



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**

**PRÓ-REITORA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO**

**TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS  
MATERIAIS**

**ÂNGELA ELISA CRESPI**

**APERFEIÇOAMENTO DA ADESÃO DE FILMES FINOS DE CARBONO  
AMORFO HIDROGENADO ATRAVÉS DO ENTENDIMENTO FÍSICO-QUÍMICO  
DE INTERCAMADAS DE SILÍCIO**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

**Caxias do Sul, 2018**

**ÂNGELA ELISA CRESPI**

**APERFEIÇOAMENTO DA ADESÃO DE FILMES FINOS DE CARBONO  
AMORFO HIDROGENADO ATRAVÉS DO ENTENDIMENTO FÍSICO-QUÍMICO  
DE INTERCAMADAS DE SILÍCIO**

“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, 2018**

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

C921a Crespi, Ângela Elisa, 1990-  
Aperfeiçoamento da adesão de filmes finos de carbono amorfo  
hidrogenado através do entendimento físico-químico de intercadas de  
silício / Ângela Elisa Crespi. – 2018.  
83 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa.

1. Filmes finos. 2. Carbono. 3. Físico-química. 4. Processos químicos.  
I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 621.794

Índice para o catálogo sistemático:

1. Filmes finos	621.794
2. Carbono	546.26
3. Físico-química	544
4. Processos químicos	66.09

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Michele Fernanda Silveira da Silveira – CRB 10/2334

**ÂNGELA ELISA CRESPI**

**APERFEIÇOAMENTO DA ADESÃO DE FILMES FINOS DE CARBONO  
AMORFO HIDROGENADO ATRAVÉS DO ENTENDIMENTO FÍSICO-QUÍMICO  
DE INTERCAMADAS DE SILÍCIO**

Dissertação de mestrado submetida à avaliação da banca examinadora designada pelo colegiado do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul julgada adequada para obtenção do grau de mestre em materiais na área de processamento, caracterização e deposição de filmes finos. Aprovada em: 29 de março de 2018

**Banca examinadora:**

Professor Doutor Carlos A. Figueroa (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul-UCS

Professor Doutor Dante Ferreira Franceschini Filho  
Universidade Federal Fluminense- UFF

Professor Doutor Alexandre Fassini Michels  
Universidade de Caxias do Sul-UCS

Professor Doutor César Aguzzoli  
Universidade de Caxias do Sul-UCS

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Mari Moro Crespi e Egídio Crespi sem os quais eu não teria chegado até aqui, agradeço o incentivo para estudar e mesmo sem entender o que eu fazia direito sempre me apoiaram de todas as formas possíveis. Agradeço ao meu orientador Carlos A. Figueroa pelos ensinamentos, o método científico, caminhos e oportunidades geradas e doses de paciência desde 2008 em uma jornada única simbiótica de trabalho e aprendizagem. Pela formação de uma pesquisadora independente que saiu do interior e precisava de alguém que mostrasse o caminho.

Agradeço a todos os professores do programa de pós-graduação em engenharia e ciências dos materiais e pessoas com quem trabalhei desde 2008, todos ajudaram muito a construir o aprendizado para que eu chegasse até aqui hoje. O Grupo Epipolé de forma especial, fiéis escudeiros que sempre estavam lá quando necessário. Agradeço as preocupações, o incentivo, às mensagens daqui e de outro continente, correrias pra arrumar equipamentos, o crescimento simbiótico, discussões produtivas, a ideia deste trabalho. Aos grupos de pesquisa do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em especial ao professor Fernando Alvarez. E ao da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) ao Professor Sérgio Camargo e Carlos Kleber Nascimento de Oliveira este trabalho não seria tão completo sem as análises complementares realizadas com todo o apoio, disponibilidade de equipamento, recursos e a indispensável atenção dos alunos que me acompanharam durante estas tarefas dentro e fora do laboratório.

Agradeço ao Projeto Vale, a Plasmar Tecnologia e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento e concessão da bolsa.

Difícil descrever em palavras, seria necessário uma ferramenta mais precisa para quem lê esse simples agradecimento entender todo o sentido da gratidão, principalmente quando o trabalho não depende somente de você. É como se você estivesse pendurado em um penhasco e em certos momentos sem saída para transpor uma pedra, você não conseguiria continuar sem ajuda. Espero que todos lembrem-se da importância que tiveram nesta jornada direta e indiretamente.

*“O importante é não parar de questionar. A curiosidade tem sua própria razão de existir.”*

**Albert Einstein**

## RESUMO

A classe de materiais constituída pelos denominados filmes finos de *diamond-like carbon* (DLC) e, em particular, os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) possuem propriedades de interesse tanto acadêmico quanto tecnológico. A alta resistência ao desgaste e os coeficientes de atrito ultra baixos podem ser encontrados nos filmes a-C:H que contêm entre 40 e 50% de hidrogênio na sua composição. Entretanto, estes filmes possuem baixa ou nula adesão em ligas ferrosas. Assim, intercamadas à base de silício são empregadas para aumentar a adesão do filme diminuindo as incompatibilidades químicas e térmicas em substratos ferrosos (substrato-filme), mediante o aumento das ligações químicas fortes numa estrutura sanduíche. Duas condições de contorno foram analisadas na deposição da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H a partir do precursor hexametildisiloxano (HMDSO) utilizando o processo de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD). Na primeira série, a intercamada foi depositada em diferentes temperaturas entre 85°C e 180°C, em seguida submetida a 6 min de *etching* de hidrogênio e 1 h de filme a-C:H foi depositado para avaliação da adesão. Na segunda série, a intercamada foi depositada em diferentes tensões elétricas entre -500 V e -800 V, e logo submetida a 1 min de *etching* de H<sub>2</sub> e 1 min de deposição de filme a-C:H, dirigindo o estudo para propriedades físico-químicas da interface mais externa da intercamada (a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H). Ambas as séries foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES). Para a primeira série de deposição de intercamada, a carga crítica foi medida para avaliar a adesão dos filmes a-C:H. Já para a segunda série, a interface mais externa das intercamadas depositadas em diferentes tensões foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), a fim de investigar a composição e entorno químico e por espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) para estrutura vibracional. Os resultados verificados para a primeira série são: a limpeza química seletiva induzida pelo *etching* de H<sub>2</sub> reduz elementos nocivos e ligações de caráter passivo para adesão. Ao mesmo tempo, há criação de ligações mais fortes, como Si-C, C-C em baixas temperaturas, o que garante uma carga crítica elevada (3,4 N) para a amostra depositada a 85°C, da mesma ordem de grandeza das amostras com intercamada depositada em 300 °C sem *etching* de H<sub>2</sub>. Em relação à segunda série, para intercamadas de a-SiC<sub>x</sub>:H depositadas com tensões mais altas observa-se que o conteúdo atômico de oxigênio diminui. Com a dessorção de átomos de oxigênio em plasmas mais energéticos, a formação de carbeto de silício (Si-C) é mais provável, o que melhora a adesão de filmes a-C:H. Novos parâmetros de processo e ainda com um controle mais apurado das variáveis podem vir a criar filmes finos de a-C:H mais aderidos em ligas ferrosas, reduzindo custos industriais e aumentando o espectro de aplicação em diversas áreas.

**Palavras-chave:** DLC, intercamada, adesão, baixa temperatura, tensão

## ABSTRACT

The diamond-like carbon (DLC) thin films family, in particular hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H) have interesting properties for academic and technological purposes. High wear and ultra-low friction can be found in a-C:H films that contain 40% to 50% hydrogen in its composition. However, these films have low/null adhesion to ferrous alloys. Thus, silicon-based interlayers play an important role on film adhesion lessening thermic and chemical incompatibilities to ferrous alloy (substrate-film) by increasing stronger chemical bonds in the interfaces of a sandwich-like structure. Two boundary conditions have been analyzed in deposition of a-SiC<sub>x</sub>:H interlayer from hexamethyldisiloxane (HMDSO) employing plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process. Considering the first series, the interlayer was deposited in different temperatures from 85°C to 180°C, after submitted to 6 min hydrogen etching and 1h a-C:H film deposition to adhesion evaluation of films. For the second series the interlayer was deposited in different plasma voltages (-500V to -800V), submitted to 1 min H<sub>2</sub> etching and 1 min a-C:H driving the study to physical-chemical properties of the outermost interface (a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H). Both series have been investigated by scanning electron microscopy (SEM), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). For the first temperature interlayer deposition series the critical load was measured for evaluate a-C:H films adhesion. The outermost interface of different voltage interlayers depositions (second series) were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in order to investigate chemical environment and composition and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for vibrational structures. The results for the first series are: the effect of hydrogen etching in selective chemical cleaning inducts the reduction of harmful elements and passivating bonds. Meanwhile it creates stronger ones like Si-C, C-C bonds in lower temperatures. This guarantees a critical load (3,4 N) for 85°C as interlayers deposited in 300°C without etching. For the second series in higher deposition voltage of a-SiC<sub>x</sub>:H interlayers, oxygen content diminishes. Since oxygen atoms desorb in more energetic plasma the formation of silicon carbide (Si-C) is more likely to improve a-C:H thin films adhesion. New process parameters and more accurate control of the variables can create a-C:H thin films more adhered to ferrous alloys, reducing industrial costs and increasing the application spectrum in several areas.

Keywords: DLC, interlayer, adhesion, low temperature, voltage.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação das hibridizações do carbono. ....	22
<b>Figura 2:</b> Estruturas alotrópicas do carbono .....	22
<b>Figura 3:</b> Diagrama ternário de fases para a-C. A região central representa a localização dos filmes do tipo DLC. Ambos os cantos inferiores do triângulo não representam filmes de carbono amorfo. ....	23
<b>Figura 4:</b> a) Representação do dispositivo de confinamento, b) Foto representativa do plasma confinado no interior do dispositivo. ....	26
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de delaminação do filme de DLC. a) representação de micrografia de trinca e b) bolhas. ....	28
<b>Figura 6:</b> Interfaces da intercamada a-SiCx:H depositadas a partir de TMS a) abaixo de 300°C e b) acima de 300°C. ....	30
<b>Figura 7:</b> Modelo esquemático proposto para reações de remoção de Si em diferentes temperaturas. ....	33
<b>Figura 8:</b> Dispositivo para deposição PEVCD localizado no LESTTII na UCS. ....	37
<b>Figura 9:</b> Representação esquemática do sistema sanduíche da amostra final de deposição de intercamada a-SiCx:H e filmes a-C:H. ....	38
<b>Figura 10:</b> Sequência esquemática das etapas da série temperatura com os respectivos tempos de deposição e a indicação da variável de processo. ....	40
<b>Figura 11:</b> Sequência esquemática das etapas de processo da série tensão com os respectivos tempos de deposição e a variável de processo. ....	42
<b>Figura 12:</b> Visualização esquemática das técnicas de caracterização realizada por série neste trabalho. ....	45
<b>Figura 13:</b> Comparação qualitativa da adesão de filmes de a-C:H de amostras com intercamada de HMDSO depositadas em diferentes temperaturas, a) submetidas ao <i>etching</i> , b) não submetidas ao <i>etching</i> de hidrogênio [69]. ....	46
<b>Figura 14:</b> Micrografias óticas de topo (filme a-C:H) das amostras com intercamada depositadas em a) 85°C e b) 180°C. ....	46

<b>Figura 15:</b> Microscopia eletrônica por FEG de elétrons retroespalhados da amostra com intercamada depositada a 125°C demonstrando três regiões distintas substrato intercamada e filme a-C:H. A linha pontilhada é somente para guiar os olhos. ....	48
<b>Figura 16:</b> Mapa químico da superfície em seção transversal, da amostra com intercamada depositada em 125°C. ....	48
<b>Figura 17:</b> Esquema da arquitetura a-C:H/a-SiCx:H/aço sobreposta em uma micrografia em seção transversal e o perfil químico por GDOES para a amostra com a intercamada depositada a 180°C. ....	51
<b>Figura 18:</b> <i>Scotch Test</i> representativo da série temperatura da amostra 85°C.....	53
<b>Figura 19:</b> Amostras da série temperatura após o <i>Scotch test</i> .....	54
<b>Figura 20:</b> Aspecto da superfície das amostras em função da tensão de deposição da intercamada.....	57
<b>Figura 21:</b> Micrografias em seção transversal da intercamada depositadas em a) 500 V e b) 800 V. A linha pontilhada delimita a região da intercamada. ....	58
<b>Figura 22:</b> Mapa químico dos elementos por EDE da amostra com intercamada depositada com 800 V. ....	59
<b>Figura 23:</b> Análise de GDOES: a) Amostra com deposição da intercamada a 500 V b) amostra 800 V de deposição de intercamada um minuto de <i>etching</i> de hidrogênio um minuto de deposição filme a-C:H. A linha pontilhada serve somente para delimitar a região da intercamada e a seta vertical para demonstrar a diferença intensidade de oxigênio entre as amostras. ....	59
<b>Figura 24:</b> FTIR das amostras com intercamadas depositadas em diferentes tensões. As setas verticais são somente para verificação da amplitude do pico. ....	61
<b>Figura 25:</b> Espectro de FTIR para intercamadas depositadas com TMS em diferentes temperaturas ....	62
<b>Figura 26:</b> Diagrama ilustrativo da interface mais externa da intercamada a-SiCx:H. Localizada entre o filme a-C:H e a intercamada, foco deste estudo. ....	63

**Figura 27:** Série tensão com uma hora de deposição de filme a-C:H para análise visual da adesão dos filmes em função da tensão de deposição da intercamada ....  
.....68

## LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1:** Taxa de *etching* de Si versus densidade de corrente, em chips de Si, sob varias temperaturas, a pressão constante de hidrogênio = 0,3 mbar.....32
- Gráfico 2:** Densidade de defeitos versus temperatura de deposição da intercamada de HMDSO (a linha pontilhada representa a tendência, o erro foi calculado estimando o desvio padrão de três contagens amostrais).....47
- Gráfico 3:** Evolução da espessura da intercamada versus temperatura de deposição, após o *etching* de H<sub>2</sub> (a linha representa a tendência, e o erro é calculado a partir do desvio da média das espessuras das intercamadas). .....49
- Gráfico 4:** Análise de GDOES: a) Amostra com deposição da intercamada a 100°C, seis minutos de *etching* de hidrogênio e 1h de deposição filme a-C:H. b) Amostra 100°C mesmos parâmetros sem *etching* de hidrogênio[69].....50
- Gráfico 5:** Perfil em profundidade dos picos silício para a série temperatura. 50
- Gráfico 6:** Comparativo de amostras com e sem *etching* de hidrogênio em diferentes temperaturas de deposições em função das razões a) Si/C e b) C/H c) Si/O e d) C/O respectivamente na região da intercamada. (A linha pontilhada serve somente para guiar os olhos, o erro experimental das razões é de 10%, baseado em trabalhos anteriores [57])......53
- Gráfico 7:** Curva carga (N) versus tempo da amostra com intercamada depositada em 85°C. Imagem de microscopia ótica da trilha de delaminação na superfície do filme a-C:H.....54
- Gráfico 8:** Carga crítica média ( $L_{c2}$ ) em N por temperatura de deposição da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H.(A linha pontilhada serve somente para guiar os olhos).....56
- Gráfico 9:** Espessura da intercamada em função da tensão de deposição. (A linha demonstra a tendência linear de crescimento das amostras, o erro foi calculado pelo desvio padrão da média da espessura.).....58
- Gráfico 10:** Razão de conteúdos a) Si/O e C/O b) C/H e Si/C em função da tensão de deposição da intercamada submetidas a um minuto de *etching* de H<sub>2</sub> e um minuto de deposição de filmes a-C:H. ....60

**Gráfico 11:** Deconvolução do espectro associado ao nível 2p do silício. a) comportamento da energia de ligação do Si 2p (as setas horizontais servem pra guiar o leitor do movimento do pico). b) modelo de deconvolução representando a série tensão. c) comportamento das concentrações atômicas das componentes em função da tensão de deposição da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H (a linha pontilhada serve somente para guiar os olhos). .....64

**Gráfico 12:** Deconvolução do espectro associado ao nível 1s do carbono. a) comportamento da energia de ligação do C 1s (as setas horizontais servem pra guiar o leitor do movimento do pico); b) concentração dos componentes da deconvolução dos picos para diferentes tensões de deposição da intercamada a (linha pontilhada serve somente para guiar os olhos). .....65

**Gráfico 13:** a) Conteúdo atômico de oxigênio, (a linha pontilhada representa a tendência.) b) picos do oxigênio em função da tensão (as setas verticais representam à amplitude do pico em 500 e 800 V, as setas horizontais servem pra guiar o leitor do movimento do pico). .....66

**Gráfico 14:** Concentração dos elementos em função de tensões de deposição da intercamada, associado à deconvolução do espectro ao nível 1s do oxigênio. ....67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Lista de filmes de carbono amorfo e materiais de carbono em diferentes configurações.....	24
<b>Tabela 2:</b> Coeficiente de expansão térmica de metais da intercamada, DLC e aço. ....	29
<b>Tabela 3:</b> Ionização parcial e absoluta por impacto do HMDSO em função da energia do elétron (eV).....	34
<b>Tabela 4:</b> Composição (em massa) do Aço AISI 4140 (%). ....	36
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros de <i>etching</i> de argônio .....	38
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros para deposição da intercamada de HMDSO, série temperatura.....	39
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros de processo de <i>etching</i> da série temperatura .....	39
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros para deposição de filmes a-C:H, série temperatura.....	40
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros para deposição da intercamada de HMDSO, série tensão. ....	41
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros para o <i>etching</i> de hidrogênio para a série tensão. ....	41
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros para deposição do filme a-C:H, série tensão.....	42
<b>Tabela 12:</b> Designação das amostras de acordo com o parâmetro variado.....	43
<b>Tabela 13:</b> Ligações químicas, energias de ligação aproximadas, possíveis composições e referências das contribuições resultantes da deconvolução do espectro da análise do Si 2p da interface a-C:H / a-SiCx:H.....	64
<b>Tabela 14:</b> Ligações químicas, energias de ligação aproximadas, possíveis composições e referências dos picos resultantes da deconvolução do espectro da análise do C1s das interfaces a-C:H/ a-SiCx:H.....	65
<b>Tabela 15:</b> Ligações químicas, energias de ligação aproximadas, possíveis composições e referências dos picos resultantes da deconvolução do espectro da análise do O1s da interface a-C:H/ a-SiCx:H.....	68

## LISTA DE EQUAÇÕES

**Equação 1-** Reação química do silício com hidrogênio..... 31

**Equação 2-** Reação dióxido de silício com hidrogênio..... 33

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

a-C – carbono amorfo  
a-C:H – carbono amorfo hidrogenado  
a-Si – silício amorfo  
a-Si:H – silício amorfo hidrogenado  
a-SiC – carbeto de silício amorfo  
a-SiC<sub>x</sub>:H – carbeto de silício amorfo hidrogenado  
a-SiC:H:O – carbeto de silício amorfo hidrogenado oxigenado  
AISI – Sistema Americano para Classificação de Aços  
DC – corrente contínua  
DLC – carbono tipo diamante (diamond-like carbon)  
E<sub>a</sub> – energia de ativação  
EDE – espectroscopia de Raios X por dispersão em energia  
eV- elétron volt  
GDOES – espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente  
HMDSO – hexametildisiloxano  
kJ – quilojoule  
L<sub>c2</sub> – carga crítica da primeira delaminação adesiva  
LESTTII- Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II.  
MEV – microscopia eletrônica de varredura  
N- newton  
Pa-Pascal  
PECVD – deposição química a vapor assistida por plasma  
PVD – deposição física a vapor  
RF – radiofrequência  
a-SiC<sub>x</sub>:H.- carbeto de silício amorfo hidrogenado  
SiC – carbeto de silício  
Sccm – standard cubic centimeter per minute  
ta-C – carbono amorfo tetraédrico  
ta-C:H – carbono amorfo tetraédrico hidrogenado  
T – temperatura  
TEOS – tetraetoxisilano  
TMS – tetrametilsilano  
UCS- Universidade de Caxias do Sul  
XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>21</b>
2.1	CARBONO AMORFO .....	21
2.1.1	Estrutura química.....	21
2.1.2	Classificação de filmes de DLC. ....	23
2.1.3	Métodos de deposição .....	24
2.1.4	Adesão.....	26
2.1.5	Métodos para melhorar a adesão .....	28
2.1.6	Química da intercamada na adesão. ....	29
2.1.7	<i>Etching</i> de H <sub>2</sub> .....	31
2.1.8	Plasma de HMDSO.....	33
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>35</b>
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
4.1	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS .....	36
4.2	.....DEPOSIÇÃO DOS FILMES (a-C:H) E INTERCAMADAS (a-SiC <sub>x</sub> :H) .....	36
4.2.1	<b>Primeira série: Deposição da intercamada em baixas temperaturas com <i>etching</i> de H<sub>2</sub> .....</b>	<b>38</b>
4.2.2	<b>Segunda série: deposição da intercamada em diferentes tensões do plasma .....</b>	<b>41</b>
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>45</b>
5.1	EFEITO DO <i>ETCHING</i> DE HIDROGÊNIO EM PLASMA DE BAIXA TEMPERATURA .....	45
5.1.1	Análise química e microestrutural em seção transversal.....	47
5.1.2	Perfil químico da intercamada de a-SiC <sub>x</sub> :H e interfaces.....	49

<b>5.1.3</b>	<b>Adesão.....</b>	<b>53</b>
<b>5.2</b>	<b>EFEITO DA TENSÃO EM INTERCAMADAS DE HMDSO.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Análise macroestrutural.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Análise microestrutural e química.....</b>	<b>57</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Perfil químico e estrutura vibracional da intercamada de a-SiCx:H e interfaces.....</b>	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>70</b>
<b>8</b>	<b>PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS.....</b>	<b>70</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS:.....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE A- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>79</b>
	<b>APÊNDICE B – QUADRO DE AMOSTRAS COMPLEMENTARES.....</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A eficiência energética e a eco-tribologia têm atraído interesse, principalmente pelas metas de cortes de emissões e consumos estipulados pelas agências internacionais. Soluções sustentáveis são imprescindíveis frente ao progressivo aumento da poluição e mudanças climáticas. Dentre as alternativas para alcançar estas metas e soluções, enquadram-se a estipulação de programas de eficiência energética pelos governos, a busca por métodos cada vez mais eficientes de redução de perdas energéticas, utilização de fontes renováveis, desenvolvimento tecnológico de novos materiais e processos [1-3].

