trabalho explorou a variação da fotocondutividade de a-Si:H e $\mu\text{-Si:H}$ (silício hidrogenado microcristalino) com iluminação durante experimentos de AFM em modo condutivo [23,24]. Foi demonstrado [23] que a luz dispersa do laser do equipamento, que incide no *cantilever* da ponteira durante os experimentos para medição do sinal, é suficiente para afetar severamente essa propriedade, principalmente

na fase microcristalina. Esse fator não foi considerado em estudos anteriores, o que pode ter levado a conclusões agora questionáveis em trabalhos precedentes, utilizando a mesma técnica [24]. No entanto, também pode indicar que tal efeito pode influenciar as propriedades nanotribológicas desse material, com implicações ainda não exploradas e que poderiam vir a ajudar na elucidação de mecanismos observados

Com base nas diversas possibilidades de investigação, as propriedades nanotribológicas de filmes finos de a-Si:H serão avaliadas por microscopia de força lateral (LFM) para (i) preencher a lacuna na bibliografia referente ao estudo nanotribológico desse material, (ii) verificar experimentalmente a hipótese de um mecanismo de atrito dependente do deslizamento e (iii) verificar um possível efeito foto-dependente em tal propriedade, usando tanto o espalhamento do laser onipresente no AFM quanto uma fonte de luz externa correspondente ao band gap da amostra utilizada.

6.2 MÉTODOS

Filmes finos de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) foram depositados em substratos de vidro (Corning 7059) por deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD – 80 MHz) com uma espessura final de aproximadamente 1 μm . A atmosfera de deposição consistiu em uma mistura de gases silano (SiH_4 – 40 sccm) e hidrogênio (H_2 – 100 sccm), com pressão total de 0,67 mbar e temperatura do substrato de 230°C. A metodologia aqui utilizada foi publicada e validada em trabalho anterior [256]. Com tais parâmetros e aparato experimental, um filme com um teor de hidrogênio de aproximadamente 8 % at. é obtido, considerando a abordagem consolidada para quantificação deste material, baseada na área da vibração Si-H no espectro. Neste trabalho, apenas um tipo de amostra (depositada sob condições citadas) será utilizada e, portanto, a determinação exata do conteúdo de hidrogênio não é uma informação fundamental para o estudo nanotribológico deste momento – sendo suficiente confirmar que estamos analisando uma amostra composta por a-Si:H. Além disso, optou-se por uma amostra de silício hidrogenado devido à blindagem de hidrogênio

às ligações pendentes iniciais do silício, o que reduz a reatividade superficial do material e elimina mais uma variável na configuração experimental proposta.

Inicialmente, para confirmar a estrutura amorfa da amostra, comparando a mesma com os espectros de amostras de silício cristalino (c-Si) e silício hidrogenado microcristalino ($\mu\text{c-Si:H}$) [257], utilizou-se espectroscopia Raman à temperatura ambiente (RM2000, Renishaw – configuração de retroespalhamento, com fonte de excitação de 632,8 nm). A faixa de números de onda na varredura foi mantida de 0 a 1500 cm^{-1} para avaliar as principais contribuições esperadas para uma amostra de Si e, adicionalmente, verificar a possibilidade de ligações contendo carbono, principalmente como contaminação do material. Os espectros de transmitância óptica e reflectância da amostra foram obtidos também à temperatura ambiente (faixa de ~ 400 a 1000 nm , HR4000 Ocean Optics), a partir da qual os dados do coeficiente de absorção foram calculados e utilizados para determinação do band gap óptico (E_{gap}^{Tauc}) para a amostra, seguindo metodologia recentemente proposta [258].

Para a avaliação nanotribológica, em si, foram realizados testes de deslizamento bidirecional utilizando um microscópio de força atômica (SPM-9700 – Shimadzu) no modo de microscopia de força lateral (LFM), equipado com uma ponta de silício puro (PPP-LFMR – Nanossensors) previamente calibrada de raio final nominal $< 10\text{ nm}$. A calibração seguiu metodologia previamente proposta [7] e amplamente aplicada em diferentes trabalhos [25,47]. As propriedades da ponteira também foram acompanhadas ao longo de todos os experimentos para verificar e evitar quaisquer alterações ou danos, modificações que possivelmente influenciariam no resultado das medições. A temperatura e a umidade relativa do ambiente foram mantidas em $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $(49 \pm 1)\%$, respectivamente, durante todas as medições e registradas por meio de termohigrômetro digital de alta precisão. A força normal aplicada foi mantida em aproximadamente 10 nN para evitar ou minimizar a deformação plástica e/ou desgaste de ambas as superfícies, garantindo um regime de deslizamento controlado por forças intermoleculares. As imagens ($1\ \mu\text{m}^2$ e $4\ \mu\text{m}^2$) foram obtidas com uma resolução de 512 *loops* de atrito por imagem, adquiridas a uma taxa constante de 1 Hz . Cada imagem foi considerada como um ponto no gráfico final, consistindo na média dos 512 *loops* de atrito e da respectiva incerteza experimental dos dados. Com o intuito

de explorar o atrito dependente do histórico de deslizamento, uma metodologia de medição específica é proposta. A Figura 43 resume esquematicamente a abordagem proposta para a primeira série de medições.

Com a ponta em contato com a amostra e exercendo a força normal pré-determinada ao ensaio, inicia-se um conjunto de medidas, com varreduras sucessivas na mesma região, sem quebra do contato ponta-amostra, conforme representado nas Figuras 43 (a) e (c). Após algumas repetições, a ponta é separada da amostra e, na sequência, é mais uma vez (Figura 43 (b) e (d)) colocada em contato para realização de outro conjunto de medidas. Esse primeiro modelo é descrito como medições “no escuro” pois a única fonte de luz durante o experimento é do feixe onipresente do laser do AFM sobre o *cantilever* (comprimento de onda de ~ 650 nm e potência de 0,6 mW).

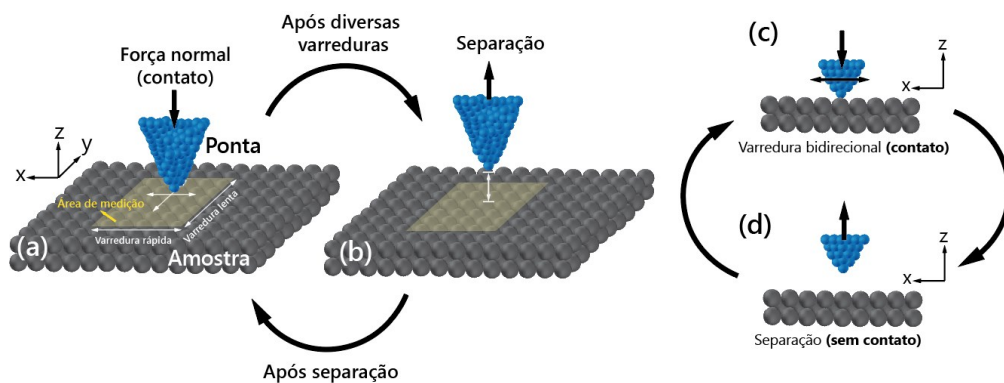


Figura 43. Esquema de medição com varreduras consecutivas sem iluminação externa. Esquema representando a metodologia utilizada para a primeira etapa de testes tribológicos. Uma vez que a ponta está em contato com a amostra (a), várias varreduras foram realizadas antes da retração (b). O contato é recriado e então o procedimento se repete. Em (c) e (d) é apresentada a perspectiva em duas dimensões do momento com e sem contato, respectivamente.

Para explorar as propriedades do material sob iluminação adicional, uma nova montagem é proposta e apresentada na Figura 44. Portanto, nas medições designadas como "condição iluminada", uma fonte externa de luz consistindo em um LED (com comprimento de onda de ~ 530 nm e potência de ~ 370 mW, M530L3 - ThorLabs) foi utilizada para iluminar a superfície durante a varredura, adicionalmente à dispersão

do laser do AFM. O procedimento é semelhante ao apresentado na figura anterior. Com o contato ponta-amostra criado e exercendo a força normal pré-determinada ao ensaio, inicia-se um conjunto de medidas, com varreduras sucessivas na mesma região, mantendo o contato durante todo o tempo, conforme representado na Figura 44 (a). No entanto, durante esse processo, a iluminação externa é ligada. Após algumas repetições, a ponta é separada da amostra e, na sequência, é mais uma vez (Figura 44 (b)) colocada em contato para realização de outro conjunto de medidas, nesse caso, com duas variações possíveis (I e II): (c) a iluminação externa é mantida durante mais um conjunto de experimentos ou (d) a fonte de iluminação adicional é retirada, retornando ao processo de medições como na condição “no escuro”.

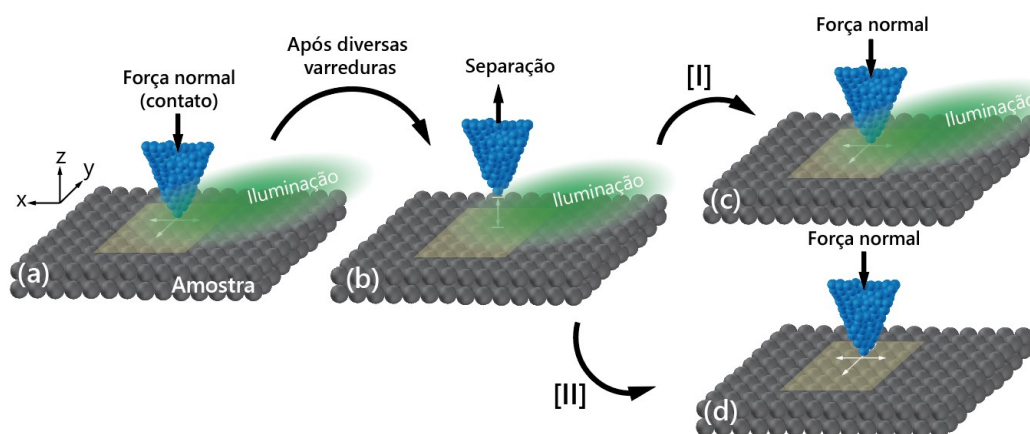


Figura 44. Esquema de medição com varreduras consecutivas e adição de iluminação externa.

Esquema representando a metodologia utilizada para a segunda etapa de experimentos nanotribológicos. Uma vez que a ponta está em contato com a amostra (a), varreduras consecutivas sem separação do contato foram realizadas antes da retração (b). O contato é recriado e então duas seqüências de medições (I e II) podem ocorrer: (c) a iluminação externa é mantida durante mais um grupo de experimentos ou (d) a fonte de iluminação é desligada, retornando ao processo de medições no escuro.

Este comprimento de onda como iluminação externa foi escolhido porque apresenta uma energia maior do que o *band gap* medido para a amostra (fornecendo, dessa forma, energia suficiente para quaisquer eventos foto-dependentes), que será apresentado na próxima seção deste capítulo, ao mesmo tempo em que não influencia o sinal no sistema de fotodetector do próprio AFM, que possui um filtro específico

para a região do laser do próprio equipamento (~ 650 nm). Dessa forma, é possível investigar a adição de luz externa sem influência no sinal medido durante o deslizamento (causado por possível iluminação não desejável, na faixa próxima a 650 nm, no fotodetector). Filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2), mesmo material previamente estudado com o mesmo aparato e equipamento para experimentos tanto no escuro quanto com iluminação externa [25], também foram testados no escuro, utilizando as mesmas condições e parâmetros. Este teste tem como intuito verificar-se se um comportamento dependente do deslizamento é também observado em um material independente e, portanto, o efeito é relacionado apenas às interações relacionadas à ponta ou artefato de equipamento utilizado. Além disso, como já citado, este material apresentou efeitos fototribológicos relevantes quando iluminado com um comprimento de onda que coincide com a energia do band gap medido da amostra (neste caso, 365 nm - região UV). No entanto, para este material, o espalhamento do laser do AFM possui uma energia menor do que a necessária para o foto-efeito (por isso não é suficiente para o efeito fototribológico), e a adição de uma fonte externa é necessária. Unindo essas informações, o conhecimento do comportamento do sistema em um mesmo equipamento em condições escuras e iluminadas e a confirmação de um efeito fototribológico, foi possível evitar a adição de novas variáveis e garantir a comparação da amostra a-Si:H com um material que apresenta um efeito foto-dependente mensurável quando as condições de iluminação são atendidas. Todos os dados obtidos nos experimentos foram, finalmente, analisados usando o *software* Gwyddion [184] e cadernos Jupyter [218] com linguagem Python, principalmente o pacote UNCERTAINTIES [220]. O *software* Gwyddion também foi utilizado para obtenção dos parâmetros de rugosidade dos dados topográficos das amostras.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização estrutural e óptica dos filmes finos de silício amorfo hidrogenado. Na sequência, os experimentos nanotribológicos na ausência e presença de iluminação externa serão avaliados,

principalmente no que se refere à possibilidade de um mecanismo dependente do histórico de deslizamento do material.

6.3.1 Caracterização estrutural e óptica

Com o intuito de confirmar a fase presente no material depositado, previamente considerado como um filme fino de silício amorfo hidrogenado, utilizou-se espectroscopia Raman. A Figura 45 apresenta o espectro Raman da amostra em questão, identificada como a-Si:H, juntamente com os espectros obtidos a partir de amostras conhecidas de silício cristalino (c-Si) e silício amorfo hidrogenado após tratamento térmico, com estrutura microcristalina (μ c-Si:H) [257].

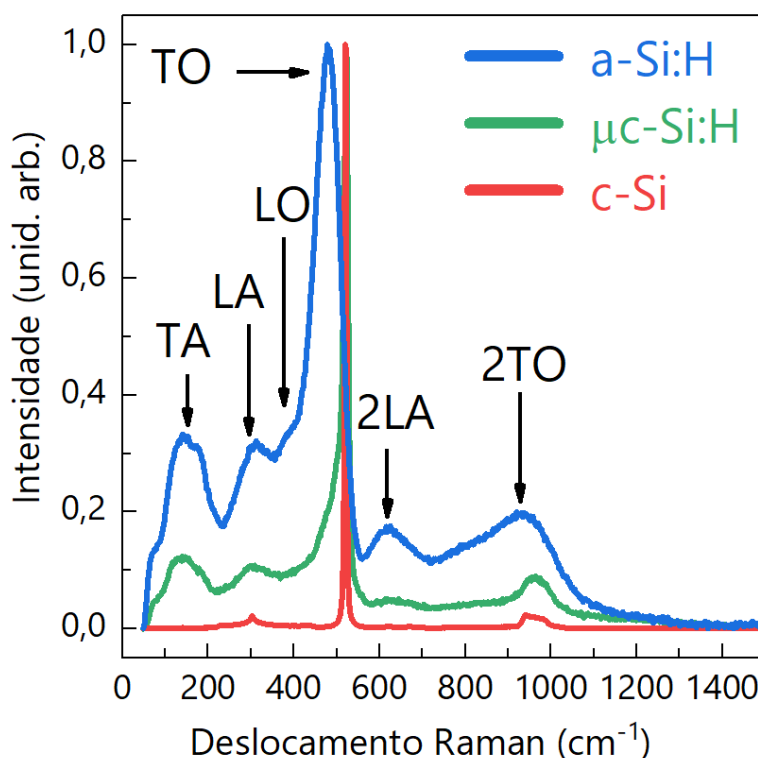


Figura 45. Espectro Raman para diferentes materiais à base de silício. Espectros do filme como depositado (amorfo), após tratamento térmico (microcristalino - μ c-Si:H), e cristalino (c-Si), confirmando o caráter amorfo esperado da amostra a-Si:H. As principais contribuições dos fônons Si-Si (TA, LA, LO e TO) e das ligações Si-H são identificadas na figura. Os espectros foram normalizados para fins de comparação.

De acordo com os dados apresentados, é possível confirmar qualitativamente a estrutura amorfa da amostra a-Si:H contrastando a forma da curva com os outros materiais à base de silício conhecidos. Além disso, comparando o resultado com os dados da bibliografia [257,259,260] quatro modos principais para esse tipo de material são identificados: acústico transversal (AT), acústico longitudinal (LA), óptico longitudinal (LO) e óptico transversal (TO). Eles são chamados de modos de primeira ordem ou de “um fônon” e estão relacionados a ligações Si-Si. Além deles, é evidente a presença de alguns sobretons esperados (2LA e 2TO), bem como a contribuição de ligações Si-H em aproximadamente 625 cm^{-1} . Adicionalmente, é possível notar a ausência de contribuições contendo carbono, bem como fase de carbono amorfo no material (com a ausência de bandas D e G características, acima de 1200 cm^{-1}) [47]. Vários trabalhos [261,262] com foco na caracterização de filmes finos de a-Si:H com diferentes propriedades e teores de hidrogênio ligado promovem a comparação da espectroscopia Raman com resultados de outras técnicas, incluindo a difração de raios X (DRX). Aqui, a nanotribologia desse material é o principal objetivo de estudo. Portanto, como a amostra seguiu uma metodologia consolidada [256], o espectro Raman foi suficiente para confirmar a estrutura amorfa (e, adicionalmente, a ausência de contaminação por carbono). Antes dos estudos nanotribológicos, foi necessário avaliar as propriedades ópticas do filme, uma vez que a possível fotodependência no atrito será explorada. A Figura 46 apresenta em o coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente.

Utilizando metodologia recentemente descrita anteriormente [258], com o ajuste de uma função de Boltzmann nos dados experimentais, foi possível definir o *band gap* da amostra, sendo $E_{gap}^{Tauc} = 1.8$. Este valor corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 689 nm, na faixa visível (região do vermelho no espectro). Esse *band gap* (ou comprimento de onda associado) está dentro da faixa de valores esperados para filmes finos de a-Si:H em condições semelhantes, conforme relatado na bibliografia [256]. Na Figura 47, é possível observar o resultado de transmitância e reflectância para esse material, incluindo as franjas ópticas causadas pela interferência óptica na estrutura do filme fino analisado [263].

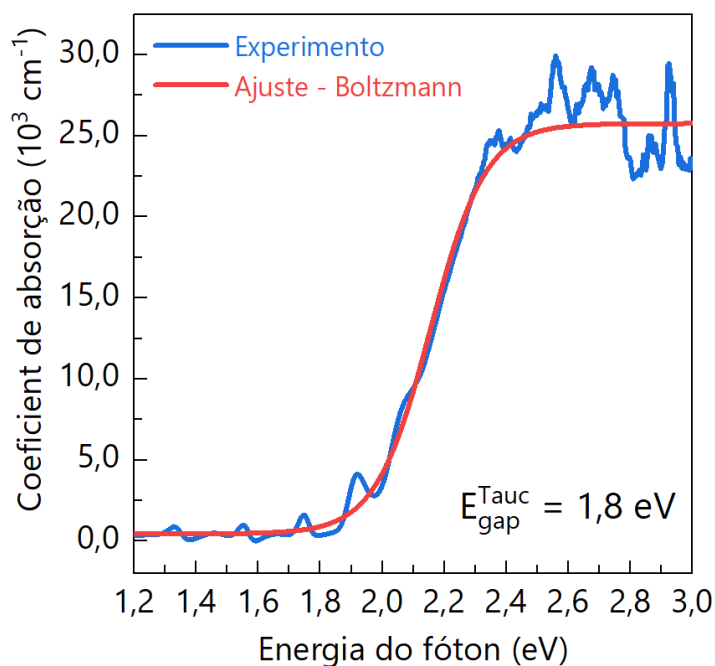


Figura 46. Coeficiente de absorção da amostra e ajuste com função de Boltzmann.

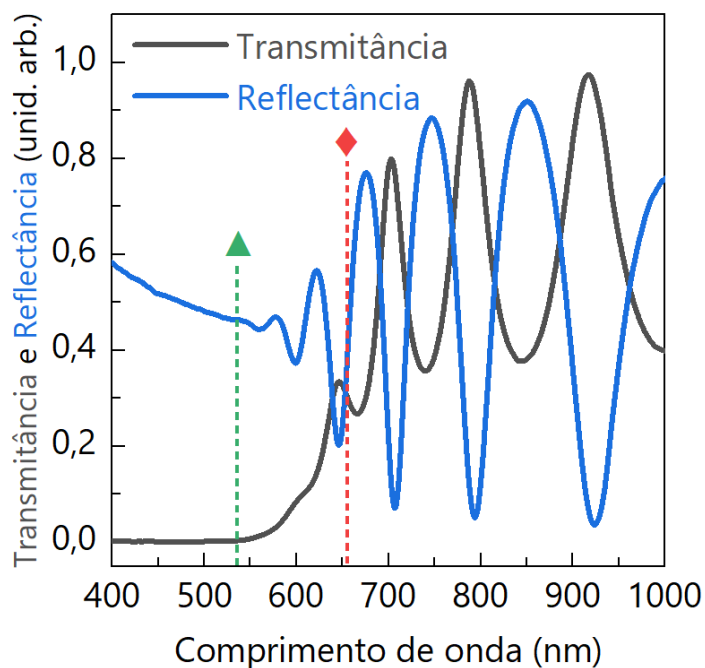


Figura 47. Transmitância e reflectância da amostra de a-Si:H. Os símbolos ▲ e ◆ indicam, respectivamente, os comprimentos de onda da fonte externa do LED (~ 530 nm) e do laser do AFM (~ 650 nm).

Além disso, os comprimentos de onda do laser do AFM (símbolo \blacklozenge) e a fonte de iluminação externa (símbolo \blacktriangle) são indicados para facilitar a análise posterior. Ambas as fontes de luz apresentam comprimentos de onda menores que o *band gap*, isto é, de maior energia. Portanto, elas devem ser, pelo menos em parte, absorvidas pelo material. Além disso, os dois comprimentos de onda estão notavelmente fora da região onde os fenômenos de interferência ocorrem de forma mais pronunciada para este material (comprimentos de onda maiores que aproximadamente 650 nm), minimizando a incidência de efeitos relevantes ou distintos com uma pequena variação de parâmetros experimentais.

6.3.2 Caracterização de superfície

Após a caracterização estrutural e óptica do filme fino, as propriedades de atrito em escala nanométrica do material foram, finalmente, obtidas por LFM, como indicado na subseção de Métodos. Um mapa topográfico representativo da amostra e a distribuição de altura da região são apresentados na Figura 48.

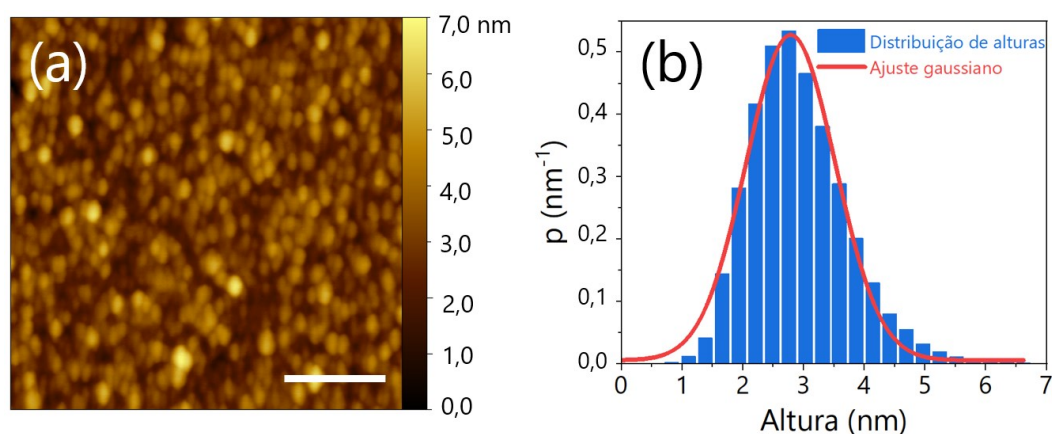


Figura 48. Topografia de região representativa da amostra e distribuição de alturas da área. Um mapa topográfico obtido para uma região representativa do filme é apresentado em (a). Em (b), a distribuição de altura, $\rho(h)$, é mostrada para a mesma área, bem como o ajuste gaussiano dos dados. A barra branca em (a) corresponde a 500 nm.

A estrutura observada é característica de filmes finos depositados por técnicas a plasma. Aparentemente, uma grande variação da topografia não é observada dentro da área, e regiões com condições semelhantes foram acessadas durante experimentos nanotribológicos (principalmente usando áreas de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, como já relatado anteriormente). Para calcular a variação de altura nessa área, a distribuição de alturas (bem como a geração do mapa topográfico) foi realizada utilizando o software Gwyddion [184]. A função $\rho(h)$, também calculada pelo *software*, corresponde à normalização das densidades da variável que está sendo analisada (aqui, sendo h as alturas da superfície, a função representa a distribuição de alturas da superfície) e é descrita na Equação (26).

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(h) dh = 1 \quad (26)$$

Com base na forma dos dados, é possível ajustar uma função gaussiana descrevendo a distribuição das alturas dos dados topográficos obtidos experimentalmente. Os resultados desse ajuste também são relatados na Figura 48 (b) e mostram boa concordância com os dados do experimento.

Para os ensaios nanotribológicos em si, com os primeiros resultados apresentados na Figura 49, primeiramente nenhuma fonte de iluminação externa foi usada, ou seja, o aparato convencional para medições de LFM foi utilizado. Na Figura 49 (a), é possível notar um aumento nas forças de atrito durante o deslizamento, onde cada ponto representa a média de uma varredura completa de uma região (512 *loops* de atrito). A linha pontilhada no gráfico representa o final de um conjunto de medições e o início de um novo (depois que a ponta é afastada da amostra e colocada em contato novamente). Tal comportamento corrobora a inferência proposta teoricamente de um possível atrito dependente do histórico de varreduras em material semelhante [19].

Com o deslizamento sucessivo da ponta, as forças de atrito medidas aumentam. Após o afastamento e o novo contato da ponteira, o atrito recupera um valor intermediário e começa a aumentar novamente. No entanto, o estado estacionário para essa segunda série de medições é alcançado em um valor também intermediário, isto

é: o efeito crescente é menos pronunciado. A primeira e a última medida de cada conjunto foram realizadas em uma área maior para verificar se o efeito é local e investigar se algum sinal visível de desgaste ou deformação poderia influenciar os resultados. A área de $4 \mu\text{m}^2$ de varredura também engloba a área de $1 \mu\text{m}^2$, onde o atrito já foi sucessivamente medido, aumentando, conseqüentemente, a média, quando se compara o primeiro e o último ponto. O aumento mesmo na área maior, não considerando agora o efeito de área de $1 \mu\text{m}^2$ repetidamente medida, pode abrir um caminho e confirmar a necessidade de explorar o possível foto-efeito do laser do AFM na superfície, uma vez que o efeito de dispersão da luz cobre uma área maior que $1 \mu\text{m}^2$ e é uma fonte onipresente de luz com comprimento de onda de energia acima do *band gap*.

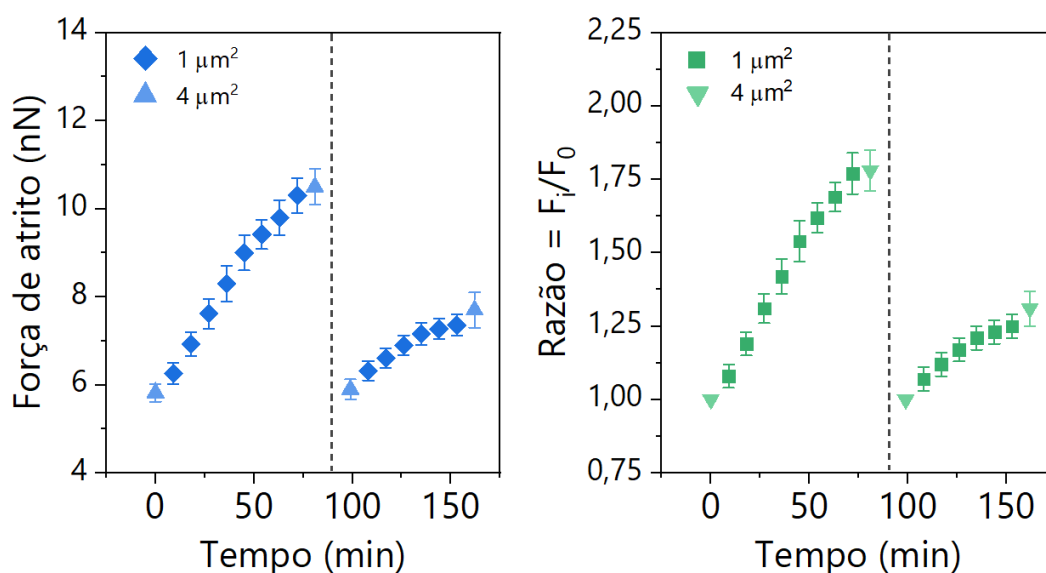


Figura 49. Força de atrito e resultados em razão para duas séries de medição na mesma região, sem iluminação externa. Em (a) são representadas as forças de atrito enquanto em (b) é proposta a análise de razão dos mesmos resultados, (F_i/F_0), sendo F_0 a força de atrito da primeira varredura do lote e F_i todas as medições subsequentes. A linha tracejada representa o final do primeiro conjunto de medições e o início do segundo quando a ponta é liberada e colocada em contato novamente.

Para normalização dos resultados dos diferentes conjuntos de medições e com o intuito de elucidar melhor o comportamento observado, foi proposta uma análise dos dados com o uso de razões. Para isso, cada ponto de uma determinada série foi

dividido pelo primeiro ponto do conjunto de medidas. Dessa forma, todas as razões de um conjunto começam em 1 e mudam seu comportamento com base em um aumento (> 1), diminuição (< 1) ou valor constante ($= 1$) considerando o primeiro ponto. Para as duas séries de medição, a razão é apresentada na Figura 49 (b). Pode-se notar que, para o primeiro conjunto, o valor vai de 1 a aproximadamente 1,8, enquanto para o segundo o máximo está mais próximo de 1,3. Ambos os aumentos medidos não estão dentro da incerteza e serão a base de comparação para os próximos experimentos. A diferença pode implicar que uma mudança na interface realmente ocorre durante o deslizamento e algum efeito residual pode ser observado após o afastamento da ponta. Portanto, quando o novo contato é criado, a superfície pode estar menos quimicamente ativa e o aumento do atrito é dificultado, com o estado estacionário sendo alcançado mais rapidamente e em um nível intermediário.

Para que o mecanismo tenha fundamento, a primeira inferência é que o regime de atrito sob esses parâmetros seja elástico, sem desgaste tanto da superfície quanto da ponta. De outra forma, mudanças estruturais poderiam ser responsáveis pelo aumento medido. Essa hipótese pode ser testada verificando os parâmetros topográficos da superfície enquanto a varredura ocorre. Para confirmar tal suposição, foram calculados os parâmetros de rugosidade superficial a partir dos dados topográficos obtidos concomitantemente às medições de atrito. A Figura 50 (a) apresenta os parâmetros S_a (altura média aritmética), S_q (altura quadrada média da raiz) e S_z (altura máxima do pico ao vale de uma área definida) para as superfícies para os dois conjuntos considerados. A análise desses três parâmetros poderia evidenciar quaisquer sinais de modificações, desgaste ou danos causados pelos experimentos nanotribológicos.

Em uma análise geral, pode-se notar que os valores são muito semelhantes dentro da incerteza para as regiões de $4 \mu\text{m}^2$ e $1 \mu\text{m}^2$ após repetidas varreduras. A diferença quantitativa entre as regiões de $4 \mu\text{m}^2$ e $1 \mu\text{m}^2$ é esperada, uma vez que correspondem a uma região maior e menor da superfície, respectivamente. No entanto, quando as regiões da mesma área são comparadas, um comportamento praticamente constante é evidenciado. Pode-se inferir que a superfície não muda significativamente, portanto, durante sucessivas varreduras. Diferentemente dos resultados aqui relatados, o trabalho publicado anteriormente sobre simulações de material semelhante fornece evidências de desgaste significativo da amostra [19] durante a obtenção dos resultados.

Os autores inferem que tal efeito também é responsável, portanto, pelo comportamento observado. Estudos de superfícies de sílica também mostram dependência de atrito de desgaste e nanodesgaste em diferentes atmosferas, umidade e condições de deslizamento [264–266]. Além disso, a contribuição do silanol para ligações interfaciais de Si-O-Si em superfícies de sílica amorfa também foi investigada por simulações [267]. Aqui, o efeito causado por esse efeito tende a ser menor, como sugerem os resultados de rugosidade, e, portanto, o mecanismo não pode ser resumido a modificações físicas do filme.

