

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

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA FÍSICO-QUÍMICA DE INTERCAMADAS DEPOSITADAS A PARTIR DE HMDSO PARA ADESÃO DE DLC EM AÇO

EIGOR RENATO PETRY

Caxias do Sul 2016

EIGOR RENATO PETRY

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA FÍSICO-QUÍMICA DE INTERCAMADAS DEPOSITADAS A PARTIR DE HMDSO PARA ADESÃO DE DLC EM AÇO

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, maio de 2016

P498e Petry, Eigor Renato

Efeito da temperatura na estrutura físico-química de intercamadas depositadas a partir de hmdso para adesão de dle em aço / Eigor Renato Petry. – 2016.

71 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2016.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

1. Engenharia de superfícies. 2. Carbono amorfo. 3. Intercamada de silício. 4. Adesão. 5. Aço AISI 4140. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

"Efeito da temperatura na estrutura-físico-química de intercamadas depositadas a partir de HMDSO para adesão de DLC em aço."

Eigor Renato Petry

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 25 de maio de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador) Universidade de Caxias do Sul

Sidspar

Prof. Dr. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior Universidade Federal do Rio de Janeiro

Man Agypeler Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Universidade de Gaxias do Sul

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels Universidade de Caxias do Sul

"The first gulp from the cup of natural sciences will turn you into an atheist, but at the bottom of the glass God is waiting for you" – *Werner Heisenberg*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, temporal e eterna, e também por não ter revelado os mínimos segredos do universo aos homens, assim é mais divertido.

A meus pais Arno e Mirtes, pelo apoio incondicional durante toda a minha vida, meus irmão Fábio e Giancarlo pelo constante bom humor que é capaz de alegrar o pior dos dias.

A minha esposa Letícia, por não deixar de incentivar em horas boas ou ruins, pela invejável resiliência e, principalmente, pelos cafés tarde da noite durante maratonas de leitura e escrita. Não teria conseguido sem ela.

Ao Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa, que parece ser movido a energia nuclear, tamanha a disposição que demonstra em seu trabalho e o ímpeto em avançar o conhecimento e desvendar o que tem por trás dos menores detalhes. Acima de tudo, motivar seus alunos e orientandos a buscarem a excelência e o rigor científico. Em todos os elogios e críticas, é absolutamente sincero e procurando sempre ajudar, característica fundamental para quem visa liderar e orientar.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, e a secretaria do programa, Margarida H. Borges, que sempre disposta a resolver problemas dos alunos e professores.

Aos colegas de trabalho do LESTT II, que sempre receberam muito bem qualquer novo membro no grupo e nunca se negaram a ajudar em qualquer coisa que fosse.

A Universidade de Caxias do Sul (UCS) e à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, que disponibilizaram instalações e equipamentos que permitiram a realização desse trabalho.

Resumo

Filmes de diamond like carbon (DLC) apresentam uma combinação única de propriedades, como alta resistência ao desgaste e ultra-baixo coeficiente de atrito. Porém, sua aplicação de forma mais difundida para melhorar a eficiência energética na indústria automobilística ainda é negligenciada devido à baixa adesão desse material em aço e também porque o mercado ainda não aceita o patamar atual de preço das tecnologias para solucionar esse problema. Adesão satisfatória do DLC em aço pode ser alcançada por meio de intercamadas nanométricas contendo silício, que são particularmente benéficas para a diminuição do alto stress compressivo que contribui para a delaminação do filme no substrato. A intercamada viabiliza a adesão do DLC em aço devido à formação de duas interfaces com ligações químicas diferentes e complementares. Intercamadas de Si foram depositadas em diferentes temperaturas, de 50 °C a 500 °C a partir de uma mistura hexametildisiloxano (HMDSO)/Ar e o filme de DLC foi depositado a 80 °C a partir de C₂H₂ por uma técnica DC-PECVD de baixo custo assistida por confinamento eletrostático. As análises da microestrutura e o mapeamento químico foram realizados por MEV e EDS, respectivemante. O perfil químico em função da profundidade realizado por GD-OES. Dureza e cargas críticas foram determinadas por ensaios de nanoindentação e nanoscratch. Resultados mostram melhor adesão à medida que se aumenta a temperatura de deposição da intercamada de SiCx:H. Com o aumento da temperatura ocorre a remoção de H e O, tornando a intercamada cada vez mais inomogênea, com C concentrado na interface externa, a-C:H/SiC_x:H e Si na interface interna, SiC_x:H/Aço. Essa reestruturação permite a formação de maior quantidade de ligações C-C, mais fortes do que Si-C, na interface externa, a-C:H/SiC_x:H. No interior da intercamada, a remoção de H e O permite que ocorra difusão de C para dentro da intercamada durante a deposição do filme de a-C:H. Consequentemente se formam mais ligações Si-C, o que reduz o stress compressivo da intercamada, beneficiando a adesão. Finalmente, um modelo atomístico é proposto para explicar os mecanismos de ligação e descolamento do DLC.

Abstract

Diamond-like carbon thin films (DLC) show a unique combination of properties such as high wear resistance and ultra-low friction. However, a widespread use regarding energy efficiency issues in the automobile industry is neglected due to the poor adhesion of DLC on steel and/or expensive technologies. DLC adhesion on steel can be achieved by nanometric bonding interlayers containing silicon, which are particularly beneficial to mitigate the high compressive stress and the thin film mismatching, promoting stronger chemical bonds between the interfaces. The Si interlayers were deposited at different temperatures from 50 °C to 500 °C from a hexamethyldisiloxane (HMDSO)/Ar mixture and the DLC was deposited at 80 °C by a low-cost pulsed DC-PECVD technique assisted by electrostatic confinement. The microstructure and chemical mapping was analyzed by SEM and EDS. The chemical depth profiling was performed by GD-OES. Hardness and critical loads were analyzed by nanoindentation and nanoscratch tests. Results show better adhesion as substrate temperature is raised during the SiC_x:H interlayer deposition process. As the deposition temperature is raised, H and O are removed from the structure, making the interlayer more inhomogeneous, with C concentrated on the outermost interface, a-C:H/SiC_x:H and Si on the innermost interface, SiC_x:H/Steel. This restructuring allows the formation of a higher quantity of C-C bonds at the outermost interface, which are stronger than Si-C bonds. Also, the removal of H and O allows C atoms to diffuse into the interlayer during the a-C:H coating deposition process. Consequently, more Si-C bond are formed on the bulk of the interlayer, reducing compressive stress and, thus, improving the adhesion of the a-C:H film. Finally, an atomistic model is proposed in order to explain the DLC bonding and debonding mechanisms.

Lista de figuras

Figura 1: Desmembramento da energia consumida por um carro de passeio 14
Figura 2: Em a), o número de artigos publicados na área de DLC de 1991 a 2015; em b) o número de citações de trabalhos em DLC no mesmo período
Figura 3: Orbitais híbridos do carbono17
Figura 4: Diagrama ternário de fases de ligação em carbono amorfo 18
Figura 5: Fração de C-C ^{sp3} obtida em função da energia por íon
Figura 6: Taxa de crescimento de a-C:H por PECVD em função do potencial de ionização da molécula do gás hidrocarboneto precursor
Figura 7: Representação do sistema de confinamento eletrostático
Figura 8: Teste de resistência a fadiga de uma engrenagem de 16MnCr5 com e sem revestimento
Figura 9: Resultados de testes em laboratório de um aparato simulador de desgaste em anéis de pistão e camisa do cilindro
Figura 10: Em a), filme de DLC sob forças de tensões compressivas; b), crescimento de bolha de gás abaixo do filme, levando ao rompimento
Figura 11: Exemplos de filmes de DLC depositados em vários substratos, demonstrando os tipos de interações formadas
Figura 12: a) Fotografia do sistema de deposição; b) Diagrama esquemático do interior da câmara; c) Disposição dos componentes do sistema de confinamento eletrostático d) Plasma aberto no interior do sistema de confinamento eletrostático. 3
Figura 13: Esquema do processo de limpeza de Ar+, deposição da intercamada de Si e do filme de DLC
Figura 14: Micrografia em seção transversal da amostra preparada com temperatura de 300°C na deposição da intercamada de Si
Figura 15: Mapeamento químico de EDS para a amostra preparada com temperatura de 300°C na deposição da intercamada

Figura 16: a) Mapeamento de EDS em seção transversal da amostra com intercamada de Si depositada a 500°C; b) Imagem de FEG-SEM mostrando o andamento ponto a ponto da análise..... 40 Figura 17: Espessura da intercamada de Si em função da temperatura do substrato durante a deposição. 41 Figura 18: Perfil da composição química em profundidade para a amostra com intercamada depositada a 300°C 42 Figura 19: Sinais de Si e H medidos por GDOES nas intercamadas depositadas a 100, 300 e 500 °C...... 43 Figura 20: Razão entre conteúdos relativos de elementos nas intercamadas, Si/C e C/H em (a) e Si/O e C/O em (b). 44 Figura 21: Sinais de Si e C na intercamada depositada a 100 °C, medidos por Figura 22: Perfis de composição química em profundidade dos elementos C e Si com Figura 23: Sinais de Si e C na intercamada depositada a 100 °C, medidos por Figura 24: Espessura total da intercamada (em preto) e distância entre Si^{max} e C^{max} Figura 25: Em (a) espectros Raman para os filmes de a-C:H depositados sobre as intercamadas por sua vez depositadas em diferentes temperaturas e em (b) espectros Figura 26: Posição da banda G e razão entre I_D/I_G para os filmes de a-C:H preparados......51 Figura 27: Fotografia de todas as amostras preparadas mostrando o aspecto superficial dos filmes de a-C:H......52 Figura 28: Evolução da rugosidade do filme de a-C:H em função da temperatura de deposição da intercamada de SiC_x:H. 53

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição do aço AISI 4140 fornecido pala FAVORIT AÇOS ESPECIAIS.
Tabela 2: Parâmetros experimentais para o processo de limpeza de íons de Ar ⁺ .
Tabela 3: Parâmetros experimentais para a deposição da intercamada de SiC _x :H.
Tabela 4: Parâmetros experimentais para a deposição do filme de carbono amorfo

Lista de abreviaturas

- a-C:H carbono amorfo hidrogenado
- a-C:H:Me carbono amorfo hidrogenado contendo metais
- a-C:N carbono amorfo nitrogenado
- a-SiC:H silício amorfo hidrogenado
- AFM microscopia de força atômica
- AISI Sistema Americano de Classificação de Aços
- CEM controlador de evaporação e mistura
- DC corrente continua
- DLC carbono tipo diamante
- EDS espectroscopia de Raios X por dispersão em energia
- FEG canhão de emissão de campo
- GDOES espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente
- HMDSO hexametildisiloxano
- Lc carga crítica
- MEV microscopia eletrônica de varredura
- PECVD deposição química a vapor assistida por plasma
- RF-PECVD deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequencia
- PVD deposição física a vapor
- RF rádio frequência
- SiC_x:H carbeto de silicio hidrogenado
- ta-C carbono amorfo tretraédrico
- taC:H carbono amorfo tretraédrico hidrogenado
- TMS tetrametilsilano
- TEOS tetraetoxisilano

Sumário

1	Introdução	. 13
2	Objetivos	. 16
	2.1 Objetivos Específicos	. 16
3	Referencial teórico	. 17
	3.1 Diamond Like Carbon	. 17
	3.2 Mecanismo de deposição do filme de a-C:H	. 19
	3.3 Técnicas de deposição	. 20
	3.4 Carbono amorfo por PECVD	. 21
	3.5 Propriedades e Aplicações	. 23
	3.5.1 Gravação de dados	. 24
	3.5.2 Lubrificação sólida	. 24
	3.5.3 Automóveis	. 24
	3.6 Adesão de filmes de carbono amorfo em substratos metálicos	. 26
	3.7 Aspecto químico da adesão	. 28
	3.8 Métodos práticos para aumento da adesão	. 29
	3.8 Mecanismo de deposição de intercamadas de compostos organosilanos	. 31
4	Materiais e métodos	. 31
	4.1 Equipamentos e Materiais	. 32
	4.2 Procedimentos de deposição	. 34
	4.3 Caracterização das amostras	. 36
5	Resultados e Discussões	. 38
	5.1 Análise químico-estrutural	. 38
	5.2 Análise composicional em função da profundidade	. 42
	5.3 Análise dos filmes de a-C:H	. 50
	5.4 Adesão dos filmes de a-C:H	. 51
	5.5 Propriedades mecânicas e tribológicas do filme de a-C:H	. 54

5.6 Efeito da temperatura na formação de interfaces e influência na adesão o filmes de a-C:H	los 59
6 Conclusões	60
Perspectivas futuras	63
Produção bibliográfica	64
7 Referências	64

1 Introdução

Os aços são empregados na maioria das aplicações de engenharia tanto devido à durabilidade e excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas quanto ao custo e disponibilidade. O aço pode ser trabalhado e moldado em uma grande variedade de formas, e aplicado em diversos tipos de ambientes, dependendo do tipo de alteração que se faz na sua composição [1]. O estado da indústria do aço é frequentemente usado como um indicador econômico, que leva em conta a quantidade de aço produzida e consumida por uma nação. Porém, a crescente preocupação em conciliar crescimento econômico, sustentabilidade e eficiência energética tem chamado a atenção para as constantes e consideráveis perdas econômicas e de energia geradas pelo desgaste a que peças e estruturas de aço são submetidas [2,3].

