



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

**FÍSICO-QUÍMICA DA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE AÇO AISI 4140
UTILIZANDO INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO**

FELIPE CEMIN

Caxias do Sul
2015

FELIPE CEMIN

**FÍSICO-QUÍMICA DA ADESÃO DE FILMES DE DLC SOBRE AÇO AISI 4140
UTILIZANDO INTERCAMADAS CONTENDO SILÍCIO**

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

Caxias do Sul, agosto de 2015

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

C394f Cemin, Felipe, 1990-
Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140
utilizando intercamadas contendo silício / Felipe Cemin.-2015.
106 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2015.
Orientador: Prof. Dr.: Carlos A. Figueroa.

1. Físico-química. 2. Ligações químicas. 3. Adesão. 4. Carbono. 5.
Silício. I. Título.

CDU 2.ed.: 544

Índice para o catálogo sistemático:

1. Físico-química	544
2. Ligações químicas	544.14
3. Adesão	544.77.052.2
4. Carbono	549.21
5. Silício	543.632.492

CATALOGAÇÃO NA FONTE ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA

Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

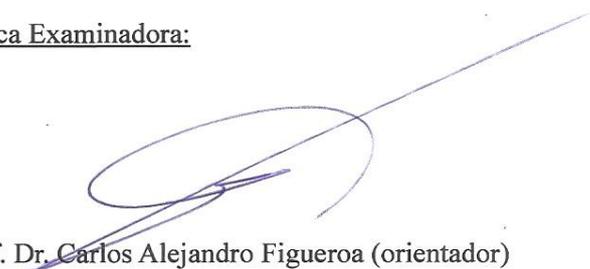
"Físico-química da adesão de filmes de DLC sobre aço AISI 4140 utilizando intercamadas contendo silício".

Felipe Cemin

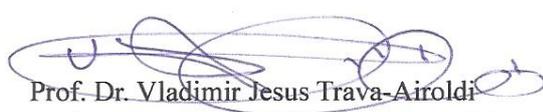
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento,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

Caxias do Sul, 05 de agosto de 2015.

Banca Examinadora:



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



Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais



Prof. Dr. Marcelo Giovaneta
Universidade de Caxias do Sul



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

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, composta pelos meus pais Ivete e Gilberto e pelos meus irmãos Lucas e Caroline, pelo carinho, incentivo, apoio e compreensão que sempre me proporcionaram.

Ao meu orientador, professor Dr. Carlos A. Figueroa, pelos 7 anos de orientação que compreenderam a minha iniciação científica e o meu mestrado. Agradeço pelas lições diárias de aprendizado em relação ao método científico e à formação de um pesquisador independente, assim como pelas diversas oportunidades de crescimento pessoal e intelectual que ele me proporcionou. Foi uma longa caminhada que fizemos juntos, refletindo numa “excelente interação simbiótica do orientando-orientador”.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, que contribuiu para qualificar minha formação acadêmica e profissional, e à secretária do Programa, Margarida Borges.

A cada um dos colegas de laboratório, pela amizade, companheirismo e momentos de descontração, em especial aos amigos: Letícia Bim, Carla Boeira, Ângela Crespi, Leonardo Leidens, Saron de Mello, Bruna Louyse, Marcia Freisleben e Caren Menezes.

À Petrobras e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento e concessão da bolsa de Mestrado.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS), à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (INES), por disponibilizarem recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho de mestrado. Nestas instituições, pude contar com o apoio dos professores Fernando Lázaro Freire Junior, Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa e Fernando Alvarez, e da aluna de doutorado Mónica Morales.

E a todos os demais não citados, mas que colaboraram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho de mestrado.

“A mais bela e profunda experiência é a sensação de mistério. Ela é semeadora de toda verdadeira ciência. O homem para quem essa emoção é estranha, que não mais pode se maravilhar e se sentir arrebatado de admiração, está praticamente morto.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O carbono tipo diamante (DLC) é um material de revestimento que tem atraído grande interesse devido às propriedades de alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. Intercamadas contendo silício são amplamente utilizadas para melhorar a adesão do DLC em ligas ferrosas, embora o fenômeno que gera a adesão ainda não seja bem entendido. Neste contexto, o objetivo desse estudo é compreender claramente os fenômenos físico-químicos e as ligações químicas que são responsáveis pela adesão de filmes de DLC sobre aços, utilizando intercadas contendo silício produzidas em diferentes condições de processamento. Os filmes foram depositados sobre o aço AISI 4140 por deposição química a vapor assistida por plasma pulsado de corrente contínua utilizando confinamento eletrostático. As intercadas foram produzidas a partir de tetrametilsilano em diferentes tempos e temperaturas de deposição, e o filme de DLC foi subsequentemente depositado sobre as intercadas a partir de acetileno, utilizando-se as mesmas condições experimentais para todas as amostras. A estrutura físico-química dos filmes produzidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de Raios X por dispersão em energia, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente e espectroscopia Raman. As ligações químicas nas interfaces do sistema aço/intercamada/DLC foram avaliadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X. Por fim, a carga crítica para delaminação dos filmes foi medida por testes de nanoesclerometria linear. Os resultados mostraram que a espessura e a estrutura química das intercadas são dependentes do tempo e da temperatura de deposição, mas a temperatura foi estabelecida como o parâmetro chave de controle da cinética de reação e de crescimento da intercamada. A intercamada é estruturada como um carbeto de silício amorfo hidrogenado com formação preferencial de ligações Si-C em temperaturas de deposição a partir de 300°C. Para as amostras com intercamada depositada a partir dessa temperatura de transição, a adesão dos filmes de DLC é alcançada, sem delaminação espontânea. A melhora na adesão está associada com as ligações químicas formadas nas interfaces. Enquanto as ligações C-C e Si-C são formadas na interface intercamada/DLC, ligações Si-Fe são formadas na interface aço/intercamada. A presença de hidrogênio e oxigênio residual na estrutura da intercamada prejudica a adesão dos filmes de DLC.

Palavras chave: DLC. Carbono amorfo. Intercamada de silício. Adesão. Ligações químicas.

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) is a thin film material that has attracted much attention due to its properties as high wear resistance and super-low friction coefficient. Although silicon-based intermediate layers are employed to enhance the adherence of DLC films on ferrous alloys, the role of such buffer layers is not yet understood in chemical terms. In this context, the aim of this study is to clearly understand the physical-chemical phenomena and chemical bonding guaranteeing the DLC adhesion on ferrous alloys using Si-based interlayers deposited by different process conditions. The films were deposited on AISI 4140 steel by pulsed direct current plasma enhanced chemical vapor deposition assisted by electrostatic confinement. The interlayers were grown from tetramethylsilane at different deposition temperatures and times and the DLC thin film was grown from acetylene with the same experimental conditions for all samples. The physical-chemical structure of the bi-layers produced was evaluated by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, glow discharge optical emission spectroscopy and Raman spectroscopy. The local chemical bonds at the interfaces of the steel/interlayer/DLC structure were evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy. Finally, the critical loads for thin films delamination were measured by nanoscratch testing. The results show that the interlayer thickness and structure are dependent on both deposition time and temperature, but the temperature was established as being the key parameter controlling the reaction kinetic and the interlayer growth. The interlayer is structured as a hydrogenated amorphous silicon carbide alloy with enhanced formation of Si–C bonds at deposition temperatures $\geq 300^{\circ}\text{C}$. At such transition temperature of interlayer deposition, adhesion of DLC is reached, with no spontaneous delamination. The improved adhesion is associated with the nature of chemical bonds formed in the interfaces. Whereas C–C and C–Si bonds are formed on the interlayer/DLC interface, the steel/interlayer interface is constituted by Si–Fe bonds. The presence of hydrogen and residual oxygen in the interlayer structure degrades the adhesion of DLC thin films.