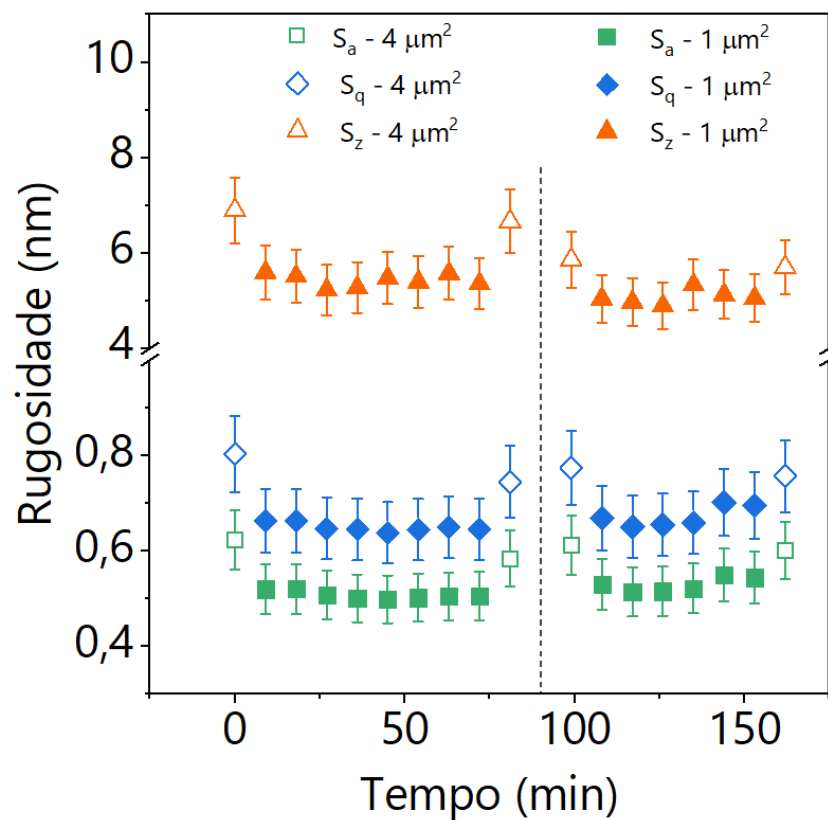


Figura 50. Parâmetros de rugosidade da amostra. Parâmetros de rugosidade (S_a , S_q e S_z) para os mapas topográficos de cada medição de atrito mostrados na Figura 49 são apresentados e expõem a ausência de mudanças significativas induzidas por varredura repetida.

Com isso, é possível considerar que não há mudanças significativas na topografia da amostra e, portanto, o comportamento de atrito deveria estar relacionado a outras propriedades do material. Analisar os parâmetros de rugosidade (bem como os

detalhes topográficos) ao longo da sequência de experimentos também pode trazer evidências de mudanças ou danos à ponta. Além disso, imagens topográficas representativas da superfície também são apresentadas na Figura 51.

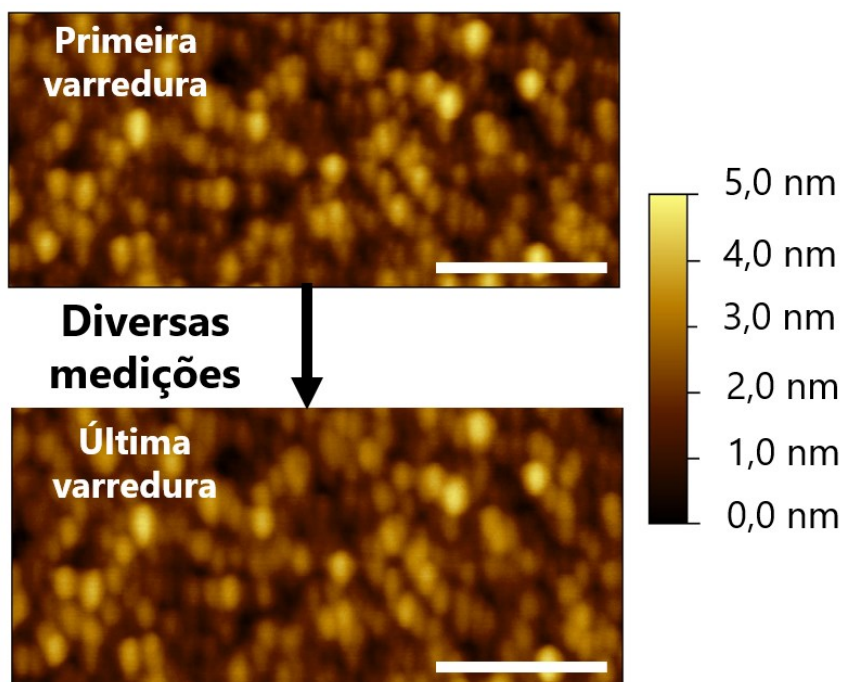


Figura 51. Comparação entre topografias de uma mesma região após varreduras consecutivas. As imagens não apresentam sinais de desgaste ou deformação plástica após deslizamento repetido, mesmo que a diferença de atrito seja notável. A barra branca, em ambas as imagens, representa uma distância de 500 nm.

Ao analisar, conjuntamente, os resultados da Figura 50 e 51, é possível inferir que as mudanças da ponta não são expressivas nas condições aqui utilizadas, uma vez que se pode notar uma rugosidade praticamente constante e superfícies semelhantes na primeira e na última medição. Tal análise durante o deslizamento repetitivo também é importante para rastrear em tempo real as condições da ponta sem a necessidade de uma avaliação *ex situ* por outras técnicas: se a superfície e/ou a ponta mudarem durante o deslizamento (evidenciadas por mudanças na topografia, rugosidade ou variações drásticas na propriedade avaliada sem outra causa aparente), é importante confirmar se a ponta, a amostra ou ambas foram modificadas utilizando, por exemplo,

microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 51, a região indicada como "primeira varredura" é relativa à medida que apresenta baixo atrito, enquanto a "última varredura" foi obtida durante a medição do maior valor de atrito, previamente apresentado na Figura 49. É possível examinar, visualmente, que a superfície não apresenta sinais de modificação permanente ou uma região desgastada após repetidas varreduras, confirmando tanto a suposição do regime elástico quanto os resultados de rugosidade. Com base nessa observação, é possível inferir que a modificação da superfície ou propriedade levando à diferença de atrito pode estar abaixo do limite de resolução dos resultados topográficos para as condições aqui utilizadas. No entanto, a diferença é suficiente para o aumento substancial das forças de atrito medidas pelo LFM durante as medições. Portanto, embora os resultados mostrem um comportamento semelhante de aumento do atrito em trabalhos anteriores, o mecanismo envolvido no fenômeno necessita de uma investigação mais aprofundada para ser propriamente definido. Uma região independente foi analisada e, desta vez, três séries de medidas consecutivas foram realizadas para verificar se a tendência se mantém, com resultados apresentados na Figura 52. As linhas pontilhadas delimitam, mais uma vez, os diferentes grupos de medidas (também esquematicamente apresentados na inserção no gráfico). Pode-se notar que uma situação semelhante foi verificada, tanto qualitativa quanto quantitativamente. Quando um terceiro conjunto de medições é realizado, o atrito medido se estabiliza mais rapidamente e em uma razão mais próxima de 1,2, apresentando, dessa forma, um comportamento mais próximo do segundo conjunto. A tendência observada em região independente corrobora o comportamento prévio, sugerindo um fenômeno realmente válido e reproduzível.

Pode-se sugerir que os resultados aqui observados, devido à repetibilidade quantitativa, mesmo em diferentes regiões, podem ser causados por um efeito sistemático da medida. Para examinar se tal comportamento pode constituir um artefato de medição, um material independente foi testado sob as mesmas condições. Os filmes de TiO_2 foram escolhidos, como já citado anteriormente, por terem sido recentemente analisados utilizando o mesmo equipamento e metodologia (tanto em condições escuras quanto iluminadas), com efeitos fototribológicos relevantes quando iluminados com comprimento de onda com energia maior que o *band gap* [25].

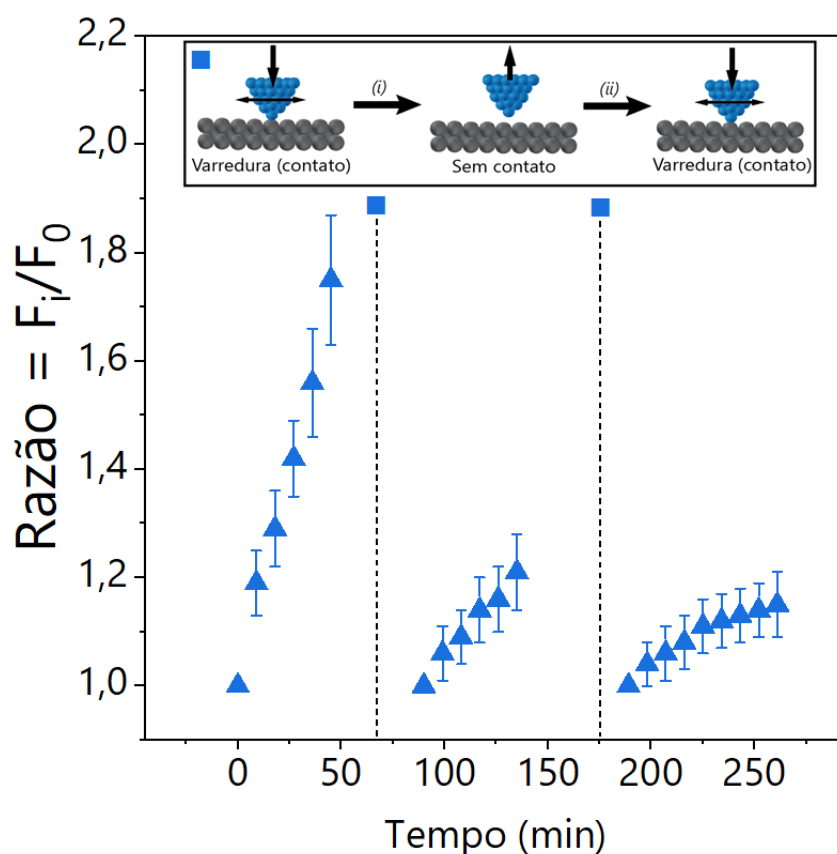


Figura 52. Medições de atrito com varreduras consecutivas em área independente. A única fonte de luz é a onipresente dispersão de laser do equipamento. Cada linha tracejada representa um novo conjunto de medições, mais uma vez representado na inserção da figura.

Como também relatado na subseção de Métodos, a utilização de uma amostra bem estudada nos mesmos equipamentos e condições como comparação auxilia na identificação das peculiaridades de uma amostra nova, sem adicionar variáveis novas ou condições não-desejáveis ou não-controladas. Além disso, uma vez que a energia do laser do AFM não corresponde ao band gap do filme fino de TiO_2 , pode-se sugerir que o laser em si não é um fator de variação de propriedades durante as medições se nenhuma modificação significativa das forças de atrito for observada para este material após repetidas medições. Os resultados são, enfim, apresentados na Figura 53.

A mesma abordagem de comparação entre razões foi utilizada em um conjunto de seis medidas consecutivas para cada material. Pode-se notar que para a superfície do TiO_2 não são evidenciadas variações significativas das forças de atrito após repetidas

varreduras, apenas pequenas variações inerentes a estudos experimentais. Quando comparada com a amostra de a-Si:H, que apresenta um aumento substancial dos valores medidos, a diferença é marcante. Com base nisso, é possível inferir que a variação observada para a amostra a-Si:H é real, ou seja, o sistema experimental aqui utilizado poderia capturar um comportamento constante, caso existisse, não se tratando de um efeito ligado a artefatos. Além disso, o resultado sugere que o fenômeno pode não estar relacionado a um efeito exclusivamente relacionado à ponta, uma vez que (i) uma ponta semelhante foi utilizada para a medição do TiO₂, mas o comportamento é de fato diferente, e (ii) quando a mesma ponta é usada em vários conjuntos de medidas o comportamento é repetidamente medido, não indicando mudança ou dano permanente à mesma que justifique esse comportamento anômalo.

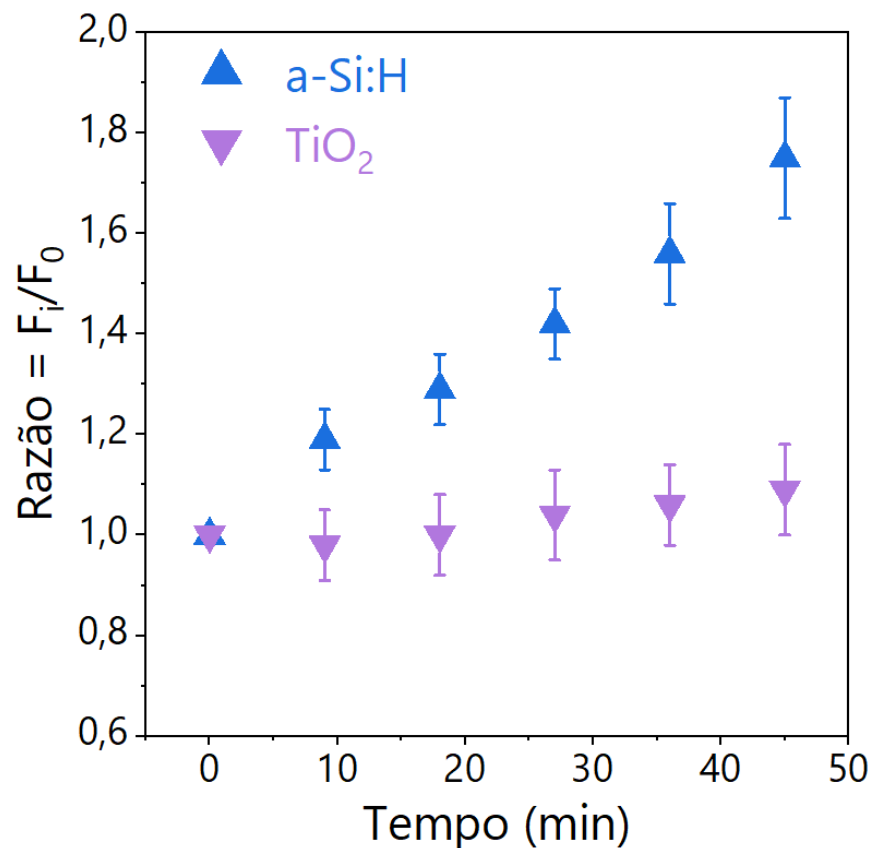


Figura 53. Análise de razão de um conjunto de medidas de força lateral sob condições de escuro de dois materiais: TiO₂ e a-Si:H são apresentados resultados de nanoatrito de filmes finos.

Já que o regime elástico de atrito é identificado pela ausência de mudanças ou deformação e que o efeito medido não constitui um artefato experimental, um fotoefeito pode, realmente, pode estar contribuindo para o comportamento observado. Como relatado anteriormente [23], a fotocondutividade de um material à base de silício com regiões amorfas e microcristalinas é dependente do espalhamento do laser durante as medições da AFM. A influência foi muito mais relevante para a região microcristalina, mas um efeito relevante, mas menor, sobre a porção amorfa não pode ser desconsiderada. No entanto, não é possível suprimir a contribuição do laser em nossa configuração experimental, da mesma forma que proposto anteriormente [23,24] uma vez que a incidência constante do laser no cantilever é obrigatória para o registro dos resultados de LFM durante todo o experimento. Conseqüentemente, uma fonte externa de luz foi adicionada em diferentes momentos para verificar um possível efeito adicional com base na fotointeração ou excitação da superfície. Essa condição foi similarmente estudada em trabalho anterior [24], na qual uma iluminação externa e o espalhamento do laser foram concomitantes. Uma diferença marcante também foi observada e estudada com o uso dessa metodologia alternativa. A Figura 54 mostra os resultados para a primeira configuração. quando luz adicional foi adicionada após duas séries de medição no escuro (região de fundo cinza). A luz verde (região de fundo verde) foi, portanto, adicionada para dois conjuntos de medições. Essa variação de cor de fundo é seguida por todas as figuras que tratam da transição escuro-luz e vice-versa. Pode-se notar que o comportamento é muito próximo dos resultados apresentados anteriormente, medidos apenas no escuro, tanto quantitativa quanto qualitativamente. No entanto, um nível inferior de atrito é alcançado com a iluminação ativa, com uma razão mais próxima de 1,1 no estado estacionário e estabilização atingida após um menor número de repetições. Quando a luz é retirada e o último conjunto de medições é realizado, não há mais alterações significativas.

Aparentemente, depois de algum tempo de varredura (ou, conseqüentemente, séries de medições), a superfície não está mais disponível para o mecanismo que leva ao aumento do atrito uma vez observado, isto é, as ligações na interface, ou pode atingir uma taxa constante de eventos (resultando em um estado estacionário). De fato, as duas últimas séries de medições aqui apresentadas podem apresentar um valor constante de razão se considerada a incerteza experimental dos dados. Portanto, com

base nesse resultado, é possível inferir, preliminarmente, que uma vez que a superfície é estável, a iluminação externa adicionada (e posteriormente removida) não causa mais variação ou apenas uma contribuição sistemática, ao atrito medido. Da mesma forma, mesmo que o laser do AFM surta algum efeito na superfície, o estado estacionário e um valor constante de atrito é atingido após repetições suficientes.

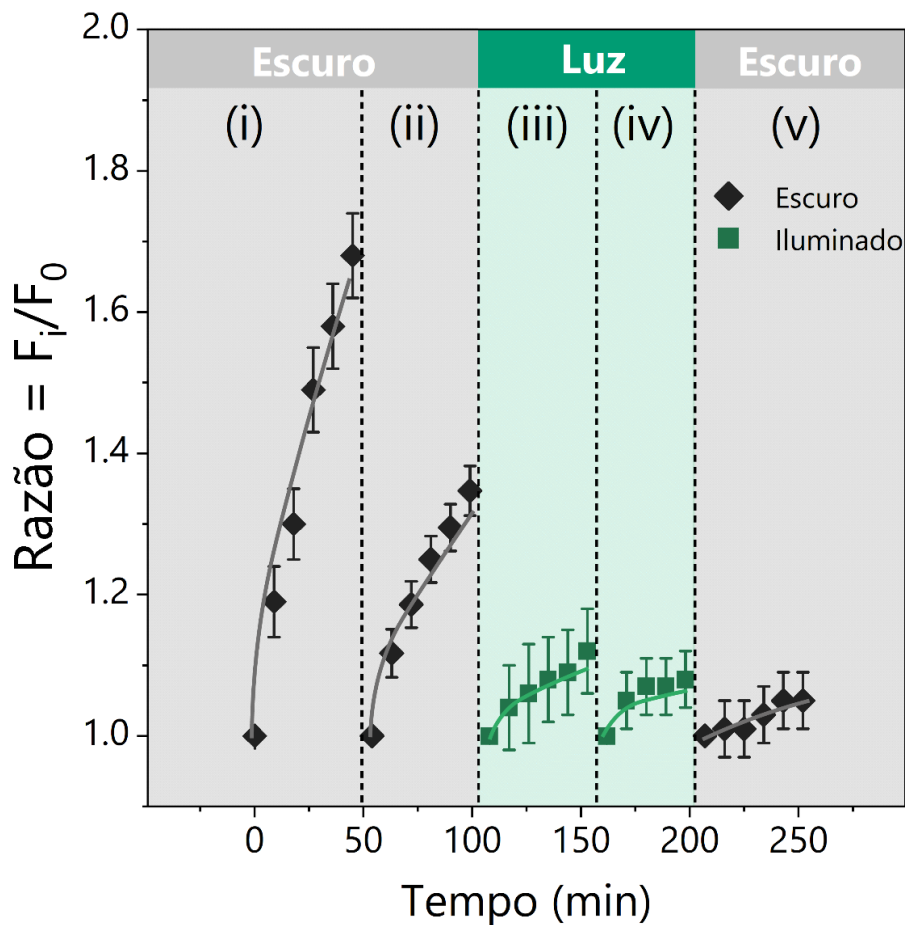


Figura 54. Comportamento do atrito com adição da luz após séries de medições no escuro. no escuro, sem luz externa (fundo cinza e símbolo \blacklozenge) e adição de luz externa (fundo verde e símbolo \blacksquare). Os resultados também são expressos como uma razão de forças de atrito (F_i/F_0). As linhas tracejadas indicam o início de um novo conjunto de medições (quando a ponta é destacada e colocada em contato novamente). As linhas que unem os pontos para mostrar as tendências são apenas guias para os olhos, destacando a transição dos regimes de rodagem para o estado estacionário, bem como os pontos de inflexão quando a iluminação é ligada ou desligada.

Para verificar se a iluminação pode influenciar os resultados quando o sistema ainda está evoluindo (ou seja, nas primeiras séries de medição), o LED foi aceso durante o primeiro conjunto de experimentos, conforme apresentado na Figura 55.

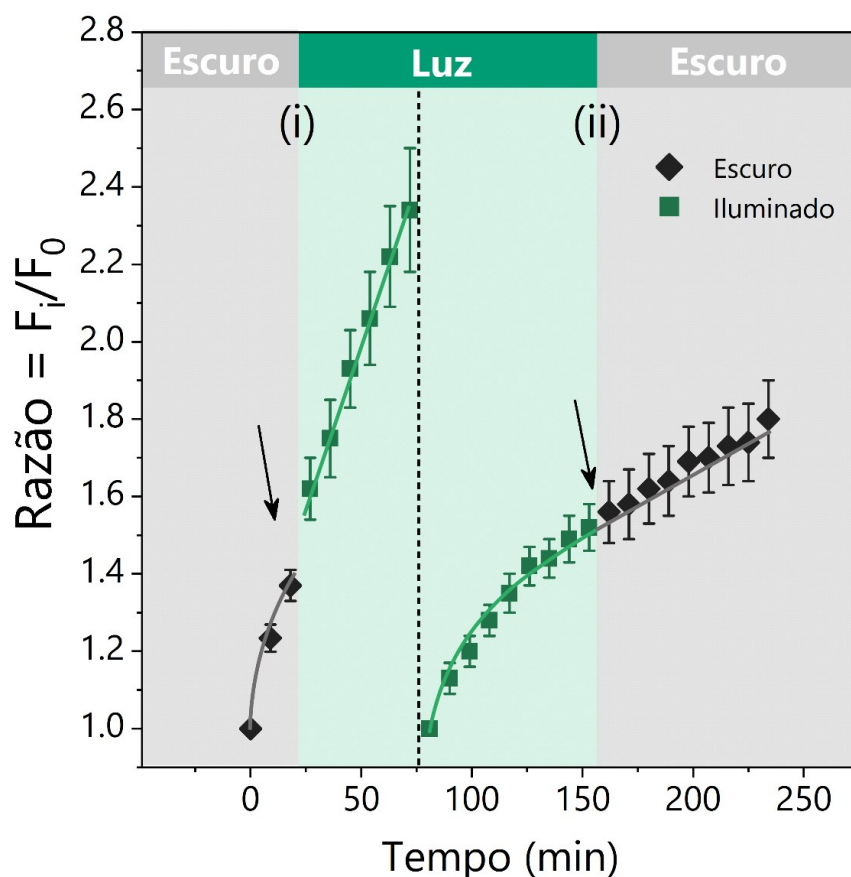


Figura 55. Comportamento do atrito com adição da luz durante a primeira série de medições. no escuro, sem luz externa (fundo cinza e símbolo \blacklozenge) e adição de luz externa (fundo verde e símbolo \blacksquare). Os resultados também são expressos como uma razão de forças de atrito (F_i/F_0). As linhas tracejadas indicam o início de um novo conjunto de medições (quando a ponta é destacada e colocada em contato novamente). As linhas que unem os pontos para mostrar as tendências são apenas guias para os olhos, destacando a transição dos regimes de rodagem para o estado estacionário, bem como os pontos de inflexão quando a iluminação é ligada ou desligada.

Neste caso, uma diferença pode, realmente, ser observada. A razão, utilizada para normalização dos resultados, aumenta para um nível próximo de 2,3, enquanto a razão máxima no escuro é sempre mais próxima de 1,8, como reportado em repetidos resultados anteriores. No entanto, um ponto de inflexão causado pela iluminação não

pode ser claramente observado, provavelmente devido ao alto nível de mudanças acontecendo concomitantemente nas primeiras medições (devido à evolução da superfície), aumentando ambas as inclinações. Se o segundo conjunto de varreduras começa com luz externa ativa e, em seguida, a fonte é desligada, o estado estacionário, da mesma forma, é estabelecido em um nível quantitativamente superior ao dos resultados anteriores. No entanto, analisando as linhas que ligam os pontos e adicionadas como guia para os olhos, é possível inferir que um novo aumento acontece após o desligamento do LED (quando o sistema já parecia estável), marcando um novo ponto de virada (com mudança de inclinações), mas o estado estacionário é mais uma vez alcançado em uma taxa mais rápida, ainda que com valores próximos de 1,8.

Para cobrir uma faixa maior de possibilidades de iluminação, finalmente, um teste com iluminação durante o segundo conjunto de medidas é apresentado na Figura 56. Pode-se notar que a primeira série, na ausência de iluminação, segue a mesma tendência geral dos experimentos anteriores. Quando a segunda batelada de medições é realizada, enquanto a estabilização começa a acontecer nas medições no escuro, como esperado, a iluminação leva ao aumento gradativo da razão, com um estado estacionário mais próximo de 1,6 (semelhante ao primeiro conjunto).

Mais uma vez, um ponto de mudança é observado: a série de medidas no escuro parecia iniciar a estabilização quando a luz é ativada; um aumento é, então, claramente observado, mas um novo estado estacionário é, finalmente, alcançado. O comportamento é muito semelhante ao segundo conjunto de medições da Figura 55. No entanto, quando um terceiro conjunto de medições é analisado, os resultados são muito próximos dos apresentados na Figura 54, com estabilização mais próxima de 1,0 em condição iluminada ou escura (quando a luz externa é removida do sistema). De fato, um ponto de transição também não é claro aqui, de forma semelhante ao primeiro conjunto da Figura 55, mas, possivelmente, por uma razão diferente. Enquanto o conjunto (i) apresentado na Figura 55 está em constante mudança no início do experimento, este último teste da Figura 56 é muito semelhante aos conjuntos (iv) e (v) da Figura 54 (sem variações significativas após a estabilização), confirmando a hipótese de que um sistema tribológico que já atingiu o estado estacionário final não muda, mesmo com medições sucessivas ou adição do agente externo (nesse caso, a luz).

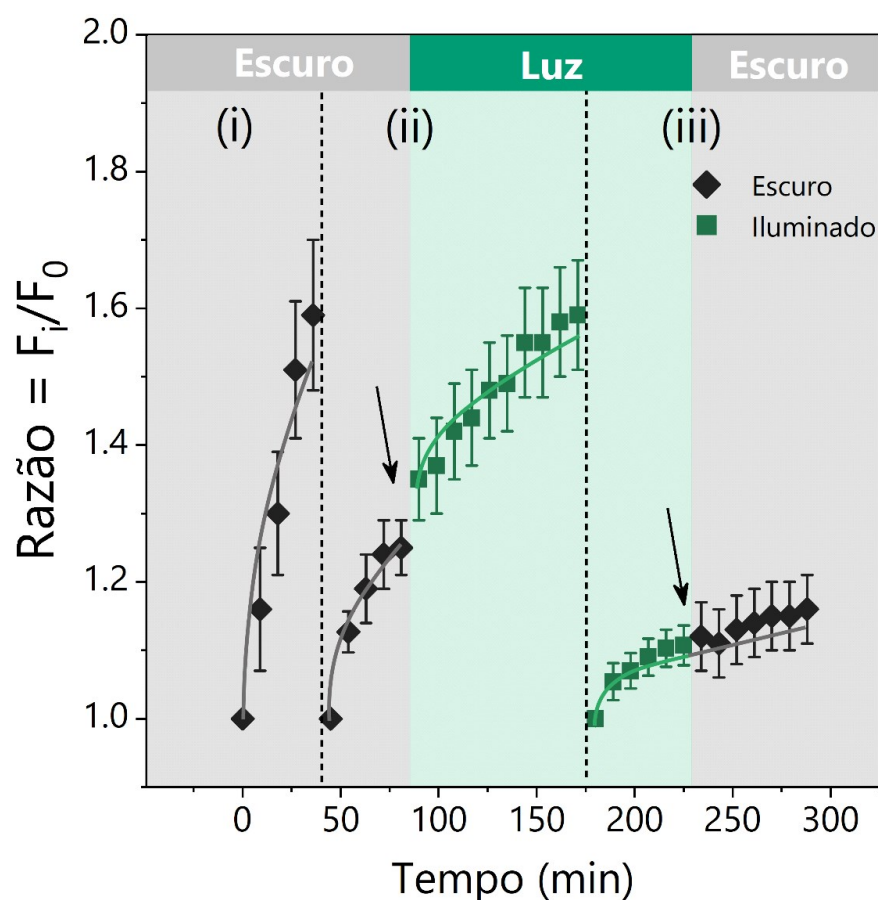
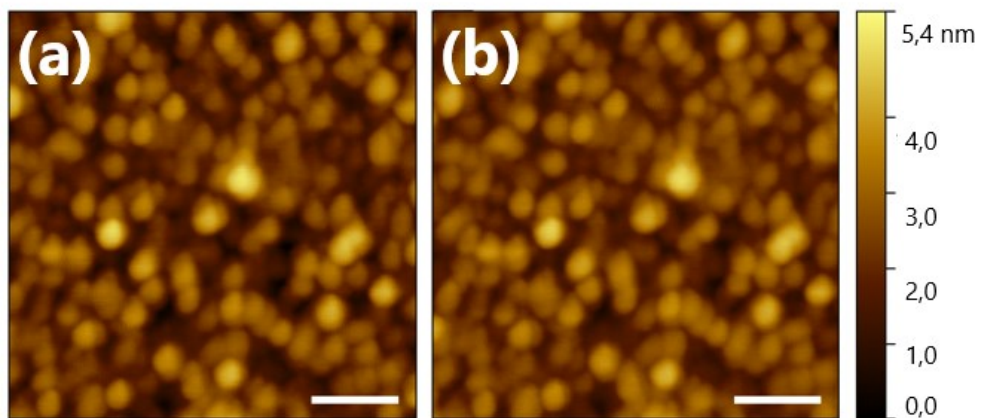


Figura 56. Comportamento do atrito com adição da luz após uma série de medições no escuro.

no escuro, sem luz externa (fundo cinza e símbolo \blacklozenge) e adição de luz externa (fundo verde e símbolo \blacksquare). Os resultados também são expressos como uma razão de forças de atrito (F_i/F_0). As linhas tracejadas indicam o início de um novo conjunto de medições (quando a ponta é destacada e colocada em contato novamente). As linhas que unem os pontos para mostrar as tendências são apenas guias para os olhos, destacando a transição dos regimes de rotação para o estado estacionário, bem como os pontos de inflexão quando a iluminação é ligada ou desligada.

Pode-se questionar se a fonte de iluminação externa utilizada é suficiente para danos à superfície da amostra. Para possível diagnóstico, acompanhou-se a topografia de regiões medidas no escuro e sob iluminação, comparando a primeira e a última medição dos conjuntos. A Figura 57 traz resultados da topografia da amostra para um conjunto de experimentos no escuro (a e b) e durante a iluminação (c e d), respectivamente.

