

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

ENTENDIMENTO QUÍMICO DA ADESÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO EM
LIGAS FERROSAS POR MEIO DE INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO

CARLA DANIELA BOEIRA

ORIENTADOR: CARLOS ALEJANDRO FIGUEROA
COORIENTADOR: ALEXANDRE FASSINI MICHELS

Caxias do Sul

2021

CARLA DANIELA BOEIRA

ENTENDIMENTO QUÍMICO DA ADESÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO EM
LIGAS FERROSAS POR MEIO DE INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação acadêmica do Prof. Dr. Carlos A. Figueroa e coorientação do Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels.

Caxias do Sul, 01 de abril de 2021

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

B671e Boeira, Carla Daniela

Entendimento químico da adesão de filmes de carbono amorfo em ligas ferrosas por meio de intercadas contendo silício [recurso eletrônico] / Carla Daniela Boeira. – 2021.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2021.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Coorientação: Alexandre Fassini Michels.

Modo de acesso: World Wide Web

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

1. Ciência dos materiais. 2. Ligações químicas. 3. Filmes finos de diamantes. 4. Carbono - Aplicações industriais. 5. Adesão. 6. Silício.
I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Michels, Alexandre Fassini, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 621.791/.792

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



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS –
MESTRADO E DOUTORADO

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO NO 26/2021

Ao primeiro dia do mês de abril de dois mil e vinte e um, às nove horas, por videoconferência, sob a presidência do(a) professor(a) Dr(a). Carlos Alejandro Figueroa (UCS) orientador(a) e do(a) professor(a) Dr(a). Alexandre Fassini Michels (UCS) coorientador(a), foi apresentada a Tese de Doutorado de Carla Daniela Boeira intitulada “Análise química da adesão de filmes de carbono amorfo por meio de intercamadas contendo silício”. A banca examinadora foi composta pelos professores Prof. Dr. Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho (UC-Portugal), Prof. Dr. Alexandre Luís Gasparin (IFRS), Prof. Dr. Cesar Aguzzoli (UCS), Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi (UCS), Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira (UFRGS).

Aberta a sessão, o(a) doutorando(a) foi convidado(a) a fazer a apresentação de sua tese, seguida de arguição pelos examinadores. Logo após, a sessão foi suspensa e a banca examinadora reuniu-se reservadamente para avaliar o trabalho apresentado, conferindo ao(à) candidato(a) aprovação, com o que faz jus ao título de Doutor(a) em Engenharia e Ciência dos Materiais. O(a) presidente da banca encerrou as atividades às treze horas, comunicando o(a) doutorando(a) que a presente ata tem validade de 90 dias, como documento comprobatório de conclusão do curso. Durante esse período, deverá entregar um exemplar online na versão final, com as correções sugeridas pela banca examinadora, e solicitar à secretaria o encaminhamento do diploma. Nada mais havendo a constar, a presente ata, lida e considerada conforme, vai assinada pelos membros da banca elencados acima.

Caxias do Sul, 01 de abril de 2021.

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (UCS) - Orientador

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels (UCS) - Coorientador

Prof. Dr. Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho (UC-Portugal)

Prof. Dr. Alexandre Luís Gasparin (IFRS)

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli (UCS)

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi (UCS)

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira (UFRGS)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ilza e Carlos pelos valores passados ao longo de minha vida e por todo apoio, esforço, amor, carinho e dedicação. A minha mãe por confiar no estudo, na educação e por me passar a herança da sede de conhecimento. Ao meu pai pela herança da curiosidade e soluções práticas as adversidades da vida.

Ao meu marido e companheiro Cleiton Gaziero por todo amor, amizade e apoio as minhas decisões profissionais que refletiam na formação da nossa família ao longo desses anos juntos. A minha cachorrinha Tuca, que me deixou durante esse período após 14 anos, e ao meu gato Tião Greyjoy pelo amor incondicional.

Ao meu orientador e professor Carlos A. Figueroa por todos os 8 anos de orientação que sucederam na minha formação profissional, as oportunidades cedidas, as lições aprendidas e a confiança depositada. Ao meu coorientador Alexandre F. Michels ao 6 anos de dedicação, ajuda para passar as adversidades e a leveza transmitida a estes momentos. Ao Professor Albano Cavaleiro pela coorientação, acolhimento e dedicação durante os 6 meses do doutorado sanduíche no exterior e a ajuda de sua equipe.

A todos meus colegas de trabalho o qual passaram desde o laboratório LESTT até hoje no grupo de pesquisa Epipolé, por toda ajuda e por traduzir a palavra coleguismo como companheirismo. A todos aqueles que se consideram meus IC's pela ajuda. E, para aqueles que passamos a fronteira do profissional para uma grande amizade para a vida, Felipe, Leonardo, Bruna, Saron, Fernando, Angela, Nayrim e Vanessa por todos os desabafos de nossas frustrações e alegrias compartilhadas.

As minhas amigas Lulus: Cibele, Patrícia, Carol, Camila minha cunhada, Paola, Daniela e Camila pela amizade que beira a irmandade, pelo apoio emocional em todas as etapas e aos respectivos bolinhas pelo alívio cômico da vida. Aos amigos que fiz durante o doutorado sanduíche em Coimbra pela amizade, os laços especiais com pessoas tão iguais e ao mesmo tempo tão diferentes em especial a Patrícia pela amizade à primeira vista.

A minha família: ao meu irmão Daniel por me ensinar ver tudo por outro olhar, o diferente do seu; as minhas afilhadas, ao meus tios e primos pelo carinho; as minhas tias, primas e sogra pelo amor e por me mostrar suas batalhas e por, assim com minha mãe, me ensinarem a enfrenta-las como verdadeiras guerreiras.

A todos os professores, funcionários, colegas e amigos que ao longo desses anos, contribuíram de alguma forma para minha formação. A UCS, ao PGMAT, ao professor Marcelo Maia da Costa da PUC-Rio, ao professor Fernando Alvarez da UNICAMP e a Universidade de Coimbra pelas análises complementares realizadas, disponibilidade de equipamento, recursos e a indispensável atenção dos acadêmicos e funcionários que me acompanharam durante estas tarefas. As agências de Fomento Capes, CNPQ e Fapergs pelos investimentos financeiros em educação e ciência que contribuem para o desenvolvimento deste país. A Plasmar por aplicar a nossa ciência ao mercado.

Por fim a todos que contribuíram direta ou indiretamente por este trabalho saibam que o agradecimento é de mesmo tamanho que a admiração.

“Compreender as coisas que nos rodeiam é a melhor preparação para compreender o que há mais além.”

(Hipátia de Alexandria)

RESUMO

Filmes de carbono tipo diamante (DLC), mesmo com pesquisas sendo desenvolvidas ao longo de quatro décadas, possuem uso industrial restrito e impedem a aplicação massiva nos últimos anos devido à baixa adesão deste material em ligas ferrosas. A baixa adesão desses filmes é interpretada por mecanismos físicos e químicos distintos que contribuem para o processo de delaminação. Os mecanismos físicos referem-se a tensões residuais internas causadas pelo bombardeamento de íons e átomos durante o processo de deposição e, também, à diferença de coeficientes de expansão térmica do filme e substrato. Enquanto nos mecanismos químicos envolvem a afinidade química entre substrato e filme, o uso de intercamadas contendo silício melhora a adesão de filmes de carbono amorfo, pois reduz a diferença dos coeficientes de expansão térmica entre substrato e filme e auxiliam nas ligações químicas presentes nas interfaces filme/intercamada/substrato. Ligações químicas que promovem adesão como C-C e Si-C podem ser obtidas com a utilização destas intercamadas, mas um melhor entendimento da química da interface destes sistemas, levando em consideração a influência de elementos residuais como oxigênio na região se faz necessário. Elementos contaminantes, provenientes do precursor utilizado no processo de deposição da intercamada, ou até mesmo residual atmosférico do sistema de vácuo da câmara, como o oxigênio, podem reduzir esta afinidade química e conseqüentemente a adesão buscada. Estudos mostram resultados positivos para adesão em temperaturas acima de 300 °C, onde o oxigênio terminante de ligações é desorvido, porém elevadas temperaturas podem inviabilizar a aplicação industrial destes filmes. Outros parâmetros de deposição destas intercamadas como tempo de deposição, tensões de polarização ou mesmo tratamento químico com auxílio de plasma podem também diminuir à presença de elementos como o oxigênio e otimizar, portanto, as temperaturas de deposição maiores ou igual a 85 °C. Neste estudo, dois diferentes sistema modelo foram propostos de modo a analisar a influência da estrutura química da intercamada contendo silício na adesão de filmes de carbono amorfo. Os diferentes sistemas modelam a influência do tratamento a plasma de nitrogênio em intercamada contendo silício e a influência da pressão de base em intercamadas de silício puro, visando a adesão dos filmes de carbono amorfo hidrogenado em ligas ferrosas. A microestrutura e a química dos sistemas filme/intercamada/substrato foram analisadas e, posteriormente, correlacionadas à adesão. As estruturas dos filmes de carbono amorfo foram analisadas por espectroscopia Raman. A composição química e ligações dos sistemas propostos contaram com investigações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES), por espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A adesão dos filmes foi avaliada através de testes regidos por normas internacionais, como *Scotch test*, *Mercedes test* e testes de esclerometria linear. Os sistemas estudados apontaram a melhor adesão dos filmes de carbono em sistemas onde foi verificada a menor presença de oxigênio nas interfaces da intercamada para ambos os modelos, o que concorda com trabalhos anteriores. O oxigênio, portanto, trata-se do principal elemento prejudicial à adesão. Foi proposto um modelo físico-químico que correlaciona à adesão a quantidade de oxigênio presente na deposição. Este modelo pode ser utilizado para adesão de filmes de carbono amorfo otimizando aplicações em processos industriais.

Palavras chaves: DLC, intercamada de Si, adesão, oxigênio

ABSTRACT

Diamond-like Carbon films (DLC) films, despite research being developed over four decades, have restricted industrial use and prevent massive application in recent years due to the low adhesion of this material to ferrous alloys. The low adhesion of these films is interpreted by different physical and chemical resources that contribute to the delamination process. The physical mechanisms refer to internal residual stresses caused by ions and atoms bombardment during the deposition process and the difference in thermal expansion of the film and substrate. While the chemical mechanisms involve the chemical affinity between substrate and film. The use of silicon-containing interlayers improves the adhesion of amorphous carbon films, as these interlayers takes the difference of the thermal expansion coefficients between substrate and film provide the properties present in the film/interlayer/substrate interfaces. Interfacial bonds such as C-C and Si-C may promote adhesion due to the use of silicon interlayers, but a better understanding of the interface chemistry of these systems is necessary to introduce the influence of residual elements as oxygen. Contaminating elements from the precursor used in the interlayer deposition process or even atmospheric residual from the chamber's vacuum system, can reduce this chemical affinity and consequently the expected adhesion. Studies have shown positive results for adhesion at temperatures above 300 °C, where the terminating oxygen from bonds is desorbed, but high levels can make the industrial application of these films unfeasible. Other deposition parameters of these interlayers such as deposition time, polarization voltages or even etching can also decrease the presence of elements such as oxygen and optimize the deposition application in temperature at than or equal to 85 °C. In this study, two different systems were proposed in order to analyse the influence of the chemical structure of the silicon-containing interlayer on the adhesion of amorphous carbon films. The different model systems the influence of nitrogen etching in interlayer silicon-containing and the influence of base pressure on pure silicon interlayers to adhere hydrogenated amorphous carbon films to ferrous alloys. The microstructure and chemistry of the film/interlayer/substrate systems were analysed and, subsequently, correlated to adhesion. The structures of the amorphous carbon films were analyzed by Raman spectroscopy. The chemical compositions and connections of the proposed systems included investigations scanning electron microscopy (SEM), glow-discharge optical emission spectroscopy (GD-OES), Fourier transform spectroscopy (FTIR) and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS). The adhesion was verified through tests governed by international standards such as Scotch test, Mercedes test and scratch test. The systems studied showed the best adhesion of films in systems where the lowest presence of oxygen was verified at the interfaces' interlayer for both models. Therefore, the oxygen is the main element that is harmful to adhesion. A physic-chemical model was proposed to correlate an adhesion with the amount of oxygen present in the deposition. This model can be considered for adhesion of amorphous carbon films, making it available as industrial applications and consequently the application in several areas.

Keywords: DLC, silicon interlayer, adhesion, oxygen

Sumário

Lista de tabelas.....	10
Lista de figuras	11
Siglas, termos e abreviações	14
1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivo geral	19
2. REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 Filmes de <i>Diamond-Like Carbon</i> (DLC)	20
2.1.1 História	20
2.1.2 Estrutura.....	21
2.1.3 Técnicas de deposição	23
2.2 Adesão	27
2.2.1 Intercamadas de silício	29
2.2.2 Química da interface.....	30
2.2.2.1 Etching	32
2.2.2.2 Oxigênio	33
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
3.1 Preparação dos substratos	36
3.2 Deposição dos filmes.....	37
3.3 Técnicas de caracterização	42
3.3.1 Espectroscopia Raman.....	43
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	44
3.3.3 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	45
3.3.4 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES)	45
3.3.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	46
3.3.6 Nanodureza	46
3.3.7 Teste de indentação <i>Rockwell C</i>	47
3.3.8 Esclerometria linear	47
3.3.9 <i>Scotch Test</i>	48
3.3.10 Microscopia óptica	48
3.3.11 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Análises estruturais	50

4.1.1	Análise estrutural do sistema de influência de <i>etching</i> de nitrogênio: filme de carbono amorfo hidrogenado/intercamada contendo silício	50
4.1.2	Análise estrutural do sistema de pressão de base de deposição: filme de carbono amorfo/intercamada silício	52
4.2	Análise química	54
4.2.1	Análise química do modelo da influência do <i>etching</i> de nitrogênio na adesão	54
4.2.2	Análise química do modelo da influência da pressão de base na adesão para o sistema filme de carbono amorfo/intercamada de silício	62
4.2.3	Análise da adesão do filme fino de carbono amorfo e intercamada de silício	69
4.3	Modelo da carga crítica em função da pressão parcial de oxigênio	74
5.	CONCLUSÕES	80
6.	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS	81
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
	REFERÊNCIAS	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos de alteração de parâmetros deposição de sistemas filme carbono amorfo/ intercamadas de silício/substrato ferrosos para aumento de adesão e, conseqüentemente, alteração de química da interface externa.	31
Tabela 2 - Composição química (em % massa) do aço AISI 52100.....	36
Tabela 3 - Composição química (em % massa) do aço AISI M2.....	37
Tabela 4 - Parâmetros de processos para as amostras com tratamento de nitrogênio.	39
Tabela 5 - Descrição de amostras e pressões usadas para o processos de deposição.	41
Tabela 6 - Parâmetros de processos para as amostras com diferentes pressões de base.	42
Tabela 7 - Tabela de técnicas de caracterização para cada série de amostra.	43
Tabela 8 - Crescimento de oxigênio inicial esperado Z_w , da superfície, para a pressão parcial de oxigênio calculado em comparação com (Z_w) medido em camada nitretada de Fe_2O_3 , em diferentes pressões de base [91].	76
Tabela 9 - Comparação do percentual de oxigênio em função da pressão parcial de oxigênio, na deposição deste trabalho, com estudo realizado para o percentual de oxigênio na superfície da camada nitretada, do aço inox AISI 316 [62].	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações sobre revestimentos de <i>diamond-like carbon</i> em cinco décadas (dados da base Web of Science).....	21
Figura 2 - Representação das hibridizações possíveis para as ligações de átomos de carbono. Adaptada de [19].....	22
Figura 3 - Representação das estruturas do diamante, grafite e carbono amorfo e átomos de carbono. Adaptada de Google Imagens.	22
Figura 4 - Diagrama de fases ternário do carbono amorfo. Adaptado de [19].	23
Figura 5 - Dispositivo de confinamento eletroestático. Adaptado de [22].	25
Figura 6 - Componentes de motores de combustão com aplicação de filmes de carbono amorfo hidrogenado. Gentileza Plasmar Tecnologia Ltda.....	26
Figura 7 - Mecanismos de delaminação do filme de DLC a) pressão interna de compressão; b) trincas e c) bolha. Adaptado de [37].	28
Figura 8 - Representação esquemática do modelo físico-químico proposto para a ação do <i>etching</i> com plasma de hidrogênio (a) intercamada contendo Si antes do tratamento, (b) início do tratamento com <i>etching</i> de H ₂ (c) a dessorção na região da interface externa da intercamada e, (d) a deposição do filme de carbono amorfo. Adaptado de [58].	32
Figura 9 - Estrutura de as ligações presentes nas interfaces de adesão (filme/intercamada/substrato) e amostras obtidas a) temperaturas próximas a 100 °C; b) temperaturas ≥ 300 °C [42].....	33
Figura 10 - Mecanismo da influência da tensão de polarização de deposição na composição da intercamada a) 500 V e b) 800 V [56][56].....	34
Figura 11 - Fluxograma resumido dos modelos experimentais empregados neste trabalho.....	36
Figura 12 - a) Equipamento de deposição PECVD do LESTT II (1) fonte, (2) reator e (3) CEM; b) porta amostra e o equipamento de confinamento eletroestático.	38
Figura 13 - a) Representação das etapas de deposição para cada batelada e b) nomenclatura e aparência das amostras após deposições e tratamento.	40
Figura 14 - Equipamento de deposição por <i>magnetron sputtering</i> do CEMMPRE: (a)câmara de deposição, (b)bomba rotativa e (c) bomba turbomolecular.....	40
Figura 15 - a) Representação das etapas de deposição para cada batelada e b) nomenclatura e aparência das amostras após deposições.....	42
Figura 16 - Espectro de Raman para materiais constituídos de carbono. Adaptado de [19].	44
Figura 17 - Princípio do <i>Mercedes Test</i> . Adaptado de [69].....	47
Figura 18 - Representação do teste de esclerometria linear.	48
Figura 19 - (a) Espectro Raman para amostra com filme a-C:H depositado sobre intercamada com 20 min de tratamento com plasma de nitrogênio, (b) posição banda G e razões da I _D /I _G para todos os filmes a-C:H depositados sobre intercamada, com diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.	51
Figura 20 - a) Micrografia obtida por MEV da amostra com a intercamada tratada com plasma de nitrogênio por 20 min; b), c) e d) mapa químico da composição obtidos por	

EDS da mesma amostra, evidenciando as regiões com composição de C, Si e Fe, respectivamente.	51
Figura 21 - a) Espectro Raman para amostra com filme fino de carbono depositado sobre intercâmara Si em substrato de aço e pressão de base 10^{-1} , aqui representativa, b) posição banda G e razões I_D/I_G para todos os filmes finos de carbono depositados sobre as amostras, em diferentes pressões de base.	53
Figura 22 – Valores de concentração de ligações sp^3 e dureza, medidos nos ensaios de nanoindentação dos filmes finos de carbono, para as amostras depositadas nas diferentes pressões de base.	53
Figura 23 - Espessuras estimadas da intercâmara de Si e do filme de carbono amorfo para as amostras depositadas, nas diferentes pressões de base.	54
Figura 24 - (a) Perfil de composição química em função da profundidade obtido por GD-OES do sistema a-C:H/intercâmara/substrato. A inserção da figura apresnetta os sinais de nitrogênio e oxigênio.	55
Figura 25 - Perfil de composição química em função da profundidade (a) nitrogênio (b) oxigênio, obtidos por GD-OES em diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio, enfatizando a região da intercâmara (entre linhas tracejadas).	56
Figura 26 - Proporções de conteúdo relativo de (a) Si/C e Si/O na região da intercâmara para os diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.	57
Figura 27 - Proporções de conteúdo relativo de $C_{t(N)>0}/C_{t(N)=0}$ na região da, intercâmara para os diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio; as linhas pontilhadas estão presentes como guia para os olhos.	58
Figura 28 - Proporções de conteúdo relativo de (a) C/O e N/O na região da intercâmara, para os diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.	59
Figura 29 - Espectros de FTIR das intercâmaras em diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.	59
Figura 30 - Evolução da razão das intensidades das bandas Si-O/Si-C em função do tempo de tratamento com plasma de nitrogênio.	60
Figura 31 - Mecanismo para os efeitos do plasma de nitrogênio na camada intercâmara. (a) representação do tratamento com plasma de nitrogênio na intercâmara; (b) deposição de carbono residual durante o tratamento com plasma de nitrogênio; (c) moléculas voláteis abandonam a interface em tempos de tratamento inferiores a 20 minutos; d) difusão promovendo mais ligações pendentes; e) passivação extensiva da superfície para maiores tempos de tratamento; e) e f) deposição de a-C:H em 20 e 45 min.	61
Figura 32 - a) Amostra sem tratamento com nitrogênio com delaminação visível do filme fino de a-C:H; (b) amostra tratada durante 20 minutos com de plasma de nitrogênio não apresenta delaminação visível do filme fino a-C:H visível; c) aspecto visual da fita e da amostra A20 após teste de aderência.	62
Figura 33 - a) Ilustração das regiões analisadas por XPS da superfície A ao substrato I, b) perfil químico de concentração dos elementos obtidos pela análise de XPS para cada região analisada para a amostra 10^{-1}	63
Figura 34 - Espectros dos fotoelétrons associados ao comportamento da energia de ligação para o nível a) C 1s, b) Si 2p, c) O 1s e d) Fe 2p, para as diferentes regiões da amostra 10^{-1} representativa das demais.	64

Figura 35 - Concentração de oxigênio apresentadas nas regiões analisadas para todas as amostras, com linha guia para os olhos.	65
Figura 36 - Concentração de oxigênio obtida por XPS das regiões de interfaces a) externa (análise E) e b) interna (análise I), para todas as amostras, com linha guia para os olhos.	66
Figura 37 - Deconvolução do espectro do fotoelétrons emitidos do nível a) C 1s, b) Si 2p e c) O 1s, para a região da interface externa (análise E), dos elementos de interesse para todas as amostras.	67
Figura 38 - Deconvolução do espectro do fotoelétrons emitidos do nível a) Si 2p, b) O 1s e c) Fe 2p, para a região da interface interna (análise I), dos elementos de interesse para todas as amostras.	68
Figura 39 - Espectros de FTIR das amostras depositadas nas diferentes pressões de base.....	69
Figura 40 - a) a d) Imagens de MO das áreas de indentação <i>Rockwell C</i> de vista superior para amostras depositadas em elevada pressão de base (na parte superior) à baixa pressão de base (na parte inferior); de e) a h) são detalhadas as imagens de MO da região de falhas e mecanismos de delaminação e, de i) a l) são apresentadas as análises de EDS de elementos químicos C, Si e Fe da estrutura sanduíche do filme fino à base de carbono/intercamada/aço, após medida de <i>Rockwell C</i>	70
Figura 41 - a) Imagens MO das trilhas de esclerometria linear para as amostras, e b) análise de MEV e EDS de áreas em que aparece o primeiro estágio de delaminação das trilhas do ensaio.....	72
Figura 42 - Carga crítica de delaminação de filme fino de carbono para as diferentes pressões parciais de oxigênio estimadas. Ajuste por isoterma de Langmuir.	73
Figura 43 - Mecanismo proposto de delaminação da estrutura sanduíche de filme/intercamada/aço, que ocorre durante o teste de esclerometria linear para os dois mecanismos de falha diferentes, que dependem de a) elevada (10^{-1} e 10^{-2}) ou b) baixa (10^{-3} e 10^{-4}) pressão de base de deposição, onde a interface mais interna ou externa é quebrada.	74
Figura 44 - Concentração de oxigênio obtidas por análise de XPS em função da pressão parcial de oxigênio, estimada para a região da interface, a) externa (análise E) e b) interna (análise I), com linha guia para os olhos.	75
Figura 45 - Representação do processo de <i>sputtering</i> , onde sítios ativos são formados na superfície liga-se o oxigênio.....	75
Figura 46 - Ajuste da equação do modelo baseada na isoterma de Langmuir.	78

SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

a-C:H – carbono amorfo hidrogenado

a-SiC_x:H - carbeto de silício amorfo hidrogenado

a-SiN_x:H – nitreto de silício amorfo hidrogenado

a-SiC_x:H:N - carbeto de silício amorfo hidrogenado e nitrogenado

ATR - modo refletância total atenuada (ATR)

CEM - *Controlled Evaporator Mixer*

CEMMPRE - Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos

COVID-19 – Doença do Coronavírus de 2019 (*corona vírus disease*)

CVD – deposição química a vapor (*chemical vapour deposition*)

DC – corrente contínua

DLC – carbono tipo diamante (*diamond-like carbon*)

EDS – espectroscopia de raios X por dispersão em energia

GD-OES - espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente

GPa- gigapascal

HMDSO – hexametildissiloxano

K – Kelvin

km – quilômetro

LACASUNE - Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala

Lc- carga crítica

LCMATII - Laboratório de Caracterização de Materiais II

LCMIC - Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol

m – metro

MEV – microscopia eletrônica de varredura

mN – mili Newtons

MO - microscopia óptica

MS – pulverização catódica (*magnetron sputtering*)

PECVD – deposição química a vapor assistida por plasma (*plasma enhanced chemical vapour deposition*)

PUC-RIO – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

PVD – deposição física a vapor (*physical vapour deposition*)

PO₂ – pressão parcial de oxigênio

RF- radio frequência

SiC_x – carbeto de silício amorfo

SiC_x:H – carbeto de silício amorfo hidrogenado

SiN_x – nitreto de silício amorfo

ta-C – carbono amorfo tetraédrico

ta-C:H – carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

UCS- Universidade de Caxias do Sul

UC – Universidade de Coimbra

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

XPS - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

σ – sigma

μm – micrometro

1. INTRODUÇÃO

As emissões globais de dióxido de carbono (CO₂), provenientes do consumo de combustíveis fósseis, crescem rapidamente e, o acúmulo de CO₂ (e outros gases causadores do efeito estufa) geram perigosas mudanças climáticas e sérios impactos negativos nas atividades humanas [1]. A União Europeia estabeleceu metas obrigatórias de redução de emissões de gases para carros novos, com o objetivo de avançar para metas de emissão zero em transportes rodoviários. A Alemanha, com uma população de 82 milhões de pessoas e 43 milhões de carros, leva o país a um grau de motorização entre os mais altos da Europa. Com a queda dos transportes ferroviários de 35 % para 14%, a quota de automóveis leva o país à posição de 5º mercado mundial. Para tanto, o país estabeleceu como meta para o Plano de Proteção Climática de 2050, reduzir as emissões de gases de efeito estufa do transporte em até 42 % até 2030 [2]. Atingir essa meta, de acordo com a presidente da Agência Federal Alemã de Meio Ambiente, inevitavelmente significa mudar a frota para motores elétricos. No entanto, esses veículos precisam ser carregados com eletricidade e a produção de eletricidade ainda está ligada à emissão de CO₂. A resposta a esta questão pode ser dada pela comparação da emissão média de produção de eletricidade, com o impacto direto da utilização de um veículo [3]. No Brasil, em 2017, a venda de veículos leves correspondeu a 2,2 milhões (quarto maior mercado mundial). Em 2016, o nível médio de emissão de gases de um carro novo foi de 123 gramas de CO₂ por quilômetro (km), estando abaixo da meta do período 2014 - 2017 para carros de passageiros. No entanto, se o mesmo resultado for desejado para o período 2021 - 2025, os fabricantes precisarão criar novas tecnologias para atender aos regulamentos de emissões mais rigorosos (*World Economic Forum*, 2018) [4].

Com o surgimento da COVID 19, identificada pela primeira vez em 30 de dezembro de 2019, e declarada pandemia global pela Organização Mundial da Saúde em 11 de março de 2020, medidas cada vez mais rigorosas foram postas em prática pelos governos mundiais em um esforço, inicialmente, para isolar casos e interromper a transmissão do vírus, e depois, para diminuir sua taxa de disseminação. As medidas impostas foram ampliadas desde o isolamento de indivíduos sintomáticos até a proibição de reuniões em massa, fechamento obrigatório de escolas e até confinamento domiciliar obrigatório. O confinamento da população levou a mudanças drásticas no uso de energia, com impactos inesperados nas emissões de CO₂. As emissões de dióxido de carbono, que antes aumentavam cerca de 1 % ao ano, não apresentaram aumento durante 2019 [5]. As emissões globais diárias de CO₂ diminuíram em ~17 % (~11 a ~25 % para $\pm 1\sigma$) no início de abril de 2020, em comparação com os níveis médios de 2019,

pouco menos da metade destas mudanças das emissões ocorreram no transporte de superfície. Este experimento não natural conduzido pela COVID-19, demonstra que as emissões do tráfego são altamente elásticas e podem ser rapidamente mitigadas em resposta a avanços tecnológicos ou regulamentações [6].