Tanto na indústria quanto na área de transportes as perdas energéticas estão relacionadas aos fenômenos tribológicos, principalmente ao atrito e ao desgaste. Mesmo com os recentes esforços ainda há muito para solucionar. Nos EUA um terço da energia do país é consumido para superar este tipo de perda [4]. Já considerando o setor industrial, a mineração consome 40% e a indústria de papel consome de 25% a 32% de toda a energia envolvida para superar o atrito [5]. Na área de transportes algumas opções podem ser consideradas como o uso de motores turbo e motores elétricos que gastam aproximadamente a metade da energia para vencer o atrito que motores a diesel. No ano de 2015, 200 milhões de litros de combustível poderiam ter sido economizados reduzindo atrito em veículos de carga e passeio [4, 6].

A pesquisa e investimento por novas tecnologias para suprir a demanda atual de novos processos e materiais com melhores propriedades são crescentes e contribuem para acelerar as metas de corte de emissões internacionais e reduzir o atrito em diversos processos da indústria. O Brasil encontra-se abaixo das metas colocadas em tratados internacionais de cortes de emissões de CO<sub>2</sub> para 2020, e até o momento, os esforços foram classificados como insuficientes [7, 8]. A maior abrangência de pesquisa relacionada à tribologia está na área de engenharia de superfícies relacionadas a perdas e eficiência energética [1, 3]. Aliado a esta busca por propriedades de interesse, os avanços em novos processos e adaptações de tecnologias a plasma menos danosos ao ambiente, com menores gastos energéticos tem sido impulsionados [9]. Simultaneamente a investigação de filmes finos cresce, pois podem ser aplicados em componentes já fabricados sem alteração de suas dimensões originais [10]. Filmes finos do tipo DLC (*diamond-like carbon*) podem reduzir perdas por atrito em até 30% quando depositado em aços, podendo chegar a 90% em alguns casos especiais. Desde os anos

2000 o uso em larga escala de DLC vem contribuindo também para reduções de emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera [11, 12].

Filmes finos de DLC são materiais de estado da arte combinando as diferentes estruturas alotrópicas do carbono. Possuem alta aplicabilidade graças às suas propriedades como, ultra baixo coeficiente de atrito, baixo desgaste, inércia química, biocompatibilidade, alta resistividade elétrica, alta dureza entre outras [13, 14]. Em particular, nos filmes a-C:H, o coeficiente de atrito pode estar entre 0,07 a 0,013 variando o teor de hidrogênio [14, 15]. A *Nissan Motors Company* utiliza filmes de DLC do tipo ta-C com alta dureza (80 GPa) e baixo teor de hidrogênio em tuchos dos motores V6 desde 2006, que associado a lubrificantes melhora o consumo de combustível em 2% [16]. Além de tuchos, os filmes são depositados no sistema de pistões, sistema de válvulas de comando, rolamentos, sistemas de injeção e engrenagens [17].

Para a obtenção de filmes finos de a-C:H sobre substratos ferrosos como aço, diferentes arquiteturas de intercamada devem ser depositadas entre o substrato e o filme fino devido à baixa afinidade química deste último sobre ligas ferrosas. Esta intercamada pode ser composta de cromo, titânio ou compostos contendo silício. Por consequência melhora-se a adesão química e nivelam-se os coeficientes de expansão térmicos entre filme fino e substrato. Esta deposição pode ser feita por meio de uma variedade de processos de deposição. Os mais comumente empregados para filmes de a-C:H são a deposição física a vapor (PVD) e a deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD). Apesar da importância e funcionalidade da intercamada para a maioria das aplicações de filmes de a-C:H e extenso uso pela indústria, poucos trabalhos exploram os fenômenos físico-químicos tanto da intercamada como de suas interfaces, ainda, sua correlação com a carga crítica para delaminação do filme de a-C:H (adesão) [18]. Assim é importante abordar variações de condições de contorno como *etching* de hidrogênio para a modificação química da interface (região intercamada-filme) tendo em vista menores temperaturas de processo e a variação da tensão de deposição da intercamada e sua influência nas propriedades físico-químicas. Tais estudos são úteis para o entendimento físico-químico da adesão de filmes finos em diversificadas condições de processo para aplicações em processos industriais ou automobilísticos garantindo adesão do filme a-C:H sobre aço a relativa baixa temperatura.

## 2 ESTADO DA ARTE

Nesta seção, serão apresentados itens necessários para entendimento e discussão dos resultados deste trabalho.

### 2.1 CARBONO AMORFO

Carbono amorfo consiste em uma rede desordenada de átomos de carbono com uma mistura de ambas as ligações coordenadas do carbono  $sp^3$  e  $sp^2$  [12]. As pesquisas com carbono são inovadoras e novos materiais com diferentes propriedades podem surgir a partir do carbono amorfo. Como a sintetização de um material mais duro que o próprio diamante a partir de carbono amorfo, o Q-carbono, além de propriedades interessantes como superlubricidade entre outras [19, 20]. Do mesmo modo, diferentes tipos de filmes de carbono amorfo com diferentes hibridizações do carbono e ainda, com ou sem a presença de hidrogênio englobam-se na grande família chamada de *diamond-like carbon* ou DLC [12].

Os registros dos primeiros filmes de DLC foram em 1953 por Schmellenmeier [12]. Apesar da nova descoberta, somente 20 anos mais tarde este filme retornou à cena científica. Nesta mesma época vários grupos de pesquisa começaram a estudar e descobrir e suas propriedades como o seu baixo atrito [9, 12, 14]. Assim, a quantidade de publicações aumentou de forma exponencial de 1989 a 2016. As pesquisas com DLC expandiram e cada vez mais novos métodos de deposição, diferentes fontes de carbono e novas estruturas de filmes descobertos [14, 21-23].

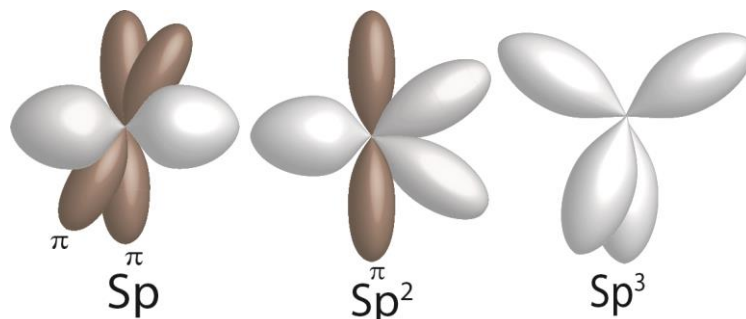
#### 2.1.1 Estrutura química

Há uma grande variedade de estruturas do carbono tanto cristalinas quanto desordenadas, graças às propriedades de hibridização dos orbitais p e s. O segundo nível energético do carbono origina os orbitais  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  demonstrados na Figura 1.

A hibridização  $sp^3$  é característica do diamante, os quatro elétrons de valência do carbono realizam ligações sigma ( $\sigma$ ) as quais são arranjadas em uma configuração tetraédrica. Nesta configuração a interpenetração acontece frontalmente e a ligação é forte. A ligação  $sp^2$  é encontrada em estruturas gráficas, três dos quatro elétrons de valência fazem ligação do tipo sigma e estão arranjados de forma trigonal neste plano. O quarto elétron de valência ocupa um orbital atômico perpendicular ao plano trigonal, o qual se superpõe lateralmente e faz uma ligação mais fraca do tipo pi ( $\pi$ ). Em se

tratando da hibridização  $sp$  somente dois dos elétrons de valência realizam ligações  $\sigma$  no eixo  $x$ , e os dois restantes realizam ligações  $\pi$  [21].

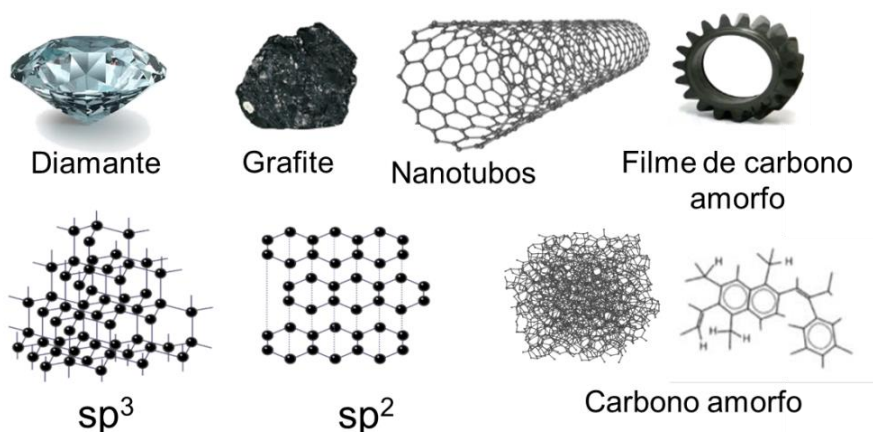
**Figura 1:** Representação das hibridizações do carbono.



Fonte: Adaptado de [21].

A Figura 2 apresenta algumas formas alotrópicas do carbono mais comuns assim como sua estrutura. As propriedades do diamante como alta dureza e baixo desgaste são conferidas pelas ligações direcionais  $\sigma$ , da estrutura  $sp^3$ . Estruturas mais macias e propriedades como a baixa resistividade elétrica do grafite são conferidas pelas fracas ligações de van der Waals [12, 21, 24]. Os filmes de DLC não apresentam qualquer estrutura ordenada, Jacob et al. [25] reportou a presença de clusters de carbonos  $sp^2$  interconectados com carbonos hibridizados na forma  $sp^3$ .

**Figura 2:** Estruturas alotrópicas do carbono



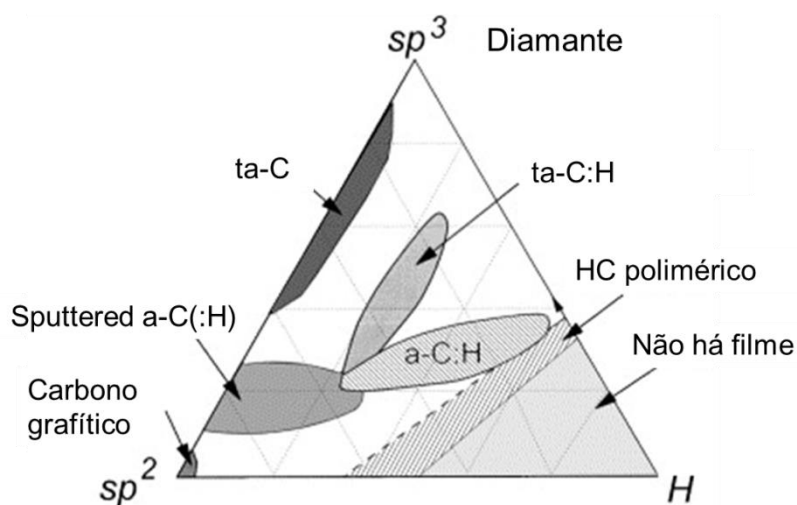
Fonte: Adaptado de [18].

A estrutura química dos filmes finos de carbono amorfo pode variar entre as estruturas do diamante policristalino, dos hidrocarbonetos alifáticos e do grafite [21, 23, 26].

### 2.1.2 Classificação de filmes de DLC.

DLC é o termo utilizado para a designação de uma série de filmes de carbono amorfo. Grill et al. [14] reporta que filmes com conteúdo de até 50% de hidrogênio são classificados como filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e filmes com menos de 1% de hidrogênio como carbono amorfo (a-C). O diagrama ternário de fases está apresentado na Figura 3.

**Figura 3:** Diagrama ternário de fases para a-C. A região central representa a localização dos filmes do tipo DLC. Ambos os cantos inferiores do triângulo não representam filmes de carbono amorfo.



Fonte: Adaptado [27].

Pelo diagrama observa-se o carbono amorfo tetraédrico (ta-C) com uma maior porcentagem de hibridizações  $sp^3$ , (até aprox. 85%) que filmes a-C:H. Ainda, que o carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) e o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) encontram-se no centro do diagrama caracterizando bem a combinação que estes filmes representam [14, 25]. O canto direito e esquerdo não representam filmes de carbono amorfo. O primeiro é composto por estruturas grafíticas vítreas e o segundo pela formação filmes poliméricos [17, 27].

A Tabela 1 representa um resumo de alguns materiais mais comuns e filmes que podem ser obtidos, assim como suas propriedades. Atualmente há uma variedade maior de filmes não demonstrados na Tabela 1 com inserção de metais, nanopartículas, dopagens e etc [28-30].

**Tabela 1:** Lista de filmes de carbono amorfo e materiais de carbono em diferentes configurações.

Classificação	sp <sup>3</sup> (%)	H (%)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	100
Grafite	0	0	5
ta-C	80-88	0	80
a-C:H hard	40	30-40	10-20
a-C:H soft	60	40-50	<10
ta-C:H	70	30	50
Polietileno	100	67	0,01

Fonte: Adaptado de[21].

### 2.1.3 Métodos de deposição

Os desenvolvimentos recentes em deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), e processos de deposição física a vapor (PVD) como *magnetron sputtering* (MS), *high-power impulse magnetron sputtering* (HiPIMS), deposição a laser pulsado, tecnologias de arco catódico entre outras fornecem a flexibilidade necessária na concepção e desenvolvimento de revestimentos do tipo DLC multifuncionais, nanoestruturados ou de múltiplas camadas com excelente dureza, atrito, tenacidade e resistência à corrosão, porém um novo foco surge atualmente, o custo de processo [9, 31]. Filmes com maior quantidade de ligações sp<sup>3</sup> em sua composição e alta dureza como o ta-C e o *sputtered* a-C(:H), são obtidos por PVD, devido à alta energia cinética envolvida na deposição. Recentemente desenvolvido, o HiPIMS utiliza um método convencional de *sputtering*, aliado a um pulso elevado de potência (vários kW/cm<sup>2</sup>) por um curtíssimo espaço de tempo, criando um plasma altamente denso com alta taxa de *sputtering* [32]. Ainda pelo método de PVD, o DLC dopado é depositado usualmente combinando-se alvos do metal a ser depositado e de grafite [9, 13]. Diante de tantas

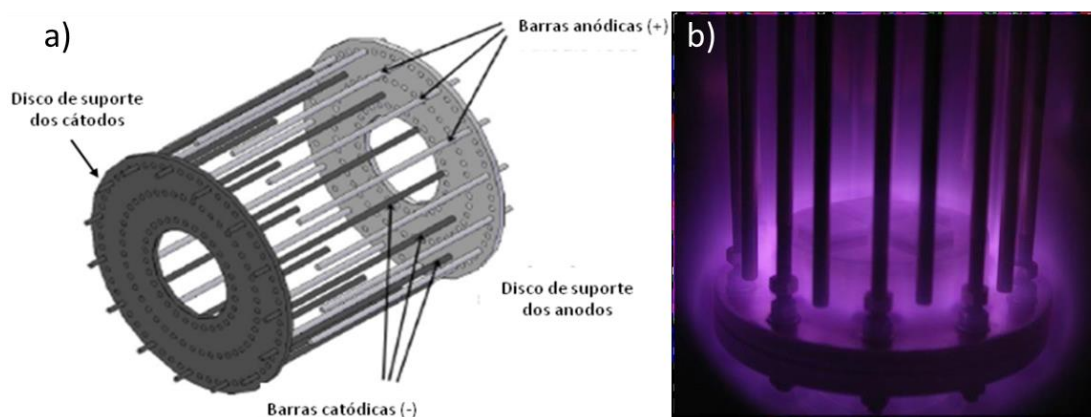


opções, existe uma necessidade crítica de reduzir ainda mais os custos de processo. Visto que processos por PVD utilizam equipamentos robustos como câmaras e bombeamento de alto ou ultra-alto vácuo e entre 3 a 4 fontes potentes, o que repercute em elevados investimentos [10, 33]. Frente a isso a maioria dos filmes a-C:H com intercadas contendo compostos de Si são feitos por processos mais econômicos de deposição química a vapor assistida (PECVD) [13].

PECVD é uma forma de deposição química a vapor que envolve a formação de plasma por uma diferença de potencial que pode ser por uma fonte RF, DC, pulsada e etc. [34]. O plasma é formado através da ionização de um gás entre dois eletrodos, a pressão controlada em um reator. Este gás ionizado que gera descargas luminescentes ou plasma é reativo devido às colisões de elétrons e moléculas, por conseguinte, induz reações químicas e interações entre o substrato e o plasma. O resultado destas interações é um filme fino sólido que se condensa na superfície do substrato [10, 35]. As melhorias neste processo permitem sua plena reprodutibilidade. Dentre as vantagens podem-se citar, a deposição em diferentes geometrias de substratos, emprego de diferentes precursores e ainda, existe a simplicidade de instrumentação, possível utilização de câmaras de baixo a alto vácuo. Finalmente, a redução do custo final do equipamento torna o processo de PECVD mais barato [9, 35].

Somado a isso, há possibilidade de aumentar a densidade do plasma mediante uma recente inovação, o confinamento eletrostático que melhora a uniformidade do plasma com a utilização de menores tensões de deposição [36]. O dispositivo de confinamento eletrostático melhora a densidade de elétrons no plasma podendo aumentar as colisões e reações locais em pressões de 1 a 50 Pa [37, 38]. O dispositivo consiste em barras dispostas cilíndricamente (Figura 4), e de forma alternada sofrem uma diferença de potencial, ou seja, quando uma barra é carregada positivamente a barra seguinte é negativa se tornando anodos e catodos alternados. As amostras são inseridas no interior deste dispositivo fixo no interior do reator. Uma vez estabelecido à diferença de potencial o plasma é mais denso no interior do dispositivo devido à sua geometria [39, 40].

**Figura 4:** a) Representação do dispositivo de confinamento, b) Foto representativa do plasma confinado no interior do dispositivo.



Fonte: Adaptado [39].

Os filmes obtidos a partir deste processo são altamente modificados, com a variação do gás precursor (ex.  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ , benzeno) utilizado na deposição. Dependendo do gás, as quantidades de carbono e hidrogênio no filme podem variar. Filmes com 10 a 50% de hidrogênio podem ser obtidos por PECVD, e as condições energéticas do plasma são mais favoráveis para formação de hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$ . A energia ótima de deposição para uma fração máxima de deposição de ligações  $sp^3$  é aproximadamente 100 eV [14, 35, 41, 42].

#### 2.1.4 Adesão

O maior desafio para filmes de DLC é aumentar sua adesão em substratos metálicos utilizando parâmetros de processo viáveis. Esta desvantagem ainda é o grande limitador das aplicações dos filmes de carbono amorfo em larga escala. A origem da falta de adesão tem causas físicas e químicas. No caso das físicas, a tensão macroscópica característica de filmes amorfos contínuos tem três contribuições principais, a tensão intrínseca, térmica e extrínseca. Estas contribuições são características dos filmes cujo crescimento inicia-se em núcleos coalescente em superfícies lisas independente de sua espessura.

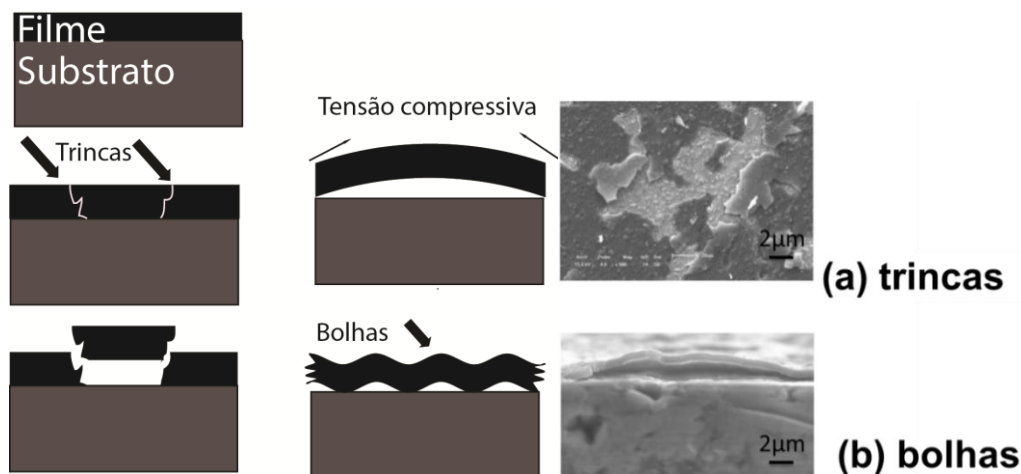
A energia cinética das espécies de carbono contribui para o crescimento de filmes do tipo DLC por transferência de *momentum* durante a colisão com íons energéticos, essas colisões podem resultar em transferências de elétrons do orbital 2s para 2p [43, 44]. Quando a microestrutura do filme varia, observa-se uma variação de

volume que causa retração e aumento da tensão intrínseca (tensão compressiva). A tensão intrínseca do material depende da magnitude da energia de impacto por átomo, do aumento de ligações  $sp^3$ , ligações carbono-carbono e do conteúdo de hidrogênio, estes fatores fazem com que a tensão intrínseca seja a mais importante contribuição para a tensão final da ordem de GPa [21, 45]. Outra contribuição é a tensão térmica, neste caso pode-se citar a diferença de expansão entre o substrato e o filme a-C:H. Em ligas metálicas, o coeficiente de expansão térmica do filme a-C ( $2,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e das ligas ferrosas ( $11,7 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) é incompatível. A contribuição extrínseca são distorções na rede amorfa pela entrada de átomos de oxigênio, hidrogênio ou qualquer impureza externa, por poros ou interstícios causando novas reações que possam produzir fases de volumes diferentes ou redução de energia da superfície pela interação desta impureza com a rede. Assim, estas interações e forças que atuam nas distorções e reações podem gerar tensões extrínsecas no filme [44].

A tensão macroscópica causa falhas mecânicas no DLC, como falhas de adesão e delaminação iniciando principalmente nas bordas em formas de bolhas, trincas e fraturas entre os filmes e a superfície do substrato como demonstrado na Figura 5. Em uma escala menos catastrófica, grandes tensões podem afetar a propriedades físicas dos filmes. Modelos de fraturas foram propostos por Griffith e Barenblatt [46]. Como resultado, há um interesse considerável na determinação e controle de tensões residuais desenvolvidos em filmes DLC depositados em várias condições experimentais [47].

Além do mais, os átomos de ferro possuem uma baixa afinidade química com os átomos de carbono, o que inviabiliza a adesão dos filmes DLC depositados diretamente sobre aços. Prova disto, a cementita ( $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ) é uma fase metaestável que tende a se dissociar nos elementos constituintes em condições normais de pressão e temperatura  $\Delta H_f^\circ = +4,7 \text{KJ/mol}$  [48-50].

**Figura 5:** Mecanismo de delaminação do filme de DLC. a) representação de micrografia de trinca e b) bolhas.



Fonte: Adaptado de [47].