Setor de especial interesse é a indústria automobilística, pois é diretamente dependente do aço, uma vez que utiliza esse material na construção da estrutura dos veículos e nos componentes dos motores, suspensão e transmissão. Nesses sistemas o principal agente de desgaste do aço é o atrito entre as partes móveis do motor e transmissão que, além de gerar perdas de material provocam consumo extra de combustível para superar as forças de atrito, o que por sua vez gera emissão de maior quantidade de gases poluidores. Em 2012 Holmberg, Andersson e Erdemir [2], publicaram um estudo aonde foi quantificado o consumo de energia para vencer o atrito em carros de passeio em termos de atrito no motor, transmissão, freios e pneus. Nesse trabalho a quantidade de energia transformada em força mecânica para vencer o atrito é dividida em diversas categorias, conforme o modelo na **Figura 1.**



Figura 1: Desmembramento da energia consumida por um carro de passeio, adaptado de [2].

Em termos econômicos o estudo conclui que após a aplicação das novas tecnologias de lubrificação é possível, após um prazo de 15 a 25 anos, reduzir o consumo de combustível em 385 milhões de litros, reduzir a demanda de energia em mais de 13 milhões de terajoules e reduzir a emissão de CO₂ em 960 milhões de toneladas. Essa redução no consumo de combustível e energia representa 560 milhões de euros [2,3].

Com a quantificação das perdas econômicas, energéticas e de material geradas pelo atrito percebe-se a importância do desenvolvimento de novos lubrificantes que consigam atender regimes de trabalho mais exigentes. Uma redução ou até a eliminação de lubrificantes líquidos pode ser alcançada com o surgimento de revestimentos tribologicamente ativos que tenham baixo coeficiente de atrito e vida útil prolongada. A tendência da indústria aponta para a utilização de revestimentos como MoS₂ (dissulfeto de molibdênio) e politetrafluoretileno (PTFE) que apresentam coeficientes baixos coeficientes de atrito mas tempo de vida útil limitado em sistemas com altas forças de atrito [4]. Filmes finos baseados em técnicas galvânicas e deposição a vácuo como PVD e CVD têm apresentado as características necessárias para atender as exigências de várias aplicações aonde a resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito são fatores críticos. Dentre os materiais de baixo atrito recentemente desenvolvidos por processo a vácuo se destacam os filmes de carbono amorfo [3,4].

Desde o começo da década de 90 os filmes de carbono amorfo tipo diamante, ou DLC (*Diamond Like Carbon*) começaram a ganhar força e popularidade tanto no meio acadêmico como no industrial com um aumento de publicações, citações e patentes concedidas relacionadas a esse material. Como pode ser observado nas **Figura 2a e 2b**, o interesse nos filmes de DLC mostra um crescimento consistente, o que reforça ainda mais a relevância dessa tecnologia em âmbito mundial [5,8].



Figura 2: Em a), o número de artigos publicados na área de DLC de 1991 a 2015; em b) o número de citações de trabalhos em DLC no mesmo período. *Fonte: Web of Science.*

As principais características dos filmes de DLC são alta dureza e baixo coeficiente de atrito comparado a outros tipos de revestimento e ao próprio diamante, podendo chegar a valores de até 0,01. Os revestimentos de DLC se comportam como um lubrificante seco com baixo atrito mesmo em condições secas ou mistas, portanto são ideais em aplicações que necessitam de alto tempo de vida do sistema tribológico, redução de emissão de CO_2 e eficiência energética [4,5,8].

Entretanto, um problema bem conhecido e abordado por diversos grupos de pesquisa é a baixa adesão de filmes DLC em aços, decorrente da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do carbono amorfo e de materiais metálicos, em especial ligas ferrosas. Para melhorar a adesão dos filmes de DLC em aços são utilizadas intercamadas metálicas e de nitretos metálicos posicionadas entre o substrato e o filme de carbono amorfo. Essas intercamadas melhoram a adesão pela diminuição do efeito da diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato. Na indústria a deposição dessas intercamadas requer a utilização de processos em equipamentos híbridos, que encarecem o processo de deposição e limitam o uso desses revestimentos em maior escala.

2 Objetivos

O objetivo do trabalho é avaliar as características físico-químicas de intercamadas de SiC_x :H (carbeto de silício hidrogenado) depositadas a partir de HMDSO (hexametildisiloxano) e correlacioná-las à adesão de filmes de DLC em substratos de aço AISI 4140.

2.1 Objetivos Específicos

 a) Caracterizar a composição química e microestrutura do filme de carbono amorfo e as características físico-químicas da intercamada de SiC_x:H preparada com HMDSO.

b) Estudar a influência da temperatura de deposição na estrutura físico-química da intercamada de SiC_x:H.

 c) Correlacionar a estrutura físico-química obtida em cada temperatura com a adesão do filme de carbono amorfo ao substrato de aço.

3 Referencial teórico

3.1 Diamond Like Carbon

O carbono pode formar estruturas cristalinas e amorfas devido a sua capacidade de existir em três hibridizações diferentes, sp³, sp² e sp¹, como demonstrado na **Figura 3**. Na configuração sp³, como no caso do diamante, os quatro elétrons de valência estão em orbitais sp³ orientados tetraedricamente, formando ligações fortes do tipo σ com átomos de carbono adjacentes. Essas fortes ligações sp³ conferem ao diamante suas extremas propriedades físicas como alta dureza, alta densidade e resistência ao desgaste. Na configuração sp² como no grafite, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp² orientados trigonalmente, que formam ligações σ em um mesmo plano. O quarto elétron se encontra em um orbital p π de dois lóbulos, perpendicular ao plano de ligação σ e forma ligações π , mais fracas que as ligações σ , por superposição com um orbital π de um átomo de carbono adjacente [6,7].



Figura 3: Orbitais híbridos do carbono, adaptado de [7].

O Diamond Like Carbon, que é uma classe de carbono amorfo, o qual é encontrado na forma de filme fino contendo alta fração de ligações metaestáveis do tipo sp³ e também ligações sp², formando uma estrutura híbrida das microestruturas do diamante e do grafite. Também pode ser descrito como uma liga de diferentes componentes ligantes, C-C^{sp3}, C-C^{sp2} e ligações C-H [8]. O caráter de diamante do DLC e, por consequência, suas propriedades como modulo de Young, dureza, inércia química e as demais propriedades tipo diamante são controladas principalmente pelo teor de ligações C-C^{sp3}. As ligações C-C^{sp2} contribuem pouco para as propriedades mecânicas e as ligações C-H não afetam as propriedades mecânicas já que estão posicionadas como grupos terminais da estrutura do carbono amorfo [8,9]. Ainda, os

filmes de DLC podem conter frações de hidrogênio variáveis, separando-os em duas classes, os amorfos hidrogenados (a-C:H) que contém de 30 a 50 %at. de hidrogênio e 50 %at. de ligações C-C do tipo sp³ e os tetraédricos não-hidrogenados (ta-C) que contém menos de 1 %at. de hidrogênio e até 88 % de ligações C-C do tipo sp³ [9,10]. Os tipos de DLC estão representados no diagrama ternário representado na **Figura 4**. Em cada vértice do diagrama se encontra o ponto aonde existe 100% de ligações sp³, sp² ou hidrogênio, a fração de ligações C-C^{sp3}, C-C^{sp2} e quantidade de hidrogênio determinam as características físico-químicas dos filmes.



Figura 4: Diagrama ternário de fases de ligação em carbono amorfo, adaptado de [9].

O diagrama ternário pode ser dividido em três regiões principais:

1 – No eixo inferior esquerdo se encontra o a-C sp², sem hidrogênio, é tipicamente um carbono vítreo formado de 100% de ligações sp², não é considerado um DLC. Ainda no eixo esquerdo, a-C sem hidrogênio, mas com uma quantidade maior de ligações sp³, é obtido por *sputtering*, é considerado um DLC. Por fim, na parte superior, o ta-C ou carbono amorfo tetraédrico, contém altas frações de ligações sp³ e pode ser produzido por Deposição por Feixe de Íons de Massa Selecionada (*Mass Selected Ion Beam* - MSIB), Arco Catódico Filtrado (*Filtered Cathodic Vacuum Arc* - FCVA) e Deposição por Laser Pulsado (*Pulsed Laser Ablation Deposition* - PLD) [6,8].

2 – Na parte inferior direita a quantidade de hidrogênio é tão alta que não há formação de uma rede interconectada de ligações C-C, mas somente moléculas de gás [6,8].
3 – No interior do diagrama está a região dos carbonos amorfos hidrogenados a-C:H que são produzidos principalmente por PECVD de moléculas de hidrocarbonetos. Esses filmes podem conter de 20 a 60 %at. de hidrogênio [6,8].

3.2 Mecanismo de deposição do filme de a-C:H

De acordo com o modelo proposto por Robertson [11], a formação de ligações C-C^{sp3} no filme de carbono amorfo está relacionado a processo de subplantação de átomos de C durante o processo de deposição a plasma. Alguns íons terão energia suficiente para penetrar nas camadas mais internas do filme em formação. Esse átomo que entra no filme provoca densificação metaestável local e as ligações ao redor deste ponto irão se rearranjar em sp³. O conteúdo máximo de ligações C-C^{sp3} é alcançado quando o íon incidente tem energia de 100 eV (**Figura 5**). Em energias menores que 100 eV o ions não tem força suficiente para subplantar e então forma uma ligação C-C^{sp2} com as camadas mais externas do filme [11-14]



Figura 5: Fração de C-C^{sp3} obtida em função da energia por íon, adaptado de [6].

Energia maior também irá resultar em menor fração de C-C^{sp3}. Um íon que penetra no filme com excesso de energia terá que dissipar uma certa quantidade de energia cinética, nesse processo ocorre um aumento local de temperatura que provoca relaxamento da densidade criada pelo processo de subplantação. Essa

energia liberada faz com que os átomos de alguns sítios sp³ ao redor do átomo implantado revertam para sp² [13,14].

3.3 Técnicas de deposição

O termo *Diamond Like Carbon* foi usado pela primeira vez por Aisenberg e Chabot em 1971 para descrever os filmes preparados por deposição por feixe de íons em substratos à temperatura ambiente, sendo o feixe composto por argônio e íons de carbono provenientes de um alvo de grafite. Os filmes preparados apresentaram alta concentração de ligações C-C^{sp3} e características como resistência ao riscamento, isolamento elétrico, transparência óptica e inércia química [5,15].

Ainda na década de 70, diversos grupos introduziram o uso de novas técnicas de deposição, como a utilização de plasmas de rádio frequência na deposição de filmes de carbono amorfo, utilizando vários hidrocarbonetos precursores, como butano, etano e propano. Com essa nova técnica foram obtidos filmes duros e eletricamente isolantes. [5,16-18]. Também na década de 70 foi desenvolvida uma técnica com um feixe duplo de íons, aonde um alvo de carbono é submetido a um processo de sputtering por íons de argônio, o filme de carbono que vai se formando no substrato é simultaneamente bombardeado por outro feixe de íons de argônio e metano operando a 1 kV [5,19]. Os filmes obtidos por essa técnica apresentaram alta dureza e a estrutura foi caracterizada como amorfa com cristalitos incorporados nas regiões do substrato expostas as maiores correntes densidades de corrente de ions [5]. O mesmo grupo também preparou revestimentos de a-C:H a partir de um processo de "ion plating" baseado em corrente continua aonde os íons de hidrocarboneto foram extraídos de uma atmosfera de benzeno e acelerados em direção ao substrato com um bias de até 800 V. Os filmes produzidos apresentaram alta dureza e transparência óptica e sua estrutura foi descrita como contendo elementos tipo diamante e tipo grafite [5,19,20].

A partir da década de 80 o aperfeiçoamento de técnicas de deposição por plasmas de radio frequência permitiu a obtenção de filmes de a-C:H com menor conteúdo de H, melhor dureza e coeficientes de atrito muito baixos, na ordem de μ = 0,01 em ambientes com baixa umidade [5]. A combinação única entre alta dureza e baixo coeficiente de atrito atraiu ainda mais a atenção da indústria e de grupos de pesquisa para os filmes de DLC, causando uma explosão no número de publicações e patentes durante a década de 90 e 2000. Durante esse período surgiram filmes de

DLC dopados com metais e diversos outros elementos, como solução para melhorar a adesão dos filmes em ligas ferrosas, além de alterar a energia de superfície e melhorar a estabilidade térmica. Junto a essas novas formulações de filmes também surgiram novas técnicas de deposição ou adaptações e aperfeiçoamento de técnicas já existentes. Atualmente, as técnicas mais utilizadas tanto em laboratório como na indústria para a deposição de filmes de DLC é o PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* ou Deposição de Vapor Químico Assistida por Plasma. Na maioria das vezes, principalmente na indústria, a deposição de filmes de DLC é realizada em equipamentos híbridos, que combinam processos PVD e PECVD.