Estudos mostram que uma redução de 1,5 % no consumo de combustível poderia ser alcançada através de uma redução de 10 % em perdas mecânicas, por exemplo, no atrito de acionamento do automóvel. Este número poderia subir para 20 %, considerando melhorias imediatas, baseadas nas tecnologias disponíveis para a economia de combustível. Novas tecnologias de lubrificação podem, em um prazo de 15 a 25 anos, reduzir o consumo de combustível em 385 milhões de litros, a demanda de energia em mais de 13 milhões de tera joules (TJ) e, conseqüentemente, a emissão de CO₂ em 960 milhões de toneladas [4].

No que se refere às questões tribológicas, o uso de tecnologias avançadas de lubrificação desempenha um papel significativo na economia de energia. A lubrificação é parte da ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo e seus assuntos e práticas associados [7]. Em comparação à lubrificação usual líquida, como óleos à base de petróleo, os lubrificantes sólidos são ecologicamente corretos, com baixa ou nenhuma volatilidade, menos tóxicos e facilmente biodegradáveis. Além disso, os lubrificantes sólidos podem funcionar sob temperaturas de até 1000 °C ou temperaturas muito baixas (até -253 °C), em condições de ultra-alto vácuo, forte condição de oxidação ou redução, radiação, alta pressão de contato e, ao contrário dos líquidos, sem que ocorra vazamentos [8].

O desenvolvimento de tecnologias de revestimento (por exemplo, PVD, CVD e PECVD), expandiu o uso de materiais lubrificantes sólidos. Alguns dos materiais mais comumente usados incluem os filmes de carbono tipo diamante (DLC – *Diamond like carbono*). Os revestimentos de DLC são tipicamente amorfos com fases de ligação tetraédrica tipo sp³ (hibridização do diamante) e ligação trigonal plana do tipo sp² (hibridização gráfitica). Estes filmes são conhecidos por exibirem propriedades tribológicas de interesse, como baixos coeficientes de atrito e baixas taxas de desgaste. As propriedades do filme de DLC apresentam um grande potencial para aplicações em partes móveis de motores de veículos, pois reduzem as perdas de energia por atrito. Neste sentido, não apenas aumentam a eficiência energética no uso de combustíveis, diminuindo as emissões de poluentes em carros com motores a combustão, mas também apresentam um grande potencial em carros elétricos [8,9]. Entretanto, a

interação destes filmes em substratos de aço ainda é restrita, devido à baixa aderência entre o substrato e o filme oriundas de tensões residuais compressivas [10].

A adesão de filmes finos DLC sobre ligas ferrosas é obtida em trabalhos através da utilização de intercamadas, revestimentos multicamadas, e tratamentos superficiais termoquímicos anteriores à deposição de filmes de DLC [11]. A adesão é alcançada com o uso de tecnologias como deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD). Entretanto, uma técnica muito difundida é a deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), devido à sua tecnologia de baixo custo se comparada às demais. Portanto, a deposição de intercamadas contendo silício permite aumentar a adesão de filmes DLC sobre substratos de ligas ferrosas e é economicamente viável, através da evaporação de líquidos na técnica de PECVD [12].

A literatura mostra que as propriedades físico-químicas da interface a-C:H/Si não dependem apenas da concentração de um dos átomos da mistura, mas também sobre as ligações químicas do silício ao carbono, hidrogênio ou outros átomos presentes na matriz amorfa [13]. Uma modificação físico-química da interface da intercamada, como tratamentos como o *etching* de hidrogênio, são aplicados para modificar a química da interface e estimular ligações responsáveis pela adesão. Estudos recentes mostram que problemas de adesão dos filmes através de intercamadas contendo silício são superados através desse tipo de tratamento, conferindo adesão em baixas temperaturas de deposição (≥ 85 °C) [14].

Mesmo que a literatura aponte o uso de intercamadas contendo silício para melhorar a adesão de filmes de a-C:H, os fenômenos físico-químicos que garantem a adesão do sistema necessitam ser mais explorados, pois apresentam uma lacuna na literatura. Análises da estrutura química interfacial do sistema filme/intercamada, podem fornecer evidências sobre a origem físico-química das forças de adesão envolvidas nestes revestimentos. O melhor entendimento dos fenômenos que induzem a adesão na interface podem estar correlacionados à influência dos gases residuais, em particular à presença de oxigênio resultante da pressão parcial inicial de deposição. A utilização de tratamentos na interface com gases como nitrogênio, podem auxiliar na melhora da adesão de filmes de a-C:H em baixas temperaturas, mediante uso de intercamadas contendo Si.

Os elementos químicos presentes na estrutura do sistema estão diretamente ligados à adesão nas interfaces filme/intercamada/substrato. O elemento oxigênio, por exemplo, quando presente passiva as ligações livres da interface, reduzindo a afinidade química das ligações estáveis, como C-C e Si-C, levando a uma menor adesão dos

filmes. A combinação dos átomos na interface da intercamada podem ser influenciados por fatores que incluem o método de síntese, os parâmetros do processo e composição química do precursor de silício utilizado na deposição da intercamada. Modificações da química destas interfaces podem garantir a adesão dos filmes. Finalmente, a melhor compreensão da adesão destes filmes objetiva desenvolver modelos para difundir novas aplicações em escala industrial e, conseqüentemente, contribuir para a eficiência energética.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar sistematicamente a adesão de filmes de carbono amorfo, em ligas ferrosas, por meio de dois diferentes sistemas-modelo, tratamento químico por plasma de nitrogênio na intercamada contendo silício e a influência da pressão de base de deposição, analisando as características físico-químicas e tribológicas e suas correlações através do controle químico da adesão, nas interfaces filme/intercamada e intercamada/substrato.

Os objetivos específicos são:

a) Correlacionar a influência da estrutura química da interface da intercamada contendo silício na adesão de filmes de carbono amorfo, para os dois sistemas propostos.

b) Avaliar a adesão de filmes de carbono amorfo em intercamadas contendo silício, através de tratamento químico por plasma de nitrogênio, em diferentes tempos na interface filme/intercamada.

c) Analisar a influência dos gases residuais, em particular o oxigênio, na adesão da interface filme/intercamada, através do uso de diferentes pressões de base no processo de deposição.

d) Caracterizar a estrutura dos sistemas obtidos através de análises físico-químicas e tribológicas, correlacionando os resultados obtidos com as condições de processamento;

e) Modelar o efeito do oxigênio residual de processamento na adesão de filmes de carbono amorfo, e intercamadas de silício, em substratos ferrosos.

f) Adquirir entendimento da química da interface filme/intercamada, que assegura a adesão de filmes de carbono amorfo hidrogenado em aços, mediante intercamadas contendo silício.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção serão discutidos os conceitos para a fundamentação teórica deste trabalho com base nos objetivos apresentados anteriormente.

2.1 FILMES DE *DIAMOND-LIKE CARBON* (DLC)

As inovadoras pesquisas do início dos anos 70 cunharam o termo “carbono tipo diamante”, para nomear os filmes de carbono amorfo preparados por tecnologias de deposição física a vapor, hoje a abreviatura (DLC - *diamond-like carbono*); é usado para uma ampla gama de filmes amorfos contendo átomos de carbono em diferentes estados de hibridização e, até mesmo quando há presença de outros elementos químicos [15].

2.1.1 História

Na década de 1950 foi desenvolvida a síntese por alta pressão de diamantes cristalinos, visando o uso de gases de hidrocarbonetos, surgiu então a necessidade do desenvolvimento de equipamentos especiais para a síntese destes cristais [16]. Em 1953, Schmellenmeier depositou o primeiro filme de carbono amorfo com propriedades semelhantes ao do diamante, em ambiente de acetileno ionizado. Depois disso, apenas em 1971, uma publicação de Aisenberg e Chabot, mencionou pela primeira vez o termo “carbono tipo diamante”, para referir-se ao filme duro composto principalmente de carbono [9,17]. Nesta década, os pesquisadores desenvolveram então diferentes processos de deposição para estes revestimentos, em diversos tipos de substratos e usando diferentes hidrocarbonetos como fonte de carbono. Weisseental *et al.*, foi o primeiro grupo de cientistas a elucidar a estrutura química dos filmes de carbono tipo diamante (DLC), e assim provando que não eram feitos de diamante cristalino mas sim de carbono amorfo [10,18].

Desde o início dos estudos, os cientistas perceberam que os filmes de DLC eram únicos e possuíam propriedades incomuns, originando o interesse da comunidade científica e, conseqüentemente, um aumento significativo de publicações relacionados ao tema [10]. A Figura 1 refere-se ao banco de dados da *Web of Science*, com o número de publicações de 1956 a 2020 relacionado ao termo *diamond-like carbon*.

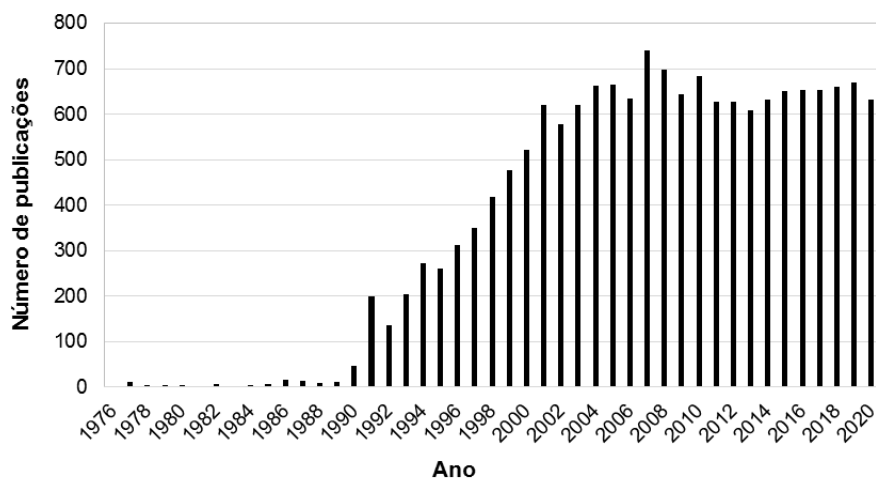


Figura 1 - Número de publicações sobre revestimentos de *diamond-like carbon* em cinco décadas (dados da base Web of Science).

No período de 1990 a 2000, os revestimentos de DLC tornaram-se mais interessantes no que diz respeito às aplicações industriais devido à combinação de suas propriedades, como baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e resistência ao desgaste[18], levando ao aumento das publicações atingindo a máxima produção no ano de 2007. Entre os anos 2010 a 2020, observa-se que o número de publicações manteve-se relativamente constante evidenciando uma exploração contínua do tema.

2.1.2 Estrutura

Os átomos de carbono podem ser encontrados em diferentes estruturas multiatômicas, sendo o diamante e o grafite os alótropos mais conhecidos, porém existem outros arranjos atômicos, como fulereno, grafeno, nanotubos e o carbono amorfo. A capacidade do carbono para formar diferentes hibridizações, sp , sp^2 , e sp^3 , permite a seus compostos uma variedade de formas e, conseqüentemente, propriedades distintas. A hibridação carbono sp^3 leva à perfeita simetria da estrutura diamantada, que oferece propriedades como elevada dureza, baixa taxa de desgaste em vários sistemas tribológicos, entre outras. Enquanto a estrutura do grafite possui fortes propriedades anisotrópicas, a hibridização do carbono sp^2 resulta em baixo atrito devido às fracas forças de van der Waals na direção perpendicular [17]. A Figura 2 apresenta as representações das hibridizações possíveis para as ligações de átomos de carbono.

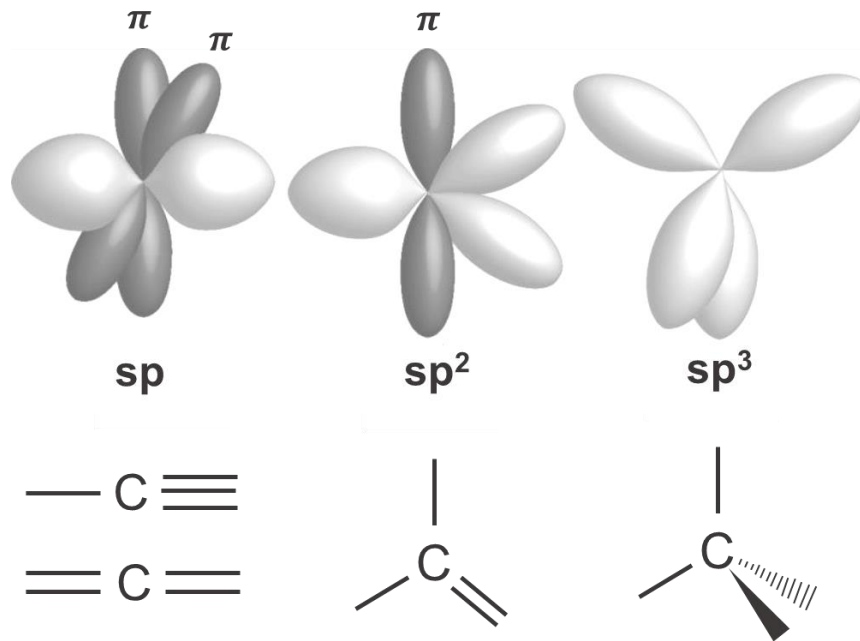


Figura 2 - Representação das hibridizações possíveis para as ligações de átomos de carbono. Adaptada de [19].

Estruturalmente, os filmes de DLC são feitos de átomos de carbono com ligações sp^2 e sp^3 . Quantidades vestigiais de ligações sp também são possíveis sob certas condições de deposição, mas a maior parte das ligações são predominantemente sp^2 e sp^3 . A quantidade relativa de átomos de carbono sp^2 versus sp^3 ligados varia muito de um filme de carbono amorfo para outro. Se os filmes são derivados de uma fonte de hidrocarbonetos (como acetileno ou metano), então grandes quantidades de hidrogênio também podem estar presentes em suas estruturas [19]. A Figura 3 exibe as estrutura química do carbono amorfo (com a presença de hidrogênio na ampliação da estrutura), como uma combinação da estrutura do diamante e do grafite.

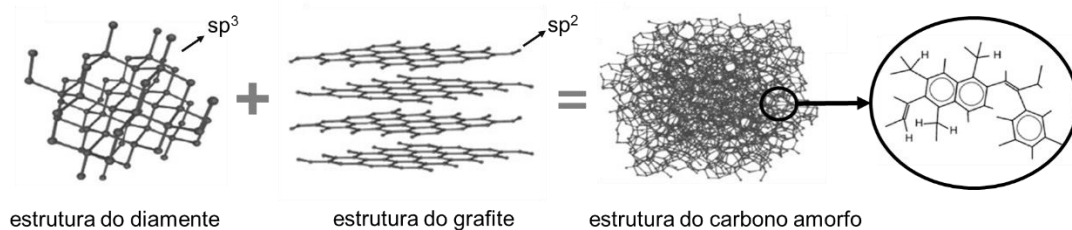


Figura 3 - Representação das estruturas do diamante, grafite e carbono amorfo e átomos de carbono. Adaptada de Google Imagens.

A variação na estrutura química dos filmes finos de carbono amorfo podem alternar entre as estruturas do diamante policristalino, dos hidrocarbonetos alifáticos e do grafite. Esta variação de estrutura é dependente dos métodos e condições de deposição, e da composição química dos precursores utilizados [10]. A Figura 4

apresenta as composições das diversas formas de ligas amorfas C-H em um diagrama de fases ternário. O diagrama de fases apresentado na Figura 4 mostra a variedade de compostos que podem variar em função dos métodos de deposição, das condições de sua formação e dos precursores utilizados, influenciando na concentração de ligações de carbono tipo sp^3 e sp^2 , e na presença ou ausência de hidrogênio. O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), um dos tipos de DLC, encontra-se na região central do diagrama, apresentando um misto de ligações sp^3 e sp^2 , além de possuir hidrogênio em sua composição. Usualmente, os filmes de a-C:H são obtidos através da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), onde é utilizada a decomposição iônica de um gás de hidrocarboneto, sendo o metano, o benzeno e o acetileno, como os precursores mais utilizados [19]. O *sputtered* carbono amorfo hidrogenado ou não hidrogenado a-C(:H) (dependente da inserção de gás H_2 durante a deposição), é obtido através da técnica de pulverização catódica (chamada de *magnetron sputtering* – MS), onde os átomos de carbono são removidos de um alvo de grafite, através de um plasma de argônio, e depositados sobre o substrato.

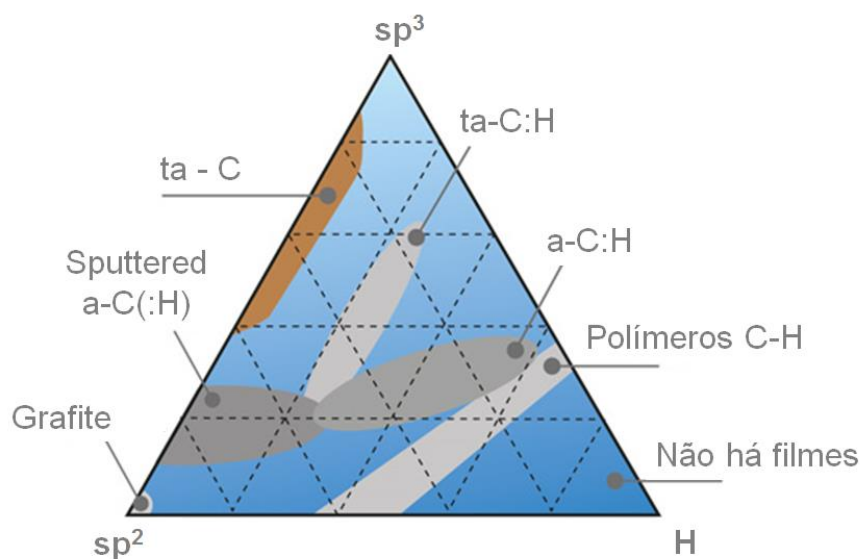


Figura 4 - Diagrama de fases ternário do carbono amorfo. Adaptado de [19].

2.1.3 Técnicas de deposição

A estrutura e a qualidade dos revestimentos depositados por plasma são dependentes da escolha específica dos parâmetros do processo. Estes parâmetros influenciam o plasma e sua composição de forma complexa e a deposição dos revestimentos são dependentes de um controle de processo adequado. A composição química do gás utilizado no plasma fornece os possíveis caminhos de reação que levam à decomposição e rearranjo das substâncias precursoras [20].

Nos últimos anos, estudos investigaram diferentes gases precursores (benzeno, n-hexano, ciclo-hexano, metano, acetileno) e diferentes processos para a deposição de filmes de carbono amorfo. Estes estudos constataram que as propriedades do filme são independentes do gás precursor utilizado, caso a tensão for suficientemente alta para uma dissociação eficaz das moléculas de hidrocarbonetos. No entanto, as taxas de deposição são dependentes do gás precursor, elas aumentam com o aumento da massa de moléculas, assim como a energia de ionização [18].

Filmes de carbono amorfo podem ser depositados por uma variedade de métodos de deposição, como deposição por feixe de íons (IBD), *magnetron sputtering* (MS), *high-power impulse magnetron sputtering* (HiPIMS), deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD), deposição por laser pulsado, deposição física de vapor (PVD), deposição química de vapor (CVD). Estes métodos, que utilizam várias fontes de hidrocarbonetos, podem produzir filmes que contêm grandes quantidades de hidrogênio na sua estrutura [10]. A técnica de PECVD é muito difundida devido à sua versatilidade e relativo baixo custo: diferentes gases precursores podem ser usados, há uma fácil deposição de filmes em amostras com diferentes tamanhos e formas e apresentam baixo custo de produção. Essas tecnologias fornecem a possibilidade de desenvolver revestimentos de carbono amorfo como sistemas multifuncionais, multicamadas, nanoestruturados ou filmes nanocompósitos, ampliando o campo de propriedades e aplicações dos filmes de a-C:H [21].

Nas deposições de PECVD, sob condições de vácuo, o plasma, fonte de energia para ativação das reações químicas, é formado utilizando uma fonte de corrente pulsada. O plasma gerado através de uma descarga elétrica, aliado ao confinamento eletrostático, aumenta a densidade de elétrons, propiciando um aumento na eficácia de ionização. A utilização do confinamento eletrostático permite a utilização de baixas tensões para uma descarga luminescente padrão, evitando assim arcos e instabilidades. Além disso, o plasma confinado neste mecanismo pode ser mantido em baixas pressões, diminuindo os efeitos de gases residuais [22,23]. A Figura 5 apresenta o dispositivo de confinamento eletrostático. O dispositivo, de forma cilíndrica, é composto por vários eletrodos carregados negativa e positivamente, dispostos de forma alternada e comportando-se como cátodo e ânodo.

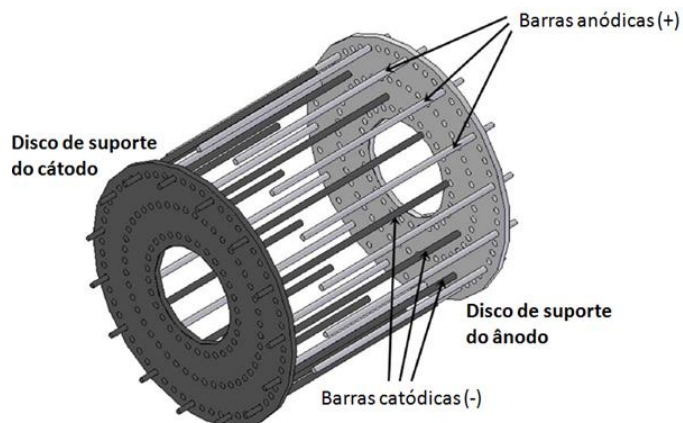


Figura 5 - Dispositivo de confinamento eletroestático. Adaptado de [22].

A técnica de deposição baseada em *magnetron sputtering*, tem um grande potencial devido a taxas de deposição maiores e, a possibilidades de aumento de escala dos dispositivos para revestimento [24]. Mas, apesar da sua simplicidade conceitual e capacidade de depositar filmes de maneira uniforme, a técnica (tanto na configuração DC quanto RF) é caracterizada pela baixa densidade de elétrons e o baixos grau de ionização dos gases e das espécies ionizadas [25]. A maior densidade de elétrons da técnica PECVD, aliada ao dispositivo de confinamento eletroestático, possibilita então o aumento da trajetória dos elétrons dentro do volume do dispositivo, o que aumenta a ionização dos gases e espécies presentes.

2.1.4 Propriedades e aplicações

As propriedades dos filmes de carbono amorfo são dependentes da razão entre a hibridizações sp^3 e sp^2 , dos átomos de carbono. e a quantidade de hidrogênio presente. Filmes com frações de hidrogênio constantes e um elevado valor da razão sp^3/sp^2 , têm propriedades semelhantes ao diamante, tais como: elevada dureza, excelente condutividade térmica, alta resistividade elétrica, inércia química, transparência óptica, *gap* eletrônico de banda larga e baixa taxa de desgaste em vários sistemas tribológicos. Filmes com menores razão sp^3/sp^2 possuem propriedades mais próximas do grafite, como baixa dureza, baixa resistividade elétrica e alta taxa de desgaste, combinado com baixo atrito [17]. Já a quantidade de hidrogênio afeta, principalmente, sua densidade, dureza, rugosidade da superfície e o estresse intrínseco denominado como a pressão interna de compressão do filme, causado por fatores como implantação de diferentes átomos na interface, por exemplo. Além disso, filmes com o mais alto teor de hidrogênio apresentam ultrabaixo coeficiente de atrito e menor tensão intrínseca [26].

A utilização de filmes de carbono amorfo apresenta um grande potencial para aplicações que requerem baixos coeficientes de atrito e, um possível candidato proposto para eliminar a necessidade de lubrificantes. Os coeficientes de atrito do carbono amorfo varia entre 0,05 e 1, podendo ser menores em condições de vácuo (entre 0,007 e 0,4), em ambientes com umidade relativa semelhante ao ar [27,28]. Revestimentos com estas propriedades tribológicas abrem novas possibilidades de melhorar o desempenho de elementos de transmissão e componentes de motores, que não podem ser alcançados pela utilização de lubrificantes comuns. A Figura 6 exibe componentes de motores a combustão, depositados com filmes de carbono amorfo hidrogenado. Aliados ao baixo coeficiente de atrito, os revestimentos de carbono amorfo apresentam a propriedade de elevada dureza e elasticidade, assim, com grande potencial de aplicação em ferramentas de corte e usinagem, componentes de máquinas, etc. Os filmes de DLC podem, efetivamente, impedir mecanismos que ocasionem falhas catastróficas, assim como em sistemas tribológicos, proporcionando um maior tempo de vida. A dureza do a-C:H pode variar entre 10 e 20 GPa, enquanto que a dureza do carbono tetraédrico (ta-C) pode alcançar valores entre 40 e 80 GPa [29].

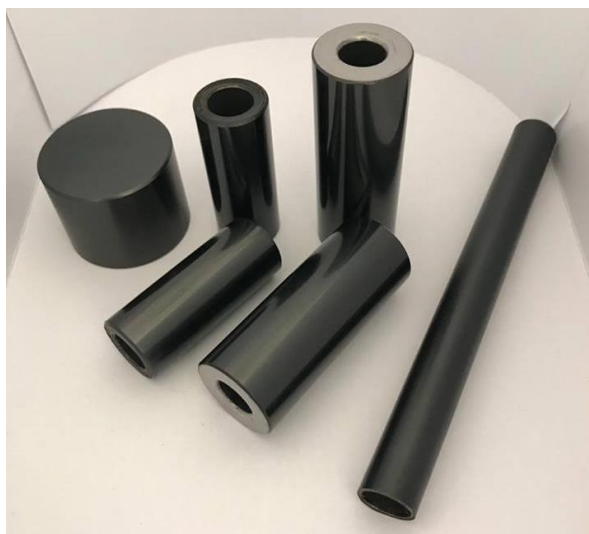


Figura 6 - Componentes de motores de combustão com aplicação de filmes de carbono amorfo hidrogenado. Gentileza Plasmart Tecnologia Ltda.

De forma geral, os filmes finos de carbono combinam propriedades físicas, químicas, mecânicas, elétricas e tribológicas que são atualmente explorados para uma ampla gama de aplicações. Contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio, que são biologicamente compatíveis com células humanas, os filmes de DLC são excelentes candidatos para o uso em biomateriais. Suas propriedades tribológicas também têm aplicações potenciais em superfícies de peças mecânicas em movimento relativo, visando o aumento de eficiência energética. Uma vez que possuem propriedades

ópticas semelhantes às do diamante, os filmes de DLC tornam-se candidatos para a próxima geração de dispositivos eletrônicos, além de outros dispositivos de microeletrônica de vácuo. Além disso, a coloração dos filmes também são atrativas para aplicações estéticas/decorativas [17,30].

2.2 ADESÃO

O uso de filmes de carbono amorfo depositados por tecnologias PVD, possuem altos custos de produção o que inviabiliza a utilização em diversas aplicações que, além disso, podem ser restringidas devido a alguns problemas de adesão entre substrato e filme. A falta de adesão dos filmes pode surgir de forma espontânea durante o processo de deposição e/ou resfriamento do filme, iniciando-se geralmente por meio de trincas e também, nas suas regiões de bordas. A baixa adesão de filmes a-C:H em tais substratos é comumente interpretada por dois diferentes mecanismos. O primeiro mecanismo trata-se do efeito químico da adesão, e depende do caráter vincutivo e da maneira a qual se combinam átomos do substrato ao filme. O segundo mecanismo refere-se ao efeito físico, no qual destacam-se a formação de bolhas e outros mecanismos de falha, causados por elevada pressão interna de compressão e incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre substrato ($11,5 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e filme de carbono ($2,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$). A tensão interna dos filmes de carbono amorfo, portanto, surge não apenas da tensão intrínseca gerada durante o crescimento do filme, mas também, da tensão térmica gerada pela incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre os filmes de a-C:H e o material do substrato [31–35]. Ainda como efeitos físicos, os gases utilizados durante a deposição (hidrogênio, hidrocarbonetos ou argônio), podem se acumular na interface substrato/filme, gerando pressões significativas e levando ao rompimento do filme [21].

Para o crescimento dos filmes de a-C:H e a obtenção das duas estruturas de carbono, é necessário o bombardeamento por espécies energéticas. Como consequência da implantação de átomos de carbono durante o bombardeamento, os filmes tendem a gerar tensões de compressão intrínsecas elevadas. Esta tensão intrínseca é sensível às energias de impacto, mas a contração térmica diferencial durante o resfriamento também provoca a tensão de compressão no filme, particularmente com substratos de aços. Esses altos níveis de estresse têm várias consequências em termos de desempenho do revestimento. A Figura 7 apresenta alguns mecanismos de falha aqui citados [21,36–38].