### 2.1.5 Métodos para melhorar a adesão

Nas últimas décadas alguns métodos foram estudados para melhorar a adesão e equilibrar a tensão macroscópica do filme de carbono amorfo. Dentre as soluções estão os tratamentos prévios do substrato como nitretação, carbonitretação e, ainda, dopagem do filme de DLC que visam à redução das tensões entre ambos os materiais [51, 52].

Outras soluções passam pela deposição de uma intercamada, metálica entre o substrato e filme a-C:H contendo elementos como Ti, Zr, W, Nb, Si, Cr, o que tem demonstrado eficiência para o aumento da adesão [53-55]. A deposição de intercamada de Cr, Ti, W ou compostos destes materiais é feita pela técnica de PVD [56]. A magnitude e distribuição das tensões e incompatibilidades servem de guia para a escolha da intercamada. A utilização de metais principalmente que tenham coeficiente de expansão térmica intermediários entre o filme e o DLC é essencial, o dos metais mais utilizados para intercamada estão na Tabela 2 [56].

A utilização de silício nos últimos anos se mostrou interessante pela possibilidade de deposição pela técnica de PECVD podendo tornar o processo, versátil e barato. Compostos de silício podem ser encontrados na forma líquida ou gasosa, além de apresentar o menor custo dentre os mais utilizados. Diversas técnicas empregam o gás silano ( $\text{SiH}_4$ ), para intercamadas compostas de Si, porém como ele é um gás inflamável, outras alternativas são organossilanos líquidos como o hexametildisiloxano (HMDSO) e tetrametilsilano (TMS) [57, 58]. Para intercamadas contendo silício é

utilizada a estratégia de adesão, que se baseia no aumento das ligações químicas compatíveis nas interfaces (DLC/intercamada e intercamada/substrato) além do coeficiente de expansão térmica, o qual é próximo do DLC (vide Tabela 2) [48]. A criação de novos sítios de ligação fortes do tipo C-C e Si-C entre o substrato e intercamada reduzem os efeitos das tensões na interface aumentando a adesão do filme de DLC [35, 59, 60].

**Tabela 2:** Coeficiente de expansão térmica de metais da intercamada, DLC e aço.

Ti	Coeficiente de expansão térmico ( $\mu\text{m/m K}$ )
Ti	8,6
Cr	4,9
Si	3,2
DLC	2,3
Aço	11

Fonte: Adaptado de [56].

### 2.1.6 Química da intercamada na adesão.

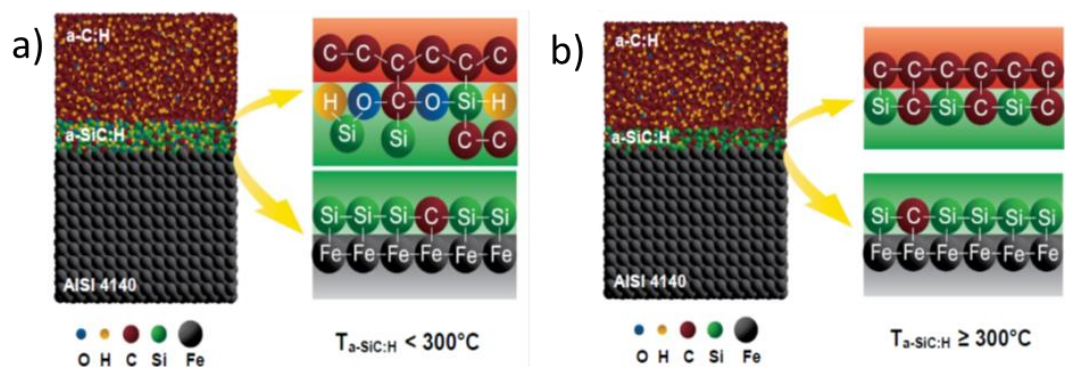
Além de reduzir os efeitos das incompatibilidades entre filme e substrato previamente discutido, a química das interfaces das intercamadas contendo silício tem o principal efeito no aumento da adesão. Dois grandes efeitos foram observados, o da temperatura de deposição de intercamadas com precursores do tipo TMS e HMDSO [57, 61] e o efeito do tempo de deposição de intercamadas mediante TMS [62, 63].

A temperatura aumenta a mobilidade superficial dos elementos que formam a intercamada tanto para TMS quanto HMDSO [59, 61]. As ligações observadas nas duas interfaces mostram que o carbono difunde para a interface mais externa e o silício para a interface mais interna sugerindo que a intercamada não é quimicamente homogênea [61].

Em menores temperaturas ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) o filme a-C:H delamina espontaneamente, na interface mais externa (a-C:H/intercamada, devido à presença de elementos como o oxigênio e hidrogênio. Estes elementos geram sítios terminais com o Si e com o C de caráter passivo empobrecendo as ligações Si-C e C-C causando delaminação dos filmes

depositados em intercamadas de baixa temperatura conforme demonstra a Figura 6 (a). A interface mais externa (a-C:H/intercamada) em temperaturas mais elevadas ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) apresenta teor maior de ligações do tipo C-C e Si-C que são mais fortes gerando maior adesão entre o filme e a intercamada. Alguns autores sugerem que a quebra de ligações do tipo C-H faz com que haja a saída de hidrogênio na forma de  $\text{H}_2$ , o silício também reage e acaba desorvido na forma de espécies voláteis como o  $\text{SiH}_n$ . Levando-se em conta o oxigênio, em altas temperaturas, este pode ser desorvido na forma de moléculas de água melhorando a adesão [59, 61] (Figura 6 (b)).

**Figura 6:** Interfaces da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H depositadas a partir de TMS a) abaixo de  $300^{\circ}\text{C}$  e b) acima de  $300^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Adaptado de [59].

O aumento da temperatura de deposição na intercamada é proporcional ao aumento da adesão dos filmes a-C:H, somente a partir de  $300^{\circ}\text{C}$  é possível obter-se filmes aderidos e contínuos em toda a superfície da amostra. Além disso, o aumento da temperatura diminui a quantidade de oxigênio em ligações terminais. A maior adesão medida por carga crítica dentre os organosilanos estudados é obtida em intercamadas depositadas por HMDSO [57, 61, 64]. Diferentes estruturas químicas, ou seja, diferentes energias envolvendo diferentes ligações químicas em ambas as interfaces podem alterar a energia de adesão, o que poderia induzir diferentes cargas críticas para a delaminação da intercamada com base no tipo e densidade da ligação química em cada interface. A interface mais interna (intercamada/substrato) é composta por ligações do tipo Si-Fe, quimicamente compatíveis e mais reativas em toda a faixa de temperatura estudada ( $100\text{-}550^{\circ}\text{C}$ ), como demonstrado na Figura 6 (a) e (b). A carga crítica para delaminação desta região (interna) é mais alta que para delaminação da interface mais externa. As interfaces delaminarão somente se a tensão de cisalhamento aplicada sobre o filme for

maior que as forças de adesão atuando na interface em questão (interna ou externa)[18, 62, 64].

Além disso, filmes a-C:H mais rugosos foram constatados em temperaturas menores de deposição da intercamada devido à efusão de componentes mais instáveis e voláteis na temperatura de deposição do filme a-C:H [61].

A influência do tempo na deposição da intercamada simplesmente aumenta sua espessura pelo acúmulo de material. Por outro lado, com o aumento da temperatura, o comportamento da espessura é inverso, ou seja, diminui exponencialmente para todos os precursores testados. Isto é devido à redução da possibilidade de adsorção e aumento da probabilidade de dessorção, processos termo ativados que podem ser estimados pela lei de Arrhenius. As espécies chegam até a superfície, porém a energia cinética disponível faz com que haja dessorção [65]. Dentre os precursores organosilanos estudados (TMS, TEOS e HMDSO) para deposição de intercamadas do tipo a-SiC<sub>x</sub>:H, comprovou-se que o HMDSO é o que gera intercamadas mais finas, ou seja, gera mais dessorção, sendo que tal reatividade é atribuída a sua estrutura molecular (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>) considerando as ligações químicas envolvidas e energias de ligação menos estáveis que os outros precursores. [57, 62]

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

Dentre os possíveis mecanismos de remoção de elementos de interesse da superfície de materiais, o *etching* de hidrogênio é uma das opções. A remoção de elementos como o silício, carbono e oxigênio tem sido reportada por *etching* de H<sub>2</sub> [66-68]. Em intercamadas de a-SiC<sub>x</sub>:H altas quantidades de Si prejudicam a adesão do filme a-C:H em baixas temperaturas [61, 69].

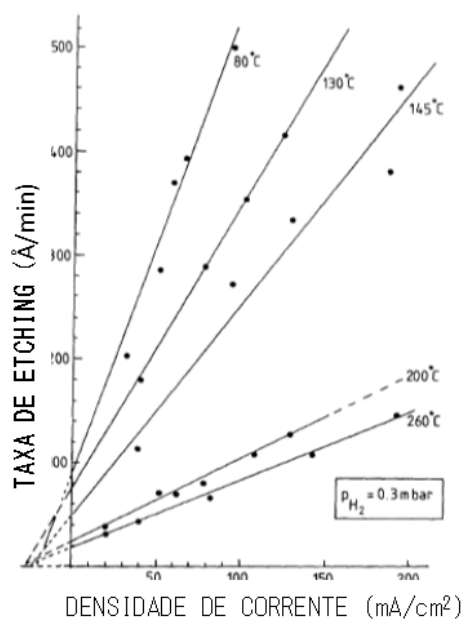
De forma geral o bombardeamento de elétrons na superfície causa dissociação de moléculas absorvidas e a possível quimissorção de alguns dos fragmentos. Silício foi removido de um chip de silício (111), conectado a um anodo positivo e uma fonte de radiofrequência RF, utilizando hidrogênio puro (99,999%):



A incidência da reação (1) aumenta linearmente com a densidade de corrente. A taxa máxima de *sputtering* químico variando a temperatura a pressão constante de tal

reação é alcançado entre 50 a 80°C, como mostra o Gráfico 1. Através de uma aproximação de Arrhenius estimou-se a temperatura de 60°C como a temperatura em que a maior taxa de *sputtering* do processo é atingida. A energia de ativação ( $E_a$ ) nesta temperatura é negativa: -4,2 kcal/mol e se deve a reações reversíveis exotérmicas das espécies intermediárias corroborando os resultados de Webb et al. [70, 71].

**Gráfico 1:** Taxa de *etching* de Si versus densidade de corrente, em chips de Si, sob varias temperaturas, a pressão constante de hidrogênio = 0,3 mbar.



Fonte: adaptado de [72].

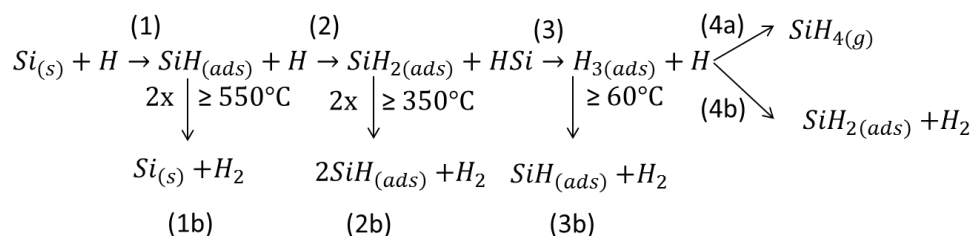
Veprék et al. mostraram que em certas condições o impacto do elétron pode iniciar reações químicas seletivas. Abaixo de 150°C não há mobilidade do hidrogênio no material, mas acima desta temperatura ocorre difusão de  $H_2$  [71]. Um modelo foi proposto por Veprék et al. [71], Abrefah e Olander [48] e é representado esquematicamente na Figura 7.

De acordo com o modelo proposto, a taxa de *etching* é máxima em 60°C (3) onde o  $SiH_4$  (4a) é formado por termo ativação. No entanto esta taxa diminuiu com a competição do hidrogênio em dissipar-se na forma de  $H_2$  (passo 4b) e nas possíveis reações secundárias de recombinação (independentes entre elas, mas dependentes da temperatura) (1b), (2b) e (3b). A competição entre o passo 4a e 4b depende da quantidade de ligações  $SiH_n$  ( $n > 3$ ) presentes na superfície do substrato (neste



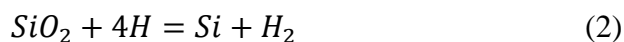
experimento utilizou-se *wafers* de Si) e do fluxo de hidrogênio para que a energia de ativação da quebra da ligação Si-H diminua.

**Figura 7:** Modelo esquemático proposto para reações de remoção de Si em diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de [72].

Hidrogênio é reportado também para eliminar camadas de óxido em filmes de silício depositados em substratos de Si. Deve-se utilizar temperaturas em torno de 400 a 450°C, assim observa-se *etching* seletivo de Si e SiO<sub>2</sub>, com energia de ativação de 10 kcal/mol. Para estas temperaturas espera-se a reação (2) [72]:



Em filmes de carбето de silício, compostos a base de fluoretos podem ser utilizados para o *etching*. Nesse caso a taxa de *etching* de silício é menor que a taxa de carbono, o que corrobora o trabalho de Nakazara et al. [67] que percebeu maior quantidade de remoção de C que de Si em bombardeamento de H<sub>2</sub> de filmes de DLC dopado com silício em altas temperaturas, porém isto é relativo. A energia de ativação para a remoção de Si e C depende da quantidade de oxigênio presente na atmosfera [73, 74]. Já a remoção de oxigênio em aços é feita satisfatoriamente a partir do *etching* de hidrogênio, dependendo da banda de valência, estrutura eletrônica e distribuição geométrica dos elementos constituintes. [68, 75]

### 2.1.8 Plasma de HMDSO

O entendimento dos íons e reações presentes no plasma de HMDSO é fundamental para melhor entendimento da formação da intercamada de a-SiC<sub>x</sub>:H. Em baixas temperaturas o processo fundamental de quebra de molécula de HMDSO é a ionização por impacto. Além de ser o processo dominante para a formação de cargas no

plasma, é um processo crucial para reação de radicais neutros e iônicos via reação dissociativa. Com argônio os principais íons gerados estão apresentados na Tabela 3 abaixo [76, 77]. 90% dos íons listados já se encontram disponíveis a partir de 25 eV.

**Tabela 3:** Ionização parcial e absoluta por impacto do HMDSO em função da energia do elétron (eV).

Energia do Elétron eV	Sessão Parcial de ionização [ $10^{-16}$ cm $^2$ ]											Total	
	íon												
	CH $_3^+$	SiCH $_3^+$	SiCH $_5^+$	Si $_2$ OC $_2$ H $_8^{2+}$	SiC $_2$ H $_7^+$	Si $_2$ OC $_4$ H $_12^{2+}$	Si $_2$ OH $^+$	SiC $_3$ H $_9^+$	Si $_2$ OC $_4$ H $_11^+$	Si $_2$ OC $_4$ H $_13^+$	Si $_2$ OC $_5$ H $_15^+$		
9.8												0.16	0.16
10												0.28	0.28
11												0.94	0.94
12												1.70	1.70
13												2.78	2.78
14												4.42	4.42
15												6.60	6.60
16	0.011											7.33	7.34
17	0.015							0.012	0.021			9.30	9.35
18	0.021							0.028	0.027	0.015		10.8	10.89
19	0.027							0.055	0.039	0.028		12.1	12.25
20	0.034							0.088	0.054	0.039		13.2	13.42
21	0.037							0.12	0.099	0.063		14.7	15.02
22	0.042		0.014					0.19	0.16	0.086		15.5	15.99
23	0.053		0.027		0.017			0.27	0.22	0.12		16.0	16.71
24	0.058		0.039		0.031			0.36	0.31	0.15		16.2	17.15
25	0.064		0.049		0.058			0.48	0.41	0.18		16.3	17.54
26	0.078		0.069		0.070			0.59	0.56	0.21		16.4	17.98
28	0.093		0.14		0.18	0.027	0.014	0.79	0.67	0.24		16.5	18.68
30	0.12	0.015	0.19		0.28	0.071	0.020	0.97	0.74	0.27		16.6	19.35
35	0.14	0.044	0.39	0.024	0.55	0.37	0.042	1.30	0.86	0.30		16.6	21.00
40	0.15	0.096	0.54	0.066	0.72	0.68	0.072	1.47	0.85	0.29		16.6	22.28
45	0.15	0.15	0.62	0.13	0.81	0.96	0.11	1.49	0.78	0.28		16.6	23.17
50	0.15	0.22	0.69	0.19	0.85	1.18	0.15	1.49	0.74	0.26		16.6	23.89
60	0.23	0.32	0.80	0.28	0.92	1.40	0.21	1.46	0.68	0.25		16.6	24.83
70	0.35	0.38	0.84	0.31	0.96	1.49	0.26	1.42	0.64	0.24		16.7	25.39
80	0.50	0.43	0.89	0.34	0.96	1.55	0.29	1.38	0.60	0.24		16.8	25.87
90	0.64	0.47	0.90	0.39	0.96	1.62	0.32	1.31	0.58	0.24		16.8	26.24
100	0.79	0.48	0.90	0.39	0.97	1.65	0.33	1.24	0.58	0.24		16.8	26.41

Fonte: Adaptado de [76].

Os íons mais abundantes presentes no plasma de HMDSO são: Si $_2$ OC $_4$ H $_13^+$ , Si $_2$ OC $_5$ H $_15^+$ , Si $_2$ OC $_4$ H $_12^{2+}$ , SiC $_3$ H $_9^+$ , SiCH $_5^+$  e CH $_3^+$ , este último que necessita de excesso de energia cinética para sua quebra [76, 78].

Após a molécula neutra de HMDSO reagir com íons primários de Ar $^+$ , íons secundários podem ser formados ou fragmentos de HMDSO, demonstrados na lista acima. Então duas possibilidades de reação podem ser consideradas durante o plasma de HMDSO [79]:

1) Se houver formação de íons secundários do HMDSO, a evolução temporal da reação depende da dissociação e recombinação com elétrons e moléculas neutras presentes no fluxo e difusão bipolar (espécies positivas e negativas).

2) Somente o íon secundário é remanescente e a difusão pode ser negligenciada.

As reações apresentadas de forma detalhadas no plasma e esquemas de fragmentação do HMDSO são apresentadas por Jiao et al. [77]. Para a deposição em baixa temperatura (<200°C) as reações são regidas por adsorção e incorporação direta. Já acima desta temperatura as reações são regidas por dessorção [65], concordando com os resultados de Cemin e Petry et al. [61, 62].

### 3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades físico-químicas das intercamadas e interfaces contendo silício, obtidas por HMDSO em plasma de baixa temperatura, sob a influência do *etching* de hidrogênio na interface externa (a-C:H/intercamada) e o efeito da variação da tensão do plasma na deposição da intercamada visando ao aumento da adesão de filmes finos de a-C:H depositados sobre ligas ferrosas.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Compreender no detalhe a intercamada e interfaces de a-SiC<sub>x</sub>:H em termos da microestrutura, físico-química e, ainda, os efeitos causados tanto pelo *etching* de hidrogênio quanto da baixa temperatura de deposição. Compreender os mecanismos da adesão no sistema estudado.

2) Investigar a composição e ligações químicas, além de identificar os efeitos químicos da variação da tensão de deposição da intercamada.

3) Avaliar as variações nos dados obtidos de amostras submetidas ao *etching* de hidrogênio com intercamada de HMDSO em diferentes temperaturas, e amostras de mesmos parâmetros, porém não submetidas ao *etching* de hidrogênio [69].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia empregada na preparação de amostras e no processo de deposição dos filmes, princípios de funcionamento e procedimentos envolvidos além de um breve resumo das técnicas de caracterização.

### 4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras utilizadas como substrato foram cortadas na forma de pequenos cilindros, com diâmetro de 13 mm e espessura de aproximadamente 5 mm, a partir de uma barra cilíndrica de aço AISI 4140 laminado e recozido, adquirido na empresa *Favorit Aços Especiais*, em Caxias do Sul. A composição química do material, fornecida pela empresa, está apresentada na Tabela 4. Observa-se que este aço contém valores de cromo entre 0,4 e 1,2%. As aplicações deste aço na indústria automobilística, somado ao seu baixo custo justificam sua escolha como substrato.

As amostras foram preparadas por técnicas de polimento e lixamento através de uma politriz *Struers Tegramim-20*. O lixamento consistiu no uso do sistema composto de lixas SiC *foil Struers* desde a granulometria 150 até 1200 e para o polimento utilizou-se suspensões de diamante (*Akastel-DiaMaxx*) de 9  $\mu\text{m}$  até 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram limpas com detergente e algodão, após foram imersas em acetona por 30 min em banho ultrassônico e secas em ar quente.

**Tabela 4:** Composição (em massa) do Aço AISI 4140 (%).

C	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	Cu	P	S	Al	Fe	Outros
0,4	0,96	0,17	0,23	0,85	0,13	0,15	0,018	0,024	0,013	97,02	0,029

Fonte: *Favorit Aços especiais*.

### 4.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES (a-C:H) E INTERCAMADAS (a-SiC<sub>x</sub>:H)

As deposições dos filmes a-C:H e intercamadas contendo silício foram feitas pela técnica de PECVD, em um equipamento de deposições que está presente no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTTII) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O sistema de deposição consiste em uma câmara de aço inoxidável AISI 304, e um porta-amostras onde são dispostas as amostras juntamente com um dispositivo para confinamento de plasma desenvolvido

na UCS (vide seção 2.1.3). Este dispositivo é composto por barras catódicas e anódicas dispostas cilíndricamente ao redor do porta-amostras conforme demonstrado na Figura 4 [39].

O sistema de evaporação de líquidos que compõe o equipamento possui um reservatório, controladores de fluxo de líquidos e gás, misturador e evaporador de líquidos (dispositivo com temperatura controlada que evapora o líquido, realiza a mistura líquido/gás e injeta a mistura na câmara - *Bronkhorst HIGH-TECH*). Já o sistema de injeção de gases é composto por cilindros de acetileno, argônio e hidrogênio de alta pureza, controladores (*MKS*), sensores de medição de pressão e temperatura. A fonte de tensão é pulsada DC modelo 041000-P da *CVDVale* com tensão ajustável de 0 a -1000 V. A frequência de operação é fixa em 20 kHz e a duração do pulso positivo 20  $\mu$ s. O pulso positivo é constante em 30 V. Por fim o sistema ainda conta com bombas de vácuo do tipo mecânica de palhetas rotativas, modelo E2M18 da *Edwards Vacuum* e roots 250 A/AM da *Pfeiffer Vacuum*. O sistema é disposto conforme demonstra a Figura 8.

**Figura 8:** Dispositivo para deposição PEVCD localizado no LESTTII na UCS.

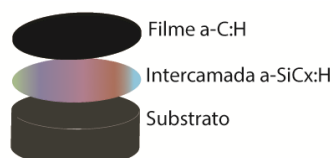


Fonte: O autor.