3.4 Carbono amorfo por PECVD

O método mais usado em laboratório para deposição de filmes de DLC é o rf-PECVD, *Radio Frequency Plasma Enchanced Chemical Vapor Deposition* ou Deposição de Vapor Químico Assistida por Plasma de Rádio Frequência [6,8]. Em métodos PECVD o substrato deve estar em bias negativo em relação ao plasma para ocorra o bombardeio de sua superfície por íons moleculares do tipo C_mH_n⁺. Esses íons são formados pela decomposição de moléculas de hidrocarbonetos como metano, benzeno e acetileno [6,10].

Em processos PECVD, as propriedades do filme dependem do precursor de hidrocarboneto usado. Moléculas com baixa energia de ionização fornecem melhores taxas de deposição, como mostrado na **Figura 6**, por esse motivo o benzeno era usado nos primeiros experimentos com filmes de carbono amorfo.



Figura 6: Taxa de crescimento de a-C:H por PECVD em função do potencial de ionização da molécula do gás hidrocarboneto precursor.

Porém, como as propriedades do DLC dependem da energia por átomo de C é necessário alta voltagem de bias para atingir os 100 eV necessários por átomo. Compostos como o acetileno são uma alternativa porque requerem menores tensões de bias e tem um padrão de dissociação simples. Para aplicações mecânicas se deseja aumentar a dureza, isso significa reduzir a quantidade de hidrogênio. O acetileno é uma boa opção nesses casos porque tem uma razão H/C baixa [6].

Os sistemas de rf são tecnicamente complicados e caros de serem transferidos para escala industrial, pois necessitam de pressão média de 1 Pa e a penetração do plasma em furos e bordas é ineficiente. Uma alternativa é utilizar um sistema DCpulsado, que é mais fácil e barato de ser adaptado para escala industrial e permite trabalhar em pressões maiores, o que por sua vez aumenta a penetração do plasma nos possíveis furos e bordas presentes em uma peça metálica [21]. Avanços na tecnologia de PECVD tornaram possível a obtenção dos chamados plasmas de alta densidade, que operam em pressões menores do que o PECVD normal. Técnicas como Electron Cyclotron Resonance (ECR), Inductively Coupled Plasma (ICP), Plasma Beam Source (PBS) e Electron Cyclotron Wave Resonance (ECWR) aumentam o caminho dos elétrons em direção ao anodo, gerando maior quantidade de colisões que aumentam a ionização do plasma, tornando possível a deposição de a-C:H mais denso, que é chamado de carbono amorfo hidrogenado tetraédrico ou taC:H [8]. Porém as técnicas citadas geralmente envolvem altos custos na construção de equipamentos em escala industrial, limitando o uso de revestimentos de DLC de forma mais extensiva. Um método mais simples e barato para a obtenção de plasmas de alta densidade é o uso de confinamento eletrostático, aonde o plasma é sustentado por uma determinada geometria do dispositivo.

O sistema de confinamento eletrostático utilizado neste trabalho consiste de uma série de eletrodos carregados negativa e positivamente arranjados alternadamente em forma de circulo, com a amostra a ser preparada inserida no interior do dispositivo, conforme representado esquematicamente na **Figura 7**.

22



Figura 7: Representação do sistema de confinamento eletrostático, adaptado de [23].

A distância entre os eletrodos catódicos e anódicos é controlada de forma que, em uma faixa especifica de pressão, a descarga elétrica não ocorre entre os eletrodos, mas sim em direção ao centro do arranjo cilíndrico. Esse sistema permite a ativação do plasma em pressões menores do que as normalmente utilizadas em processos PECVD, assim a diferença de potencial aplicada no gás durante o processo de deposição pode ser diminuída [22,23,24].

3.5 Propriedades e Aplicações

A versatilidade é uma das qualidades mais interessantes dos revestimentos de DLC. Além de propriedades como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste e inércia química, é possível incorporar elementos dopantes ao filme como F, Si, N, O e átomos de metais (W, Cr, Zr). Assim, os DLCs encontram aplicações nos mais variados campos, desde as indústrias de veículos automotores e aeronaves até aplicações biomédicas [10].

3.5.1 Gravação de dados

Entre as primeiras aplicações do DLC, e sendo ainda uma das maiores ainda hoje, é na fabricação de discos rígidos para armazenamento de dados. A alta resistência ao desgaste e inércia química dos filmes de DLC protege o disco e a cabeça de gravação de corrosão e desgaste excessivo [3,25]. A eficiência de gravação de dados em um disco rígido depende do espaço magnético, que é a distância entre a cabeça de gravação e o disco. Para aumentar a densidade de dados gravados é necessária a diminuição desse espaço magnético, que é da ordem de nanômetros. Estima-se que para atingir uma densidade de dados de 1 Tbit/pol² o espaço magnético deve ser de ~6,5 nm, isso implica em um revestimento de DLC na cabeça e disco de gravação de ~1 nm, o que corresponde a aproximadamente 7 camadas atômicas. Portanto aplicação em particular traz um desafio ao desenvolvimento dos DLCs, que é reduzir a espessura do filme mantendo as propriedades mecânicas desejadas. Atualmente o tipo de DLC mais usado em discos rígidos é o a-C:N, depositado por magnetron sputtering [6,25].

3.5.2 Lubrificação sólida

A capacidade dos filmes de DLC, principalmente os a-C:H, de agir como lubrificante sólido abre a possibilidade de aplicação desses revestimentos como lubrificantes em diversos ambientes aonde lubrificantes líquidos ou graxas são incompatíveis. Algumas vantagens de lubrificantes sólidos são a redução de peso, importante para aplicações aeroespaciais, simplicidade da aplicação e são mais estáveis em ambientes com mudanças de temperatura, pressão e radiação [26]. Devido ao baixo atrito, inércia química e impermeabilidade frente a líquidos os DLC podem ser aplicados em implantes e próteses de ossos e *stents*. A função do DLC é proteger de corrosão e agir como barreira de difusão. Também a alta resistência ao desgaste é uma propriedade interessante nesse caso, pois aumenta bastante o tempo de vida de uma prótese que está submetida a movimento e atrito com uma junta artificial [5,27].

3.5.3 Automóveis

Atualmente, o mercado de crescimento mais rápido para a aplicação dos filmes de DLC é a indústria automotiva, aonde é aplicado em engrenagens, pinos de pistão,

tuchos hidráulicos, peças de sistemas de injeção de combustível e anéis de pistão [28]. Em motores a diesel o combustível é injetado a pressões de até 2000 bar, o que causa um efeito de raspagem severo no material que compões o sistema de injeção de combustível. Nesses ambientes a alta resistência ao desgaste de filmes de a-C:H é explorada, o tipo de filme mais usado é o a-C:H dopado com W com a tendência indo em direção à sistemas de multicamadas com uma base de a-C:H dopado com metal, a-C:H:Me ou um nitreto, como TiN e CrN, coberto por uma camada de a-C:H puro [8].

No desenvolvimento de engrenagens se busca aumentar o torque e ao mesmo tempo diminuir as dimensões da peca. Porém, certos requisitos de desempenho e dimensões geram condições de lubrificação muito severas, de forma que o sistema acaba por ter um curto tempo de vida útil [29]. Aplicando um filme de baixo atrito, como o DLC, a taxa de desgaste é reduzida consideravelmente. De acordo com Gahlin, com o esforço da peça uma lubrificação hidrodinâmica tende a mudar para um regime de lubrificação limítrofe, o que gera desgaste adesivo severo. O filme de carbono amorfo tem a capacidade de diminuir consideravelmente o desgaste durante regime de lubrificação mista ou limítrofe, o que aumenta a vida útil da peça. Um mecanismo sugerido é que a tensão máxima de cisalhamento se localiza em uma profundidade maior para uma engrenagem revestida com o DLC do que para uma sem revestimento. Como resultado, uma eventual rachadura abaixo da superfície irá se propagar por uma distância menor em direção á superfície. O gráfico da Figura 8 mostra uma série de ensaios de desgaste com diversos revestimentos aonde é possível observar a vida útil muito maior da peça revestida com a-C:H:Me, nesse caso o metal dopante é o W [29].



Figura 8: Teste de resistência a fadiga de uma engrenagem de 16MnCr5 com e sem revestimento. A peça revestida com a-C:H:W mostra resistência bastante elevada quando comparada com a peça sem revestimento, adaptado de [29].

Outra aplicação importante dos DLC em motores são os pistões. O bom funcionamento do sistema pistão/biela é critico para a emissão de gases poluentes. Para reduzir a taxa de emissão desses componentes, principalmente óxidos de nitrogênio em motores diesel, os gases a serem descartados são parcialmente reciclados e reintroduzidos no motor por um sistema de recirculação. Esse sistema diminui a temperatura de queima desses compostos, reduzindo a emissão dos óxidos de nitrogênio, porém uma grande quantidade de fuligem é adicionada a esse gás reciclado. Essas fuligens causam um aumento no desgaste dos anéis e camisa do pistão e, como consequência, acabam por ter efeito reverso, a eficiência do sistema como um todo diminui e as emissões aumentam [29]. Aplicando um revestimento de DLC nos anéis do pistão, especificamente a-C:H:Me, depositado por PVD é capaz de reduzir drasticamente o efeito de desgaste nessas peças, como é possível observar nos gráficos da **Figura 9.**





3.6 Adesão de filmes de carbono amorfo em substratos metálicos

A principal desvantagem que os filmes de DLC apresentam é a baixa adesão em substratos de aço. Na maioria das aplicações a espessura do filme de DLC deve ser maior do que 1 µm [8]. Porém, acima dessa espessura as tensões compressivas do filme são tão altas que causam desplacamento, impedindo o desempenho satisfatório do filme e até mesmo a sua aplicação na peça.

As forças de tensões compressivas são geradas em filmes finos durante o processo de deposição por bombardeio iônico. Essas partículas incidentes causam

deformações no filme em crescimento como deslocamento de átomos superficiais ou penetração direta para dentro das camadas mais internas. Isso causa densificação do filme, gerando regiões com elevada tensão compressiva. Segundo Robertson (1993) a magnitude da tensão compressiva gerada depende fortemente da energia dos íons incidentes, sendo que aumenta linearmente com a raiz quadrada da energia [11,12]. Além disso, o progressivo resfriamento do filme após o termino do processo de deposição, dá origem a um gradiente de temperaturas que forma novas tensões compressivas.Os coeficientes de expansão térmica do carbono amorfo (2,3 µm.m-1.K⁻¹) e de aços (11,7 µm.m-1.K⁻¹) não são compatíveis, e essa diferença usualmente causa altas tensões residuais e baixa aderência [30].

Um processo de deposição com pouco controle de contaminantes também pode produzir tensões residuais devido à incorporação de impurezas externas no filme, isto é, provenientes do ambiente. Átomos de elementos como oxigênio e hidrogênio podem causar distorções reticulares, causando a formação de novas fases com diferentes volumes molares que levam a expansão do filme [8].

Outro efeito que aumenta as forças de tensão no filme é a formação de bolhas abaixo do filme em crescimento. Gases como hidrogênio, hidrocarbonetos e argônio geralmente são usados nos processo de deposição de DLC. As moléculas desses compostos e/ou espécies podem se acumular formando bolhas que crescem até gerar tensão suficiente para romper o filme [64]. Na **Figura 10** (a), o filme depositado diretamente no substrato metálico, o stress compressivo característico de filmes depositados por bombardeio iônico e coeficientes de expansão térmica incompatíveis entre o substrato e o revestimento causam o desplacamento do filme. Na **Figura 10** (b), está representado o efeito causado pelo crescimento de bolhas de gás abaixo do filme, levando ao rompimento.



Figura 10: Em a), filme de DLC sob forças de tensões compressivas; b), crescimento de bolha de gás abaixo do filme, levando ao rompimento, adaptado de [64].

3.7 Aspecto químico da adesão

O problema da adesão de filmes de carbono amorfo em substratos metálicos é geralmente abordado pela descrição dos efeitos físicos anteriormente descritos. Apesar de esses efeitos descreverem bem o comportamento da adesão, o aspecto químico também exerce um papel bastante importante.

A força intrínseca de adesão entre dois materiais. e.g, um revestimento depositado num determinado substrato, depende do número de ligações químicas por unidade de área na interface e da energia de cada uma dessas ligações. Também é muito importante a geometria interfacial, que é influenciada pelo raio atômico e diferentes comprimentos de ligação. Quanto mais complexa é essa geometria, maior a probabilidade de existirem tensões.