Medições no escuro



Medições com iluminação

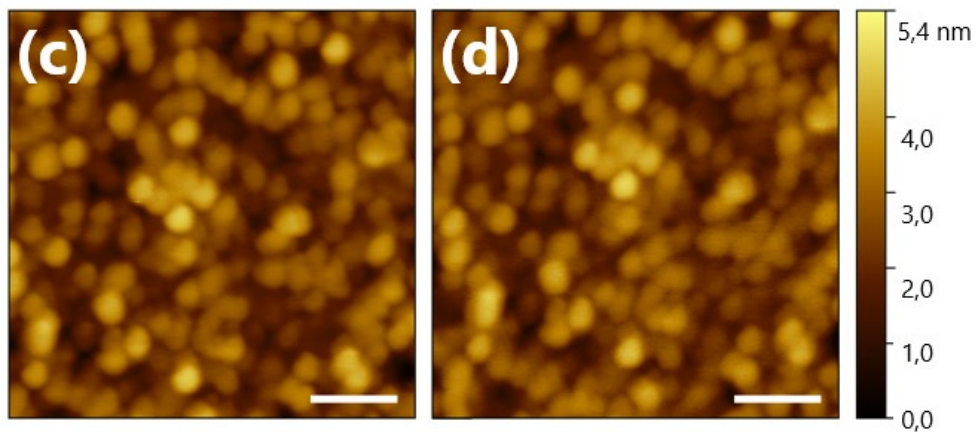


Figura 57. Comparação qualitativa entre topografias de regiões submetidas a varreduras repetidas no escuro e sob iluminação. São apresentados mapas topográficos obtidos para uma região representativa do filme, (a) no início e (b) no final de um conjunto de experimentos para acompanhar qualquer alteração na superfície (ou ponta). Nenhuma luz externa foi adicionada durante as diferentes medições. Já em (c) e (d) são apresentadas situação análoga, mas com a adição de iluminação externa durante todo o set de medições. A barra branca corresponde a um comprimento de 200 nm.

Ambos os mapas topográficos dos dois conjuntos, considerando um mapa no início e outro no final do experimento, mostram resultados semelhantes. Isso pode ajudar a confirmar a ausência de deformação plástica ou desgaste da amostra mesmo com a iluminação externa incidindo no sistema. Além disso, como a ponta foi calibrada e as propriedades dela foram acompanhadas ao longo dos experimentos, o desgaste

extensivo ou a deformação plástica da ponta também seriam facilmente identificados, como já citado anteriormente. Como não houve alterações na topografia e o comportamento é reprodutível mesmo após vários conjuntos de medidas, pode-se inferir que a ponta, novamente, manteve sua forma durante os experimentos, sem mudanças significativas.

Juntando todos os resultados, a influência de uma fonte externa de iluminação no resultado nanotribológico pode ser elucidada comparando-se as diferentes combinações testadas. Uma vez que o estado estacionário é atingido após várias varreduras no escuro, não há contribuição adicional da fonte de luz externa para o fenômeno. No entanto, se a fonte de luz for adicionada enquanto o sistema ainda está evoluindo (ou seja, nas primeiras medições), a iluminação externa leva a taxas de força de atrito mais altas do que os resultados repetidamente observados no escuro em diferentes regiões. Após tempo suficiente e um determinado número de varreduras, resultados semelhantes são obtidos, com uma estabilização com razão mais próxima de 1, tanto em condições iluminadas quanto no escuro. Pode-se inferir que a fonte de luz pode aumentar ou acelerar os eventos de superfície que levam ao atrito dependente de deslizamento, possivelmente devido a eventos mediados pela foto-absorção na superfície. No entanto, a tendência geral é mantida, levando a um efeito possivelmente sinérgico da luz e deslizamento durante a evolução da superfície (quando o aumento das forças de atrito é observado, e o estado estacionário ainda não foi atingido). Pode-se notar que o comportamento é, realmente, diferente do observado para filmes finos de TiO_2 [25], no qual uma diminuição significativa e reprodutível das forças de atrito é observada enquanto a amostra é iluminada com uma fonte externa correspondente ao *band gap* do material (com recuperação completa da propriedade ao ponto original quando a fonte de luz é removida).

Unindo os primeiros conjuntos de medidas, no escuro, e os últimos testes utilizando iluminação externa, é possível inferir que dois estágios estão presentes no comportamento nanotribológico dos filmes de a-Si:H: o processo de evolução da superfície e o estado estacionário. O primeiro é um processo estocástico antes da estabilização, quando, enfim, um estado estacionário é atingido e as forças de atrito não aumentam significativamente, mesmo com varreduras consecutivas. No segundo, e como não há variação de parâmetros como umidade e temperatura (somente a adição

de luz externa em estudos específicos dependentes da luz), pode-se inferir que as contribuições externas de atrito da fonte de luz podem ser consideradas constantes e podem ser eliminadas usando nossa abordagem de razão (que remove as contribuições iguais entre as duas condições analisadas em cada ponto). As mudanças medidas, portanto, podem ocorrer devido aos eventos específicos sugeridos anteriormente, ou seja, variações de interação que acontecem na interface. Além disso, o estado estacionário é sempre atingido após tempo repetições suficientes, quando analisadas qualitativamente as inclinações de diferentes processos, com e sem iluminação externa. Com base em tais observações, é possível propor um modelo preliminar explicando o mecanismo, conforme representado esquematicamente na Figura 58 (a).

Embora o desgaste extensivo relatado no trabalho teórico previamente publicado [19] não tenha sido observado nos presentes resultados experimentais, o efeito proposto tanto no trabalho de simulação quanto na abordagem experimental da adesão dependente do deslizamento pode elucidar parcialmente o comportamento aqui medido, bem como o mecanismo proposto para esse tipo de interação entre superfícies de sílica [267]. Ligações interfaciais podem ser criadas durante o deslizamento, particularmente Si-Si, uma vez que tanto a ponta quanto a amostra são constituídas principalmente por átomos de Si, conforme representado na Figura 58 (b). Essa forte interação gera o aumento da força de atrito medida durante o deslizamento. Quando a ponta é afastada, como esquematizado na Figura 58 (c), a interação é quebrada, deixando ligações pendentes na interface. Essas ligações pendentes podem ser rapidamente passivadas e suprimidas por espécies presente na atmosfera ambiente (Figura 58 (d)) e/ou pelo rearranjo interno das ligações Si e átomos H do filme (Figura 58 (e)). A influência das diferentes espécies químicas como ligações terminais nas superfícies de carbono foi recentemente explorada [228] bem como os efeitos de polarizabilidade na modificação do comportamento de atrito por meio do ajuste da química da superfície [47], e ambos podem corroborar essa suposição. A passivação, já sugerida no mecanismo proposto para as medições em alto vácuo [20] pode ser ainda mais pronunciada aqui, uma vez que as medidas foram realizadas em atmosfera ambiente. Tal efeito pode acontecer nas superfícies da amostra e da ponta porque as ligações pendentes após a separação estão presentes em ambas as partes do par tribológico.

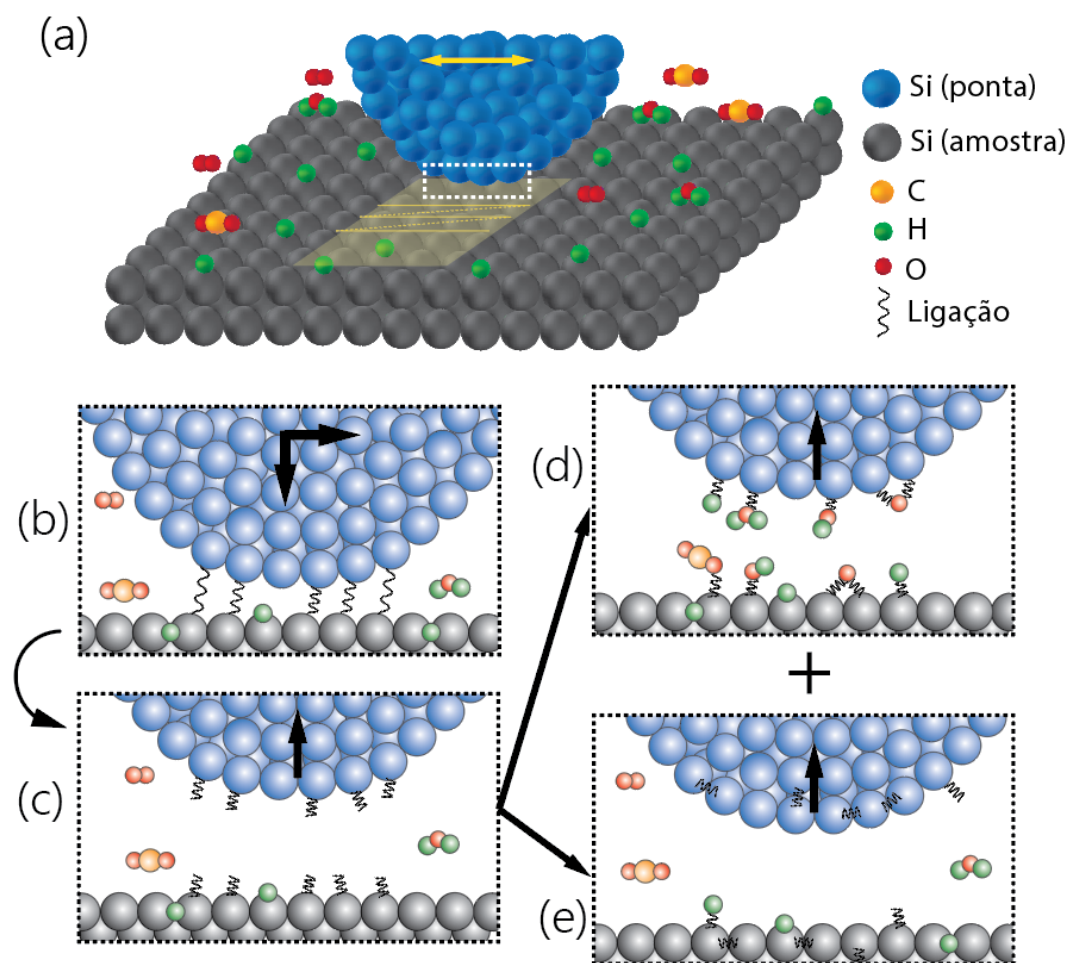


Figura 58. Mecanismo sugerido para atrito em nanoescala dependente do histórico de varreduras. Em (a), um esquema tridimensional mostra a região de interesse (quadrado pontilhado) representada em (b) a (e). A interação e a criação de ligações durante o contato são mostradas em (b), enquanto as ligações pendentes criadas quando a ponta é separada da superfície são representadas em (c). Logo após o desprendimento, dois efeitos ocorrem simultaneamente, mas aqui são mostrados separados: (d) a passivação com os espécimes ambientais e (e) o rearranjo das ligações internas de Si e átomos de H do filme.

Como o fenômeno parece acontecer em escala atômica, molecular e/ou altamente superficial, não há evidências de desgaste ou deformação capturada pela rugosidade ou parâmetros topográficos avaliados por AFM. Além disso, quaisquer diferenças atômicas em relação à criação de ligações pendentes podem estar fora da resolução topográfica do AFM na condição aqui analisada. No entanto, a diferença é suficiente para uma modificação drástica do comportamento de atrito, captada pelo

equipamento, sugerindo um mecanismo de atrito baseado em interação entre superfícies, e não em variações topográficas ou de eventos relacionados a desgaste.

Quanto ao efeito do atrito dependente do deslizamento e do novo contato da ponta, pode-se considerar que quando um novo conjunto de medições começa, a área está menos sujeita a mudanças, uma vez que o rearranjo parcial da superfície já ocorreu e o efeito residual está presente, juntando-se aos eventos das Figuras 58 (d) e 58 (e). Isso significaria que uma superfície mais estável foi atingida; a perturbação ou evolução adicional de tal condição é dificultada. O nível intermediário de atrito pode ser o resultado de uma superfície mais passivada ou estável (por exemplo, com moléculas oxigenadas que completam as ligações pendentes) e menos ligações interfaciais criadas durante o deslizamento. Quando uma terceira série de medições começa, essas etapas acontecem ainda mais rápido e em menor medida, devido às mudanças prévias em fase avançada. A contribuição de efeitos de carga elétrica geradas pelo deslizamento pode não ser um fator relevante no mecanismo observado, como também foi considerado anteriormente [19]. Os trabalhos que utilizam mecanismos de carregamento (geração de cargas) para materiais similares afirmam que forças de pelo menos 100 nN devem ser usadas para que o efeito seja efetivo [268,269], dez vezes maior do que a força normal aqui utilizada, bem como o uso de potenciais elétricos aplicados durante os ensaios.

Em relação à adição de luz externa, esse agente parece perturbar a dinâmica do sistema, mas, ao mesmo tempo, ajuda a confirmar o mecanismo aqui proposto. A adição de iluminação com maior energia do que o *band gap* durante as primeiras varreduras leva a forças de atrito mais altas do que a condição sem luz externa. Isso sugere que os foto-efeitos podem aumentar ou acelerar as mudanças de superfície que levam ao aumento do atrito. No entanto, se a superfície for suficientemente varrida antes da iluminação externa, isto é, quando o estado estacionário da superfície já foi atingido, não serão observadas mais alterações significativas. Trabalhos têm investigado a formação de ligações pendentes iluminando a superfície de a-Si:H, bem como o papel do hidrogênio nesse efeito [270,271]. A luz, de fato, cria defeitos e ligações pendentes; no entanto, a irradiância, em trabalhos anteriores, para que esse efeito ocorra foi ordens de magnitude superior à escolhida para o nosso estudo. A baixa intensidade aqui utilizada foi justamente escolhida para evitar modificações

indesejadas do material (fotodegradação), sendo mais próxima da relatada anteriormente em outro trabalho [272]. No estudo, uma irradiância razoavelmente baixa já foi suficiente para um efeito significativo na propriedade estudada em condições específicas, sem alterar a superfície. Pode-se inferir, finalmente, que, se a luz faz parte do mecanismo (*e.g.*, com a criação de portadores de carga ou elétrons fotoexcitados), essa ação já passa a ocorrer com a luz do laser do AFM que dispersa ao incidir no *cantilever* e termina por também iluminar parte da superfície da amostra. Em seguida, as interações superficiais continuam até atingir o estado estacionário. Quando a fonte luminosa externa é adicionada ao processo, a ação da luz é aumentada, mas o mesmo resultado é alcançado, sem mais modificações, uma vez que uma condição mais estável para a superfície já foi obtida.

6.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após um extenso estudo do material, foi possível preencher as três lacunas indicadas na primeira seção deste capítulo. Primeiramente, foi realizado um estudo nanotribológico completo do filme fino de a-Si:H em regime elástico, ou seja, sem desgaste observável ou alterações plásticas. Também foi possível confirmar um comportamento de atrito que depende do histórico de varreduras da superfície, previamente sugerido por simulação. O atrito medido, de fato, aumenta durante o deslizamento sucessivo até atingir um estado estacionário. Quando o contato é cessado e recriado, as forças de atrito reiniciam em um nível inferior ao primeiro estado estacionário, aumentam e se estabilizam mais rapidamente, em um novo valor estacionário intermediário. Tendências quali- e quantitativas semelhantes são observadas mesmo em diferentes regiões da amostra. A identificação desse efeito pode ter um impacto direto nas aplicações atuais, como as relacionadas à tecnologia dos NEMs. Uma hipótese possível para explicar tal fenômeno é a criação de ligações Si-Si na interface durante o deslizamento. Quando as superfícies são separadas, as ligações pendentes resultantes desta ação podem ser passivadas por espécies do ambiente e/ou pelo rearranjo interno de átomos na ponta e na amostra.

Uma vez que o espalhamento do laser onipresente do AFM corresponde ao *band gap* da amostra, um "foto-efeito" também pode interferir nesse mecanismo. Apesar de não ser possível suprimi-lo neste aparato, uma fonte externa de luz foi adicionada em diferentes momentos para verificar um possível efeito adicional. Nesses ensaios, observou-se que uma vez que o estado estacionário é alcançado após sucessivas varreduras no escuro, não há mais mudanças com a iluminação externa. Por outro lado, se o sistema ainda está evoluindo, a luz externa leva a razões mais altas do que as repetidamente observadas no escuro, bem como um ponto de mudança de inclinação na transição luz-escuro e vice-versa. No entanto, após tempo suficiente, resultados semelhantes foram obtidos: a fonte de luz pode aumentar ou estimular os eventos que levam ao atrito dependente de deslizamento nas primeiras varreduras, mas a tendência geral é sempre mantida.

Em suma, este trabalho atende ao objetivo de explorar o interessante comportamento nanotribológico de filmes a-Si:H e pode levar a novos estudos experimentais e teóricos na área. Uma compreensão completa das peculiaridades de tal sistema pode promover a nano-aplicação mais ampla do material, abordando os desafios atuais (incluindo o problema relatado na indústria de MEMs e NEMs) e sugerindo novos dispositivos explorando as propriedades incomuns aqui relatadas

7

CONTROLE ATIVO DO ATRITO POR LUZ COM O USO DE SUSPENSÕES DE NANOPARTÍCULAS⁵

Verificada a importância das propriedades físico-químicas de interface em um sistema nanotribológico, o uso delas para o controle ativo do atrito pode ser encorajado, principalmente com a variação de tais propriedades com o uso de agentes externos, como campos elétrico e magnéticos. Neste capítulo são apresentados ensaios nanotribológicos realizados com a técnica de microbalança de cristal de quartzo (QCM) visando ao controle ativo do atrito utilizando luz, que interage com uma suspensão lubrificante fotoativa. A fototribologia é uma área emergente e, recentemente, o controle ativo da lubrificação sólida de superfícies fotoativas foi comprovado. O efeito também foi preliminarmente demonstrado no Capítulo 6, no qual a adição de iluminação externa na amostra fotossensível causou a variação de propriedades no período em que a superfície ainda estava em evolução. Materiais semelhantes, na forma de nanopartículas, mantêm as propriedades de interação com a luz e podem ser adicionados como aditivos em lubrificantes fluidos. Dessa forma, caso o controle das propriedades de lubrificação desse sistema possa ser comprovadamente

⁵Parte dos resultados aqui apresentados faz parte do manuscrito “*in preparation*” intitulado: “**Leidens, L. M.**; Michels, A. F.; Machado, G.; Alvarez, F.; Smirnov, A. I.; Krim, J.; Figueroa, C. A. *Light-mediated nanofrictional active control using nanosuspensions*, 2023 (in preparation)”.

alcançado por iluminação, a gama de aplicações fototribológicas se expande. Isso ocorre porque o efeito não se limitará para superfícies potencialmente fotoativas (corpo e/ou contracorpo), mas ocorrerá mediante a mudança na interação superficial do terceiro corpo, o lubrificante, em superfícies ativas ou passivas.

7.1 INTRODUÇÃO

A tribologia, área interdisciplinar que engloba os estudos de atrito, desgaste e lubrificação de sistemas, detém a possibilidade de entender e controlar fenômenos que impactam diretamente aplicações (da nano- à macroescala), muitas vezes negligenciados ou não tratados com a devida atenção [43]. Seja para determinar causas (e propor soluções) para o grande prejuízo econômico [55] ainda causado por esses fenômenos em diferentes frentes, - como carros de passeio que ainda apresentam desperdício de aproximadamente 30% da energia fornecida ligado a efeitos tribológicos [53] -, ou para permitir aplicações em situação extremas (como na área espacial [273]) ou em situação de alta complexidade em escala micro- e nanoscópica (como na eficiência no uso de MEMS/NEMS [241] ou no controle de máquinas moleculares [274,275]).

Com o avanço científico, teórico e experimental nas últimas décadas [49,65,237,276], muitos avanços foram alcançados e, cada vez mais, é possível extrapolar possibilidades antes só estudadas em laboratório para aplicações avançadas e que justificariam a complexidade. No entanto, alguns paradigmas da área continuam: o controle ativo efetivo de propriedades tribológicas ainda é um desafio [277]. A modificação eficiente, *in situ* e reversível das propriedades de um sistema por um agente externo é uma das possibilidades almejadas para levar o estudo tribológico ao próximo patamar científico e tecnológico.

Nos contatos tradicionais [44], que podem ser considerados “passivos”, a demanda da aplicação deve ser prevista e qualquer modificação que ocorre durante a operação, geralmente não é intencional (e comumente advinda de danos ou falhas irreversíveis do material/sistema). Isto é: uma vez determinada, a resposta tribológica do meio não pode ser alterada de acordo com a necessidade. A mudança desse conceito

viria no desenvolvimento de soluções que tornassem viável um “contato ativo”, com propriedades controláveis dependendo da demanda específica do momento em um determinado processo. Um dos exemplos é a área emergente da tribotônica [277], que propõe um sistema de sensores, análise e controle em tempo real de sistemas tribológicos. Essa ação, no entanto, passa pelo desenvolvimento de superfícies ou fluidos suscetíveis a um agente externo que permita essa modificação controlada e reversível. O ajuste fino de propriedades tribológicas inclui a união de diversos fenômenos, mas basicamente todos são dependentes de interações em escala nanométrica para controle realmente avançado [93]. Dessa forma, o controle nanotribológico deve ser primeiramente dominado para o escalonamento efetivo do processo para aplicações reais.

Trabalhos propõem [105] o uso de agentes externos, principalmente campos elétricos e magnéticos, agindo no sistema com o intuito de modificar propriedades de maneira controlada. Um dos exemplos mais difundidos é na modificação de portadores de carga na superfície de semicondutores com a ação de um campo elétrico [102,106]. No entanto, além da superfície responder a agentes externos, é possível possuir uma interface corpo/contracorpo passiva e modificar a interação com o uso de um lubrificante (terceiro corpo) ativo [235,236]. Recentemente, o controle tribotônico (com campo elétrico) de uma suspensão de nanopartículas foi proposto na bibliografia [29,234,278].

Um agente externo, no entanto, ainda é pouco explorado de forma sistemática e se trata, efetivamente, da união de um campo elétrico e um campo magnético: a luz, uma onda eletromagnética. A fototribologia [25] (ou seja, controle tribológico por luz) é, da mesma forma, uma área emergente, com poucos trabalhos sistemáticos publicados até o momento. Pode-se considerar que um dos primeiros artigos a abordar diretamente o tema foi publicado por Goto e colaboradores [114], onde a mudança fotoinduzida na molécula de recobrimento de uma ponteira de LFM é considerada a responsável por modificar a resposta tribológica do sistema durante a iluminação. No entanto, algumas lacunas de metodologia tornam as conclusões frágeis. Além disso, outros trabalhos [279] também demonstraram preliminarmente essa possibilidade, envolvendo principalmente o uso de moléculas e/ou superfícies complexas. Embora

a maioria dos trabalhos busque a redução do atrito, alguns demonstram o efeito inverso [280].

Recentemente, em estudo [25] sistemático e controlado, foi possível modificar o atrito em escala nanométrica de uma superfície de dióxido de titânio (um semicondutor) alternando períodos com e sem iluminação (utilizando um comprimento de onda com energia próxima ao *band gap* do material). Por se tratar de um material estável, amplamente produzido e acessível, o controle de atrito neste sistema não se limita a estudos de base, sendo passível de aplicações de maneira mais ampla. Essa modificação de propriedade, que pode chegar a uma redução na ordem de 60% nas condições estudadas no trabalho, é totalmente reversível e se baseia na mudança transitória da distribuição de cargas na superfície devido à formação de pares elétron-buraco durante a iluminação. Essa alteração acaba impactando diretamente a interação dessa superfície com a ponteira utilizada nos ensaios de LFM (nesse caso, ocorre um aumento da repulsão e conseqüente queda do atrito).

No entanto, como citado anteriormente, como é possível extrapolar esse controle para superfícies que não apresentam a característica de mudança de propriedades quando interagindo com a luz? Trabalhos [281–283] propõe o uso de fluidos ou moléculas responsivas na superfície. No entanto, como já citado, grande parte destes sistemas é composta por moléculas de alta complexidade, inviabilizando uma abordagem mais ampla. Alternativamente, é possível testar a possibilidade de controlar por luz os parâmetros de outros sistemas, mais simples e difundidos, que apresentaram respostas a agentes externos, como já citado: nanofluidos que também sejam fotoativos.

Os nanofluidos [284], com aplicações cada vez mais amplas, podem consistir em suspensões (idealmente aquosas) de nanopartículas que já são utilizadas como aditivos para lubrificação e apresentaram resposta ativa com o uso de campos elétricos [29], mas sem a ação da luz ser testada. As nanopartículas de TiO_2 , como utilizadas no trabalho de controle tribotônico [234] e em outros sistemas [285], podem ser testadas quanto à interação com a luz, já que o material nesta forma também é fotoativas e se provou eficiente como filmes finos. Utilizando uma das técnicas pioneiras [71] para a validação da nanotribologia de forma experimental, a microbalança de cristal de

quartzo (QCM), o controle do atrito com o uso de nanofluidos fotoativos será explorado neste trabalho.

7.2 MÉTODOS

Os métodos descritos abaixo se referem à caracterização do material utilizado e ensaios nanotribológicos utilizando QCM. Detalhes específicos da técnica se encontram no Capítulo 3.

7.2.1 Caracterização do material: suspensão e nanopartículas

Para avaliação das propriedades fototribológicas de suspensões TiO_2 , partiu-se uma suspensão-base de nanopartículas de TiO_2 (TiO_2NPs) adquirida da empresa *US Research Nanomaterials*. Essa suspensão (referência US7310) é formada por uma solução aquosa de nanopartículas (de diâmetro entre 30 e 50 nm) com concentração de 15% em massa, tendo como fase predominante o anatásio. O material, na forma adquirida, apresenta o diferencial de ser uma solução coloidal translúcida, mesmo em concentrações tão altas quanto 15%, e não um pigmento branco já em baixas concentrações, como em soluções tradicionais. A Figura 59 apresenta macrografias de soluções já diluídas de TiO_2 de mesma concentração (0,67 % em massa), onde é possível verificar a diferença de coloração. Na Figura 59 (a) é utilizada, como referência, uma suspensão convencional do mesmo fabricante e com as mesmas características físicas (referência US7071). Com o uso de um laser, é possível confirmar o estado de solução coloidal por efeito Tyndall na solução translúcida, em (b), enquanto grande parte da luz é refletida ou espalhada pela suspensão tradicional, em (a). A translucidez tem, possivelmente, como base o método de formação do material, como reportado recentemente na bibliografia [286]. Essa característica se torna importante ao estudo nanotribológico pois permite acompanhar o feixe ao longo da solução e, ao mesmo tempo, minimizar as perdas por espalhamento no material

(que, como mostrado na Figura 59, acaba agindo como um pigmento branco, com alto espalhamento), otimizando o processo. A diluição da suspensão na concentração de trabalho (0,3 % em massa) foi realizada, como indicado pelo fornecedor, por adição de água ultra-pura (água deionizada do tipo 1 - Milli-Q, Direct-Q 3 UV - Millipore), seguida de agitação manual intensa e sonicação em banho por aproximadamente dez minutos, garantindo a homogeneização. Uma vez diluída, a suspensão se mantém estável por dias, sem sinal visível de precipitação de sólidos.

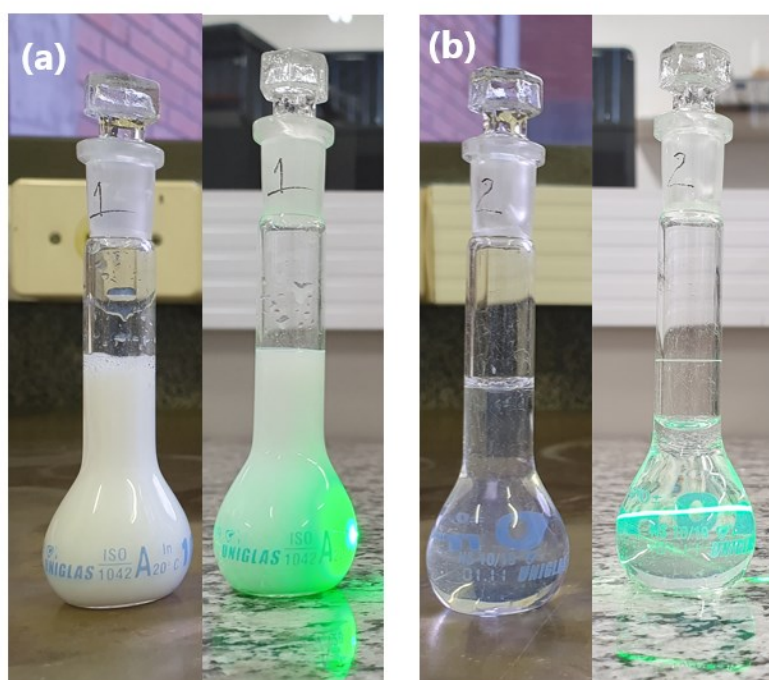


Figura 59. Macrografias das suspensões de TiO₂ com concentração de 0,67% em massa. Em (a), uma suspensão tradicional foi utilizada para a diluição, enquanto em (b) a solução translúcida utilizada neste trabalho é comparada. Por efeito Tyndall, é possível verificar que mesmo com uma suspensão estável, há grande espalhamento da luz incidente com a solução tradicional. Na solução translúcida, por sua vez, é possível acompanhar o feixe ao longo da solução, confirmando a formação de suspensão coloidal, apesar da coloração pouco intensa.

A suspensão foi utilizada dessa forma para ensaios que permitem análise de líquidos, sendo sempre armazenada no escuro até o momento de cada experimento. Para algumas técnicas que requerem amostras em ensaio sólido, uma alíquota da

suspensão-base foi evaporada lentamente em estufa mantida em uma temperatura de 100°C, com o intuito único de remover a água, sem qualquer modificação do material. Ao final da evaporação, o sólido resultante foi homogeneizado em almofariz de ágata e acondicionado em recipiente que não permite a entrada de luz até o momento do experimento.

Inicialmente, a técnica de espectroscopia Raman (LabRAM HR Evolution, Horiba) com laser de 633 nm e grade com 600 linhas·mm⁻¹, foi utilizada para identificar as fases presentes no material já seco. A faixa de análise foi determinada entre 100 e 800 cm⁻¹, região de interesse para materiais a base de TiO₂.

Para ensaios envolvendo a iluminação, é necessário determinar a energia da radiação incidente (ou o comprimento de onda) necessária para a ativação do material. Para isso, o cálculo do *band gap* da suspensão utilizada nos ensaios foi realizado com os resultados de espectroscopia UV-visível (UV-2600i, Shimadzu). No teste, uma alíquota da suspensão foi adicionada à cubeta de quartzo e lida, após ajuste do equipamento, na faixa de 290 a 800 nm. O valor de absorbância foi convertido em coeficiente de absorção (α), tradicionalmente utilizado para aproximação do valor do *band gap* por diferentes métodos.

Na sequência, um método recentemente proposto na bibliografia [258] baseado em um ajuste com função de Boltzmann foi aplicado nos dados e, finalmente, o *band gap* do material nas condições de trabalho foi obtido. Tal método permite uma análise mais exata e menos passível de incertezas para cálculo desta constante do material. Para comparação, utilizou-se o método tradicional, de Tauc, para determinação do *band gap* do material, também explorado no mesmo trabalho para amostras semelhantes [258,287].

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR - Spectrum 400, Perkin-Elmer) no modo ATR (do inglês *attenuated total reflectance*) foi utilizada para avaliação da suspensão em fase líquida e do pó proveniente do processo de evaporação. Os modos de vibração característicos do material em análise foram obtidos na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e espectros obtidos com 32 varreduras por condição analisada. A identificação das bandas características foi realizada por comparação com a bibliografia, sendo os trabalhos utilizados citados na discussão.

O potencial Zeta da suspensão foi aferido utilizando o sistema Stabino (Microtrac). O sistema foi previamente calibrado antes de cada série de medições utilizando solução-padrão de nanopartículas de alumina de valor conhecido (+ 50 mV). As condições ambientais foram mantidas durante todo o experimento. O tempo de coleta de dados para cada análise foi fixado em 100 s, sendo os dados efetivamente considerados após a estabilização da medição. Para ensaios de potencial em função do pH do meio (para verificação de estabilidade e ponto isoelétrico da suspensão coloidal), o sistema conta com aparato de titulação, composto por uma bomba peristáltica que adiciona quantidades determinadas de solução de hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), no caso do sistema aqui abordado. Alíquotas consecutivas da solução básica de hidróxido de sódio foram adicionadas ao mesmo tempo em que o potencial e o pH do meio eram registrados pelo equipamento, cobrindo uma faixa de pHs entre 2 (próximo ao pH natural da suspensão utilizada nos ensaios) e aproximadamente 12.