Utilizaram-se duas metodologias de deposições neste trabalho uma variando a temperatura e outra a tensão, o processo foi realizado colocando-se amostras no

interior do equipamento de deposições apresentado acima (Figura 8), o processo de deposição é contínuo e em batelada realizando-se uma amostra por batelada. A Figura 9 representa o esquema da estrutura final das amostras com a intercamada mais filme (estrutura sanduíche).

**Figura 9:** Representação esquemática do sistema sanduíche da amostra final de deposição de intercamada a-SiCx:H e filmes a-C:H.



#### 4.2.1 Primeira série: Deposição da intercamada em baixas temperaturas com *etching* de H<sub>2</sub>

Na primeira etapa obteve-se a pressão de base para o início do processo, cerca de 1 Pa e na sequência iniciou-se o *etching* com argônio para limpeza de possíveis óxidos e sujidades da superfície das amostras, porta-amostras e dispositivo de confinamento eletrostático este procedimento ocorre juntamente com o aquecimento das amostras e os parâmetros estão disponíveis na Tabela 5.

**Tabela 5:** Parâmetros de *etching* de argônio

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	10
Fluxo de Argônio (sccm)	30
Temperatura inicial média	25
Temperatura final média	Variável
Tempo de tratamento (min)	30
Tensão fonte pulsada (V)	-500
Corrente (A)	0,1

Após o *etching* de argônio padrão inicia-se a deposição da intercamada a-SiCx:H utilizando como precursor HMDSO. Para a série temperatura utilizou-se o HMDSO fornecido pelo Sigma Aldrich (no. 52630) com pureza de 99,3%. A série temperatura teve a finalidade de verificar os efeitos da deposição da intercamada em baixas temperaturas, assim sendo diferentes temperaturas foram utilizadas para esta deposição estão na Tabela 6 abaixo.

**Tabela 6:** Parâmetros para deposição da intercamada de HMDSO, série temperatura.

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	17,5
Fluxo de Argônio (sccm)	30
Fluxo de HMDSO (g/h)	6,5
Temperatura (°C)	85, 100, 125, 150,180
Tempo de tratamento (min)	10
Tensão fonte pulsada (V)	-500
Corrente (A)	0,1

A terceira etapa do processo consiste em submeter à amostra ao *etching* de hidrogênio. O *etching* de H<sub>2</sub> atua sobre a interface mais externa da intercamada depositada na etapa anterior os parâmetros encontram-se na Tabela 7.

**Tabela 7:** Parâmetros de processo de *etching* da série temperatura

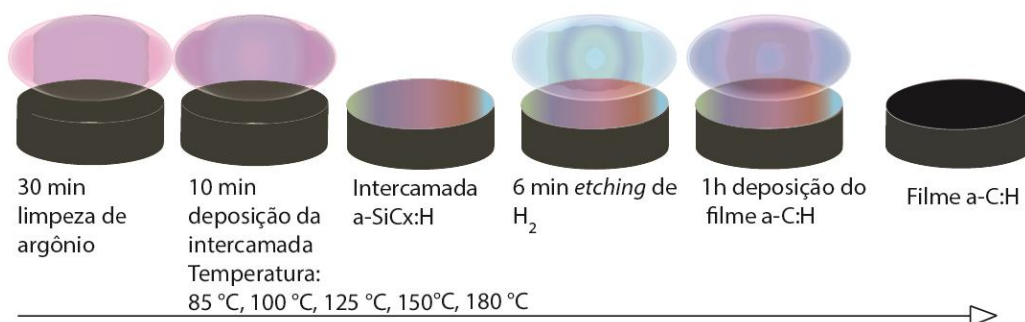
Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	20
Fluxo de Hidrogênio (sccm)	300
Temperatura (°C)	80
Tempo de tratamento (min)	6
Tensão fonte pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1

A última etapa consiste na deposição do filme de carbono amorfo imediatamente após o *etching* de  $H_2$ . Os parâmetros de deposição do filme foram testados por um trabalho prévio para as melhores propriedades mecânicas [37]. Tais parâmetros de deposição foram mantidos constantes em todas as amostras da série (Tabela 8). Para a série temperatura o filme foi depositado por uma hora visando o estudo da adesão para intercamadas depositadas em baixas temperaturas submetidas ao *etching* do hidrogênio. A Figura 10 representa todas as etapas do processo da série temperatura.

**Tabela 8:** Parâmetros para deposição de filmes a-C:H, série temperatura.

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	15
Fluxo de Argônio (sccm)	4
Fluxo de Acetileno (sccm)	13
Temperatura (°C)	80
Tempo de tratamento (min)	60
Tensão fonte pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1

**Figura 10:** Sequência esquemática das etapas da série temperatura com os respectivos tempos de deposição e a indicação da variável de processo.





#### 4.2.2 Segunda série: deposição da intercamada em diferentes tensões do plasma

A segunda série a ser descrita é a série variando a tensão. Após a limpeza convencional de argônio apresentada anteriormente (Tabela 5). Utilizou-se o HMDSO fornecido pela Merk (no. 814051) com pureza de 99,7% para deposição e teve o intuito de verificar os efeitos da variação da tensão de deposição da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H, os parâmetros de deposição estão na Tabela 9.

**Tabela 9:** Parâmetros para deposição da intercamada de HMDSO, série tensão.

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	17,5
Fluxo de Argônio (sccm)	30
Fluxo de HMDSO (g/h)	6,5
Temperatura (°C)	150
Tempo de tratamento (min)	10
Tensão fonte pulsada (V)	-500,-600,-700,-800
Corrente (A)	0,1

A terceira etapa do processo consiste em submeter à amostra ao *etching* de hidrogênio na interface mais externa da intercamada depositada. O tempo de tratamento foi reduzido para um minuto para a série tensão (Tabela 10).

**Tabela 10:** Parâmetros para o *etching* de hidrogênio para a série tensão.

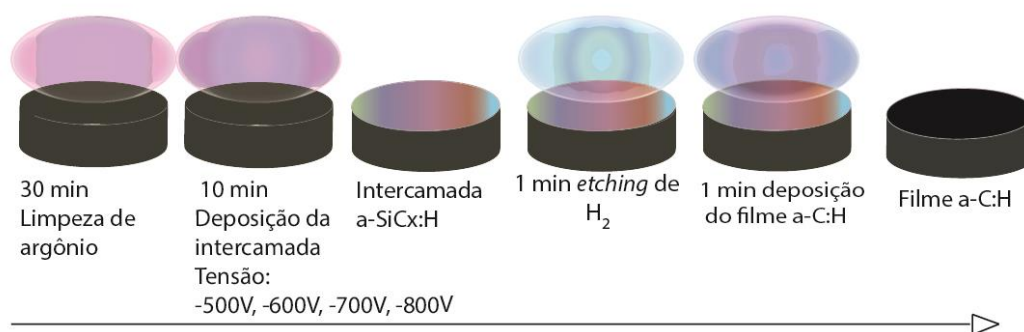
Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	20
Fluxo de Hidrogênio (sccm)	300
Temperatura (°C)	80
Tempo de tratamento (min)	1
Tensão fonte pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1

A última etapa para a série tensão é uma medida protetiva, o filme foi depositado por um minuto visando à proteção da intercamada de fatores externos. Os parâmetros utilizados neste trabalho encontram-se na Tabela 11 abaixo. Na sequência, a Figura 11 representa todas as etapas do processo da série tensão.

**Tabela 11:** Parâmetros para deposição do filme a-C:H, série tensão.

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	15
Fluxo de Argônio (sccm)	4
Fluxo de Acetileno (sccm)	13
Temperatura (°C)	80
Tempo de tratamento (min)	1
Tensão fonte pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,1

**Figura 11:** Sequência esquemática das etapas de processo da série tensão com os respectivos tempos de deposição e a variável de processo.



Após a deposição de filme a-C:H em ambas as séries a câmara de deposição é imediatamente aberta para atmosfera e as amostras são retiradas e recebem a primeira avaliação visual da superfície do filme.

A metodologia descrita foi utilizada pra as duas principais séries deste trabalho, série variando a temperatura e variando a tensão. Porém outras séries complementares foram realizadas para entendimento e escolha de melhores parâmetros. Variou-se o tempo de intercamada mantendo-se o *etching* constante, assim como o tempo de *etching* para verificar os efeitos na espessura da intercamada e adesão no filme. A lista de amostra complementar encontra-se no apêndice B.

A Tabela 12 abaixo mostra como designaremos as amostras em destaque neste trabalho. O valor do parâmetro variado da série, ou seja, da temperatura ou da tensão em que a mesma foi processada, é como designaremos amostra ao longo do texto.

**Tabela 12:** Designação das amostras de acordo com o parâmetro variado.

Efeito do <i>etching</i> de hidrogênio em ↓T.		Efeito da tensão	
Variação	Designação	Variação	Designação
Temperatura da intercamada (°C)	85	Tensão da intercamada (V)	500
	100		600
	125		700
	150		800
	180		--

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após o processo de deposição da intercamada em diferentes condições *etching* de H<sub>2</sub> e deposição dos filmes a-C:H as amostras foram caracterizadas para obtenção de dados de interesse. Neste capítulo teremos um breve resumo das técnicas utilizadas neste trabalho.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigação da morfologia e microestrutura de topo e seção transversal, além das medidas de espessura dos filmes depositados. Utilizou-se energia de aceleração de 15 kV para elétrons secundários e retroespalhados, a distância de trabalho foi de ~10mm e a fenda de abertura de 40 μm. A técnica de Espectroscopia de Raios X por dispersão

em energia EDE acoplada ao microscópio eletrônico de varredura foi utilizada para avaliar qualitativamente a composição química elementar superficial dos revestimentos produzidos. Utilizou-se tanto espectros pontuais quanto mapeamentos de composição química elementar nas regiões de interesse com  $\sim 20$  kV de tensão de aceleração, 17 mm de distância de trabalho e fenda de abertura de 1mm. O tamanho do *spot* foi variado. As análises acima foram realizadas nos equipamentos da *Oxford Instruments Act-X* modelo: 51-ADD0064 e XMax 50 modelo: 51XMX1010. Os equipamentos de microscopia e EDE encontram-se no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS. A técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) foi utilizada para avaliar qualitativamente a composição química elementar dos revestimentos e intercamadas produzidas em função da profundidade. Os parâmetros empregados foram: pressão de 550 Pa, potência da fonte RF de 40 W e o anodo utilizado foi de 4 mm. As análises de GDOES foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS, no equipamento *HORIBA GD-Profiler 2*.

As análises de riscamento avaliaram a carga crítica e os níveis de dano de acordo com a força progressiva aplicada dos filmes de a-C:H (ensaio realizado no centro da amostra) depositados variando a temperatura da intercamada. A ponta utilizada foi do tipo *Rockwell C* (diamante  $R = 200 \mu\text{m}$ ) e a velocidade de deslocamento foi de 0,16 mm/s. Estas medições foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ).

Para a técnica de espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) utilizou-se o modo refletância total atenuada (ATR). Esta análise foi utilizada para verificação das ligações químicas presentes nos filmes e intercamadas depositadas em diferentes tensões. Para cada amostra realizou-se 32 varreduras na faixa de número de onda de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . A análise foi conduzida no Laboratório de Caracterização de Materiais II da UCS no equipamento *PerkinElmer FT-IR Spectrometer* modelo *Spectrum 400*. A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para determinação das ligações químicas das intercamadas depositadas variando a tensão. As análises foram

realizadas no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no equipamento *Thermo Alpha 110 Hemispherical Analyzer*. O equipamento utiliza os fótons de Raios X da transição  $K\alpha$  do alumínio, com energia  $h\nu$  de 1486,6 eV, e tem resolução de aproximadamente 0,85 eV. A Figura 12 demonstra da utilização das técnicas em cada série deste trabalho. Para detalhamento das técnicas e informações complementares consulte o apêndice A.

**Figura 12:** Visualização esquemática das técnicas de caracterização realizada por série neste trabalho.

Técnicas	Série Temperatura	Série Tensão
MEV	✓	✓
EDE	✓	✓
GDOES	✓	✓
Riscamento	✓	✗
XPS	✗	✓
FTIR	✗	✓

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões obtidos pelas análises de caracterização microestrutural, físico-química e ensaios de riscamento e XPS aplicados às intercamadas obtidas. Os resultados foram divididos em dois grandes grupos: i) o efeito do *etching* de  $H_2$  em plasma de baixas temperaturas de deposição em intercamadas; e ii) o efeito da tensão na deposição da intercamada.

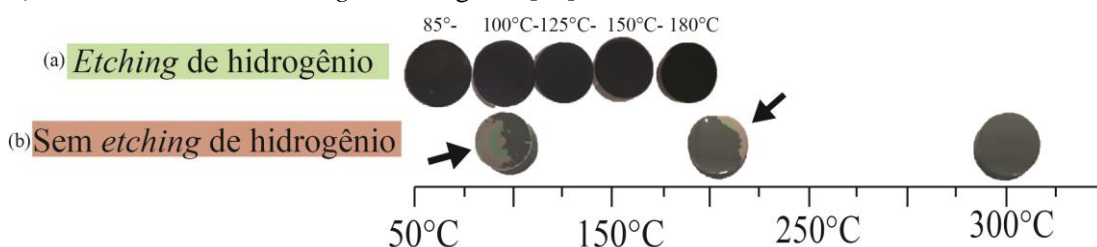
### 5.1 EFEITO DO *ETCHING* DE HIDROGÊNIO EM PLASMA DE BAIXA TEMPERATURA

Os primeiros resultados discutidos são os obtidos a partir das intercamadas depositadas na série temperatura, para mais parâmetros vide seção 4.2.1.

A partir de uma análise visual pode-se examinar que a cobertura dos filmes de a-C:H obtida para amostras depositadas com seis minutos de *etching* de hidrogênio em temperaturas inferiores a 300°C foi homogênea em toda a superfície

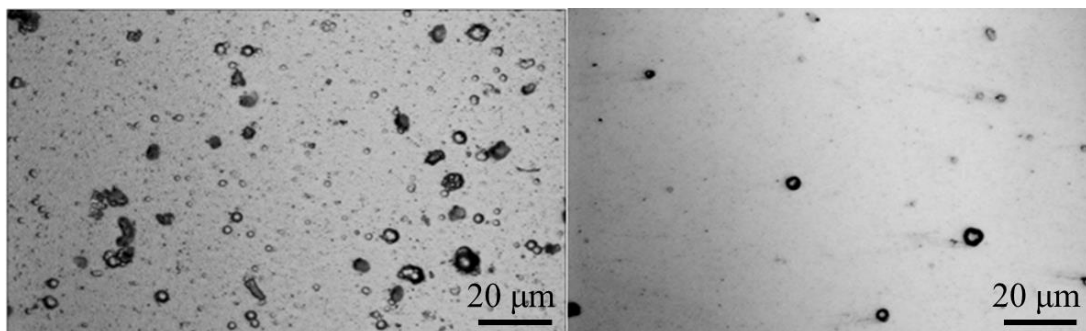
para todas as temperaturas da série, apresentadas na Figura 13 (a). Pode-se observar que o *etching* de hidrogênio melhora a adesão. Comparando esses resultados com amostras depositadas por Petry et al. [61] nas mesmas condições de deposição deste trabalho porém sem o mesmo tratamento de hidrogênio, constatou-se que o filme não fica aderido ao substrato metálico mesmo com a presença da intercamada de silício utilizando o precursor HMDSO em temperaturas inferiores a 300°C como demonstrado na Figura 13 (b) [69].

**Figura 13:** Comparação qualitativa da adesão de filmes de a-C:H de amostras com intercamada de HMDSO depositadas em diferentes temperaturas, a) submetidas ao *etching*, b) não submetidas ao *etching* de hidrogênio [69].



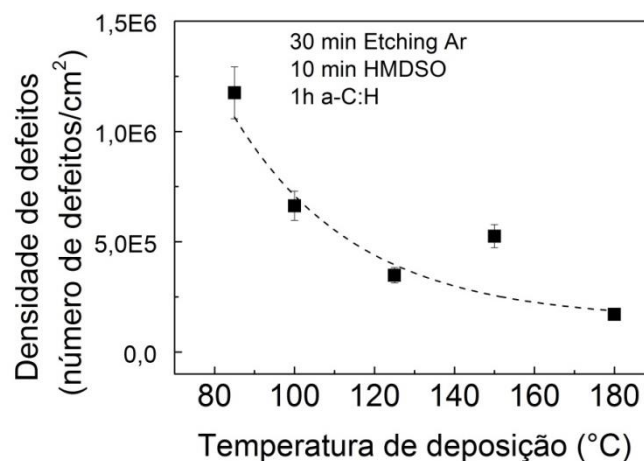
A Figura 14 (a) apresenta microscopias óticas de topo da superfície do filme a-C:H com intercamada depositada a 85°C. Esta temperatura de deposição refletiu em um filme com maior quantidade de defeitos e heterogeneidades (nucleações e poros) e a Figura 14 (b) apresenta o filme a-C:H com intercamada depositada a 180°C, onde percebe-se menor quantidade dos defeitos superficiais. Assim sendo, é possível perceber, que com o aumento da temperatura de deposição da intercamada a uniformidade do filme de a-C:H aumenta.

**Figura 14:** Micrografias óticas de topo (filme a-C:H) das amostras com intercamada depositadas em a) 85°C e b) 180°C.



A densidade de defeitos da superfície foi calculada para todas as temperaturas. Calculou-se a área da imagem com ampliação de 1000x e contou-se os defeitos superficiais manualmente. Foram considerados defeitos superficiais qualquer descontinuidade no filme, pontos pretos e poros. Notou-se a tendência exponencial de diminuição da densidade de defeitos com o aumento da temperatura de deposição da intercamada demonstrado no Gráfico 2. Isto se deve a diversos fatores dentre eles, as possíveis reações mais estáveis no plasma em altas temperaturas que geram menor desprendimento de substâncias como gás da superfície da amostra durante a deposição. Em baixas temperaturas estas instabilidades geram maior propensão a arcos catódicos na superfície da amostra, com o aumento da temperatura percebe-se a diminuição dos arcos catódicos.

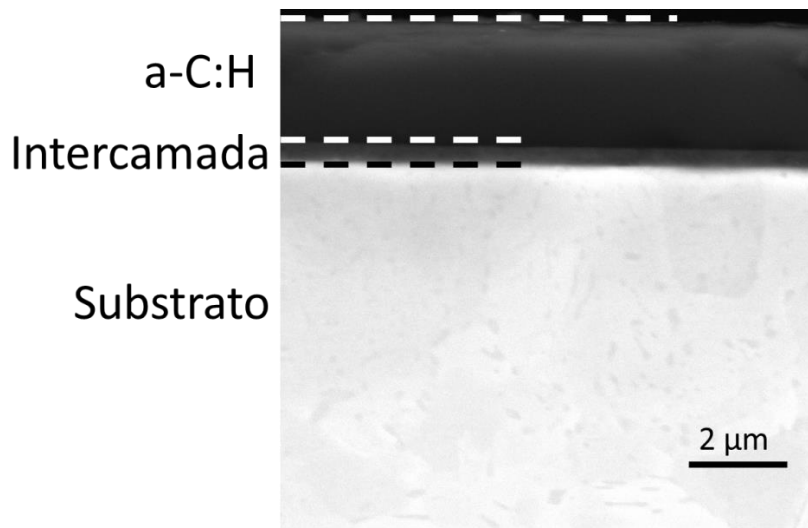
**Gráfico 2:** Densidade de defeitos versus temperatura de deposição da intercamada de HMDSO (a linha pontilhada representa a tendência, o erro foi calculado estimando o desvio padrão de três contagens amostrais)



### 5.1.1 Análise química e microestrutural em seção transversal

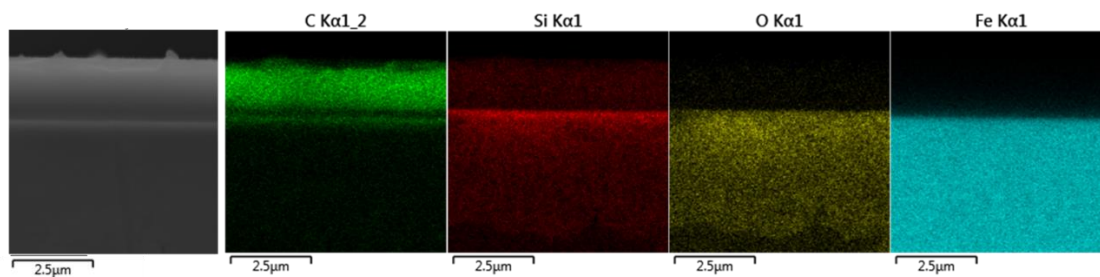
A amostra depositada em 125°C em seção transversal esta apresentada abaixo na Figura 15 representando o comportamento de toda a série variando a temperatura. Notam-se três regiões bem distintas, o filme a-C:H, a intercamada a-SiCx:H, e o substrato. Tanto o filme como a intercamada apresentam contrastes distintos e uniformes e a espessura é continua ao longo da região analisada.

**Figura 15:** Microscopia eletrônica por FEG de elétrons retroespalhados da amostra com intercamada depositada a 125°C demonstrando três regiões distintas substrato intercamada e filme a-C:H. A linha pontilhada é somente para guiar os olhos.



A Figura 16 mostra a análise química elementar obtida pela técnica de EDE, a qual possibilita a observação da região onde os elementos aparecem em maior concentração relativa. O carbono aparece qualitativamente mais concentrado na camada superior (em verde) e o silício na camada intermediária (em vermelho) ainda verificou-se a presença de oxigênio (em amarelo) e o ferro (em azul), no substrato ambos localizados na camada mais inferior.

**Figura 16:** Mapa químico da superfície em seção transversal, da amostra com intercamada depositada em 125°C.

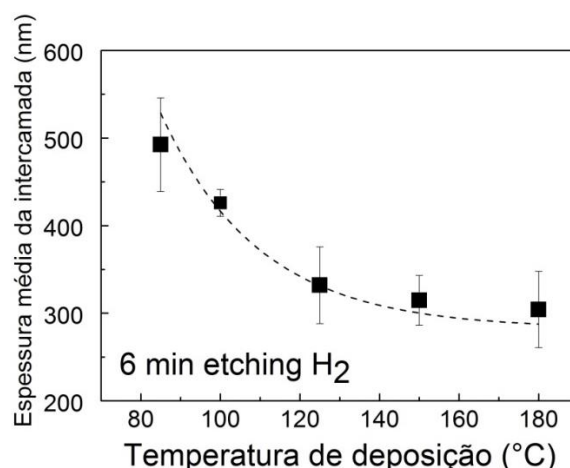


A fim de simplificar e evitar repetição na apresentação de resultados, a microscopia eletrônica de varredura por FEG (Figura 15) e os resultados de EDE (Figura 16) representam toda a série temperatura.