Keywords: DLC. Amorphous carbon. Silicon interlayer. Adhesion. Chemical bonding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações para “ <i>diamond-like carbon</i> ” em função do ano de publicação	19
Figura 2 – Diagrama ilustrativo da dependência da estrutura química do a-C com a dureza e com a quantidade percentual de hidrogênio [25].....	20
Figura 3 – Hibridizações possíveis para os orbitais 2s e 2p do átomo de carbono [20]	21
Figura 4 – Ilustrações de algumas das formas alotrópicas do carbono, com as representações de suas respectivas estruturas químicas	21
Figura 5 - Diagrama ternário de fases para o a-C [20]	22
Figura 6 – Fração de carbonos sp ³ em função da energia dos íons [20].....	25
Figura 7 – Reator PECVD [9]	26
Figura 8 – Arranjo estrutural do a-C:H [20].....	27
Figura 9 – (a) Esquema da câmara de confinamento eletrostático e (b) imagem do plasma confinado no interior do dispositivo [33].....	29
Figura 10 – Aplicações tribológicas para os revestimentos DLC [24].....	31
Figura 11 – Aplicações diversas para os revestimentos DLC.....	32
Figura 12 – Ilustrações e imagens de microscopia dos mecanismos físicos de delaminação dos filmes de a-C sobre ligas metálicas [45,46,34].....	34
Figura 13 – Ilustrações esquemáticas a nível atômico para a interface de filmes de ta-C depositados sobre diferentes materiais [21]	35
Figura 14 – Estrutura química de alguns compostos à base de silício [64]	38
Figura 15 – Ilustrações das estruturas químicas de filmes de a-SiC:H depositados a partir de TMS por PECVD em (a) baixas e (b) altas pressões [75]	41
Figura 16 – Dependência da energia do <i>gap</i> óptico e da intensidade de fotoluminescência de filmes de a-SiC:H em função da temperatura de deposição [76]	42
Figura 17 – Equipamento de deposições por PECVD do LESTT-UCS	44
Figura 18 – Representação esquemática do ensaio de riscamento unidirecional na superfície de um material revestido por um filme fino [5]	54
Figura 19 – (a) Micrografia de MEV em seção transversal e (b) seu respectivo mapeamento de composição química elementar obtido por EDE	56

Figura 20 – Espessura da intercamada contendo silício em função do tempo de deposição.....	57
Figura 21 – Espessura da intercamada contendo silício em função da temperatura de deposição.....	58
Figura 22 – Logaritmo natural de k em função do inverso da T absoluta de deposição da intercamada contendo silício.....	60
Figura 23 – (a) Perfil qualitativo da composição química elementar do sistema estudado em função da profundidade e (b) sua respectiva ilustração atômica ampliada.....	62
Figura 24 – Perfil da cratera de GDOES sobreposto a uma imagem de MEV ampliada.....	64
Figura 25 – Perfis qualitativos para (a) silício e (b) carbono, em função da profundidade, obtidos por GDOES para diferentes temperaturas de deposição da intercamada.....	65
Figura 26 – Razões C/H e Si/C para os conteúdos relativos desses elementos químicos na região da intercamada, em função da temperatura e do tempo de deposição.....	66
Figura 27 – (a) Espectro Raman obtido para o filme de a-C:H com intercamada depositada a 300°C por 10 min e (b) diagrama ilustrativo dos diferentes espectros Raman para materiais de carbono [20].....	68
Figura 28 – Razão I _D /I _G e posição da banda G nos filmes de a-C:H em função (a) do tempo e (b) da temperatura de deposição da intercamada.....	69
Figura 29 – Espectros Raman obtidos para as intercamadas depositadas em diferentes temperaturas, por 10 min, sobre o aço AISI 4140.....	70
Figura 30 – Ilustração do sistema material estudado, evidenciando as duas interfaces da intercamada de a-SiC:H.....	73
Figura 31 – (a) Ilustração da região analisada por XPS para a interface aço/a-SiC:H e (b) deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 2p _{3/2} do ferro.....	74
Figura 32 – (a) Deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 2p do silício para diferentes temperaturas de deposição da intercamada e (b) conteúdo percentual de oxigênio atômico presente na intercamada e seus respectivos espectros nas diferentes temperaturas de deposição.....	75
Figura 33 – Deconvolução dos espectros dos fotoelétrons associados ao nível 1s do carbono para diferentes temperaturas de deposição da intercamada de a-SiC:H.....	76

Figura 34 – (a) Ilustração da região analisada por XPS para a interface a-SiC:H/a-C:H e deconvolução dos espectros dos fotoelétrons associados ao nível (b) 2p do silício e ao nível (c) 1s do carbono para diferentes temperaturas de deposição da intercamada.....	78
Figura 35 – Imagens de amostras de aço AISI 4140 com e sem revestimento.....	81
Figura 36 – Imagem superficial das amostras de aço AISI 4140 revestidas com a-C:H com a intercamada de a-SiC:H depositada por 10 min em diferentes temperaturas	82
Figura 37 – Ilustração esquemática do sistema material aço/a-SiC:H/a-C:H e das ligações químicas nas interfaces da intercamada de a-SiC:H depositada em temperatura a partir de 300°C	84
Figura 38 – Ilustração esquemática do sistema material aço/a-SiC:H/a-C:H e das ligações químicas nas interfaces da intercamada de a-SiC:H depositada em temperatura menores de 300°C	85
Figura 39 – Imagens de MEV em seção transversal da amostra em que a intercamada de a-SiC:H foi depositada por 10 min a 200°C entre o filme de a-C:H e o aço AISI 4140.....	86
Figura 40 – (a) Comportamento da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento no ensaio de esclerometria linear e (b) imagem de MO da trilha de riscamento na superfície da amostra estudada	87
Figura 41 – Imagens de MEV da trilha de riscamento (a) imediatamente antes da delaminação e (b) quando a L_c é atingida, mostrando o processo de delaminação..	88
Figura 42 – Carga crítica de deslocamento para os revestimentos produzidos em função da temperatura de deposição da intercamada de a-SiC:H.....	88
Figura 43 – Imagem superficial das amostras de aço AISI 4140 revestidas com a-C:H na presença de intercamada de a-SiC:H depositada a 300°C em diferentes tempos	89
Figura 44 – Carga crítica de deslocamento para os revestimentos produzidos em função do tempo de deposição da intercamada de a-SiC:H	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas características estruturais e propriedades de materiais à base de carbono [20]	24
Tabela 2 – Temperaturas de deposição e substratos de filmes de a-SiC:H	40
Tabela 3 – Reações de superfície no crescimento de filmes de a-SiC:H utilizando TMS [72].....	40
Tabela 4 – Composição química (em massa) do aço AISI 4140 (%) [80].....	43
Tabela 5 – Condições experimentais de processo para o pré-tratamento.....	46
Tabela 6 – Condições experimentais de processo para a deposição da intercamada contendo silício.....	47
Tabela 7 – Condições experimentais de processo para a deposição do filme de DLC	47