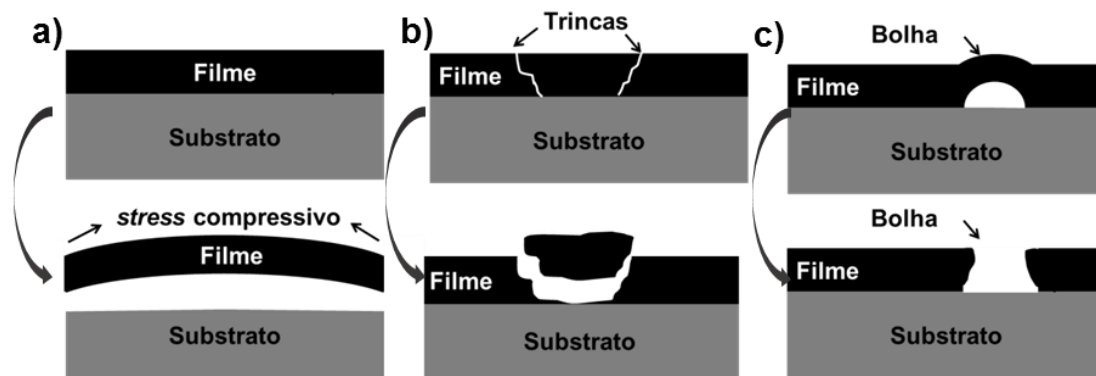


Figura 7 - Mecanismos de delaminação do filme de DLC a) pressão interna de compressão; b) trincas e c) bolha. Adaptado de [37].

A adesão, na prática, pode ser tratada como o equilíbrio entre a soma de todas as energias que afetam a aderência, por unidade de área efetiva. A adesão baseia-se, portanto, nas tensões internas, interfaciais e externas que atuam sobre a mesma unidade de área [36,39]. Nas últimas décadas foram estudados diferentes métodos para resolver os problemas de adesão. São destaques na literatura: deposição de camadas intercamadas metálicas; revestimentos com multicamadas entre o substrato e o filme de DLC; modificações químicas e físicas do revestimento de carbono e difusão ou tratamentos da superfície do substrato.

De modo a resolver problemas de tensão interna e baixa adesão de filmes de DLC em substratos ferrosos, a dopagem ou a utilização de intercamadas metálicas (Ti, Cr, W), são maneiras eficazes de reduzir a tensão induzida pelo crescimento ou pelo calor do plasma durante a deposição do filme de DLC. O uso de titânio na região da intercamada, por exemplo, impede a difusão de C em Fe, reduzindo o estresse térmico e aumentando a carga necessária para delaminação em ensaios de carga crítica. A dopagem com titânio leva à formação da fase TiC, responsável pela redução dos números de coordenação da rede de carbono. De acordo com modelos termodinâmicos de formação de DLC, uma redução do número de coordenação resulta na diminuição do conteúdo de ligações sp^3 , o que pode ser a principal razão para a diminuição da tensão interna em filmes. A formação de sítios sp^2 alivia o estresse compressivo biaxial. Considerando também que, o elemento Ti é um metal de transição, a substituição de átomos de C por átomos de Ti na rede C–C pode acomodar ou absorver a deformação, distorcendo a distribuição de densidade eletrônica. Os elétrons da camada externa dos metais de transição são fracamente ligados ao núcleo, o que beneficia a diminuição da tensão interna dos filmes DLC dopados com Ti. A tensão térmica no filme de DLC está relacionada à incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre o filme e os materiais do substrato, que podem ser reduzidos através da introdução de uma camada

intermediária [35]. Da mesma forma, para reduzir o estresse residual, intercamadas não-metálicas (como B, F, N, C e Si) podem ser depositadas. Uma compreensão diferente da adesão pode ser observada, onde o efeito químico surge da interação química na interface da adesão. Trabalhos recentes utilizando intercamadas contendo Si relatam que a delaminação ocorre mais frequentemente na interface externa, devido à contaminantes ou composição não desejável em tal interface, evidenciando assim um mecanismo químico para a adesão [40–43].

2.2.1 Intercamadas de silício

Intercamadas contendo Si são comumente empregadas no intuito de melhorar a adesão de filmes de carbono amorfo sobre ligas ferrosas. A incorporação de Si reduz a tensão interna residual, sem sacrificar a dureza e levando a uma melhor adesão para as ligas metálicas, aços e cerâmicos. Compostos contendo Si permitem uma melhor adequação dos coeficientes de expansão térmica ($3,2 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e, por consequência, reduz o estresse residual térmico a interface entre o substrato e o filme. A tensão interna induzida no filme é fraca, devido à pequena diferença nos coeficientes de expansão térmica do filme de a-C:H ($2,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e do silício. Esta camada intermediária é obtida a baixas temperaturas, usando implantação de íons de baixa energia; isso faz com que ocorra uma mudança contínua no coeficiente de expansão térmica, ajudando a reduzir o estresse em filmes de a-C:H [30,44–47].

A adição de Si em sistemas dopados Si/DLC confere menor estresse, menor atrito, menor dependência do coeficiente de atrito com a umidade ambiente e maior estabilidade térmica. Estes efeitos são geralmente atribuídos à formação da ligação Si-C. A diferença no comprimento de ligação entre Si-C ($1,89 \text{ \AA}$) e C-C ($1,54 \text{ \AA}$) possibilita o alívio do estresse devido à extensão do comprimento da ligação, reduzindo a tensão de compressão em uma ordem de maior alcance [48]. As propriedades físico-químicas das camadas de Si-DLC não são estritamente dependentes da concentração desses átomos na matriz, mas também sobre o carácter vinculativo do silício com carbono, hidrogênio ou outros átomos presentes. A maneira em que se combinam átomos na interface da intercamada podem ser influenciados por fatores que incluem o método de síntese, os parâmetros do processo e composição química do precursor de silício utilizado na deposição da intercamada [49].

Os precursores de silício utilizados na deposição das intercamadas podem conter outros elementos, como oxigênio e hidrogênio, em sua composição. Os componentes que constituem os precursores utilizados na deposição influenciam as propriedades resultantes do filme. Estudos evidenciam que, a deposição de

revestimentos de carbono dopados com silício são sintetizados a partir de misturas gasosas de metano (CH_4) e silano (SiH_4) [50,51]. Evidenciam também, como alternativa ao uso de gás silano, o uso de líquidos contendo silício como precursor, como o hexametildissiloxano (HMDSO), combinados com argônio em atmosferas de plasma [49,52]. Os precursores líquidos caracterizam-se pela facilidade de obtenção e manuseio, em relação aos gases, podendo ser vaporizados e injetados no sistema de deposição. Assim, todas as etapas podem ser realizadas em um único processo de deposição por PECVD [45,53].

2.2.2 Química da interface

Correlacionar as ligações químicas das interfaces, a estrutura e a composição química de intercamadas contendo Si, com a propriedade final de adesão de filmes de carbono amorfo sobre aço, tem sido foco de estudo de diversos trabalhos [43,54,55]. Os elementos que compõem o sistema filme/intercamada/substrato devem ser quimicamente solúveis entre si, de forma que a estrutura química apresente uma regularidade de composição. A maneira em que se combinam átomos na interface da intercamada podem ser influenciada por fatores que incluem o método de síntese, os parâmetros do processo e composição química do precursor de silício, utilizado na deposição da intercamada [49].

Os parâmetros de processo influenciam na síntese dos filmes, e seu conhecimento e controle podem reduzir os efeitos das incompatibilidades entre filme e substrato. A temperatura de deposição de intercamada, por exemplo, está relacionada às reações químicas termoativadas, onde a mobilidade das espécies químicas são afetadas, e conseqüentemente, as espessuras destas intercamadas. Em condições de temperatura específica, as reações químicas podem formar ligações mais estáveis que favorecem a adesão como Si-C, Si-Si e C-C, e também, liberar espécies mais voláteis, como O_2 , H_xO que são prejudiciais à adesão [44]. A maior presença de elementos, como oxigênio disponíveis, agem como ligantes terminais das ligações químicas envolvidas e, passivam as ligações livres da interface, reduzindo a afinidade química das ligações estáveis levando a uma menor adesão dos filmes. A utilização de intercamadas contendo silício, para adesão de filmes de carbono amorfo sobre substrato metálicos, garantem adesão a temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ [52].

O tempo de deposição é outro parâmetro que influencia na espessura destas intercamadas e, conseqüentemente, na adesão dos filmes. Para maiores tempos de deposição, ocorre um maior acúmulo da quantidade de material depositado e, ocorrem também, os fenômenos físico-químicos de dessorção de espécies leves e formação de

ligações mais fortes para adesão ocorrem. Porém, a baixa adesão ainda pode ocorrer provocando a delaminação dos filmes, mas agora decorrente de efeitos mecânicos, que sobressaem aos efeitos químicos [53]. Outro parâmetro já estudado trata-se da variação da tensão de deposição da intercamada, que leva a variação da composição química da intercamada. A variação da tensão de polarização, relacionada à energia com que o íon energético que atinge a intercamada na deposição, levou à diminuição do conteúdo de oxigênio e ao aumento de ligações importantes na adesão, como C-C e Si-C, proporcionando adesão em temperaturas maiores ou iguais a 85 °C, aliados a tratamento de *etching* de hidrogênio [56]. A Tabela 1 mostra um compilado dos estudos que utilizaram as alterações de parâmetros de deposição, de sistemas filme carbono amorfo/ intercamadas de silício/substrato ferrosos e carga crítica de delaminação e, conseqüentemente, a adesão devido à alteração de química da intercamada.

Tabela 1 - Estudos de alteração de parâmetros deposição de sistemas filme carbono amorfo/ intercamadas de silício/substrato ferrosos para aumento de adesão e, conseqüentemente, alteração de química da interface externa.

Parâmetro	Intercamada	Razão Si/C	Razão Si/O	Carga crítica de Delaminação (Lc)	Adesão
[42] Temperatura	TMS >300 °C	menor	maior	>300 mN	boa
[53] Tempo	TMS>5 min	maior	-	>300 mN	ruim
[57] Temperatura	HMDSO>300 °C	menor	maior	3,6 N	ótima
[43] Temperatura	TEOS>300 °C	maior	menor	300 mN	ruim
[56] Tensão	HMDSO >500 V	maior	menor	>200 mN	boa
[14] <i>Etching</i> H ₂	HMDSO >4 min	maior	menor	> 2 N	ótima

Estudos buscam a melhor compreensão das propriedades físico-químicas das intercamadas, de modo a verificar a influência da adesão, em função da concentração de átomos de silício e carbono e de outros átomos, como hidrogênio e oxigênio, presentes no sistema [49]. Intercamadas contendo silício (SiC_x:H) não são homogêneas e contém diferentes concentrações de C, Si e H em sua composição, além de espécies como oxigênio residual da atmosfera de deposição e/ou presente na composição do precursor utilizado. Novas estratégias mostraram que, a modificação química na interface filme/intercamada, através da melhor controle dos parâmetros como, temperatura, tempo, tensão de deposição da intercamada e o tratamento por plasma de hidrogênio, podem melhorar à adesão, em baixas temperaturas [14].

2.2.2.1 Etching

Estudos recentes mostraram alternativas para superar os problemas de adesão de intercâmbios, contendo silício a baixas temperaturas de deposição [14,58]. Visando a modificação físico-química da interface da intercâmbio, através da remoção de material por meio de ataque químico ou físico, foram aplicados tratamentos como o *etching* de hidrogênio. A Figura 8 demonstra o efeito do *etching* de H_2 na interface externa de intercâmbio contendo Si. O *etching* de hidrogênio quando realizado é nas intercâmbios depositadas em temperaturas de 85 à 180 °C, ou em diferentes tempos de processo, modifica a química da interface, pois retira elementos como Si, H e O. Com a dessorção destes elementos, são estimuladas as ligações C-C responsáveis pela adesão. Outras, publicações sugerem que, uma quantidade de silício, quando comparada ao carbono na região da intercâmbio, prejudica a adesão, justamente pela diminuição das ligações C-C que incitam a adesão [13,14].

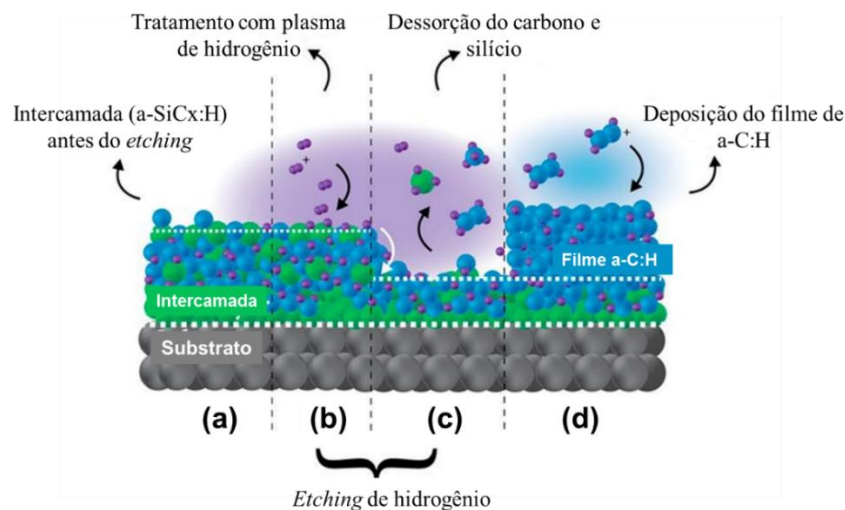


Figura 8 - Representação esquemática do modelo físico-químico proposto para a ação do *etching* com plasma de hidrogênio (a) intercâmbio contendo Si antes do tratamento, (b) início do tratamento com *etching* de H_2 (c) a dessorção na região da interface externa da intercâmbio e, (d) a deposição do filme de carbono amorfo. Adaptado de [58].

O uso de intercâmbios contendo silício é uma técnica bem estabelecida para garantir a adesão de filmes de a-C:H; o próximo passo nesse processo é tornar estas intercâmbios ainda melhores, com processos simples e de baixo custo, com outras ferramentas, além da temperatura e tempo de *etching* com hidrogênio [14,43]. O tratamento com nitrogênio em filmes a-C:H já foi relatado para estabilizar ou melhorar as propriedades elétricas, mecânicas e estruturais, e também, em estruturas multicamadas, para reduzir o estresse residual [59]. A melhoria da adesão com nitrogênio também ocorre em intercâmbios contendo silício. Uma boa aderência do filme de carbono amorfo hidrogenado, com intercâmbio contendo silício, foi alcançada

usando-se intercamadas contendo silício dopado com nitrogênio (a-SiNx:H), apesar da alta temperatura relativa de deposição (350 °C). Além disso, a interação C e N é conhecida, em trabalhos relacionados à filmes finos de a-C:H dopados com nitrogênio, e na bibliografia encontra-se o uso para a melhoria de propriedades [60,61]. A presença dos gases residuais, em particular o oxigênio, presentes na interface filme/intercamada, influenciam na adesão dos filmes. Estudos indicam que o oxigênio residual na interface da intercamada é reduzido em temperaturas acima de 300 °C, ou em temperaturas inferiores na presença de tratamentos, como *etching* de hidrogênio [13,52].

2.2.2.2 Oxigênio

Como anteriormente descrito, os elementos químicos presentes na estrutura química da intercamada, estão diretamente ligados à adesão destas interfaces; o elemento oxigênio, por exemplo, quando presente, e passiva as ligações livres da interface, reduzindo a afinidade química das ligações estáveis, e levando a uma menor adesão dos filmes. As modificações dos parâmetros de deposição buscaram a dessorção desta espécie, que pode ser provenientes do precursor utilizado no processo de deposição da intercamada ou até mesmo, de oxigênio residual atmosférico do sistema de vácuo da câmara [43].

A temperatura utilizada na deposição de intercamadas, é um parâmetro que influencia diretamente não apenas na espessura, mas nas ligações químicas envolvidas na interface de adesão, e seu efeito está representado na Figura 9. A Figura representa a estrutura proposta para as ligações presentes nas interfaces de adesão (filme/intercamada/substrato), para a) temperaturas próximas de 100 °C e b) temperaturas iguais ou superiores a 300 °C, bem como a amostra obtida nos processos.

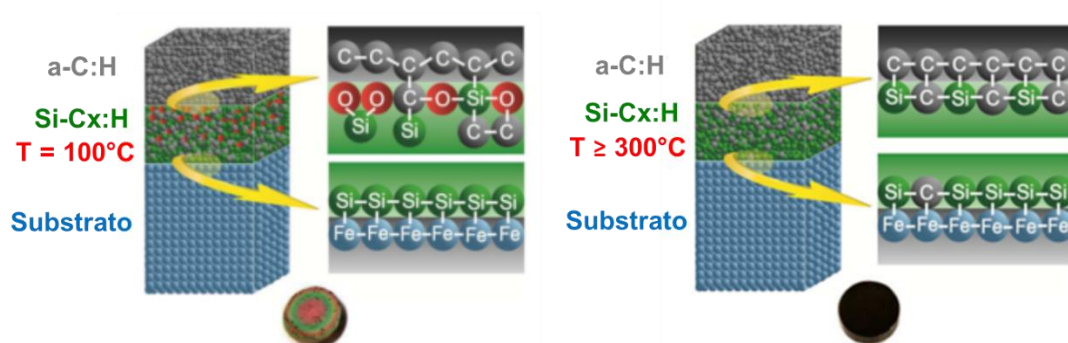


Figura 9 - Estrutura de as ligações presentes nas interfaces de adesão (filme/intercamada/substrato) e amostras obtidas a) temperaturas próximas a 100 °C; b) temperaturas ≥ 300 °C [42].

Sob condições de crescimento em baixa temperatura (100 °C), a estrutura de interface mais externa intercamada/filme, apresenta uma grande quantidade de átomos de oxigênio ligados a átomos de silício e carbono, atuando como terminadores das ligações de C e Si. Para temperaturas de deposição mais altas (>300 °C), a dessorção térmica dos elementos oxigênio ocorrem, favorecendo as ligações mais estáveis (Si-C, C-C), responsáveis pela adesão. Quando comparadas às cargas críticas de delaminação para este sistema, a força necessária para delaminação pode crescer de 0 a 500 mN. Mas, em temperaturas acima de 300 °C, estas são suficientemente altas para impossibilitar diversas aplicações industriais, apresentando potenciais mudanças de fase, envelhecimento, encruamento e, conseqüentemente, mudança de propriedades do substrato [44].

De forma a contornar os problemas de aplicação que as elevadas temperaturas de deposição impõe, estudos mostram que a deposição da intercamada em menores temperaturas é possível, devido à união de duas técnicas o *etching* de hidrogênio, aliadas à alteração do parâmetro de tensão de polarização na deposição da intercamada [42,56]. A Figura 10 ilustra o mecanismo acionado pela diferença da tensão de polarização, em intercamadas depositadas a temperatura de 150 °C.

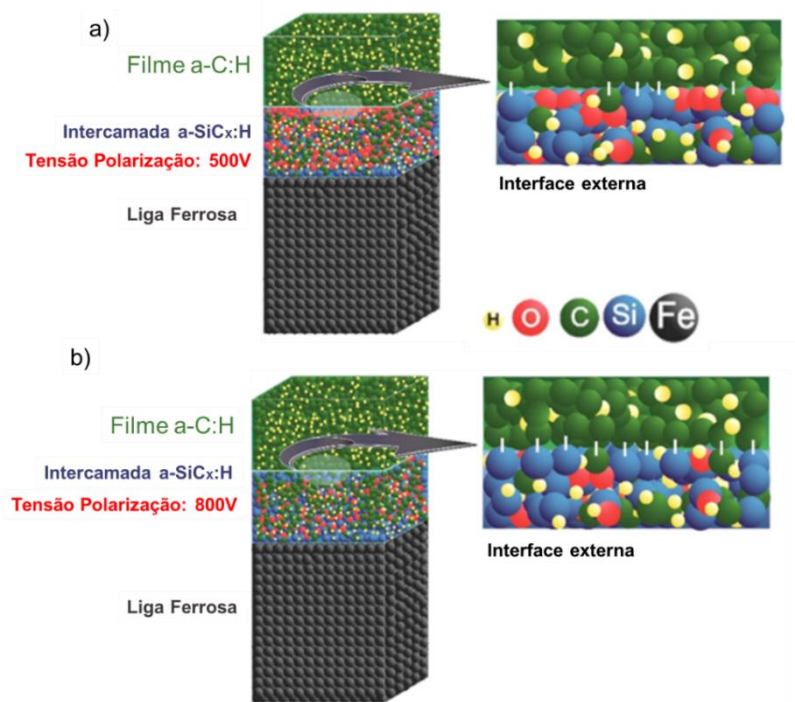


Figura 10 - Mecanismo da influência da tensão de polarização de deposição na composição da intercamada a) 500 V e b) 800 V [56][56].

Nota-se, que os átomos de oxigênio presentes inibem ligações químicas que promovem adesão na interface externa (filme/intercamada) para menores tensões de deposição. Para tensões de polarização com uma e íons que chegam a esta interface as ligações C-O e Si-O são quebradas, favorecendo as ligações químicas Si-C e C-C. O *etching* de hidrogênio, como discutido anteriormente, desorve os elementos restantes na interface e favorece a adesão. Quando comparada às cargas críticas de delaminação para estes sistemas, elevam-se os valores de delaminação espontânea para uma força necessária de 500 mN.

A busca por meios de eliminar oxigênio, agente passivador de ligações que prejudicam a adesão, também foram buscados em outros processos de deposição a plasma. Nos últimos anos, em processos como a nitretação à plasma, que promove modificações na química da superfície, a falta de controle das fases gasosas presentes no plasma, incluindo o oxigênio residual, tem sido um problema. O processo como a nitretação a plasma, depende de fatores como a composição da mistura gasosa, o tipo de substrato e as espécies de íons que incidem sobre a amostra. O processo pode ocorrer pela transferência de massa do plasma para a implantação de íons no substrato, a pulverização catódica (*sputtering*) física e química dos elementos presentes, a adsorção e dessorção física e a química da mistura gasosa que envolve a superfície do metal [62]. O oxigênio nos processos de nitretação a plasma, diminui a difusão do nitrogênio devido à formação favorável da camada oxidada. Para pressões parciais de oxigênio mais baixas, a camada oxidada, além de ser mais fina, é pulverizada pelo processo, otimizando a difusão do nitrogênio [63]. Os trabalhos que promoveram as aplicações industriais, focaram na dificuldade de controlar de forma independente os parâmetros envolvidos no processo de nitretação, em conhecer as espécies presentes no plasma e na influência das propriedades resultantes do material.

A deposição reprodutível, importante para a indústria, de filmes de a-C:H aderidos não é uma tarefa simples e requer um bom controle de vários parâmetros de processo. Dentre as diversas causas discutidas, estão a diminuição da presença de elementos contaminantes e os gases residuais não controlados, como vapor de água e oxigênio. Traços de oxigênio nos filmes são os causadores de uma delaminação espontânea do filme, pois no que diz respeito à interação química da interface, eles facilmente substituem ligações estáveis e que favorecem a adesão como C-C e Si-C [15,56]. Mas, ainda se faz necessário, o melhor entendimento da química da interface, levando em consideração a influência destes elementos residuais na região da interface.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental empregado neste trabalho propõe dois diferentes experimentos, objetivando o estudo químico das interfaces e visando os elementos que ajudam e prejudicam a adesão. Os dois sistemas propostos visam a compreensão da influência do *etching* de nitrogênio e da pressão de base, na adesão dos filmes finos de carbono amorfo em ligas ferrosas. Na Figura 11 é apresentado um fluxograma que resume as etapas que serão posteriormente descritas.

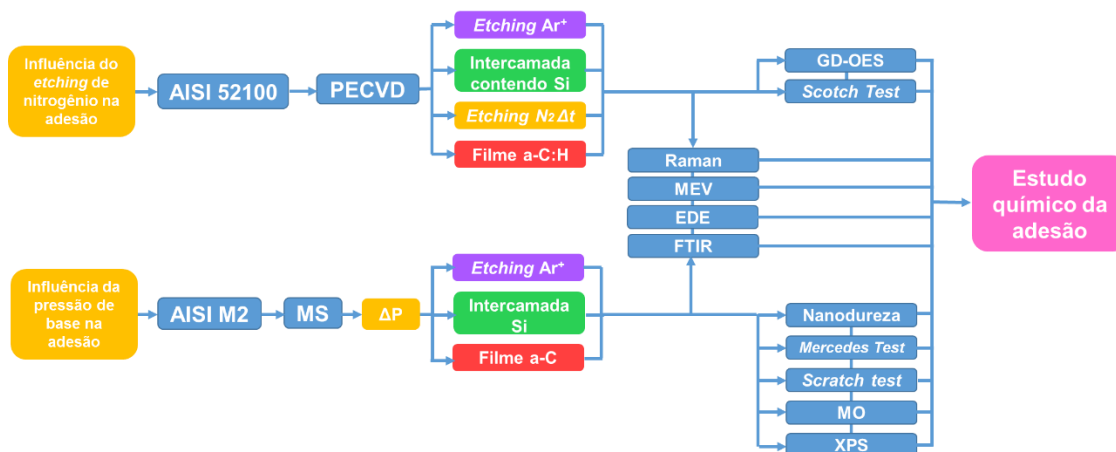


Figura 11 - Fluxograma resumido dos modelos experimentais empregados neste trabalho.

3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e a intercamada contendo silício (SiC_x:H) foram depositados sobre substrato de aço AISI 52100. Este aço é classificado pela *American Iron and Steel Institute* (AISI) como aço de baixa liga, alto teor de carbono e cromo, sendo utilizado na indústria na fabricação de rolamentos, em máquinas rotativas e eixos de bombas. A escolha deste aço para o presente estudo baseia-se no emprego de revestimentos de DLC em larga escala, de modo a diminuir o desgaste e o atrito, além de aumentar a eficiência energética no meio em que é empregado. A composição química do material, fornecida pela empresa, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química (em % massa) do aço AISI 52100.

C	Cr	Si	Mn	P	S	Fe
1,05	1,45	0,25	0,35	≤0,025	≤0,025	96,85

O substrato de aço recozido AISI 52100 foi adquirido da empresa Favorit Aços Especiais em Caxias do Sul – RS. As amostras foram obtidas a partir de uma barra com

15 mm de diâmetro, foram cortadas em pequenos cilindros de 5 mm de espessura. Posteriormente, a superfície das amostras foi preparada com técnicas metalográficas apropriadas: passando por lixamento com numeração de grão variando de 220 a 2000 e polimento com granulometria de 6 e 3 μm . Para a limpeza e remoção de impurezas, previamente ao processo de deposição, as amostras foram imersas em acetona e submetidas a banho ultrassônico durante 30 min.

Os filmes de carbono amorfo e a intercamada de silício foram depositados em aço ferramenta de AISI M2, material amplamente utilizado na fabricação de ferramentas de corte. Estas ferramentas de corte possuem problemas associados a esses materiais, como desgaste da aresta de corte e a adesão do material de trabalho à ferramenta. A resolução destes problemas tribológicos, torna este aço um candidato para técnicas de modificação de superfície, e neste trabalho em particular, para o uso de filmes de carbono amorfo hidrogenado. A composição química do material fornecida pela empresa é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química (em % massa) do aço AISI M2.

C	Cr	Si	Mn	Mo	V	W	Fe
0,85	4,10	0,30	0,30	5,00	2,00	6,20	81,25

As amostras de AISI M2, já cortadas em diâmetros de 21,5 mm e 4 mm de espessura, foram preparadas com técnicas metalográficas apropriadas, passando por lixamento com SiC, com numeração de grão variando de 320 a 2000 e polimento com granulometria de 6 e 3 μm . Adicionaram-se também substratos de Si para deposição. Para a limpeza e remoção de impurezas, antecedente ao processo de deposição, as amostras foram imersas em acetona e etanol submetidas a banho ultrassônico durante 15 min cada.

3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado com plasma de nitrogênio em intercamada contendo silício, foram preparados através da técnica de deposição física a vapor assistida por plasma (PECVD), aliada ao confinamento eletrostático. O equipamento consiste em um reator de deposição com sistema de vácuo, alimentado por uma fonte de tensão e sistema de controle de injeção de gases e de evaporação de líquidos. A Figura 12 a) apresenta o equipamento presente no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTTII) da UCS.

O sistema de vácuo consiste em uma bomba mecânica de palhetas rotativas (*Edwards Vacuum*, modelo E2M18), acoplada a uma bomba mecânica do tipo Roots (*Pfeiffer Vacuum*, modelo 250 A/AM). A fonte de tensão (Figura 10 a) (1)) é do tipo DC pulsada (CVD Vale, modelo 041000-P), com tensão de saída ajustável de 0 a -1000 V e corrente de intensidade ajustável de 0 a 4 A. A frequência de operação é de 10 kHz e a duração do pulso é de 40 % do período total de operação da frequência utilizada e tensão positiva de +30 V. Ao redor do porta-amostras, há um sistema de confinamento eletrostático, composto por um arranjo multicátodos e multiânodos intercalados de forma cilíndrica, como podemos visualizar na Figura 12 b).