7.2.2 Ensaios nanotribológicos: microbalança de cristal de quartzo (QCM)

Um sistema de microbalança de cristal de quartzo (QCM, QCM200 - Stanford Research Systems) foi instalado em uma bancada óptica com o intuito de garantir a estabilidade das medições. O sistema completo foi acondicionado dentro de uma câmara escura para garantir estabilidade térmica, redução de ruídos e ausência total de luz nas medições nesta condição. A câmara possui uma abertura, na parte superior, que permite a instalação de um sistema de colimador e LED para iluminação controlada do material em estudo, em uma distância de aproximadamente 50 cm. Essa configuração permite a iluminação paralela à superfície oscilante, sem incidência direta de luz no cristal (minimizando efeitos de superfície e geração de tensão no cristal, fenômenos que não serão avaliados individualmente neste momento), já que o espécime de interesse nesse estudo é a suspensão de nanopartículas. Quando o ensaio ocorria sem iluminação, essa entrada era fechada para evitar interferências do meio.

Reitera-se que todo o aparato foi mantido em sala com ambiente controlado, com temperatura de 20 ± 1 °C e umidade relativa de $45 \pm 2\%$.

Para os ensaios em *si*, cristais de quartzo (frequência de vibração de aproximadamente 5 MHz, Stanford Research Systems) com eletrodo de ouro foram instalados em um *holder* de politetrafluoretileno (PTFE) e devidamente imersos nos meios de estudo (neste caso, principalmente, água pura ou suspensão de TiO₂NPs). Os cristais são clivados no plano AT (modo de cisalhamento transversal compensação de temperatura - tipo A) do quartzo com 1” de diâmetro, contando com um eletrodo de ouro com 1/2” de diâmetro voltado para o líquido e um eletrodo traseiro de 1/4” de diâmetro do mesmo material, que não fica em contato com o meio. Após instalação, o cristal fica imerso em suspensão até a total estabilização de temperatura do sistema. Essa estabilização é aferida pelo registro do sinal de frequência e resistência ao longo do tempo pelo próprio *software* do equipamento. Quando em condições de uso, o sinal não deve apresentar oscilações bruscas, ruído excessivo ou sinal ascendente/descendente sem causa determinada. Durante todo o processo de ensaio nanotribológico, a temperatura da suspensão também foi registrada utilizando um termopar imerso e sistema de aquisição específico (Minipa MTH-1362W). A Figura 60 apresenta uma representação esquemática do sistema, com o holder em duas posições que serão avaliadas no trabalho.

A primeira, em (a) correspondente ao setup original, com o *holder* de frente para o feixe luminoso e, em (b), rotacionado em 180° para evitar qualquer iluminação diretamente sobre o cristal (e avaliar se quaisquer efeitos que possam vir a ocorrer também acontecem nesta configuração, em ensaios que serão descritos ao longo do trabalho). Uma macrografia do sistema em operação com água e luz na região UV iluminando o sistema é apresentada na Figura 2 (c). Para estudar o possível efeito da luz, iluminação controlada é adicionada ao sistema, de diferentes formas a serem descritas no trabalho, com três comprimentos de onda pré-definidos (um deles com energia maior que o *band gap* e outros dois, de menor energia com o intuito de comparar respostas do sistema).

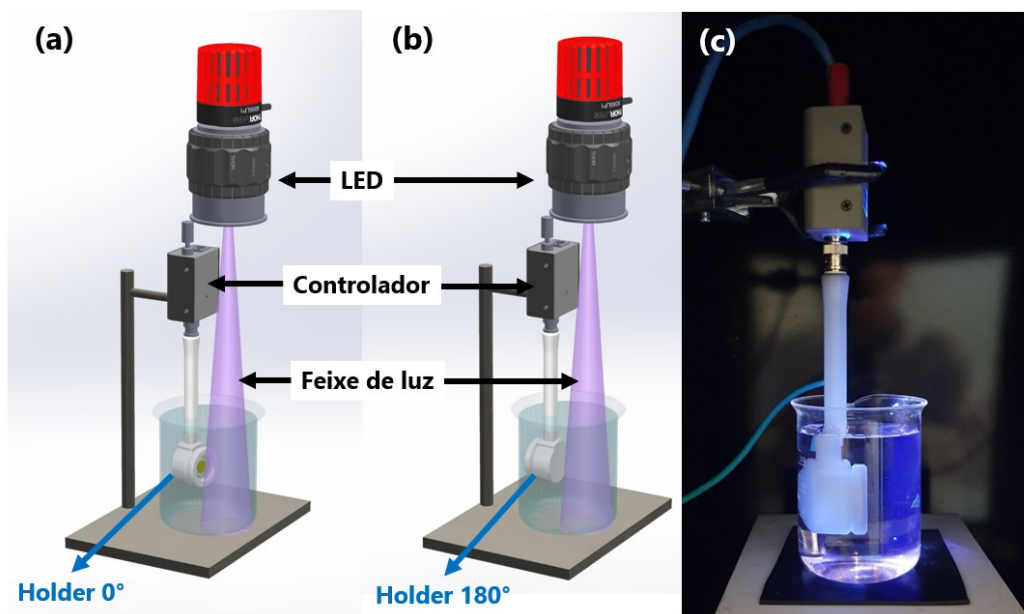


Figura 60 - Representação esquemática do sistema utilizado nos ensaios de QCM. Em (a), o cristal está direcionado para o feixe, mantendo a iluminação paralela à superfície para minimizar a iluminação do eletrodo. O sistema é rotacionado em 180°, em (b), para testes no intuito de verificar se os efeitos observados são provenientes da interação luz-eletrodo. A distância entre o sistema LED-colimador e a QCM é minimizada na ilustração com o intuito de simplificar a representação. Para efeitos comparativos, apresenta-se, em (c), uma macrografia do sistema durante operação em água.

A Figura 61 apresenta os espectros de emissão dos três LEDs, como obtidos do fornecedor: 365 nm (M365LP1, Thorlabs), 530 nm (M530L3, Thorlabs) e 660 nm (M660L4, Thorlabs), todos montados em um colimador (SM2F32-A, Thorlabs). O ajuste da intensidade de luz foi realizado utilizando um controlador de corrente (LEDD1B, Thorlabs), sempre mantendo constante a intensidade para os três comprimentos de onda testados. Para avaliação de ciclos de iluminação, o controlador era devidamente ligado (desligado) para fornecer (interromper) a corrente elétrica necessária ao funcionamento do LED. Durante o decaimento entre os períodos com luz, a suspensão era mantida imóvel, em total escuridão.

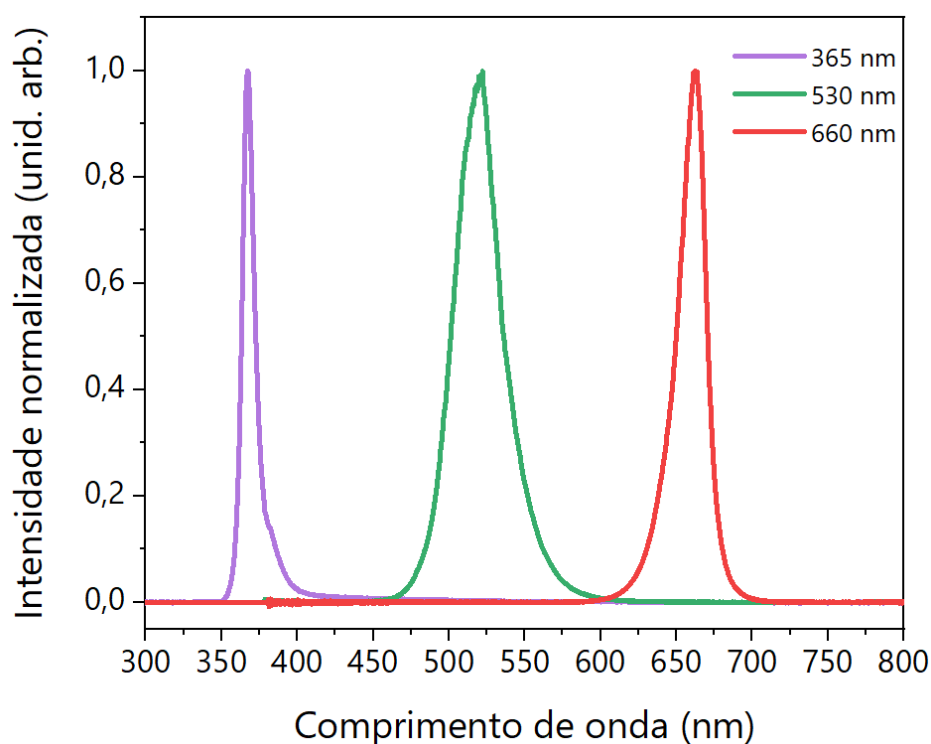


Figura 61 - Espectros de emissão normalizados para os três LEDs utilizados como fonte de luz nos ensaios, como fornecidos pelo fabricante.

Os resultados de frequência de vibração e resistência são reportados, neste trabalho, na forma relativa, de variação (Δf e ΔR , respectivamente, relativamente ao valor inicial). Essa é uma das formas de apresentação que permite a melhor comparação entre ensaios diferentes, além de facilitar a compreensão direta das modificações observadas durante os testes. A frequência e a resistência do início do ensaio são utilizadas ao longo de todo o experimento para cálculo da variação reportada com o intuito de manter a avaliação o mais uniforme possível. O mesmo procedimento foi realizado para os dados de temperatura da suspensão.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No primeiro tópico desta seção serão apresentados os resultados da caracterização do sistema utilizado nos experimentos (suspensões de nanopartículas de TiO_2) com o

intuito de confirmar características fundamentais na posterior interpretação dos resultados de nanoatrito. Na sequência, os experimentos nanotribológicos em QCM na ausência e presença de iluminação externa serão apresentados, avaliados e discutidos.

7.3.1 Caracterização estrutural e óptica

Previamente à avaliação nanotribológica da suspensão, faz-se necessário confirmar algumas propriedades estruturais e ópticas do material que são, de antemão, fornecidas pelo fabricante. Estudos mostram que a fase cristalina majoritária do material pode influenciar suas propriedades e interações com agentes externos [288,289].

Na Figura 62, o espectro Raman para as nanopartículas de TiO_2 é apresentado. Para a fase anatásio, de acordo com a bibliografia [287,290–293], esperam-se seis modos ativos de vibração característicos no espectro (3 E_g , 2 B_{1g} e 1 A_{1g}), entre aproximadamente 140 e 650 cm^{-1} . As contribuições características, indicadas pelas linhas tracejadas, marcam os principais modos ativos de vibração nesta fase: E_g , B_{1g} e A_{1g} na região correspondente. Considerando que os modos A_{1g} e o B_{1g} em maior número de onda estão muito próximos (geralmente $\sim 513 \text{ cm}^{-1}$ para o modo A_{1g} e $\sim 519 \text{ cm}^{-1}$ para o B_{1g}), eles são representados juntos no espectro em diversos trabalhos, como um só modo. Visto que as contribuições majoritárias observadas no material correspondem, com considerável precisão, às esperadas para a fase anatásio, é possível inferir que esta é a fase predominante do material estudado, como indicado pelo fabricante. O material, na mesma forma que avaliado por Raman, foi testado por FTIR com o intuito de identificar as contribuições existentes no material.

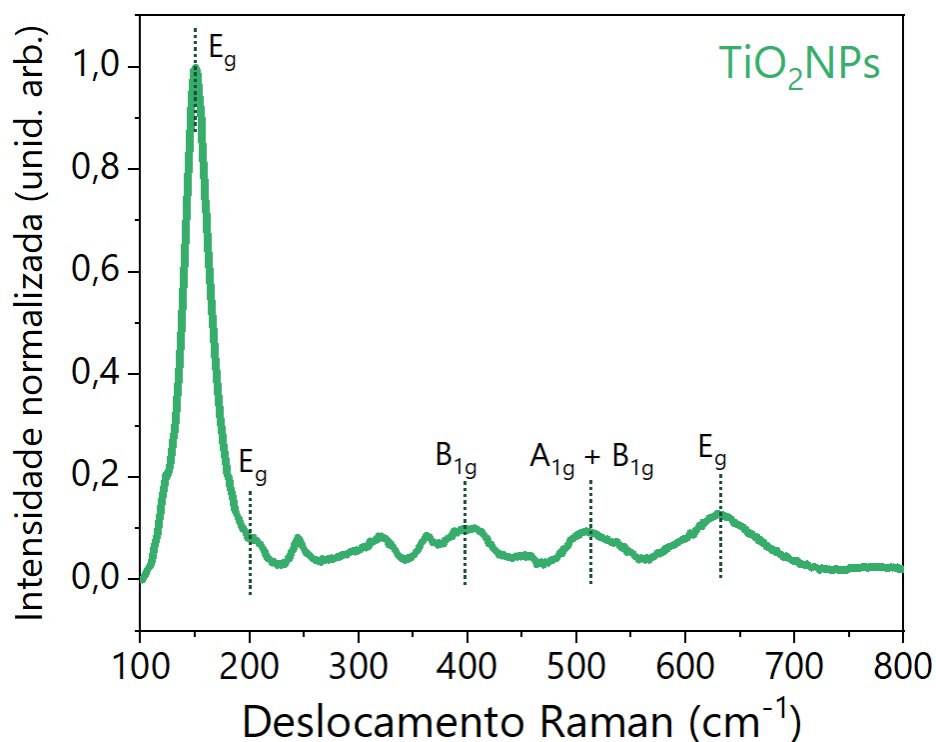


Figura 62. Espectro Raman para a amostra de TiO_2 analisada. Em (a), é apresentado o espectro Raman para as nanopartículas utilizadas no trabalho após evaporação do solvente. As linhas tracejadas indicam as principais contribuições relatadas na bibliografia, confirmando presença predominante da fase anatásio do material.

A Figura 63 apresenta espectros de infravermelho para duas condições físicas (em pó e em suspensão). Mais uma vez, pode-se confirmar, com base na comparação com dados consolidados da bibliografia [291,293–295], que majoritariamente identificam-se as ligações entre Ti e O na região entre 450 e 2000 cm^{-1} , além das contribuições esperadas para moléculas orgânicas (possíveis contaminações durante manejo, secagem ou medição) e hidroxilas (-OH, possivelmente do advinda de água adsorvida na superfície do material). De maneira mais específica, é possível identificar, como esperado, em 1630 cm^{-1} uma banda correspondente ao modo de vibração angular esperado para de ligações Ti-OH e outra contribuição, em $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$, relativo a modos específicos da ligação Ti-O.

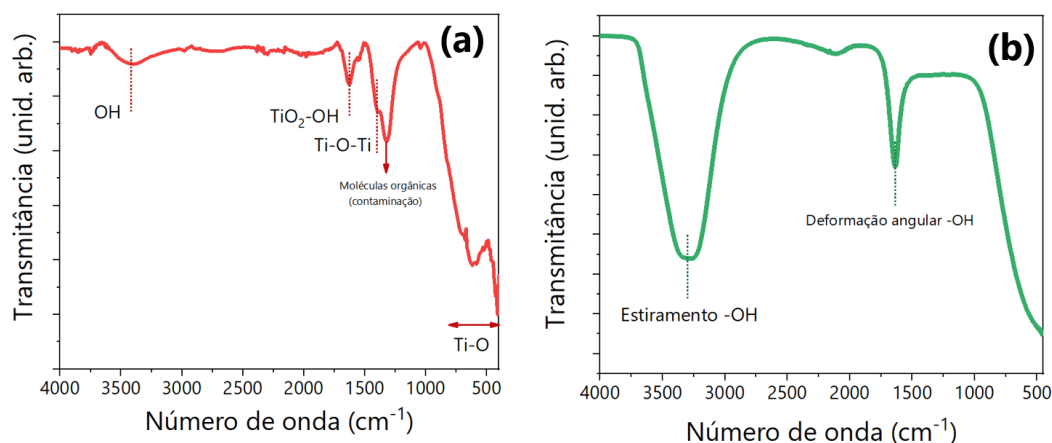


Figura 63. Espectros de FTIR no modo ATR são apresentados em (a) para o material após evaporação do solvente (água) e (b) para uma alíquota da solução (0,3% em massa de TiO₂). As principais contribuições observadas são identificadas por linhas tracejadas em cada um dos gráficos.

Quando o mesmo processo é realizado com uma alíquota da suspensão, em si, verifica-se que as bandas muito intensas da água sobrepõem as do TiO₂, não permitindo identificação mais clara. Soma-se a isso o fato de a solução ser muito diluída (0,3% em massa). Essa contribuição intensa para água já é esperada, de acordo com a bibliografia [296,297], devido à alta absorção de comprimentos de onda na faixa do infravermelho, sendo as principais contribuições entre 3500-3000 cm⁻¹ (no chamado estiramento angular ou *stretching vibration*) e em aproximadamente 1635 cm⁻¹ (com a chamada deformação angular ou *scissors-bending*). Como o material será sempre utilizado da mesma forma e diluído do mesmo lote de produção, considera-se suficiente identificar e confirmar a fase majoritária do material para análises subsequentes com os resultados apresentados até o momento.

Após identificar a fase predominante, é necessário calcular o *band gap* experimental do material. Essa fase é essencial para determinação do comprimento de onda a ser utilizado nos ensaios nanotribológicos. Diferentes métodos são propostos na bibliografia para determinação e a Figura 64 apresenta duas possibilidades, baseados no cálculo do coeficiente de absorção com os resultados provenientes da espectroscopia UV-vísivel.

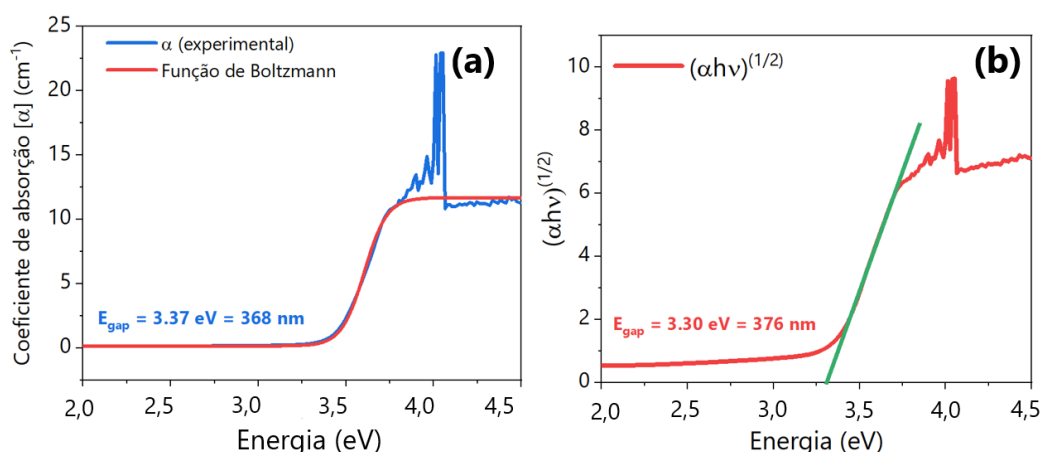


Figura 64 - Determinação do band gap do material estudado por duas abordagens. Em (a) utiliza-se metodologia recentemente reportada na bibliografia [258] para determinação do band gap com o ajuste de uma função de Boltzmann. Já em (b) utiliza-se o método mais tradicional, amplamente explorado na bibliografia, utilizando a potência $\frac{1}{2}$ por se tratar de um band gap indireto para a fase predominante na amostra. É possível verificar que ambos os métodos apresentam resultados similares, na faixa de comprimentos de onda na região do ultravioleta.

Na Figura 64 (a), determina-se o *band gap* do semiconductor aproximando uma função de Boltzmann nos dados experimentais do coeficiente de absorção, método recentemente proposto e validado [258]. Com isso, diminui-se a incerteza associada a outros métodos, que dependem do traçado de uma reta em região a ser definida, baseada em diferentes critérios. Um uso de um desses métodos, de Tauc [298], é apresentado na Figura 64 (b). Utiliza-se a forma $(\alpha h\nu)^{1/2}$ pois o band gap do anatásio é considerado indireto [287,293,299].

No caso aqui reportado, nota-se que não há uma variação substancial entre os dois métodos e o *band gap* varia entre 368 e 376 nm. Determina-se, portanto, que um LED de comprimento de onda de aproximadamente 365 nm pode ser utilizado nos ensaios com o intuito de ativar a superfície do semiconductor (fonte de luz semelhante à reportada em ensaios fototribológicos recentemente publicados [25] para o mesmo material na forma de filme fino e de mais simples uso e obtenção do que comprimentos de onda menores). Outras propriedades do material foram compiladas ou medidas experimentalmente para auxílio da interpretação dos dados e se encontram na Tabela 12.

Tabela 12. Propriedades da suspensão de nanopartículas de TiO₂ utilizada

Propriedade [unidade de medida]	Símbolo	Valor	Método ou referência
Concentração em massa [% m.]	γ^m	0,3	-
Fração mássica	φ^m	0,003	-
Densidade da nanopartícula [g/cm ³]	ρ	3,78	Anatásio [300]
Fração volumétrica	φ^V	0,00079	-
Viscosidade [mP]	ν	10,036	Equação de Einstein [301]
pH	-	2,2 ± 0,1	Experimento pelo autor
Potencial Zeta [mV]	ζ	+ 18,1 ± 0,2	Experimento pelo autor
Raio da nanopartícula [nm]	r	30-50	Fornecedor

Considerando as propriedades do fluido [302] (solvente, neste caso água), a 20°C:

$$\text{viscosidade } (\nu_0) = 10,016 \text{ mP e densidade } (\rho_{\text{fluido}}) = 0,99820 \text{ g/cm}^3.$$

Finalmente, após medição do potencial Zeta da suspensão no seu estado natural pós-diluição (pH de aproximadamente 2,2), verificou-se o comportamento desta propriedade em função do pH do meio, com metodologia descrita na seção de Métodos. A Figura 65 apresenta os resultados no intervalo de pH entre 2 e 12. É possível perceber uma curva característica [303,304] de potencial Zeta variando com o pH do meio, sendo que o ponto isoelétrico (de carga neutra e baixa estabilidade) se encontra entre um pH próximo de 5.

É possível notar uma curva crescente na região do pH pós-diluição, definida como a região de trabalho. A região onde a variação é possível torna-se interessante para verificar se qualquer efeito medido pode ser relacionado a variações nessa propriedade. Além disso, zonas afastadas do ponto isoelétrico são mais estáveis. Possivelmente, a variação inicial e final da curva se dá pelo caráter anfótero das nanopartículas de TiO₂ (e de diversos outros óxidos metálicos), que apresentam a variação de carga superficial da superfície tanto em condições ácidas quanto alcalinas e a forma da curva é repetidamente abordada na bibliografia [305–308].

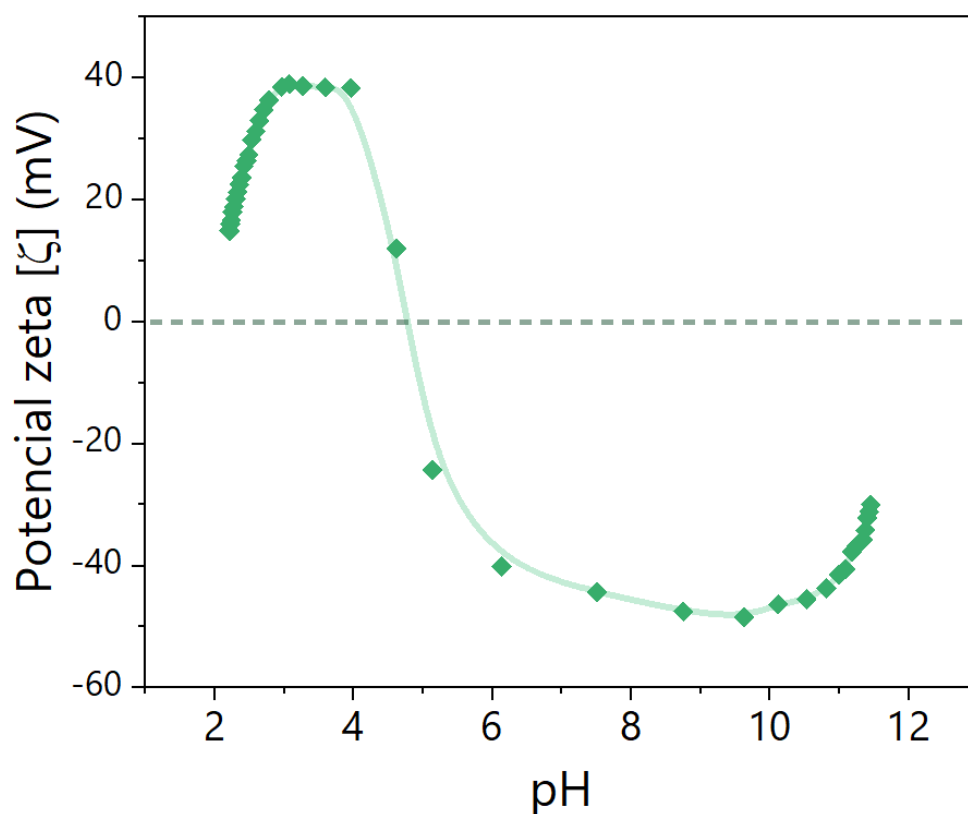


Figura 65 - Experimento de potencial Zeta da suspensão de nanopartículas de TiO₂ em função do pH do meio. A faixa de trabalho utilizada nos ensaios tribológicos está em um pH entre 2 e 3, sendo o pH diretamente resultante após a diluição da suspensão-base. Evidencia-se que a suspensão se encontra em uma região afastada do ponto isoelétrico (entre valores de pH de 4 e 5), de alta instabilidade.

7.3.1 Estudo nanotribológico

Utilizando todas as informações compiladas até o momento para a suspensão de trabalho, ensaios nanotribológicos foram realizados utilizando o sistema de QCM. Os ensaios foram realizados em diferentes etapas, descritas a seguir. Nenhum ajuste de pH ou de outra propriedade foi realizado para evitar a adição de outras variáveis no sistema após a diluição da suspensão-base.

7.3.1.1 Testes preliminares: iluminação UV (água e suspensão)

O primeiro ensaio realizado se baseou na avaliação da estabilidade e efeito da luz em água pura (como reportado, obtida pelo sistema Milli-Q) para servir como base de comparação na consecutiva avaliação da suspensão. O comprimento de onda utilizado nos primeiros ensaios é o de 365 nm, que corresponde à faixa do UV e com energia superior ao *band gap* medido para a nanopartícula. O *holder* com o cristal e eletrodo filme ouro ficou imerso em água durante tempo suficiente para a estabilidade térmica e, então, os dados passaram a ser registrados. A Figura 66 (a) apresenta os resultados de água pura para uma série de períodos sem e com iluminação (estes indicados pelo sombreamento na região correspondente). O *inset* da mesma figura mostra um dos ciclos em escala ajustada para evidenciar o comportamento.

Em primeira análise, pode-se evidenciar uma excelente estabilidade do sistema, com baixa variação de f_e e R mesmo com tempos elevados de análise. No momento em que a iluminação é adicionada, a frequência sofre um leve decréscimo, enquanto a resistência apresenta uma variação ainda menor. Esse patamar é mantido durante todo o período de luz incidente (aproximadamente 400 s). Quando a luz é desligada, o sistema volta a um ponto próximo do original, gradativamente. Se o ciclo de iluminação é repetido, pode-se perceber um comportamento semelhante em diferentes ensaios. A análise da temperatura mostra que não ocorreu um aquecimento expressivo (ou arrefecimento) do sistema especificamente no período iluminado. A progressão da temperatura é, de certa forma, esperada, mas, sozinha, pode não ser a responsável pelo fenômeno medido, como será abordado na sequência.

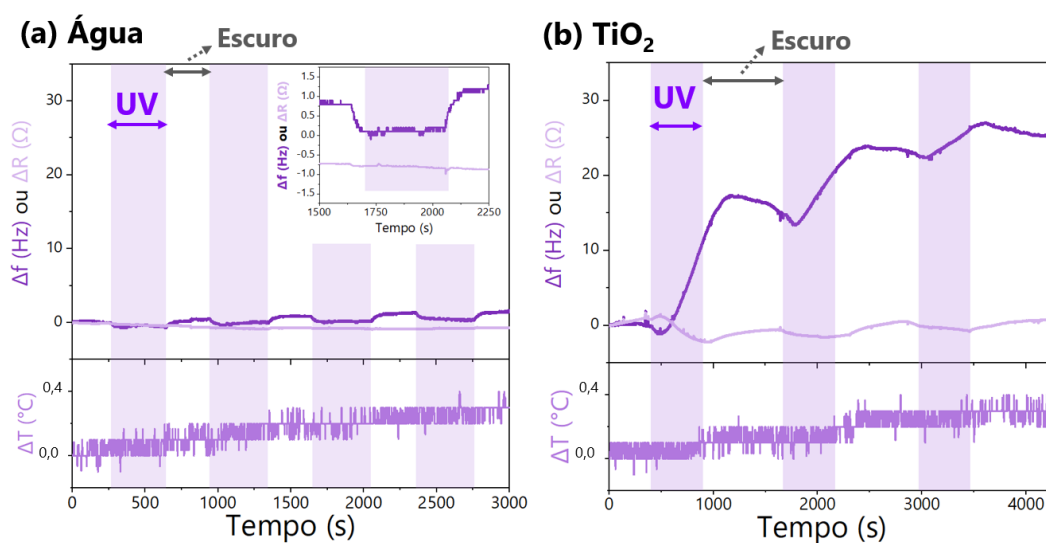


Figura 66 - Comparação dos efeitos da iluminação na faixa do UV para (a) água pura e (b) suspensão aquosa de TiO₂NPs. Ambos os resultados são apresentados na mesma escala para comparação direta de resultados. As faixas sombreadas (na cor do LED utilizado) indicam o período de iluminação. Em (a) também é apresentado um *inset* com um dos ciclos de iluminação em escala diferenciada com o intuito de evidenciar o comportamento observado repetidamente nos ciclos.

Após a repetição e confirmação dos dados para a água, o sistema foi imerso na suspensão de TiO₂. As mesmas condições ambientais foram utilizadas para permitir a comparação direta. O tempo de iluminação, da mesma forma, foi mantido pois era suficiente para uma aparente estabilização do sinal da água. A Figura 66 (b) mostra que o comportamento da suspensão, quando iluminada, difere claramente daquele observado para a água. Após uma queda (aumento) momentânea da frequência (resistência), o sinal apresenta comportamento inverso, sem uma estabilização aparente durante o tempo pré-definido de iluminação. Da mesma forma, ao voltar à condição escura, o sistema apresenta sinal estável com possível indício de volta ao estado original se tempo suficiente nesta condição for permitido, sugerindo uma reversibilidade diferente da água. Como o intuito, nesta etapa, é comparar diretamente com os dados de água pura, mais ciclos foram realizados sem aguardar a volta completa ao estado original. É possível perceber que o sinal responde da mesma forma, demonstrando que o possível efeito ainda não havia atingido um *plateau* ou ponto máximo. No entanto, a cada novo ciclo, nota-se um leve decréscimo da inclinação das curvas, indicando que

uma próxima fase de estabilização pode ser atingida com tempos mais longos. A temperatura, da mesma forma, apresenta leve aumento durante a iluminação, mas próxima ao observado para a água pura. Portanto, com este tempo indicado de iluminação, infere-se que a maior parte do aquecimento vem do ambiente, principalmente com aquecimento dos elementos do sistema que acabam, inevitavelmente, recebendo parte da iluminação.

Alguns pontos já podem ser evidenciados com base nestes resultados. Primeiramente, um aumento de frequência em consonância com uma queda na resistência medida pode indicar, segundo a bibliografia, uma redução do atrito interfacial [28]. De fato, quando o cristal vibra mais livremente e próximo da sua frequência natural de ressonância (e apresenta menor resistência ao movimento), pode-se inferir que interações que facilitam o movimento (ou redução de forças que o impediam) passam a ocorrer na interface. Além disso, se o efeito se mostrar reversível, é possível considerar que o fenômeno não é proveniente de danos ou mudanças no cristal ou quaisquer outras partes do sistema, e sim um efeito transitório, na suspensão ou na superfície. De fato, o resultado obtido se assemelha aos trabalhos publicados para sistemas de nanopartículas sob ação de campos elétricos [29]. Neles, com base na carga superficial de diferentes NPs, pode-se controlar a resposta do sistema em regimes de atração e repulsão, com a variação deste campo adicionado ao sistema. Lá, os eventos que levam ao efeito também são reversíveis. Para comparação, a Figura 67 apresenta o coeficiente de absorção medido em função do comprimento de onda para a suspensão utilizada nos ensaios e dados da bibliografia [309,310] para água pura.