Para ilustrar esses efeitos, a **Figura 11** apresenta um diagrama esquemático de um revestimento de carbono amorfo depositado sobre diferentes substratos. Em (a), o filme de carbono amorfo depositado sobre Si puro apresenta uma boa adesão pois se formam fortes ligações covalentes na interface, além disso, a geometria simples reduz a formação de tensões na interface. Em (b), em um substrato de SiO, a adesão é prejudicada. As ligações Si-O (4.8 eV) tem energia maior que Si-C (3.2 eV), uma interface com pontes de ligações C-O-Si dificilmente se forma, portanto se formar apenas interações fracas na interface. Esses pontos de interação fraca estarão sujeitos a cisalhamento quando uma força externa é aplicada. No último caso, em (c), o filme de carbono amorfo depositado sobre um polímero. Na interface formada entre esses dois materiais irão se formar ligações com baixa energia e a geometria interfacial é relativamente complexa, porém o polímero é capaz de relaxar as tensões por ser um material mais dúctil, assim a adesão do filme de carbono amorfo é maior do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre um substrato de SiO, porém menor do que quando depositado sobre Si puro [65].



Figura 11: Exemplos de filmes de DLC depositados em vários substratos, demonstrando os tipos de interações formadas, adaptado de [65].

Portanto, a adesão prática é considerada como o papel das força de stress em conjunto com as força de adesão provenientes de ligações químicas. A adesão prática não depende somente de boa energia de adesão das ligações químicas. Pode ser baixa quando a energia de todas as contribuições de stress são altas, e pode ser alta (mesmo com a adesão intrínseca baixa) quando o stress total é baixo. Uma maneira de obter melhoras no desempenho do revestimento é alcançar, em conjunto, uma alta densidade de ligações covalentes na interface, um baixo stress interfacial e um baixo stress interno total [65].

3.8 Métodos práticos para aumento da adesão

Para eliminar o problema do desplacamento e fraturas nos filmes, relacionados ao estresse residual, são empregadas diversas abordagens, como tratamentos prévios de nitretação da superfície do substrato e pós-oxidação da camada nitretada, que além de diminuir o estresse residual interno também conferem propriedades anticorrosão ao sistema [32]. Em diversos trabalhos são utilizadas intercamadas de metais como Ti, Zr, W, Nb, Cr [33,34,35] posicionadas entre o substrato e o filme de carbono amorfo. Essas intercamadas metálicas têm por objetivo introduzir um material cujo coeficiente de expansão térmica possua um valor localizado entre o do substrato metálico e do filme de carbono amorfo.

Uma das estratégias que têm apresentado resultados práticos positivos é a utilização de Si na forma de uma intercamada, semelhante ao sistema de intercamadas metálicas. Também na forma de sistemas multicamadas e dopagem do filme de carbono amorfo com Si, no qual um composto contendo Si é adicionado ao processo de deposição do filme. O Si contribui para a redução do estresse residual total do filme de carbono amorfo pela diminuição do estresse térmico, além de conferir maior estabilidade térmica ao filme [36,37,38]. Uma vantagem importante que o uso de Si proporciona é que compostos desse elemento podem ser encontrados tanto na forma gasosa quanto na forma líquida, permitindo o processamento por PECVD. Diversos trabalhos acadêmicos e de processos industriais empregam o gás silano, SiH₄, como precursor da intercamada de Si, porém este reagente é altamente inflamável, colocando em risco a segurança de um eventual processo industrial ou experimentos em laboratório [33,37,39-41]. Como alternativas ao silano podem ser empregados líquidos contendo silício na sua composição, sendo os mais comumente usados o hexametildisiloxano (HMDSO) e tetrametilsilano (TMS) [27,42-45]. Outro aspecto que favorece o uso do Si é que nos processos envolvendo pré-tratamento do substrato, aplicação de intercamadas metálicas e sistemas complexos multicamadas é necessário uso de técnicas de deposição híbridas, o que torna o custo muito alto [5,6].

Em um trabalho recentemente publicado por Cemin et al. [56], filmes de a-C:H foram depositados em um substrato metálico com uma intercamada intermediária de SiC_x:H, por sua vez depositada usando TMS como precursor. Análises de XPS, Raman e FTIR das interfaces interna (SiC_x:H/aço) e externa (a-C:H/SiC_x:H) revelaram que os principais tipos de ligações químicas presentes nas interfaces tem forte influência na capacidade da intercamada de agir com um nanoadesivo. Outro fator de grande influencia revelado pelo trabalho é o efeito das condições de processamento, no caso a temperatura de deposição. Quando a intercamada de SiCx:H é depositada em temperaturas de 100 °C a 200°C, o Si na interface mais externa está ligado a átomos de O na forma Si-O-C e SiO_n, com o aumento da temperatura para 300 °C até 500 °C as ligações Si-O são substituídas por ligações Si-C. O oxigênio age como um passivador de ligações terminais, o que diminui a quantidade de interações químicas entre o filme e a intercamada, com a retirada desse elemento devido ao aumento da temperatura de deposição a adesão do filme é claramente melhorada, sendo que para

as amostras do trabalho citado cujas intercamadas foram depositadas a 300 °C não houve desplacamento do filme de a-C:H [56].

3.8 Mecanismo de deposição de intercamadas de compostos organosilanos

As moléculas de compostos organosilanos como tetrametilsilano (TMS), hexametildisiloxano (HMDSO) e tetraetilortosilicato (TEOS), são relativamente complexas e seus padrões de dissociação em plasma envolvem várias rotas de reações simultâneas que geram uma grande quantidade de compostos. Essas reações são decorrentes principalmente de colisões com elétrons e com íons de Ar⁺, quando este é injetado na câmara de reação. No caso do HMDSO, que será utilizado neste trabalho, alguns estudos descrevem caminhos de dissociação preferenciais em plasmas não-térmicos de Ar/HMDSO, que levam à formação de cinco íons principais, Si₂OC₅H₁₅⁺, Si₂OC₄H₁₁⁺, SiC₃H₉⁺, SiC₂H₇⁺ e SiCH₅⁺. Esses íons são formados por colisões do HMDSO com elétrons, que causam a retirada de grupos CH₃⁺ da molécula [48-50]. Em colisões da molécula de HMDSO com íons de Ar+ a molécula de HMDSO sofre quebra de ligações Si-C e Si-O, sendo que os principais radicais produzidos são SiC₂H₆⁺, SiOC₄H₁₂⁺, Si₂OC₅H₁₅⁺, Si₂OC₅H₁₅⁺, Si₂OC₆H₁₅⁺, Si₂C₃H₉⁺ e CH₃⁺.

4 Materiais e métodos

Todas as amostras foram preparadas a partir de substratos de aço AISI 4140 fornecido pela FAVORIT AÇOS ESPECIAIS, com composição química apresentada na **Tabela 1.**

Tabela 1: Composição (% em massa) do aço AISI 4140.

С	Cr	Мо	Si	Mn	Ni	Cu	Р	S	AI	Outros	Fe
0,4	0,96	0,17	0,23	0,85	0,13	0,15	0,018	0,024	0,013	0,029	97,026

Para a preparação da superfície das amostras foi usado um procedimento metalográfico envolvendo processo de lixamento progressivo, iniciando em grão 220 até 2000, seguida de polimento em pasta de diamante com granulometria de 6 a 3 µm. Após o processo de preparação da superfície as amostras são submetidas a um processo de limpeza em ultrassom com acetona durante 30 minutos.

4.1 Equipamentos e Materiais

Na **Figura 12a** está representado o equipamento no qual foram realizados os experimentos de deposição da intercamada de Si e do filme de DLC. Como fonte de tensão foi utilizada uma fonte DC-Pulsada marca CVDVale, modelo 041000-P, com tensão de saída ajustável de 0 a -1000V e corrente ajustável de 0 a 4 A. A frequência de operação é ajustável de 1 a 20kHz e a duração de pulso ajustável de 5 a 70% do período total de operação da frequência selecionada. O pulso positivo tem valor fixo de +30V.

A injeção dos gases argônio e acetileno na câmara é feita por um sistema de controle de fluxo da marca MKS. A injeção do líquido precursor é feita por um sistema de evaporação de líquidos, acoplado a câmara de processo, da marca BRONKHORST HIGH-TECH. O HMDSO é injetado na forma líquida, passando por um controlador de fluxo, para dentro de um componente vaporizador, chamado CEM. Além do HMDSO, também é injetado argônio como gás de transporte no CEM, aonde são misturados e, finalmente, injetados na câmara de processo.

O sistema de vácuo consiste de uma bomba mecânica acoplada a uma bomba roots para aumento da vazão. Os líquidos utilizados na deposição de intercamada de Si foram fornecidos pela Sigma Aldrich com pureza mínima de 99%. Os gases de processo utilizados, argônio e acetileno, foram fornecidos pela Air Products, sendo o argônio com 99,9992% de pureza e o acetileno com 99,6% de pureza.







Figura 12: a) Fotografia do sistema de deposição; b) Diagrama esquemático do interior da câmara; c) Disposição dos componentes do sistema de confinamento eletrostático d) Plasma aberto no interior do sistema de confinamento eletrostático, adaptado de [24].

No diagrama esquemático da **Figura 12b** é mostrado o interior da câmara de processo. O bias é aplicado no porta-amostra e a câmara de processo é aterrada a um potencial de 0 V. Em vermelho, as barras anódicas do sistema de confinamento eletrostático estão acopladas ao porta amostra e, portanto, também estão submetidas ao mesmo bias aplicado neste. Em azul, as barras catódicas, acopladas na parede da câmara, estão submetida a um potencial de 0 V. Na **Figura 12c**, o diagrama demonstra a disposição das barras e a região aonde ocorre a abertura de plasma, com as amostra no interior da do arranjo.
4.2 Procedimentos de deposição

Para todas as amostras a fonte de tensão foi ajustada em 10 kHz de frequência de operação, +30 V de pulso positivo e duração do pulso de 40%. Após o acondicionamento das amostras no interior da estrutura de confinamento eletrostático, preso ao porta amostra, a câmara é fechada e iniciado o processo de evacuação até uma pressão base de 1,5 Pa. A partir dessa etapa o processo pode ser dividido em três fases.

1 - Limpeza da superfície dos substratos metálicos por bombardeio com íons de

Ar: Nessa etapa argônio é injetado na câmara com um fluxo de 30 sccm. Um bias de -500 V é aplicado no porta-amostra para abertura de plasma durante 30 minutos. Durante a limpeza de Ar também é feito o aumento da temperatura para deposição da intercamada até o valor desejado. Na **Tabela 2** as condições experimentais para o processo de limpeza de Ar⁺. Nessa etapa a temperatura do porta-amostra é aumentada até o valor desejado para a deposição da intercamada.

Parâmetro	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	10
Fluxo de Ar (sccm)	30
Temperatura inicial (°C)	25
Temperatura final (°C)	50, 100 a 50
Tempo de processo (min)	30
Tensão de saída (V)	-500
Corrente (A)	0,07

Tabela 2: Parâmetros experimentais para o processo de limpeza de íons de Ar⁺. [O autor]

2 – Deposição da intercamada de SiC_x:H: Antes da injeção da mistura argônio/liquido na câmara é feito a vaporização do HMDSO no componente CEM a uma temperatura de 180 °C (temperatura de ebulição do HMDSO + 80 °C) e fluxos de 40 sccm para o argônio e 10 g.h⁻¹ para o HMDSO. Após vaporização a mistura é injetada na câmara. Um bias de -500V é aplicado durante 10 minutos. Quando a deposição da intercamada inicia, a temperatura do substrato já se encontra no valor

desejado para cada amostra. Na **Tabela 3** as condições experimentais para a deposição da intercamada de SiC_x:H.

Parâmetro	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	17,5
Fluxo de Ar (sccm)	40
Taxa mássica de HMDSO (g.h ⁻¹)	10
Temperatura inicial (°C)	50, 100 a 500
Temperatura final (°C)	50, 100 a 500
Tempo de processo (min)	10
Tensão de saída (V)	-500
Corrente (A)	0,05

Tabela 3: Parâmetros experimentais para a deposição da intercamada de SiC_x:H. [O autor]

3 – Deposição do filme de a-C:H: Para a deposição do filme de a-C:H é necessária a redução da temperatura até 80 °C. Quando a temperatura chega ao valor desejado é feita a injeção de argônio e acetileno na câmara por meio do controlador de fluxo de gases MKS, com valores de fluxo de 4 e 13 sccm, respectivamente. Um bias de -800 V é aplicado durante 60 minutos. Após a deposição do filme de carbono amorfo, o fluxo de gases e o sistema de evacuação são desligados. A câmara é aberta para retirada das amostras e limpeza. Na Tabela 4 as condições experimentais para a deposição do filme de carbono amorfo. A Figura 13 apresenta um diagrama resumindo o processo experimental descrito nessa seção.

Parâmetro	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	10
Fluxo de Ar (sccm)	4
Fluxo de C ₂ H ₂ (sccm)	13
Temperatura média de processo (°C)	75
Tempo de processo (min)	60
Tensão de saída (V)	-800
Corrente (A)	0,08

Tabela 4: Parâmetros experimentais para a deposição do filme de carbono amorfo.[O autor]



Figura 13: Esquema do processo de limpeza de Ar+, deposição da intercamada de Si e do filme de DLC.