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação fundamental da fotoemissão de elétrons em XPS.....	52
Equação 2 – Espessura da intercamada (em nm) em função da temperatura de deposição (em °C).....	59
Equação 3 – Equação de Arrhenius.....	59
Equação 4 – Equação de Arrhenius expressa utilizando-se logaritmo natural.....	59
Equação 5 – Ajuste linear proposto com base na Equação de Arrhenius.....	60
Equação 6 – Reação química entre $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ e hidrogênio atômico.....	67
Equação 7 – Reação química entre SiH_4 e hidrogênio atômico.....	67
Equação 8 – Reação química genérica proposta para o processo de formação da intercamada contendo silício para temperaturas mais altas.....	72
Equação 9 – Reação química genérica proposta para o processo de formação da intercamada contendo silício para tempos mais altos.....	72
Equação 10 – Reformulação da Equação 8.....	77

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a-C – carbono amorfo

a-C:H – carbono amorfo hidrogenado

a-Si – silício amorfo

a-Si:H – silício amorfo hidrogenado

a-SiC – carbeto de silício amorfo

a-SiC:H – carbeto de silício amorfo hidrogenado

a-SiC:H:O – carbeto de silício amorfo hidrogenado oxigenado

AISI – Sistema Americano para Classificação de Aços

DC – corrente contínua

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

E_a – energia de ativação

EC – confinamento eletrostático

EDE – espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

GDOES – espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente

HMDSO – hexametildisiloxano

k – constante de velocidade de uma reação

L_c – carga crítica

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MO – microscopia óptica

MS – *magnetron sputtering*

PECVD – deposição química a vapor assistida por plasma

PVD – deposição física a vapor

R – constante dos gases

RF – radio frequência

SiC – carbeto de silício

ta-C – carbono amorfo tetraédrico

ta-C:H – carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

T – temperatura

TEOS – tetraetoxisilano

TMS – tetrametilsilano

WC – carbeto de tungstênio

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 CARBONO AMORFO.....	18
2.1.1 Estrutura química	20
2.1.2 Classificação dos filmes de a-C	22
2.1.3 Mecanismo de deposição	24
2.1.4 Filmes de a-C:H obtidos por PECVD	26
2.1.4.1 <i>Pressão de deposição</i>	28
2.1.5 Propriedades e aplicações	29
2.1.6 Adesão de filmes de a-C em ligas metálicas	32
2.1.6.1 <i>Interpretação física da baixa adesão</i>	33
2.1.6.2 <i>Interpretação química da baixa adesão</i>	35
2.1.6.3 <i>Meios para melhorar a adesão do a-C</i>	36
2.2 CARBETO DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO.....	39
2.2.1 Processo e condições de deposição	39
2.2.2 Estrutura e propriedades	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES	44
3.2.1 Equipamento de PECVD	44
3.2.2 Condições de deposição	46
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	48
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.3.2 Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDE)	49
3.3.3 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES)	50
3.3.4 Espectroscopia Raman	51
3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)	52
3.3.6 Esclerometria Linear	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 ESTRUTURA FÍSICO-QUÍMICA DO SISTEMA MATERIAL	55
4.2 LIGAÇÕES QUÍMICAS NAS INTERFACES	73

4.3 ADESÃO PRÁTICA DOS FILMES SOBRE O AÇO	80
4.3.1 Influência da temperatura de deposição da intercamada	81
4.3.2 Influência do tempo de deposição da intercamada.....	89
5 CONCLUSÕES	92
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS	95
ANEXO A	97
ANEXO B	98
ANEXO C	99
REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

A energia que é gerada pela queima de combustíveis fósseis é um dos principais insumos para a manutenção das atividades humanas na Terra. Porém, seu consumo em excesso tem gerado emissões de poluentes na atmosfera de uma forma descontrolada. Além disso, o proeminente cenário de escassez energética tem preocupado diversos segmentos da indústria, que buscam alternativas para tentar reverter esses problemas. Dessa forma, um grande interesse científico e tecnológico está direcionado para as seguintes questões: a utilização de fontes renováveis de energia; o uso eficiente de energia; e a redução de perdas energéticas [1,2,3]. Com esse intuito, novos materiais, tecnologias e processos têm sido pesquisados e desenvolvidos, buscando maior eficiência energética [4].

As perdas energéticas nas indústrias automobilística, aeroespacial, de transformação e de processamento estão diretamente relacionadas com os fenômenos da tribologia, principalmente no que se refere ao atrito e ao desgaste. Perdas energéticas ocorrem nas partes móveis de máquinas, componentes e motores, porque boa parte da energia que seria utilizada para a movimentação do componente é gasta para superar a força de atrito existente entre os corpos em movimento. De uma forma geral, as perdas energéticas devido à resistência ao movimento de partes móveis de máquinas e de componentes equivalem à cerca de um terço do consumo de energia nos Estados Unidos [5]. Analisando-se em uma escala global, na indústria do papel, de 25 a 32% da energia total consumida pela fábrica é utilizada para superar o atrito [6]. Na indústria automobilística, para um carro popular, cerca de 33% da energia do combustível é utilizada para superar o atrito no motor, nos pneus, nos freios e nos sistemas de transmissão, sendo que apenas 21,5% da energia do combustível é utilizada para movimentar o carro [7]. Valores semelhantes de perdas energéticas por atrito em ônibus e caminhões também foram encontrados [8]. Aliado às perdas energéticas por atrito, o desgaste dos componentes e das peças é uma das principais causas de falha mecânica e da baixa vida útil de máquinas industriais e de veículos.

O desenvolvimento de materiais que apresentam propriedades como ultra baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste tem possibilitado diminuir as perdas energéticas em partes móveis de máquinas e motores e aumentar a vida útil desses componentes. Em especial, grandes avanços têm sido

realizados na área da tecnologia de revestimentos de superfícies, possibilitando a deposição de filmes finos com propriedades tribológicas desejáveis sobre esses componentes de interesse [9,10,11]. Os revestimentos com espessura da ordem de nanômetros até alguns micrometros são de especial interesse, pois podem ser aplicados nos componentes já fabricados, não alterando significativamente suas dimensões ou geometrias. Pode-se citar a pesquisa em filmes finos de carbeto de tungstênio (WC), nitreto de titânio (TiN), dissulfeto de molibdênio (MoS₂), nitreto de silício (Si₃N₄), carbeto de silício (SiC), *diamond-like carbon* (DLC) e vários outros materiais nanoestruturados que apresentam as propriedades de alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito [7]. Já foi demonstrado que as perdas energéticas por atrito podem ser diminuídas em mais de 30% ao aplicar um filme fino de DLC sobre a superfície de um aço [12,13]. Para alguns tipos específicos de DLC, reduções de perdas por atrito de até 90% já foram alcançadas [14].

O DLC é um material de revestimento que apresenta um alto potencial para aplicações em eficiência energética, devido às propriedades de elevada resistência ao desgaste e ultrabaixos coeficientes de atrito (em condições lubrificadas ou não), além de alta resistividade elétrica, inércia química, biocompatibilidade, transparência no infravermelho, entre outras [15]. Esse material é mundialmente aplicado como revestimento em componentes das indústrias automotiva, aeroespacial e de processamento, e em ferramentas de corte. Em especial, a indústria automobilística dos Estados Unidos e de países da Europa adotou os filmes finos de DLC para revestir componentes de motores de veículos, como pinos de pistões, tuchos hidráulicos, rolamentos, sistemas de injeção, etc. Estima-se que essa indústria utilize 100 milhões de peças revestidas com DLC por ano [16]. A utilização de DLC em larga escala nas indústrias automotivas de países desenvolvidos foi motivada pelas regulamentações de emissões de poluentes a quais esses países estão atualmente submetidos. O DLC que é aplicado nas partes móveis dos motores dos veículos reduz as perdas de energia por atrito, aumentando a eficiência energética no uso de combustíveis, o que por consequência, diminuiu as emissões de poluentes.