Aumentando a temperatura, a espessura da intercamada diminuiu exponencialmente conforme apresentado no Gráfico 3. Este comportamento já foi observado por Cemin et al. [59, 63] com intercamadas obtidas a partir de TMS. Este comportamento é devido às reações de dessorção (menor incorporação) conforme discutido na seção 2.1.6. A energia de ativação também foi calculada pela equação de Arrhenius e estimou-se em  $(7,02 \pm 1,37)$  kJ mol<sup>-1</sup>. Ou seja, a energia para a formação de produtos é baixa e as reações químicas ocorrem rapidamente, com pouca dependência da temperatura [80]. Para o filme de a-C:H a espessura ficou constante em média 2,6  $\mu\text{m}$ , um pouco mais espessa que para filmes de HMDSO sem *etching* de H<sub>2</sub> e filmes de TMS.

**Gráfico 3:** Evolução da espessura da intercamada versus temperatura de deposição, após o *etching* de H<sub>2</sub> (a linha representa a tendência, e o erro é calculado a partir do desvio da média das espessuras das intercamadas).

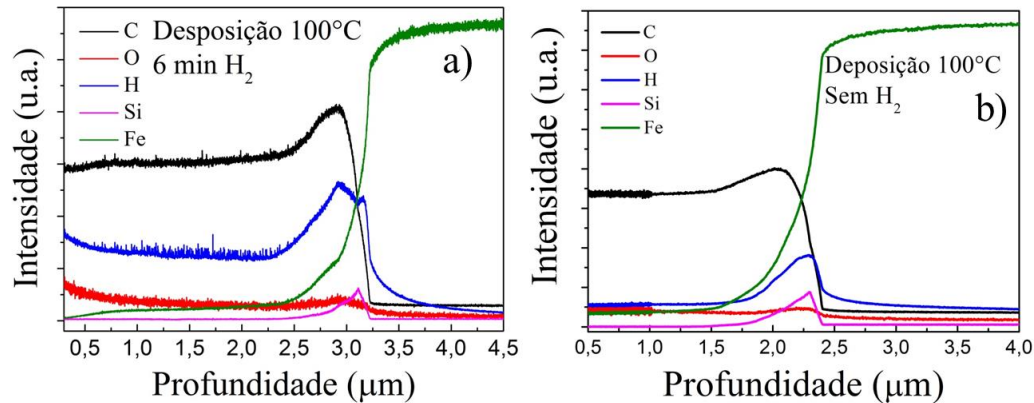


### 5.1.2 Perfil químico da intercamada de a-SiC<sub>x</sub>:H e interfaces

As análises de composição química em profundidade (GDOES) nas amostras com intercamadas depositadas em diferentes temperaturas durante seis minutos de *etching* confirmam o efeito do hidrogênio na intercamada. Comparou-se a amostra de 100°C submetida ao *etching* (Gráfico 4 (a)) e a amostra depositada na mesma temperatura sem o *etching* de H<sub>2</sub> (Gráfico 4 (b)) [69]. Nota-se que qualitativamente o pico de silício é menos intenso ao contrário do carbono mais intenso, para a amostra submetida ao *etching* na região da intercamada. Além disso,

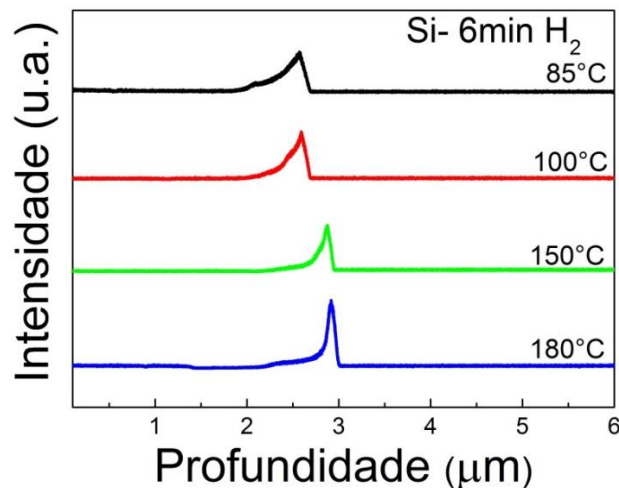
na região da intercamada observam-se dois máximos para a curva de hidrogênio, os quais não são verificados para amostra sem *etching* (Gráfico 4 (b)) evidenciando o maior efeito do hidrogênio na intercamada (Gráfico 4 (a)).

**Gráfico 4:** Análise de GDOES: a) Amostra com deposição da intercamada a 100°C, seis minutos de *etching* de hidrogênio e 1h de deposição filme a-C:H. b) Amostra 100°C mesmos parâmetros sem *etching* de hidrogênio[69].



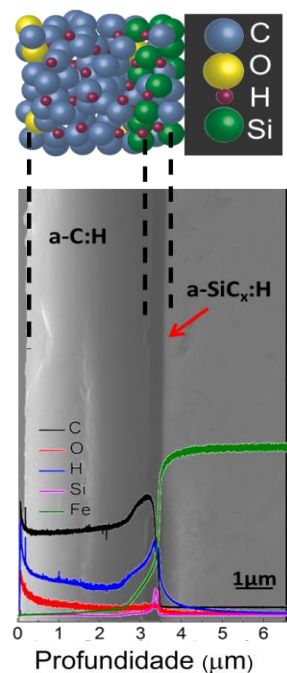
Em relação aos picos de silício de todas as amostras da série da temperatura (Gráfico 5) nota-se que a forma do pico de silício se modifica e é assimétrico. Com o aumento da temperatura o pico de silício torna-se mais estreito à direita com um planalto à esquerda. Na temperatura de 180°C, o formato do pico se assemelha ao formato do pico de silício para deposições de intercamada em 300°C sem *etching* de HMDSO [69]. Além do mais também nota-se que a saliência ou planalto vai ficando mais baixa com o aumento da temperatura.

**Gráfico 5:** Perfil em profundidade dos picos silício para a série temperatura.



A imagem de microscopia eletrônica de varredura em seção transversal da amostra depositada a 180°C demonstra que conseguiu-se um filme a-C:H e uma intercamada contínua na extensão analisada (delimitada pela linha pontilhada). A Figura 17 introduz uma representação esquemática dos elementos, além do GDOES sobreposto na micrografia, que apresentam o perfil químico e a localização dos elementos na intercamada e no filme.

**Figura 17:** Esquema da arquitetura a-C:H/a-Si<sub>x</sub>C<sub>x</sub>:H/aço sobreposta em uma micrografia em seção transversal e o perfil químico por GDOES para a amostra com a intercamada depositada a 180°C.



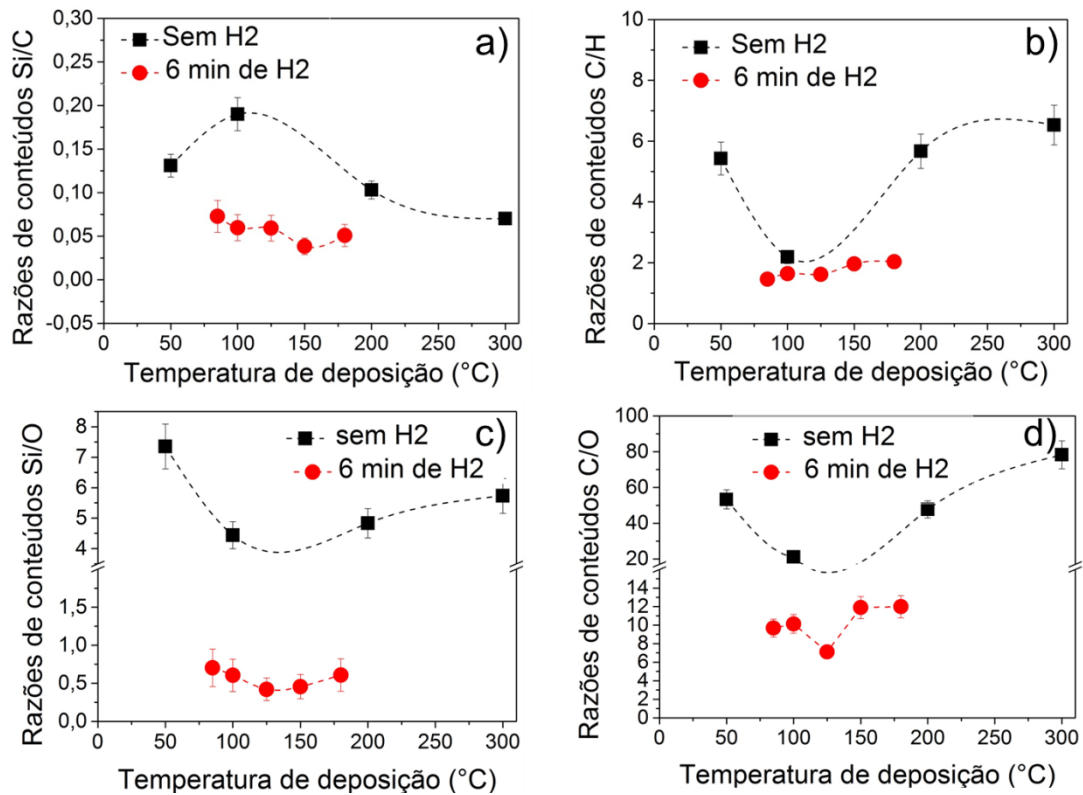
De acordo com a análise composicional de profundidade (GDOES) pode-se calcular a área abaixo da curva obtida para os elementos presentes nesta análise. A partir destas áreas é possível obter medidas proporcionais à concentração destes elementos. Assim os conteúdos relativos de cada elemento podem ser comparados na forma de razões de tais áreas para diferentes amostras como, por exemplo, a razão  $\frac{Si}{C}$ . Neste trabalho, calcularam-se as razões envolvendo os elementos de interesse (carbono, silício e hidrogênio) para verificar alterações nos conteúdos relativos devido ao *etching*, na região de interesse, ou seja, na intercamada. Delimitou-se o início e o fim das interfaces da intercamada por retas tangentes traçadas sobre o

perfil da análise de GDOES. Eliminando o *background*, por fim, integrou-se o pico intermediário resultante da intercamada.

Para as razões C/H e Si/C as tendências com o aumento da temperatura de deposição são observadas nos Gráficos 6 (a) e (b). Verifica-se o aumento sutil da razão C/H que provavelmente se deve ao uso do plasma de hidrogênio no processo e a redução da razão Si/C com o aumento da temperatura, corroborando os casos reportados anteriormente na literatura [62, 69].

Contudo em relação à razão Si/C, observa-se uma queda mais expressiva quando comparado com amostras com e sem *etching*. Para a amostra de 100°C a razão Si/C caiu de aproximadamente 0,2 para a amostra sem *etching*, para 0,059 para a amostra com *etching* (Gráfico 6 (a)). Observa-se este comportamento, ou seja, razões mais baixas de Si/C para amostras com intercamada depositada em temperaturas mais elevadas como 300°C sem *etching* de H<sub>2</sub>. Nessa temperatura esta razão ficou em torno de 0,07 para a amostra sem *etching* indicando filmes totalmente aderidos. Ou seja, mesmo a temperaturas mais baixas como 85°C tem-se um filme presumivelmente com maior propensão a ligações fortes do tipo C-C e uma menor quantidade de Si, na interface externa onde a amostra é submetida ao *etching*. As razões Si/C de toda a série se mantiveram abaixo de 0,09, faixa onde os filmes a-C:H ficaram totalmente aderidos ao substrato. As razões envolvendo o oxigênio se mantiveram próximas dentro do erro experimental em todas as temperaturas de deposição. No caso da razão Si/O, o valor ficou em torno de 0,55 (Gráfico 6 (c)). Em particular, para a razão C/O, a mesma ficou em torno de 10 (Gráfico 6 (d)). Avaliando os perfis químicos obtidos por GDOES, o sinal de oxigênio não muda consideravelmente e, por conseguinte, a queda das razões de C/O e Si/O quando comparadas àquelas obtidas sem *etching* de H<sub>2</sub> é devida à remoção de átomos de silício, fato consistente com a discussão acima sobre a queda da razão Si/C na presença de H<sub>2</sub>.

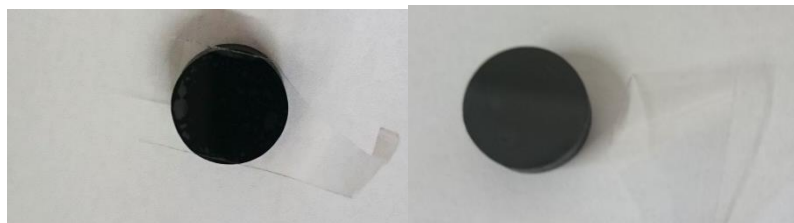
**Gráfico 6:** Comparativo de amostras com e sem *etching* de hidrogênio em diferentes temperaturas de deposições em função das razões a) Si/C e b) C/H c) Si/O e d) C/O respectivamente na região da intercâmara. (A linha pontilhada serve somente para guiar os olhos, o erro experimental das razões é de 10%, baseado em trabalhos anteriores [57]).



### 5.1.3 Adesão

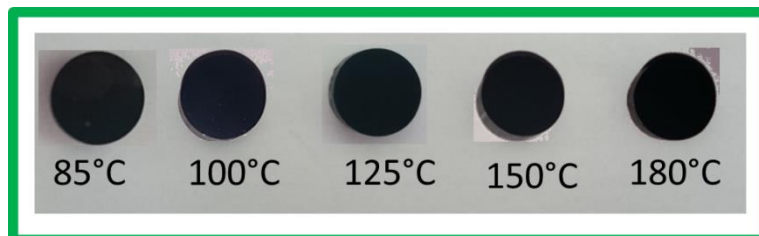
A fim de quantificar a adesão dos filmes finos do tipo a-C:H quantitativamente e qualitativamente, as amostras foram submetidas ao *Scotch Test* e ao teste de riscamento. O primeiro teste de adesão foi feito de forma qualitativa um teste com fita adesiva modelo Scotch 750 da 3M foi realizado. Tal teste consiste em colar a fita em toda a superfície do filme a-C:H e retirá-la em um movimento único e assim verificar pontos de descolamento ou delaminação na superfície (Figura 18).

**Figura 18:** *Scotch Test* representativo da série temperatura da amostra 85°C



Pela Figura 19 verifica-se que não houve pontos de descolamento no filme com o *Scotch test* e a superfície manteve o filme aderido de forma homogênea.

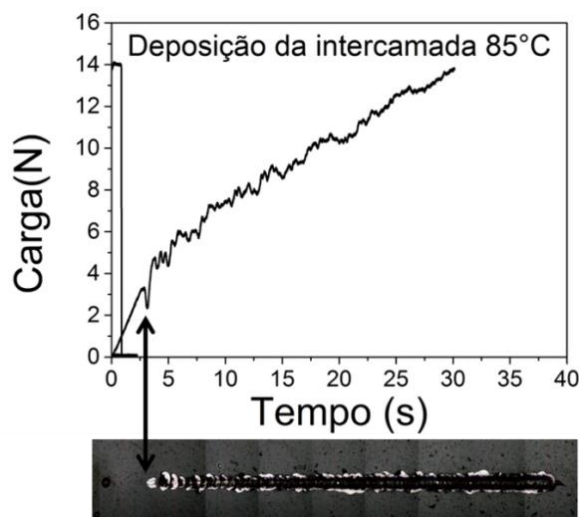
**Figura 19:** Amostras da série temperatura após o *Scotch test*.



Após o *Scotch test*, realizou-se o teste de riscamento em todas as amostras da série temperatura para avaliar quantitativamente a carga crítica para delaminação dos filmes a-C:H depositados no sistema de deposição de 10 min de HMDSO e 6 min de *etching* de H<sub>2</sub> e sobre o aço AISI 4140.

Assim que atingida a carga crítica para a primeira falha adesiva ( $L_{c2}$ ), constatou-se que a amostra com intercamada depositada a 85°C apresentou delaminação típica de filmes de DLC de acordo com a norma ASTM-C-05 [81]. Pode-se ver espalçamento ao longo da cratera, ou seja, delaminações arqueadas e esparsas inicialmente, característico de falha adesiva. Observa-se ainda a delaminação mais severa total do filme (falha final) como demonstrado no Gráfico 7, o qual é o comportamento representativo de todas as amostras.

**Gráfico 7:** Curva carga (N) versus tempo da amostra com intercamada depositada em 85°C. Imagem de microscopia ótica da trilha de delaminação na superfície do filme a-C:H.



As cargas críticas médias ( $L_{C2}$ ) das amostras em todas as temperaturas podem ser verificada no Gráfico 8 abaixo. A carga crítica diminui com o aumento da temperatura. A amostra com intercamada depositada a 85°C apresentou a carga crítica  $L_{C2}$  mais elevada, ou seja, é o filme com maior resistência a carga aplicada, a maior encontrada foi de 3,44 N. Enquanto a menor carga média foi de 2,26 N, verificada em amostras com intercamada depositada em 180°C (Gráfico 8). Verifica-se delaminação na interface entre o filme a-C:H e a intercamada a-SiCx:H. Amostras sem o tratamento de hidrogênio com intercamada depositadas em 300°C tem carga crítica em torno de 3,6 N [69], comparável à carga crítica da amostra depositada em 85°C. De acordo com Veprek et al. [72] entre 60 e 80°C verifica-se a maior taxa de remoção de silício em *etching* de  $H_2$  (vide seção 2.1.7). Logo, possivelmente há uma maior quantidade relativa de átomos de carbono, o qual gera mais ligações fortes C-C, repercutindo numa maior adesão.

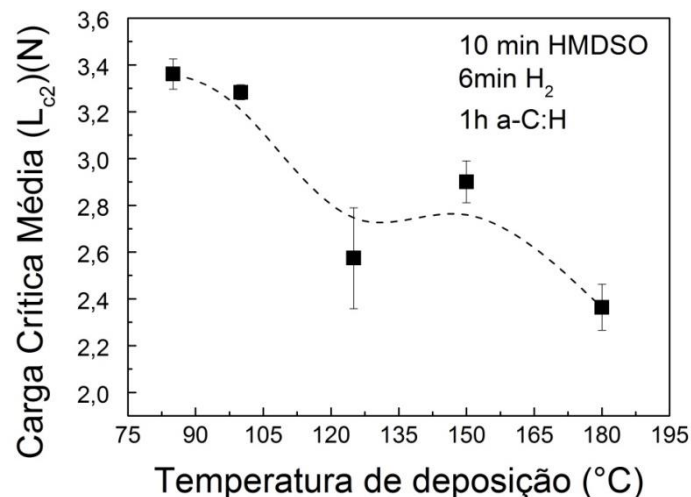
Além do mais, percebe-se uma correlação direta entre os defeitos do filme e a adesão. A densidade de defeitos diminui com o aumento da temperatura (Gráfico 2). Provavelmente, os defeitos sejam um ponto de alívio de tensões do filme aumentando adesão geral. Uma vez que em alguns pontos de defeito há escassez de deposição (o filme se torna mais fino), seja porque houve menor deposição, desprendimento de gás ou porque houve *sputtering* através de arcos catódicos. As propriedades elasto-plásticas dependem principalmente das propriedades plásticas do material e estão diretamente ligadas a tensão de filmes de DLC [82, 83]. Estas propriedades referem-se a mudanças irreversíveis na estrutura de ligação da rede de carbono, eventos de ruptura e /ou deslocamentos, que neste caso podem ser causadas pelos arcos catódicos durante a deposição. As propriedades elasto-plásticas são mais propensas a ser influenciadas por defeitos que as propriedades elásticas. A correlação densidade do filme, propriedades elásticas, elasto-plásticas e tensão do filme, não são lineares e dependem de outros fatores como ângulo de ligação, distorções de ligações, interrupções na rede de carbono, grupos hidrogenados, agrupamentos aromáticos ou olefinas e ligações van der Waals etc [35, 84].

Amostras depositadas com intercamada utilizando TMS como precursor obtiveram cargas críticas muito inferiores às amostras de HMDSO. Para intercamadas depositadas em 550°C a partir de TMS, a carga crítica ficou em torno de 470 mN [18]. Isto se deve a menor quantidade de Si e O encontrada em

intercamadas de HMDSO quando comparada a outros líquidos precursores como TMS ou mesmo tetraetoxisilano TEOS a qual a carga crítica para filmes depositados com intercamadas em 300°C ficou em torno de 300 mN [57].

Azzi et al. [60] reportaram amostras com filmes de DLC depositados em aço por PECVD com fontes RF com carga crítica de 6,4N para aços previamente nitretados e com intercamadas do tipo a-SiCx, a-SiNx, e a-SiCxNy a maior adesão foi de 9,7N para a-SiNx e 9,0N para a-SiCx. Assim, as cargas críticas apresentadas neste trabalho encontram-se na ordem de grandeza de outros resultados já publicados em sistemas parecidos.

**Gráfico 8:** Carga crítica média ( $L_{c2}$ ) em N por temperatura de deposição da intercamada a-SiCx:H. (A linha pontilhada serve somente para guiar os olhos).



## 5.2 EFEITO DA TENSÃO EM INTERCAMADAS DE HMDSO

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos na série tensão para mais detalhes dos parâmetros utilizados vide seção 4.2.2.

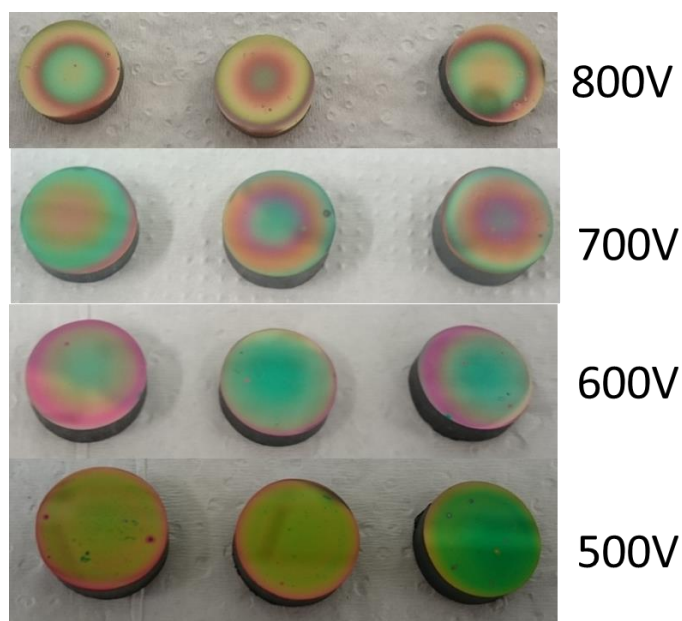
### 5.2.1 Análise macroestrutural

A coloração da superfície é típica da intercamada mesmo com a deposição de um minuto de filme a-C:H, tal coloração variou com a tensão como mostra a Figura 20. De acordo com Li et al. [85] os filmes DLC têm uma forte oscilação periódica com o aumento da espessura do filme e com as lacunas ópticas ou espaçamento entre as bandas (*gap*) o termo óptico determina se uma porção do espectro visível será absorvido. Ainda de acordo com Li, com o aumento da



espessura a cor tende a ficar mais escura [85, 86]. Assim vemos uma coloração mais esverdeada para amostras com intercamadas depositadas em 500 V e observam-se regiões circulares em tons rosáceos avermelhados a partir de 600 V que vão escurecendo com o aumento da tensão.