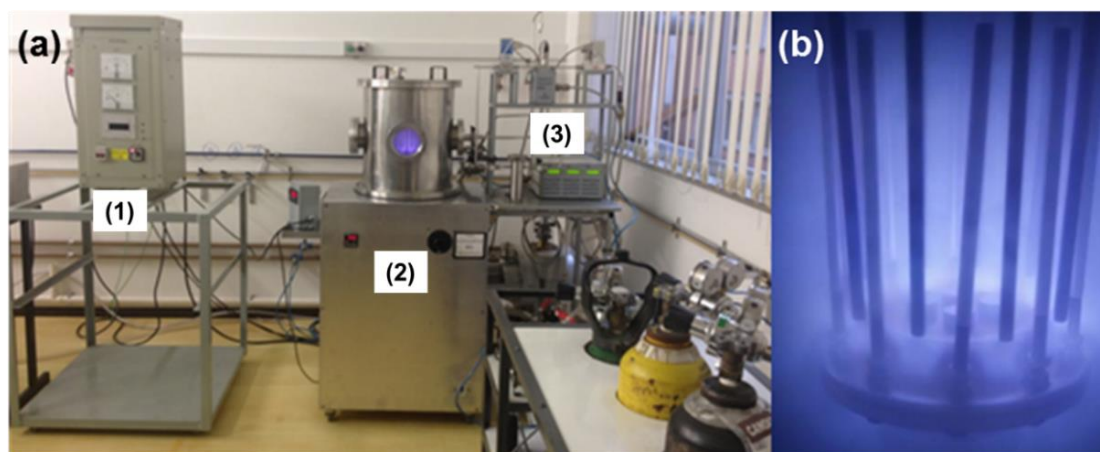


Figura 12 - a) Equipamento de deposição PECVD do LESTT II (1) fonte, (2) reator e (3) CEM; b) porta amostra e o equipamento de confinamento eletrostático.

A injeção de gases no processo de deposição, como argônio (Ar) de pureza mínima de 99,9992 %, acetileno (C_2H_2) com alta pureza de 99,998%, e nitrogênio (N_2) com pureza mínima de 99,9992 % fornecidos pela empresa *Air Products*, é realizada através de um controlador de fluxo da marca MKS. O sistema de injeção de líquido, da marca *Bronkhorst High-Tech*, é composto por um controlador de fluxo do gás de transporte (Ar), um controlador de fluxo de líquido e uma unidade de evaporação com controle de temperatura e fluxo (*Controlled Evaporator Mixer*, CEM), encarregado da evaporação e controle de vazão de líquido precursor (Figura 12 a) (3)). O precursor utilizado, HMDSO, foi adquirido em forma líquida na Merck, com pureza mínima de 98,5 %, e inserido no sistema de injeção. O processo de deposição consistiu-se em 4 etapas sequenciais, cujos parâmetros de processo para os tratamentos, que serão posteriormente descritos, estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de processos para as amostras com tratamento de nitrogênio.

	<i>Etching</i> de argônio	Intercamada (SiC _x :H)	Tratamento de nitrogênio	Filme de a-C:H
Pressão (Pa)	10	25	20	14
Temperatura (°C)	~25	~150	~80	~80
Tempo (min)	30	10	0, 5, 10, 15, 20, 30 e 45	60
Precursor	Ar	Ar/HMDSO	N ₂	C ₂ H ₂ /Ar
Fluxos	30 sccm	30 sccm/10 g/L	325 sccm	13/4 sccm
Tensão (V)	- 500	- 800	- 500	- 800

Inicialmente, fez-se uma limpeza da superfície por bombardeamento iônico com plasma de argônio (*etching* de Ar⁺) durante 30 min. Após a intercamada contendo silício (SiC_x:H) foi depositada através da evaporação de hexametildissiloxano (HMDSO) por 10 min, com a utilização de gás argônio como gás de transporte. Para estes dois processos, manteve-se as condições experimentais iguais em todas as bateladas. Em seguida, foi realizada uma etapa de tratamento com bombardeamento iônico com plasma de nitrogênio na região da intercamada, utilizando uma condição experimental de tempo específica para cada batelada (tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30 e 45 min) sendo assim a variável da série #A. Por fim, ocorreu a deposição do filme de a-C:H por 60 min em condições experimentais iguais para todas as bateladas. Foram utilizadas cinco amostras para cada batelada, com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade do processo e dos resultados. As etapas de deposição das amostras estão representadas na Figura 13 a) e para melhor representação, as amostras foram nomeadas com a nomenclatura “A” seguida pelo tempo de tratamento de nitrogênio realizado, conforme podemos observar na Figura 13 b).

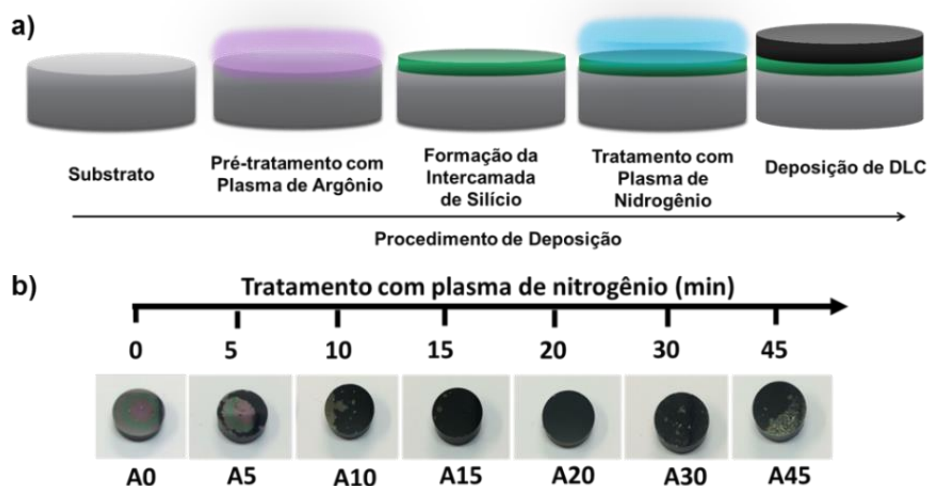


Figura 13 - a) Representação das etapas de deposição para cada batelada e b) nomenclatura e aparência das amostras após deposições e tratamento.

Os filmes de carbono amorfo e intercarnada de Si com deposição em diferentes pressões de base foram preparados através da técnica de *magnetron sputtering*. Este processo permitiu a ejeção de átomos de Si e C dos alvos, a partir do bombardeamento por íons e posterior deposição das amostras, atraídos pelo campo elétrico. A Figura 14 apresenta o equipamento presente no Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos (CEMMPRE) da Universidade de Coimbra - Portugal. As amostras foram coladas com cola de prata (99,9 % de pureza) e colocadas em porta-amostras rotativo (rotação de 18 rpm) no eixo central da câmara e situado a 80 mm de distância dos alvos. A câmara de deposição, vedada com borracha *Viton®*, possui um sistema de vácuo constituído por uma bomba rotativa (*Edwards NxOs 20i*) e uma bomba turbomolecular (*Pfeiffer TMH 521 P*) (Figura 14 (a), (b) e (c), respectivamente). Este equipamento está localizado em sala limpa com temperatura e umidade controladas.

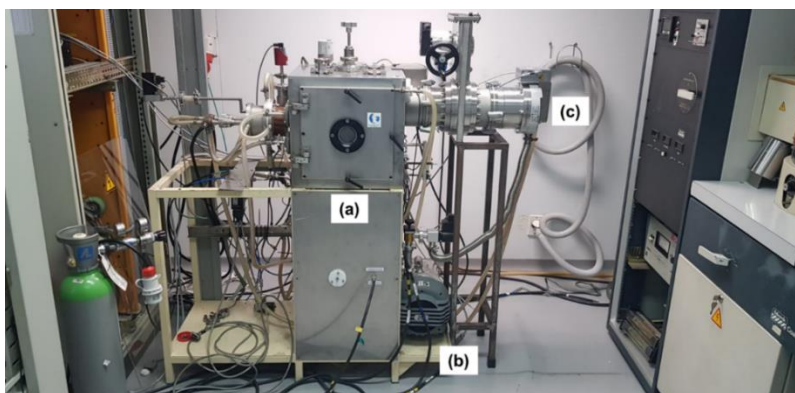


Figura 14 - Equipamento de deposição por *magnetron sputtering* do CEMMPRE: (a)câmara de deposição, (b)bomba rotativa e (c) bomba turbomolecular.

O primeiro estágio do processo de deposição foi a evacuação da câmara, onde diferentes tempos de bombeamento foram utilizados, de modo a atingir diferentes pressão de base de deposição, ou seja, diferentes níveis de vácuo foram alcançados antes de iniciar as deposições da intercamada de silício e do filme de carbono amorfo hidrogenado. Portanto, utilizou-se distintos tempos de bombeamento e, conseqüentemente, diferentes pressões de base entre as amostras. É possível observar na Tabela 5 que maiores tempos de evacuação geram menores pressões de base de deposição. Já as pressões parciais de oxigênio, estas foram estimadas através da pressão de base e pela concentração de oxigênio no ar atmosférico residual presente na câmara. Utilizaram-se diferentes pressões antes da deposição da intercamada de silício e do filme fino de carbono amorfo subsequente.

Tabela 5 - Descrição de amostras e pressões usadas para o processos de deposição.

Amostra	Tempo de bombeamento (min)	Pressão de base (Pa)	Pressão parcial de oxigênio estimada (Pa)
10 ⁻¹	10	1,6x10 ⁻¹	3,10x10 ⁻²
10 ⁻²	40	1,0x10 ⁻²	2,08x10 ⁻³
10 ⁻³	100	1,7x10 ⁻³	3,40x10 ⁻⁴
10 ⁻⁴	200	2,2x10 ⁻⁴	4,40x10 ⁻⁵

Os revestimentos foram depositados à temperatura ambiente, com o uso de pulverização catódica de corrente contínua sob atmosfera de Ar (99,999%) (pressão constante de 0,5 Pa com um fluxo de 21 sccm). O *etching* de argônio foi usado para remover todos os contaminantes da superfície, e após, a intercamada de Si foi depositada por pulverização catódica usando um alvo de Si puro (150 × 150 mm). O filme fino de carbono amorfo foi então depositado por pulverização catódica de um alvo de grafite (150 × 150 mm). Parâmetros detalhados do processo de deposição são descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de processos para as amostras com diferentes pressões de base.

Parâmetros	<i>Etching</i> de argônio	Intercamada de Si	Filme fino de carbono amorfo
Tempo (min)	30	10	20
Alvo	-	Si	grafite
Tensão (V)	-	450	650
<i>Bias</i> (V)	250	60	60
Potência (W)	130	550	750

Com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade do processo e dos resultados, foram utilizadas quatro amostras para cada batelada, sendo uma delas Si puro. As etapas de deposição das amostras estão representadas na Figura 15 a) e para melhor representação, as amostras foram nomeadas com a nomenclatura “10”, conforme podemos observar na Figura 15 b).

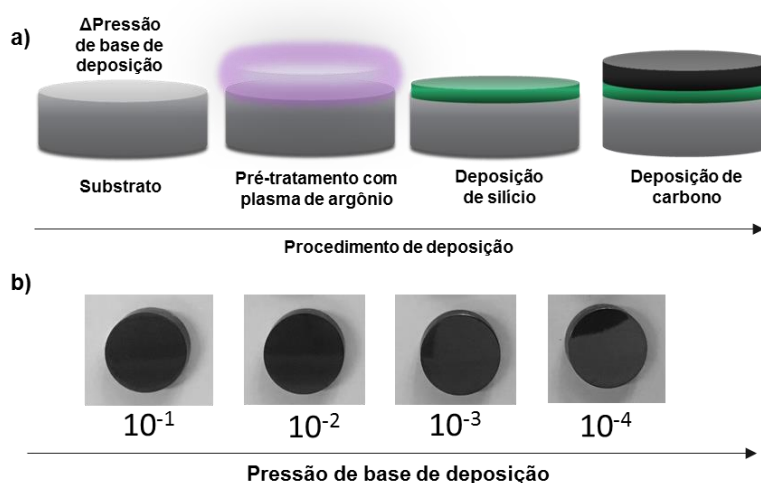


Figura 15 - a) Representação das etapas de deposição para cada batelada e b) nomenclatura e aparência das amostras após deposições.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Realizados os processos de deposição da intercamada contendo silício e posterior deposição dos filmes de DLC, as amostras foram caracterizadas, com o objetivo de obter informações da composição, propriedades e estrutura dos filmes obtidos, utilizando técnicas a seguir descritas. A Tabela 7 apresenta de forma esquemática, as técnicas de caracterização por série neste trabalho.

Tabela 7 - Tabela de técnicas de caracterização para cada série de amostra.

Técnica de Caracterização	Série Ax	Série 10 ^x
Raman	✓	✓
MEV	✓	✓
EDS	✓	✓
GD-OES	✓	x
FTIR	✓	✓
Nanodureza	x	✓
Teste de indentação <i>Rockwell C</i>	x	✓
Esclerometria linear	x	✓
<i>Scotch Test</i>	✓	x
MO	x	✓
XPS	x	✓

3.3.1 Espectroscopia Raman

A análise da estrutura química vibracional dos filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados, foram realizadas por espectroscopia de espalhamento Raman. Espectros Raman característicos para diferentes materiais constituídos de carbono são apresentados na Figura 16. Esta figura apresenta a radiação espalhada em função da energia para os diferentes materiais constituídos de carbono e, com destaque em azul para o perfil característico dos filmes de a-C:H [19]. O espectro correspondente a estes filmes apresenta uma banda conhecida por banda desordem (banda D), de menor intensidade, equivale aos modos de vibração de carbonos sp² em domínios grafíticos de aglomerados desordenados, constituídos apenas por anéis aromáticos. Enquanto a banda grafite (banda G), de maior intensidade confere às vibrações de todos os carbonos sp² presentes no material, sejam cadeias aromáticas ou alifáticas [19,64]. A avaliação da posição da banda G, quando deslocada para menores números de onda, ainda pode fornecer informações do aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes de a-C:H [65].

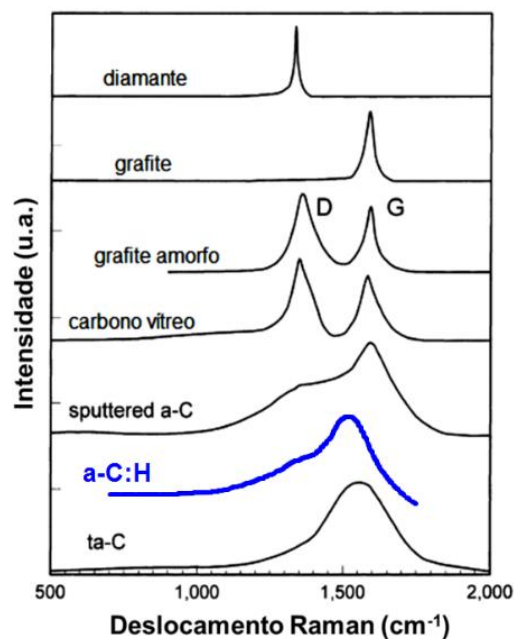


Figura 16 - Espectro de Raman para materiais constituídos de carbono. Adaptado de [19].

Os filmes de carbono amorfo foram analisados através da técnica de espectroscopia Raman a fim de determinar a sua estrutura química. As análises da série com tratamento de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Revestimentos Protetores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), no equipamento Raman Confocal NTegra Spectra NT-MDT, utilizando como fonte de fótons um laser com comprimento de onda de 473 nm. As análises da série de diferentes pressões de base, foram realizadas no Departamento de Engenharia de Controle, Universidade Técnica Tcheca em Praga, Praga, República Tcheca, no equipamento Raman, utilizando um laser com comprimento de onda de 532 nm. Os espectros Raman de 532 nm das amostras foram analisadas com ajuste das gaussianas D e G e determinação do conteúdo de carbono sp^3 presente na amostra. Com base em uma correlação [66] não linear de conteúdo sp^3 e largura meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximun*) da banda G dos filmes, foi estipulada então a % de carbono sp^3 presente no filme.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) possuem alta magnificação e alta resolução, sendo uma importante ferramenta na caracterização microestrutural e morfológica de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos. Para filmes a visualização da microestrutura, defeitos e espessuras de camadas, tanto na superfície da amostra, quanto na sua seção transversal, faz da análise uma importante técnica de caracterização. O microscópio eletrônico utiliza um feixe de elétrons em alto

vácuo, que é gerado por fontes termiônicas, acelerado e focado sobre uma região da superfície da amostra varrendo-a ponto a ponto. O feixe interage sobre os átomos da superfície da amostra gerando sinais que posteriormente são captados por detectores. Os sinais detectados são resultado das interações dos elétrons do feixe e da amostra, gerando a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos. As imagens produzidas através da detecção dos elétrons secundários nos fornecem imagens topográficas, enquanto os retroespalhados contrastam a composição química da amostra analisada [67].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permitiu a avaliação da morfologia, microestrutura e medidas de espessura dos filmes e intercâmara depositados. Para tais análises, as amostras foram preparadas através da técnica em seção transversal. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS, no equipamento SEM modelo SSX-550 da Shimadzu.

3.3.3 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

As interações de alta energia resultantes do feixe de elétrons que interagem com os elétrons da superfície da amostra, são a base da análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). O feixe de elétrons excita um elétron da amostra, ejetando-o de seu nível eletrônico e criando uma lacuna, quando o elétron de nível superior e de maior energia preenche a lacuna libera a energia excedente em forma de raio X. Estas transições são definidas e características para cada elemento químico, logo a energia liberada destas transições nos permite obter a composição química da amostra, através de um sistema de detecção amplificação e digitalização [67].

As análises de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS, no equipamento da *Oxford Instruments* modelo *X-act* acoplado ao SEM modelo SSX-550 da *Shimadzu*. Esta técnica permitiu obter informações qualitativas sobre a composição química dos elementos dos filmes obtidos e, também, foi usado para avaliar os mecanismos de delaminação através do mapeamento químico de modo qualitativo.

3.3.4 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES)

A técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES) permite obter perfis qualitativos de composição química elementar em função da profundidade. A técnica bombarda a superfície da amostra com íons de argônio (Ar+)

acelerados através da diferença de potencial de uma fonte RF, promovendo a pulverização catódica do material e decompondo-o. Os átomos retirados da amostra são excitados e ionizados e quando voltam ao seu estado inicial de menor energia emitem fótons característicos para cada elemento químico e são detectados por diversos espectrofotômetros presentes no equipamento. O sistema analisa de forma simultânea o número de átomos dos elementos presentes em função da profundidade da amostra [68].

A composição química dos filmes depositados em função da profundidade (avaliada com auxílio da técnica de MEV, uma vez que o equipamento fornece os dados em tempo de *sputtering*) foi determinada, utilizando o equipamento HORIBA GD-Profiler 2 do Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS.

3.3.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para análise das ligações químicas presentes nos filmes e intercamadas depositadas. Esta análise verifica as frequências de vibrações específicas das ligações químicas presentes na amostra. A energia absorvida na região do infravermelho corresponde aos níveis vibracionais de energia das moléculas presentes, permitindo assim identificar as ligações presentes na amostra. A análise dos diferentes arranjos de ligações nos filmes depositados foi obtida através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em Espectrômetro da PerkinElmer, modelo Spectrum 400 utilizando o modo refletância total atenuada (ATR), do Laboratório de Caracterização de Materiais II (LCMATII) da UCS. Para cada amostra, realizou-se 32 varreduras na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.6 Nanodureza

Esta análise, quando voltada aos filmes finos, permite caracterizar a propriedade de resistência mecânica do filme formado, e por se tratar de ordem nanométrica permite isso, sem que haja influência da dureza do substrato na medição. De modo a determinar a propriedade mecânica de dureza dos filmes obtidos, controlando a carga e a profundidade de penetração, foram realizadas as análises de nanodureza. Os testes foram realizados no CEMMPRE da Universidade de Coimbra utilizando o equipamento da Micro Materials modelo NanoTest-600, com ponta de diamante tipo Berkovich, taxa

de carregamento de 5 mN.s^{-1} e profundidade de indentação controlada de até 100 nm de modo a evitar a influência do substrato.

3.3.7 Teste de indentação *Rockwell C*

O teste de indentação Rockwell C, também conhecido como *Mercedes test*, regido pela norma VDI 3198, foi utilizado de modo a avaliar a adesão em escala categorizada em seis classes de falha (de HF1 a HF-6), de acordo com a quantidade de trincas e delaminação ao redor da indentação. A Figura 17 mostra o princípio da técnica. O teste de adesão *Mercedes Test* foi realizado em equipamento de indentação tipo *Karl Frank GMBH Weinheim-Birkenau* Modelo 38 532, com ponta do modelo *Mössner Ideen Aus Diamant* de 200 μm de raio, movida a uma força de carga gradualmente crescente de até 1471,5 N (recomendado para substrato AISI M2) [69–71].

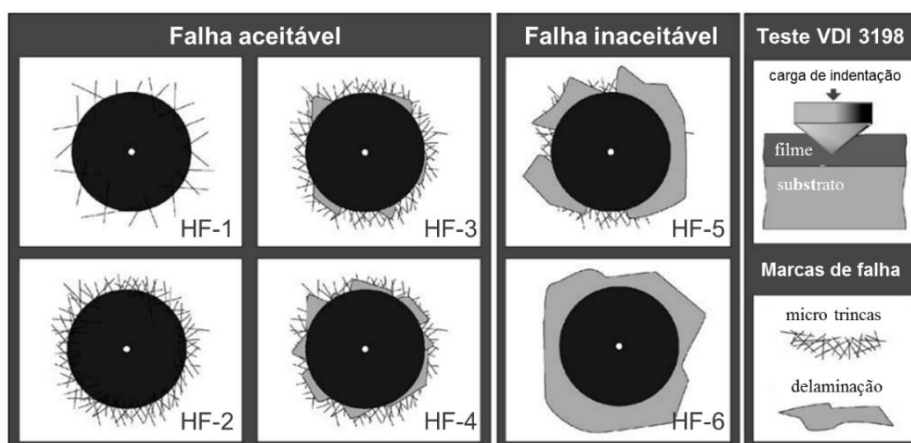


Figura 17 - Princípio do *Mercedes Test*. Adaptado de [69].

3.3.8 Esclerometria linear

Análises de esclerometria linear (*scratch test*) permitem determinar a carga crítica necessária para que ocorra a delaminação do filme depositado. O equipamento possui uma ponta de diamante, que pressiona a superfície da amostra onde o filme foi depositado, riscando tangencialmente com a aplicação de uma carga variável ou constante, na direção normal à superfície [72]. A Figura 18 esquematiza o teste esclerometria linear realizado nas amostras.

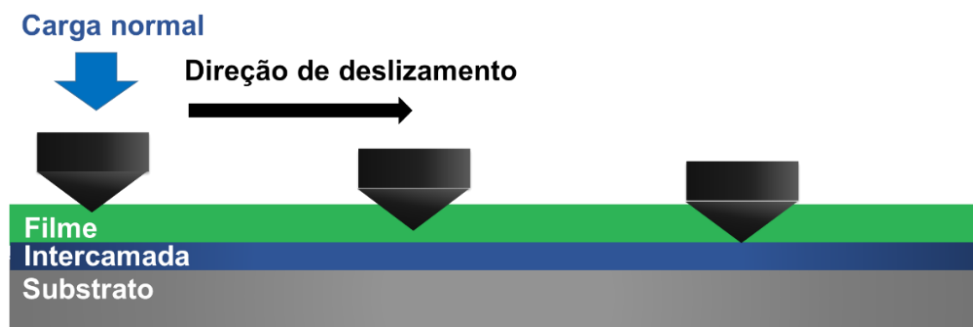


Figura 18 - Representação do teste de esclerometria linear.

Os testes de esclerometria linear foram realizados no CEMMPRE da Universidade de Coimbra, no equipamento da *Swiss CSEM Scratch Test*, de acordo com a Norma Europeia EN 1071-3 onde é aplicado linearmente uma carga de 0 a 50 N em um comprimento de trilha de 50 mm e, utilizando uma ponta modelo *Mössner Ideen Aus Diamant* com 200 μm de raio.

3.3.9 Scotch Test

O teste de adesão qualitativo dos filmes da série com tratamento de nitrogênio foram realizados através do teste *Scotch Test*, regido pela norma ASTM D3359-97. O teste consiste na utilização de uma fita adesiva *3M Scotch 750*, que é aderida sobre a amostra na superfície em que o filme foi depositado, e depois, retirada num movimento único, firme e contínuo. Este teste permite verificar a adesão dos filmes nas amostras que não sofreram delaminação espontânea após o processo de deposição [73].

3.3.10 Microscopia óptica

Análises de microscopia óptica (MO) foram utilizadas para avaliar a adesão do filme nos testes de adesão, em relação à classificação das falhas e mecanismos de delaminação. As imagens da superfície das amostras, após teste de adesão, foram obtidas usando um microscópio vertical Leica DM4 B, do laboratório CEMMPRE da Universidade de Coimbra.

3.3.11 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas de modo a obter informações quantitativas da composição, e, as ligações químicas de cada elemento presente, da superfície da região analisada. A técnica baseia-se em incidir um feixe de raios X sobre a superfície e quantificar a energia dos elétrons que deixam o material através da incidência de fótons. A energia cinética dos elétrons é analisada pelo detector e relacionada com a energia de ligação do elétron, no átomo do

elemento químico. Assim, a técnica nos fornece um espectro da intensidade do sinal de elétrons em função da energia de ligação, característica para cada elemento químico. Dessa forma, a técnica nos fornece os elementos químicos e as ligações químicas presentes no material analisado [74].

O filme de carbono amorfo, a intercamada de Si e as interfaces foram analisadas pela técnica de XPS. As análises realizadas na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), com o equipamento *Thermo Alpha 110 Hemispherical Analyzer*. O procedimento de deconvolução dos espectros obtidos foi realizado nos softwares *Thermo Advantage* e *Casa*, usando subtração do sinal de *background* a partir do modelo de *Shirley*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterizações realizadas, objetivando o estudo químico das interfaces das amostras obtidas neste trabalho. No intuito do entendimento químico da adesão, 2 sistemas modelo são descritos, visando a compressão da influência do nitrogênio e da pressão de base, na química da adesão de filmes finos de carbono amorfo em ligas ferrosas.

4.1 ANÁLISES ESTRUTURAIS

As análises estruturais dos filmes de carbono amorfo foram realizadas de modo a identificar as estruturas dos sistemas de materiais, filmes de carbono amorfo/intercamada/liga ferrosa, separados ou em conjunto.

4.1.1 Análise estrutural do sistema de influência de *etching* de nitrogênio: filme de carbono amorfo hidrogenado/intercamada contendo silício

O espectro Raman para a amostra com 20 min de tratamento por plasma de nitrogênio, na região da intercamada e com a posterior deposição de carbono amorfo hidrogenado, é apresentado na Figura 19 a). As bandas D e G destacadas, estão estabelecidas, respectivamente, em 1350 cm^{-1} e $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$, nota-se uma similaridade com o espectro de carbono amorfo hidrogenado apresentado e destacado na Figura 16 [6,55]. Para uma melhor compreensão das mudanças nas frações de carbonos sp^2 e sp^3 dos filmes de a-C:H, a razão das intensidades das bandas D e G foi avaliada através do ajuste de funções gaussianas para estas bandas. A Figura 19 b) mostra a razão de intensidade das bandas G, D e G (ID/IG) para todas as amostras, em função do tempo de tratamento com plasma de nitrogênio. Verifica-se que, para todas as amostras, as razões de intensidades ID/IG foram aproximadamente $\sim 0,685$. A similaridade dos resultados deve-se ao fato de que todos os filmes a-C:H foram depositados sob as mesmas condições de processo. O tratamento por plasma de nitrogênio utilizado na modificação química da interface externa da intercamada não afetou a estrutura mais externa do filme a-C:H [20,56].

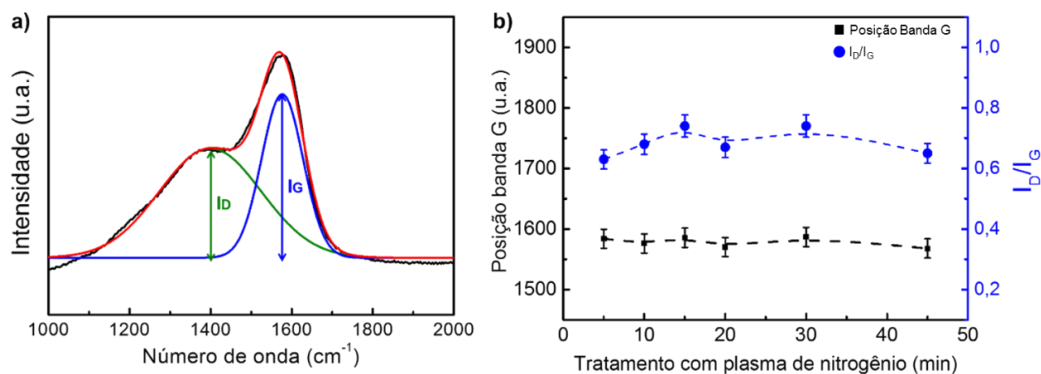


Figura 19 - (a) Espectro Raman para amostra com filme a-C:H depositado sobre intercamada com 20 min de tratamento com plasma de nitrogênio, (b) posição banda G e razões da I_D/I_G para todos os filmes a-C:H depositados sobre intercamada, com diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.