No que se refere às aplicações de DLC (e de qualquer outro material de revestimento), o principal critério de qualidade a ser buscado é uma excelente adesão do revestimento sobre ligas metálicas, em especial, aços. Isso porque, normalmente, são esses os materiais os quais as peças e componentes de máquinas e motores são fabricados. Porém, a grande desvantagem do DLC é que

esse material apresenta altas tensões internas residuais e baixa afinidade química com ligas metálicas, causando sérios problemas de adesão [15,17]. Filmes de DLC necessitam de uma intercamada de adesão entre o substrato e o revestimento, normalmente composta por um filme metálico de cromo ou titânio, ou por um filme de um composto que contenha silício [18,19]. Embora a aplicação de intercamadas de adesão seja bastante utilizada pelas indústrias, existem poucos estudos na literatura que abordam o efeito da variação dos parâmetros de processo durante a deposição da intercamada na adesão do DLC sobre ligas metálicas. Especificamente, não existem estudos que buscam o entendimento do fenômeno físico-químico que garante a adesão de filmes finos de DLC sobre ligas metálicas a partir de intercamadas de adesão. Trata-se de um conhecimento fundamental, e essencial para aperfeiçoar os processos de deposição e para garantir uma longa vida útil das peças e dos componentes em sistemas tribológicos de interesse, tais como motores de combustão interna e máquinas das indústrias de processamento.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é compreender claramente os fenômenos químicos e físico-químicos que geram a adesão de filmes de DLC sobre ligas metálicas a partir de intercamadas contendo silício, depositadas em diferentes condições de processo.

Os objetivos específicos são:

- a) Depositar intercamadas contendo silício a partir de tetrametilsilano (TMS) em diferentes condições de tempo e temperatura, entre o aço AISI 4140 e o filme fino de DLC, através do processo de deposição química a vapor assistida por plasma pulsado de corrente contínua com confinamento eletrostático (EC-PECVD);
- b) Caracterizar o sistema material obtido, a partir de um estudo sistemático da estrutura físico-química das intercamadas e do filme de DLC;
- c) Realizar um estudo das ligações químicas presentes nas duas interfaces da intercamada, isto é, nas interfaces aço/intercamada e intercamada/DLC;
- d) Correlacionar a estrutura físico-química da intercamada e as ligações químicas presentes nas interfaces com os resultados obtidos em ensaios para avaliar a adesão do filme de DLC no sistema material estudado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão discutidos os assuntos de interesse para este trabalho, que foram introduzidos no Capítulo 1. Serão apresentados, inicialmente, as principais características, propriedades, aplicações e métodos para deposição dos filmes de DLC. Em seguida, o problema da baixa adesão do DLC sobre ligas metálicas será tratado a partir dos pontos de vista físico e químico. Por fim, serão apresentadas algumas características estruturais e propriedades do material que compõe a intercamada contendo silício.

2.1 CARBONO AMORFO

O termo DLC descreve, atualmente, uma ampla variedade de materiais de revestimento à base de carbono amorfo (a-C), embora que, para alguns especialistas da área, o termo se refira somente às formas de a-C com estrutura e propriedades semelhantes às do diamante [16,20,21,22]. Os primeiros relatos da síntese de filmes de a-C foram publicados na década de 1950, por quatro diferentes cientistas alemães que estudaram a ionização dos hidrocarbonetos acetileno e benzeno em aparatos de estudos de descarga luminescente por corrente contínua, o que posteriormente consistiria na técnica de PECVD. Essas investigações iniciais produziram a formação de filmes duros, com alta densidade e de cor preta, depositados no cátodo do aparato experimental [16]. O próximo trabalho experimental de destaque na área de a-C foi produzido por Aisenberg e Chabot, em 1971, quando pela primeira vez, o termo DLC foi utilizado [23]. Os filmes foram produzidos por deposição por feixe de íons, e sua estrutura e propriedades foram intensivamente investigadas pelos dois cientistas. Os filmes se revelaram isolantes elétricos, quimicamente resistentes, opticamente transparentes, resistentes ao desgaste, e com uma estrutura parcialmente cristalina, com parâmetros de rede similares ao do diamante.

Desde a década de 1970, a pesquisa em DLC se espalhou pelo mundo todo, e desempenhou um papel fundamental no descobrimento e na caracterização das diversas estruturas e propriedades de filmes de a-C. A Figura 1 apresenta o número de publicações registradas na base de dados *Scopus* que apresentam o termo “diamond-like carbon” no título, no resumo ou nas palavras-chave, em função do

tempo. Percebe-se que o número de publicações na área aumentou consideravelmente, desde a década de 1980 até os anos 2000 [16]. Esse aumento contínuo de pesquisas em DLC se deve ao desenvolvimento das diferentes técnicas de deposição de filmes finos, aliado às mais diversas fontes de carbono existentes na natureza (como os hidrocarbonetos e o próprio grafite), abrindo uma ampla gama de possibilidades. Uma vez estabelecido o conhecimento científico, a partir da primeira década dos anos 2000, o interesse industrial no DLC se tornou grande, especialmente para aplicações de engenharia nas indústrias automotiva, aeroespacial e de processamento, e no revestimento de ferramentas, devido à combinação única entre baixo coeficiente de atrito e elevada dureza e resistência ao desgaste [15,16,24].

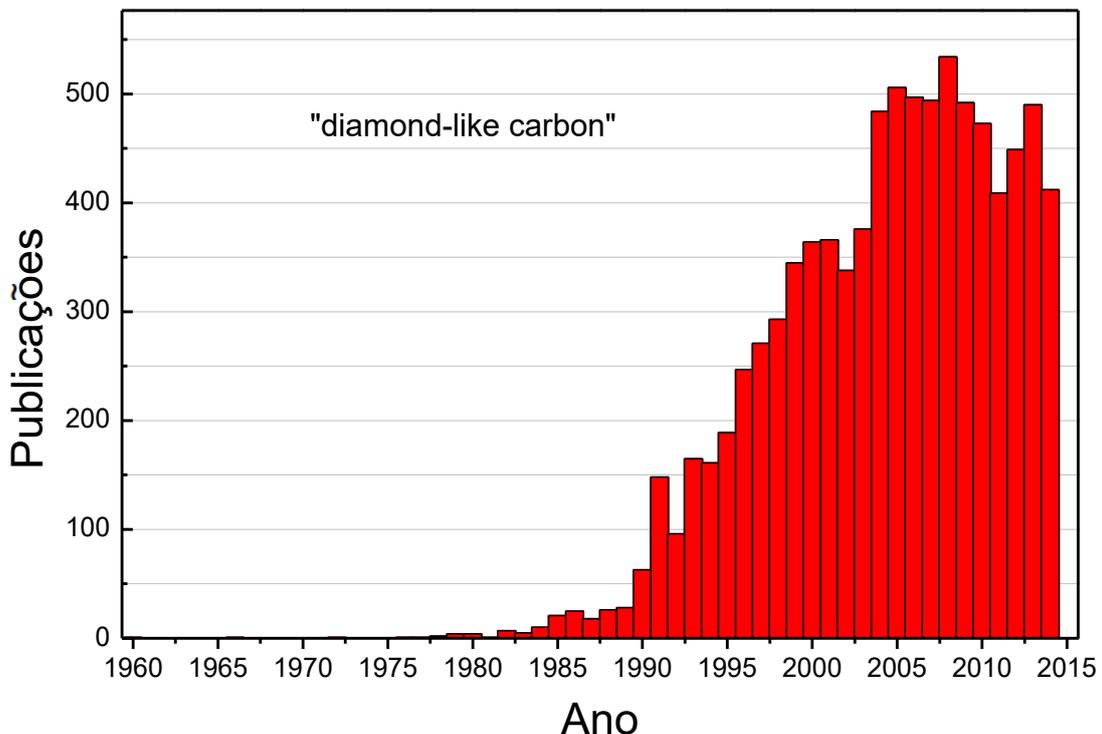


Figura 1 – Número de publicações para “diamond-like carbon” em função do ano de publicação
Fonte: base de dados Scopus.