4.3 Caracterização das amostras

A técnica de MEV foi utilizada para a análise da morfologia e microestrutura da superfície e seção transversal dos revestimentos depositados. As imagens foram produzidas em aparelhos *SEM - Shimadzu SSX-550*, *FEG-SEM TESCAN MIRA3* e *FEG-SEM - JEOL JSM-6701*, sendo os dois primeiros localizados no Laboratório de Microscopia (LCMIC) da UCS e o ultimo no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). As espessuras dos revestimentos foram medidas com a ferramenta de medição direta embutida no software dos equipamentos. Para as análises em seção transversal as amostras foram cortadas por uma Serra Linear de Precisão Buhler IsoMet com um disco de corte de diamante IsoCut Wafering Blade a 4000 rpm. Durante o corte cada amostra foi posicionada com o revestimento virado para a lâmina em um ângulo de 45 graus, em seguida cada face cortada foi polida segundo técnicas metalográficas padrão.

A técnica de EDX foi utilizada para a análise da composição química elementar da superfície e seção transversal dos revestimentos depositados. As análizes foram efetuadas em aparelhos *SEM - Shimadzu SSX-550* e *FEG-SEM TESCAN MIRA3* localizados no Laboratório de Microscopia (LCMIC) da UCS. Uma análise da composição química em profundidade, na amostra cortada em seção transversal, foi efetuada em um *FEG-EDX - JEOL JSM-6701* localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

A composição química qualitativa foi determinada por espectroscopia de raios X por dispersão em energia em um equipamento *EDS - Shimadzu SSX-550,* localizado no Laboratório de Microscopia (LCMIC), da UCS e *JEOL JSM-6701F,* localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

Análise do perfil químico em profundidade foi realizado no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE), da UCS, pela técnica de *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*, ou Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente em um equipamento *GD-OES, Horiba GD Profiler* 2. O gráfico numa análise de GDOES é extraído do software em escalas de intensidade de sinal (eixo y) vs. tempo (eixo x), para uma análise mais adequada dos resultados é necessário transferir o eixo x em uma escala de profundidade. Esse procedimento é feito a partir das medidas dos filmes obtidas por MEV, sabendo a medida total do filme e da intercamada e estimando aonde essa região começa e termina no gráfico de GDOES, contam-se quantos segundos correspondem á profundidade escolhida, então por um calculo simples de regra de três determina-se qual a profundidade correspondente a um segundo. A razão encontrada é multiplicada pela coluna de tempo e o eixo x é convertido em uma escala de profundidade, assim é possível determinar com mais precisão a composição química por região da amostra.

A estrutura de ligações dos filmes de DLC foi determinada por espectroscopia de espalhamento Raman em um equipamento Raman Confocal Ntegra Spectra NT-MDT, laser com λ = 473 nm no Laboratório de Revestimentos Protetores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

Testes de nanodureza foram efetuados com uma ponta de diamante tipo Berkovich. As medidas foram realizadas com uma taxa de carregamento de 0,05 mN.s⁻¹ e uma profundidade máxima de indentação de 10% da espessura do filme, para evitar a influência do substrato. Finalmente, testes de nanoscrath foram realizados para determinar a adesão dos filmes de DLC em substratos metálicos. Os testes foram efetuados com uma ponta cônica de diamante com raio final de 25 µm. Nos 100 mm iniciais do teste uma carga inicial de 0,01 mN.s-1, a partir desse ponto a carga foi aumentada linearmente em incrementos de 0,3 mN.s-1 até chegar a uma carga final de 500 mN, ao longo de uma distâncias de 1800 µm. A carga mínima para falha do DLC foi considerada como o valor critico de carga aplicada (Lc). Cinco trilhas de riscamento foram efetuadas em cada amostra para determinar a média do valor de Lc. O módulo de Young, ou modulo de elasticidade, mede a unidade de força (por unidade de área) necessária para esticar ou comprimir um material. A determinação do módulo de Young dos filmes é feita a partir dos ensaios de nanoindentação. O procedimento usado para o calculo do módulo de Young segue o método descrito por Oliver e Pharr [51].



Equação 1: Método de Oliver e Pharr para cálculo de módulo de Young.

Aonde E e v são o módulo elástico e coef. de Possion para a amostra que é de 0,33 para o DLC de acordo com [52] e [53]. *Ei* e *vi* são o módulo elástico e coef. de Possion para o nanoindentador, com valores de 1000 Gpa e 0,07 respectivamente e *Er* é o módulo elástico reduzido obtido pelas análises de nanoidnentação, nesse caso a média de um total de 20 indentações por amostra.

As análises de dureza, nanoscratch e módulo de Young foram realizadas em um equipamento *Micro Materials NanoTest-600*, do LACASUNE-UCS. Após o teste de nanoscratch as superfícies foram examinadas por microscopia ótica em um microscópio *Zeiss Axiomager A1m* com uma câmera *Axiocam MRc*.

A rugosidade dos filmes de a-C:H foi medida por perfilometria em um equipamento *Taylor Hobson Intra TalySurf*, localizado no LACASUNE da UCS. Foram realizadas três medidas por amostra em três direções diferentes.

A topografia dos filmes de a-C:H foi determinada por Microscopia de Força Atômica, em um equipamento integrado ao sistema Confocal Ntegra Spectra NT-MDT, usado nas análises de Raman, do Laboratório de Revestimentos Protetores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

5 Resultados e Discussões

5.1 Análise químico-estrutural

A **Figura 14** mostra uma imagem de MEV em seção transversal da amostra com intercamada depositada a 300 °C, aonde três regiões bem definidas podem ser

observadas. Em toda a extensão do material analisado não foi observada uma morfologia claramente definida, que é característica do filme e intercamada depositados. O software de análise de imagens em tempo real do aparelho de MEV permite obter a medida da espessura de uma determinada área da amostra, medidas realizadas com essa ferramenta demonstram uma espessura constante das camadas ao longo da seção transversal do material, sendo a da camada superior na ordem de micrometros e a da intercamada da ordem de nanômetros.



Figura 14: Micrografia em seção transversal da amostra preparada com temperatura de 300°C na deposição da intercamada de Si.

A composição química foi analisada por EDS em seção transversal, conforme a imagem na **Figura 15**, que mostra um mapa químico das camadas para a amostra de 300 °C. Devido à resolução da técnica ser de aproximadamente 1 µm não é possível obter informações mais detalhadas da composição química, principalmente na região da intercamada nanométrica, porém obtém-se uma boa estimativa dos elementos principais que compõem cada região da amostra.

A análise de EDS revela que o filme superior é composto principalmente de carbono, enquanto a região da intercamada, delimitada pelas linhas brancas tracejadas na figura, é composta predominantemente por Si e a região mais inferior da imagem é composta principalmente de Fe, característica do substrato metálico. Observando o mapa químico de carbono percebe-se que esse elemento também está presente na região da intercamada em quantidade razoável e, de forma similar, também é observada uma concentração de silício na região do filme. Esse perfil de distribuição dos elementos observado nos mapas químicos sugere uma intercamada composta, a principio, de Si e C e uma região do filme de carbono apresentando um gradiente de Si, que diminui em direção à superfície desse filme.



Figura 15: Mapeamento químico de EDS para a amostra preparada com temperatura de 300°C na deposição da intercamada. A região da intercamada está destacada pelas linhas tracejadas brancas.

Um segundo mapeamento de EDS foi realizado na seção transversal da amostra preparada com o substrato a 500 °C, fazendo a varredura de uma determinada área da amostra numa sequência ponto a ponto, em linha reta, como mostrado na **Figura 16a**. No gráfico obtido é possível observar uma distribuição inomogênea dos elementos na região da intercamada, com o sinal relativo de Si mais intenso na região de interface interna Si/Fe e menos intenso na região de interface externa Si/C. Como anteriormente mencionado, a sensibilidade da técnica não permite considerações mais precisas sobre a estrutura química do sistema, além disso, a resolução de 1 µm é maior que a espessura da intercamada, portanto uma análise mais precisa da distribuição dos elementos foi realizada por GDOES, cujos resultados são discutidos mais adiante no texto.



Figura 16: a) Mapeamento de EDS em seção transversal da amostra com intercamada de Si depositada a 500°C; b) Imagem de FEG-SEM mostrando o andamento ponto a ponto da análise.

Todas as amostras analisadas apresentaram características muito semelhantes às da amostra de 300 °C e de 500 °C anteriormente descritas, com exceção da espessura da intercamada, que apresenta variação entre as amostras. A **Figura 17** apresenta um gráfico da espessura da intercamada em cada amostra em função da temperatura de deposição utilizada. Fica claro que a temperatura do substrato durante a deposição exerce forte influência na espessura da intercamada, de forma que conforme a temperatura do substrato é aumentada a espessura da intercamada diminui.

A temperatura do plasma de Ar/HMDSO não é influenciada pela temperatura aplicada no substrato, assim assume-se que a dissociação da molécula ocorre principalmente por colisões com elétrons e com íons de Ar⁺ e a temperatura exerce quase ou nenhuma influência nessa fase. Porém, quando as espécies formadas se depositam na superfície substrato aquecido, novas reações químicas ocorrem causando mais quebra de moléculas, formando espécies mais leves e/ou voláteis que dessorvem da superfície e são eliminadas pelo processo de vácuo. Essa dessorção de material é mais intensa conforme a temperatura do substrato é maior já que com maior temperatura também existe maior quantidade de energia disponível para a quebra de moléculas.



Figura 17: Espessura da intercamada de Si em função da temperatura do substrato durante a deposição.

5.2 Análise composicional em função da profundidade

Um estudo mais completo e preciso da composição química do filme e intercamada foi realizado por GDOES. A **Figura 18** apresenta um gráfico do perfil qualitativo da concentração dos elementos químicos detectados em função da profundidade para cuja intercamada foi depositada com temperatura de 300 °C

A região mais externa do material, de 0 μ m até 2,89 μ m apresenta alta intensidade relativa do carbono, além de oxigênio e hidrogênio em menor intensidade. Tal composição está dentro do esperado para um filme de DLC depositado a partir de C₂H₂. É possível que a presença de oxigênio detectada no filme se deva a fatores como moléculas de água absorvidas nas paredes do reator e pela pressão parcial de oxigênio na câmara que resulta na incorporação desse elemento nos filmes. A maior intensidade do sinal de oxigênio próximo a superfície do filme pode ser associada à exposição do filme ao ar atmosférico antes da análise por GDOES.

Dentro da faixa delimitada pelas linhas tracejadas no gráfico da Figura 17, que vai de 2,89 μ m até 3,14 μ m (total de 0,250 μ m), é observado o surgimento do sinal de Si, acompanhado de um aumento de intensidade do sinal de hidrogênio e um pequeno, porém detectável, aumento de intensidade no sinal de oxigênio. Tal composição química, inclusive a presença de carbono é consistente com a composição do precursor utilizado, o hexametildisiloxano, com fórmula O[Si(CH₃)₃]₂. A presença de oxigênio é até certo ponto esperada para a intercamada, já que o precursor contém oxigênio na sua molécula, além disso, também pode ocorrer incorporação de moléculas de água pelo mesmo mecanismo descrito para o filme de DLC.



Figura 18: Perfil da composição química em profundidade para a amostra com intercamada depositada a 300°C, as linhas verticais pretas delimitam a região da intercamada.

A **Figura 19** apresenta os sinais de Si e H na intercamada para as amostras de 100 °C, 300 °C e 500 °C Com o aumento da temperatura de deposição 'e observado um estreitamento e diminuição da intensidade dos sinais de Si e H, que cada vez ficam mais concentrados na interface interna do sistema, entre a intercamada e o aço.



Figura 19: Sinais de Si e H medidos por GDOES nas intercamadas depositadas a 100, 300 e 500 °C. As linhas tracejadas demarcam a região da intercamada.

Como a análise de um material por GDOES envolve um processo de *sputtering*, fica implícito que a rugosidade da superfície a ser analisada influencia fortemente a resolução da técnica. Em regiões de interfaces com composições diferentes esse efeito é facilmente observado. Pode ser observado na Figura 18 que o sinal de Fe começa a aumentar de intensidade ainda na região do filme de DLC e antes da região da intercamada. De fato, é possível que quando o processo de sputtering se aproxima do substrato irá atingir um "pico" de Fe e começa a remover material do substrato simultaneamente ao material do revestimento, causando um aumento do sinal de Fe antes de encontrar a superfície do substrato propriamente dita [47]. Outro aspecto importante que influencia a resolução é o formato da cratera de *sputtering*, um formato com concavidade voltada para cima acarreta em maior profundidade nas bordas, assim o sinal do substrato aparece enquanto o maior volume de *sputtering* ainda se encontra no começo de um dos filmes.