Nota-se que, no comprimento de 365 nm, há uma absorção no mínimo três ordens de grandeza acima para a suspensão em comparação com a água. De fato, a absorção se torna comparável apenas no regime próximo do infravermelho. Assim, nenhum efeito realmente deveria ser medido para a água pura quando iluminada com luz nesta faixa. Reitera-se que, mesmo que um pequeno efeito parece estar evidente para água nos testes nanotribológicos apresentados na Figura 66, a variação observada é muito pequena (menor de 1 Hz e quase inexistente para a resistência), podendo facilmente estar dentro da incerteza experimental do processo ou constituir artefatos de medição, pela variação de temperatura. Já os *shifts* observados para a suspensão são, no mínimo, uma ordem de grandeza maiores, quando comparados.

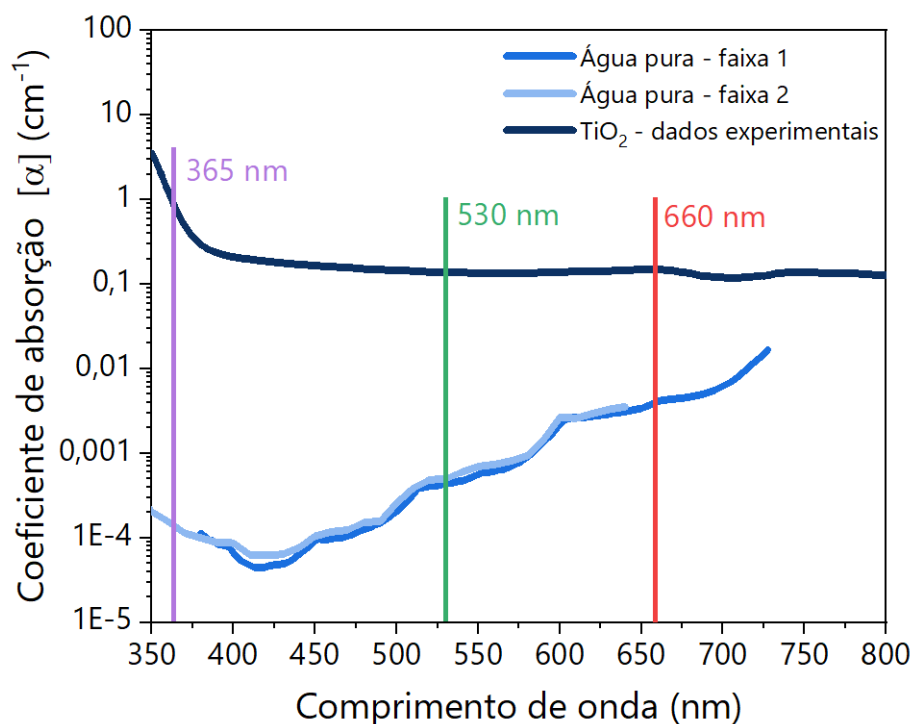


Figura 67. Coeficiente de absorção experimental calculado para a suspensão utilizada nos ensaios, em comparação direta com dados da bibliografia para água pura em função do comprimento de onda. O comprimento de onda médio de cada uma das fontes de luz comparadas neste trabalho é indicado por linhas sólidas no gráfico. Os dados para água pura foram obtidos na bibliografia [309,310], em duas faixas para que seja representado todo o espectro de interesse.

Os dados apresentados até o momento podem suscitar alguns pontos de investigação e análise preliminares:

- a) qual o deslocamento teórico esperado puramente para as mudanças físicas do sistema que são medidas durante os ensaios (temperatura e viscosidade, por exemplo)?
- b) qual o efeito de outros comprimentos de onda que são absorvidos de forma semelhante pela NP (abaixo do band gap), mas de maneira diferente pela água?
- c) após tempo suficiente de iluminação e ausência de luz, é possível obter ciclos completos e reversíveis do efeito medido?

7.3.1.2 Variações teóricas esperadas de acordo com as possíveis mudanças do sistema

Para o cálculo dos *shifts* teóricos utilizou-se as equações reportadas na seção 3.2 do Capítulo 3. Com elas, foi possível estabelecer uma condição padrão (neste caso, um cristal inicialmente em ar sendo imerso na suspensão em estado original) e calcular a variação em função de diferentes condições (como uma suspensão com mudança de viscosidade). Um trabalho recente apresentou um possível efeito foto-reológico de suspensões de TiO₂ quando iluminadas na faixa do UV. Nos experimentos, notou-se uma diminuição da viscosidade do meio quando ele foi iluminado. Transportando essa variação ao nosso sistema, uma diminuição da viscosidade do meio, sim, traria aumento da frequência (e queda de resistência), como pode-se observar pelas equações, que são diretamente proporcionais à viscosidade (mantendo constantes todas as outras variáveis). A variação indicada pelos autores está na ordem de, aproximadamente, - 1,5% na viscosidade do sistema. Para os cálculos teóricos, consideramos uma variação semelhante (além do dobro e de 10% de queda na viscosidade do meio, para avaliar uma condição extrema). Os dados compilados na Tabela 13 apresentam os *shifts* teóricos propostos.

Tabela 13. Variações previstas por diferentes mudanças de propriedades do meio durante os ensaios nanotribológico sob ação de um agente externo

Mudança	Δf teórico (Hz)	ΔR teórico (Ω)
Queda de 1,5% na viscosidade	+ 0,566	- 0,280
Queda de 3% na viscosidade	+ 3,416	- 1,690
Queda de 10% na viscosidade	+ 11,598	- 5,741
Aumento de 0,5°C	+ 1,374	- 0,680
Aumento de 1°C	+ 2,459	- 1,217
Aumento de 2°C	+ 5,384	- 2,665
Aumento de 1°C (fabricante)*	+ 8	- 4

*Informação do manual do equipamento para possíveis variações devido à mudança de temperatura

É possível notar que para a variação proposta no trabalho citado, a mudança de frequência e resistência está uma ordem de grandeza abaixo do medido experimentalmente no presente trabalho. Mesmo para a condição extrema de 10% de queda de viscosidade, o resultado medido nos ensaios aqui reportados é consideravelmente superior. Essa avaliação pode indicar que apesar de presentes e considerados, a variação de viscosidade gerada pela iluminação não parece ser o fator chave para a mudança medida no experimento.

A segunda possibilidade a ser explorada é a influência da variação de temperatura do sistema na viscosidade do meio e, conseqüentemente, na QCM. Nota-se que a principal fonte de mudança de temperatura do sistema é a iluminação. No entanto, separou-se o efeito foto-reológico do efeito puramente térmico para tentar elucidar o fenômeno e excluir possibilidades de interferência, já que ocorre um leve aquecimento do sistema mesmo usando um comprimento de onda com baixa absorção da água. Além disso, como a suspensão é altamente diluída e para facilitar o entendimento, utilizou-se a variação de propriedades da água pura em condições ambientes próxima às do experimento, compiladas no NIST Webbook [302]. Apesar da variação máxima, até o momento, estar na ordem de 0,5°C, extrapolou-se essa condição para 1°C e 2°C a título de comparação. Esse aquecimento gera uma mudança na viscosidade, que foi considerada na equação e, finalmente, tem seus *shifts* teóricos também reportados na Tabela 13.

Mais uma vez, nota-se que a variação de temperatura medida, em tese, não parece ser suficiente para o deslocamento medido no experimento. Mesmo um aquecimento quatro vezes maior não deveria surtir efeito comparável. Adicionalmente, o fabricante do equipamento apresenta nas especificações da QCM as variações esperadas para a mudança de temperatura do meio. Estes dados também são expostos na mesma tabela e, mesmo que mais elevados que os resultados obtidos pelas equações, estão abaixo dos dados experimentais. Com base nesta análise, é possível inferir que qualquer que seja o efeito que esteja ocorrendo no sistema, ele pode ter uma parcela de contribuição térmica ou de variação de viscosidade. No entanto, o comportamento medido não parece ser exclusivamente descrito por tais variações.

7.3.1.3 Avaliação do efeito de forma cíclica

Como segunda abordagem para elucidação do mecanismo, propõe-se investigar tempos maiores de iluminação, seguidos de períodos mais longos na ausência de luz. Com esse teste, será possível verificar se o aumento do sinal atinge um ponto máximo de estabilização e se, com tempo suficiente, o sistema retoma uma condição próxima à inicial. Para isso, um novo teste foi realizado, com quatro ciclos de iluminação, como apresentado na Figura 68.

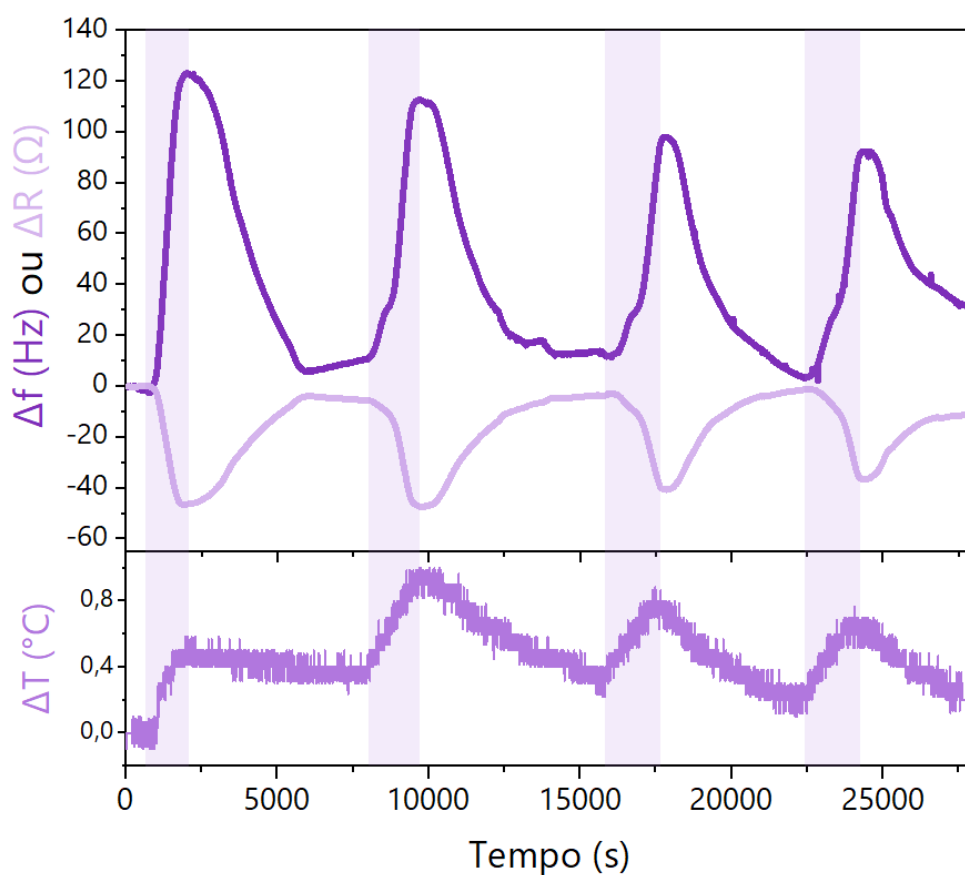


Figura 68 - Variação de frequência e resistência do sistema de QCM imerso na suspensão de TiO_2 em diferentes ciclos de iluminação. A variação de temperatura do meio medida por um termopar imerso também é reportada. As faixas sombreadas representam o período de iluminação do sistema.

Iniciando a análise pelo primeiro ciclo, é possível verificar um efeito próximo ao do teste com menor tempo de iluminação. Após pequena oscilação inicial, o sinal de frequência aumenta ao passo que o de resistência diminui. Avaliando o comportamento da temperatura neste ciclo, é possível perceber um aumento na ordem de $0,5^{\circ}\text{C}$, ao longo de todo o processo. Esse efeito já é esperado devido às interações fototérmicas entre luz e nanopartículas, além da absorção do sistema como um todo. No entanto, como mostrado na Tabela 13, uma mudança causada por esse aumento de temperatura não deveria ser suficiente para a variação (seja para Δf e ou ΔR) medida.

Após a iluminação, o LED é desligado e o sistema fica na condição de escuridão total para registro do decaimento do provável efeito. Como reportado na mesma figura, após um período estável, ambos os sinais retornam (mas em taxa mais lenta) a patamares próximos ao original. A temperatura ou fica estável ou, da mesma forma, decai em taxa diferente (mais lentamente). Uma vez que o sistema se torna estável após um ciclo, o mesmo processo foi realizado mais três vezes. Como demonstrado na Figura 68, todos os ciclos repetiram resultados quali- e quantitativos, apenas com a dispersão esperada para métodos experimentais. Dessa forma, pode-se propor, preliminarmente, que o efeito está ligado, realmente, a mudanças reversíveis em algum dos componentes do sistema tribológico e não modificações irreversíveis de quaisquer componentes.

7.3.1.4 Avaliação do efeito de diferentes comprimentos de onda

Como a luz foi um elemento novo adicionado ao aparato, é necessário verificar se o efeito medido não é advindo exclusivamente da adição deste componente. Uma das maneiras é testando a iluminação com outros comprimentos de onda, principalmente na região onde as NPs estudadas não deveriam absorver de maneira expressiva. Assim, é necessário verificar se o efeito é dependente do comprimento de onda. Para isso, LEDs da região do verde (530 nm) e vermelho (660 nm) foram utilizados para repetição dos ensaios já realizados com o LED de comprimento de onda de aproximadamente 365 nm. A Figura 69 apresenta, primeiramente, os resultados dos

ensaios para repetidos ciclos de iluminação/escuro. Na sequência, macrografias do sistema no momento da iluminação com as diferentes fontes de luz são apresentadas. As condições da suspensão e do ambiente foram mantidas em todos os ensaios.

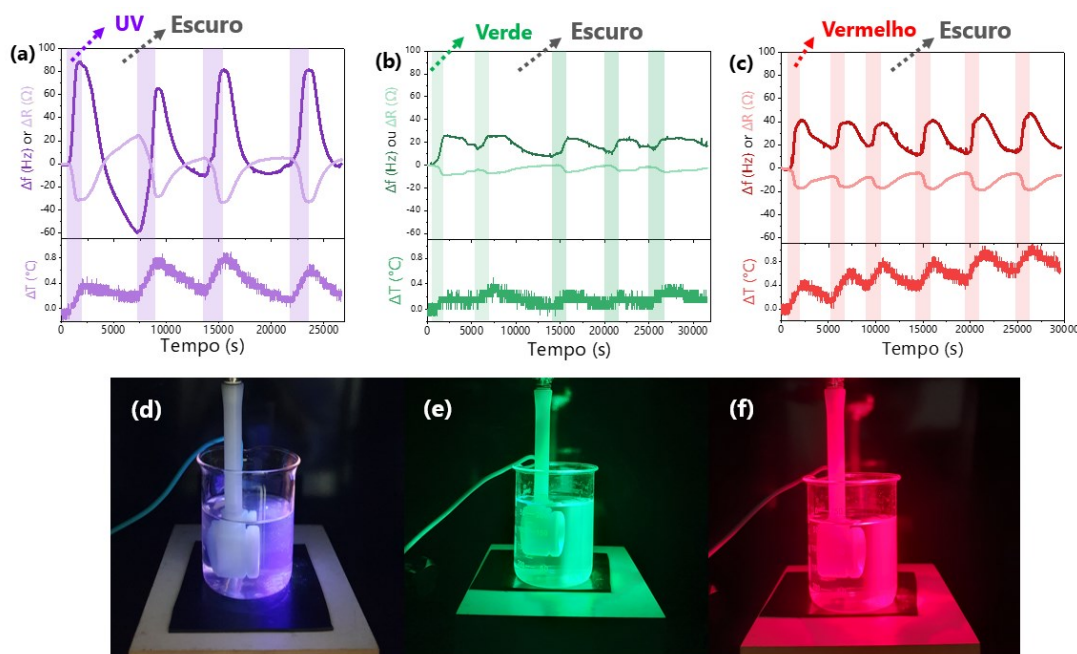


Figura 69 - Resultados de repetidos ciclos de iluminação em comprimentos de onda na faixa de (a) 365 nm, (b) 530 nm e (c) 660 nm. As faixas sombreadas, mais uma vez, representam o período de iluminação do sistema para cada um dos LEDs utilizados. Todos os gráficos são apresentados na mesma escala para permitir a comparação direta de resultados. As macrografias apresentadas em (d), (e) e (f) representam, respectivamente, imagens dos ensaios reais apresentados em (a), (b) e (c), respectivamente.

A primeira observação, na Figura 69 (a) é a repetição dos resultados próximos aos obtidos no primeiro teste, apresentado na figura anterior. Os efeitos para a iluminação verde e vermelha, no entanto, são distintos. Pelos espectros apresentados na Figura 67, é possível verificar que a absorção da luz verde e vermelha é semelhante pelas NPs (e mesmo evidenciado pelas macrografias apresentadas). Em primeira análise, pode-se pensar que é um efeito que vai contra a possibilidade do controle da luz em comprimento de onda específico (ou seja, na região do *band gap*). No entanto, em avaliação mais aprofundada, pode-se entender o que realmente acontece: a luz verde é pouco absorvida pela água, não gerando, por si só, um efeito direto. O pequeno

aumento observado de frequência (e queda inexpressiva de resistência) é proveniente da absorção gerada pelas NPs. No entanto, como está fora da energia do *band gap*, não surte efeito expressivo. Já no caso do LED vermelho, o efeito acaba se potencializando já que o comprimento de onda utilizado possui emissão em uma faixa mais próxima da região de maior absorção da água (~ 660-670 nm). Nesse caso, além da absorção da NPs, contaríamos com um efeito residual da água.

Essa observação corrobora outro trabalho já publicado, onde um LED vermelho foi utilizado em ensaios de nanoindentação de diferentes metais [117]. Quando a amostra se encontra em um ambiente de umidade relativa maior que 48%, ocorre um decréscimo da força necessária para indentar durante a iluminação, quando comparado com condições convencionais (escuro). O fator da umidade é importante pois, a partir deste limiar, forma-se um filme fino de água na superfície do material que se torna menos viscoso, fenômeno diretamente atribuído à interação com a luz, segundo os autores, que facilita a indentação (diminui a força necessária para tal). Neste caso, como trata-se de uma suspensão coloidal aquosa de nanopartículas, há a formação de uma dupla camada ao redor do material. Íons e demais moléculas polares se organizam de maneira dependente à polaridade da partícula. Como confirmado pela medição de potencial Zeta, no pH utilizado nestes ensaios a NP possui uma carga positiva em sua superfície.

Com o intuito de avaliar a ação dos diferentes comprimentos de onda na água, um novo cristal foi adicionado ao sistema e todos os testes foram repetidos. No entanto, desta vez, água pura foi utilizada como meio para as análises. Com estes testes, se torna possível comparar a resposta do sistema e tentar separar fenômenos. A Figura 70 resume uma série de medições cíclicas, semelhante aos testes realizados com a suspensão de TiO₂NPs, mantendo tempos mais longos de iluminação (diferentemente do teste preliminar com água apresentado na Figura 66). Analisando o comportamento com a iluminação UV, em (a), evidencia-se um efeito oposto ao verificado para a suspensão de TiO₂, seguindo a mesma relação que foi observada no teste anterior, na Figura 66 (a). Quantitativamente, o efeito é mais intenso, mas pode ser justificado pelo maior tempo de iluminação. A variação de temperatura, no entanto, está na mesma ordem de grandeza do teste anterior. Para o LED verde verifica-se, novamente, uma variação menos evidente da temperatura, além da mudança menos pronunciada de

frequência e resistência. De fato, no primeiro ciclo da Figura 70 (b), é possível ver uma mudança semelhante aos ensaios anteriores, que se perde nas medições seguintes. Finalmente, quando a iluminação na faixa dos 660 nm é utilizada, verifica-se um comportamento qualitativo semelhante ao das NPs nos três parâmetros medidos: frequência, resistência e temperatura. Obviamente, o valor em si é bem menor, mas pode trazer evidência de que algo relacionado também à água pode ocorrer no sistema quando adicionado esse comprimento de onda (e maximizado na presença das NPs). Reitera-se que o LED vermelho é o único que apresenta mesmo comportamento que o teste análogo, mas com nanopartículas, em todos os ciclos. Pontua-se, também, que, enquanto os testes com suspensão possuem variação entre -60 e 100 Hz ou Ω , aqui, a mesma variação está na faixa entre -12 e 4 Hz ou Ω , como pode ser verificado comparando as Figura 69 e 70. Se apresentadas na mesma escala, as variações para a água ficariam quase dentro da incerteza esperada para uma técnica experimental.

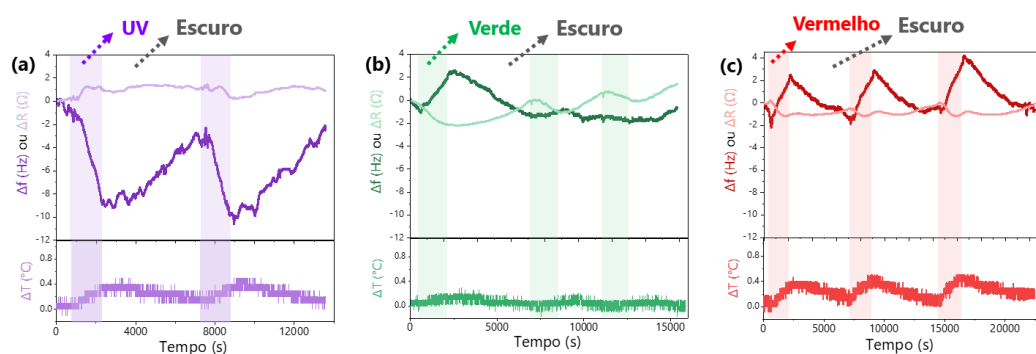


Figura 70 - Resposta da QCM imersa em água pura para ensaios com iluminação controlada. LEDs (a) UV, (b) verde e (c) vermelho foram utilizados, mantendo condições semelhantes às utilizadas nos ensaios com suspensão de TiO_2 . As faixas sombreadas representam o período de iluminação do sistema para cada um dos comprimentos de onda. Todos os gráficos são apresentados na mesma escala para permitir a comparação direta de resultados.

7.3.1.5 Possível efeito do cristal nos resultados

Considerada a contribuição da água nos resultados da suspensão, é necessário entender se a possível absorção do cristal impacta expressivamente nos ensaios. Dois

testes foram realizados para a verificação. Com o uso de *laser pointer* de cores verde e vermelha, um teste preliminar foi realizado para testar a resposta do cristal frente à iluminação perpendicular, no centro do eletrodo, tanto com o cristal imerso em água quanto em suspensão de TiO_2 . O resultado é apresentado na Figura 71. No ensaio, um feixe foi incidido por poucos segundos perpendicularmente à superfície do revestimento de ouro. Percebe-se que quando o laser verde é utilizado, tanto para água pura, em (a), quanto para a suspensão, em (b), ocorre o mesmo efeito: um aumento súbito da frequência (com decréscimo súbito da resistência) que é rapidamente recuperado quando o laser é desativado. Já para o caso do *laser pointer* vermelho, nenhum efeito expressivo é registrado.

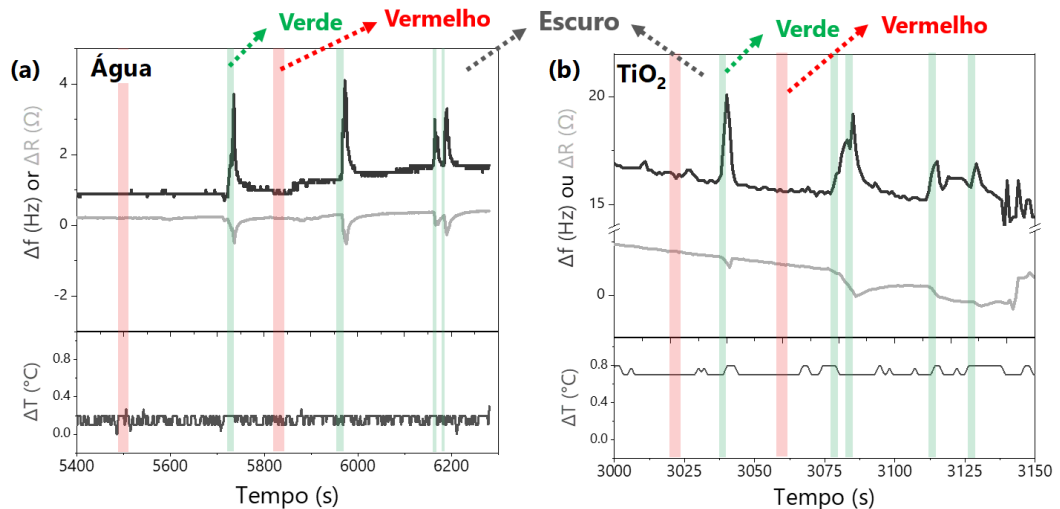


Figura 71 - Testes utilizando laser pointer verde (regiões sombreadas em verde) e vermelho (regiões sombreadas em vermelho) diretamente apontado para o centro do cristal durante a operação do sistema. Em (a) e (b) apresenta-se, respectivamente, a variação de frequência, resistência e temperatura para o *holder* imerso em água pura e na suspensão de TiO_2 .

Além de demonstrar que o sistema apresenta dados reprodutivos e que o efeito medido com iluminação paralela parece ter outra causa (já que possui tempo de resposta e decaimento muito diferentes dos demais, imerso tanto em água quanto em suspensão), é possível relacionar o efeito do *laser pointer* com um trabalho anteriormente publicado [311]. Nele, mostra-se que um feixe incidindo diretamente sobre o sensor gera uma tensão adicional no cristal que é medida com um efeito próximo ao aqui verificado. Este trabalho foi um dos motivos para a escolha da

geometria de iluminação nos ensaios nanotribológicos aqui reportados (paralela à superfície e não perpendicular). Com estes resultados, verifica-se que, sim, o efeito de tensões no cristal é minimizado com iluminação paralela. No entanto, pode-se considerar que sempre ocorra algum espalhamento de luz sobre o cristal, gerando influência no efeito medido. A variação por si só, no entanto, também não deve ser suficiente para explicar todo o efeito medido e é possível considerar que esta contribuição é constante em todos os ensaios, caso exista.

Para investigar este cenário, propôs-se girar o sistema composto pelo *holder* e pelo cristal em 180° e repetir todos os ensaios utilizando a suspensão de TiO_2NPs . Dessa forma, qualquer espalhamento ou efeito diretamente sobre o cristal é minimizado e, basicamente, a luz interage apenas com a suspensão. Como a suspensão é coloidal e as nanopartículas estão em movimento, espera-se uma homogeneização do sistema após um tempo determinado tempo e, por isso, o efeito poderia ser mantido mesmo nesta configuração (ainda que se espere, de maneira intuitiva, um efeito quantitativamente inferior devido à menor quantidade de nanopartículas já ativadas interagindo com a superfície). Na Figura 72 são apresentados os resultados do teste com *holder* a 180° para os três comprimentos de onda.

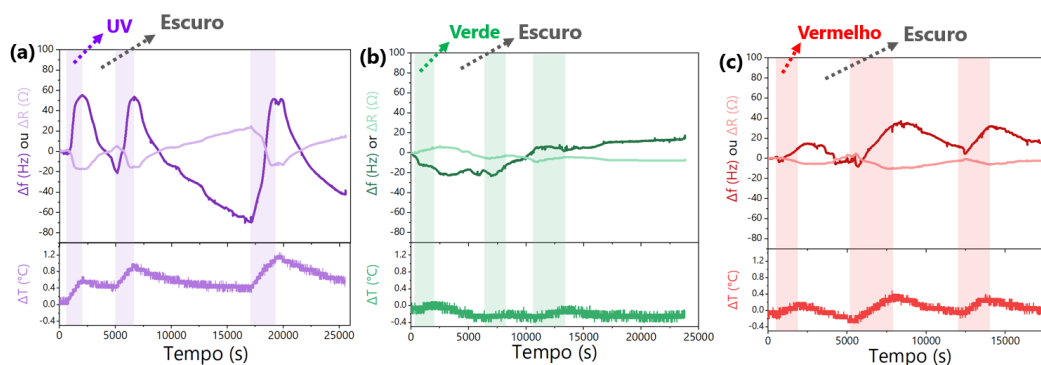


Figura 72 - Utilizando a geometria proposta na Figura 2 (b), onde o *holder* é rotacionado em 180° . São realizados testes de iluminação da suspensão com os mesmos comprimentos de onda dos ensaios anteriores: (a) 365 nm, (b) 530 nm e (c) 660 nm. As faixas sombreadas na cor correspondente ao LED representam o período de iluminação do sistema para cada uma das fontes de luz utilizadas. Todos os gráficos são apresentados na mesma escala para permitir a comparação direta de resultados.

Fica evidente, analisando (a) e (c), que o efeito para as iluminações UV e vermelha continua semelhante, mesmo nessa configuração. Quantitativamente, o efeito é um pouco inferior, o que pode ser explicado pelo menos número de partículas ativas interagindo na superfície e/ou a desativação (decaimento do estado ativo) ao longo do tempo de trânsito na suspensão, tornando possível atingir apenas um patamar quantitativamente inferior. No entanto, para o teste com LED verde, ocorrem apenas oscilações durante os ciclos de iluminação, podendo indicar que o efeito do laser verde é mais evidente sobre o cristal. A temperatura do sistema também oscila menos neste ensaio com LED de 530 nm.

7.3.1.6 Entendendo a modificação que leva ao efeito medido: mecanismo fototribológico

Verificado um possível efeito fototribológico para este sistema, busca-se entender qual mudança transitória e foto-induzida geraria a variação de propriedades nanotribológicas. Como a ativação de um semicondutor envolve a criação de pares elétrons-buraco e a variação instantânea de cargas, pode-se sugerir que medidas de potencial Zeta em diferentes estágios de iluminação podem trazer evidências do mecanismo envolvido. Partindo desta ideia, medições de potencial Zeta foram realizadas, como descrito na metodologia, com diferentes tempos de iluminação com os três LEDs estudados, seguidas por um período de ausência de luz (e, da mesma forma, medições consecutivas). Para evitar que mudanças do valor bruto inicial de potencial influenciassem na análise, mais uma vez o conceito de variação foi utilizado, ($\Delta\zeta$), sendo que a condição inicial definida é do valor medido para a suspensão antes de qualquer ensaio e mantida no escuro por no mínimo 24h. A Figura 73 apresenta os resultados obtidos para os diferentes ensaios, contando com duas repetições do LED na região do ultravioleta para confirmar a mudança de tendência.

Uma primeira observação é que nos dois primeiros pontos de medição durante a iluminação, todos os ensaios apresentam aumento quali- e quantitativamente semelhantes. Possivelmente, manter a faixa de pH na região onde o potencial pode variar mais livremente, mas mantendo a estabilidade da suspensão, torna o efeito mais

visível. No segundo ponto experimental, com aproximadamente 20 min de iluminação, a amostra iluminada por luz verde já atinge, na incerteza, a marca de ausência de diferença ($\Delta\zeta=0$), enquanto os três outros experimentos mantêm o patamar. No terceiro ponto, a diferença, enfim, se torna marcante: as amostras submetidas à iluminação na região visível já não apresentam variação expressiva, considerando a incerteza, enquanto o potencial de ambas as amostras iluminadas pelo LED de 365 nm continuam apresentando um aumento de potencial (maior que o dobro, se considerado os pontos anteriores).