Os resultados das análises obtidos a partir das técnicas de MEV e, permitiram uma análise da composição química e estrutural dos filmes depositados sobre o substrato. A Figura 20 a) mostra uma micrografia obtida por MEV da amostra com 20 min de tratamento por plasma de nitrogênio na região da intercamada. Nesta micrografia, distinguem-se três regiões bem definidas, além da camada intermediária de escala nanométrica, sendo que a camada superior revela uma espessura constante ao longo da região analisada. As Figuras 20 b), c) e d) exibem o mapa químico das fases constituintes do sistema estudado, obtidos através da técnica de EDS, aliada à micrografia obtida por MEV.

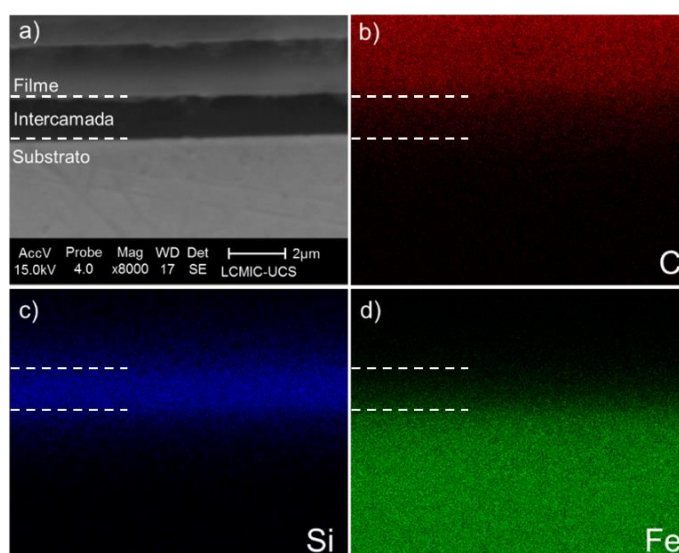


Figura 20 - a) Micrografia obtida por MEV da amostra com a intercamada tratada com plasma de nitrogênio por 20 min; b), c) e d) mapa químico da composição obtidos por EDS da mesma amostra, evidenciando as regiões com composição de C, Si e Fe, respectivamente.

A composição química semiquantitativa obtida pela técnica de EDS identifica a presença dos elementos químicos C, Si e Fe (Figura 20 b), c) e d), respectivamente, enquanto elementos leves N, H e O, presentes em baixas quantidades, não são detectados por esta técnica. O mapeamento químico mostrou que, a camada superior possui elevada concentração relativa de carbono, como pode ser visualizado na Figura 20 b). A região intermediária apresenta uma alta concentração relativa de silício o que pode ser observado na Figura 20 c) e, por fim, a Figura 20 d) indica na região do substrato que possui uma alta concentração relativa de ferro [44,52]. As imagens obtidas por MEV, obtidas para todas as amostras depositadas, permitiram determinar as espessuras das intercamadas, e apontam uma espessura média de $(1,17 \pm 0,18) \mu\text{m}$, sem variação significativa entre elas. O tratamento com plasma de nitrogênio para os tempos utilizados, este não foi suficientemente reativo para a redução da espessura da intercamada via reação química ou remoção física (*sputtering*).

4.1.2 Análise estrutural do sistema de pressão de base de deposição: filme de carbono amorfo/intercamada silício

A análise da estrutura química vibracional dos filmes finos de carbono amorfo, depositados em diferentes pressões de base de deposição, foi realizada por espectroscopia de espalhamento Raman das amostras depositadas sobre substrato de silício. A Figura 21 a) mostra o espectro Raman para a amostra 10^{-1} , sendo esta amostra aqui representativa, uma vez que as demais apresentaram espectro semelhante. Destacam-se as bandas D e G estabelecidas em número de onda correspondente a 1350 cm^{-1} e $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, características do espectro de carbono amorfo hidrogenado [75]. Um ajuste de funções gaussianas, através da avaliação das razões de intensidades das bandas D e G, foram realizadas para o melhor entendimento das frações de carbono sp^2 e sp^3 presentes no filme. A Figura 21 b) exhibe a razão de intensidade da banda G e D para a série de amostras. Observa-se que para as amostras da série, a intensidade da posição da banda G não possui uma variação significativa, enquanto a razão I_D/I_G aproxima-se de 0,8 e 1,2. Atribui-se a similaridade dos resultados às condições de deposição do filme que mantiveram-se semelhantes, nesta etapa do processo. A razão de intensidade das bandas D e G, e a posição do pico G, foram utilizadas de modo a estimar o conteúdo de ligações sp^3 presente nos filmes [76].

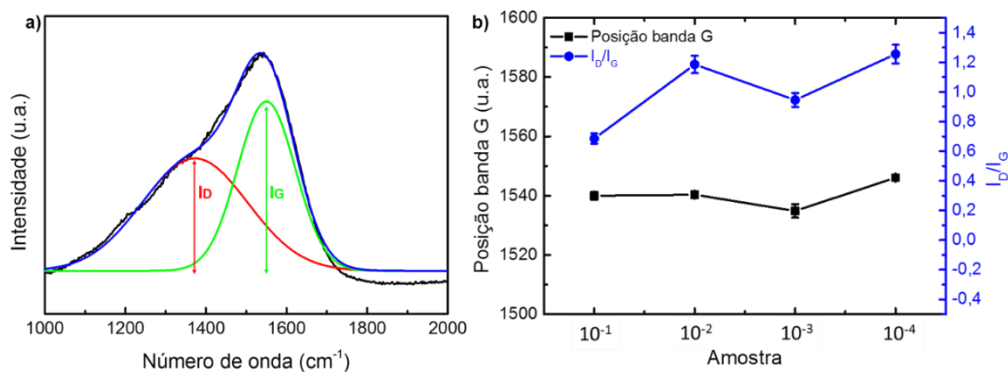


Figura 21 - a) Espectro Raman para amostra com filme fino de carbono depositado sobre intercâmara Si em substrato de aço e pressão de base 10⁻¹, aqui representativa, b) posição banda G e razões I_D/I_G para todos os filmes finos de carbono depositados sobre as amostras, em diferentes pressões de base.

A Figura 22 exibe os valores de concentração de ligações sp³ presentes nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenados, depositados nas diferentes pressões de base, e os resultados de dureza medidos por nanodureza. As análises realizadas exibem os valores de concentrações de ligações sp³, estimadas entre 5 e 23 %, e a dureza entre 11 e 19 GPa. As propriedades de filmes de carbono amorfo hidrogenado, como elevada dureza e resistência ao desgaste, estão diretamente relacionadas com a fração do elemento carbono sp³ presente no filme, que provém de fortes ligações σ entre seus orbitais. A dureza de filmes de carbono amorfo hidrogenado pode variar entre 10 e 20 GPa. Embora a pressão de base de deposição tenha influenciado, tanto na fração de ligações sp³ e, como na dureza do filme, a relação entre essas duas propriedades é corroborada.

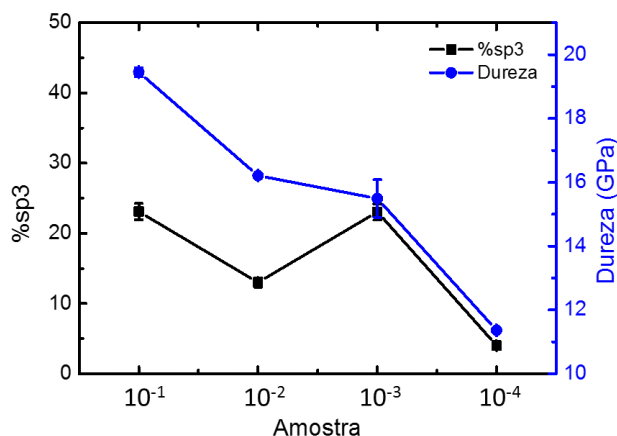


Figura 22 – Valores de concentração de ligações sp³ e dureza, medidos nos ensaios de nanoindentação dos filmes finos de carbono, para as amostras depositadas nas diferentes pressões de base.

A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura de seção transversal das amostras estudadas, a espessura das intercâmaras de Si e filmes de C foram

estimadas utilizando-se o *software* próprio do equipamento. A Figura 23 apresenta a média das espessuras obtidas de intercamada e filme para as amostras depositadas nas diferentes pressões de base.

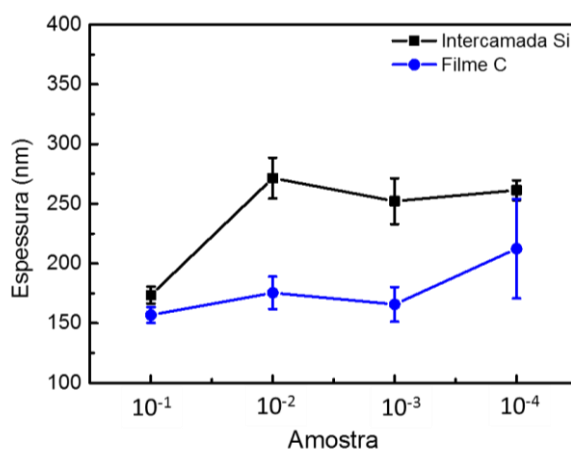


Figura 23 - Espessuras estimadas da intercamada de Si e do filme de carbono amorfo para as amostras depositadas, nas diferentes pressões de base.

Nota-se que as espessuras da intercamada de Si estão em torno de 175 e 250 nm, enquanto que os filmes de carbono apresentam espessuras estão relativamente constantes, em torno de 150 nm. Mesmo com pressões de base de deposição diferentes, os tempos de deposição da intercamada e do filme foram constantes, o que justifica espessuras relativamente próximas para todas as amostras.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA

As análises químicas das amostras dos sistemas modelo propostos foram realizadas de modo a identificar a composição química dos filmes de carbono amorfo, intercamada contendo Si e interfaces.

4.2.1 Análise química do modelo da influência do *etching* de nitrogênio na adesão

A análise de GD-OES para as amostras de filme de carbono amorfo hidrogenado e da intercamada contendo Si, tratada com nitrogênio, mostra um perfil químico em função da profundidade. Isto pode ser visto na Figura 24, que exhibe este perfil, para a amostra tratada durante 20 min na região da intercamada. A composição química difere-se em três regiões distintas, delimitadas na imagem por linhas tracejadas verticais, que representam as interfaces a-C:H//intercamada//ferrosas e, definidas pela primeira mudança derivativa para sinais de carbono e silício.

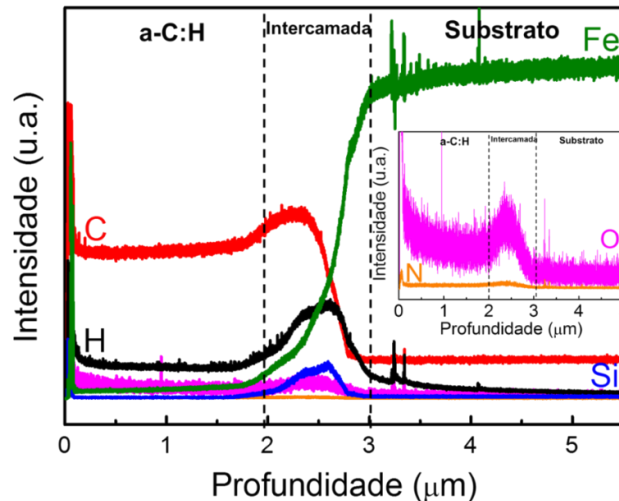


Figura 24 - (a) Perfil de composição química em função da profundidade obtido por GD-OES do sistema a-C:H/intercamada/substrato. A inserção da figura apresenta os sinais de nitrogênio e oxigênio.

A primeira região evidencia, principalmente, a presença de carbono e hidrogênio, que constituem o filme fino a-C:H. Esta composição química do filme é esperada, pois o filme foi produzido com acetileno (C_2H_2) como precursor. A região intermediária é constituída por silício, carbono, hidrogênio e oxigênio, elementos presentes no precursor líquido do hexametildissiloxano (HMDSO). Na mesma região, enfatizamos as baixas intensidades de oxigênio e nitrogênio, na inserção da Figura 24. O sinal de nitrogênio é condizente ao tratamento com plasma de nitrogênio, o qual ocorreu na interface mais externa da intercamada; esta, podemos denominá-la a-SiC_x:H:N. Finalmente, a última região onde a liga ferrosa foi alcançada, é correspondente à presença do elemento Fe [42,77].

A Figuras 25 a) e b) mostram os perfis químicos em função da profundidade, obtidos por GD-OES, detalhados para os elementos nitrogênio e oxigênio, respectivamente, destacando a intercamada contendo silício. O sinal de nitrogênio é aparente após o tratamento com plasma de nitrogênio, realizado na região da intercamada conforme verificado na Figura 25 a). Além disso, o sinal de nitrogênio máximo está localizado na região da intercamada. Esse comportamento pode ser atribuído à difusão do nitrogênio na interface mais externa (a-C:H/a-SiC_x:H), da intercamada contendo silício, tornando-se assim uma camada intermediária dopada com nitrogênio (a-SiC_x:H:N). Como relatado anteriormente, o tratamento com plasma de nitrogênio não modifica a espessura da intercamada e, conseqüentemente, as modificações químicas introduzidas pelo plasma de nitrogênio estão mais relacionadas aos rearranjos de ligações químicas e aos processos de difusão, do que a remoção química de elementos nesta superfície.

Ao contrário do nitrogênio, a Figura 25 b) mostra o perfil químico para o elemento oxigênio, com comportamento distinto. A intercamada, contendo silício sem tratamento com plasma de nitrogênio (amostra A0), apresenta uma quantidade relativamente alta de oxigênio. No entanto, tratamento com plasma de nitrogênio modifica radicalmente esse comportamento (amostras A5 até A45). O plasma de nitrogênio remove o oxigênio por meio de substituição química (oxigênio por nitrogênio). Para tal, os átomos de oxigênio se difundem da região da intercamada, contendo silício para a interface mais externa (a-C:H/a-SiC_x:H), onde são finalmente dessorvidos para a atmosfera do plasma. Ao contrário do plasma de elementos mais reativos, como de hidrogênio, por exemplo, o plasma de nitrogênio não estimula a remoção química de espécies voláteis, devido ao SiN_x e CN_x serem compostos sólidos [13,14].

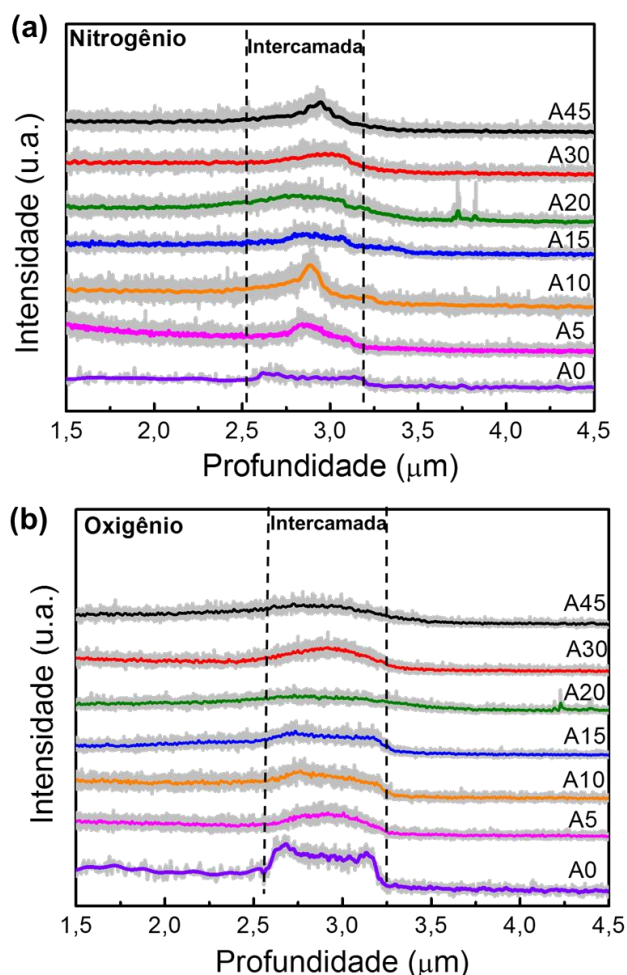


Figura 25 - Perfil de composição química em função da profundidade (a) nitrogênio (b) oxigênio, obtidos por GD-OES em diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio, enfatizando a região da intercamada (entre linhas tracejadas).

Em uma análise mais detalhada, as áreas sob os perfis químicos obtidos pelo GD-OES permitem uma abordagem semiquantitativa, uma vez que essas áreas são

proporcionais às suas concentrações na região de interesse. Assim, a relação de sinais de elementos químicos fornece um conteúdo relativo de um elemento, quando comparado a um segundo elemento e, conseqüentemente, o seu comportamento em função do tempo de tratamento com plasma de nitrogênio [43,52,53]. A Figura 26 mostra as razões de Si/O e Si/C em diferentes tempos de tratamentos com plasma de nitrogênio, correspondentes ao perfil químico da região da intercamada a-SiC_x:H:N.

Podemos perceber na Figura 26 que a melhor adesão foi alcançada com tempo de tratamento com plasma de nitrogênio correspondente a 20 minutos. A razão Si/O aumenta levemente até o tempo de 20 minutos de tratamento com plasma de nitrogênio e, depois, diminui de forma consistente. Este comportamento indica que o conteúdo de oxigênio é ligeiramente maior na região da intercamada a-SiC_x:H:N para tempos de tratamento mais longos (a partir de 20 min). Por outro lado, a razão Si/C diminui para tempos maiores de tratamento com plasma de nitrogênio, indicando um comportamento contraditório. Os elementos silício e carbono deveriam permanecer na intercamada para garantir a adesão, mas a razão Si/C diminui, indicando uma deposição de carbono, que pode derivar de sujidades das paredes da câmara.

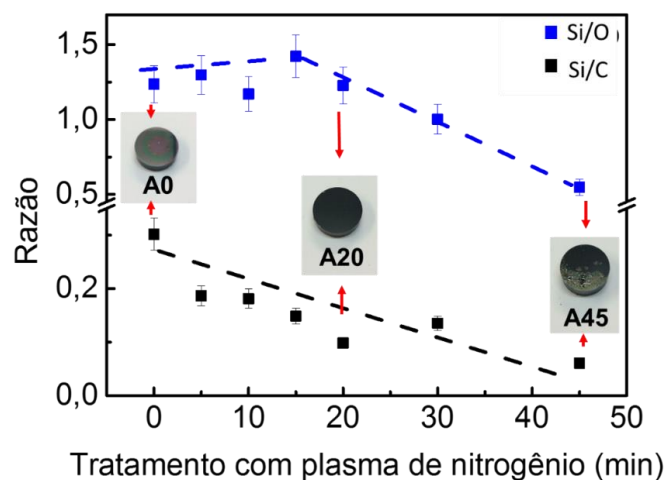


Figura 26 - Proporções de conteúdo relativo de (a) Si/C e Si/O na região da intercamada para os diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.

A Figura 27 mostra a razão de carbono para tempos de tratamento com plasma de nitrogênio maiores que zero, em relação à amostra sem tratamento ($C_{t(N)>0}/C_{t(N)=0}$), correspondente à região da intercamada. Observa-se que para tempos inferiores a 20 minutos de tratamento com plasma de nitrogênio, a quantidade de carbono aumenta a um ponto máximo de 20 min de tratamento. Após este tempo, uma diminuição é observada. Constata-se, portanto, que a maior quantidade de átomos de carbono estão

presentes na intercâmara tratada com o tempo de 20 min, amostra na qual a melhor adesão foi alcançada.

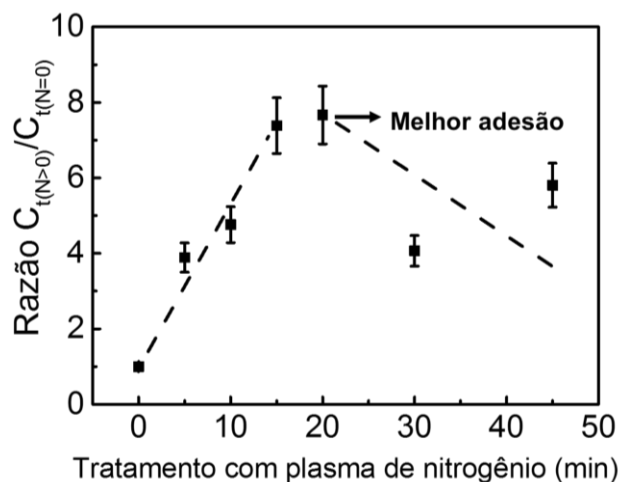


Figura 27 - Proporções de conteúdo relativo de $C_{t(N>0)}/C_{t(N=0)}$ na região da intercâmara para os diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio; as linhas pontilhadas estão presentes como guia para os olhos.

A Figura 28 mostra as razões de C/O e N/O em diferentes tempos de tratamentos com plasma de nitrogênio, correspondentes ao perfil químico da região da intercâmara a-C_x:H:N. Para ambas as razões (C/O e N/O), um aumento é evidenciado até um tempo de tratamento com plasma de nitrogênio equivalente a 20 minutos, após, uma diminuição é constatada. O aumento da razão C/O é esperada, uma vez que a elevada deposição de carbono ocorre sob atmosfera de nitrogênio na câmara durante os primeiros 20 min. Para tempos mais longos de tratamento (superior a 20 min), esta relação diminui devido ao leve aumento da quantidade de oxigênio na região da intercâmara. A similaridade do comportamento das razões N/O, em relação as de C/O, é verificada. A quantidade de nitrogênio aumenta, enquanto a quantidade de oxigênio diminui, para tempos de até 20 minutos de tratamento com plasma de nitrogênio. O nitrogênio pode reagir e formar compostos voláteis com oxigênio como NO e NO₂. Embora não representem uma reação termodinamicamente espontânea (ΔG°_f : +87,6 e 51,3 kJ mol⁻¹, respectivamente) [60], o plasma de nitrogênio e o bombardeamento iônico podem fornecer a energia necessária para a formação de ligações, desorção e difusão de nitrogênio devido à condição de não-equilíbrio do plasma. Para tempos de nitrogênio maiores que 20 minutos, a quantidade de oxigênio ligeiramente maior na intercâmara também pode explicar essa suave queda da razão N/O.

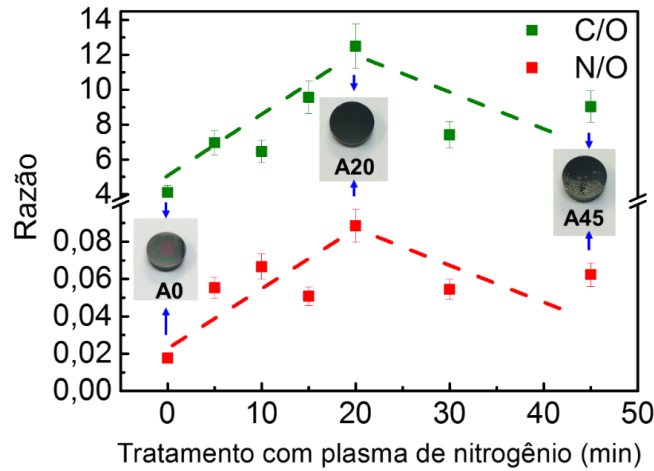


Figura 28 - Proporções de conteúdo relativo de (a) C/O e N/O na região da intercamada, para os diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.

As medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permitiram analisar as ligações químicas da intercamada contendo silício, através da sua estrutura vibracional, de forma a verificar como o nitrogênio influencia a química da intercamada. A Figura 29 mostra os espectros de FTIR realizados para as intercamadas tratadas com plasma de nitrogênio nos diferentes tempos.

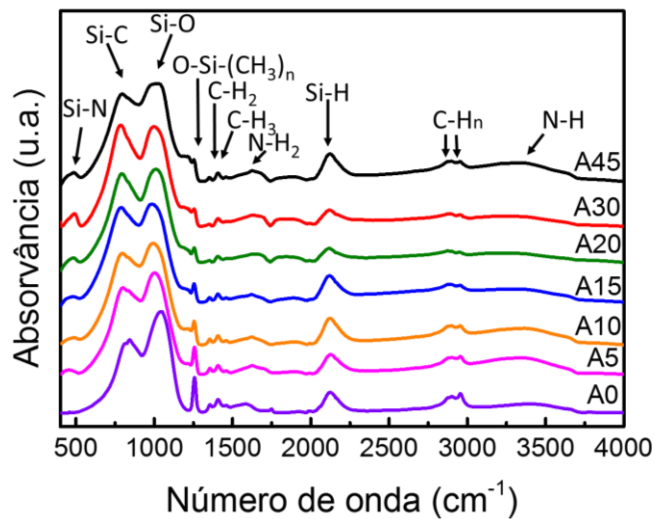


Figura 29 - Espectros de FTIR das intercamadas em diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.

As bandas de absorção a $\sim 470\text{-}480\text{ cm}^{-1}$, 780 cm^{-1} , $\sim 1000\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao modo de estiramento (*stretching mode*) para Si-N, Si-C e Si-O, respectivamente [50,61,78,79]. A banda a $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao modo de dobramento (*bending mode*) da ligação Si-(CH₃)_n, onde o silício é ligado a átomos de oxigênio (O)Si-(CH₃)₃ [78,80]. As bandas localizadas a $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1406\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2880\text{ cm}^{-1}$ e 2950 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao modo de dobramento (*bending*

mode) da ligação C-H₂, modo de dobramento antissimétrico da ligação C-H₃, aos modos de estiramento (*stretching mode*) simétrico e assimétrico de C-H_n [78,81]. As outras vibrações, como a deformação simétrica fora do plano (*wagging*) N-H₂ (~1500 cm⁻¹) e modo de estiramento (*stretching mode*) Si-H (~2090-2170 cm⁻¹) e N-H_n (~3350 cm⁻¹), que também estão detalhadas na Figura 29.

As intercamadas a-SiC_x:H:N depositadas em diferentes tempos de tratamento, identificadas na Figura 29, apresentam bandas nas mesmas posições. Constata-se que o plasma de nitrogênio induz a formação de ligações químicas N-H e Si-N. Ao avaliar as estruturas químicas de Si-C, Si-O e O-Si-(CH₃)_n, pode-se observar que a intensidade da banda Si-C (em ~780 cm⁻¹) aumenta, enquanto as intensidades da banda Si-O e O-Si-(CH₃)_n (em 1000-1110 cm⁻¹ e ~1250 cm⁻¹, respectivamente) diminuem em função do tempo de tratamento. No entanto, a intensidade da banda de Si-O volta a aumentar com o aumento do tempo de tratamento com plasma de nitrogênio. A Figura 30 exibe em detalhes a mudança das intensidades das bandas Si-C e Si-O, em relação aos diferentes tempos de tratamento com plasma de nitrogênio.

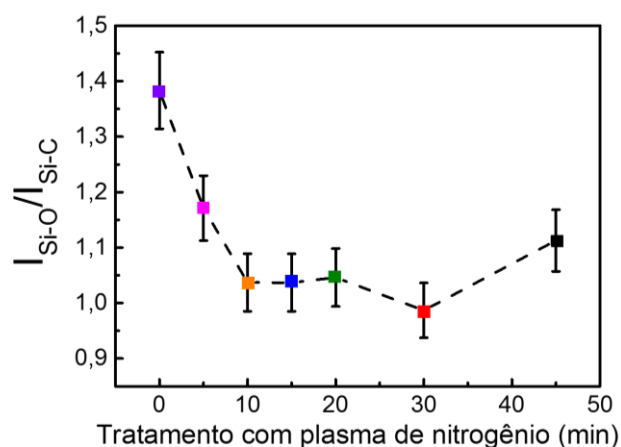


Figura 30 - Evolução da razão das intensidades das bandas Si-O/Si-C em função do tempo de tratamento com plasma de nitrogênio.

A alteração das intensidades das bandas relacionadas as ligações químicas Si-O e Si-C, corroboram com o comportamento exibido nas razões da intercamada apresentadas nas Figuras 26 e 28 (Si/C, Si/O, C/O e N/O). Enquanto que, para tempos de tratamento com plasma de nitrogênio de até 20 minutos, as ligações Si-O e O-Si(CH₃)_n são quebradas e o oxigênio é removido. Para tempos de tratamento superiores a 20 minutos, a quantidade de silício (com duas ligações oscilantes) relativamente alta, proporciona a reoxidação do Si em SiO₂. Este comportamento das razões de intensidade para as bandas Si-O e Si-C (I_{Si-O}/I_{Si-C}) pode ser observado na Figura 30. Estudo mostra que a redução da quantidade de oxigênio e uma relação Si/C

relativamente baixa na região da intercamada contendo silício ($a\text{-SiC}_x\text{:H}$), junto à presença de nitrogênio, promovem a adesão de filmes finos $a\text{-C:H}$ para substratos de ligas ferrosas [43].