Os filmes finos de a-C apresentam uma estrutura química que pode variar entre as estruturas do diamante policristalino, dos hidrocarbonetos alifáticos e do grafite, dependendo dos métodos e condições de deposição e da composição química dos precursores utilizados. Essa dependência estrutural do a-C está apresentada de uma forma muito simplificada no diagrama esquemático da Figura 2, que relaciona a estrutura de alguns materiais à base de carbono com a propriedade

mecânica de dureza e com a quantidade percentual de hidrogênio nesses materiais. Essa variedade de estruturas, que será avaliada em detalhes nas próximas seções, é a responsável pela grande diversidade de propriedades físicas, químicas, mecânicas, elétricas, ópticas e tribológicas dos filmes finos de a-C, tornando esse material tão interessante para as mais diversas aplicações [22,25].

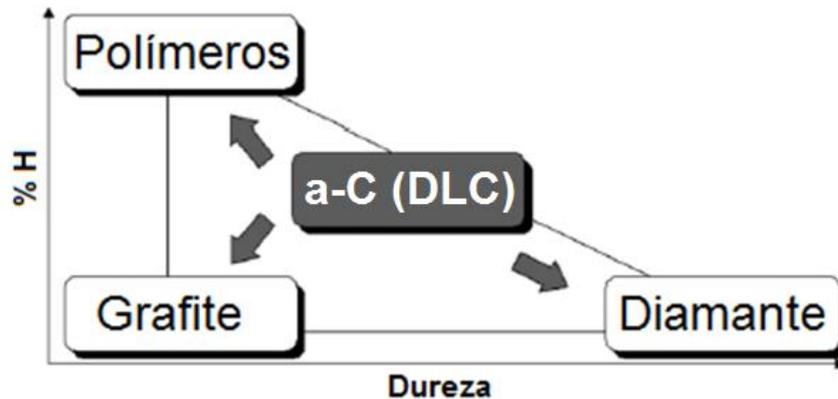


Figura 2 – Diagrama ilustrativo da dependência da estrutura química do a-C com a dureza e com a quantidade percentual de hidrogênio [25]

2.1.1 Estrutura química

O carbono é um elemento químico que pode existir sob mais de uma forma cristalina (propriedade de polimorfismo). Isso ocorre devido à versatilidade proporcionada pela mistura dos orbitais s e p do segundo nível energético do carbono, que origina os orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 . Tais formas de hibridização do átomo de carbono podem ser vistas na Figura 3. Para um carbono hibridizado na forma sp^3 , são permitidas quatro ligações sigma (σ) aos elétrons de valência nos quatro orbitais híbridos. Nesse caso, todos os orbitais que formam ligações químicas se interpenetram frontalmente. Para um carbono hibridizado na forma sp^2 , um dos orbitais p não hibridiza. Nesse caso, três elétrons de valência formam ligações σ em um mesmo plano com os átomos adjacentes; o quarto elétron está num orbital “puro” de dois lobos que forma uma ligação pi (π) superposta com o orbital π de outro átomo de carbono. Como a interpenetração é menos intensa, as ligações π são mais fracas do que as ligações σ . Por fim, para um carbono hibridizado na forma sp , dois orbitais p não hibridizam, ocorrendo a formação de duas ligações σ e duas ligações π [26,27].

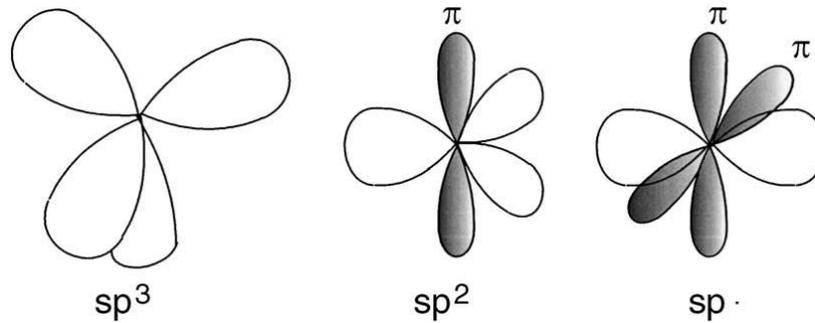


Figura 3 – Hibridizações possíveis para os orbitais 2s e 2p do átomo de carbono [20]

A Figura 4 apresenta as imagens de algumas formas alotrópicas do carbono, com as representações de suas respectivas estruturas químicas. O diamante é o material mais duro conhecido até então e possui em sua estrutura tetraédrica somente ligações σ entre carbonos com hibridização do tipo sp^3 . Os materiais gráfiticos (pó de grafite, nanotubos de carbono e fibras de carbono) possuem um arranjo de átomos hexagonal e então as ligações entre carbonos são do tipo sp^2 . O a-C é um híbrido das estruturas do diamante e do grafite e, sendo assim, possui propriedades intermediárias entre as duas primeiras formas cristalinas. Alguns tipos de a-C são extremamente duros e compostos principalmente por carbonos sp^3 , enquanto que outros são macios devido à grande presença de carbonos sp^2 , normalmente arranjados na forma de anéis aromáticos. O carbono hibridizado na forma sp dificilmente é encontrado no a-C. Por não apresentar qualquer tipo de estrutura cristalina de longo alcance, o a-C é caracterizado pela desordem estrutural [20,26].

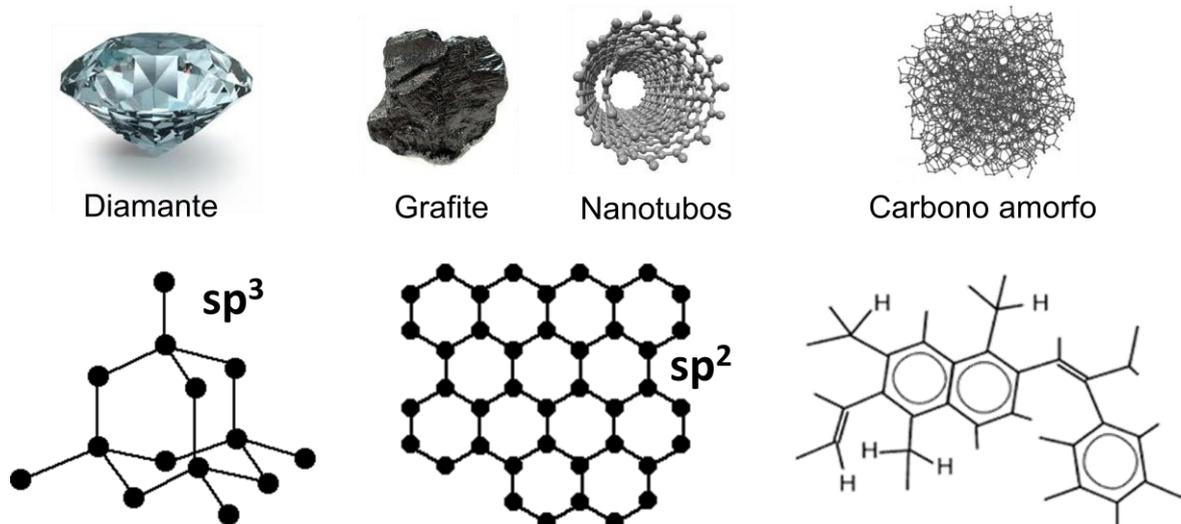


Figura 4 – Ilustrações de algumas das formas alotrópicas do carbono, com as representações de suas respectivas estruturas químicas

Fonte: Google Imagens

A estrutura química do a-C pode variar substancialmente em função dos métodos de deposição, das condições de sua formação e dos precursores utilizados, influenciando na quantidade de carbonos sp^3 e de carbonos sp^2 , e na presença ou na ausência de hidrogênio e de outros elementos químicos [16,20,21,22].