**Figura 20:** Aspecto da superfície das amostras em função da tensão de deposição da intercamada.

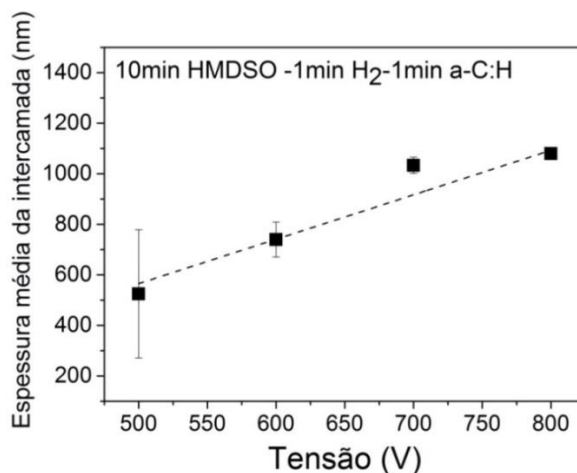


Podem-se notar alguns pontos de coloração diferente na superfície das amostras principalmente em 500 V. Estes pontos são atribuídos a descargas de energia (arcos catódicos) e instabilidades do plasma que posteriormente podem gerar defeitos na superfície do filme a-C:H (discutidos na seção 5.1.1). Ou seja, tais defeitos iniciam-se ainda na deposição da intercamada.

### 5.2.2 Análise microestrutural e química

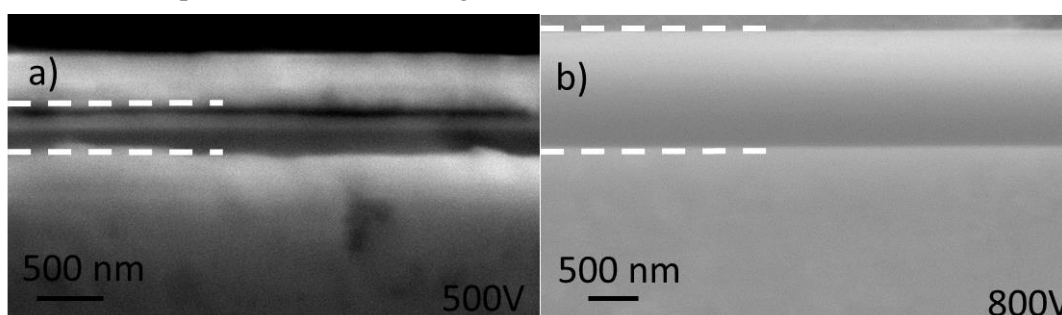
Em se tratando de espessura média das intercamada depositadas em diferentes tensões, observa-se um aumento linear juntamente com o aumento da tensão. Quanto maior a tensão, maior a espessura da intercamada como demonstrado no Gráfico 9.

**Gráfico 9:** Espessura da intercamada em função da tensão de deposição. (A linha demonstra a tendência linear de crescimento das amostras, o erro foi calculado pelo desvio padrão da média da espessura.)



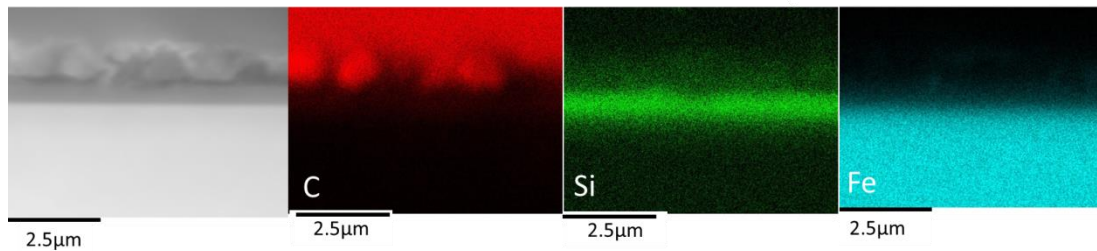
A microscopia eletrônica de varredura confirma a continuidade da intercamada em toda a extensão analisada em seção transversal, apresentadas na Figura 21. Observe que os parâmetros de deposição do filme foram mantidos constantes em todas as amostras e a única variável é a tensão de deposição da intercamada.

**Figura 21:** Micrografias em seção transversal da intercamada depositadas em a) 500 V e b) 800 V. A linha pontilhada delimita a região da intercamada.



Nota-se que em os elementos são divididos em regiões específicas confirmando a maior concentração de C (vermelho) no filme a-C:H, o Si (verde) na região da intercamada a-SiC<sub>x</sub>:H e interfaces e Fe (azul) no substrato conforme a Figura 22.

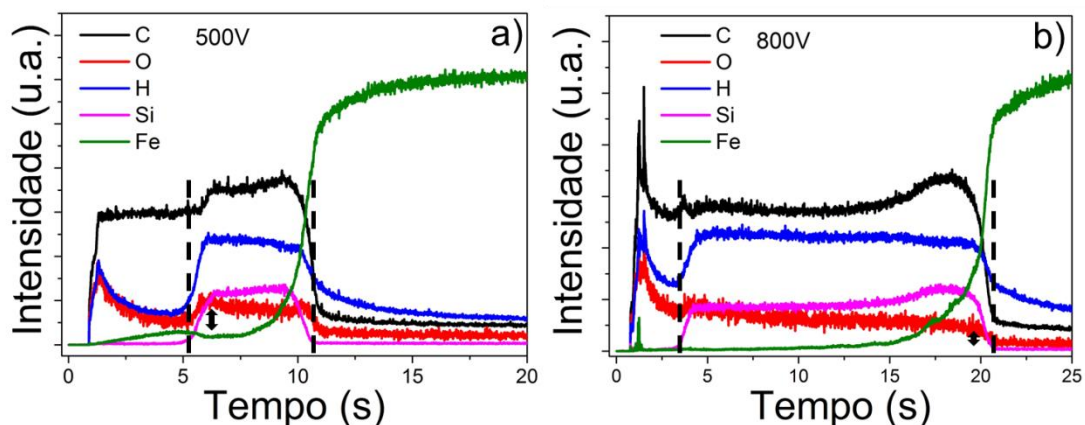
**Figura 22:** Mapa químico dos elementos por EDE da amostra com intercamada depositada com 800 V.



### 5.2.3 Perfil químico e estrutura vibracional da intercamada de a-SiC<sub>x</sub>:H e interfaces

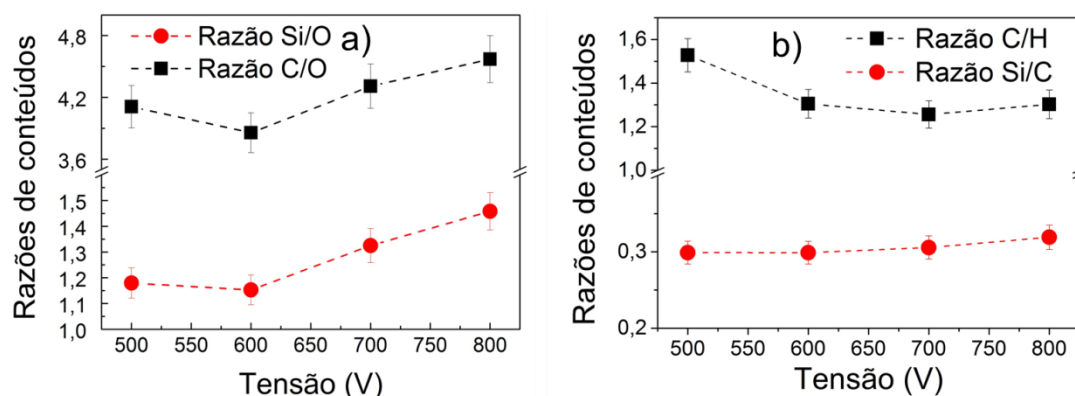
A composição química em função da profundidade confirma a presença de elementos como o silício e carbono na intercamada. Percebe-se um leve aumento na intensidade dos elementos na intercamada, como o carbono, oxigênio e o hidrogênio em comparação com o filme protetivo inicial. Em 500 V de tensão de deposição da intercamada o “degrau” de separação entre o filme e a intercamada é maior que em 800 V como apresentado nas Figuras 23 (a) e (b), respectivamente. A intensidade do oxigênio em 800 V na intercamada também diminui com o tempo (seta indicadora logo abaixo da linha da intensidade do oxigênio na Figura 23 demonstra mais claramente). Além disso, na interface mais interna da amostra de 800 V tem-se um aumento na intensidade de carbono e silício, o que indica a não homogeneidade da intercamada depositada em altas tensões.

**Figura 23:** Análise de GDOES: a) Amostra com deposição da intercamada a 500 V b) amostra 800 V de deposição de intercamada um minuto de *etching* de hidrogênio um minuto de deposição filme a-C:H. A linha pontilhada serve somente para delimitar a região da intercamada e a seta vertical para demonstrar a diferença intensidade de oxigênio entre as amostras.



As razões calculadas pelas curvas de intensidade do GDOES, apresentadas nos Gráficos 10 (a) e (b) ilustram as tendências das razões contendo os elementos Si, O e C. As razões com Si/O e C/O aumentam juntamente com o aumento da tensão indicando a saída de oxigênio em plasmas mais energéticos. Em relação à razão Si/C, observa-se um comportamento constante em todas as tensões de deposição em torno de 0,3. Finalmente, a razão C/H apresenta uma leve diminuição com o aumento da tensão.

**Gráfico 10:** Razão de conteúdos a) Si/O e C/O b) C/H e Si/C em função da tensão de deposição da intercamada submetidas a um minuto de *etching* de H<sub>2</sub> e um minuto de deposição de filmes a-C:H.



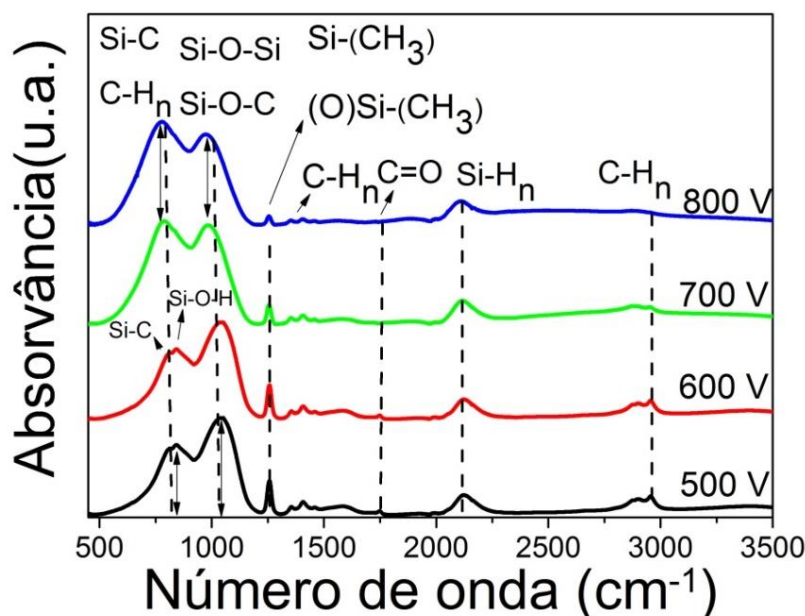
A estrutura vibracional da intercamada foi analisada por FTIR, o qual mostrou que com o aumento da tensão a quebra do HMDSO pode ser diferente considerando a maior energia disponível no meio. O *etching* de H<sub>2</sub> também deve ser considerado, a interface mais externa fica mais reativa, logo novas possibilidades de ligações são possíveis.

O aumento da tensão demonstra uma diminuição nas seguintes estruturas: em  $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$  na ligação Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em modo angular simétrico onde o Si está ligado a átomos de oxigênio [62]. Grupos C-H<sub>n</sub> em  $\sim 2963 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$  e em aproximadamente  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (deformação axial). Basner et al. [76] mediu as seções parcial e absoluta para a ionização por impacto de elétrons do HMDSO (vide seção 2.1.8), o fragmento metil é formado com excesso de energia cinética, observa-se o mesmo comportamento para o tetrametilsilano. Em maiores tensões devido ao plasma mais energético, a energia cinética disponível é maior; em consequência, o grupo metil é desarticulado ou reorganizado. A possível quebra de ligações Si-O e C-

O nas moléculas, radicais livres e íons que fazem parte do plasma de HMDSO é esperada [77]. Estes últimos eventos diminuem a intensidade da contribuição de grupos polares como o C=O em  $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial) e o Si-O-H em  $\sim 840\text{ cm}^{-1}$  (vibração angular) presentes em tensões mais baixas (até 600 V). Em aproximadamente  $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$  as ligações Si-O-Si, Si-O-C em vibração assimétrica também diminuem sua intensidade. Há um leve deslocamento do pico para números de onda menores com o aumento da tensão devido às mudanças moleculares do meio. A partir de 700 V, em aproximadamente  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  observa-se a contribuição Si-C no modo axial e de  $-\text{CH}_n$  no modo angular simétrico em torno de  $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, possível presença de SiC e compostos com carbono [62, 87].

Logo, percebe-se uma clara inversão de contribuições. As setas na Figura 24 evidenciam que há uma inversão para maiores contribuições em números de onda de estruturas como Si-C e  $-\text{CH}_n$  sem a presença de oxigênio com o aumento da tensão de deposição [88-91]. Todas as principais contribuições estão demonstradas na Figura 24.

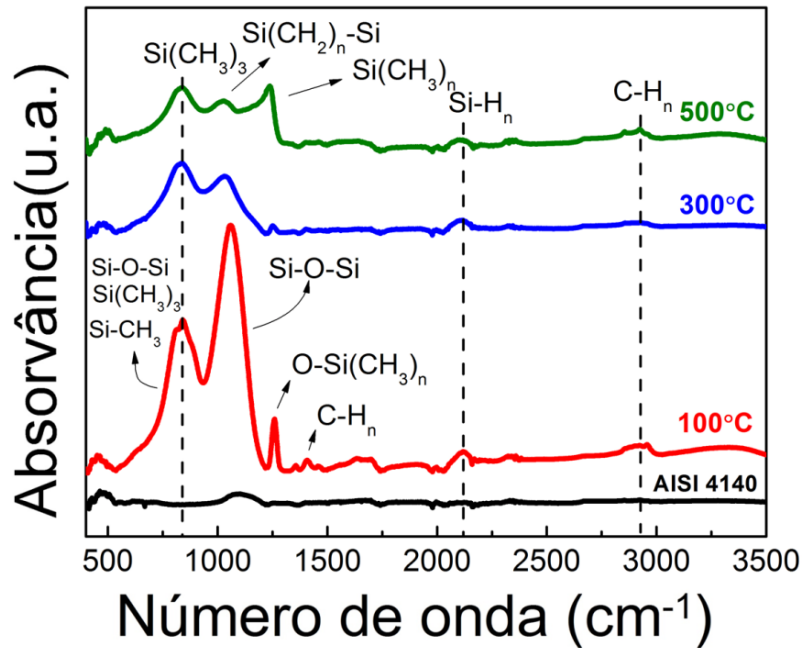
**Figura 24:** FTIR das amostras com intercamadas depositadas em diferentes tensões. As setas verticais são somente para verificação da amplitude do pico.



Em trabalhos anteriores, a maior contribuição de Si-O-Si e compostos com oxigênio são observados na intercamada depositadas em  $100^\circ\text{C}$  com TMS. Em

temperaturas de deposição mais elevadas (300 °C) diminui a contribuição do oxigênio e os modos de vibração estão associados a Si e C (Figura 25) [62].

**Figura 25:** Espectro de FTIR para intercamadas depositadas com TMS em diferentes temperaturas

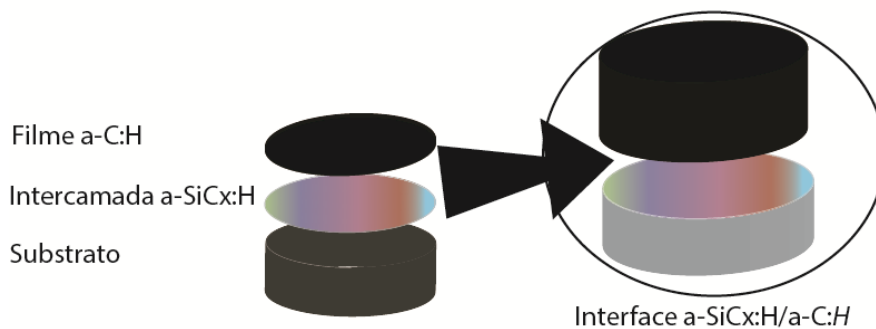


Fonte: Adaptado de [62].

A análise de XPS foi realizada no intuito de quantificar as ligações químicas na interface externa a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H em função da tensão de deposição da intercamada. Para manter a composição da intercamada livre da influência do ambiente externo, depositou-se um minuto de filme do tipo a-C:H sobre a intercamada como descrito na seção 4.2.2. O foco desta análise é a interface mais externa como exibido na Figura 26. As amostras analisadas sofreram um processo de bombardeamento iônico *in situ* com plasma de Ar<sup>+</sup>, para a remoção deste filme protetivo. Calculou-se a taxa de *sputtering* levando em consideração inicialmente o *sputtering yield* do C, a densidade de corrente utilizada e a espessura de cada filme. Assim, estimou-se um tempo mínimo de bombardeamento para cada amostra. O aparecimento do pico de silício, após o tempo de bombardeamento mínimo garante que a interface foi alcançada. Em seguida a análise da interface, mais dois minutos de bombardeamento *in situ* foi realizada para atingirmos o centro da intercamada e verificarmos algumas alterações nas concentrações. De acordo com a análise de

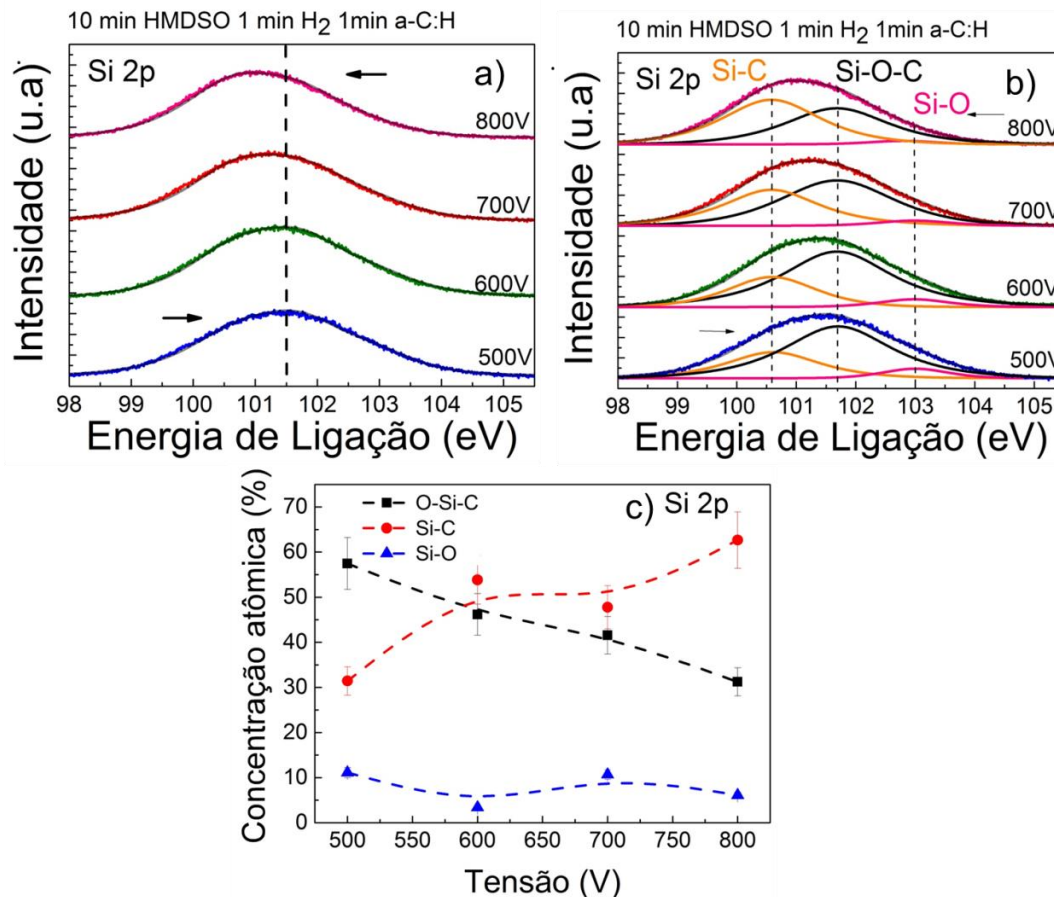
GDOES uma maior concentração na intercamada que na interface é esperada. Após, realizou-se a deconvolução de todos os picos obtidos para os elementos de interesse, C, O e Si. Para refinamento de análise a concentração atômica de cada componente encontrado na deconvolução foi calculada pelo método de *Scofield* [92].

**Figura 26:** Diagrama ilustrativo da interface mais externa da intercamada a-SiCx:H. Localizada entre o filme a-C:H e a intercamada, foco deste estudo.



A resolução dos espectros dos fotoelétrons emitidos no nível do Si 2p demonstra que em maiores tensões o pico tende a se deslocar para menores energias de ligação apresentando um deslocamento de 0,5 eV (Gráfico 11 (a)). Consideram-se três contribuições, conforme o Gráfico 11 (b) o qual exemplifica o método de deconvolução dos picos do Si (não serão apresentados para todos os elementos). Suas concentrações atômicas estão exibidas no Gráfico 11 (c). Com o aumento da tensão, percebe-se um aumento substancial de ligações de carbetto de silício (Si-C) em aproximadamente 100,6 eV de 31,5 % em 500 V para 62,6 % atômico em 800 V. O conteúdo de O-Si-C diminui com o aumento da tensão concordando com as análise de FTIR. Todas as ligações estão apresentadas na Tabela 13.