Sem uma amostra padrão de concentração conhecida para comparação não é possível obter a concentração absoluta de elementos no material analisado, porém as áreas sob as curvas de GDOES são proporcionais às concentrações dos elementos na amostra [47]. Dessa forma é possível calcular os conteúdos relativos de C, H O e Si na intercamada e comparar as razões Si/C, C/H, Si/O e C/O entre as amostras. A **Figura 20a** mostra as razões entre conteúdos de C/H e Si/C em função da temperatura de deposição da intercamada.



Figura 20: Razão entre conteúdos relativos de elementos nas intercamadas, Si/C e C/H em (a) e Si/O e C/O em (b).

No gráfico da **Figura 20a** é observado um aumento na razão C/H e diminuição da razão Si/C, de forma similar na **Figura 20b**, é observado aumento da razão C/O e uma razão Si/O aumentando de 100 °C a 400 °C. O aumento das razões C/H e C/O pode ser explicado pela remoção de H e O do filme devido a reações químicas ativadas conforme a temperatura é aumentada formando espécies mais leves que dessorvem da superfície do substrato. De forma semelhante, a diminuição do conteúdo de Si também se deve a reações induzidas pela temperatura na superfície do substrato metálico aquecido formando silanos voláteis que são removidos da superfície [54, 55].

As tendências observadas nas Figuras 20a e 20b são muito semelhantes às observadas em um trabalho aonde os revestimentos foram depositados nas mesmas condições experimentais, porém com TMS como precursor da intercamada. A tendência de diminuição da espessura da intercamada também é muito semelhante a observada nesse trabalho [46]. Em Cemin et al. [46,56], análises por Raman de uma intercamada preparada a partir de TMS revelam uma forte influencia da temperatura do substrato nas ligações químicas presentes no material. Em de 300 °C até 500 °C foi observado o surgimento de bandas associadas a ligações Si-Si, Si-C e C-C, esse perfil de ligações revela uma estruturação progressivamente mais definida com o aumento da temperatura. Uma alta presença de hidrogênio e oxigênio na estrutura de intercamadas depositadas em temperaturas menores pode diluir o número de ligações entre Si e C, portanto a remoção desses dois elementos em temperaturas maiores pode ser responsável pela formação de ligações do tipo Si-Si, Si-C e C-C. Os perfis de GDOES para as intercamadas preparadas preparadas nesse trabalho, bem como as quedas

nos conteúdos relativos de H e O representadas na Figura 20a e 20b sugerem um comportamento semelhante ao descrito nos trabalhos de Cemin et al.

Um aspecto importante das análises de GDOES é o formato dos sinais de C, H e Si na região da intercamada. De modo geral, a intensidade desses sinais apresenta aumento e diminuição de intensidade de forma gradativa. Além disso, os pontos máximos de intensidade dos sinais para cada elemento não ocorrem na mesma profundidade. Esse comportamento pode ser observado nos sinais dentro da área tracejada da Figura 18 aonde o sinal de C chega à sua intensidade máxima numa profundidade menor do que os sinais de Si, H e O. O aumento e decaimento da intensidade dos sinais de forma gradativa e os pontos máximos em profundidades diferentes reforçam a possibilidade de uma distribuição de elementos não homogênea na intercamada.

Em todas as intercamadas os pontos de intensidade máxima para os elementos Si, H e O se encontram muito próximas entre si e deslocados para o lado da interface mais interna, entre a intercamada e o aço. Isso sugere a presença de ligações químicas do tipo Si-O e Si-H. Já o máximo do sinal de carbono se encontra mais próximo da interface mais externa, entre a intercamada e o filme de a-C:H, favorecendo a maior presença de ligações C-H e C-C.

A **Figura 21** apresenta curvas de GDOES dos elementos Si e C na região da intercamada para a amostra de 100 °C. O valor acima de cada seta é a profundidade do material em que o máximo de intensidade de cada elemento ocorre. A zona limitada pela linha tracejada representa os limites da intercamada.

Para encontrar a região da intercamada no gráfico de GDOES é feita a conversão do eixo x de tempo para profundidade segundo o método descrito na seção 4.3. Em seguida considera-se o limite interno (L_{in}) da intercamada como o ponto de mínima intensidade do sinal de Si, circulado em verde na Figura 21, a partir do ponto máximo. Em seguida diminui-se o valor de espessura total (E_{total}) da intercamada obtido por MEV pelo valor de profundidade aonde se encontra o L_{in} para encontrar o limite externo (L_{ext}) da intercamada. Portanto, a intercamada demonstrada na Figura 19 se estende de 1,58 µm (L_{ext}) até 2,39 µm (L_{in}), uma espessura total de 0,811 µm



Figura 21: Sinais de Si e C na intercamada depositada a 100 °C, medidos por GDOES. Á direita do gráfico, cálculo da profundidade aonde o L_{ext} se localiza no mesmo.

A Figura 22 apresenta as curvas de GDOES para Si e C na intercamada de todas as amostras preparadas. Tomando como ponto de partida o lado direito em cada gráfico, ou seja, do substrato para a superfície, temos primeiro a região da interface interna SiC_x:H/Fe, que é rica em Si e pobre em C. A região entre os máximos de intensidade de Si e C pode ser considerada uma zona intermediária dentro da intercamada, composta de Si-C, além de O e H. Sendo que tomando o substrato como ponto de partida, a concentração de Si diminui em direção a superfície da intercamada. A partir do máximo de C a intercamada apresenta uma composição rica em C e pobre em Si até chegar na interface mais externa SiC_x:H/a-C:H.



Figura 22: Perfis de composição química em profundidade dos elementos C e Si com máximos de intensidade localizados dentro da intercamada.

Analisando os máximos de intensidade de sinal na Figura 22 é possível determinar se as regiões de maior concentração de C e Si se aproximam ou se afastam com o aumento da temperatura durante a deposição da intercamada. Para determinar se esses pontos se afastam ou aproximam é calculada a diferença entre as profundidades aonde ocorrem os máximos de C e Si, obtendo uma diferença d¹, marcada em verde na **Figura 23**.

Os valores de d¹ calculados para cada intercamada apresentam uma tendência muito semelhante à observada para a diminuição da espessura, porém d¹ deve ser normalizado dividindo pela espessura total da intercamada, que será chamado de chamado valor d². É importante levar em conta a espessura da intercamada, pois se a razão entre d¹/d² calculada para todas as amostras for sempre a mesma, significa que a aproximação dos máximos acontece simplesmente pela diminuição da espessura.

Se apresentar uma variação para cima ou para baixo, significa que existe outro mecanismo influenciando a estrutura química da intercamada, além da diminuição da espessura pelo efeito da temperatura. Portanto, quanto menor a razão d¹/d² mais próximos estão os pontos de concentração máxima de C e Si.



Figura 23: Sinais de Si e C na intercamada depositada a 100 °C, medidos por GDOES. Em verde, localização e definição de d₁ e d₂.

Na **Figura 24**, a linha em preto representa a espessura total das intercamadas e em azul os valores de d¹ divididos pela espessura total da intercamada (d²).



Figura 24: Espessura total da intercamada (em preto) e distância entre Si^{max} e C^{max} dividido pela espessura total (razão d¹/d²).

Com temperaturas de 50 °C até 300 °C ocorre a diminuição da razão d¹/d², ou seja, os pontos máximos de concentração Si/C se aproximam. Entre 100 °C e 200 °C a razão d¹/d² é praticamente a mesma, isso significa que a diminuição da distância entre pontos máximos de concentração de Si e C segue proporcional a diminuição da espessura total da intercamada. Em 300 °C a razão d¹/d² apresenta uma queda, ainda seguindo a diminuição da espessura total da intercamada. Em 300 °C a razão d¹/d² apresenta uma queda, ainda seguindo a diminuição da espessura total da intercamada. Portanto é possível considerar que a aproximação dos pontos máximos de Si e C ainda seguem uma taxa de proporcional à diminuição da espessura total da intercamada. A diminuição ligeiramente maior da razão d¹/d² observada em 300 °C pode ser explicada devido ao efeito da temperatura durante a deposição da intercamada. Em 300 °C uma parte do H e O presentes são removidos da estrutura, deixando espaços que podem ser ocupados por átomos de C durante o início da deposição do filme de a-C:H, assim a zona intermediária começa a ficar mais rica em C, o que aproxima o ponto de máxima concentração de C e Si e diminui a razão entre d¹/d².

Já a 400 °C ocorre um aumento drástico da distância entre os pontos máximos em relação à espessura total da intercamada, estando localizados muito próximos às interfaces interna e externa da intercamada.

Portanto é razoável assumir que o comportamento observado em 400 °C e 500 °C seja uma difusão entre do C proveniente da deposição do filme de a-C:H na intercamada, sendo que também é possível a difusão do Si na direção contrária do C. Essa difusão entre Si e C é possibilitada pela remoção de impurezas de H e O da estrutura devido a temperatura aplicada no substrato durante a deposição. DeMichelis et. al relatam uma temperatura critica de 350 °C aonde a remoção de H em filmes de a-SiC:H aumenta de forma pronunciada [59].

De fato, experimentos de deposição de filmes de carbono amorfo em substratos de Si cristalino e Si amorfo relatam a formação de uma zona mista composta de Si e C semelhante á observada nos perfis de GDOES para esse trabalho [33,57,58]. No início da deposição do filme de a-C:H, uma parte dos átomos de C que se chocam com a superfície da intercamada de SiC_x:H retiram átomos de Si de suas posições. O átomo de Si, por sua vez, pode difundir para dentro da região mais rica em C, assumindo posições mais favoráveis energeticamente do que se ficar em uma posição intersticial devido ao deslocamento sofrido [60].

5.3 Análise dos filmes de a-C:H

Para avaliar a estrutura físico-química do filme de a-C:H foram realizadas analises de espectroscopia Raman, a **Figura 25a** mostra os resultados obtidos para todas as amostras preparadas. Percebe-se que as bandas de Raman para todos os filmes preparados são praticamente idênticas, com todos os espectros apresentando uma banda em aproximadamente 1550 cm⁻¹, chamada de banda grafite (ou banda G), e um ombro de menor intensidade em cerca de 1360 cm⁻¹, chamada de banda de banda de banda de banda de banda a de banda D). A presença dessas duas bandas nessa posição e nesse formato é característica da estrutura de filmes de a-C:H, conforme pode ser observado e comparado com a **Figura 25b** para materiais a base de carbono.

As bandas G e D aparecem em todos os materiais à base de carbono. A banda G é referente ás vibrações dos carbonos sp² presentes no material tanto em anéis como em cadeias, enquanto a banda D é referente aos modos de vibração de carbonos sp² apenas em anéis. Quanto maior a intensidade da banda D, mais anéis aromáticos o material estudado contém e a razão I_D/I_G (razão entre as intensidades das bandas D e G) também é mais elevada. Mesmo que a fração de carbonos sp² seja mínima em um material a banda G ainda domina o espectro, pois as ligações πsp^2 presentes são muito mais polarizáveis do que o conjunto de ligações σsp^3 entre carbonos [6].



Figura 25: Em (a) espectros Raman para os filmes de a-C:H depositados sobre as intercamadas por sua vez depositadas em diferentes temperaturas e em (b) espectros Raman característicos para matérias contendo carbono, adaptado de [6].

É fundamental avaliar a razão I_D/I_G para determinar uma eventual mudança na fração de carbonos sp³ do filme de a-C:H. Também é avaliada o deslocamento da posição da banda G, quando esta é deslocada para menores números de onda, indica um aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes de a-C:H. A **Figura 26** apresenta o comportamento da razão I_D/I_G e da posição da banda G nos filmes de a-C:H para todas as amostras preparadas. A deconvolução gaussiana dos espectros foi realizada com o auxílio do *software OriginPro 8.*



Figura 26: Posição da banda G e razão entre I_D/I_G para os filmes de a-C:H preparados.

Analisando a Figura 26 conclui-se que praticamente não ocorre variação na posição da banda G e na razão I_D/I_G para as amostras preparadas. Como a espectroscopia Raman fornece dados apenas da superfície do material, e todos os filmes de a-C:H foram preparados com os mesmos parâmetros de processo, tal resultado é consistente.

5.4 Adesão dos filmes de a-C:H

A **Figura 27** apresenta uma fotografia das amostras preparadas com HMDSO como precursor da intercamada de SiC_x:H e em com variação da temperatura de deposição.



Figura 27: Fotografia de todas as amostras preparadas mostrando o aspecto superficial dos filmes de a-C:H.

Numa análise qualitativa da adesão do filme de a-C:H não é observada delaminação dos filmes nas amostras preparadas com 50 °C na deposição da intercamada, porém as mesmas apresentam aspecto superficial irregular, com algumas regiões mais cinzentas e outras pretas. A amostra preparada com temperatura de 100 °C apresentou desplacamento espontâneo de uma parte do filme de DLC imediatamente após abertura da câmara de deposição. Com intercamada depositada a 200 °C o filme apresenta apenas leve desplacamento em algumas regiões na borda da amostra. A partir de uma temperatura de 300 °C os filmes não apresentam mais desplacamento do filme de a-C:H. Como descrito anteriormente, a partir dessa temperatura a retirada de H e O das interfaces e formação de ligações C-C mais fortes na intercamada mais externa beneficia a adesão do filme de a-C:H no substrato.