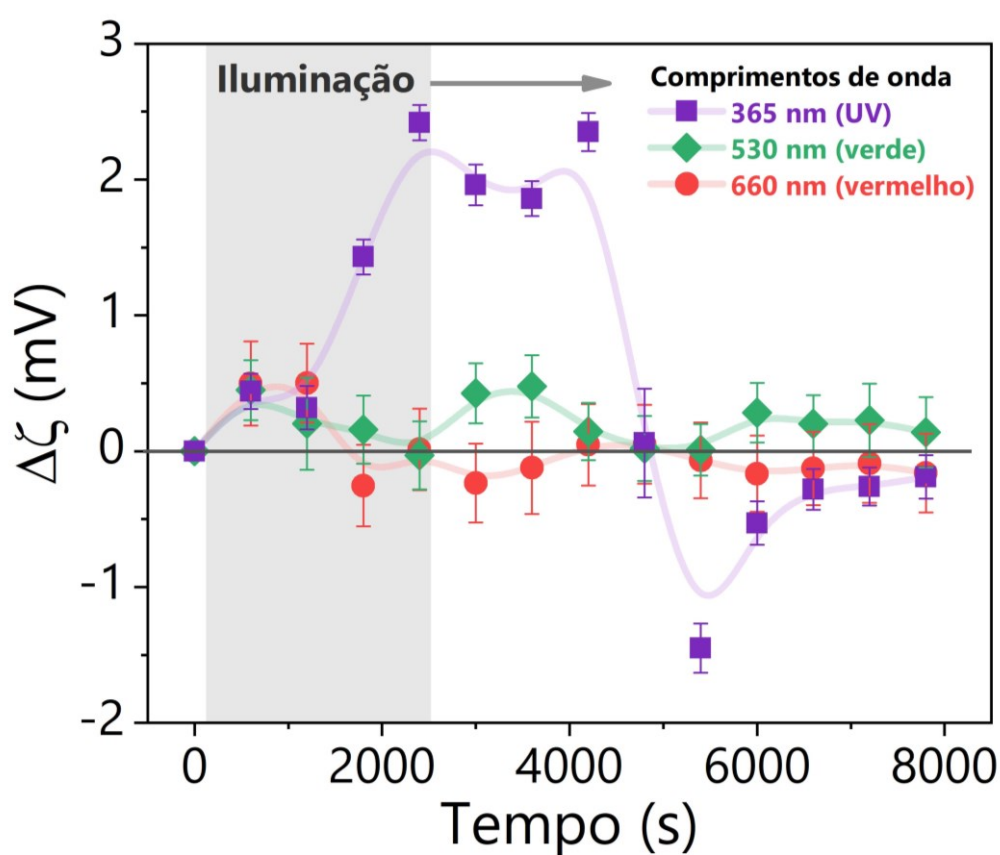


Figura 73 - Variação do potencial Zeta da suspensão medido em diferentes estágios de iluminação, seguidos de ausência de luz total, para os três comprimentos de onda utilizados nos ensaios com QCM. As linhas unindo os pontos foram adicionadas como guia para os olhos.

Como as nanopartículas, nas condições aqui estudadas, possuem um potencial originalmente positivo, um $\Delta\zeta$ também positivo significa uma carga parcial “mais

positiva” na superfície do material. A superfície onde ocorrem as interações (eletrodo) é composta por um filme de ouro, que também possui um potencial elétrico positivo nas condições de teste (na ausência de qualquer polarização ou campo elétrico). Em primeira análise, pode-se considerar que em um sistema inicialmente em equilíbrio, uma partícula que se torna mais positiva acaba se afastando da superfície por repulsão e aumentando, também, a repulsão entre as próprias nanopartículas, atingindo outro estado de equilíbrio que compense as mudanças instantâneas. Com a criação dos pares elétron-buraco na superfície do semiconductor, um novo equilíbrio eletroquímico é atingido onde um valor de potencial de superfície mais positivo é obtido sob iluminação UV. Assim, sugere-se que ocorra a atração de moléculas de água do meio com o polo parcial negativo (oxigênio) direcionado à partícula. Com isso, os átomos de hidrogênio (com carga parcial positiva) da molécula ficam mais expostos ao redor do material, mudando a configuração da dupla camada (fator capturado e evidenciado pelo potencial Zeta). Esse efeito já foi reportado na bibliografia em estudos específicos de TiO_2 [312].

Quando essa evidência é comparada com o comportamento registrado pela QCM, é possível correlacionar diretamente os eventos: ambas as possibilidades (afastamento de partículas da superfície e a maior repulsão entre partículas) deveriam gerar um aumento de frequência e queda na resistência ao movimento do cristal, criando um patamar de estabilidade dinâmica distinto. O retorno ao estado de equilíbrio próximo ao original (ou decaimento do efeito) após tempo suficiente pode ser explicado, também, pelas possibilidades levantadas.

Primeiramente, não há uma mudança permanente em qualquer parte do sistema nas condições abordadas. Os materiais e a energia luminosa utilizados não são suficientes para uma hidrólise expressiva ou quebra das moléculas de água, com formação de novos compostos e degradação do material. Da mesma forma, a ativação do semiconductor é transitória e possui um tempo de ativação e decaimento específicos, como pode ser notado, também, nos trabalhos de fotonanotribologia para lubrificação em estado sólido [25]. Quando a iluminação externa é retirada do sistema, o efeito inverso é observado gradativamente, recuperando um estado próximo ao original.

Avaliando a condição de cada comprimento de onda utilizado, para o LED de 365 nm a causa do efeito reportado é explícita, como já citado. No entanto, para os

comprimentos de onda verde e vermelho, aparentemente, não há a correlação direta. No entanto, quando o espectro de absorção é novamente suscitado (apresentado na Figura 67), é possível verificar que, primeiramente, a absorção das NPs nesta faixa existe, mesmo que muito menor do que na região UV, é muito maior do que a absorção da água. Além disso, a absorção da água na região do vermelho é no mínimo uma ordem de grandeza superior à do verde e UV. Em um possível efeito sinérgico (de absorção pela água e pelas nanopartículas), obtém-se o efeito medido para a suspensão sob iluminação de 660 nm. Essa ação é evidente tanto para o *holder* em posição habitual ou rotacionado em 180°. Já o verde, que apresenta efeito explícito maior apenas com o *holder* na posição sem rotação e com o uso de suspensão, pode indicar uma influência do cristal (já que a luz incidente acaba tendo maior reflexão na superfície das NPs e iluminando o cristal em maior intensidade que na água pura, criando uma região de iluminação mais intensa como pode ser observado nas macrografias do sistema). No entanto, quando observado em escala, pode-se quase considerar o efeito do laser verde como uma oscilação do sistema. As medições de potencial Zeta sustentam todas as hipóteses, com aumento gradual para todos os LEDs, nos minutos iniciais (indicando que a absorção nessa região pode modificar, sim, o sistema de maneira transitória), mas aumento expressivo somente para iluminação com comprimento de onda de faixa UV (onde, realmente, há a absorção na região relativa ao band gap e ativação expressiva do material). A Figura 74 representa esquematicamente o mecanismo preliminar proposto para a ação da luz no sistema nanotribológico. Por se tratar de um fenômeno reversível, as interações são apresentadas de forma cíclica, no qual há dois estágios de equilíbrio (a e c) e dois estágios transitórios e intermediários (b e d).

Inicialmente, como apresentado na Figura 74 (a), parte-se do sistema em seu equilíbrio natural. O *holder* e o cristal estão imersos na suspensão aquosa de nanopartículas de TiO₂ (com potencial Zeta positivo nestas condições) durante tempo suficiente para um sinal estável, indicando que o sistema já não está evoluindo. Todo o sistema está acondicionado em uma câmara escura. Com isso, é possível obter valores de f e R para esta condição que servirão para o cálculo da variação (Δf e ΔR) relativa às mudanças. Quando há a adição de iluminação no sistema, como apresentado na Figura 74 (b), há a transição do estágio de equilíbrio (I) para o primeiro processo de transição. Gradativamente, a frequência de vibração (resistência ao movimento) passa

a aumentar (diminuir). Ambas as características sugerem uma superfície mais livre para o movimento, diminuindo, portanto, o amortecimento medido no período de equilíbrio. O processo é gradual, como pode ser observado nos resultados apresentados.

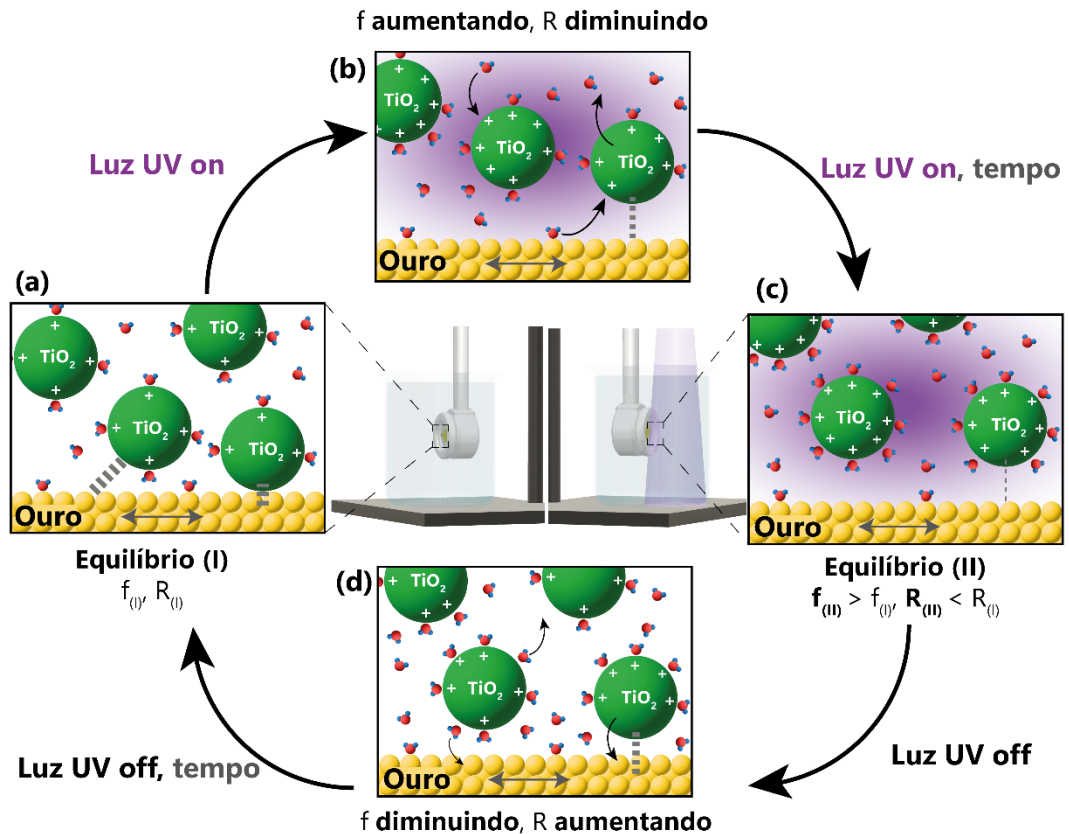


Figura 74 - Modelo esquemático para o mecanismo proposto como responsável pelo efeito nanotribológico medido. Em (a) e (c), se representam os dois estágios de equilíbrio, respectivamente, para a suspensão acondicionada em ambiente escuro e em ambiente iluminado por um comprimento de onda que coincide com a energia do band gap da nanopartícula (como também ilustrado na figura interior aos quadros). Em (b) e (d) são demonstrados os estados de transição, antes do equilíbrio, onde as setas indicam a direção do movimento das partículas ou moléculas em função da mudança de propriedades. As nanopartículas de TiO_2 são representadas como esferas para facilitar o entendimento da representação.

Inferese que alguns fenômenos estão ocorrendo: (i) as nanopartículas são excitadas pela iluminação UV, gerando a criação de pares elétron-buraco na superfície e, dessa forma, alterando a distribuição de cargas na superfície; (ii) como demonstrado pelo potencial Zeta, e sugerido por outros trabalhos, o aumento da carga positiva da superfície pode indicar que mais moléculas de água ou menos hidroxilas se aproximam da nanopartícula, expondo mais átomos de hidrogênio na superfície e, conseqüentemente, aumentando a repulsão (com substrato e outras partículas) e facilitando o deslizamento; (iii) parte das nanopartículas (e mesmo outras moléculas) adsorvidas na superfície do material acabam desorvendo devido aos fenômenos sugeridos em (i) e (ii), diminuindo a massa na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, apresentando o efeito medido para f e R .

Após tempo suficiente de iluminação, é possível atingir um novo estágio de equilíbrio enquanto o sistema continua iluminado. Como representado na Figura 74 (c), a superfície está livre para oscilação próxima à ressonância, as nanopartículas se tornam mais hidratadas e o valor de frequência de vibração (resistência) medido é maior (menor) do que a condição de equilíbrio inicial. Se a iluminação externa é retirada e o sistema volta à condição de escuridão, é possível observar um decaimento do efeito, de maneira mais lenta do que a ativação. Como apresentado na Figura 74 (d), é possível sugerir que os fenômenos inversos aos relatados na Figura 74 (b) ocorrem ao longo do tempo: as nanopartículas já não possuem o desequilíbrio de cargas na superfície, as moléculas de água se afastam por repulsão e parte das partículas acaba retornando à superfície da QCM. Dessa forma, após tempo suficiente, verifica-se, novamente, uma condição de equilíbrio semelhante a inicial, apresentada na Figura 74 (a).

7.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Primeiramente, verificou-se a possibilidade de explorar a influência da luz nas propriedades de nanopartículas fotoativas com o uso de um aparato tão simples quanto uma QCM, uma câmara escura e fonte de iluminação controlada. Uma vez estável, o sistema de comporta de maneira reprodutível em diferentes ensaios e configurações.

Quanto aos experimentos nanotribológicos, os resultados indicam a possibilidade de modificar de maneira reversível a interação do lubrificante com a superfície, em um regime que, nas condições aqui abordadas, favorece a redução do atrito do sistema quando iluminado. De forma complementar, o estudo demonstrou preliminarmente a possibilidade de explorar as foto-interações da superfície e do fluido de base da suspensão em comprimentos de onda específico na faixa de efetiva absorção e ativação dos respectivos materiais. Se o material absorve pelo menos uma parcela da luz incidente, mas sem a energia necessária para ativação, podem ser verificadas algumas oscilações de sinal, mas sempre no mínimo uma ordem de grandeza abaixo das medidas com um comprimento de onda na faixa do *band gap*. Com a ativação da nanopartícula, foi possível verificar um aumento no potencial Zeta medido, o que indica, indiretamente, uma maior carga positiva na superfície do material. As implicações dessa observação podem extrapolar a nanotribologia, já que os modelos e grande parte dos resultados abordados na bibliografia podem não considerar a influência da luz nas propriedades da suspensão (que, como demonstrado aqui, podem ter uma influência substancial durante a aplicação). Unindo todos os resultados analisados até o momento, é possível sugerir que o avanço desse estudo promove e propõe modificações científicas e tecnológicas que não se resumem à área tribológica, surtindo efeito em outros estudos, como a nanofluidica e o cálculo de coeficientes de atividade com materiais fotoativos.

8 CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos resultados apresentados em cada capítulo, é possível determinar que, de fato, o atrito em escala nanométrica é resultado da união de diferentes fatores, incluindo os de origem físico-química, que resultam no efeito coletivo observado durante a aplicação. Para determinar a influência de cada contribuição, é preciso encontrar sistemas e ferramentas que permitam a separação de efeitos e estudo individual, cuidadoso de cada propriedade.

De forma geral, foi possível propor uma constante simples, calculada com dados dos átomos que formam a interface, que permite a identificação da contribuição da polarizabilidade das superfícies interagindo no atrito medido. Quando utilizada e comparada com dados experimentais de ensaios para materiais amorfos (avaliados por LFM) e cristalinos (avaliados por nanoesclerometria linear) é possível determinar que a constante físico-química de amortecimento proposta descreve de maneira satisfatória, tanto qualitativa- quanto quantitativamente, o coeficiente de atrito medido. Ambos os sistemas apresentam mecanismo apenas com deformação elástica, e, portanto, as interações de vdW (aqui representadas pelas Forças de London), têm um papel importante no efeito.

Para superfícies onde a polarizabilidade (e outras características químicas dos átomos em questão) é muito próxima, mas o comportamento do atrito destoava, é necessário incluir novas observações. No estudo da diferença de atrito entre superfícies de diamante passivadas por átomos de hidrogênio e deutério, foi possível propor um modelo integrador para dados, até o momento, divergentes na bibliografia. Mais do que a massa, em si, que varia entre os dois átomos adsorvidos na superfície, a taxa de

dessorção diferente para os dois isótopos parece ser a real responsável pelo efeito medido. De fato, H e D desorvem em taxas diferentes, criando uma densidade de defeitos distinta nas superfícies se um mesmo intervalo de tempo é considerado. A presença de átomos de carbono com ligações pendentes logo após a dessorção impacta, de maneira expressiva, o atrito medido ao material. Dessa forma, quando resultados de abordagens experimentais e teóricas são comparados com um modelo preliminar que prevê a taxa de dessorção em diferentes composições de adsorbatos nas superfícies, há uma correlação satisfatória. Com esse estudo, foi possível propor que, sim, o efeito isotópico existe, mas sua ação é indireta, sendo o atrito relacionado com a criação de ligações pendentes durante o deslizamento e não apenas com a variação de massa.

Unindo parte do conhecimento obtido durante o estudo do efeito isotópico e recente trabalho teórico que explora a nanotribologia de superfícies de silício passivadas com átomos de hidrogênio, foi possível testar, experimentalmente, a proposta de um mecanismo de atrito que depende do histórico de deslizamento da superfície (mais uma contribuição físico-química possível para o atrito em escala nanométrica). Avaliando amostra de silício amorfo hidrogenado submetida a deslizamento repetido, foi possível confirmar parte do mecanismo proposto, mesmo no regime elástico, sem desgaste do material (que é evidente no trabalho por simulação). Durante as primeiras varreduras pela ponteira, o atrito medido aumenta gradativamente. Se o contato é desfeito e retomado, o valor medido volta a um estado próximo ao original e aumenta novamente, mas em taxa menor e atingindo um estado estacionário inferior. É possível propor que, ao longo da varredura, há a formação gradativa de ligações Si-Si na interface, fato confirmado por simulação, em taxa suficiente para efeito expressivo no atrito, mas não para degradação ou desgaste de superfície que seja capturada pelo AFM. Após a quebra do contato, as ligações pendentes criadas são passivadas por espécies do meio e, por isso, o atrito medido nas próximas varreduras oscila menos e atinge um ponto intermediário. Por se tratar de um material semiconductor e trabalhos reportarem que o efeito da luz pode ser marcante para algumas propriedades desse sistema, a adição de uma fonte de iluminação externa também foi avaliada. Como resultado, foi possível notar que a adição da luz durante a etapa em que o sistema está evoluindo (ou seja, durante a

primeira série de medições em um determinado ponto da superfície) gera o aumento no valor de atrito, atingindo um patamar mais alto do que o repetidamente medido para condições sem esse fator externo (ou seja, no escuro). Sugere-se que a luz, de fato, promove ou aumenta a quantidade de interações de superfície entre ponta e amostra, mas, após a estabilização do sistema, não surte mais um efeito expressivo, possivelmente devido à nova passivação da superfície por espécies do ambiente de medição.

Visto que a luz se mostrou um potencial agente de controle do atrito para superfícies de materiais semicondutores, propôs-se um estudo preliminar para avaliar essa ação nesse material na forma de nanopartículas em suspensão. Em ensaios de QCM, foi possível verificar a influência direta da luz (com energia maior que o *band gap* do material) na interação interfacial. Dados adicionais mostraram que a luz modifica, de maneira reversível, a distribuição de cargas das NPs e, portanto, altera a dupla-camada na suspensão coloidal. Essa mudança impacta, diretamente, o deslizamento na superfície. Nas condições estudadas, há a redução do atrito quando o sistema é iluminado. Quando a iluminação cessa, há um retorno gradual para o estado de equilíbrio original, demonstrando uma mudança reversível e, portanto, um efeito potencialmente controlável.

Com base nos resultados alcançados é possível inferir que os efeitos físico-químicos no atrito em nanoescala não podem ser negligenciados. De fato, se entendidos e propriamente tratados, se tornam uma ferramenta em potencial para aumento da eficiência de componentes (diminuindo o atrito de sistemas) e até para o controle ativo do atrito, atual paradigma da Tribologia.

9 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a avaliação de diversas contribuições ao atrito em escala nanométrica, é possível determinar que diferentes caminhos de investigação podem ser desenvolvidos com base nos resultados obtidos até o momento. Desde o estudo aprofundado da físico-química de interface até o controle ativo, algumas propostas de continuidade são listadas abaixo:

a) Ampliar o modelo físico-químico para materiais 2D, material de grande relevância em aplicações avançadas, além da ampliação de testes para outros sistemas cristalinos;

b) Utilizar métodos alternativos e mais complexos para a melhor aproximação da polarizabilidade da interface e compará-los com a simplificação aqui apresentada;

c) Investigar experimentalmente o efeito isotópico indireto no atrito, determinando um sistema experimental no qual seja possível considerar a mudança da superfície ao longo do tempo para superfícies hidrogenadas e deuteradas (*e. g.*, deslizamento repetitivo, como utilizado no capítulo que aborda os filmes de a-Si:H);

d) Validar o mecanismo de atrito dependente do histórico de deslizamento para, pelo menos, dois novos sistemas: i) amostras de a-Si:H com diferentes teores de hidrogênio na estrutura e ii) outro filme fino de silício, como nitreto de silício, na ausência de hidrogênio.

e) Avaliar a resposta das suspensões de TiO₂NPs à luz com o sistema em diferentes faixas de pH, de acordo com resultado apresentado, controlando a carga superfície, com transição entre as regiões positiva, neutra e negativa. Dessa forma, é

possível determinar o mecanismo de ação para diferentes condições, além de investigar mais uma ferramenta de controle de propriedades;

f) Avaliar a possível influência da luz em propriedades da suspensão que não são abordadas pelos modelos vigentes na bibliografia, como o coeficiente de atividade da solução;

g) Expandir o estudo de controle fototribológico para outros sistemas de nanopartículas fotoativas, como metais (que apresentam o fenômeno de ressonância localizada de plásmons de superfície), diferentes óxidos e misturas de materiais, além da variação das propriedades do meio;

g) Explorar, conjuntamente, o efeito da luz e de campos elétricos no atrito de diferentes suspensões de nanopartículas para possível ação sinérgica.

10 PRODUÇÃO, PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS E EXPERIÊNCIA NO EXTERIOR

A seção relaciona a produção bibliográfica (publicada em periódicos com revisão por pares), própria e em colaboração, e atividades científicas complementares durante o período de vigência da bolsa **(01/2019-06/2023)**.

10.1 ARTIGOS PUBLICADOS COMO AUTOR PRINCIPAL

1. **L. M. Leidens**, M. E. H. Maia da Costa, N. S. Figueroa, R. A. Barbieri, F. Alvarez, A. F. Michels and C. A. Figueroa, *On the physicochemical origin of nanoscale friction: the polarizability and electronegativity relationship tailoring nanotribology*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2021, 23, 2873–2884.
2. **L.M. Leidens**, D. Matté, G.L. Rech, J.E. Zorzi, A.F. Michels, F. Alvarez, C.A. Perottoni, C.A. Figueroa, *Different desorption rates prompting an indirect isotopic effect on nanoscale friction*, **Appl. Surf. Sci. Adv.**, 7 (2022) 4–10.
3. **L.M. Leidens**, A.F. Michels, B.L. Perotti, F. Alvarez, A.R. Zanatta, C.A. Figueroa, *Nanotribology of Hydrogenated Amorphous Silicon: Sliding-Dependent Friction*

and Implications for Nanoelectromechanical Systems, **ACS Appl. Nano Mater.**, 5 (2022) 15546–15556.

10.2 ARTIGOS EM REDAÇÃO COMO AUTOR PRINCIPAL

1. L. M. Leidens; A. F. Michels; F. Alvarez; A. I. Smirnov; J. Krim; C. A. Figueroa; *Light-mediated nanofrictional active control using nanosuspensions*, 2023 (**artigo em redação**).

10.3 ARTIGOS PUBLICADOS EM PARCERIA CIENTÍFICA

1. C. D. Boeira, **L. M. Leidens**, Â. E. Crespi, M. E. H. Maia da Costa, C. A. Figueroa and A. F. Michels, *Adhesion of hydrogenated amorphous carbon films on ferrous alloy by intermediate nitrogen plasma treatment in silicon-containing interlayers*, **Vacuum**, 2019, 167, 21–27.
2. Â. E. Crespi, **L. M. Leidens**, V. Antunes, B. L. Perotti, A. F. Michels, F. Alvarez and C. A. Figueroa, *Substrate Bias Voltage Tailoring the Interfacial Chemistry of a-SiC_x:H: A Surprising Improvement in Adhesion of a-C:H Thin Films Deposited on Ferrous Alloys Controlled by Oxygen*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2019, 11, 18024–18033.
3. F. G. Echeverrigaray, S. R. S. de Mello, **L. M. Leidens**, C. D. Boeira, A. F. Michels, I. Braceras and C. A. Figueroa, *Electrical contact resistance and tribological behaviors of self-lubricated dielectric coating under different conditions*, **Tribol. Int.**, 2020, 143, 106086.

4. M. M. Rodrigues, C. P. Fontoura, A. E. Dotta Maddalozzo, **L. M. Leidens**, H. G. Quevedo, K. dos S. Souza, J. da Silva Crespo, A. F. Michels, C. A. Figueroa and C. Aguzzoli, *Ti, Zr and Ta coated UHMWPE aiming surface improvement for biomedical purposes*, **Compos. Part B Eng.**, 2020, 189, 107909.
5. F. Cemin, M. J. M. Jimenez, **L. M. Leidens**, C. A. Figueroa and F. Alvarez, *A thermodynamic study on phase formation and thermal stability of AlSiTaTiZr high-entropy alloy thin films*, **J. Alloys Compd.**, 2020, 838, 155580.
6. C. D. Boeira, **L. M. Leidens**, A. F. Michels, R. Serra, M. Evaristo, F. Fernandes, A. Cavaleiro and C. A. Figueroa, *Influence of base pressure prior to deposition on the adhesion behaviour of carbon thin films on steel*, **Appl. Surf. Sci. Adv.**, 2020, 2, 100034.
7. M. Machado Rodrigues, E. K. Kerstner Baldin, C. P. Fontoura, **L. M. Leidens**, R. A. Barbieri, R. Frassini, C. de Fraga Malfatti, M. Roesch-Ely, C. A. Figueroa and C. Aguzzoli, *Overview of sterilization methods for UHMWPE through surface analysis*, **Mater. Adv.**, 2020, 3243–3255.
8. B.L. Perotti, A. Cammarata, F. Cemin, S.R. Sales de Mello, **L.M. Leidens**, F.G. Echeverrigaray, T. Minea, F. Alvarez, A.F. Michels, T. Polcar, C.A. Figueroa, *Phototribology: Control of Friction by Light*, **ACS Appl. Mater. Interfaces.**, 2021, 13, 43746–43754.
9. D. Matté, G.L. Rech, **L.M. Leidens**, J.E. Zorzi, A.F. Michels, C.A. Figueroa, C.A. Perottoni, *Molecular dynamics simulations of the isotopic effect on nanoscale friction*, **Appl. Phys. A.**, 2021, 127, 657.
10. C.D. Boeira, F. Cemin, **L.M. Leidens**, J.S. Weber, A.F. Michels, C. Aguzzoli, R. Serra, M. Evaristo, F. Fernandes, F. Alvarez, A. Cavaleiro, C.A. Figueroa, *Adhesion of Amorphous Carbon Nanofilms on Ferrous Alloy Substrates Using a Nanoscale Silicon Interlayer: Implications for Solid-State Lubrication*, **ACS Appl. Nano Mater.**, 2022, 5, 3763–3772.

10.4 APRESENTAÇÕES EM EVENTOS

1. **L. M. Leidens**, C. D. Boeira, Â. E. Crespi, C. A. Figueroa. *Interpretação química da adesão de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado em ligas ferrosas mediante intercadas contendo silício: efeito do etching seletivo de plasma de hidrogênio*. 71ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2019, Campo Grande – MS, Brasil (**Pôster**)

2. **L. M. Leidens**, M. E. H. Maia da Costa, N. S. Figueroa, R. A. Barbieri, F. Alvarez, A. F. Michels, C. A. Figueroa. *Polarizability and electronegativity: physicochemical parameters tailoring nanotribology*. XX Brazilian MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu – PA, Brasil (**Oral**)

10.5 ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

1. Membro da **comissão organizadora discente** do 26º Encontro de Química da Região Sul (SBQSul). Universidade de Caxias do Sul, **2019**, Caxias do Sul – RS, Brasil

10.6 BANCA JULGADORA EM EVENTOS

1. **Avaliador** do XXVII Encontro de Jovens Pesquisadores e IX Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul, **2019**, Caxias do Sul – RS, Brasil
2. **Avaliador** do XXX Encontro de Jovens Pesquisadores e XII Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul, **2022**, Caxias do Sul – RS, Brasil

10.7 EXPERIÊNCIA NO EXTERIOR

O discente foi selecionado para o período de seis meses de Doutorado-Sanduíche pelo programa CAPES-PDSE. O estágio no exterior foi desenvolvido na North Carolina State University (NCSU - Raleigh, NC - EUA) com a supervisão da Profa. Dra. Jacqueline Krim (Departamento de Física) e co-supervisão do Prof. Dr. Alex I. Smirnov (Departamento de Química).

Entre 09/2021 e 02/2022, diversas atividades foram realizadas com foco principal no uso da QCM para ensaios tribológicos. Após treinamento na técnica como um todo, o sistema foi adaptado para explorar a adição de luz em diferentes configurações durante os experimentos. Com isso, ensaios preliminares puderam ser realizados, com resultados que demonstraram o potencial do estudo.

O treinamento e uso independente da técnica resultou na possibilidade da instalação completa de um sistema de QCM na Universidade de Caxias do Sul (UCS), com abertura de nova linha de pesquisa visando o estudo nanotribológico de suspensões como lubrificantes avançados. Os resultados, apresentados no Capítulo 7 desta tese, foram inteiramente obtidos neste sistema montado pelo discente. Além, a colaboração com a instituição no exterior foi mantida para continuidade do trabalho.

11 REFERÊNCIAS

- [1] Aristotle, Complete Works of Aristotle, 1st ed., Delphi Publishing Ltd, Hastings, 2013.
- [2] T. Mang, K. Bobzin, T. Bartels, Industrial tribology: Tribosystems, friction, wear and surface engineering, lubrication, John Wiley & Sons, 2011.
- [3] I.M. Hutchings, Leonardo da Vinci's studies of friction, *Wear*. 360–361 (2016) 51–66. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.04.019>.
- [4] E. Popova, V.L. Popov, The research works of Coulomb and Amontons and generalized laws of friction, *Friction*. 3 (2015) 183–190. <https://doi.org/10.1007/s40544-015-0074-6>.
- [5] C.M. Mate, Tribology on the small scale: a bottom up approach to friction, lubrication, and wear, Oxford University Press, 2008.
- [6] I. Hutchings, P. Shipway, Tribology: friction and wear of engineering materials, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [7] E. Gnecco, R. Pawlak, M. Kisiel, T. Glatzel, E. Meyer, Atomic Scale Friction Phenomena, in: Nanotribology and Nanomechanics, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 519–548. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51433-8_10.
- [8] J. Krim, A. Widom, Damping of a crystal oscillator by an adsorbed monolayer and its relation to interfacial viscosity, *Phys. Rev. B*. 38 (1988) 12184–12189. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.12184>.
- [9] J. Krim, Friction and energy dissipation mechanisms in adsorbed molecules and molecularly thin films, *Adv. Phys.* 61 (2012) 155–323. <https://doi.org/10.1080/00018732.2012.706401>.
- [10] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 37 (2002) 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
- [11] A. Erdemir, Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films, *Tribol. Int.* 37 (2004) 1005–1012. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.07.018>.
- [12] R. Prioli, L.G. Jacobsohn, M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire, Nanotribological properties of amorphous carbon-fluorine films, *Tribol. Lett.* 15 (2003) 177–180. <https://doi.org/10.1023/A:1024848816646>.