**Gráfico 11:** Deconvolução do espectro associado ao nível 2p do silício. a) comportamento da energia de ligação do Si 2p (as setas horizontais servem pra guiar o leitor do movimento do pico). b) modelo de deconvolução representando a série tensão. c) comportamento das concentrações atômicas das componentes em função da tensão de deposição da intercâmara a-SiC<sub>x</sub>:H (a linha pontilhada serve somente para guiar os olhos).



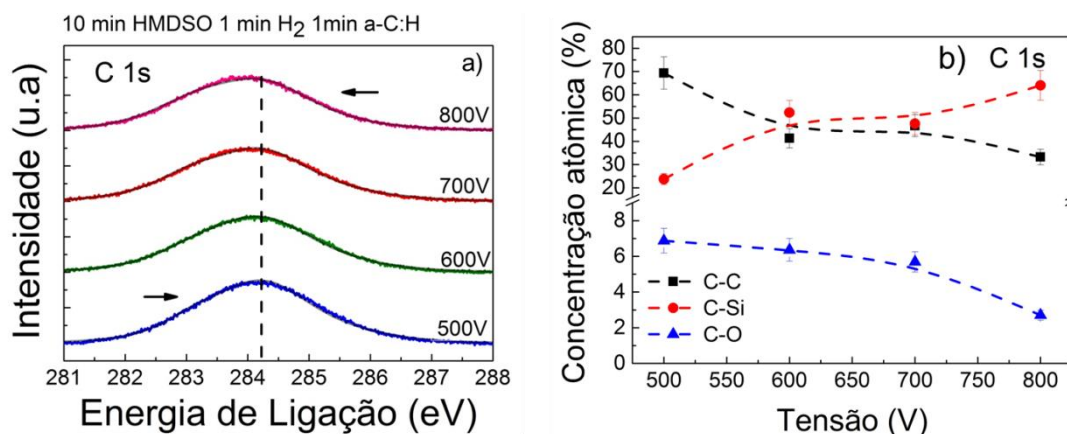
**Tabela 13:** Ligações químicas, energias de ligação aproximadas, possíveis composições e referências das contribuições resultantes da deconvolução do espectro da análise do Si 2p da interface a-C:H / a-SiC<sub>x</sub>:H.

Ligação química	Energia de ligação (eV)	Composição	Referências
Si-C	~100,6	Carbeto de silício	[93, 94]
Si 2p Si-O-C	101,7 eV	Fragmento molecular HMDSO	[62]
Si-O	103	Óxidos de silício	[95]



Em relação ao carbono 1s, no Gráfico 12 (a), é possível perceber que em altas tensões, o pico se move para energias de ligação menores, mais sutilmente que o silício. O carbeto de silício aumenta sua concentração enquanto a ligação C-C diminui. Tal diminuição concorda com a menor contribuição de radicais como  $-CH_n$  na análise de FTIR. Na faixa de energias de ligação de 284,2 eV até 284,6 eV são reportados materiais poliméricos, apesar de o hidrogênio não ser detectado por esta análise, é reportada a presença de radicais  $-CH_2-CH_n$  [96]. Na energia de ligação detectada, alguns *handbooks* reportam carbono grafítico [95]. Em se tratando de filme do tipo a-C:H, é possível a presença de radicais do tipo  $-CH_n$  na interface (a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H) [97]. A concentração de carbono C-C cai, assim como o C-O, encontrado em energia de ligação de aproximadamente 286,5 eV, com o aumento da tensão (Gráfico 12 (b)). Para a análise composicional veja a Tabela 14.

**Gráfico 12:** Deconvolução do espectro associado ao nível 1s do carbono. a) comportamento da energia de ligação do C 1s (as setas horizontais servem pra guiar o leitor do movimento do pico); b) concentração dos componentes da deconvolução dos picos para diferentes tensões de deposição da intercamada a (linha pontilhada serve somente para guiar os olhos).

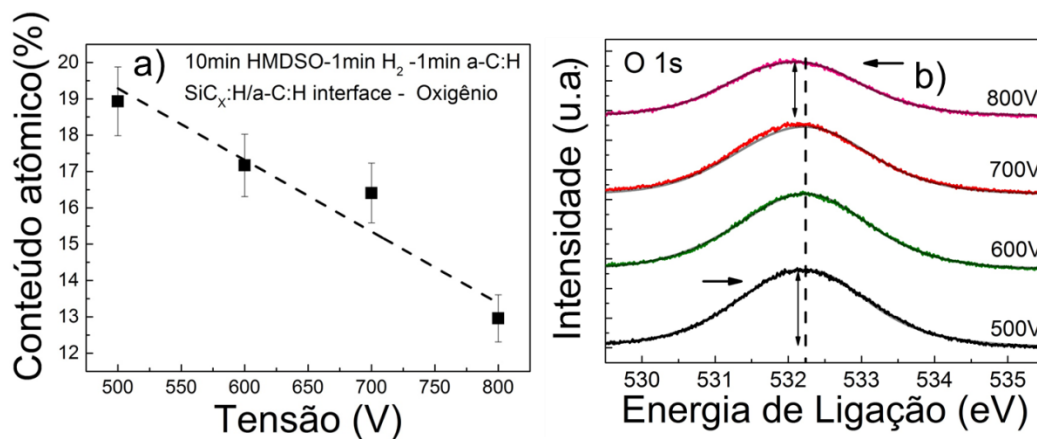


**Tabela 14:** Ligações químicas, energias de ligação aproximadas, possíveis composições e referências dos picos resultantes da deconvolução do espectro da análise do C1s das interfaces a-C:H/ a-SiC<sub>x</sub>:H.

	Ligação química	Energia de ligação (eV)	Composição	Referências
C1s	Si-C	283	Carbeto de silício	[62, 98]
	C-C	284,2	Carbono grafítico	[95, 96]
	C-O	286	Carbonila	[93, 99]

O conteúdo de oxigênio diminuiu de acordo com a tensão de deposição da intercâmara a-SiC<sub>x</sub>:H. O teor atômico em 500 V é cerca de 19 %, enquanto a amostra com intercâmara depositada a 800 V é de cerca de 13 %, como pode ser visto no Gráfico 13 (a). No caso das intensidades dos picos podem ser observadas no Gráfico 13 (b) onde as setas demonstram a mudança na intensidade do pico de 500 para 800 V. Um comportamento muito semelhante foi verificado por alguns autores variando a temperatura de deposição da intercâmara a-SiC<sub>x</sub>:H. Petry et al. demonstrou que o conteúdo de H, O e Si diminui acima de 300 °C devido à dessorção térmica [61]. Cemin et al. observou que para intercâmaras depositadas a partir de TMS a mesma tendência de conteúdo de oxigênio [63].

**Gráfico 13:** a) Conteúdo atômico de oxigênio, (a linha pontilhada representa a tendência.) b) picos do oxigênio em função da tensão (as setas verticais representam a amplitude do pico em 500 e 800 V, as setas horizontais servem pra guiar o leitor do movimento do pico).

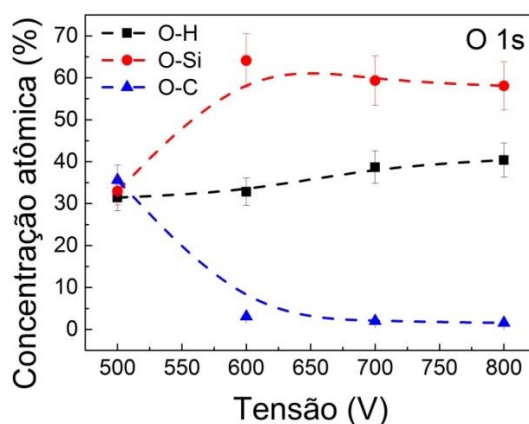


O comportamento do oxigênio depende da energia disponível no plasma. O Gráfico 14 apresenta as concentrações atômicas das contribuições encontradas na deconvolução do espectro do oxigênio 1s. A presença de hidróxido (O-H) em aproximadamente 531,5 eV e a contribuição mais importante de C-O está em 500 V, outros autores já verificaram a presença de grupos polares como C=O, O=C-O e C-O em deposições utilizando esta tensão [99]. As ligações Si-O crescem (~ 532,5 eV) em de 600 V após mantém-se constantes até 800 V. Considerando que a energia disponível do plasma é aumentada com o aumento da tensão, o Si-O é mais estável se comparado ao C-O devido à energia da ligação (452 kJ mol<sup>-1</sup> versus 358 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente). As deposições de filmes de HMDSO são controladas por reação de

dessorção / adsorção, além da concentração das espécies majoritárias no plasma. Ligações com o Si-O podem ser recombinadas, depositadas ou desorvidas dependendo da energia que as espécies atingem a superfície do substrato [65, 100]. Para o conteúdo de O-H observa-se um sutil aumento que concorda com as razões C/H calculadas anteriormente, observa-se que hidrogênio pode estar ligado ao carbono em radicais  $\text{CH}_n$ . Mais detalhes da composição podem ser observados na Tabela 15.

Os íons mais abundantes em baixa energia ( $<20$  eV) são  $\text{Si}_2\text{OC}_5\text{H}_{15}^+$  e  $\text{SiC}_3\text{H}_9^+$  seguido por  $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}^+$  e  $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{13}^+$ . Note a predominância de oxigênio em íons de baixa energia. Pelo contrário, os íons mais abundantes em energia superior ( $\gg 20$  eV) são livres de oxigênio, devido à quebra da ligação Si-O e C-O, são eles;  $\text{SiCH}_5^+$ ,  $\text{SiC}_2\text{H}_7^+$  e  $\text{SiCH}_3^+$ . A Tabela 3 completa de quebra de HMDSO está disponível na seção 2.1.8 [76, 77]. Embora todos os íons estejam disponíveis para reações de deposição e recombinação, em maior energia, as reações e a deposição envolvendo espécies livres de oxigênio são as mais prováveis. Ainda a formação de Si-C, composto mais estável, é mais propensa, induzindo a densificação do material corroborado os resultados da análise de FTIR e GDOES aqui apresentados [101].

**Gráfico 14:** Concentração dos elementos em função de tensões de deposição da intercâmara, associado à deconvolução do espectro ao nível 1s do oxigênio.



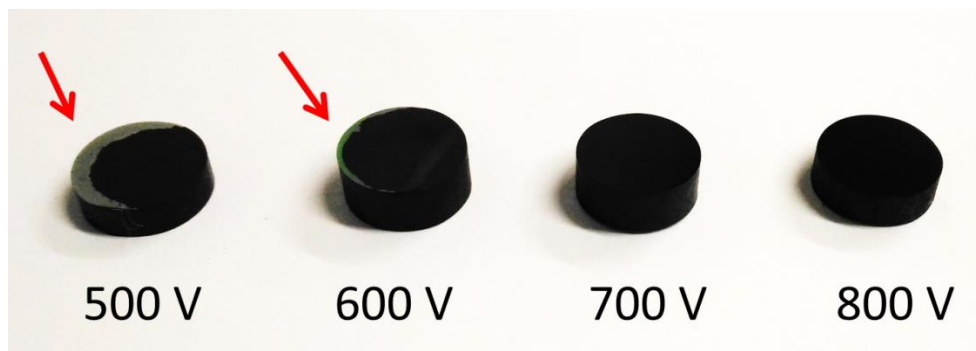
Para a confirmação do aumento da adesão com o aumento da tensão de deposição da intercâmara, uma série de amostras foi depositada com os mesmos parâmetros da série tensão, modificando apenas o tempo de deposição do filme a-C:H para 1 hora, a fim de verificar o comportamento da adesão dos mesmos. Pela

Figura 27 observa-se que com apenas um minuto de *etching* de hidrogênio em tensões de 500 V há delaminação espontânea das bordas logo após o processo de deposição, e a partir de 700 V obtém-se um filme uniforme em toda a superfície da amostra corroborando os demais resultados obtidos para esta série neste trabalho. Assim, o mecanismo da química da adesão está atrelado à diminuição do oxigênio e ao aumento de ligações C-Si na interface mais externa (a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H).

**Tabela 15:** Ligações químicas, energias de ligação aproximadas, possíveis composições e referências dos picos resultantes da deconvolução do espectro da análise do O1s da interface a-C:H/ a-SiC<sub>x</sub>:H.

	Ligação química	Energia de ligação (eV)	Composição	Referências
O 1s	C-O	532	Carbonatos	[93]
	Si-O	532,5	Óxido de silício	[94, 102, 103]
	O-H	531,5	Hidróxidos	[95]

**Figura 27:** Série tensão com uma hora de deposição de filme a-C:H para análise visual da adesão dos filmes em função da tensão de deposição da intercamada.



## 6 CONCLUSÕES

Filmes de carbono amorfo do tipo a-C:H contendo intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H podem ser satisfatoriamente depositados em baixas temperaturas. Do mesmo modo, melhores intercamadas podem ser depositadas variando-se a tensão de deposição.

Em relação ao efeito do *etching* de hidrogênio em baixas temperaturas concluiu-se que a menor densidade de defeitos é alcançada na maior temperatura de deposição da intercamada (180°C). Isto se deve à maior estabilização do plasma em maiores temperaturas. As espessuras da intercamada depositadas em diferentes

temperaturas diminuem exponencialmente, devido às reações de dessorção. Observando-se a razão de Si/C, adesão é obtida para razões menores que 0,09. Isto se deve a remoção substancial de elementos como silício em ligações terminais, diminuição do oxigênio e o aumento de ligações fortes do tipo C-C e Si-C na região da interface a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H. A maior carga crítica foi encontrada na amostra com intercamada depositada a 85°C com  $L_{C2} = 3,44$  N, mesma ordem de grandeza de amostras depositadas em 300°C sem *etching* de H<sub>2</sub>. A adesão adequada de filmes a-C:H foi obtida em baixas temperaturas da ordem de 85°C até 180°C, quando, após sua deposição, a intercamada é submetida à limpeza química de hidrogênio por seis minutos.

Já em relação ao efeito da tensão na deposição da intercamada, pode-se concluir que aumentando a tensão observa-se um aumento das espessuras das intercamadas. A interface mais externa das intercamadas a-SiC<sub>x</sub>:H foi analisada por XPS. Verificou-se que, em maiores tensões de deposição, mais espécies livres de oxigênio estão disponíveis no plasma de HDMSO. Assim, espera-se a formação de compostos mais estáveis como carbeto de silício em deposições com plasma de alta energia e as ligações Si-O e C-O são quebradas durante o processo. Estes resultados corroboram a análise de FTIR e as razões C/O e Si/O, que aumentam devido à queda no conteúdo atômico de oxigênio junto ao aumento da tensão. Portanto, pode-se concluir que em tensões mais altas há menor presença de oxigênio e maior número de ligações do tipo C-Si. A deposição da intercamada em diferentes tensões demonstra uma variação da composição da mesma em função da tensão melhorando a adesão de filmes a-C:H sobre aços mediante uso de intercamadas contendo silício.

Os ganhos do processo para as duas condições estudadas, vão desde possíveis reduções de gastos e custos energéticos, frente aos processos já disponíveis em temperaturas elevadas. Além disso, viabiliza aplicações onde existam limitações na temperatura à qual o substrato pode ser submetido. Desta forma, novas aplicações no uso de filmes a-C:H em escala comercial podem vir a ser realizadas. Finalmente e no caso dos parâmetros de processos, novas variáveis podem ser estudadas e modificadas visando ao aumento da adesão de filmes de a-C:H em ligas ferrosas.

## 7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

O foco futuro deste trabalho está em reforçar análises para o entendimento dos efeitos do *etching* de hidrogênio e diferentes tensões de deposição que atuam na intercâmara de HMDSO aumentando a adesão de filmes do tipo a-C:H em baixas temperaturas. Novas possibilidades de condições de contorno são interessantes como, por exemplo, a variação do tempo de *etching* de H<sub>2</sub>. Um estudo mais minucioso do líquido de HMDSO, considerando a quebra da molécula, simulação de íons no plasma em diferentes energias para sistemas PECVD e possível estudo e influência das impurezas e propriedades do líquido na deposição da intercâmara. Bem como a caracterização detalhada da deposição de 1h de filme a-C:H em intercâmaras depositadas em diferentes tensões. Finalmente e com a grande evidência já acumulada, experimentos com uma pressão de base menor, na ordem de 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup> Pa, deveriam ser executadas para entender a influência do oxigênio residual no processo, química da intercâmara e interfaces e na adesão.

## 8 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS

Artigo Publicado:

Crespi, A. E., Leidens, L. M., Aguzzoli, C., Alvarez, F., and Figueroa, C. A., “Influence of Hydrogen Etching on the Adhesion of Coated Ferrous Alloy by Hydrogenated Amorphous Carbon Deposited at Low Temperature” *Vacuum*, 2017, 144, 243-46.

Artigos submentido:

L.M. Leidens; A.E. Crespi, C. D. Boeira, F. G. Echeverrigaray, C. A. Figueroa, Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC<sub>x</sub>:H interface: a key factor for a-C:H adhesion, *Applied Surface Science*.

Artigo em redação:

Crespi Â.E., Leidens L. M., Antunes V., Michels F. A., Alvarez F., Figueroa C.A., “How plasma voltage can tailor the interfacial chemistry of a-SiC<sub>x</sub>:H interlayers for prompting adhesion of a-C:H thin films on ferrous alloys.” *ACS applied materials & interfaces*.

Congressos:

SVCTechcon Providence, RI USA. – “Sponsored student- Hydrogen etching enabling well-adhered DLC on steel at low temperature” – Bolsa integral para participação pela fundação SVCtechcon. 27 de abril a 04 de maio de 2017.

ICMCTF San Diego, CA USA- “New Pathways for Improving Adhesion of DLC on Steel in Low Temperatures”, 24 a 28 abril de 2017.

European Materials Research Society-Estrasburgo, França- “Hydrogen etching mechanisms in silicon-containing interlayers to improve DLC adhesion on steel in low temperatures”, 22 a 26 de maio de 2017;

XV MRS meeting, SP Brazil – “Hydrogen etching on silicon interlayer towards improving DLC adhesion in low temperature”, 25 a 29 setembro de 2016.

## 9 REFERÊNCIAS:

1. Sasaki, S., *Environmentally friendly tribology (Eco-tribology)*. Journal of Mechanical Science and Technology, 2010. **24**(1): p. 67-71.
2. Peng, L., et al., *Analysis of energy efficiency and carbon dioxide reduction in the Chinese pulp and paper industry*. Energy Policy, 2015. **80**(Supplement C): p. 65-75.
3. Myshkin, N. and I. Goryacheva, *Tribology: Trends in the half-century development*. Journal of Friction and Wear, 2016. **37**(6): p. 513-516.
4. Holmberg, K., P. Andersson, and A. Erdemir, *Global energy consumption due to friction in passenger cars*. Tribology International, 2012. **47**: p. 221-234.
5. Holmberg, K., et al., *Global energy consumption due to friction in paper machines*. Tribology International, 2013. **62**(Supplement C): p. 58-77.
6. Holmberg, K., et al., *Global energy consumption due to friction in trucks and buses*. Tribology International, 2014. **78**(Supplement C): p. 94-114.
7. Jos G.J. Olivier, G.J.-M., Marilena Muntean , Jeroen A.H.W. Peters., *Trends in global CO2 emissions: 2016 Report*, 2016. p. 76.
8. *Climate Action Tracker. (2015). Brazil Assessment*. 2016 [cited 2017 19/09/2017]; Available from: <http://climateactiontracker.org/countries/brazil/2017.html>.
9. Bewilogua, K. and D. Hofmann, *History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications*. Surface and Coatings Technology, 2014. **242**: p. 214-225.
10. Martin, P.M., *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*2009: William Andrew.
11. Podgornik, B. and J. Vižintin, *Action of oil additives when used in DLC coated contacts*. Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces, 2010. **4**(4): p. 186-190.
12. Vetter, J., *60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications*. Surface and Coatings Technology, 2014. **257**: p. 213-240.
13. Erdemir, A. and C. Donnet, *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(18): p. R311.
14. Grill, A., *Diamond-like carbon: State of the art*. Diamond and Related Materials, 1999. **8**(2-5): p. 428-434.
15. Lifshitz, Y., *Diamond-like carbon — present status*. Diamond and Related Materials, 1999. **8**(8): p. 1659-1676.
16. Kennedy, M., S. Hoppe, and J. Esser, *Piston ring coating reduces gasoline engine friction*. MTZ worldwide, 2012. **73**(5): p. 40-43.
17. Kano, M., *DLC coating technology applied to sliding parts of automotive engine*. New Diamond and Frontier Carbon Technology, 2006. **16**(4): p. 201-210.
18. Cemin, F., *Físico-Química da Adesão de Filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercamadas contendo silício*, in *Pós Graduação em Materiais*2015, Universidade de Caxias do sul p. 106.
19. Narayan, J. and A. Bhaumik, *Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond*. Journal of Applied Physics, 2015. **118**(21): p. 215303.
20. Cui, L., et al., *Bias voltage dependence of superlubricity lifetime of hydrogenated amorphous carbon films in high vacuum*. Tribology International, 2017.



21. Robertson, J., *Diamond-like amorphous carbon*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002. **37**(4–6): p. 129-281.
22. Gayathri, S., et al., *Spectroscopic studies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(3): p. 843-849.
23. Kalin, M., J. Kogovšek, and M. Remškar, *Nanoparticles as novel lubricating additives in a green, physically based lubrication technology for DLC coatings*. Wear, 2013. **303**(1–2): p. 480-485.
24. Capote, G., J.J. Olaya, and V.J. Trava-Airoldi, *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, 2014. **251**: p. 276-282.
25. Jacob, W., *Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films*. Thin Solid Films, 1998. **326**(1): p. 1-42.
26. Brand, J., R. Gadow, and A. Killinger, *Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180–181**: p. 213-217.
27. Jacob, W. and W. Möller, *On the structure of thin hydrocarbon films*. Applied Physics Letters, 1993. **63**(13): p. 1771-1773.
28. Bociąga, D., et al., *Surface characterization and biological evaluation of silver-incorporated DLC coatings fabricated by hybrid RF PACVD/MS method*. Materials Science and Engineering: C, 2016. **63**: p. 462-474.
29. Czyniewski, A., *Optimising deposition parameters of W-DLC coatings for tool materials of high speed steel and cemented carbide*. Vacuum, 2012. **86**(12): p. 2140-2147.
30. Franceschini, D., F. Freire Jr, and S. Silva, *Influence of precursor gases on the structure of plasma deposited amorphous hydrogenated carbon–nitrogen films*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(19): p. 2645-2647.
31. Hofmann, D., et al., *From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications*. Surface and Coatings Technology, 2013. **215**: p. 357-363.
32. Lundin, D. and K. Sarakinos, *An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering*. Journal of Materials Research, 2012. **27**(5): p. 780-792.
33. Martinu, L., O. Zabeida, and J. Klemberg-Sapieha, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings*. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2010: p. 394-467.
34. Pierson, H.O., *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications* 1999: William Andrew.
35. Donnet, C. and A. Erdemir, *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications* 2007: Springer Science & Business Media.
36. Figueroa C. A., F.M.V., *Plasma reactor comprises pulsed tension that generates and maintains high to low pressure glow, where system comprises multiple anode and multiple cathode*, 2013, PLASMAR INDÚSTRIA METALÚRGICA LTDA: Brasil.
37. Dufreène, 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, 2014. **117**(3): p. 1217-1225.