A **Figura 28** apresenta um gráfico da evolução da rugosidade do filme de a-C:H, medida por perfilometria, em função da temperatura de deposição da intercamada. Com o aumento da temperatura o filme apresenta menores valores de rugosidade. Conforme é aumentada a temperatura durante a deposição da intercamada, a reestruturação físico-química permite uma melhor organização estrutural que preenche espaços vazios na estrutura. Assim, a rugosidade do filme de DLC pode ser influenciada pela rugosidade da intercamada sobre a qual é depositado.

Uma explicação para a maior rugosidade da amostra de 50 °C é que como o filme de DLC é depositado a uma temperatura de 80 °C (essa temperatura é atingida pelo efeito do bombardeio iônico causado pelo plasma a 800 V), pode ocorrer a efusão de compostos voláteis formando vazios na estrutura do filme em crescimento. A remoção dessas espécies voláteis simultaneamente a deposição do filme de a-C:H

a 80 °C também podem ser responsáveis pela menor espessura quando comparada com a amostra preparada com o substrato a 100 °C. Pelas razões entre elementos obtidas por GDOES percebe-se que a amostra de 50 °C apresenta composição semelhante à de 200 °C, porém a primeira apresenta menor conteúdo relativo de oxigênio, esse pode ser um dos motivos que beneficia a adesão do filme de a-C:H depositado nessa temperatura.



Figura 28: Evolução da rugosidade do filme de a-C:H em função da temperatura de deposição da intercamada de SiCx:H.

A **Figura 29a e 29b** apresentam imagens da superfície do filme de a-C:H geradas por Microscopia de Força Atômica. Nessa imagem é possível observar a diferença de aspecto entre as amostras de 50 °C e 400 °C, na primeira nota-se diversos picos acentuados, em contraste com a superfície da amostra de 400 °C, muito mais regular e sem elevações ou depressões mais acentuadas.



Figura 29: Gráficos gerados por analise de Microscopia de Força Atômica mostrando o aspecto superficial do filme de a-C:H para as amostras de 50°C em (a) e 400°C em (b).

Para verificar a adesão qualitativa do filme ao substrato metálico foi realizado um teste de delaminação com fita adesiva 3M Scotch 750. Nesse teste a fita é presa à superfície do filme de a-C:H e em seguida removida em um movimento único, após a remoção da fita a superfície do filme é examinada para verificar a presença de pontos de delaminação. Em todas as amostras o filme se manteve aderido ao substrato, sem o aparecimento de pontos de desplacamento, a **Figura 30** mostra fotos desse teste pra a amostra de 400 °C. Apesar de o teste da fita não ter desplacado os filmes é importante mencionar que durante o processo de corte das amostras de 100 e 200 °C para a preparação em seção transversal para posterior observação por MEV e FEG, os filme de a-C:H desplacaram completamente.



Figura 30: Fotografias do teste da fita Scotch 3M para a amostra de 400°C, em (a) antes do teste, em (b) durante o teste e em (c) após a remoção da fita.

5.5 Propriedades mecânicas e tribológicas do filme de a-C:H

A **Figura 31** mostra um gráfico de um ensaio de nanoscratch realizado na amostra cuja intercamada foi depositada com o substrato numa temperatura de 400 °C. Na imagem de microscopia óptica acima do gráfico são observadas as cinco trilhas geradas pelo ensaio, nessas trilhas a força lateral em função da distancia de riscamento é avaliada. Abaixo da imagem o gráfico da força lateral em função do ensaio de riscamento. A força lateral durante o teste, representada pela linha azul, mostra um aumento constante, sem nenhuma mudança brusca de força. De fato, com uma carga de 500 mN nenhum desplacamento foi observado. Tal comportamento tribológico também foi observado para as amostras preparadas com a intercamada depositada em 300 e 500 °C. Nos experimentos realizados por Cemin [46,56], os filmes de a-C:H depositados sobre o mesmo tipo de aço, e intercamada de SiC_x:H depositada a partir de TMS, apresentaram desplacamento espontâneo total dos filmes

já em temperaturas de deposição da intercamada de 100 °C. Nos ensaios de nanoscratch realizados nas amostras de 300 °C dos trabalhos citados, os filmes de a-C:H depositados apresentam desplacamento em uma carga crítica de 478 mN.



Figura 31: Na parte superior uma imagem de microscopia ótica mostrando as 5 trilhas geradas pelo teste de nanoscratch. Abaixo o gráfico de força vs. distancia e a força lateral gerada (linha azul).

A **Figura 32** apresenta micrografias de MEV de nas trilhas de riscamento para as amostras com intercamada depositada a 300 °C,400 °C e 500 °C nota-se a deformação gerada pela passagem da ponta de diamante, porém não aparecem pontos de desplacamento. As trilhas analisadas apresentam deformação classificada como tênsil, com fissuras em forma de arco [66].

FISSURAS EM FORMA DE ARCO



DIREÇÃO DO DESLIZAMENTO



Apesar de não ter sido observado uma força critica de desplacamento, Lc2, foi observado um regime de deformação plástica no filme. A carga mínima para o início da deformação plástica do filme de a-C:H foi determinada com o auxilio de imagens de microscopia óptica (MO). A imagem de MO da trilha, formada no ensaio de nanoscratch, é ajustada na mesma escala do gráfico gerado pelo nanoindentador. Dessa forma, é possível montar a figura com a imagem de MO acima do gráfico, como na Figura 31. Marcando na imagem de MO o ponto aonde a deformação começa e traçando uma linha para baixo até o gráfico de força aplicada (em vermelho, na Figura 27), determina-se qual a carga necessária para deformação plástica Lc1. Tal procedimento é realizado nas 5 trilhas e então, calculado o desvio padrão, é gerado gráfico da **Figura 33**. É observado um aumento da Lc1 em temperaturas de deposição maiores que 300 °C para a intercamada de SiC_x:H.



Figura 33: Carga crítica para o inicio do regime de deformação plástica em função da temperatura na deposição da intercamada (300 a 500 °C).

Esse comportamento em temperaturas maiores, especialmente entre 300 °C e 500 °C, aonde nenhum desplacamento é observado, pode ser relacionado as mudanças da composição química observada em função da temperatura de deposição e da não-homogeneidade da intercamada. Ao passo que a temperatura é aumentada (temperatura igual ou maior que 100 °C), o conteúdo relativo de H, Si e O diminui em comparação com C. Além disso, mais átomos de C são detectados na interface mais externa, o que melhora a adesão do filme.

No gráfico da **Figura 34** estão representados os resultados obtidos na análise de nanodureza do sistema a-C:H/ SiC_x:H depositado sobre o aço AISI 4140. As análises foram realizadas na profundidade de 100 nm, com o intúito de evitar a influência do substrato na medida. De acordo com os resultados obtidos é possível observar que os valores de dureza superficial do sistema a-C:H/SiC_x:H é independente da variação da temperatura de deposição da intercamada de SiC_x:H, apresentando valor médio de 12,5 GPa ± 0,5. De acordo com Robertson [6], filmes de a-C:H apresentam, normalmente, valores de dureza entre 10 e 20 GPa. Um filme que apresenta os valores obtidos nessa série de experimentos são classificados como a-C:H duros.



Figura 34: Valores de dureza do filme de a-C:H em função da temperatura na deposição da intercamada, medidos nos ensaios de nanoindentação.

Em DLCs o módulo de Young é controlado principalmente por ligações C-C^{sp3} e pelo teor de H no filme que quanto menor, maior será o módulo de Young. Assim, os filmes de DLC apresentam uma faixa muito ampla de valores de módulo, que vai de 20 GPa para filmes mais grafíticos podendo até chegar a mais de 700 GPa para filmes de carbono amorfo tetraédrico ou ta-C, que tem concentração de H menor que 10%. A **Figura 35** apresenta um gráfico com os módulos de Young calculados para os filmes depositados.



Figura 35: Módulos de Young calculados para os filmes de a-C:H em função da temperatura na deposição da intercamada.

A variação dos valores de módulo de Young para os filmes preparados está dentro do valor normalmente descrito na literatura para filmes do tipo a-C:H que é entre 60-210 Gpa [8]. A variação dos pontos para o módulo de Young e para a dureza segue uma tendência semelhante até 300 °C, porém a partir dessa temperatura é observada uma diminuição dos valores de módulo. É possível que a redução da espessura da intercamada acima de 300 °C cause interferência no cálculo do módulo, que recebe mais contribuições do substrato metálico.

5.6 Efeito da temperatura na formação de interfaces e influência na adesão dos filmes de a-C:H

Assim, conclui-se que a variação da temperatura do substrato durante a deposição da intercamada de SiC_x :H, e as alterações que essa variação de temperatura provoca na mesma, não afeta a estrutura química do filme de a-C:H. A partir das informações obtidas sobre as ligações químicas nas interfaces é possível representar o sistema esquematicamente na **Figura 36**.



Figura 36: Modelo esquemático do mecanismo de adesão e desplacamento do filme de a-C:H preparado da superfície da intercamada de SiC_x:H.

Quando a temperatura de deposição é de 100 °C, os filmes de DLC descolam completamente devido à presença de conteúdos relativamente altos de H e O que agem como ligantes terminais e passivam as ligações livres na interface mais externa, reduzindo a afinidade química. Quando o filme de DLC é depositado sobre essa intercamada, a quantidade de interações químicas é reduzida. Quando a temperatura de deposição é de 500 °C, os filmes de DLC permanecem ligados devido a ligações C-C mais forte e em maior quantidade que se formam na interface mais externa (DLC/SiC_x:H), o que aumenta, localmente, a adesão do filme de DLC no aço.

A energia cinética das espécies geradas por colisões no plasma são bastante baixas, de forma que temperaturas de deposição menores não irão transferir energia suficiente para que ocorra a quebra da molécula desses radicais [48-51]. Conforme o filme vai crescendo somente irão ocorrer novas ligações entre esses radicais relativamente grandes contendo mais hidrogênio e oxigênio, o que gera uma estrutura pouco definida. Justamente o aumento da temperatura de deposição pode quebrar as moléculas dos primeiros radicais que chegam a superfície além de conferir mobilidade superficial. Essa quebra de ligações deve ser a responsável pela retirada de H e O da estrutura também acompanhada pela retirada de uma quantidade menor de C e Si, refletida pela menor espessura da intercamada para temperaturas maiores. Pode se considerar que em temperaturas mais altas, especificamente a partir da 300°C ocorrem reações químicas que asseguram que somente as ligações mais fortes permanecerão no filme formado.

Outro mecanismo químico relevante para a adesão é a composição da zona intermediaria de SiC dentro da intercamada de SiC_x:H. As análises de GDOES das intercamadas revelam uma zona intermediária composta de Si-C cujo teor de H e O é diminuído, conforme é aumentada a temperatura de deposição. É reportado na literatura que a remoção de H da estrutura de filmes de a-SiC:H, principalmente em temperaturas acima de 350°C, aumenta o número de ligações Si-C, o que reduz o stress compressivo [61-63]. Portanto as intercamadas depositadas acima de 300 °C tem um potencial maior de adesão para o filme de a-C:H devido a menores forças compressivas que podem prejudicar as interações químicas nas interfaces. De fato, melhor adesão dos filmes de a-C:H foram obtidas com as intercamadas depositadas a partir de 300 °C.

6 Conclusões

Os resultados obtidos no trabalho demonstram que o aspecto químico é de fundamental importância na adesão de filmes de a-C:H em substratos metálicos. Quanto maior a temperatura do substrato metálico durante a deposição da

intercamada de SiC_x:H, maior é a mobilidade dos átomos na superfície e maior a cinética das reações químicas envolvidas na formação da intercamada. Essas reações causam, principalmente, a remoção do H e O do filme em formação, também é removida certa quantidade de C e Si o que acarreta em uma diminuição da espessura da intercamada. Com a remoção do H e O ocorre uma reestruturação físico-química no filme, com aumento no número ligações do tipo Si-Si, Si-C e C-C.

Os perfis químicos em profundidade obtidos por GDOES e as análises de EDS sugerem uma composição não homogênea ao longo da intercamada, de maneira que são observadas duas interfaces com composições químicas distintas. A interface mais interna, Aço/SiC_x:H, apresenta composição dominada por Si, e a interface mais externa, SiC_x:H/a-C:H, tem composição dominada por carbono. Ainda, os pontos máximos de concentração de Si e C dentro da intercamada revelam que a distribuição desses elementos sofre uma variação decorrente da temperatura de deposição.

Em temperaturas abaixo de 300 °C a distância entre os pontos máximos de Si e C diminui em proporção a diminuição da espessura total da intercamada, além disso a presença de H e O é considerável, impedindo a formação de ligações Si-C e C-C e aumentando o stress compressivo. Acima de 300 °C a remoção de H e O permite que ocorra uma maior difusão de átomos de C para dentro da intercamada de SiC_x:H durante a deposição do filme de a-C:H. Além disso, remoção de H e O e formação de maior quantidade de ligações Si-C reduzindo o stress compressivo da intercamada.