- [13] L. Zhang, F. Wang, L. Qiang, K. Gao, B. Zhang, J. Zhang, Recent advances in the mechanical and tribological properties of fluorine-containing DLC films, *RSC Adv.* 5 (2015) 9635–9649. <https://doi.org/10.1039/c4ra14078h>.
- [14] F.G. Echeverrigaray, S.R.S. De Mello, L.M. Leidens, M.E.H. Maia Da Costa, F. Alvarez, T.A.L.L. Burgo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, S.R. S. de Mello, L.M. Leidens, M.E. H. Maia da Costa, F. Alvarez, T.A.L.L. Burgo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, Towards superlubricity in nanostructured surfaces: The role of van der Waals forces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 21949–21959. <https://doi.org/10.1039/c8cp02508h>.
- [15] A. Cammarata, T. Polcar, Tailoring Nanoscale Friction in MX₂ Transition Metal Dichalcogenides, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 5739–5744. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00431>.
- [16] R.J. Cannara, M.J. Brukman, K. Cimatu, A. V Sumant, S. Baldelli, R.W. Carpick, Nanoscale Friction Varied by Isotopic Shifting of Surface Vibrational Frequencies, *Science* (80-.). 318 (2007) 780–783. <https://doi.org/10.1126/science.1147550>.
- [17] Y. Mo, M.H. Müser, I. Szlufarska, Origin of the isotope effect on solid friction, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 80 (2009) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155438>.
- [18] D. Matté, G.L. Rech, L.M. Leidens, J.E. Zorzi, A.F. Michels, C.A. Figueroa, C.A. Perottoni, Molecular dynamics simulations of the isotopic effect on nanoscale friction, *Appl. Phys. A.* 127 (2021) 657. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04803-3>.
- [19] J.D. Schall, Z.B. Milne, R.W. Carpick, J.A. Harrison, Molecular Dynamics Examination of Sliding History-Dependent Adhesion in Si–Si Nanocontacts: Connecting Friction, Wear, Bond Formation, and Interfacial Adhesion, *Tribol. Lett.* 69 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.1007/s11249-021-01431-z>.
- [20] Z.B. Milne, R.A. Bernal, R.W. Carpick, Sliding History-Dependent Adhesion of Nanoscale Silicon Contacts Revealed by in Situ Transmission Electron Microscopy, *Langmuir.* 35 (2019) 15628–15638. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02029>.
- [21] A. Garcia-Barrientos, J.L. Bernal-Ponce, J. Plaza-Castillo, A. Cuevas-Salgado, A. Medina-Flores, M.S. Garcia-Monteros, A. Torres-Jacome, Analysis, synthesis and characterization of thin films of a-si:H (n-type and p-type) deposited by pecvd for solar cell applications, *Materials (Basel).* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14216349>.
- [22] M. Stuckelberger, R. Biron, N. Wyrsh, F.J. Haug, C. Ballif, Review: Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 1497–1523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.190>.
- [23] M. Ledinský, A. Fejfar, A. Vetushka, J. Stuchlík, B. Rezek, J. Kočka, Local photoconductivity of microcrystalline silicon thin films measured by conductive atomic force microscopy, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 5 (2011) 373–375. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105413>.
- [24] M. Ledinský, A. Fejfar, A. Vetushka, J. Stuchlík, J. Kočka, Local photoconductivity of microcrystalline silicon thin films excited by 442 nm HeCd laser measured by conductive atomic force microscopy, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 2082–2085. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.015>.
- [25] B.L. Perotti, A. Cammarata, F. Cemin, S.R. Sales de Mello, L.M. Leidens, F.G. Echeverrigaray, T. Minea, F. Alvarez, A.F. Michels, T. Polcar, C.A. Figueroa, Phototribology: Control of Friction by Light, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 43746–43754. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13054>.

- [26] H. Wu, J. Zhao, X. Cheng, W. Xia, A. He, J.H. Yun, S. Huang, L. Wang, H. Huang, S. Jiao, Z. Jiang, Friction and wear characteristics of TiO₂ nano-additive water-based lubricant on ferritic stainless steel, *Tribol. Int.* 117 (2018) 24–38. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.08.011>.
- [27] C. Birleanu, M. Pustan, M. Cioaza, A. Molea, F. Popa, G. Contiu, Effect of TiO₂ nanoparticles on the tribological properties of lubricating oil: an experimental investigation, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09245-2>.
- [28] B. Acharya, T.N. Pardue, L. Su, A.I. Smirnov, D.W. Brenner, J. Krim, Nanotribological performance factors for aqueous suspensions of oxide nanoparticles and their relation to macroscale lubricity, *Lubricants.* 7 (2019). <https://doi.org/10.3390/lubricants7060049>.
- [29] B. Acharya, C.M. Seed, D.W. Brenner, A.I. Smirnov, J. Krim, Tuning friction and slip at solid-nanoparticle suspension interfaces by electric fields, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54515-1>.
- [30] M. Rocca, T.S. Rahman, L. Vattuone, eds., *Springer Handbook of Surface Science*, Springer International Publishing, Cham, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-46906-1>.
- [31] K. Wandelt, *Surface and Interface Science, Volumes 1 and 2: Volume 1-Concepts and Methods; Volume 2-Properties of Elemental Surfaces*, John Wiley & Sons, 2012.
- [32] K. Autumn, M. Sitti, Y.A. Liang, A.M. Peattie, W.R. Hansen, S. Sponberg, T.W. Kenny, R. Fearing, J.N. Israelachvili, R.J. Full, Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 99 (2002) 12252–12256. <https://doi.org/10.1073/pnas.192252799>.
- [33] K. Autumn, A.M. Peattie, Mechanisms of adhesion in geckos, *Integr. Comp. Biol.* 42 (2002) 1081–1090. <https://doi.org/10.1093/icb/42.6.1081>.
- [34] H. Izadi, K.M.E. Stewart, A. Penlidis, Role of contact electrification and electrostatic interactions in gecko adhesion, *J. R. Soc. Interface.* 11 (2014) 2–5. <https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0371>.
- [35] N. Cadirov, J.A. Booth, K.L. Turner, J.N. Israelachvili, Influence of Humidity on Grip and Release Adhesion Mechanisms for Gecko-Inspired Microfibrillar Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 14497–14505. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01624>.
- [36] F. Meng, Q. Liu, X. Wang, D. Tan, L. Xue, W. Jon P Barnes, Tree frog adhesion biomimetics: Opportunities for the development of new, smart adhesives that adhere under wet conditions, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 377 (2019). <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0131>.
- [37] M. Lessel, P. Loskill, F. Hausen, N.N. Gosvami, R. Bennewitz, K. Jacobs, Impact of van der Waals Interactions on Single Asperity Friction, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 035502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.035502>.
- [38] J. Krim, Surface science and the atomic-scale origins of friction: What once was old is new again, *Surf. Sci.* 500 (2002) 741–758. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01529-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01529-1).
- [39] K. Autumn, Properties, Principles, and Parameters of the Gecko Adhesive System, *Biol. Adhes.* (2006) 225–256. https://doi.org/10.1007/978-3-540-31049-5_12.
- [40] B. Thomson, IV. An inquiry concerning the source of the heat which is excited by friction, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 88 (1798) 80–102. <https://doi.org/10.1098/rstl.1798.0006>.

- [41] B. Bhushan, *Modern tribology handbook*, two volume set, CRC press, 2000.
- [42] A. Fall, B. Weber, M. Pakpour, N. Lenoir, N. Shahidzadeh, J. Fiscina, C. Wagner, D. Bonn, Sliding friction on wet and dry sand, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 3–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.175502>.
- [43] C.K. Curtis, J.L. Streater, J. Krim, *Friction: Friend and Foe*, in: *Surf. Interface Sci.*, Wiley, 2020: pp. 691–734. <https://doi.org/10.1002/9783527822508.ch76>.
- [44] J.K. Katiyar, P. Ramkumar, R. TVVLN, J.P. Davim, *Tribology in Materials and Applications*, Springer, 2020.
- [45] Y. zhong Hu, T. bao Ma, H. Wang, Energy dissipation in atomic-scale friction, *Friction.* 1 (2013) 24–40. <https://doi.org/10.1007/s40544-013-0002-6>.
- [46] S.R.S. De Mello, M.E.H.M. Da Costa, C.M. Menezes, C.D. Boeira, F.L. Freire, F. Alvarez, C.A. Figueroa, On the phonon dissipation contribution to nanoscale friction by direct contact, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03046-8>.
- [47] L.M. Leidens, M.E.H. Maia da Costa, N.S. Figueroa, R.A. Barbieri, F. Alvarez, A.F. Michels, C.A. Figueroa, On the physicochemical origin of nanoscale friction: the polarizability and electronegativity relationship tailoring nanotribology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 2873–2884. <https://doi.org/10.1039/D0CP06436j>.
- [48] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, Approaches for Achieving Superlubricity in Two-Dimensional Materials, *ACS Nano.* 12 (2018) 2122–2137. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09046>.
- [49] A.I. Vakis, V.A. Yastrebov, J. Scheibert, L. Nicola, D. Dini, C. Minfray, A. Almqvist, M. Paggi, S. Lee, G. Limbert, J.F. Molinari, G. Anciaux, R. Aghababaci, S. Echeverri Restrepo, A. Papangelo, A. Cammarata, P. Nicolini, C. Putignano, G. Carbone, S. Stupkiewicz, J. Lengiewicz, G. Costagliola, F. Borgia, R. Guarino, N.M. Pugno, M.H. Müser, M. Ciavarella, Modeling and simulation in tribology across scales: An overview, *Tribol. Int.* 125 (2018) 169–199. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.02.005>.
- [50] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Green tribology: Principles, research areas and challenges, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 4677–4694. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0200>.
- [51] F.P.P. Bowden, D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford University Press, 1950.
- [52] H.P. Jost, *Lubrication (tribology) education and research*, A Rep. Present Position Ind. Needs, Dep. Educ. Sci. HM Station. Off. London. (1966).
- [53] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribol. Int.* 47 (2012) 221–234. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>.
- [54] K. Holmberg, P. Andersson, N.O. Nylund, K. Mäkelä, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in trucks and buses, *Tribol. Int.* 78 (2014) 94–114. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.05.004>.
- [55] K. Holmberg, A. Erdemir, Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction.* 5 (2017) 263–284. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.

- [56] L. Prandtl, Ein Gedankenmodell zur kinetischen Theorie der festen Körper, *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 8 (1928) 85–106. <https://doi.org/10.1002/zamm.19280080202>.
- [57] G.A. Tomlinson, CVI. A molecular theory of friction, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 7 (1929) 905–939. <https://doi.org/10.1080/14786440608564819>.
- [58] V.L. Popov, J.A.T. Gray, Prandtl-Tomlinson model: History and applications in friction, plasticity, and nanotechnologies, *ZAMM Zeitschrift Fur Angew. Math. Und Mech.* 92 (2012) 683–708. <https://doi.org/10.1002/zamm.201200097>.
- [59] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, Contact of nominally flat surfaces, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 295 (1966) 300–319. <https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0242>.
- [60] J. Israelachvili, Y. Min, M. Akbulut, A. Alig, G. Carver, W. Greene, K. Kristiansen, E. Meyer, N. Pesika, K. Rosenberg, H. Zeng, Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique, *Reports Prog. Phys.* 73 (2010). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/73/3/036601>.
- [61] TABOR D, WINTERTON RHS, The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces, *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 312 (1969) 435–450. <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0169>.
- [62] J.N. Israelachvili, G.E. Adams, Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO₃ solutions, *Nature.* 262 (1976) 774–776. <https://doi.org/10.1038/262774a0>.
- [63] Y. Mo, K.T. Turner, I. Szlufarska, Friction laws at the nanoscale, *Nature.* 457 (2009) 1116–1119. <https://doi.org/10.1038/nature07748>.
- [64] A. Cammarata, P. Nicolini, K. Simonovic, E. Ukraintsev, T. Polcar, Atomic-scale design of friction and energy dissipation, *Phys. Rev. B.* 99 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.094309>.
- [65] V.L. Popov, Is Tribology Approaching Its Golden Age? Grand Challenges in Engineering Education and Tribological Research, *Front. Mech. Eng.* 4 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.3389/fmech.2018.00016>.
- [66] T.A.L. Burgo, C.A. Silva, L.B.S. Balestrin, F. Galembeck, Friction coefficient dependence on electrostatic tribocharging, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep02384>.
- [67] B. Wolter, Y. Yoshida, A. Kubetzka, S.W. Hla, K. Von Bergmann, R. Wiesendanger, Spin friction observed on the atomic scale, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.116102>.
- [68] O. Hod, E. Meyer, Q. Zheng, M. Urbakh, Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales, *Nature.* 563 (2018) 485–492. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0704-z>.
- [69] D. Andersson, A.S. de Wijn, Understanding the friction of atomically thin layered materials, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14239-2>.
- [70] J. Krim, R. Chiarello, Sliding friction measurements of molecularly thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 9 (1991) 2566–2569. <https://doi.org/10.1116/1.577274>.

- [71] J. Krim, D.H. Solina, R. Chiarello, Nanotribology of a Kr monolayer: A quartz-crystal microbalance study of atomic-scale friction, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 181–184. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.181>.
- [72] Y. Dong, A. Vadakkepatt, A. Martini, Analytical Models for Atomic Friction, *Tribol. Lett.* 44 (2011) 367–386. <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9850-2>.
- [73] A. Vanossi, N. Manini, M. Urbakh, S. Zapperi, E. Tosatti, Colloquium : Modeling friction: From nanoscale to mesoscale, *Rev. Mod. Phys.* 85 (2013) 529–552. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.529>.
- [74] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1942–1945. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1942>.
- [75] U.D. Schwarz, H. Hölscher, Exploring and explaining friction with the prandtl-Tomlinson model, *ACS Nano.* 10 (2016) 38–41. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08251>.
- [76] V.A. Parsegian, *Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*, Cambridge University Press, 2005.
- [77] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 2011. <https://books.google.com.br/books?id=4lTnmgEACAAJ>.
- [78] F. London, The general theory of molecular forces., *Trans. Fara. Soc.* 8 (1936) 8–26.
- [79] Y. Tian, N. Pesika, H. Zeng, K. Rosenberg, B. Zhao, P. McGuiggan, K. Autumn, J. Israelachvili, Adhesion and friction in gecko toe attachment and detachment, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 19320–19325. <https://doi.org/10.1073/pnas.0608841103>.
- [80] D. Tao, J. Wan, N.S. Pesika, H. Zeng, Z. Liu, X. Zhang, Y. Meng, Y. Tian, Adhesion and friction of an isolated gecko setal array: The effects of substrates and relative humidity, *Biosurface and Biotribology.* 1 (2015) 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.02.002>.
- [81] A.P. Russell, A.Y. Stark, T.E. Higham, The Integrative Biology of Gecko Adhesion: Historical Review, Current Understanding, and Grand Challenges, *Integr. Comp. Biol.* 59 (2019) 101–116. <https://doi.org/10.1093/icb/icz032>.
- [82] A.Y. Stark, D.M. Dryden, J. Olderman, K.A. Peterson, P.H. Niewiarowski, R.H. French, A. Dhinojwala, Adhesive interactions of geckos with wet and dry fluoropolymer substrates, *J. R. Soc. Interface.* 12 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1098/rsif.2015.0464>.
- [83] A. Cammarata, T. Polcar, Electro-vibrational coupling effects on “intrinsic friction” in transition metal dichalcogenides, *RSC Adv.* 5 (2015) 106809–106818. <https://doi.org/10.1039/c5ra24837j>.
- [84] A. Cammarata, T. Polcar, Layering effects on low frequency modes in n-layered MX₂ transition metal dichalcogenides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 4807–4813. <https://doi.org/10.1039/c5cp06788j>.
- [85] A. Cammarata, T. Polcar, Vibrational contributions to intrinsic friction in charged transition metal dichalcogenides, *Nanoscale.* 9 (2017) 11488–11497. <https://doi.org/10.1039/c7nr04034b>.
- [86] B.N.J. Persson, A.I. Volokitin, Electronic friction of physisorbed molecules, *J. Chem. Phys.* 103 (1995)

8679–8683. <https://doi.org/10.1063/1.470125>.

- [87] L. Qiang, Z. Cao, J. Shi, Y. Zhou, A. Liang, J. Zhang, The effect of interface electrostatic interaction based on acid–base theory on friction behavior, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 691–697. <https://doi.org/10.1002/sia.6209>.
- [88] T.J. Colburn, G.J. Leggett, Influence of solvent environment and tip chemistry on the contact mechanics of tip - Sample interactions in friction force microscopy of self-assembled monolayers of mercaptoundecanoic acid and dodecanethiol, *Langmuir*. 23 (2007) 4959–4964. <https://doi.org/10.1021/la062259m>.
- [89] L. Cui, Z. Lu, L. Wang, Toward low friction in high vacuum for hydrogenated diamondlike carbon by tailoring sliding interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 5889–5893. <https://doi.org/10.1021/am401192u>.
- [90] A. Caron, D. V. Louzguine-Luzguin, R. Bennewitz, Structure vs chemistry: Friction and wear of Pt-based metallic surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 11341–11347. <https://doi.org/10.1021/am403564a>.
- [91] H. Tandon, T. Chakraborty, V. Suhag, A new scale of atomic static dipole polarizability invoking other periodic descriptors, *J. Math. Chem.* 57 (2019) 2142–2153. <https://doi.org/10.1007/s10910-019-01055-8>.
- [92] L. Pauling, THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3570–3582. <https://doi.org/10.1021/ja01348a011>.
- [93] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, Approaches for Achieving Superlubricity in Two-Dimensional Materials, *ACS Nano*. 12 (2018) 2122–2137. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09046>.
- [94] C. Donnet, A. Erdemir, Solid lubricant coatings: Recent developments and future trends, *Tribol. Lett.* 17 (2004) 389–397. <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044487.32514.1d>.
- [95] X. Lv, G. Zou, K. Ling, W. Yang, Q. Mo, W. Li, Tribological properties of MAO/MoS₂ self-lubricating composite coating by microarc oxidation and hydrothermal reaction, *Surf. Coatings Technol.* 406 (2021) 126630. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126630>.
- [96] D. Berman, S.A. Deshmukh, S.K.R.S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, A. V. Sumant, Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation, *Science* (80-.). 348 (2015) 1118–1122. <https://doi.org/10.1126/science.1262024>.
- [97] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, Graphene: A new emerging lubricant, *Mater. Today*. 17 (2014) 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.12.003>.
- [98] A. Rosenkranz, M.C. Righi, A. V. Sumant, B. Anasori, V.N. Mochalin, Perspectives of 2D MXene Tribology, *Adv. Mater.* 35 (2023) 1–17. <https://doi.org/10.1002/adma.202207757>.
- [99] B.C. Wyatt, A. Rosenkranz, B. Anasori, 2D MXenes: Tunable Mechanical and Tribological Properties, *Adv. Mater.* 33 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1002/adma.202007973>.
- [100] M. Bodik, M. Sojkova, M. Hulman, M. Tapajna, M. Truchly, K. Vegso, M. Jergel, E. Majkova, M. Spankova, P. Siffalovic, Friction control by engineering the crystallographic orientation of the lubricating

- few-layer MoS₂ films, *Appl. Surf. Sci.* 540 (2021) 148328. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148328>.
- [101] A. Erdemir, A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1792–1796. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.054>.
- [102] J.Y. Park, D.F. Ogletree, P.A. Thiel, M. Salmeron, Electronic Control of Friction in Silicon pn Junctions, *Science* (80-.). 313 (2006) 186–186. <https://doi.org/10.1126/science.1125017>.
- [103] A. Tomala, A. Karpinska, W.S.M. Werner, A. Olver, H. Störi, Tribological properties of additives for water-based lubricants, *Wear.* 269 (2010) 804–810. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.08.008>.
- [104] H. Wu, J. Zhao, W. Xia, X. Cheng, A. He, J.H. Yun, L. Wang, H. Huang, S. Jiao, L. Huang, S. Zhang, Z. Jiang, A study of the tribological behaviour of TiO₂ nano-additive water-based lubricants, *Tribol. Int.* 109 (2017) 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.013>.
- [105] J. Krim, Controlling Friction With External Electric or Magnetic Fields: 25 Examples, *Front. Mech. Eng.* 5 (2019). <https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00022>.
- [106] J.Y. Park, Y. Qi, D.F. Ogletree, P.A. Thiel, M. Salmeron, Influence of carrier density on the friction properties of silicon pn junctions, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064108>.
- [107] J. Sweeney, F. Hausen, R. Hayes, G.B. Webber, F. Endres, M.W. Rutland, R. Bennewitz, R. Atkin, Control of nanoscale friction on gold in an ionic liquid by a potential-dependent ionic lubricant layer, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.155502>.
- [108] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications, John Wiley & Sons, 2014.
- [109] H. Kisch, Semiconductor photocatalysis: principles and applications, John Wiley & Sons, 2015.
- [110] I. Ali, M. Suhail, Z.A. Allothman, A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures, *RSC Adv.* 8 (2018) 30125–30147. <https://doi.org/10.1039/c8ra06517a>.
- [111] S. Zeng, D. Baillargeat, H.P. Ho, K.T. Yong, Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications., *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3426–3452. <https://doi.org/10.1039/c3cs60479a>.
- [112] A.M. Shrivastav, U. Cvelbar, I. Abdulhalim, A comprehensive review on plasmonic-based biosensors used in viral diagnostics, *Commun. Biol.* 4 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s42003-020-01615-8>.
- [113] F. Enrichi, A. Quandt, G.C. Righini, Plasmonic enhanced solar cells: Summary of possible strategies and recent results, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 2433–2439. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.094>.
- [114] M. Goto, M. Sasaki, A. Kasahara, M. Tosa, Reduction of friction force by light, *Appl. Phys. Express.* 6 (2013) 10–12. <https://doi.org/10.7567/APEX.6.047202>.
- [115] M. Sasaki, Y. Xu, M. Goto, Control of friction force by light observed by friction force microscopy in a

vacuum, *Appl. Phys. Express.* 10 (2017). <https://doi.org/10.7567/APEX.10.015201>.

- [116] N. Arimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, Y. Kameshima, K. Okada, Dependence of photoinduced surface friction force variation on UV intensity and atmosphere in polycrystalline TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 203 (2009) 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.01.009>.
- [117] A.P. Sommer, M.K. Haddad, H.-J. Fecht, Light Effect on Water Viscosity: Implication for ATP Biosynthesis., *Sci. Rep.* 5 (2015) 12029. <https://doi.org/10.1038/srep12029>.
- [118] S. Peng, Q. Guo, T.C. Hughes, P.G. Hartley, Reversible photorheological lyotropic liquid crystals, *Langmuir.* 30 (2014) 866–872. <https://doi.org/10.1021/la4030469>.
- [119] C.M. Yoon, Y. Jang, J. Noh, J. Kim, J. Jang, Smart Fluid System Dually Responsive to Light and Electric Fields: An Electrophotorheological Fluid, *ACS Nano.* 11 (2017) 9789–9801. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02894>.
- [120] Y. Komoda, N. Sakai, T.N. Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, Photoelectrorheological phenomena involving TiO₂ particle suspensions, *Langmuir.* 14 (1998) 1081–1091. <https://doi.org/10.1021/la9706633>.
- [121] Y.R. Smith, D. Heermance, R.N. Smith, Photo-effects on the viscosity of titania nanoparticle suspensions in conducting and insulating medium, *Korea Aust. Rheol. J.* 28 (2016) 51–54. <https://doi.org/10.1007/s13367-016-0005-8>.
- [122] J. Jin, X. Wang, S. Hu, J. Geng, D. Jing, Unusual photorheological properties of TiO₂ nanoparticle suspensions under UV light irradiation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 52 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab1a91>.
- [123] M. Vinod, V. Biju, K.G. Gopchandran, Studies on plasmon characteristics and the local density of states of Au and Ag based nanoparticles, *Superlattices Microstruct.* 89 (2016) 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.11.035>.
- [124] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [125] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C.F. Quate, Atomic Resolution with Atomic Force Microscope, *Europhys. Lett.* 3 (1987) 1281–1286. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/3/12/006>.
- [126] B. Bhushan, ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02525-9>.
- [127] R.W. Carpick, M. Salmeron, Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1163–1194. <https://doi.org/10.1021/cr960068q>.
- [128] S.Y. Krylov, J.W.M. Frenken, The physics of atomic-scale friction: Basic considerations and open questions, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 251 (2014) 711–736. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350154>.
- [129] D.F. Ogletree, R.W. Carpick, M. Salmeron, Calibration of frictional forces in atomic force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 3298–3306. <https://doi.org/10.1063/1.1147411>.

- [130] M. Varenberg, I. Etsion, G. Halperin, An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 3362–3367. <https://doi.org/10.1063/1.1584082>.
- [131] B.C. Tran Khac, K.H. Chung, Quantitative assessment of contact and non-contact lateral force calibration methods for atomic force microscopy, *Ultramicroscopy*. 161 (2016) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.10.028>.
- [132] Y.B. Guo, D.G. Wang, S.W. Zhang, Adhesion and friction of nanoparticles/polyelectrolyte multilayer films by AFM and micro-tribometer, *Tribol. Int.* 44 (2011) 906–915. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.03.007>.
- [133] Q. Liu, Z. Kang, Preparation and micro-tribological property of hydrophobic organic films on the surface of Mg-Mn-Ce magnesium alloy, *Prog. Org. Coatings*. 84 (2015) 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.02.015>.
- [134] D. Johannsmann, The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research, *Soft Biol. Matter.* (2015) 191–204.
- [135] J. Curie, P. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Bull. Minéralogie*. 3 (1880) 90–93.
- [136] J. Curie, P. Curie, Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Compt. Rend.* 93 (1881) 1137–1140.
- [137] B. Chandra Sekhar, B. Dhanalakshmi, B. Srinivasa Rao, S. Ramesh, K. Venkata Prasad, P.S.V. Subba Rao, B. Parvatheswara Rao, Piezoelectricity and Its Applications, in: *Multifunct. Ferroelectr. Mater.*, IntechOpen, 2021: p. 13. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96154>.
- [138] B. Tandon, J.J. Blaker, S.H. Cartmell, Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair, *Acta Biomater.* 73 (2018) 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.04.026>.
- [139] S.K. Karan, S. Maiti, J.H. Lee, Y.K. Mishra, B.B. Khatua, J.K. Kim, Recent Advances in Self-Powered Tribo-/Piezoelectric Energy Harvesters: All-In-One Package for Future Smart Technologies, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1–52. <https://doi.org/10.1002/adfm.202004446>.
- [140] B. Zaarour, L. Zhu, C. Huang, X.Y. Jin, H. Alghafari, J. Fang, T. Lin, A review on piezoelectric fibers and nanowires for energy harvesting, *J. Ind. Text.* 51 (2021) 297–340. <https://doi.org/10.1177/1528083719870197>.
- [141] E. Momosaki, S. Kogure, The application of piezoelectricity to watches, *Ferroelectrics*. 40 (1982) 203–216. <https://doi.org/10.1080/00150198208218170>.
- [142] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift Für Phys.* 155 (1959) 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>.
- [143] R.J. Horst, A. Katzourakis, B.T. Mei, S. de Beer, Design and validation of a low-cost open-source impedance based quartz crystal microbalance for electrochemical research, *HardwareX*. 12 (2022) e00374. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2022.e00374>.
- [144] K. Keiji Kanazawa, J.G. Gordon, The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid, *Anal. Chim. Acta*. 175 (1985) 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)82721-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82721-X).

- [145] S.J. Martin, V.E. Granstaff, G.C. Frye, Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272–2281. <https://doi.org/10.1021/ac00020a015>.
- [146] M. Ohering, *Materials science of thin films deposition and structure*, (2002).
- [147] D. Zhang, X. Song, Z. Wang, H. Chen, Ultra-highly sensitive humidity sensing by polydopamine/graphene oxide nanostructure on quartz crystal microbalance, *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 147816. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147816>.
- [148] L. Wang, Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: A review, *Sensors Actuators, A Phys.* 307 (2020) 111984. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111984>.
- [149] J.Y. Lim, S.S. Lee, Sensitive detection of microRNA using QCM biosensors: Sandwich hybridization and signal amplification by TiO₂nanoparticles, *Anal. Methods.* 12 (2020) 5103–5109. <https://doi.org/10.1039/d0ay01481h>.
- [150] H.J. Lim, T. Saha, B.T. Tey, W.S. Tan, C.W. Ooi, Quartz crystal microbalance-based biosensors as rapid diagnostic devices for infectious diseases, *Biosens. Bioelectron.* 168 (2020) 112513. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112513>.
- [151] T. Matsumoto, Y. Tashiro, S. Komasa, A. Miyake, Y. Komasa, J. Okazaki, Effects of Surface Modification on Adsorption Behavior of Cell and Protein on Titanium Surface by Using Quartz Crystal Microbalance System, *Materials (Basel).* 14 (2020) 97. <https://doi.org/10.3390/ma14010097>.
- [152] Z. Mao, W. Liu, H. Cai, J. Shi, Z. Wu, Y. Yang, J. Duan, A kinetic/thermodynamic study of transparent co-adsorbents and colored dye molecules in visible light based on microgravimetric quartz-crystal microbalance on porous TiO₂films for dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 26828–26837. <https://doi.org/10.1039/d0cp05403h>.
- [153] H.E. Nieminen, M. Kaipio, M. Ritala, In Situ Reaction Mechanism Study on Atomic Layer Deposition of Intermetallic Co₃Sn₂Thin Films, *Chem. Mater.* 32 (2020) 8120–8128. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01003>.
- [154] A. Dayo, W. Alnasrallah, J. Krim, Superconductivity-dependent sliding friction, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1690–1693. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1690>.
- [155] C.M. Seed, B. Acharya, R. Andrus, J. Krim, Correlation of high frequency QCM sphere-plate stiffness measurements with macroscopic frictional contacts in thin film and bulk stainless steel materials, *Sensors Actuators, A Phys.* 306 (2020) 111913. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111913>.
- [156] B.P. Borovsky, N.T. Garabedian, G.R. McAndrews, R.J. Wieser, D.L. Burris, Integrated QCM-Microtribometry: Friction of Single-Crystal MoS₂ and Gold from $\mu\text{m/s}$ to m/s , *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 40961–40969. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15764>.
- [157] B.P. Borovsky, C. Bouxsein, C. O'Neill, L.R. Sletten, An Integrated Force Probe and Quartz Crystal Microbalance for High-Speed Microtribology, *Tribol. Lett.* 65 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0933-6>.
- [158] C.M. Seed, B. Acharya, J. Krim, Continuum Model Analysis of QCM Nanotribological Data to Obtain Friction Coefficients for 304SS Contacts Lubricated by Water and TiO₂ Nanoparticle Suspensions, *Front. Mech. Eng.* 6 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmech.2020.00072>.

- [159] G. Gao, R.J. Cannara, R.W. Carpick, J.A. Harrison, Atomic-scale friction on diamond: A comparison of different sliding directions on (001) and (111) surfaces using MD and AFM, *Langmuir*. 23 (2007) 5394–5405. <https://doi.org/10.1021/la062254p>.
- [160] M. Freislebem, C.M. Menezes, F. Cemin, F.B. Costi, P.A. Ferreira, C. Aguzzoli, I.J.R. Baumvol, F. Alvarez, C.A. Figueroa, Influence of the chemical surface structure on the nanoscale friction in plasma nitrated and post-oxidized ferrous alloy, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 111603. <https://doi.org/10.1063/1.4894803>.
- [161] Y. Liu, J. Li, X. Chen, J. Luo, Fluorinated Graphene: A Promising Macroscale Solid Lubricant under Various Environments, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 40470–40480. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13060>.
- [162] G. Levita, E. Molinari, T. Polcar, M.C. Righi, First-principles comparative study on the interlayer adhesion and shear strength of transition-metal dichalcogenides and graphene, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 92 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.085434>.
- [163] M. Wolloch, G. Levita, P. Restuccia, M.C. Righi, Interfacial Charge Density and Its Connection to Adhesion and Frictional Forces, *Phys. Rev. Lett.* 121 (2018) 26804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.026804>.
- [164] R. An, X. Qiu, F.U. Shah, K. Riehemann, H. Fuchs, Controlling the nanoscale friction by layered ionic liquid films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 14941–14952. <https://doi.org/10.1039/d0cp02146f>.
- [165] K. Hou, M. Han, X. Liu, J. Wang, Y. He, S. Yang, In situ formation of spherical MoS₂ nanoparticles for ultra-low friction, *Nanoscale*. 10 (2018) 19979–19986. <https://doi.org/10.1039/c8nr06503a>.
- [166] R. Lhermerout, S. Perkin, A new methodology for a detailed investigation of quantized friction in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 455–466. <https://doi.org/10.1039/c9cp05422g>.
- [167] N. V. Gavrilov, A.S. Mamaev, S.A. Plotnikov, A.P. Rubshtein, I.S. Trakhtenberg, V.A. Ugov, Comparison testing of diamond-like a-C:H coatings prepared in plasma cathode-based gas discharge and ta-C coatings deposited by vacuum arc, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 4018–4024. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.020>.
- [168] A. Erdemir, The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films, *Surf. Coatings Technol.* 146–147 (2001) 292–297. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01417-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01417-7).
- [169] F.G. Sen, X. Meng-Burany, M.J. Lukitsch, Y. Qi, A.T. Alpas, Low friction and environmentally stable diamond-like carbon (DLC) coatings incorporating silicon, oxygen and fluorine sliding against aluminum, *Surf. Coatings Technol.* 215 (2013) 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.092>.
- [170] T. Vitu, A. Escudeiro, T. Polcar, A. Cavaleiro, Sliding properties of Zr-DLC coatings: The effect of tribolayer formation, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 734–745. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.003>.
- [171] M. Evaristo, R. Azevedo, C. Palacio, A. Cavaleiro, Influence of the silicon and oxygen content on the properties of non-hydrogenated amorphous carbon coatings, *Diam. Relat. Mater.* 70 (2016) 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.10.024>.
- [172] S.C. Ray, W.F. Pong, P. Papanikolaou, Iron, nitrogen and silicon doped diamond like carbon (DLC) thin films: A comparative study, *Thin Solid Films*. 610 (2016) 42–47.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.048>.