A Figura 31 ilustra os mecanismos anteriormente discutidos para a adesão química dos filmes de $a\text{-C:H}$, para substratos de ligas ferrosas, considerando as variações de tempo de tratamento com plasma de nitrogênio.

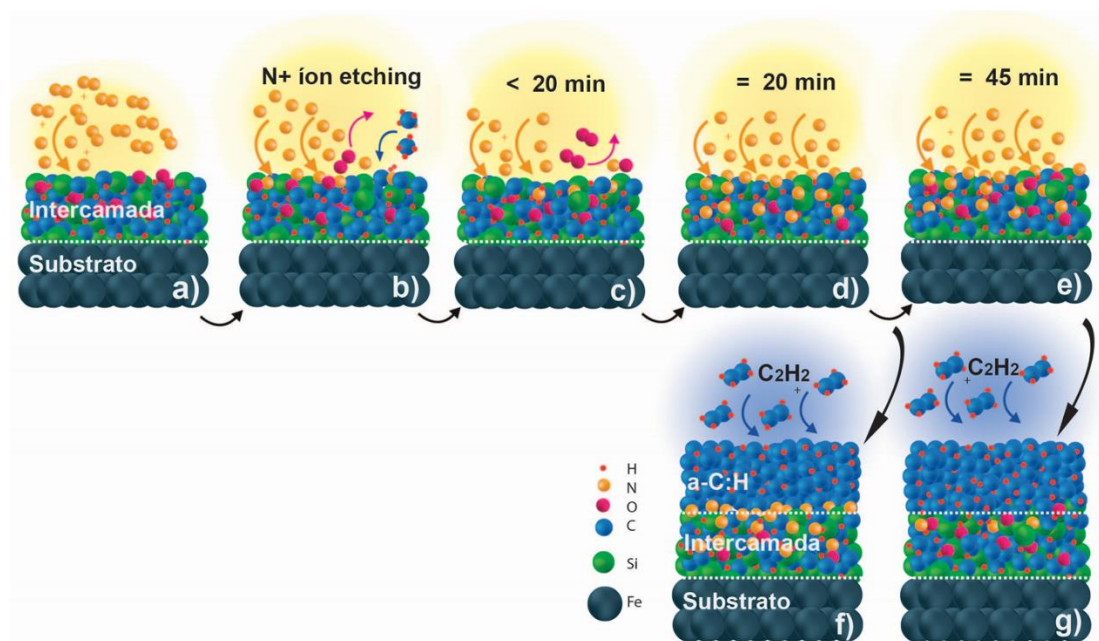


Figura 31 - Mecanismo para os efeitos do plasma de nitrogênio na camada intercamada. (a) representação do tratamento com plasma de nitrogênio na intercamada; (b) deposição de carbono residual durante o tratamento com plasma de nitrogênio; (c) moléculas voláteis abandonam a interface em tempos de tratamento inferiores a 20 minutos; (d) difusão promovendo mais ligações pendentes; (e) passivação extensiva da superfície para maiores tempos de tratamento; (e) e (f) deposição de $a\text{-C:H}$ em 20 e 45 min.

Na primeira etapa (Figura 31 a)), as espécies de nitrogênio do plasma colidem com a superfície da intercamada $a\text{-SiC}_x\text{:H}$. O plasma de nitrogênio também remove o carbono residual da parede da câmara que é depositado na interface externa da intercamada (Figura 31 b)). Após, as espécies contendo nitrogênio ligam-se com Si, C e O e promovem uma difusão interna dentro da interface (ver Figuras 31 c) e d)), respectivamente). Como já discutido, as moléculas voláteis (NO , NO_2 e O_2) abandonam a estrutura da intercamada devido à difusão externa de oxigênio, promovendo assim mais ligações pendentes e, conseqüentemente, alcançando a maior adesão em 20 min, onde a relação máxima N/O é notada (ver Figura 31 c) e d)). Entretanto, maiores tempos de tratamento com plasma de nitrogênio ocasionam uma passivação da superfície, uma vez que a formação de ligações químicas Si-N é espontânea (isto é, ΔG°_f : -642, 6 kJ mol⁻¹ para Si_3N_4 [82]). Além disso, a reoxidação da intercamada, em razão da elevada

reatividade do silício com elevado número de ligações pendentes (conforme observado na Figura 26 e 31) ajudam nas formações destas ligações. Por fim, a interface química que promove a adesão do filme fino de a-C:H (20 minutos) difere-se da interface de maior tempo (45 minutos) promovendo as diferenças na adesão (Figura 31 f) e g)).

Os testes de aderência qualitativa usando a fita 3M Scotch 750 [14,44,52] foram realizados nas amostras. A Figura 32 a) mostra a amostra sem tratamento com nitrogênio, onde a delaminação espontânea do filme, após a deposição, revela a intercamada. Nas amostras tratadas com plasma de nitrogênio, apenas a amostra com 20 minutos suportou o teste de aderência, como mostrado nas Figuras 32 b) e c), antes e depois do teste da fita adesiva, respectivamente, onde não foi detectado filme transferido à fita.

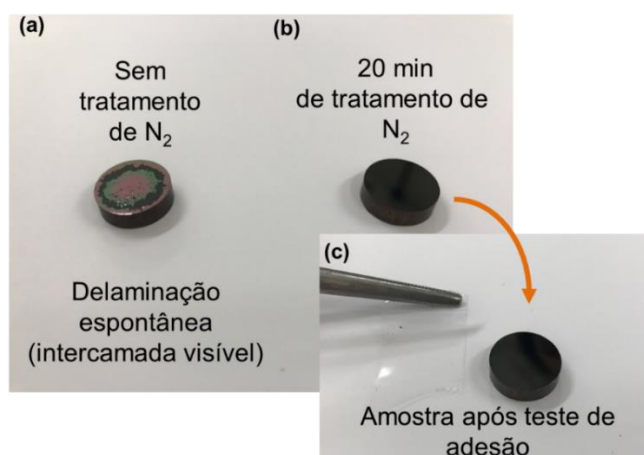


Figura 32 - a) Amostra sem tratamento com nitrogênio com delaminação visível do filme fino de a-C:H; (b) amostra tratada durante 20 minutos com de plasma de nitrogênio não apresenta delaminação visível do filme fino a-C:H visível; c) aspecto visual da fita e da amostra A20 após teste de aderência.

4.2.2 Análise química do modelo da influência da pressão de base na adesão para o sistema filme de carbono amorfo/intercamada de silício

Para um entendimento das ligações químicas, que propiciam a adesão dos filmes de carbono amorfo em ligas metálicas, através de intercamadas de silício, diversas análises químicas e estruturais foram realizadas. A literatura aponta as interfaces como as regiões mais propícias para a delaminação do filme. Assim, análises de XPS foram realizadas visando a uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem nesta região e, das ligações químicas originadas nas interfaces [39,42]. A Figura 33 a) ilustra as regiões analisadas da amostra 10^{-1} , desde a superfície, passando pelo filme, a região da interface mais externa (filme/intercamada), a intercamada, a região da interface mais interna (intercamada/substrato) e, por fim, entrando no substrato. Para o alcance destas diferentes regiões, em profundidade, as amostras

foram analisadas após passarem por um processo de bombardeamento iônico *in situ*, com plasma de argônio e, para melhor entendimento, cada região analisada foi identificada por uma letra de A a I. A Figura 33 b) exibe o perfil químico de concentrações dos elementos para cada região analisada para a amostra 10^{-1} , utilizando barras para identificar as interfaces.

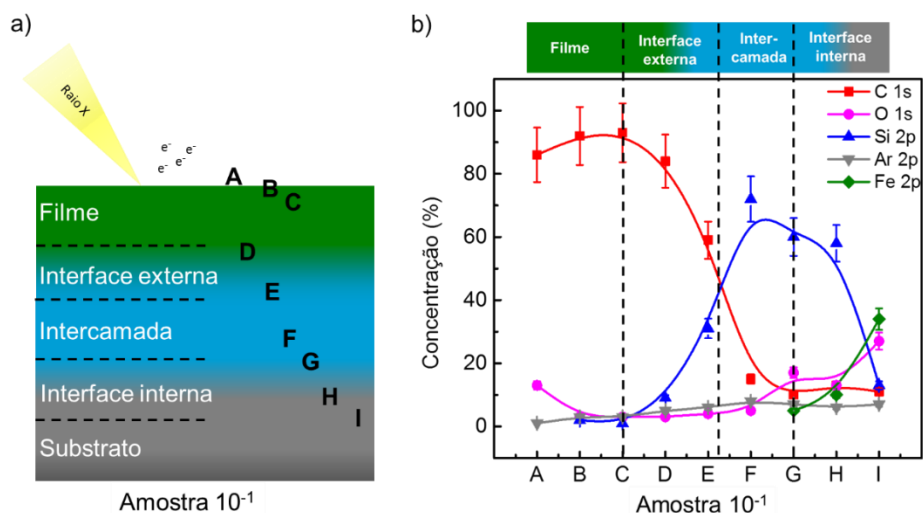


Figura 33 - a) Ilustração das regiões analisadas por XPS da superfície A ao substrato I, b) perfil químico de concentração dos elementos obtidos pela análise de XPS para cada região analisada para a amostra 10^{-1} .

Observa-se na Figura 33 b), que a região A a concentração de oxigênio é evidenciada, o que é esperado na superfície da amostra exposta ao ambiente para a amostra 10^{-1} , representativa. Conforme a análise ocorre em profundidade, verifica-se que a região B e C correspondem ao filme de carbono, devido à maior concentração de carbono presente, enquanto que a região D aproxima-se da intercamada, devido ao primeiro sinal de concentração do elemento silício. A região C à E, foi determinada como a região da interface externa, pois apresenta uma queda da concentração do elemento carbono, maior concentração do elemento silício Si e presença do elemento oxigênio. As regiões F e G, que correspondem à intercamada, apontam a maior concentração de silício, menor de carbono e sinal ascendente de oxigênio. Das regiões G até a I, representam a interface mais interna, pois a concentração de carbono é mínima, a de silício decaiu e a de oxigênio aumentou em relação à anterior, além do primeiro sinal de ferro ter sido detectado. A região I corresponde já ao final da interface interna, pois a concentração de ferro e oxigênio cresce, o que indica que estamos entrando no interior do substrato.

Através de todas as análises descritas na Figura 33 a), além da concentração dos elementos presentes na região analisada (Figura 33 b)), a técnica de XPS nos

fornece informações sobre as ligações químicas presentes em cada região. A Figura 34 exibe os espectros dos fotoelétrons associados ao comportamento da energia de ligação para o nível a) C 1s, b) Si 2p, c) O 1s e d) Fe 2p para as diferentes regiões da amostra 10^{-1} representativa.

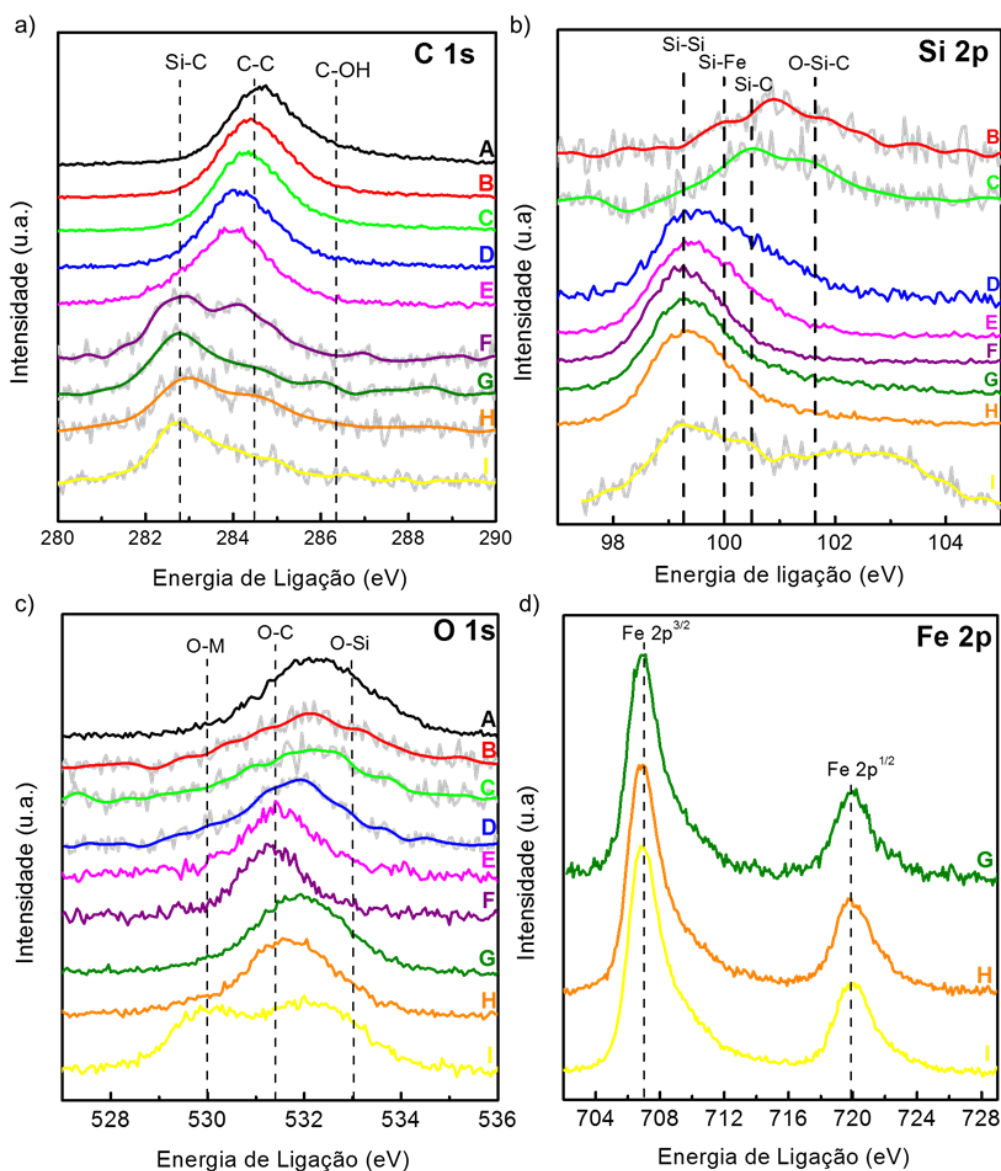


Figura 34 - Espectros dos fotoelétrons associados ao comportamento da energia de ligação para o nível a) C 1s, b) Si 2p, c) O 1s e d) Fe 2p, para as diferentes regiões da amostra 10^{-1} representativa das demais.

A resolução dos espectros dos fotoelétrons emitidos no nível do C 1s, apresentados na Figura 34 a), demonstra que as ligações de superfície do filme são predominantemente C-C, e conforme a maior profundidade da análise, as ligações C-Si e C-O aumentam, principalmente nas regiões de interface externa E e G, da qual veremos detalhada mais adiante. A Figura 34 b) exibe a resolução dos espectros dos

fotoelétrons emitidos no nível do Si 2p. Verifica-se que as regiões de interfaces e intercamada D a H possuem maior contribuição das ligações Si-Si e Si-C, enquanto a superfície, o filme e substrato são favoráveis às ligações Si-C, Si-O e Si-Fe. Para a resolução dos espectros dos fotoelétrons emitidos no nível do O 1s, apresentados na Figura 34 c), as ligações C-Si e Si-O possuem contribuições semelhantes até a região da interface mais externa E. A partir da interface externa até a interface interna H, ou seja, na intercamada e vizinhanças, as ligações de maior contribuição correspondem às O-C. Enquanto na região H, correspondente ao substrato, O em ligação metálica é evidenciado. A Figura 34 d) apresenta o espectro associado aos fotoelétrons emitidos do nível Fe 2p^{3/2} e 2Fe p^{1/2} do ferro, para as regiões da amostra em que o sinal de ferro é detectado.

A concentração de oxigênio, presente nas regiões analisadas, para todas as amostras, está representada na Figura 35. Observa-se que a concentração de oxigênio fica em torno de 10 a 20 % na superfície do material. Na região do filme de carbono amorfo, esta concentração fica abaixo de 5 % para todas as amostras. Ao chegar na região da interface externa, observa-se que para pressões mais baixas de deposição a concentração de oxigênio também é mais baixa. Na região da intercamada, as concentrações de oxigênio sobem um pouco, mas é na região da interface interna que as concentrações diferem. Para pressões de base de deposição mais elevadas (amostra 10⁻¹ e 10⁻²), as concentrações de oxigênio presentes na região estão entre 19 e 27 %, enquanto para menores pressões de base de deposição (amostra 10⁻³ e 10⁻⁴) as concentrações ficam abaixo de 5 %.

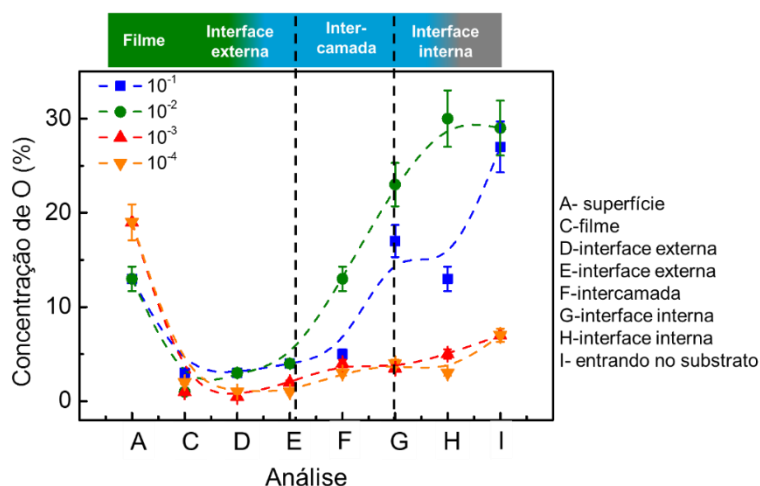


Figura 35 - Concentração de oxigênio apresentadas nas regiões analisadas para todas as amostras, com linha guia para os olhos.

As regiões das interfaces possuem, portanto, concentrações de oxigênio distintas entre si, e ao mesmo tempo, diferentes para todas as amostras. A Figura 36 exhibe a concentração de oxigênio das interfaces externa e interna, obtidas pela análise de XPS para todas as amostras. A concentração de O na interface externa cai de 3 a 1 % da amostra 10^{-1} para a amostra 10^{-4} e, de 29 para 7 % na interface mais interna. Verifica-se, então, que as diferentes pressões de base de deposição, e conseqüentemente, a pressão parcial de oxigênio no processo de deposição, influenciam na concentração de oxigênio presente nas interfaces que, como vimos, é chave para a adesão.

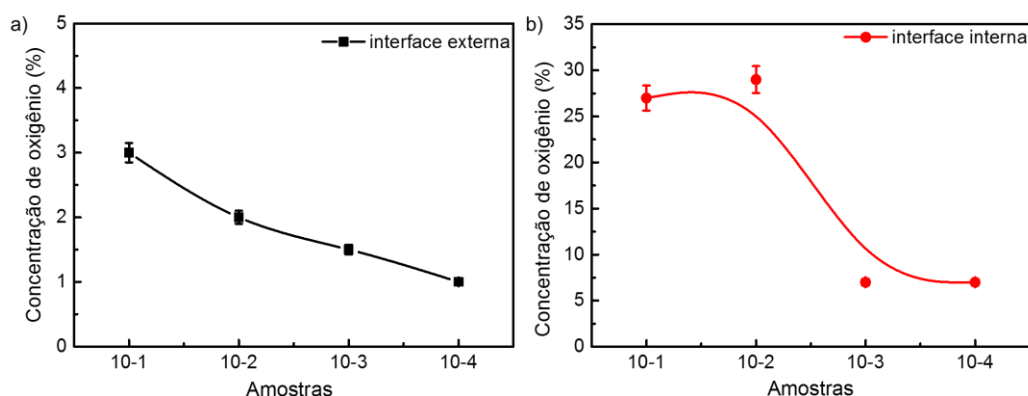


Figura 36 - Concentração de oxigênio obtida por XPS das regiões de interfaces a) externa (análise E) e b) interna (análise I), para todas as amostras, com linha guia para os olhos.

Com foco nas análises das regiões de interface, e na presença do oxigênio nas interfaces, a Figura 37 apresenta os espectros dos fotoelétrons emitidos do nível a) C 1s, b) Si 2p e c) O 1s, para a região da interface externa (deconvolução dos espectros do nível Si 2p), para a região da interface externa correspondente, à análise E descrita na Figura 33 a), dos elementos de interesse para todas as amostras. A deconvolução desses espectros é apresentada na Figura 37 a), e as contribuições prováveis são: Si-C em 284 eV, ligações C-C em 284,8 eV e ligações C-O(-H) em 286,5 eV [12,42]. Observa-se que, com a diminuição da pressão de base de deposição (amostras de 10^{-1} para 10^{-4}), a ligação C-Si é favorecida. A Figura 37 b) exhibe a deconvolução dos espectros do nível Si 2p para a região da interface externa com as contribuições prováveis de: silício puro (Si°) em 99,5 eV, ligações Si-C em 100,6 eV e O-Si-C em 101,7 eV [83,84]. Verifica-se que para as amostras com menores pressões de base de deposição (10^{-3} e 10^{-4}), a ligação O-Si-C não é detectada e, as ligações Si-C são favorecidas. Por fim, a Figura 37 c) mostra a deconvolução dos espectros do nível O 1s, na região da interface externa, com as possíveis contribuições em: O-C em 531,5 eV e

O-Si em ~533 eV; sendo que para menores pressões de base de deposição ambas as ligações diminuem a intensidade.

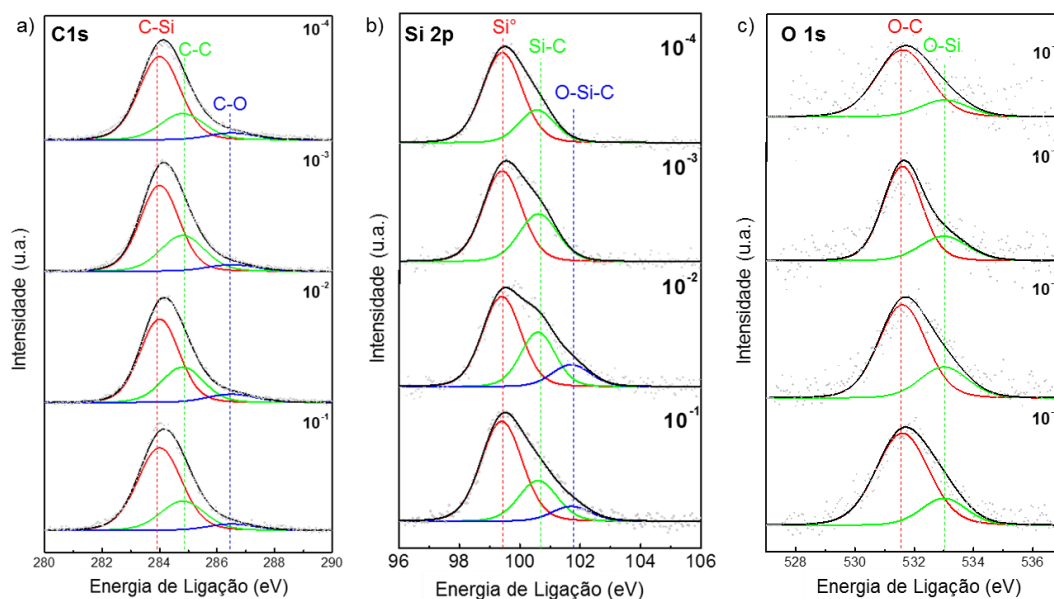


Figura 37 - Deconvolução do espectro do fotoelétrons emitidos do nível a) C 1s, b) Si 2p e c) O 1s, para a região da interface externa (análise E), dos elementos de interesse para todas as amostras.

Para a região de interface interna correspondente a análise I, descrita na Figura 33 a), a Figura 38 apresenta os espectros dos fotoelétrons emitidos do nível a) C 1s, b) Si 2p e c) O 1s, dos elementos de interesse para todas as amostras. A deconvolução desses espectros é apresentado na Figura 38 a) as contribuições prováveis de: silício puro (Si-Si) em 99,5 eV, ligações Si-Fe em 100 eV, Si-C em 100,6 eV, O-Si-C em 101,7 eV e Si-O ~103 eV [83–85]. Observa-se que, para as pressões de base de deposição mais baixas, correspondentes às amostras 10^{-3} e 10^{-4} , as ligações O-Si não são detectáveis e a ligação Si-Si é favorecida. Para a amostra 10^{-2} , observou-se uma presença grande de Si-O na nesta região de interface interna, ou seja, muito próxima ao substrato, o que pode ser explicado por contaminação por óxido superficial anterior à deposição, que o processo de limpeza não conseguiu eliminar. Para amostra 10^{-1} , a presença das 4 contribuições citadas é detectada. A Figura 38 b) mostra a deconvolução dos espectros do nível O 1s na região da interface interna, com possíveis contribuições em: O-Metal em 530,5 eV, O-C em 531,5 eV e O-Si em ~533 eV. Nota-se que a contribuição da ligação O-Si diminui conforme a pressão de deposição diminui, para menores pressões de base de deposição (amostra 10^{-3} e 10^{-4}), embora a ligação O-Metal e O-C continue contribuindo, há queda significativa da contribuição da ligação Si-O. Enquanto é identificada a mesma presença significativa de óxido na amostra 10^{-2} , a amostra com maior pressão de base de deposição, apresenta contribuições

características e de mesma intensidade das ligações O-Metal e O-Si. Por fim, de modo a verificar as ligações de Fe com oxigênio, a Figura 38 c) mostra a deconvolução dos espectros do nível Fe 2p^{3/2}, correspondente à região da interface interna. Com contribuições mais prováveis: ferro puro (Fe⁰) em ~706,5 eV, Si-Fe ~ 707,6 eV, Fe-O em 708,7 eV e Fe₂O₃ em 710,8 eV; as amostras para ambas pressões de base, revelam uma constância nas ligações, indicando assim que nesta interface interna as ligações que se modificam conforme a pressão de base correspondem aos elementos Si e O.

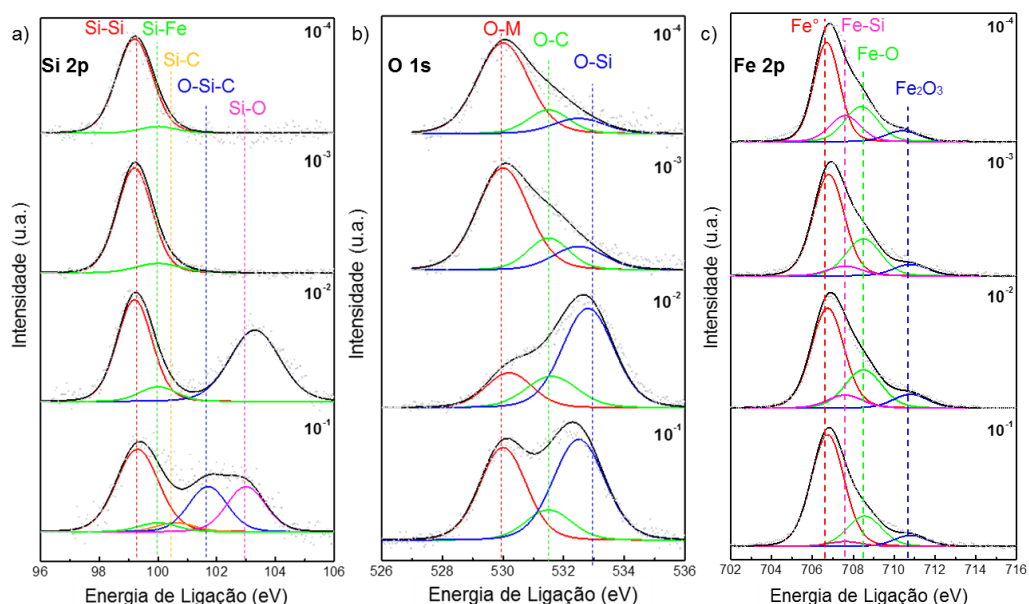


Figura 38 - Deconvolução do espectro do fotoelétrons emitidos do nível a) Si 2p, b) O 1s e c) Fe 2p, para a região da interface interna (análise I), dos elementos de interesse para todas as amostras.

Através da estrutura vibracional das ligações químicas, as análises de FTIR foram realizadas, de modo a corroborar a influência da pressão de base de deposição das amostras. A Figura 39 mostra os espectros de FTIR realizados nas amostras de substrato de Si, depositadas em diferentes pressões de base. As bandas de absorção de ~480-600 cm⁻¹ foram relacionadas à polarizabilidade das vibrações das ligações Si-Si [61,86]. As bandas de absorção em ~780 cm⁻¹ e ~1000 -1100 cm⁻¹ correspondem ao modo de estiramento das ligações Si-C e Si-O. Enquanto que, as bandas ~2090-2170 cm⁻¹ correspondem ao modo de estiramento das ligações Si-H_x [56,81,87]. As bandas detalhadas na Figura 39 correspondentes a ligações Si-O, k tem a intensidade diminuída conforme a diminuição da pressão de base de deposição. Observa-se também a diminuição da intensidade das bandas correspondentes a ligação Si-H_x, conforme diminui a pressão de base de deposição enquanto a ligação Si-C aumenta de intensidade com a diminuição da pressão de base.