As analises qualitativas e quantitativas da adesão demonstram que a partir de 300 °C de temperatura de deposição da intercamada, o filme de a-C:H encontra-se aderido ao substrato metálico, sem apresentar pontos de delaminação, inclusive após o procedimento de corte para análise em MEV. Essa melhora na adesão, que já começa a ser observada na transição de 100 °C para 200 °C pode ser resultado da mudança da estrutura química nas interfaces. Numa interface interna, Aço/SiC_x:H, dominada por Si, é maior a probabilidade de serem formadas ligações do tipo Fe-Si, que são mais fortes do que ligações Fe-C, já numa interface externa, SiC_x:H/a-C:H, com maior concentração de carbono, é maior a probabilidade de formação de ligações entre as interfaces, a reestruturação do filme devido à remoção de H e O reduz o stress compressivo da intercamada, melhorando a adesão do filme de a-C:H.

Não foi possível determinar uma carga crítica de desplacamento, Lc2, já que com a força máxima que o equipamento pode aplicar não ocorreu desplacamento dos filmes. Porém a carga para o início da deformação plástica Lc1 apresenta uma

61

tendência de aumento para as amostras cujas intercamadas foram depositadas acima de 300 °C.

Finalmente, as análises de nanoindentação permitem concluir que a temperatura do substrato durante a deposição da intercamada não exerce influência na dureza do filme de a-C:H. Os valores de módulos de Young calculados para os filmes preparados estão dentro do esperado para filmes de a-C:H, porém a variação de valores entre os filmes preparados de forma idêntica pode ser resultado de algumas diferenças na espessura dos filmes, na casa dos nanômetros.

O trabalho atinge o objetivo proposto de melhorar a adesão de filmes de a-C:H em substratos metálicos pela modificação da estrutura físico-química de uma intercamada de adesão contendo silício depositada por um equipamento PECVD de baixo custo, sem uma etapa PVD que encarece o equipamento e é hoje, provavelmente a principal barreira a ser vencida para uma maior redução do custo de deposição de revestimentos DLC.

Perspectivas futuras

No que diz respeito ao trabalho contido nessa dissertação é importante submeter os filmes depositados a ensaio de riscamento aplicando maior carga, para determinar a carga crítica de desplacamento, Lc2. Em segundo lugar depositar somente as intercamadas nas mesmas condições do trabalho para analises de XPS e Raman, com o intuito de elucidar o tipo de ligações químicas com mais precisão e confirmar as hipóteses apresentadas. Por fim, é interessante uma análise do stress residual das camadas intermediárias.

O desenvolvimento de novos trabalhos pode seguir diversas rotas:

- Aplicação de bombardeio superficial de H ou Ar na superfície da intercamada depositada, antes da deposição do filme de a-C:H.

- Aumento do bias negativo durante o início da deposição da intercamada para estimular a incorporação de átomos de Si no substrato ferroso e então avaliar o efeito na adesão.

- Diminuir a pressão parcial de oxigênio no interior da câmara durante a deposição.
- Usar diferentes configurações de confinamento eletrostático.

Produção bibliográfica

Manuscrito aceito para publicaçãoo em revista internacional com revisão por pares.

E. R. PETRY, C. D. BOEIRA, F. CEMIN, L. M. LEIDENS, L. T. BIM, D. G. LARRUDE, M. E. H. MAIA DA COSTA, C. A. FIGUEROA, Physicochemical structure of SiCx:H to improve DLC adhesion on steel, Surface Engineering (2016). *In press.*

Trabalho apresentado em conferência internacional

E. R. PETRY, F. CEMIN, L. T. BIM, M. E. H. MAIA DA COSTA, I. J. R. BAUMVOL, S. S. TOMIELLO, C.A FIGUEROA, Physicochemical structure of Si adhesion interlayers on DLC deposited on AISI 4140 steel.

Apresentado na confêrencia anual da Sociedade dos Revestidores a Vácuo (Society of Vacuum Coaters - SVC) no ano de 2015 em Santa Clara, California, EUA. O trabalho foi um dos 5 selecionados dentre estudantes ao redor do mundo, cada estudante selecionado é contemplado com uma bolsa cobrindo transporte e acomodações.

7 Referências

[1] DAVIS, J. R., **Surface engineering for corrosion and wear resistance**. Ohio: ASM International, 2001.

[2] HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A., Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, 2012.

[3] ERDEMIR, A.; ERILYMAZ, O., Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry. **Friction 2**, v. 2, 2014.

[4] BRAND, J.; GADOW, R.; KILLINGER, A., Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, 2004.

[5] BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D., History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, 2014.

[6] ROBERTSON, J., Diamond-like amorphous carbon. Materials Science and Engineering, v. 37, 2002.

[7] GOPALAKRISHNAN, B.; SUBRAMANYAM, S.V., Many Phases of Carbon. **Resonance**, [S.I.], v. 7, 2002.

[8] DONNET, C.; ERDEMIR, A. (Eds.)., **Tribology of diamond-like carbon films**: Fundamentals and Applications. Springer, 2008.

[9] ROBERTSON, J., Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons. **Physical Review Letters,** v. 68, 1992.

[10] GRILL, A., Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 8, 1999.

[11] ROBERTSON, J., Deposition mechanisms for promoting sp3 bonding in diamondlike carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 2, 1993.

[12] DAVIS, C. A., A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v. 226, 1993.

[13] ROBERTSON, J., The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H. J Diamond and Related Materials, v. 3, 1994.

[14] LIFSHITZ, Y.; KASI, S. R.; RABALAIS, J. W., Subplantation model for film growth from hyperthermal species – Application to diamond. **Physical Review Letters**, v. 62, 1989.

[15] AISENBERG, S.; CHABOT, R., Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, 1971.

[16] HOLLAND, L., Some characteristics and uses of low-pressure plasmas in materials science. Journal of Vacuum Science and Technology, v. 14, 1977.

[17] HOLLAND, L.; OJHA, S.M., Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an r.f. target in a butane plasma. **Thin Solid Films**, v. 38, 1976.

[18] ANDERSSON, L.P. et al, Properties and coating rates of diamond-like carbon films produced by R.F. glow discharge of hydrocarbon gases. **Thin Solid Films**, v. 63, 1979.

[19] WEISSMANTEL, C. et al, Preparation of hard coatings by ion beam methods, **Thin Solid Films**, v. 63, 1979.

[20] BEWILOGUA K. et al, Proceedings of the International Conference on Solid Films and Surfaces Tokyo, Japan, 5-8 July 1978, **Surface Science**, v. 86, 1979.

[21] MICHLER, T. et al, DLC Films deposited by bipolar pulsed DC PACVD. **Diamond** and **Related Materials**, v.7, 1998.

[22] ARSLANBEKOV, R. R. et al, Cage Discharge: Theory and Experiment. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 24, 1996.

[23] GALLO, C. S. et al, Electrostatically Confined Plasma in Segmented Hollow Cathode Geometries for Surface Engineering. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, 2011.

[24] DUFRÈNE, S. M. M. et al, Hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition enhanced by electrostatic confinement: structure, properties, and modeling. **Applied Physics. A**, Materials Science & Processing, v. 117, 2014. [25] CASIRAGHI, C.; ROBERTSON, J.; FERRARI, A.C., Diamond like carbon for data and beer storage, **Materials Today**, v. 10, 2007.

[26] MIYOSHI, K., **Solid Lubrication: Fundamentals and Applications**, Marcel Dekker, Inc., 2001.

[27] EVANS, A.C.; FRANKS, J.; REVELL, P.J., Diamond-like carbon applied to bioengineering materials, **Surface & Coatings Technology**, v. 47, 1991.

[28] HAUERT, R., An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications, **Tribology International**, v. 37, 2004.

[29] GAHLIN. R.; LARSSON, M.; HEDENQVIST, P., Me-C:H coatings in motor vehicles, **Wear**, v. 249, 2001.

[30] CHEN, H et al, Growth of diamond films on stainless steel. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 212, 1992.

[31] WEI, C.; CHEN, C. H., The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. **Diamond and Related Materials**, v. 17, 2008.

[32] FORSICH, C.; HEIM, D.; MUELLER, T., Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrided and postoxidized steel deposited by DC-PACVD. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, 2008.

[33] MESKINIS, S. et al, XPS study of the a-C:H/Ti and a-C:H/a-Si interfaces. **Vacuum**, v. 80, 2006.

[34] EVANS, R. D. et al, The effects of structure, composition, and chemical bonding on the mechanical properties of Si-aC:H thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 157, 2002. [35] ISEKI, T. et al, Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon, **Diamond** and Related Materials, v. 15, 2006.

[36] ERDEMIR, A. et al, Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials**, v. 9, 2000.

[37] TRAVA-AIROLDI, V. J. et al, DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 516, 2007.

[38] CAPOTE, G. et al, Adherent amorphous hydrogenated carbon coatings on steel surfaces deposited by enhanced asymmetrical bipolar pulsed-DC PECVD method and hexane as precursor, **Surface and Coatings Technology**, v.251, 2014.

[39] LUNG, B. H.; CHIANG, M. J.; HON, M. H., Effect of gradient a-SiCx interlayer on adhesion of DLC films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 72, 2001.

[40] BONETTI, L. F. et al, Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, 2006.

[41] CAPOTE, G. et al, Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 516, 2008.

[42] NOTHE, M. et al, Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers. **Applied Surface Science**, v. 179, 2001.

[43] BURSIKOVA, V. et al, Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD. **Materials Science and Engineering A**, v. 324, 2002.

[44] ZAJICKOVA, L. et al, Correlation between SiO_x content and properties of DLC:SiO_x films prepared by PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, 2003.

[45] VERES, M. et al, Characterisation of a-C:H and oxygen-containing Si:C:H films by Raman spectroscopy and XPS. **Diamond and Related Materials**, v. 14, 2005.

[46] CEMIN, F. et al, On the hydrogenated silicon carbide (SiCx:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel, **Vacuum**, v. 109, 2014.

[47] NELIS, T.; PAYLING, R., Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: a **Practical Guide**. Cambridge: RSC, 2003.

[48] JEAUBERTEAU, J. L. et al, Comparison of Hexamethyldisiloxane Dissociation Processes in Plasma, **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, 2012.

[49] BASNER, R. et al., Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane, International Journal of Mass Spectrometry, v. 176, 1998

[50] JIAO, C. Q et al., Ion chemistries in hexamethyldisiloxane, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 23, 2005.

[51] OLIVER, W. C.; PHARR ,G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments **Journal of Materials Research**, v. 7, 1992.

[52] CHO, S. J. et al, Determination of elastic modulus and Poisson's ratio of diamondlike carbon films **Thin Solid Films**, v. 341, 1999.

[53] JIANG, X., Rayleigh mode in amorphous hydrogenated carbon films, **Physical Review B**, v. 43, 1991.

[54] BOURREAU C. et al, Growth kinetics and step coverage in plasma deposition of silicon dioxide from organosilicon compounds. **Materials Science and Engineering A**, v .139, 1991.
[55] BOURREAU, C. et al, Glow Discharge Deposition of Silicon Dioxide and Aluminum Oxide Films: A Kinetic Model of the Surface Processes, **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 10, 1990.

[56] CEMIN, F et. al, Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a-C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiC_x:H Buffer Layer, **Applied Materials & Interfaces**, v. 7, 2015.

[57] SCHÄFER, J et. al, Interface formation between hydrogen terminated Si(111) and amorphous hydrogenated carbon (a-C:H), **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 15, 1997.

[58] MACCHI, C. et. al, Stress and interfacial defects induced by amorphous carbon film growth on silicon, **Diamond and Related Materials**, v. 14, 2005.

[59] DEMICHELIS, F. et al, Hydrogen diffusion and related defects in hydrogenated amorphous silicon carbide, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 128, 1991.

[60] KELIRES, P. C. et al, Interfacial stability and atomistic processes in the *a*-C/Si (100) heterostructure system, **Physical Review B**, v. 57, 1999.

[61] LV, P. et al, Effect of Laser Annealing on amorphous Silicon Carbide Films Prepared by PECVD, **Proceedings of the 2009 4th IEEE International Conference of Nano/Micro Engineered and Molecular Systems**, January 5-8, 2009, Shenzhen, China.

[62] EL KAKHANI, M. A. et al, Effect of rapid thermal annealing on both the stress and the bonding states of a-SiC:H films, **Journal of Applied Physics**, v. 74, 1993.

[63] SANDERS, F. H. M., On the stress in plasma-deposited a-SiC:H films, **Surface** and **Coatings Technology**, v. 60, 1993.

[64] PENG, X. L.; CLYNE, T. W., Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part II - Interfacial toughness, debonding and blistering. **Thin Solid Films**, v. 312, 1998.

[65] NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A., A perspective on the optimization of hard carbon and related coatings for engineering applications. **Thin Solid Films**, v. 515, 2007.

[66] BULL, S. J., Failure modes in scratch adhesion testing. **Surface and Coatings Technology**. v. 50, 1991.