2.1.2 Classificação dos filmes de a-C

As diferentes estruturas e composições químicas de materiais à base de a-C são comumente apresentadas em um diagrama ternário de fases, conforme o que está apresentado na Figura 5. Ele exhibe os domínios específicos das várias formas de a-C que compõem toda a família de revestimentos DLC, em relação à quantidade de carbonos com hibridizações sp^2 e sp^3 e com o conteúdo de hidrogênio [20].

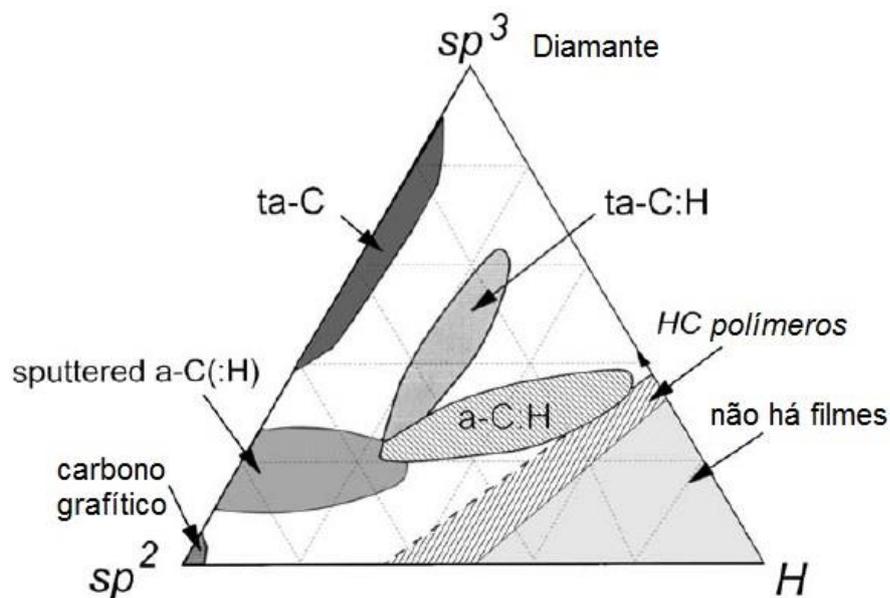


Figura 5 - Diagrama ternário de fases para o a-C [20]

Ao longo do eixo mais esquerdo do diagrama ternário da Figura 5, é possível observar algumas formas de DLC livres de hidrogênio. O carbono grafítico, também chamado de carbono vítreo, está localizado no canto inferior deste eixo, e apresenta basicamente carbonos sp^2 , não sendo classificado como DLC. Este material pode ser obtido pelo processo de evaporação por deposição física a vapor (PVD) [15]. Em seguida, observa-se o *sputtered* a-C, uma forma de a-C sem hidrogênio com uma fração de carbonos sp^3 maior do que o carbono vítreo. Porém, a presença de

carbonos sp^2 ainda é dominante nesse material, pois a maior parte dos íons produzidos durante a deposição é de baixa energia. O *sputtered* a-C é obtido através da técnica PVD de pulverização catódica (conhecida também por *magnetron sputtering* – MS), onde um plasma de íons de argônio (Ar) é utilizado para remover átomos de carbono de um alvo de grafite puro por transferência de momento, e criar um fluxo de íons de carbono que devem se depositar sobre o material de interesse. Se gás hidrogênio for adicionado durante o processo (MS reativo), pode-se obter o *sputtered* a-C:H, representado no diagrama da Figura 5 como uma área de domínio que se estende do eixo mais esquerdo em direção ao centro do diagrama [9,20]. Aumentando-se ainda mais o conteúdo de carbonos sp^3 , é possível obter-se o carbono amorfo tetraédrico (ta-C) – justamente porque a elevada fração de carbonos sp^3 permite formar uma estrutura tetraédrica. Esse material pode ser obtido pelas seguintes técnicas: deposição por laser pulsado (PLD); deposição por feixe de íons de massa selecionada (MISB); deposição por arco catódico; entre outras. Nesses processos, um feixe de íons de carbono com energia bem definida, próxima a 100 eV, é produzido e acelerado em direção ao substrato, formando um filme com uma elevada fração de carbonos sp^3 [15,16].

A segunda região de interesse do diagrama da Figura 5 está representada no canto inferior direito. Nessa região, a quantidade de hidrogênio é tão grande que impede o material de formar uma rede totalmente conectada, impossibilitando a formação de filmes e dando origem a moléculas de gases [15]. Uma linha limite divide essa região com a terceira e última região de interesse do diagrama, que compõe os filmes de DLC hidrogenados. O carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) é normalmente obtido através da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), pela decomposição iônica de um hidrocarboneto, sendo o metano e o acetileno os precursores mais utilizados. Esse material encontra-se na região central do diagrama, e por isso, apresenta em sua composição um misto de carbonos sp^3 , carbonos sp^2 e hidrogênio [20]. No presente trabalho de pesquisa, o filme será depositado a partir da técnica de PECVD e, por isso, uma atenção especial à essa técnica e ao filme de a-C:H será dada na seção 2.1.4. Por fim, o carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) se encontra entre os domínios do ta-C e do a-C:H, e pode ser obtido em processos PECVD com densidade de plasma aumentada, utilizando recursos como: ressonância cíclotron eletrônica (ECR); plasma acoplado indutivamente (ICP); e fontes de feixes de plasma (PBS) [15].

A Tabela 1 apresenta algumas características estruturais e propriedades de diferentes materiais à base de carbono. As principais formas de a-C mencionadas nesta seção (*sputtered* a-C, ta-C, ta-C:H e a-C:H) estão incluídas.

Tabela 1 – Algumas características estruturais e propriedades de materiais à base de carbono [20]

	sp ³ (%)	H (%)	Dureza (GPa)	Coefficiente de atrito (em ar úmido)	Densidade (g cm ⁻¹)
Diamante	100	0	100	0,1	3,515
Grafite	0	0	5	0,1-0,2	2,267
<i>sputtered</i> a-C	5	0	-	-	2,2
ta-C	80-88	0	80	0,05-0,25	3,1
ta-C:H	70	30	50	-	2,4
a-C:H duro	40	30-40	10-20	0,02-0,3	1,6-2,2
a-C:H macio	60	40-60	<10	0,01-0,15	1,2-1,6
Polietileno	100	67	0,01	-	0,92

Os filmes de a-C:H podem ainda ser modificados pela incorporação de elementos químicos metálicos (Ti, W) e não metálicos (B, O, N, F, Si), dando origem às formas conhecidas como a-C:H:Me e a-C:H:X, respectivamente.

2.1.3 Mecanismo de deposição

As técnicas de deposição de filmes de a-C mencionadas na seção 2.1.2 se constituem, em sua maioria, por tecnologias modernas a vácuo assistidas por plasma. Em qualquer processo por plasma ocorrem reações de ionização e de dissociação de espécies gasosas, sendo que os íons resultantes são acelerados em direção à superfície do material a ser revestido (chamado de substrato) [9,11].