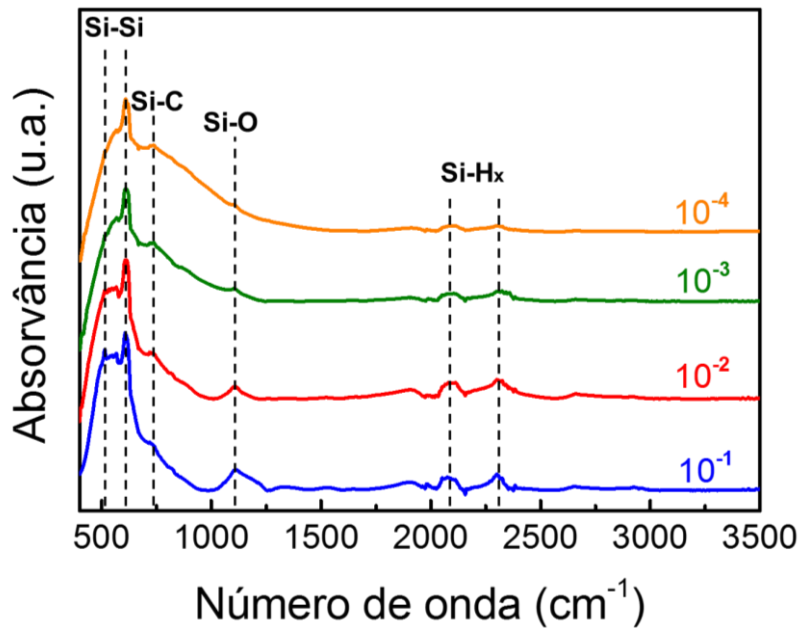


Figura 39 - Espectros de FTIR das amostras depositadas nas diferentes pressões de base.

A análise química dos filmes depositados com ênfase nas interfaces, permitiu verificar que, o oxigênio presente no processo de deposição influencia na composição e estrutura das interfaces e dos filmes.

4.2.3 Análise da adesão do filme fino de carbono amorfo e intercamada de silício

A influência da pressão de base de deposição no comportamento de adesão de filmes finos de carbono amorfo são analisadas nessa seção. As Figuras 40 a) a d) mostram imagens de microscopia óptica (MO), após a indentação Rockwell C na superfície dos filmes depositados. Diferentes comportamentos de adesão são observados em função da pressão da base de deposição. Os filmes finos de carbono amorfo depositados em pressões de base relativamente altas de $1,6 \times 10^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-2}$ Pa (amostras 10^{-1} e 10^{-2}), foram totalmente removidos como mostrado nas Figuras 40 a) e 1 b), respectivamente. Para a pressão de base de deposição intermediária de $1,7 \times 10^{-3}$ Pa (amostra 10^{-3}) Pa (Figura 40 c)), a adesão é mais elevada quando comparada as anteriores, apresentando apenas microfissuras e pequenas áreas de delaminação. A amostra com pressão de base de deposição mais baixa, de $2,2 \times 10^{-4}$ Pa (amostra 10^{-4}), garantiu boa adesão dos filmes finos de carbono amorfo, onde apenas pequenas microfissuras são observadas (Figura 40 d).

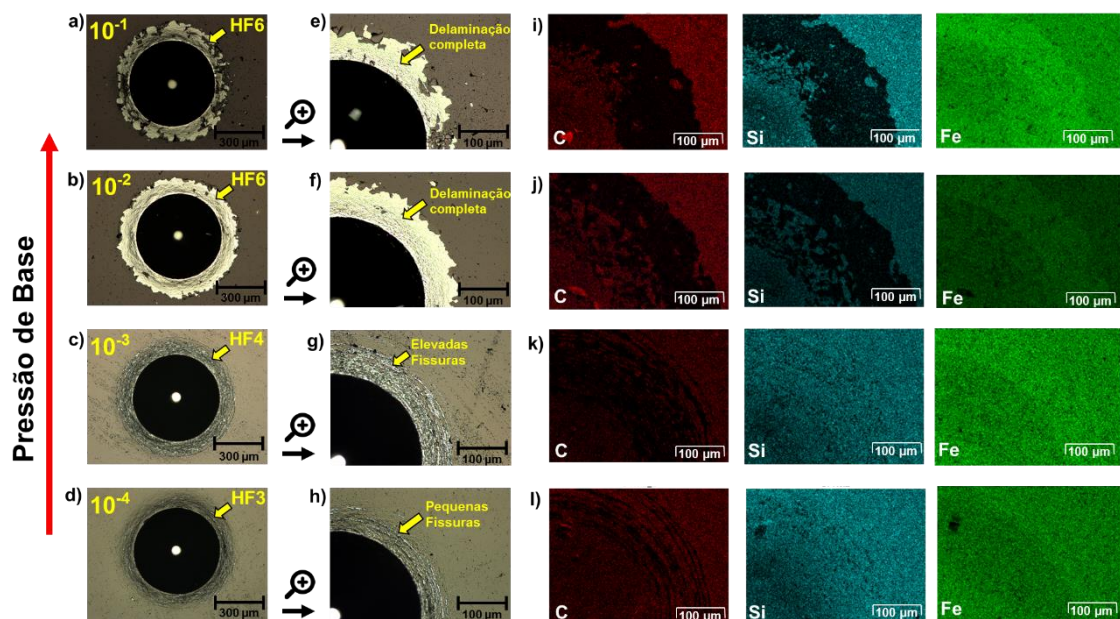


Figura 40 - a) a d) Imagens de MO das áreas de indentação *Rockwell C* de vista superior para amostras depositadas em elevada pressão de base (na parte superior) à baixa pressão de base (na parte inferior); de e) a h) são detalhadas as imagens de MO da região de falhas e mecanismos de delaminação e, de i) a l) são apresentadas as análises de EDS de elementos químicos C, Si e Fe da estrutura sanduíche do filme fino à base de carbono/intercamada/aço, após medida de *Rockwell C*.

As Figuras 40 e) a h) mostram as imagens de MO em maior ampliação em torno da indentação para cada amostra. O comportamento de adesão de filmes finos de carbono amorfo, em função da pressão da base de deposição, pode ser classificado de acordo a norma VDI 3198 [70]. Esta classificação é dada conforme a área ao redor da indentação de HF1 a HF6, conforme a Figura 17. A HF1 e HF2, para uma adesão adequada quando apenas algumas fissuras são observadas e, as classificações HF3 a HF5 estão associadas à delaminação e pontos de fissuração maciça e, HF6, corresponde a uma delaminação completa [88].

As Figuras 40 i) a l) mostram análises EDS de carbono (C), silício (Si) e ferro (Fe), no filme fino de carbono amorfo e na intercamada de Si, para as amostras depositadas em diferentes pressões de base em aço AISI M2, após a realização do *Mercedes Test*. Estas Figuras identificam, qualitativamente, a presença de carbono (na cor vermelha), silício (na cor azul) e ferro (na cor verde), assim como as fissuras e, os pontos de delaminação obtidos após as indentações. De acordo com as imagens da Figura 40, e a classificação padrão para a análise das indentações de *Rockwell C* (Figura 17), essas amostras podem ser classificadas: HF6 para as amostras 10^{-1} e 10^{-2} . Observa-se que tais amostras apresentam delaminação completa, do filme fino à base de carbono e da intercamada de silício, expondo o material ferroso, conforme Figuras 40 i) e j), onde nenhum sinal de carbono e silício foi registrado na zona delaminada. A

classificação HF4 é dada para a amostra 10^{-3} , pois apresenta microtrincas e delaminação local. Finalmente, a amostra 10^{-4} foi classificada como HF3, devido ao menor número de trincas. Para essas duas últimas pressões de base, apenas o filme fino de carbono amorfo foi delaminado, permanecendo a intercamada de silício, conforme mostrado nas Figuras 40 k) e l).

A Figura 41 a) mostra as imagens de MO de trilhas desgastadas após o teste nos filmes finos carbono amorfo, em função da pressão da base de deposição. Já na Figura 41 b), são mostrados o mapeamento químico das trilhas desgastadas com maior ampliação, onde observa-se que as diferentes cargas de falha mostram-se dependentes da pressão de base de deposição. As falhas típicas de resistência a flexão e adesão característica de lascamento e fragmentação dos filmes finos de carbono amorfo [88] são observadas nas micrografias. As setas nas Figuras 41 b) destacam a carga crítica determinada no início da delaminação do revestimento e falha completa. Nota-se a delaminação (fragmentação) para amostras depositadas a pressões de base mais altas e forças normais baixas, expondo uma grande área de delaminação.

As imagens obtidas por MEV na Figura 41 c), permitem analisar em detalhes a região onde ocorre o início do mecanismo de delaminação. Para amostras depositadas em elevadas pressões de base de deposição (10^{-1} e 10^{-2}), identifica-se a falha, com fissuras induzidas pela resistência à flexão, gerando a delaminação, tanto do filme fino à base de carbono quanto da intercamada de silício. Para as amostras depositadas em pressões de base de deposição mais baixas (10^{-3} e 10^{-4}), a delaminação ocorre com forças muito maiores e de forma mais suave, mantendo a intercamada de silício (repara-se a presença de silício nas áreas delaminadas para as condições 10^{-3} e 10^{-4} na Figura 41 c). Como mencionado acima, uma pressão de base de deposição mais baixa melhorou o comportamento de adesão, exigindo cargas críticas mais altas para que a delaminação ocorresse. Deve-se notar que os pontos mais brilhantes para o silício nos mapas químicos EDS na Figura 41 c), estes devem estar associados com carbonetos metálicos, ricos em W, precipitados no substrato (AISI M2). De fato, os picos Si K- $L_{2,3}$ e W M $_5$ -M $_{6,7}$ mostram energias de fótons em 1,740 e 1,774 eV [67], respectivamente. Assim, o sinal mais brilhante para o silício, na Figura 41 c), é devido a um sinal extra que vem do tungstênio.

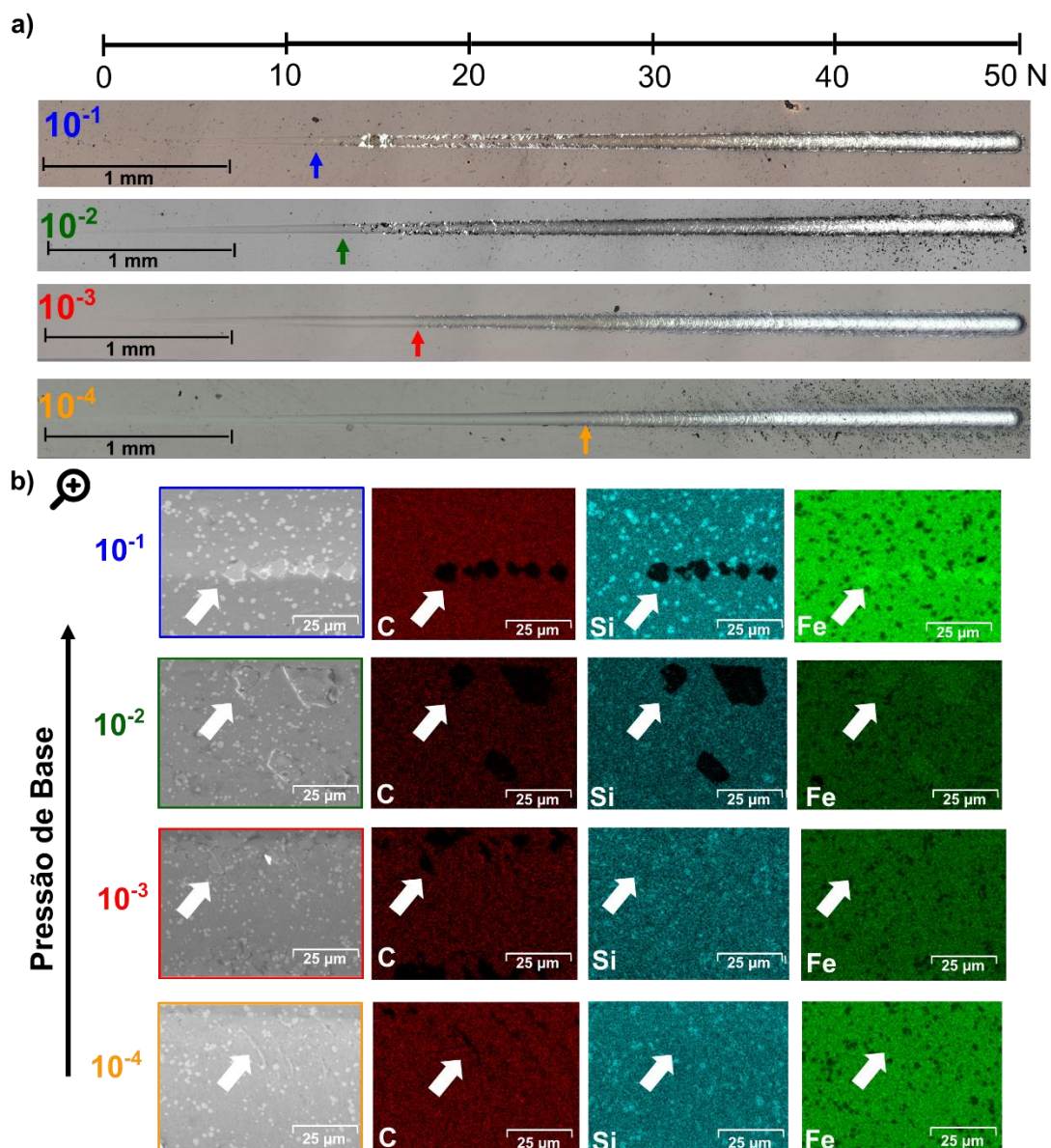


Figura 41 - a) Imagens MO das trilhas de esclerometria linear para as amostras, e b) análise de MEV e EDS de áreas em que aparece o primeiro estágio de delaminação das trilhas do ensaio.

A dependência da carga crítica de delaminação de filmes finos de carbono, para as diferentes pressões parciais de oxigênio estimadas, é apresentada na Figura 42. Conforme a pressão de parcial de oxigênio diminui, a carga crítica de delaminação aumentou de 9 N para cerca de 27 N. Nota-se, portanto, que à redução da pressão de base melhora significativamente o comportamento de adesão. Os fatores de umidade são dispensados, pois conforme citado na seção experimental, todas as amostras foram processadas em equipamentos vedados com borracha Viton®, além de serem posicionadas em sala limpa com umidade controlada [89]. A atmosfera residual da câmara é, principalmente, constituída por ar atmosférico (~ 78 de N₂ e ~ 21 % de O₂) e vapor de água. Em termos de reatividade, o oxigênio que vem das moléculas de

oxigênio e água, é mais prejudicial do que o nitrogênio no processamento a plasma. Além disso, do ponto de vista químico, o oxigênio é conhecido como uma barreira potencial para a adesão apropriada de revestimentos à base de carbono [42,90]. Com base em dados experimentais, foi idealizado um ajuste físico à lei de absorção isotérmica de Langmuir foi realizado e será discutido na seção seguinte.

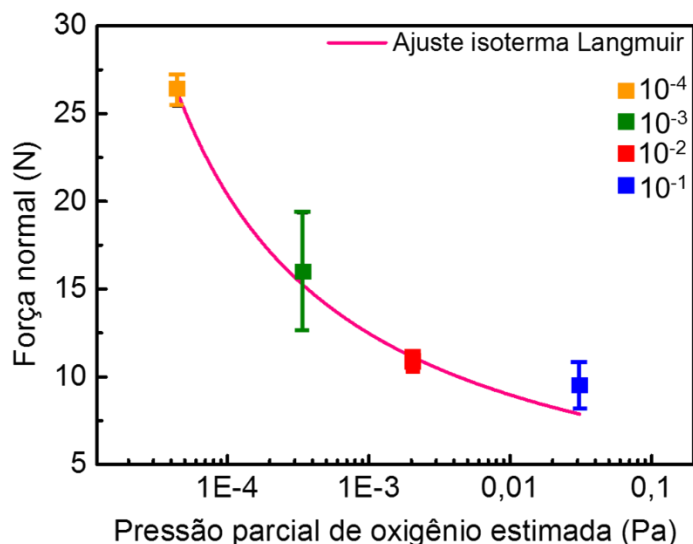


Figura 42 - Carga crítica de delaminação de filme fino de carbono para as diferentes pressões parciais de oxigênio estimadas. Ajuste por isoterma de Langmuir.

Como discutido na sessão 2.2.2.2 do referencial bibliográfico, o papel do oxigênio no processo superficial de difusão do nitrogênio, no processo de nitretação por exemplo, foi estudado e é um fator crucial para a difusão do nitrogênio no interior do material, além de ser fundamental para a espessura da camada nitretada.

A Figura 43 a) mostra que elevadas pressões de base de deposição, estas induzem a delaminação do sistema na interface mais interna, isto é, na intercamada de silício e na interface de aço expondo o substrato. A Figura 43 b) mostra que, as baixas pressões de base de deposição induzem delaminação na interface mais externa, ou seja, no filme fino de carbono e na interface da intercamada de silício, expondo-a. Sugerimos que este comportamento pode estar associado à pressão parcial do oxigênio durante a deposição, uma vez que tanto o ar quanto o vapor d'água (possível origem do oxigênio na interface), são evacuados durante o bombeamento, para atingir a pressão de base de deposição [89]. Além disso, como a deposição foi realizada em uma sala limpa com condições ambientais controladas, a condição inicial é considerada constante para todas as amostras, e a pressão de base desempenha um papel vital no comportamento observado. O melhor comportamento de adesão dos filmes finos de

carbono no aço AISI M2, está associado à baixa pressão de base de deposição, que pode estar associada à menor presença de oxigênio durante o processo de deposição.

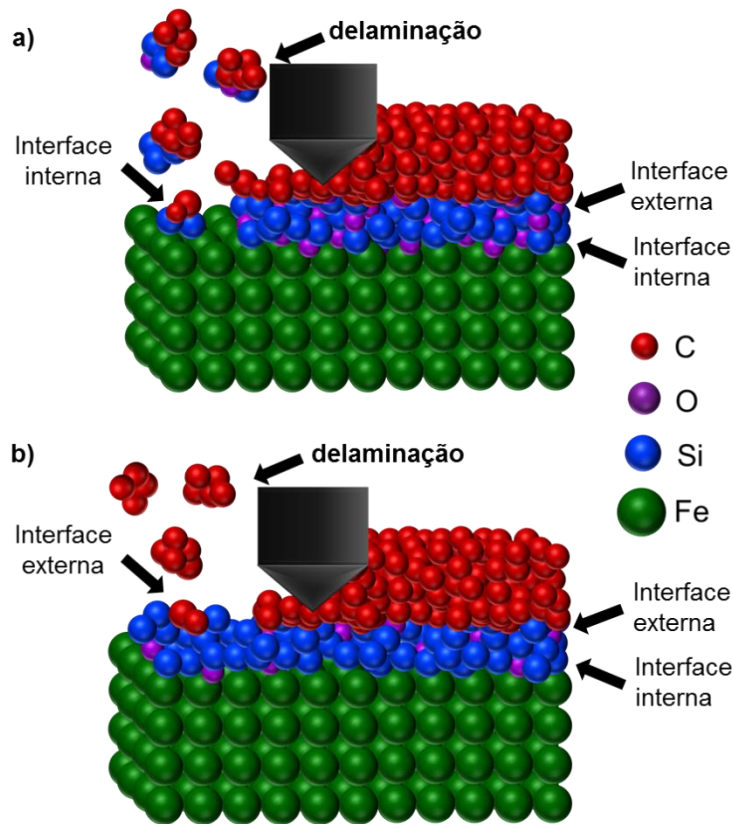


Figura 43 - Mecanismo proposto de delaminação da estrutura sanduíche de filme/intercamada/aço, que ocorre durante o teste de esclerometria linear para os dois mecanismos de falha diferentes, que dependem de a) elevada (10^{-1} e 10^{-2}) ou b) baixa (10^{-3} e 10^{-4}) pressão de base de deposição, onde a interface mais interna ou externa é quebrada.

4.3 MODELO DA CARGA CRÍTICA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO

A Figura 44 exibe a concentração de oxigênio obtida pela análise de XPS na intercamada, em função da pressão parcial de oxigênio estimada, sendo o ar como gás residual. A Figura 44 a) apresenta a concentração de oxigênio medida para a região da interface externa (análise E), onde a concentração de oxigênio cai de 3 para 1 %, conforme a pressão parcial estimadas de oxigênio diminui. A Figura 44 b) apresenta a concentração de oxigênio na interface interna (análise I), onde para pressões parciais estimadas de oxigênio $3,10 \times 10^{-2}$ e $2,08 \times 10^{-3}$ mbar (amostras 10^{-1} e 10^{-2}), e ficam com uma concentração em torno de 27 e 29 %, respectivamente, e para as pressões $3,4 \times 10^{-4}$ e $4,4 \times 10^{-5}$ mbar (amostras 10^{-3} e 10^{-4}), possui uma concentração de 7 %.

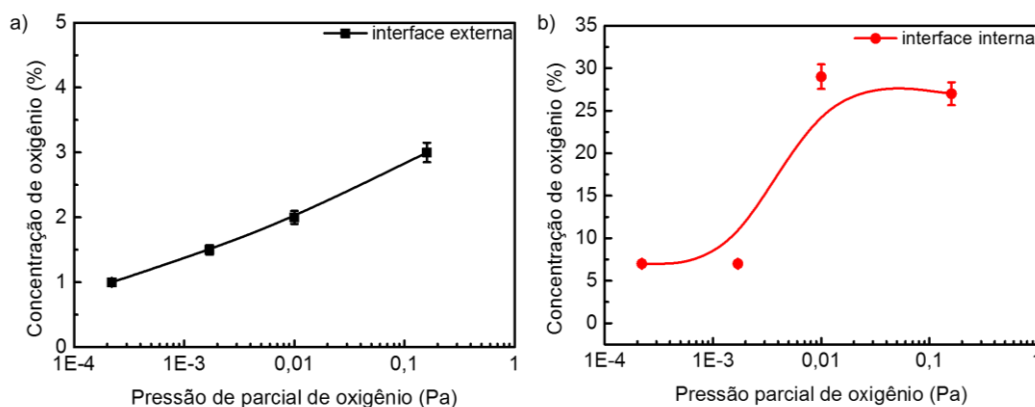


Figura 44 - Concentração de oxigênio obtidas por análise de XPS em função da pressão parcial de oxigênio, estimada para a região da interface, a) externa (análise E) e b) interna (análise I), com linha guia para os olhos.

A teoria cinética dos gases ideais descreve que a intensidade das moléculas que colidem com as superfícies, (r_{IG}), em temperatura constante, é proporcional à pressão. A molécula que colide tem alguma probabilidade de ser adsorvida de forma química ou física na superfície. O oxigênio, considerado o gás presente no processo por ser parte da composição do ar, liga-se ao substrato de liga ferrosa formando uma camada superficial oxidada. O processo químico ocorre por meio da formação de óxidos metálicos em substratos ferrosos, por exemplo, principalmente Fe_2O_3 , mas este óxido pode ser removido pelo processo de *sputtering*, que ativa a superfície, conforme pode ser visto na Figura 45.

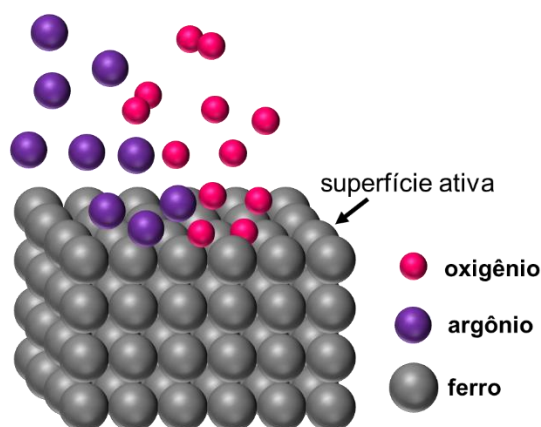


Figura 45 - Representação do processo de *sputtering*, onde sítios ativos são formados na superfície liga-se o oxigênio.

Considerações semiquantitativas sobre a remoção de óxido por *sputtering* e o crescimento de óxido por oxidação, durante a deposição, são apresentadas e ajustadas

para este trabalho (Z_w), pela equação que considera a taxa de crescimento de óxido inicial (r_{IG}):

$$Z_w = r_{IG} = \frac{P_{O_2}}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (1)$$

que é limitado pelo fluxo de átomos de oxigênio do gás residual, na superfície do substrato. Este fluxo é dado pela teoria cinética dos gases, onde k denota a constante de Boltzmann, T a temperatura em K e m é a massa de uma molécula de oxigênio. Os dados do crescimento de oxigênio inicial esperado (Z_w), na superfície, para a pressão parcial de oxigênio estimada (P_{O_2}), é calculado através da equação 1 acima, e estão apresentados na Tabela 8, em comparação com estudos que medem o O em camada nitretada de Fe_2O_3 em diferentes pressões de base [91].

Tabela 8 - Crescimento de oxigênio inicial esperado (Z_w), da superfície, para a pressão parcial de oxigênio calculado em comparação com (Z_w) medido em camada nitretada de Fe_2O_3 , em diferentes pressões de base [91].

Amostra	Pressão parcial de oxigênio estimada (Pa)	Z_w (O/cm ² s)	Pressão de oxigênio (Pa) [91]	Z_w (O/cm ² s) [91]
10 ⁻¹	3,10x10 ⁻²	8,36x10 ¹⁸	-	-
10 ⁻²	2,08x10 ⁻³	5,61x10 ¹⁷	5,00x10 ⁻³	2,6x10 ¹⁶
10 ⁻³	3,40x10 ⁻⁴	9,17x10 ¹⁶	1,00 x10 ⁻⁴	5,1x10 ¹⁴
10 ⁻⁴	4,40x10 ⁻⁵	1,19x10 ¹⁶	-	-

Em pressões mais altas de oxigênio (Amostra 10⁻¹ e 10⁻²), a densidade de oxigênio por cm² atinge 1 ou 2 ordens de grandeza maior por área do substrato, quando comparada com pressões mais baixas (Amostra 10⁻³ e 10⁻⁴). É importante observar que o oxigênio residual constitui parte do plasma ionizado em processo de deposição. Portanto, as diferentes espécies, que incluem oxigênio, também são implantadas. Mostrando concordância com os dados experimentais, a pressão parcial do oxigênio em relação à força necessária para delaminar o filme (L_c), mostra que o oxigênio atua como uma barreira na interação de elementos essenciais para a adesão, como Si e C (Figura 42).

Os dados experimentais presentes na Tabela 8, mostram de forma quantitativa, que quanto menor a pressão parcial de oxigênio presente no processo de deposição,

menor a taxa de oxigênio presente na superfície do substrato [63,92]. A Tabela 9 mostra a comparação (deste trabalho) do percentual de oxigênio em função da pressão parcial de oxigênio na deposição, com estudo realizado para o percentual de oxigênio na camada superfície da camada nitretada, em diferentes pressões de base da pressão parcial de oxigênio na nitretação de aço inox AISI 316 [62].

Tabela 9 - Comparação do percentual de oxigênio em função da pressão parcial de oxigênio, na deposição deste trabalho, com estudo realizado para o percentual de oxigênio na superfície da camada nitretada, do aço inox AISI 316 [62].

Pressão parcial de O estimada (Pa)	% O interface interna	% O interface externa	% O camada nitretada [62]
$3,10 \times 10^{-2}$	3	27	46
$2,08 \times 10^{-3}$	2	29	27
$3,40 \times 10^{-4}$	1,5	7	8
$4,40 \times 10^{-5}$	1	7	1

Na presença de oxigênio, o crescimento de uma camada oxidada pode ocorrer evitando a difusão de outros átomos. Assim, reduzir a pressão parcial de oxigênio pode ser uma maneira de impedir o crescimento dessa camada [92]. Conforme exibido na Figura 39, a carga crítica de delaminação L_c é inversamente proporcional à cobertura de oxigênio na superfície (α):

$$L_c \propto \frac{1}{\sigma}$$

onde L_c é a carga crítica de delaminação e σ é a densidade de O na superfície. Para uma temperatura e tempo fixos, onde k é uma constante a uma temperatura fixa, temos a equação 2:

$$L_c = \frac{k}{\sigma} \quad (2)$$

Com base em dados experimentais da Figura 39, a suposição fisicamente plausível segue uma lei de absorção isotérmica de Langmuir, que relaciona a cobertura ou adsorção de moléculas em uma superfície sólida, à pressão do gás ou à concentração de um meio, acima da superfície sólida a uma temperatura fixa. A equação de Langmuir (equação 3) é definida como:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3)$$

onde b é a constante dependente da temperatura, P é a pressão estimada de oxigênio (Pa) e o θ é a fração dos sítios ativos ocupados:

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (4)$$

onde σ representa a densidade superficial em uma pressão determinada, dividida pela densidade total de sítios ativos para o oxigênio (σ_0) apresentados na equação 4. Na situação atual, quanto maior a densidade do oxigênio na superfície, menor a carga crítica necessária para a delaminação do filme, situação fisicamente compatível com uma isoterma de Langmuir [92]. Substituindo a Eq. (2) na Eq. (3):

$$Lc = \alpha + \frac{\beta}{PO_2} \quad (5)$$

onde $\alpha = k / \sigma_0$ e $\beta = \sigma P^* (P^* \rightarrow \theta_{0,5} = 3,3692E-5 \text{ Pa})$ são parâmetros ajustáveis. A Figura 46 apresenta o ajuste da equação 5 acima descrita aos resultados experimentais; este ajuste fornece os valores para α e β .