- [173] F.G. Echeverrigaray, S.R.S. De Mello, L.M. Leidens, M.E.H. Maia Da Costa, F. Alvarez, T.A.L. Burgo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, Towards superlubricity in nanostructured surfaces: The role of van der Waals forces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 21949–21959. <https://doi.org/10.1039/c8cp02508h>.
- [174] J. Robertson, Improving the properties of diamond-like carbon, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 79–84. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00006-2).
- [175] J.M. Martin, A. Erdemir, Superlubricity: Friction's vanishing act, *Phys. Today*. 71 (2018) 40–46. <https://doi.org/10.1063/pt.3.3897>.
- [176] T. Reichenbach, L. Mayrhofer, T. Kuwahara, M. Moseler, G. Moras, Steric Effects Control Dry Friction of H- And F-Terminated Carbon Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 8805–8816. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18019>.
- [177] J. Wang, J. Ma, W. Huang, L. Wang, H. He, C. Liu, The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys, *Surf. Coatings Technol.* 316 (2017) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.065>.
- [178] S. Bai, T. Onodera, R. Nagumo, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. Kubo, A. Miyamoto, Friction reduction mechanism of hydrogen- and fluorine-terminated diamond-like carbon films investigated by molecular dynamics and quantum chemical calculation, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 12559–12565. <https://doi.org/10.1021/jp300937n>.
- [179] F. Wang, L. Wang, Q. Xue, Fluorine and sulfur co-doped amorphous carbon films to achieve ultra-low friction under high vacuum, *Carbon N. Y.* 96 (2016) 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.084>.
- [180] F.G. Sen, Y. Qi, A.T. Alpas, Surface stability and electronic structure of hydrogen-and fluorine-terminated diamond surfaces: A first principles investigation, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 2461–2470. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0309>.
- [181] S.P. Rodrigues, M. Evaristo, S. Carvalho, A. Cavaleiro, Fluorine-carbon doping of WS₂-based coatings deposited by reactive magnetron sputtering for low friction purposes, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 575–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.113>.
- [182] S.P. Rodrigues, T. Polcar, S. Carvalho, A. Cavaleiro, The wettability and tribological behaviour of thin F-doped WS₂ films deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 378 (2019) 125033. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125033>.
- [183] A.A. Feiler, L. Bergström, M.W. Rutland, Superlubricity using repulsive van der waals forces, *Langmuir*. 24 (2008) 2274–2276. <https://doi.org/10.1021/la7036907>.
- [184] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 10 (2012) 181–188. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [185] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 72 (2005) 1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085401>.
- [186] P. Ayala, M.E.H. Maia da Costa, R. Prioli, F.L. Freire, Nano- and micro-scale wear of fluorinated carbon

- films, *Surf. Coatings Technol.* 182 (2004) 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.075>.
- [187] F. Rose, N. Wang, R. Smith, Q.-F. Xiao, H. Inaba, T. Matsumura, Y. Saito, H. Matsumoto, Q. Dai, B. Marchon, F. Mangolini, R.W. Carpick, Complete characterization by Raman spectroscopy of the structural properties of thin hydrogenated diamond-like carbon films exposed to rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 123516. <https://doi.org/10.1063/1.4896838>.
- [188] A. Bendavid, P.J. Martin, L. Randeniya, M.S. Amin, R. Rohanizadeh, The properties of fluorine-containing diamond-like carbon films prepared by pulsed DC plasma-activated chemical vapour deposition, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 1466–1471. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.10.001>.
- [189] G.Q. Yu, B.K. Tay, Z. Sun, L.K. Pan, Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD, *Appl. Surf. Sci.* 219 (2003) 228–237. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00644-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00644-5).
- [190] M.F. Cuddy, E.R. Fisher, Contributions of CF and CF₂ species to fluorocarbon film composition and properties for C_xF_y plasma-enhanced chemical vapor deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 1733–1741. <https://doi.org/10.1021/am2018546>.
- [191] Y. Yun, E. Broitman, A.J. Gellman, Oxidation of fluorinated amorphous carbon (a-CF_x) films, *Langmuir.* 26 (2010) 908–914. <https://doi.org/10.1021/la902375f>.
- [192] F.G. Zhao, G. Zhao, X.H. Liu, C.W. Ge, J.T. Wang, B.L. Li, Q.G. Wang, W.S. Li, Q.Y. Chen, Fluorinated graphene: Facile solution preparation and tailorable properties by fluorine-content tuning, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 8782–8789. <https://doi.org/10.1039/c4ta00847b>.
- [193] W. Kang, S. Li, Preparation of fluorinated graphene to study its gas sensitivity, *RSC Adv.* 8 (2018) 23459–23467. <https://doi.org/10.1039/C8RA03451F>.
- [194] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer New York, 2003. <https://books.google.com.br/books?id=MxLQk8vms-kC>.
- [195] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, K. Suma, Control factor of native oxide growth on silicon in air or in ultrapure water, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 562–564. <https://doi.org/10.1063/1.102435>.
- [196] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, Growth of native oxide on a silicon surface, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 1272–1281. <https://doi.org/10.1063/1.347181>.
- [197] R. Williams, A.M. Goodman, Wetting of thin layers of SiO₂ by water, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 531–532. <https://doi.org/10.1063/1.1655297>.
- [198] K. Hermansson, U. Lindberg, B. Hok, G. Palmkog, Wetting properties of silicon surfaces, *Transducers '91.* (1991) 193–196. <https://doi.org/10.1109/sensor.1991.148835>.
- [199] S. Eder, A. Vernes, G. Vorlaufer, G. Betz, Molecular dynamics simulations of mixed lubrication with smooth particle post-processing, *J. Phys. Condens. Matter.* 23 (2011) 175004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/17/175004>.
- [200] S.J. Eder, G. Feldbauer, D. Bianchi, U. Cihak-Bayr, G. Betz, A. Vernes, Applicability of Macroscopic Wear and Friction Laws on the Atomic Length Scale, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.025502>.

- [201] J. Gao, W.D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J.N. Israelachvili, U. Landman, Frictional forces and Amontons' law: From the molecular to the macroscopic scale, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 3410–3425. <https://doi.org/10.1021/jp036362l>.
- [202] J.K. Nagle, Atomic polarizability and electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4741–4747. <https://doi.org/10.1021/ja00168a019>.
- [203] P. Schwerdtfeger, J.K. Nagle, 2018 Table of static dipole polarizabilities of the neutral elements in the periodic table*, *Mol. Phys.* 117 (2019) 1200–1225. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1535143>.
- [204] H. Tandon, P. Ranjan, T. Chakraborty, V. Suhag, Polarizability: a promising descriptor to study chemical–biological interactions, *Mol. Divers.* (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11030-020-10062-w>.
- [205] A. Erdemir, A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, *Tribol. Lett.* 8 (2000) 97–102. <https://doi.org/10.1023/A:1019183101329>.
- [206] J. Filla, C. Aguzzoli, V. Sonda, M.C.M. Farias, G. V. Soares, I.J.R. Baumvol, C.A. Figueroa, Nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 4528–4531. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.111>.
- [207] N. Bogoni, C.M. Menezes, F.B. Costi, B.L. Perotti, F.G. Echeverrigaray, C.A. Perottoni, F. Alvarez, C.A. Figueroa, Nanoscopic origin of the dissipative friction forces on a diamond tip sliding on magnetite surfaces, *Thin Solid Films.* 660 (2018) 258–262. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.012>.
- [208] C.M. Menezes, N. Bogoni, J. Barrirero, H. Aboulfadl, F. Mücklich, C.A. Figueroa, Influence of the surface chemistry-structure relationship on the nanoscale friction of nitrated and post-oxidized iron, *Surf. Coatings Technol.* 308 (2016) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.095>.
- [209] B.N. Persson, E. Tosatti, D. Fuhrmann, G. Witte, C. Wöll, Low-frequency adsorbate vibrational relaxation and sliding friction, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 11777–11791. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.11777>.
- [210] A. Cammarata, T. Polcar, Control of energy dissipation in sliding low-dimensional materials, *Phys. Rev. B.* 102 (2020) 85409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085409>.
- [211] S. Kajita, M. Tohyama, H. Washizu, T. Ohmori, H. Watanabe, S. Shikata, Friction modification by shifting of phonon energy dissipation in solid atoms, *Tribol. Online.* 10 (2015) 156–161. <https://doi.org/10.2474/trol.10.156>.
- [212] M. Lannoo, The role of dangling bonds in the properties of surfaces and interfaces of semiconductors, *Rev. Phys. Appliquée.* 25 (1990) 887–894. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01990002509088700>.
- [213] I. Stetcu, S. Quaglioni, J.L. Friar, A.C. Hayes, P. Navrátil, Electric dipole polarizabilities of hydrogen and helium isotopes, *Phys. Rev. C.* 79 (2009) 064001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.79.064001>.
- [214] K.B. Wiberg, The Deuterium Isotope Effect, *Chem. Rev.* 55 (1955) 713–743. <https://doi.org/10.1021/cr50004a004>.
- [215] B. Gotsmann, M.A. Lantz, Atomistic wear in a single asperity sliding contact, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.125501>.

- [216] F.G. Echeverrigaray, S.R. Sales de Mello, C.D. Boeira, L.M. Leidens, M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire, F. Alvarez, A.F. Michels, C.A. Figueroa, Nanoindentation unidirectional sliding and lateral force microscopy: Evaluation of experimental techniques to measure friction at the nanoscale, *AIP Adv.* 8 (2018) 125013. <https://doi.org/10.1063/1.5047801>.
- [217] M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire, Deuterated amorphous carbon films: Film growth and properties, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1993–1996. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.011>.
- [218] T. Kluyver, B. Ragan-Kelley, F. Pérez, B. Granger, M. Bussonnier, J. Frederic, K. Kelley, J. Hamrick, J. Grout, S. Corlay, P. Ivanov, D. Avila, S. Abdalla, C. Willing, Jupyter Notebooks—a publishing format for reproducible computational workflows, *Position. Power Acad. Publ. Play. Agents Agendas - Proc. 20th Int. Conf. Electron. Publ. ELPUB 2016.* (2016) 87–90. <https://doi.org/10.3233/978-1-61499-649-1-87>.
- [219] M. Newville, R. Otten, A. Nelson, A. Ingargiola, T. Stensitzki, D. Allan, A. Fox, F. Carter, Michal, D. Pustakhod, Y. Ram, Glenn, C. Deil, Stuermer, A. Beelen, O. Frost, N. Zobrist, Mark, G. Pasquevich, A.L.R. Hansen, T. Spillane, S. Caldwell, A. Polloreno, andrewhannum, J. Fraine, deep-42-thought, B.F. Maier, B. Gamari, A. Persaud, A. Almarza, lmfit/lmfit-py 1.0.1, (2020). <https://doi.org/10.5281/zenodo.3814709>.
- [220] E.O. Lebigot, Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties, (2020). <http://pythonhosted.org/uncertainties/> (accessed September 22, 2022).
- [221] I. Levine, *Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill Education, 2009.
- [222] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, CRC Press, 2016. <https://books.google.com.br/books?id=VVezDAAAQBAJ>.
- [223] K. Gündoğdu, M.W. Nydegger, J.N. Bandaria, S.E. Hill, C.M. Cheatum, Vibrational relaxation of C-D stretching vibrations in CD Cl₃, CDBr₃, and CDI₃, *J. Chem. Phys.* 125 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2361288>.
- [224] A. Lubezky, L. Chechelnitzky, M. Folman, IR spectra of CH₄, CD₄, C₂H₄, C₂H₂, CH₃OH and CH₃OD adsorbed on C₆₀ films, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 92 (1996) 2269–2274. <https://doi.org/10.1039/ft9969202269>.
- [225] S.H. Lin, B.J. Feldman, Amorphous deuterated-hydrogenated carbon thin-film infrared absorption spectrum, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 413–414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.413>.
- [226] C.A. Figueroa, F. Alvarez, Surface hardness increasing of iron alloys by nitrogen-deuterium Ion Implanting, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 7742–7743. <https://doi.org/10.1063/1.1808887>.
- [227] J. Atzrodt, V. Deraud, W.J. Kerr, M. Reid, Deuterium- and Tritium-Labelled Compounds: Applications in the Life Sciences, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 1758–1784. <https://doi.org/10.1002/anie.201704146>.
- [228] Z. Chen, A. Khajeh, A. Martini, S.H. Kim, Identifying Physical and Chemical Contributions to Friction: A Comparative Study of Chemically Inert and Active Graphene Step Edges, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 30007–30015. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08121>.
- [229] Y. Zhang, D. Zhang, Y. Wang, Q. Liu, Q. Li, M. Dong, Atomic-Scale Friction of Black and Violet Phosphorus Crystals: Implications for Phosphorus-Based Devices and Lubricants, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 9932–9937. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02593>.

- [230] G. Ramirez, O.L. Eryilmaz, G. Fatti, M.C. Righi, J. Wen, A. Erdemir, Tribochemical Conversion of Methane to Graphene and Other Carbon Nanostructures: Implications for Friction and Wear, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 8060–8067. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01527>.
- [231] X. Yang, B. Zhang, Rotational Friction Correlated with Moiré Patterns in Strained Bilayer Graphene: Implications for Nanoscale Lubrication, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 8880–8887. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01540>.
- [232] A. Rosenkranz, M. Marian, F.J. Profito, N. Aragon, R. Shah, The Use of Artificial Intelligence in Tribology—A Perspective, *Lubricants.* 9 (2020) 2. <https://doi.org/10.3390/lubricants9010002>.
- [233] M. Marian, S. Tremmel, Current Trends and Applications of Machine Learning in Tribology—A Review, *Lubricants.* 9 (2021) 86. <https://doi.org/10.3390/lubricants9090086>.
- [234] C.M. Seed, B. Acharya, J. Krim, QCM Study of Tribotronic Control in Ionic Liquids and Nanoparticle Suspensions, *Tribol. Lett.* 69 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11249-021-01461-7>.
- [235] K. Pivnic, F. Bresme, A.A. Kornyshev, M. Urbakh, Electrotunable Friction in Diluted Room Temperature Ionic Liquids: Implications for Nanotribology, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 10708–10719. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01946>.
- [236] S. Di Lecce, A.A. Kornyshev, M. Urbakh, F. Bresme, Electrotunable Lubrication with Ionic Liquids: The Effects of Cation Chain Length and Substrate Polarity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 4105–4113. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b19283>.
- [237] Y. Meng, J. Xu, Z. Jin, B. Prakash, Y. Hu, A review of recent advances in tribology, *Friction.* 8 (2020) 221–300. <https://doi.org/10.1007/s40544-020-0367-2>.
- [238] C. Liu, O. Friedman, Y. Meng, Y. Tian, Y. Golan, CuS Nanoparticle Additives for Enhanced Ester Lubricant Performance, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 7060–7065. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01632>.
- [239] X. Ren, X. Yang, G. Xie, J. Luo, Black Phosphorus Quantum Dots in Aqueous Ethylene Glycol for Macroscale Superlubricity, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 4799–4809. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00841>.
- [240] D. Berman, J. Krim, Surface science, MEMS and NEMS: Progress and opportunities for surface science research performed on, or by, microdevices, *Prog. Surf. Sci.* 88 (2013) 171–211. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.03.001>.
- [241] B. Bhushan, Micro/nanotribology of MEMS/NEMS materials and devices, *Nanotribology Nanomechanics An Introd.* (2005) 1031–1089. https://doi.org/10.1007/3-540-28248-3_21.
- [242] S.H. Kim, D.B. Asay, M.T. Dugger, Nanotribology and MEMS, *Nano Today.* 2 (2007) 22–29. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70140-8](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70140-8).
- [243] B. Bhushan, Nanotribology and nanomechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS materials and devices, *Microelectron. Eng.* 84 (2007) 387–412. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.10.059>.
- [244] H. Liu, B. Bhushan, Nanotribological characterization of molecularly thick lubricant films for applications to MEMS/NEMS by AFM, *Ultramicroscopy.* 97 (2003) 321–340. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(03\)00058-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(03)00058-5).

- [245] K.M. Kumar, P.V. Shanmuganathan, A. Sethuramiah, Tribology of Silicon Surfaces: A review, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 24809–24819. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.279>.
- [246] B. Du, J. Ma, X. Jiao, R. Zhang, H. Zhong, Y. Shi, The investigation of sputtered amorphous silicon films for MEMS and NEMS applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 8061–8066. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12781>.
- [247] Q. Wang, R. Hu, J. Ding, L. Jiang, Mechanical properties of thin films of hydrogenated silicon and their relationship with microstructure, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 105 (2011) 153–159. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6470-5>.
- [248] A. Gualdino, V. Chu, J.P. Conde, Pressure effects on the dynamic properties of hydrogenated amorphous silicon disk resonators, *J. Micromechanics Microengineering.* 22 (2012). <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/8/085026>.
- [249] A. Opitz, S.I.U. Ahmed, M. Scherge, J.A. Schaefer, Nanofriction mechanisms derived from the dependence of friction on load and sliding velocity from air to UHV on hydrophilic silicon, *Tribol. Lett.* 20 (2005) 229–234. <https://doi.org/10.1007/s11249-005-8550-1>.
- [250] R.A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, 1991. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511525247>.
- [251] J. Panigrahi, V.K. Komarala, Progress on the intrinsic a-Si:H films for interface passivation of silicon heterojunction solar cells: A review, *J. Non. Cryst. Solids.* 574 (2021) 121166. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121166>.
- [252] N. Wyrsh, C. Ballif, Review of amorphous silicon based particle detectors: The quest for single particle detection, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/10/103005>.
- [253] A. Indluru, T.L. Alford, Enhanced Performance and Thermal Stability of a-Si:H TFTs, *ECS Trans.* 33 (2010) 57–64. <https://doi.org/10.1149/1.3481219>.
- [254] Q. Zeng, T. Chen, Superlow friction and oxidation analysis of hydrogenated amorphous silicon films under high temperature, *J. Non. Cryst. Solids.* 493 (2018) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.041>.
- [255] Z.B. Milne, J.D. Schall, T.D.B. Jacobs, J.A. Harrison, R.W. Carpick, Covalent Bonding and Atomic-Level Plasticity Increase Adhesion in Silicon-Diamond Nanocontacts, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 40734–40748. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08695>.
- [256] M. Mulato, S. Wagner, A.R. Zanatta, Effects of SiH₂Cl₂ on the Deposition and Properties of Amorphous and Microcrystalline Silicon Fabricated from Very High Frequency Glow Discharges, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1829. <https://doi.org/10.1149/1.1393442>.
- [257] F.A. Ferri, A.R. Zanatta, I. Chambouleyron, Metal-induced nanocrystalline structures in Ni-containing amorphous silicon thin films, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 094311. <https://doi.org/10.1063/1.2362877>.
- [258] A.R. Zanatta, Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination, *Sci. Rep.* 9 (2019) 11225. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>.
- [259] Y. Huang, Y. Zeng, Z. Zhang, X. Guo, M. Liao, C. Shou, S. Huang, B. Yan, J. Ye, UV-Raman scattering

of thin film Si with ultrathin silicon oxide tunnel contact for high efficiency crystal silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 192 (2019) 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.025>.

- [260] D. Bermejo, M. Cardona, Raman scattering in pure and hydrogenated amorphous germanium and silicon, *J. Non. Cryst. Solids*. 32 (1979) 405–419. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90085-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90085-1).
- [261] A. Gajović, D. Gracin, I. Djerdj, N. Tomašić, K. Juračić, D.S. Su, Nanostructure of thin silicon films by combining HRTEM, XRD and Raman spectroscopy measurements and the implication to the optical properties, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2748–2754. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.014>.
- [262] C. Smit, R.A.C.M.M. Van Swaaij, H. Donker, A.M.H.N. Petit, W.M.M. Kessels, M.C.M. Van de Sanden, Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3582–3588. <https://doi.org/10.1063/1.1596364>.
- [263] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin, On Raman scattering cross section ratio of crystalline and microcrystalline to amorphous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.5037008>.
- [264] J. Yu, S.H. Kim, B. Yu, L. Qian, Z. Zhou, Role of tribochemistry in nanowear of single-crystalline silicon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 1585–1593. <https://doi.org/10.1021/am201763z>.
- [265] L. Chen, C. Xiao, B. Yu, S.H. Kim, L. Qian, What Governs Friction of Silicon Oxide in Humid Environment: Contact Area between Solids, Water Meniscus around the Contact, or Water Layer Structure?, *Langmuir*. 33 (2017) 9673–9679. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02491>.
- [266] L. Chen, H. He, X. Wang, S.H. Kim, L. Qian, Tribology of Si/SiO₂ in humid air: Transition from severe chemical wear to wearless behavior at nanoscale, *Langmuir*. 31 (2015) 149–156. <https://doi.org/10.1021/la504333j>.
- [267] M. Wang, F. Duan, X. Mu, Effect of Surface Silanol Groups on Friction and Wear between Amorphous Silica Surfaces, *Langmuir*. 35 (2019) 5463–5470. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04291>.
- [268] B. Rezek, T. Mates, J. Stuchlík, J. Kočka, A. Stemmer, Charge storage in undoped hydrogenated amorphous silicon by ambient atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1764–1766. <https://doi.org/10.1063/1.1606872>.
- [269] B. Rezek, J. Stuchlík, J. Kočka, A. Stemmer, Persistent microscopic charge patterns in amorphous silicon thin films for guided assembly of colloids, *J. Non. Cryst. Solids*. 351 (2005) 3127–3131. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.07.025>.
- [270] M. Stutzmann, W.B. Jackson, A.J. Smith, R. Thompson, Light-induced metastable defects in amorphous silicon: The role of hydrogen, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 62–64. <https://doi.org/10.1063/1.97022>.
- [271] H. Tanimoto, H. Arai, H. Mizubayashi, M. Yamanaka, I. Sakata, Light-induced hydrogen evolution from hydrogenated amorphous silicon: Hydrogen diffusion by formation of bond centered hydrogen, *J. Appl. Phys.* 115 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4865166>.
- [272] K. Arima, H. Kakiuchi, M. Ikeda, K. Endo, M. Morita, Y. Mori, Visible light irradiation effects on STM observations of hydrogenated amorphous silicon surfaces, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 43 (2004) 1891–1895. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.1891>.
- [273] E.W. Roberts, Space tribology: its role in spacecraft mechanisms, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012)

503001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/50/503001>.
- [274] R.A. Bissell, E. Córdova, A.E. Kaifer, J.F. Stoddart, A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle, *Nature*. 369 (1994) 133–137. <https://doi.org/10.1038/369133a0>.
- [275] V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, Artificial Molecular Machines, *Angew. Chemie*. 39 (2000) 3348–3391. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001002\)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X).
- [276] Y. Meng, J. Xu, L. Ma, Z. Jin, B. Prakash, T. Ma, W. Wang, A review of advances in tribology in 2020–2021, *Friction*. 10 (2022) 1443–1595. <https://doi.org/10.1007/s40544-022-0685-7>.
- [277] S. Glavatskih, E. Höglund, Tribotronics—Towards active tribology, *Tribol. Int.* 41 (2008) 934–939. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.03.001>.
- [278] C.M. Seed, B. Acharya, V. Perylygin, A.I. Smirnov, J. Krim, Tribotronic control and cyclic voltammetry of platinum interfaces with metal oxide nanofluids, *Appl. Surf. Sci.* 566 (2021) 150675. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150675>.
- [279] D. Liu, D.J. Broer, Light controlled friction at a liquid crystal polymer coating with switchable patterning, *Soft Matter*. 10 (2014) 7952–7958. <https://doi.org/10.1039/c4sm01249f>.
- [280] G. Nanni, L. Ceseracciu, R. Oropesa-Nuñez, C. Canale, P. Salvatore, D. Fragouli, A. Athanassiou, Tunable Friction Behavior of Photochromic Fibrillar Surfaces, *Langmuir*. 31 (2015) 6072–6077. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01004>.
- [281] S. Tang, D. Xue, J. Guo, L. Ma, Y. Tian, J. Luo, Macroscale Light-Controlled Lubrication Enabled by Introducing Diarylethene Molecules in a Nanoconfinement, *Langmuir*. 36 (2020) 5820–5828. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00523>.
- [282] S. Tang, S. Li, S. Zhu, L. Ma, Y. Tian, Light-controlled friction realized by a photorheological fluid, *Tribol. Int.* 176 (2022) 107914. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107914>.
- [283] S. Tang, S. Li, L. Ma, Y. Tian, Photorheological fluids of azobenzene polymers for lubrication regulation, *Friction*. 10 (2022) 1078–1090. <https://doi.org/10.1007/s40544-021-0529-x>.
- [284] O. Mahian, E. Bellos, C.N. Markides, R.A. Taylor, A. Alagumalai, L. Yang, C. Qin, B.J. Lee, G. Ahmadi, M.R. Safaei, S. Wongwises, Recent advances in using nanofluids in renewable energy systems and the environmental implications of their uptake, *Nano Energy*. 86 (2021) 106069. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106069>.
- [285] S. Sen, V. Govindarajan, C.J. Pelliccione, J. Wang, D.J. Miller, E. V. Timofeeva, Surface Modification Approach to TiO₂ Nanofluids with High Particle Concentration, Low Viscosity, and Electrochemical Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 20538–20547. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05864>.
- [286] K. Sano, F. Kuttassery, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, B. Ohtani, A. Yamakata, T. Honma, H. Tachibana, H. Inoue, Optically Transparent Colloidal Dispersion of Titania Nanoparticles Storable for Longer than One Year Prepared by Sol/Gel Progressive Hydrolysis/Condensation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 44743–44753. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12951>.
- [287] D.L.S. Scoca, F. Cemin, S.A. Bilmes, C.A. Figueroa, A.R. Zanatta, F. Alvarez, Role of Rare Earth Elements and Entropy on the Anatase-To-Rutile Phase Transformation of TiO₂ Thin Films Deposited

by Ion Beam Sputtering, *ACS Omega*. 5 (2020) 28027–28036.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03431>.

- [288] Y. Kakuma, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 18691–18698. <https://doi.org/10.1039/c5cp02004b>.
- [289] T. van der Meulen, A. Mattson, L. Österlund, A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles: Role of surface intermediates, *J. Catal.* 251 (2007) 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.002>.
- [290] G. Shukla, S. Angappane, Highly transparent, superhydrophilic and high-temperature stable anatase phase TiO₂, *Mater. Chem. Phys.* 301 (2023) 127589.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127589>.
- [291] A. León, P. Reuquen, C. Garín, R. Segura, P. Vargas, P. Zapata, P.A. Orihuela, FTIR and raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol, *Appl. Sci.* 7 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.3390/app7010049>.
- [292] H.C. Choi, Y.M. Jung, S. Bin Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.05.006>.
- [293] K. Manjunath, L.S. Reddy Yadav, G. Nagaraju, J. Dupont, T. Ramakrishnappa, Progressive addition of GO to TiO₂ nanowires for remarkable changes in photochemical hydrogen production, *Ionics (Kiel)*. 23 (2017) 2887–2894. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-1977-1>.
- [294] D.L. Zapata-Tello, V. Escobar-Barrios, J.A. Gonzalez-Calderon, E. Pérez, Chemical modification of titanium dioxide nanoparticles with dicarboxylic acids to mediate the UV degradation in polyethylene films, *Polym. Bull.* 77 (2020) 6409–6431. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03066-6>.
- [295] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li, E.G. Søgaard, XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 239–249.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.015>.
- [296] K. Park, Y. Kim, K.J. Lee, Analysis of deuterated water contents using FTIR bending motion, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 322 (2019) 487–493. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06734-z>.
- [297] B.L. Mojet, S.D. Ebbesen, L. Lefferts, Light at the interface: The potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4643–4655. <https://doi.org/10.1039/c0cs00014k>.
- [298] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [299] R. Saravanan, D. Manoj, J. Qin, M. Naushad, F. Gracia, A.F. Lee, M.M. Khan, M.A. Gracia-Pinilla, Mechanochemical synthesis of Ag/TiO₂ for photocatalytic methyl orange degradation and hydrogen production, *Process Saf. Environ. Prot.* 120 (2018) 339–347.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.015>.
- [300] A. Medvids, S. Varnagiris, E. Letko, D. Milcius, L. Grase, S. Gaidukovs, A. Mychko, A. Pludons, P. Onufrijevs, H. Mimura, Phase transformation from rutile to anatase with oxygen ion dose in the TiO₂ layer formed on a Ti substrate, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 106 (2020) 104776.

- <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104776>.
- [301] E.W.J. MARDLES, Viscosity of Suspensions and the Einstein Equation, *Nature*. 145 (1940) 970–970. <https://doi.org/10.1038/145970a0>.
- [302] P.J. Linstrom, W.G. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, *Natl. Inst. Stand. Technol.* (n.d.) 20899. <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [303] L. Ramirez, S. Ramseier Gentile, S. Zimmermann, S. Stoll, Behavior of TiO₂ and CeO₂ Nanoparticles and Polystyrene Nanoplastics in Bottled Mineral, Drinking and Lake Geneva Waters. Impact of Water Hardness and Natural Organic Matter on Nanoparticle Surface Properties and Aggregation, *Water*. 11 (2019) 721. <https://doi.org/10.3390/w11040721>.
- [304] I. Singh, B. Birajdar, Effective La-Na Co-Doped TiO₂ Nano-Particles for Dye Adsorption: Synthesis, Characterization and Study on Adsorption Kinetics, *Nanomaterials*. 9 (2019) 400. <https://doi.org/10.3390/nano9030400>.
- [305] M.O. Miranda, W.E. Cabral Cavalcanti, F.F. Barbosa, J. Antonio De Sousa, F. Ivan Da Silva, S.B.C. Pergher, T.P. Braga, Photocatalytic degradation of ibuprofen using titanium oxide: Insights into the mechanism and preferential attack of radicals, *RSC Adv.* 11 (2021) 27720–27733. <https://doi.org/10.1039/d1ra04340d>.
- [306] R. Marsalek, M. Kotyrba, E. Volna, R. Jarusek, Neural network modelling for prediction of zeta potential, *Mathematics*. 9 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.3390/math9233089>.
- [307] E. Korábková, V. Kašpárková, D. Jasenská, D. Moricová, E. Daďová, T.H. Truong, Z. Capáková, J. Vicha, J. Pelková, P. Humpolíček, Behaviour of titanium dioxide particles in artificial body fluids and human blood plasma, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms221910614>.
- [308] F. Matter, A.L. Luna, M. Niederberger, From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation, *Nano Today*. 30 (2020) 100827. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100827>.
- [309] F.M. Sogandares, E.S. Fry, Absorption spectrum (340–640 nm) of pure water, *Appl. Opt.* 36 (1997) 8699–8709.
- [310] R.M. Pope, E.S. Fry, Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water II Integrating cavity measurements, *Appl. Opt.* 36 (1997) 8710. <https://doi.org/10.1364/ao.36.008710>.
- [311] L.H. Goodman, E.S. Bililign, B.W. Keller, S.G. Kenny, J. Krim, Simultaneous stress and mass change measurements arising from laser induced detuning of a quartz crystal microbalance, *J. Appl. Phys.* 124 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5029487>.
- [312] H. Belhadj, A. Hakki, P.K.J. Robertson, D.W. Bahnemann, In situ ATR-FTIR study of H₂O and D₂O adsorption on TiO₂ under UV irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22940–22946. <https://doi.org/10.1039/c5cp03947a>.