Para as deposições a plasma de a-C, o fluxo de íons de carbono que chega à superfície do material apresenta uma fração de íons que irá se fixar na superfície mais externa e outra fração capaz de penetrar na superfície do material. Esses comportamentos se explicam pelos seguintes mecanismos [20,28]:

1) Um íon de carbono de baixa energia não terá força suficiente para penetrar na superfície do filme em crescimento e, dessa forma, irá se juntar a alguma ligação não preenchida presente na superfície, mantendo-se em um estado de menor energia, preferencialmente de hibridização sp²;

2) Um íon de energia apropriada pode passar através dos interstícios e penetrar na subsuperfície que contém as primeiras camadas de a-C depositado. Essa penetração aumenta a densidade local pela inserção de um novo elemento,

então as ligações locais devem rearranjar-se em torno dele. A forma como as ligações irão se rearranjar é uma função da densidade do elemento que penetrou. Por sua vez, a densidade de materiais à base de a-C atinge um valor máximo quando a energia do íon de carbono é de 100 eV. Assim, se a densidade do íon de carbono for alta, o que significa íons com energia de aproximadamente 100 eV, as hibridizações da rede irão se tornar sp^3 ; se a densidade do íon for baixa, as hibridizações se ajustam para carbonos sp^2 ;

3) Os íons que apresentam uma energia muito alta, acima de 100 eV, irão penetrar no material e sofrer colisões elásticas com o núcleo dos átomos. Além disso, esses íons precisam dissipar sua energia cinética excedente, e irão sofrer o processo de relaxamento, o que diminui sua densidade e tende a arranjar os átomos ao seu redor em hibridização sp^2 .

Fica claro então que existe uma energia ótima dos íons de carbono, de cerca de 100 eV, que é capaz de maximizar a densidade do íon, formar hibridizações sp^3 e com isso alcançar estrutura e propriedades semelhantes às do diamante. A Figura 6 apresenta a fração de carbonos sp^3 (C-C) para um filme de a-C em função da energia de chegada desses íons. Nota-se que, para uma energia do íon de carbono de cerca de 100 eV, a fração de carbonos sp^3 é máxima, de acordo com o mecanismo explicado acima [20,28].

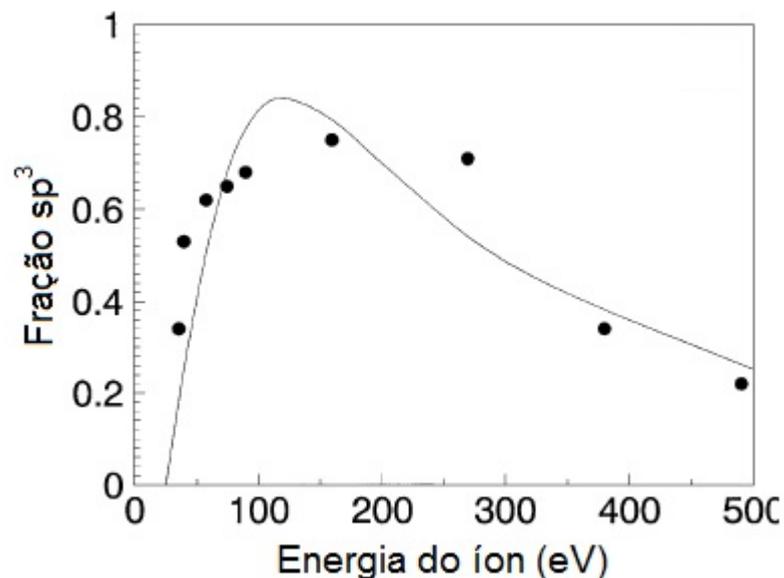


Figura 6 – Fração de carbonos sp^3 em função da energia dos íons [20]

2.1.4 Filmes de a-C:H obtidos por PECVD

Grande parte da pesquisa em filmes de a-C é realizada a partir do processo PECVD, devido a uma série de vantagens oferecidas pela técnica. Ela permite a produção de filmes com espessura uniforme em substratos com características tridimensionais, e elevadas taxas de deposição podem ser alcançadas, resultando em filmes bastante espessos. Outra vantagem do processo é a simplicidade do equipamento, que pode ser facilmente adaptado para outros processos variantes e que não requer bombeamento para alto e ultra alto vácuo [29].

O processo de PECVD consiste na deposição de um material sólido sobre uma superfície, a partir de reações químicas que ocorrem na fase vapor. De uma forma geral, o substrato é inserido no interior de um reator que recebe um fluxo contínuo de gases. A ionização dos gases ocorre através de uma descarga elétrica, que é aplicada por uma fonte de tensão entre dois eletrodos (catodo e anodo). A ionização dos gases gera uma descarga luminescente, conhecida como plasma, que é sustentada pelas colisões dos elétrons com as moléculas do gás presentes no reator. As espécies ionizadas são reativas e podem combinar-se no próprio plasma ou próximo à superfície do substrato. O produto dessas reações é um material que se condensa e se solidifica sobre o substrato, resultando em um filme fino sólido. Esse processo é acompanhado pela geração de subprodutos que são expelidos para fora do reator, juntamente com os gases que não reagiram, através do sistema de bombeamento de vácuo [9,10,29]. A Figura 7 apresenta um esquema do reator de deposição para o processo mencionado.

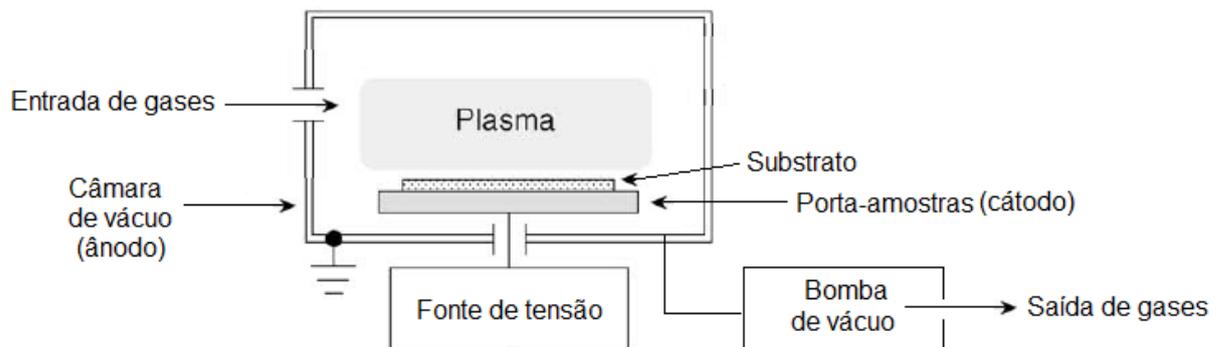


Figura 7 – Reator PECVD [9]

Tradicionalmente, a ionização do gás em processos PECVD ocorre pela aplicação de uma diferença de potencial por uma fonte de tensão de radio

frequência (RF) de 13,56 MHz. Embora amplamente utilizado nos centros de pesquisa, o processo é tecnicamente difícil e caro para ser adaptado à escala industrial (o uso de fontes RF em escala industrial se justifica, por exemplo, na deposição de filmes dielétricos, que tem suas propriedades amplamente melhoradas quando depositados por essas fontes). A utilização de fontes de corrente contínua (DC) surge como uma alternativa para a adaptação do processo de deposição de filmes de DLC à escala industrial, pois torna o processo mais barato. Além disso, o nível de vácuo requerido não é tão alto e essas fontes operam a pressões de até centenas de Pa, fazendo com que a penetração do plasma em furos ou bordas seja bastante eficiente [30].