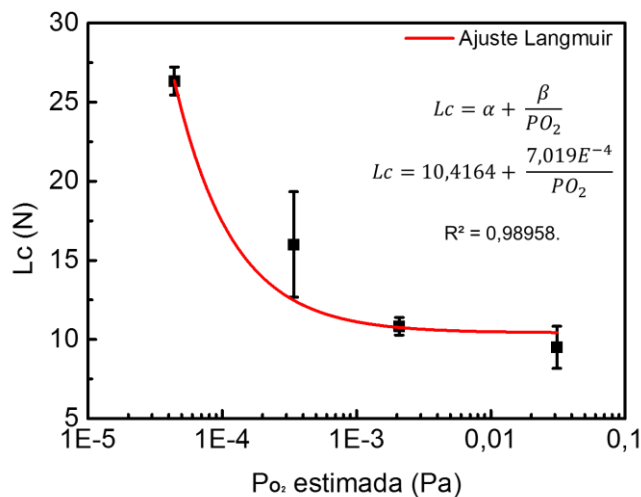


Figura 46 - Ajuste da equação do modelo baseada na isoterma de Langmuir.

Portanto, as considerações utilizadas para a avaliação semiquantitativa, estão de acordo com os dados experimentais obtidos. Estudos consideram que para sistemas como os propostos, as interfaces de adesão intercamadas teriam diferentes estruturas químicas, que levariam à alteração do comportamento tribológico como um todo. A estrutura química diferente, induz diferentes cargas críticas para delaminação [90]. Essas diferentes ligações químicas foram afetadas pela presença de oxigênio. O

oxigênio é prejudicial para ambas as interfaces, interrompendo a rede de conexões na interface mais externa e assim prejudicando a boa adesão, evitando conexões importantes para promover a adesão de Si-C e Si-Fe na primeira interface [42]. Para a segunda interface, as cargas críticas de delaminação são altas o suficiente para as aplicações procuradas e, são delaminadas por forças maiores do que as correspondentes à adesão Si-C. Embora tal descoberta seja conhecida na comunidade que atua com revestimentos a vácuo, este trabalho modela o processo da adsorção/dessorção do oxigênio, e evidencia sua influência no comportamento de adesão de filmes finos à base de carbono de uma forma sistemática. Finalmente, o modelo desenvolvido possibilita a otimização dos parâmetros de processos industriais, e ainda permite focar em estratégias de redução da pressão parcial de oxigênio, antes e durante o processamento.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a influência da estrutura química da interface da intercamada na adesão dos filmes de carbono amorfo. O sistema proposto, com tratamentos com plasma de nitrogênio na interface externa, da intercamada contendo silício, em diferentes tempos de processamento, mostrou que as ligações químicas presentes na composição da intercamada a-SiC_x:H, apresentou melhor adesão onde a menor presença de oxigênio foi detectada. O mecanismo proposto, aliado ao ensaio de adesão, correlaciona a elevada razão de N/O e baixa razão de Si/C a melhor adesão do filme de carbono amorfo hidrogenado. A presença de oxigênio, portanto influencia na adesão do filme e da intercamada depositadas a pressões de base constantes.

Com a avaliação sistemática, da influência da pressão de base de deposição no comportamento de adesão de filme fino de carbono amorfo, conclui-se que a pressão de base de deposição controla o comportamento de adesão de filmes finos carbono amorfo, em intercamadas de Si depositadas em substratos de aço. Diferentes pressões de base influenciam na composição dos filmes e da interface, e modificam a estrutura das ligações sob influência do oxigênio presente. A carga crítica para delaminação, dos filmes de carbono amorfo no sistema mencionado, é significativamente afetada pela presença de oxigênio nas interfaces, onde uma melhor adesão foi alcançada em pressões de base de deposição mais baixas, ou seja, onde a componente oxigênio era menos presente. A carga crítica de delaminação é dependente da pressão parcial de oxigênio na deposição dos filmes, conforme modelo físico-químico, que assume a isotérmica de absorção de Langmuir para o equilíbrio de adsorção/dessorção do oxigênio. Esses resultados estão relacionados à presença de oxigênio nas interfaces durante o processo de deposição. A pressão parcial de oxigênio presente no processo de deposição, influencia a adesão de filmes de carbono amorfo em aços nos processos à plasma.

Os diferentes sistemas apresentados neste estudo ajudaram a interpretar a influência do oxigênio nas interfaces de adesão, e concluir, portanto, que o elemento oxigênio é o elemento contaminante mais prejudicial à adesão de filmes de carbono amorfo em ligas ferrosas. O modelo permite o ajuste dos parâmetros para a redução da presença de oxigênio, o qual é uma importante ferramenta para controlar e melhorar a adesão de filmes de carbono amorfo em processos industriais.

6. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS

Artigos publicados

Boeira, C.D.; Leidens, L. M.; Crespi, A. E.; Maia da Costa, M.E.H.; Figueroa, C. A.; Michels, A. F.. Adhesion of hydrogenated amorphous carbon films on ferrous alloy by intermediate nitrogen plasma treatment in silicon-containing interlayers. *Vacuum*, v. 167, p. 21-27, 2019.

Boeira, C.D.; Leidens, L. M.; Michels, A. F.; Serra, R.; Evaristo, M.; Fernandes, F.; Cavaleiro, A.; Figueroa, C. A.. Influence of base pressure prior to deposition on the adhesion behaviour of carbon thin films on steel, *Applied Surface Science Advances*, v. 2, p. 100034, 2020.

Artigos publicados em colaboração

Leidens, L.M.; Crespi, A.E.; Boeira, C.D.; Echeverrigaray, F.G.; Figueroa, C.A.; Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC_x:H interface: A key factor for a-C:H adhesion, *Applied Surface Science*.445 (2018) 1179-1184.

Zampiva, R. Y. S.; Kaufmann JR, C. G.; Acauan, L.H.; Seeger, R.L.; Bonatto, F.; Boeira, C.D.; Santos, W.Q.; Jacinto, C.; Figueroa, C. A.; Dorneles, L.S.; Alves, A.K.; Bergmann, C.P.; Caten, C.S.; Luminescent anti-reflection coatings based on Er³⁺ doped forsterite for commercial silicon solar cells applications, *Solar Energy*.170 (2018) 752-761.

Echeverrigaray, F.G.; De Mello, S.R.S.; Leidens, L.M.; Boeira, C.D.; Michrels, A.F.; Braceras, I.; Figueroa, C.A.. Electrical contact resistance and tribological behaviors of self-lubricated dielectric coating under different conditions, *Tribology International*, v. 143, p. 106086, 2020.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de complementar o entendimento que foi iniciado neste trabalho de pesquisa, sugere-se utilizar o modelo de carga crítica em função da pressão de oxigênio como base para o desenvolvimento de modelos com outros parâmetro de processo, permitindo assim facilidades de aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Cai, R. Guo, F. Zhou, W. Liu, Lubricating a bright future: Lubrication contribution to energy saving and low carbon emission, *Science China Technological Sciences*. 56 (2013) 2888–2913.
- [2] H. Verron, A. Friedrich, Environmentally Sustainable Transport in Germany, *European Journal of Transport and Infrastructure Research*. 4 (2004) 71–98. doi:10.1016/j.ajic.2012.08.008.
- [3] A. Hofacker, The Future of the Combustion Engine Let ' s Get down to Business, *ATZ Worldwide*. 9 (2017) 9–12.
- [4] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribology International*. 47 (2012) 221–234.
- [5] C. Le Quéré, R.B. Jackson, M.W. Jones, A.J.P. Smith, S. Abernethy, R.M. Andrew, A.J. De-Gol, D.R. Willis, Y. Shan, J.G. Canadell, P. Friedlingstein, F. Creutzig, G.P. Peters, Temporary reduction in daily global CO₂ emissions during the COVID-19 forced confinement, *Nature Climate Change*. 10 (2020) 647–653. doi:10.1038/s41558-020-0797-x.
- [6] A.J. Turner, J. Kim, H. Fitzmaurice, C. Newman, K. Worthington, K. Chan, P.J. Wooldridge, P. Köehler, C. Frankenberg, R.C. Cohen, Observed Impacts of COVID-19 on Urban CO₂ Emissions, *Geophysical Research Letters*. 47 (2020) 1–6. doi:10.1029/2020GL090037.
- [7] B. Bhushan, *Modern tribology handbook*, two volume set, CRC press, 2000.
- [8] T.W.S.S. V Prasad, Solid lubricants : a review, *Journal of Materials Science*. (2013) 511–531. doi:10.1007/s10853-012-7038-2.
- [9] R. Zahid, M.B.H. Hassan, M. Varman, R.A. Mufti, M.A. Kalam, N.W.B.M. Zulkifli, M. Gulzar, A Review on Effects of Lubricant Formulations on Tribological Performance and Boundary Lubrication Mechanisms of Non-Doped DLC/DLC Contacts, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 42 (2017) 267–294. doi:10.1080/10408436.2016.1186599.
- [10] A. Erdemir, C. Donnet, Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 39 (2006) R311–R327. doi:10.1088/0022-3727/39/18/R01.
- [11] S. Gayathri, R. Krishnan, T.R. Ravindran, S. Tripura Sundari, S. Dash, A.K. Tyagi, B. Raj, M. Sridharan, Spectroscopic studies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers, *Materials Research Bulletin*. 47 (2012) 843–849. doi:10.1016/j.materresbull.2011.11.042.
- [12] G. Capote, L.F. Bonetti, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 4011–4017. doi:10.1016/J.TSF.2007.08.007.
- [13] L.M. Leidens, Â.E. Crespi, C.D. Boeira, F.G. Echeverrigaray, C.A. Figueroa, Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC x:H interface: a key factor for a-C:H adhesion, *Applied Surface Science*. (2018). doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.203.
- [14] A.E. Crespi, L.M. Leidens, C. Aguzzoli, F. Alvarez, C.A. Figueroa, Influence of hydrogen etching on the adhesion of coated ferrous alloy by hydrogenated amorphous carbon deposited at low temperature, *Vacuum*. 144 (2017) 243–246.

doi:10.1016/J.VACUUM.2017.07.038.

- [15] C. Klages, K. Bewilogua, Diamond-like Carbon Films, in: Handbook of Ceramic Hard Materials, 2000: pp. 623–647. doi:https://doi.org/10.1002/9783527618217.ch18.
- [16] H. Moriguchi, H. Ohara, M. Tsujioka, History and Applications of diamond-like carbon manufacturing processes, SEI Technical Review. (2016) 52–58.
- [17] J. Vetter, 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. 257 (2014) 213–240. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2014.08.017.
- [18] K. Bewilogua, D. Hofmann, History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications, Surface and Coatings Technology. 242 (2014) 214–225. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2014.01.031.
- [19] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering: R: Reports. 37 (2002) 129–281. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [20] M. Nöthe, H. Bolt, Plasma processes and film deposition using tetraethoxysilane, Surface and Coatings Technology. 131 (2000) 102–108. doi:10.1016/S0257-8972(00)00747-7.
- [21] F.R. Marciano, R.P.C. Costa, D.A. Lima-Oliveira, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Tribological behavior under aggressive environment of diamond-like carbon films with incorporated nanocrystalline diamond particles, Surface and Coatings Technology. 206 (2011) 434–439. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2011.07.049.
- [22] S.C. Gallo, Â.E. Crespi, F. Cemin, C.A. Figueroa, I.J.R. Baumvol, Electrostatically Confined Plasma in Segmented Hollow Cathode Geometries for Surface Engineering, IEEE Transactions on Plasma Science. (2011) 39. doi:10.1109/TPS.2011.2141690.
- [23] S.M.M. Dufreñe, F. Cemin, M.R.F. Soares, C. Aguzzoli, M.E.H. Maia da Costa, I.J.R. Baumvol, C.A. Figueroa, Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement, Surface and Coatings Technology. 258 (2014) 219–224. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2014.09.024.
- [24] L. Marcinauskas, V. Dovydaitis, A. Iljinis, M. Andrulevičius, Structural and optical properties of doped amorphous carbon films deposited by magnetron sputtering, Thin Solid Films. 681 (2019) 15–22. doi:10.1016/j.tsf.2019.04.055.
- [25] K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mráz, J.M. Schneider, H. Zoubos, P. Patsalas, Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films, Surface and Coatings Technology. 206 (2012) 2706–2710. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.11.032.
- [26] A. Catena, T. McJunkin, S. Agnello, F.M. Gelardi, S. Wehner, C.B. Fischer, Surface morphology and grain analysis of successively industrially grown amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H) on silicon, Applied Surface Science. 347 (2015) 657–667. doi:10.1016/j.apsusc.2015.04.113.
- [27] A. Grill, Diamond-like carbon: state of the art, Diamond and Related Materials. 8 (1999) 428–434. doi:10.1016/S0925-9635(98)00262-3.

- [28] B. Podgornik, J. Vižintin, Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2005) 1982–1989. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.014.
- [29] J. Brand, R. Gadow, A. Killinger, Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components, *Surface and Coatings Technology*. 180–181 (2004) 213–217. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.138.
- [30] S.F. Ahmed, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Low-macroscopic field emission from silicon-incorporated diamond-like carbon film synthesized by dc PECVD, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 5480–5484. doi:10.1016/j.apsusc.2006.12.029.
- [31] V. Buršíková, V. Navrátil, L. Zajíčková, J. Janča, Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD, *Materials Science and Engineering A*. 324 (2002) 251–254. doi:10.1016/S0921-5093(01)01320-X.
- [32] C. Wei, Y.-S. Wang, F.-C. Tai, The role of metal interlayer on thermal stress, film structure, wettability and hydrogen content for diamond like carbon films on different substrate, *Diamond and Related Materials*. 18 (2009) 407–412. doi:10.1016/J.DIAMOND.2008.11.009.
- [33] R.A. Bernal, P. Chen, J.D. Schall, J.A. Harrison, Y. Jeng, R.W. Carpick, Influence of chemical bonding on the variability of diamond-like carbon nanoscale adhesion, *Carbon*. 128 (2018) 267–276. doi:10.1016/j.carbon.2017.11.040.
- [34] A. Ramesh, S.N. Melkote, Modeling of white layer formation under thermally dominant conditions in orthogonal machining of hardened AISI 52100 steel, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 48 (2008) 402–414. doi:10.1016/J.IJMACHTOOLS.2007.09.007.
- [35] P. Wang, X. Wang, T. Xu, W. Liu, J. Zhang, Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 6899–6903. doi:10.1016/j.tsf.2007.02.069.
- [36] F. Zhao, H.X. Li, L. Ji, Y.F. Mo, W.L. Quan, H.D. Zhou, J.M. Chen, Structural, mechanical and tribological characterizations of a-C : HH : SSi films prepared by a hybrid PECVD and sputtering technique, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 42 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/16/165407.
- [37] X.L. Peng, T.W. Clyne, Mechanical stability of DLC films on metallic substrates Part II — Interfacial toughness, debonding and blistering, *Thin Solid Films*. 312 (1998) 219–227. doi:10.1016/S0040-6090(97)00703-7.
- [38] X.L. Peng, T.W. Clyne, Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I—Film structure and residual stress levels, *Thin Solid Films*. 312 (1998) 207–218. doi:10.1016/S0040-6090(97)00588-9.
- [39] S. Neuville, A. Matthews, A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 6619–6653. doi:10.1016/j.tsf.2007.02.011.
- [40] G. Capote, M.A. Ramírez, P.C.S. da Silva, D.C. Lugo, V.J. Trava-Airoldi, Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode, *Surface and Coatings Technology*. 308 (2016) 70–79. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.096.
- [41] E.L. Dalibón, L. Escalada, S. Simison, C. Forsich, D. Heim, S.P. Brühl, Mechanical

- and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings, *Surface and Coatings Technology*. 312 (2017) 101–109. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2016.10.006.
- [42] F. Cemin, L.T. Bim, L.M. Leidens, M. Morales, I.J.R. Baumvol, F. Alvarez, C.A. Figueroa, Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of aC: H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiC x: H Buffer Layer, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 7 (2015) 15909–15917.
- [43] C.D. Boeira, L.M. Leidens, F. Cemin, E.R. Petry, M.E.H. Maia da Costa, S.S. Camargo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C:H adhesion on ferrous alloys, *Thin Solid Films*. 645 (2018) 351–357. doi:10.1016/J.TSF.2017.10.043.
- [44] F. Cemin, L.T. Bim, C.M. Menezes, C. Aguzzoli, M.E.H. Maia da Costa, I.J.R. Baumvol, F. Alvarez, C.A. Figueroa, On the hydrogenated silicon carbide (SiC_x:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel, *Vacuum*. 109 (2014) 180–183. doi:10.1016/J.VACUUM.2014.07.015.
- [45] T. Grotjahn, Ö. Aslanbas, M. Mee, M. König, S. Meier, Plasma parameter investigation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon-containing diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology*. 237 (2013) 126–134. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2013.09.035.
- [46] Š. Meškinis, M. Andrulevičius, S. Tamulevičius, V. Kopustinskas, K. Šlapikas, J. Jankauskas, B. Čižiūtė, XPS study of the a-C:H/Ti and a-C:H/a-Si interfaces, *Vacuum*. 80 (2006) 1007–1011. doi:10.1016/J.VACUUM.2006.01.008.
- [47] G. Capote, V.J. Trava-Airoldi, L.F. Bonetti, Plasma treatments for metallic surface modification to obtain highly adherent diamond-like carbon coatings, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 42 (2014) 1742–1746. doi:10.1109/TPS.2014.2320854.
- [48] W.J. Yang, T. Sekino, K.B. Shim, K. Niihara, K.H. Auh, Microstructure and tribological properties of SiO_x/DLC films grown by PECVD, *Surface and Coatings Technology*. 194 (2005) 128–135. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.05.023.
- [49] D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Szymanski, P. Niedzielski, M. Fijalkowski, P. Louda, I. Kotela, M. Hromadka, J. Musil, Mechanical characterization of a-C:H:SiO_x coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method, *Thin Solid Films*. 590 (2015) 299–305. doi:10.1016/j.tsf.2015.08.017.
- [50] I. Ferreira, E. Fortunato, P. Vilarinho, A.S. Viana, A.R. Ramos, E. Alves, R. Martins, Hydrogenated silicon carbon nitride films obtained by HWCVD, PA-HWCVD and PECVD techniques, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 (2006) 1361–1366. doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2006.02.025.
- [51] C.N. Almeida, B.C. Ramos, N.S. Da-Silva, C. Pacheco-Soares, V.J. Trava-Airoldi, A.O. Lobo, F.R. Marciano, Morphological analysis and cell viability on diamond-like carbon films containing nanocrystalline diamond particles, *Applied Surface Science*. 275 (2013) 258–263. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.122.
- [52] E.R. Petry, C.D. Boeira, F. Cemin, L.M. Leidens, L.T. Bim, D.G. Larrude, M.E.H. Maia da Costa, C.A. Figueroa, Physicochemical structure of SiC_x:H to improve DLC adhesion on steel, *Surface Engineering*. 32 (2016) 779–785. doi:10.1080/02670844.2016.1159277.
- [53] F. Cemin, L.T. Bim, C.M. Menezes, M.E.H. Maia da Costa, I.J.R. Baumvol, F.

- Alvarez, C.A. Figueroa, 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*. 283 (2015) 115–121. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2015.10.031.
- [54] L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 375–379. doi:10.1016/J.TSF.2005.12.154.
- [55] C. Wei, J.-Y. Yen, Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates, *Diamond and Related Materials*. 16 (2007) 1325–1330. doi:10.1016/J.DIAMOND.2007.02.003.
- [56] A.E. Crespi, L.M. Leidens, V. Antunes, B.L. Perotti, A.F. Michels, F. Alvarez, C.A. Figueroa, Substrate Bias Voltage Tailoring the Interfacial Chemistry of a - SiC x : H : A Surprising Improvement in Adhesion of a - C : H Thin Films Deposited on Ferrous Alloys Controlled by Oxygen, (2019). doi:10.1021/acsami.9b03597.
- [57] C.D. Boeira, L.M. Leidens, F. Cemin, E.R. Petry, M.E.H. Maia, S.S.C. Jr, A comprehensive study on different silicon-containing interlayers for a-C : H adhesion on ferrous alloys, *Thin Solid Films*. 645 (2018) 351–357. doi:10.1016/j.tsf.2017.10.043.
- [58] L.M. Leidens, Â.E. Crespi, C.D. Boeira, F.G. Echeverrigaray, C.A. Figueroa, Hydrogen plasma etching mechanism at the a-C:H/a-SiC x:H interface: a key factor for a-C:H adhesion, *Applied Surface Science*. (2018). doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.203.
- [59] F.L. Freire, J.R. Lazaro, D.F. Franceschini, C.A. Achete, Nitrogen Incorporation into Hard Amorphous Carbon Films Obtained by RF Plasma Decomposition of CH₄-N₂ Gas Mixtures, *Physica Status Solidi (B)*. 192 (1995) 493–502. doi:10.1002/pssb.2221920218.
- [60] A. Tóth, M. Mohai, T. Ujvári, I. Bertóti, Chemical structure of silicon-, oxygen- and nitrogen-containing a-C:H films prepared by RF plasma beam CVD, *Thin Solid Films*. 482 (2005) 183–187. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.136.
- [61] S. Delfani-Abbariki, A. Abdollah-zadeh, S.M.M. Hadavi, M. Abedi, S.M.R. Derakhshandeh, Enhancing the adhesion of diamond-like carbon films to steel substrates using silicon-containing interlayers, *Surface and Coatings Technology*. 350 (2018) 74–83.
- [62] C.A. Figueroa, A.S. Ferlauto, F. Alvarez, Identification of the mechanism-limiting nitrogen diffusion in metallic alloys by in situ photoemission electron spectroscopy, *Journal of Applied Physics*. 94 (2003) 5435–5437. doi:10.1063/1.1605250.
- [63] S. Parascandola, T. Telbizova, O. Kruse, The influence of the oxygen partial pressure on the ion nitriding of aluminium ± An investigation by means of real time elastic recoil detection analysis, 163 (2000) 406–410.
- [64] R. Zhang, J. Zhao, Y. Yang, A novel diamond-like carbon film, *Surfaces and Interfaces*. 7 (2017) 1–5. doi:10.1016/J.SURFIN.2017.02.003.
- [65] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 72 (2005) 1–14. doi:10.1103/PhysRevB.72.085401.
- [66] W.G. Cui, Q.B. Lai, L. Zhang, F.M. Wang, Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy, *Surface and Coatings*

- Technology. 205 (2010) 1995–1999. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.093.
- [67] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Springer, 2017.
- [68] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 25 (2006) 11–18. doi:10.1016/j.trac.2005.04.019.
- [69] M.A. Ramírez R, P.C. Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, An evaluation of the tribological characteristics of DLC films grown on Inconel Alloy 718 using the Active Screen Plasma technique in a Pulsed-DC PECVD system, *Surface and Coatings Technology*. 284 (2015) 235–239. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.08.077.
- [70] Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198 VDI-Verlag, Dusseldorf, (1991).
- [71] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *Journal of Materials Processing Technology*. 143–144 (2003) 481–485. doi:10.1016/S0924-0136(03)00300-5.
- [72] European standard UNI EN 1071-3, Advanced Technical Ceramics Methods of Test for Ceramic Coatings Part 3: Determination of Adhesion and Other Mechanical Failure Modes by a Scratch TestTitle, (2005).
- [73] D. ASTM, 3359, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test,” ASTM International. 100 (1997) 12959–19428.
- [74] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-ray electron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation. (1979) 192.
- [75] Q. Chen, C. Zeng, M. Xu, H. Yuan, H. Lv, Z. Wang, X. Wang, Effect of SiN x interlayer thickness on adhesion and friction properties of diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials*. 94 (2019) 186–193. doi:10.1016/j.diamond.2019.01.024.
- [76] L. Cui, Z. Lu, L. Wang, Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding velocity and vacuum pressure, *Carbon*. 66 (2014) 259–266. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.065.
- [77] F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, A.C. Rovani, C.L.G. Amorim, R.L.O. Basso, I.J.R. Baumvol, C.A. Figueroa, Influence of atomic and mechanical attrition on low temperature plasma nitriding of ferrous alloys, *Materials Science and Engineering A*. 527 (2010) 3206–3209. doi:10.1016/j.msea.2010.02.012.
- [78] B. Swatowska, S. Kluska, G. Lewińska, J. Golańska, T. Stapiński, a-SiC x N y: H thin films for applications in solar cells as passivation and antireflective coatings, in: *Electron Technology Conference 2016, International Society for Optics and Photonics*, 2016: p. 101751C.
- [79] C. Jiewei, N. Min, C. Jason, A. Megan, K.S. W., W.B. F., N. Alexandra, Thermodynamics of amorphous SiN(O)H dielectric films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Journal of the American Ceramic Society*. 101 (2017) 2017–2027. doi:10.1111/jace.15350.
- [80] D.Y. Yun, W.S. Choi, Y.S. Park, B. Hong, Effect of H₂ and O₂ plasma etching treatment on the surface of diamond-like carbon thin film, *Applied Surface Science*. 254 (2008) 7925–7928. doi:10.1016/J.APSUSC.2008.03.170.
- [81] A. Grill, D.A. Neumayer, Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy

- characterization, *Journal of Applied Physics*. 94 (2003) 6697–6707. doi:10.1063/1.1618358.
- [82] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, CRC Press, 2016. <https://books.google.com.br/books?id=VVezDAAQBAJ>.
- [83] F. Mangolini, B.A. Krick, T.D.B. Jacobs, S.R. Khanal, F. Streller, J.B. McClimon, J. Hilbert, S. V Prasad, T.W. Scharf, J.A. Ohlhausen, J.R. Lukes, W.G. Sawyer, R.W. Carpick, Effect of silicon and oxygen dopants on the stability of hydrogenated amorphous carbon under harsh environmental conditions, *Carbon*. 130 (2018) 127–136. doi:10.1016/j.carbon.2017.12.096.
- [84] M. Veres, M. Koo, Characterisation of a-C : H and oxygen-containing Si : C : H films by Raman spectroscopy and XPS, 14 (2005) 1051–1056. doi:10.1016/j.diamond.2005.01.020.
- [85] J.K. Tripathi, M. Garbrecht, W.D. Kaplan, G. Markovich, I. Goldfarb, The effect of Fe-coverage on the structure, morphology and magnetic properties of α -FeSi₂ nanoislands, *Nanotechnology*. 23 (2012). doi:10.1088/0957-4484/23/49/495603.
- [86] S.R. Arekat, UV-visible, FTIR and Raman spectra from large band-gap hydrofluorinated amorphous silicon-carbon thin films, *International Journal of Nanoscience*. 9 (2010) 605–608. doi:10.1142/S0219581X10007344.
- [87] L. Jiang, X. Chen, X. Wang, L. Xu, F. Stubhan, K.-H. Merkel, a-SiC_x:H films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature used for moisture and corrosion resistant applications, *Thin Solid Films*. 352 (1999) 97–101.
- [88] E. Broitman, L. Hultman, Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique, *Journal of Physics: Conference Series*. 370 (2012). doi:10.1088/1742-6596/370/1/012009.
- [89] N. Yoshimura, Water vapor permeation through Viton O ring seals, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 7 (1989) 110–112. doi:10.1116/1.575756.
- [90] F. Cemin, C.D. Boeira, C.A. Figueroa, On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel, *Tribology International*. 94 (2016) 464–469. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2015.09.044.
- [91] S. Parascandola, O. Kruse, E. Richter, W. Moeller, Nitriding stainless steels at moderate temperature: Time- and depth-resolved characterization of the near surface composition during the nitriding process, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 17 (1999) 855. doi:10.1116/1.590650.
- [92] C.A. Figueroa, D. Wisnivesky, F. Alvarez, Effect of hydrogen and oxygen on stainless steel nitriding, *Journal of Applied Physics*. 92 (2002) 764–770. doi:10.1063/1.1483893.