38. Dufrière, S.M.M., et al., *Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement*. Surface and Coatings Technology, 2014. **258**(Supplement C): p. 219-224.
39. Gallo, S.C., et al., *Electrostatically confined plasma in segmented hollow cathode geometries for surface engineering*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011. **39**(11): p. 3028-3032.
40. Trava-Airoldi, V., et al., *DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge*. Thin Solid Films, 2007. **516**(2): p. 272-276.
41. Erdemir, A., et al., *A tribological investigation of the graphite-to-diamond-like behavior of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates*. Surface and Coatings Technology, 1991. **50**(1): p. 17-23.
42. Ronkainen, H. and K. Holmberg, *Environmental and thermal effects on the tribological performance of DLC coatings*, in *Tribology of diamond-like carbon films* 2008, Springer. p. 155-200.
43. Windischmann, H., *Intrinsic stress in sputter-deposited thin films*. Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 1992. **17**(6): p. 547-596.
44. Windischmann, H., *An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering*. Journal of Applied Physics, 1987. **62**(5): p. 1800-1807.
45. Pauleau, Y., *Materials surface processing by directed energy techniques* 2006: Elsevier.
46. Barenblatt, G.I., *The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture*. Advances in applied mechanics, 1962. **7**: p. 55-129.
47. Peng, X.L. and T.W. Clyne, *Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates*. Diamond and Related Materials, 1998. **7**(7): p. 944-950.
48. Abrefah, J. and D.R. Olander, *Reaction of atomic hydrogen with crystalline silicon*. Surface Science, 1989. **209**(3): p. 291-313.
49. Meschel, S.V. and O.J. Kleppa, *Thermochemistry of alloys of transition metals and lanthanide metals with some IIIB and IVB elements in the periodic table*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **321**(2): p. 183-200.
50. Ande, C.K. and M.H.F. Sluiter, *First-principles prediction of partitioning of alloying elements between cementite and ferrite*. Acta Materialia, 2010. **58**(19): p. 6276-6281.
51. Mori, H. and H. Tachikawa, *Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties*. Surface and Coatings Technology, 2002. **149**(2-3): p. 224-229.
52. Iseki, T., et al., *Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon*. Diamond and Related Materials, 2006. **15**(4): p. 1004-1010.
53. Chen, J., et al., *Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application*. Thin Solid Films, 2001. **398**: p. 110-115.
54. Bewilogua, K., et al., *Erratum to: "Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings": [Surf. Coat. Technol. 127 (2000) 224-232] The publisher regrets that during the processing of this article errors were introduced. The correct version, reprinted in full appears in these pages. 2PII of original article: S0257-8972 (00) 00666-6.1, 2*. Surface and Coatings Technology, 2000. **132**(2): p. 275-283.

55. Erdemir, A., et al., *Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films*. *Diamond and Related Materials*, 2000. **9**(3–6): p. 632-637.
56. Wei, C. and C.-H. Chen, *The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system*. *Diamond and Related Materials*, 2008. **17**(7): p. 1534-1540.
57. Boeira, C., et al., *A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for aC: H adhesion on ferrous alloys*. *Thin Solid Films*, 2018. **645**: p. 351-357.
58. Nöthe, M., et al., *Investigation of the structure and properties of aC: H coatings with metal and silicon containing interlayers*. *Applied Surface Science*, 2001. **179**(1): p. 122-128.
59. Cemin, F., et al., *The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD*. *Surface and Coatings Technology*, 2015. **283**: p. 115-121.
60. Azzi, M., et al., *Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers*. *Surface and Coatings Technology*, 2010. **204**(24): p. 3986-3994.
61. Petry, E., et al., *Physicochemical structure of SiC<sub>x</sub>: H to improve DLC adhesion on steel*. *Surface Engineering*, 2016. **32**(10): p. 779-785.
62. Cemin, F., et al., *Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a-C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiC<sub>x</sub>:H Buffer Layer*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. **7**(29): p. 15909-15917.
63. Cemin, F., et al., *On the hydrogenated silicon carbide (SiC<sub>x</sub>:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel*. *Vacuum*, 2014. **109**: p. 180-183.
64. Cemin, F., C.D. Boeira, and C.A. Figueroa, *On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel*. *Tribology International*, 2016. **94**: p. 464-469.
65. Bourreau, C., Y. Catherine, and P. Garcia, *Glow discharge deposition of silicon dioxide and aluminum oxide films: A kinetic model of the surface processes*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1990. **10**(2): p. 247-260.
66. Zhao, Z., et al., *Effect of C/Si ratio on the characteristics of 3C-SiC films deposited on Si(100) base on the four-step non-cooling process*. *Superlattices and Microstructures*, 2016. **99**: p. 131-135.
67. Nakazawa, H., et al., *Effects of hydrogen on the properties of Si-incorporated diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition*. *Diamond and Related Materials*, 2011. **20**(4): p. 485-491.
68. Figueroa, C.A. and F. Alvarez, *On the hydrogen etching mechanism in plasma nitriding of metals*. *Applied Surface Science*, 2006. **253**(4): p. 1806-1809.
69. R.Petry, E., *Efeito da temperatura na estrutura físico-química de intercadas depositadas a partir de HMDSO para adesão de DLC em aço*, in *CCET 2016*, Universidade de Caxias do Sul: Brasil.
70. Webb, A.P. and S. Vepřek, *Reactivity of solid silicon with hydrogen under conditions of a low pressure plasma*. *Chemical Physics Letters*, 1979. **62**(1): p. 173-177.
71. Vepřek, S. and F.-A. Sarott, *Electron-impact-induced anisotropic etching of silicon by hydrogen*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **2**(3): p. 233-246.

72. Veprek, S., C. Wang, and M.G.J. Veprek-Heijman, *Role of oxygen impurities in etching of silicon by atomic hydrogen*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2008. **26**(3): p. 313-320.
73. Dhungana, S., et al., *Combinatorial survey of fluorinated plasma etching in the silicon-oxygen-carbon-nitrogen-hydrogen system*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2016. **34**(6): p. 061302.
74. Eichertopf, I.-M., G. Böhm, and T. Arnold, *Etching mechanisms during plasma jet machining of silicon carbide*. Surface and Coatings Technology, 2011. **205**, **Supplement 2**: p. S430-S434.
75. Figueroa, C.A., et al., *Oxygen, hydrogen, and deuterium effects on plasma nitriding of metal alloys*. Scripta Materialia, 2006. **54**(7): p. 1335-1338.
76. Basner, R., et al., *Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane*. International Journal of Mass Spectrometry, 1998. **176**(3): p. 245-252.
77. Jiao, C.Q., C.A. DeJoseph, and A. Garscadden, *Ion chemistries in hexamethyldisiloxane*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2005. **23**(5): p. 1295-1304.
78. Jauberteau, J.L. and I. Jauberteau, *Comparison of Hexamethyldisiloxane Dissociation Processes in Plasma*. The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(35): p. 8840-8850.
79. Carles, S., J.L. Le Garrec, and J.B.A. Mitchell, *Electron and ion reactions with hexamethyldisiloxane and pentamethyldisiloxane*. The Journal of Chemical Physics, 2007. **127**(14): p. 144308.
80. Atkins, P. and L. Jones, *tradução Ricardo Bicca de Alencastro—Princípios de Química; questionando a vida moderna e o meio ambiente, Ed*, 2006, Bookman.
81. C-05, A., *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*. 2005.
82. Beghi, M., et al., *Bonding and mechanical properties of ultrathin diamond-like carbon films*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(20): p. 3804-3806.
83. Beghi, M., et al., *Elastic constants and structural properties of nanometre-thick diamond-like carbon films*. Diamond and Related Materials, 2002. **11**(3-6): p. 1062-1067.
84. Bruno, P., et al., *Mechanical properties of PECVD hydrogenated amorphous carbon coatings via nanoindentation and nanoscratching techniques*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180**: p. 259-264.
85. Li, Q., F. Wang, and L. Zhang, *Study of colors of diamond-like carbon films*. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2013. **56**(3): p. 545-550.
86. Berning, P.H. and R.W. Phillips, *Thin film optical variable article having substantial color shift with angle and method*, 1987, Google Patents.
87. Maurau, R., et al., *Nitrogen Introduction in pp-HMDSO Thin Films Deposited by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge: An XPS Study*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(3): p. 316-323.
88. Ahmed, M.H., et al., *Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC*. Applied Surface Science, 2013. **273**: p. 507-514.

89. Grill, A. and D.A. Neumayer, *Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(10): p. 6697-6707.
90. Akbari, S., J. Kovač, and M. Kalin, *Effect of ZDDP concentration on the thermal film formation on steel, hydrogenated non-doped and Si-doped DLC*. Applied Surface Science, 2016. **383**: p. 191-199.
91. Szeto, R. and D. Hess, *Correlation of chemical and electrical properties of plasma-deposited tetramethylsilane films*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(2): p. 903-908.
92. Scofield, J., *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1976. **8**(2): p. 129-137.
93. Veres, M., et al., *Characterisation of aC: H and oxygen-containing Si: C: H films by Raman spectroscopy and XPS*. Diamond and Related Materials, 2005. **14**(3): p. 1051-1056.
94. Tamulevičius, S. and Š. Meškiniš, *Diamond like Carbon Films: Growth and Characterization*. Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems, 2008: p. 225-240.
95. Chastain, J., R.C. King, and J. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* 1992: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota.
96. Briggs, D. and G. Beamson, *Primary and secondary oxygen-induced C1s binding energy shifts in X-ray photoelectron spectroscopy of polymers*. Analytical chemistry, 1992. **64**(15): p. 1729-1736.
97. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
98. Delplancke, M.-P., et al., *Preparation and characterization of amorphous SiC: H thin films*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1991. **9**(3): p. 450-455.
99. Pandiyaraj, K.N., et al., *Effect of processing parameters on the deposition of SiO<sub>x</sub>-like coatings on the surface of polypropylene films using glow discharge plasma assisted polymerization for tissue engineering applications*. Vacuum, 2017. **143**: p. 412-422.
100. Bourreau, C., Y. Catherine, and P. Garcia, *Second International Conference on Plasma Surface Engineering Growth kinetics and step coverage in plasma deposition of silicon dioxide from organosilicon compounds*. Materials Science and Engineering: A, 1991. **139**: p. 376-379.
101. El Khakani, M., et al., *Linear dependence of both the hardness and the elastic modulus of pulsed laser deposited a-SiC films upon their Si-C bond density*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(9): p. 4310-4318.
102. Toth, A., et al., *Chemical structure of silicon-, oxygen- and nitrogen-containing aC: H films prepared by RF plasma beam CVD*. Thin Solid Films, 2005. **482**(1): p. 183-187.
103. Guimon, C., et al., *XPS study of BN thin films deposited by CVD on SiC plane substrates*. Surface and interface analysis, 1990. **16**(1-12): p. 440-445.

104. Goldstein, J., et al., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*2012: Springer Science & Business Media.
105. ASTM, *E1009 – 95 Standard Practice for Evaluating an Optical Emission Vacuum Spectrometer to Analyze Carbon and Low-Alloy Steel*, 2006.
106. Nelis, T. and R. Payling, *Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide*. Vol. 7. 2003: Royal Society of Chemistry.
107. Marcus, R.K. and J.A. Broekaert, *Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy*2003: John Wiley & Sons.
108. Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*2011: CRC press.
109. Griffiths, P.R. and J.A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*. Vol. 171. 2007: John Wiley & Sons.
110. Steinmann, P.A., Y. Tardy, and H.E. Hintermann, *Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load*. *Thin Solid Films*, 1987. **154**(1): p. 333-349.
111. Briggs, D., *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. *Practical Surface Analysis.*, 1983. **1**: p. Chapter 9.
112. Van der Heide, P., *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*2011: John Wiley & Sons.

## APÊNDICE A- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura trata-se de uma análise superficial abrangendo uma vasta gama de materiais. A principal função do microscópio eletrônico é gerar imagens tridimensionais de alta resolução variando desde alguns micrometros até nanômetros (de 10x até 100.000x). Para o alcance de tal magnificação, utiliza-se um feixe fino de elétrons em alto vácuo. O feixe de elétrons originado no topo de uma coluna ótico-eletrônica é colimado, acelerado e focado sobre a superfície a ser analisada, varrendo-a ponto a ponto.

O feixe pode ser gerado por diferentes fontes de elétrons, neste trabalho utilizaram-se dois microscópios eletrônicos com diferentes fontes. O MEV modelo *Shimadzu SSX-550* que utiliza um filamento de tungstênio, gerando imagens com até 30000x de magnificação. O MEV-FEG modelo *Mira 3 LM* da *TESCAN* produz o feixe de elétrons por emissão eletrostática, alcança magnificações mais altas que o MEV até 100.000x. Após a varredura superficial, os sinais são detectados, amplificados e criam a imagem. Diferentes sinais são detectados dependendo da sua interação com a superfície. Os elétrons secundários geram micrografias de relevo topográficas, elétrons retroespalhados geram contrastes variando de acordo com a composição química, além da possível emissão de raios X característicos, fótons etc [104].

Esta técnica foi utilizada para avaliação da morfologia e microestrutura de topo e seção transversal, além de medidas de espessura dos filmes depositados. Utilizou-se energia de aceleração de 15 kV para elétrons secundários e retroespalhados, a distancia de trabalho foi de  $\sim 10$ mm e a fenda de abertura de 40  $\mu$ m. O tamanho do *spot* foi variado. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS.

### ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDE)

A técnica de EDE é acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Obtém-se a composição química elementar superficial da amostra a partir da detecção de interações com elétrons secundários provenientes de colisões inelásticas. Tais colisões são capazes de ejetar um elétron do material, assim elétrons de camadas

de maior energia preenchem lacunas deixadas em camadas de menor energia. A emissão da energia em excesso dessa transição tem um comprimento de onda específico do elemento em questão isto é a emissão de raios X característicos. Os fótons dos raios X são detectados e digitalizados, o que implica na obtenção de um espectro da composição química da amostra [104].

Esta técnica foi utilizada para avaliar qualitativamente a composição química elementar superficial dos revestimentos produzidos. Utilizou-se tanto espectros pontuais quanto mapeamentos de composição química elementar nas regiões de interesse. Utilizou-se tanto espectros pontuais quanto mapeamentos de composição química elementar nas regiões de interesse com  $\sim 20$  kV de tensão de aceleração, 17 mm de distância de trabalho e fenda de abertura de 1mm. O tamanho do *spot* foi variado. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS, nos equipamentos da *Oxford Instruments Act-X* modelo: 51-ADD0064 e *XMax 50* modelo: 51XMX1010.

### **ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR DESCARGA LUMINESCENTE (GDOES)**

A análise de GDOES permite a análise química qualitativa do *bulk*, ou seja, em função da profundidade. Obtém-se a análise das camadas depositadas da amostra analisada até o substrato de forma ágil e simples. É uma análise destrutiva e pode ser utilizada em amostras sólidas.

A amostra a ser analisada funciona como o cátodo que está posicionado na ponta de um tubo de vácuo selando-o. O interior do tubo é preenchido com argônio. Após ser ionizado é acelerado para a superfície da amostra, devido à diferença de potencial gerada por uma fonte RF. As primeiras camadas da amostra são arrancadas da superfície por pulverização catódica[105].

Os átomos removidos são excitados e ionizados dentro do tubo por colisões com o argônio ionizado, quando voltam para um estado de menor energia emitem descargas luminescentes na região do visível, esta radiação é detectada em um policromador, previamente calibrado para diferentes comprimentos de onda, ou seja a presença de diversos espectrofotômetros no equipamento permite a análise simultânea de diversos comprimentos de onda em função da profundidade da amostra. A quantidade de fótons emitida é proporcional à quantidade de átomos



arrancados previamente do material em função da profundidade. Logo a análise química qualitativa é obtida devido ao comprimento de onda característico. O espectro adquirido é intensidade de elementos (unidade adimensional) em função do tempo de análise [106, 107].

A técnica de GDOES foi utilizada para avaliar qualitativamente a composição química elementar dos revestimentos e intercamadas produzidas em função da profundidade. A espessura dos filmes e intercamadas foram medidas em seção transversal por microscopia eletrônica de varredura. Os parâmetros empregados foram: pressão de 550 Pa, potência da fonte RF de 40 W e o anodo utilizado foi de 4 mm. As análises de GDOES foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS, no equipamento HORIBA GD-Profilier 2.

#### **FTIR- ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

Este método de caracterização é baseado nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelho é comumente obtido determinando-se a fração da radiação infravermelha incidente na amostra a ser analisada que é absorvida em uma energia específica. As energias na qual os picos aparecem no espectro, em uma absorção correspondem a uma frequência de vibração de parte de uma molécula da amostra. Ou seja, os espectros de infravermelhos resultam de transições entre estados de energia de vibração quantificados. Para que haja espectro, a molécula deve ser ativa para infravermelho, uma vez que o momento dipolo elétrico da molécula deve mudar durante a vibração.

Utilizou-se o modo refletância total atenuada (a sigla do inglês *attenuated total reflectance* ATR). Acopla-se um acessório no equipamento o qual contém um cristal com alta índice de refração (maior que o da amostra) e baixa absorção. O sinal é refletido no cristal e a absorbância atenuada pela amostra. Por fim o sinal é detectado onde o espectro é criado [108, 109].

Esta análise foi utilizada para verificação das ligações químicas presentes nos filmes e intercamadas depositadas. Para cada amostra realizou-se 32 varreduras na faixa de número de onda de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . A análise foi conduzida no laboratório de caracterização de materiais II da UCS no equipamento *PerkinElmer FT-IR Spectrometer* modelo *Spectrum 400*.

## TESTE DE RISCAMENTO

Uma das técnicas de cisalhamento mais utilizadas para testar adesão de filmes duros é o teste de riscamento. Pode ser aplicado em uma ampla variedade de filmes desde carbetos, diamante, DLC, cerâmicas e substratos metálicos. A espessura do filme deve estar entre 0,1 e 30 $\mu\text{m}$  em superfície planas.

O teste consiste em aplicar uma força normal concentrada utilizando um indentador. Utilizou-se um indentador do tipo Rockwell C, de diamante cônico com um ângulo de 120 ° e um raio de ponta esférica de 200  $\mu\text{m}$ . O qual é dirigido através da superfície plana de uma amostra de teste. Utiliza-se velocidade constante e uma força normal definida (constante ou com aumentos progressivos) para uma distância definida. O dano ao longo do percurso do indentador é avaliado microscopicamente em função da força aplicada. Níveis específicos de dano progressivo são associados ao aumento da força normal da ponta.

Os níveis da força que produzem um tipo / nível específico de danos no revestimento são definidos como carga(s) crítica(s) de carregamento. O método de teste também descreve o uso de força tangencial e emissão acústica, como sinais de teste secundários para identificar diferentes níveis de danos no revestimento [81, 110].

As análises de riscamento avaliaram a carga crítica e os níveis de dano de acordo com a força progressiva aplicada dos filmes de a-C:H depositados. Estas medições foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ).

## ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X fornece dados quantitativos de composição química e ligações químicas presentes na área analisada. Podem-se detectar elementos desde o Li até o U com uma concentração menor que 0,1% atômico e espessuras de 10nm. Amostras sólidas devem ser inseridas em câmara de ultra alto vácuo onde são irradiadas com raios X mono energéticos. A profundidade de penetração dos raios X na amostra não passa de 10  $\mu\text{m}$ .

O efeito fotoelétrico é responsável por ejetar elétrons da superfície da amostra, os elétrons emitidos e sua energia são analisados. Mais especificamente a energia cinética remanescente no elétron, que está relacionada à energia de ligação do elétron na molécula. Além do mais a quantidade e o ângulo que o elétron é emitido são considerados.

O espectro coletado apresenta a intensidade do sinal de elétrons coletados versus a energia de ligação. Esta energia de ligação apresenta um valor bem definido para cada elemento, portanto quando formam ligações apresentam variações definidas nesta energia. Assim a técnica de XPS consegue detectar os elementos presentes no material e a forma como estão ligados. A principal limitação do XPS é que elementos como o hélio e o hidrogênio não são detectáveis. Visto que os raios-X incidentes não são altamente sensíveis a elétrons de valência, as interações detectáveis acontecem com as camadas mais próximas ao núcleo[95, 111, 112].

A técnica de XPS foi utilizada para determinação das ligações químicas das intercamadas depositadas. As análises foram realizadas no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no equipamento *Thermo Alpha 110 Hemispherical Analyzer*. O equipamento utiliza os fótons de Raios X da transição  $K\alpha$  do alumínio, com energia  $h\nu$  de 1486,6 eV, e tem resolução de aproximadamente 0,85 eV.

**APÊNDICE B – QUADRO DE AMOSTRAS COMPLEMENTARES.**

Data	Amostra	Condição
01/11/16	Intercamada_sem_H <sub>2</sub>	30min Ar 10 min Intercamada HMDSO ( <b>sigma aldrich</b> ) a 100°C – 60 PA (Seguindo o Felipe no artigo)
01/11/16	Intercamada_com_H <sub>2</sub>	30min Ar 10 min Intercamada HMDSO ( <b>sigma aldrich</b> ) a 100°C – 60 PA ( Seguindo o Felipe no artigo) 6 min H <sub>2</sub>
07/11	Série H <sub>2</sub> -4min	30min Ar 10 min Intercamada HMDSO ( <b>sigma aldrich</b> ) a 125°C <b>4min H<sub>2</sub></b> 1h DLC
28/03/17	5min_HMDSO	30min Ar <b>5 min Intercamada</b> HMDSO ( <b>Merck</b> ) a 125°C 6min H <sub>2</sub> 1h DLC
06/04	7min_HMDSO	30min Ar <b>7 min Intercamada</b> HMDSO ( <b>novo</b> ) a 125°C 6min H <sub>2</sub> 1h DLC
07/04	10min_HMDSO Repetição receita antiga	30min Ar <b>10 min Intercamada</b> HMDSO ( <b>Merck</b> ) a 125°C 6min H <sub>2</sub> 1h DLC
18/04	1minH <sub>2</sub> _HMDSO	30min Ar 10 min Intercamada HMDSO ( <b>Merck</b> ) a 125°C <b>1min H<sub>2</sub></b> 1h DLC