A partir da técnica de PECVD é possível obter filmes de a-C:H com conteúdos de hidrogênio que podem variar entre 20 e 60%. No filme, o hidrogênio normalmente estará ligado a carbonos sp^3 , como terminação de ligações não preenchidas. Assim, a presença de hidrogênio aumenta a fração de carbonos sp^3 em filmes de a-C:H, e essa fração pode chegar em até 70%. Porém, como a maior parte desses carbonos sp^3 realiza ligações com átomos de hidrogênio, e não com outros carbonos sp^3 , esses filmes são macios e de baixa densidade [21]. A Figura 8 apresenta uma ilustração para modelo da estrutura química do a-C:H proposto por Robertson [20].

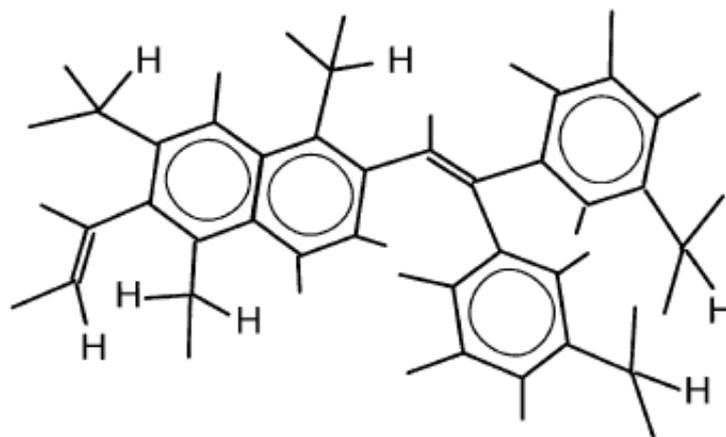


Figura 8 – Arranjo estrutural do a-C:H [20]

De acordo com o modelo, os carbonos sp^2 tendem a formar grupamentos planares para maximizar a interação das ligações π . Três pares de dois átomos de carbonos sp^2 tendem a se agrupar em um anel aromático, devido à estabilidade da estrutura, que permite a deslocalização dos elétrons no anel. O modelo propõe que

esses anéis planares estão incorporados em uma matriz de carbonos sp^3 , sendo que a maioria dos carbonos sp^3 estão ligados a um ou mais átomos de hidrogênio. A matriz de carbonos sp^3 controla as propriedades mecânicas, enquanto que os elétrons das ligações π dos carbonos sp^2 controlam as propriedades elétricas [20].

Durante o processo de deposição de a-C:H por PECVD ocorre a formação de íons moleculares da forma $C_mH_n^+$, pois são utilizados hidrocarbonetos como fontes de carbono. Quando o íon molecular chega à superfície, a ligação entre os carbonos é frequentemente quebrada, e a energia cinética do íon é dividida entre os átomos individuais de carbono gerados, o que diminui bastante a energia do íon incidente. Isso significa que a formação de hibridização sp^3 e por consequência as propriedades do carbono amorfo irão depender dessa redução de energia do íon por átomo de carbono [20].

2.1.4.1 Pressão de deposição

Durante o processo de deposição de a-C:H por PECVD, o plasma deve ser operado à menor pressão possível, a fim de maximizar a presença de íons com a energia desejada de 100 eV, que irão produzir carbonos sp^3 e melhorar as propriedades do material [20,31]. Porém, essa condição de pressões mais baixas (de 1 a 50 Pa) não pode ser alcançada em processos convencionais de DC-PECVD, pois o plasma perderá sua intensidade, ou então necessitará da aplicação de elevadas diferenças de potencial, o que introduzirá instabilidades no processo.

Uma alternativa simples e de baixo custo que propicie a manutenção do plasma DC em baixas pressões nos processos PECVD é a utilização de uma câmara de confinamento eletrostático (EC). Esse dispositivo propicia uma região de plasma denso e uniforme, autossustentado pelo confinamento provocado pela geometria. Seu arranjo possibilita aumentar a trajetória dos elétrons dentro do volume do dispositivo, o que aumenta a probabilidade de colisões de elétrons com moléculas do gás, permitindo a ocorrência e a sustentação do plasma em pressões de gás de 1 a 50 Pa [32,33]. A Figura 9 apresenta uma ilustração da câmara de confinamento eletrostático utilizada em processos de modificações de superfícies a plasma. O dispositivo compreende vários eletrodos arranjos de forma cilíndrica, sendo que os eletrodos são carregados positiva e negativamente de forma alternada a fim de que se comportem como catodo e anodo (Figura 9a). O material que vai

sofrer o tratamento superficial é inserido no interior do dispositivo, que por sua vez é inserido no interior do reator. Quando a diferença de potencial é estabelecida, forma-se uma região de plasma denso e uniforme no interior do dispositivo (Figura 9b) [33].

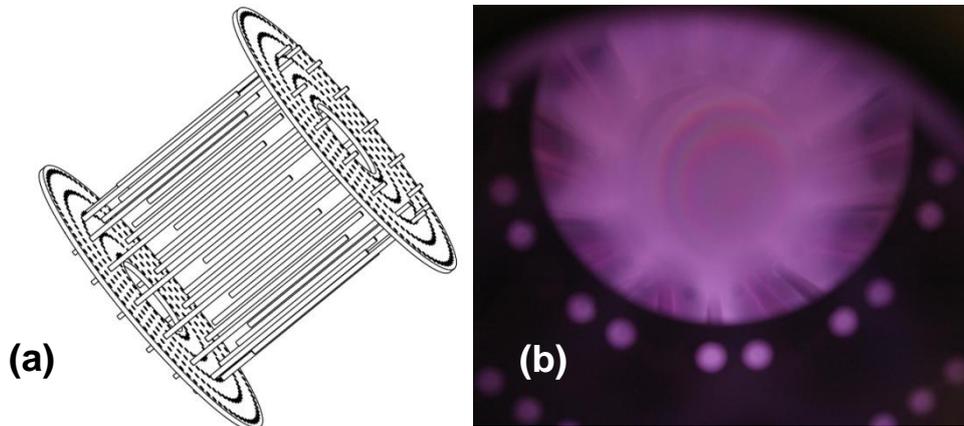


Figura 9 – (a) Esquema da câmara de confinamento eletrostático e (b) imagem do plasma confinado no interior do dispositivo [33]

A utilização de uma câmara de confinamento eletrostático para produção de filmes de a-C:H por DC-PECVD foi recentemente demonstrada por Dufrène e colaboradores [34,35]. De acordo com esses trabalhos, foi possível depositar filmes com características estruturais de a-C:H em pressões de 10 a 40 Pa, sendo que os melhores resultados foram obtidos em uma pressão de deposição de 10 Pa e uma diferença de potencial aplicada de 800 V por uma fonte DC pulsada.

2.1.5 Propriedades e aplicações

Devido às propriedades de ultrabaixo coeficiente de atrito, alta dureza, alta resistência ao desgaste e inércia química, entre outras, os filmes de a-C possuem inúmeras aplicações nas indústrias automotiva, aeroespacial, biomédica, da microeletrônica, de óleo e de gás e da celulose e do papel [15,16].

Uma das propriedades mais interessantes do a-C é o baixo coeficiente de atrito, que costuma variar entre 0,007 e 0,4 no vácuo, e entre 0,05 e 1 em ambientes semelhantes ao ar, com umidade relativa entre 20 e 60% [22]. Para o a-C:H, os menores coeficientes de atrito ocorrem em filmes que foram depositados utilizando-se hidrocarbonetos com uma razão hidrogênio/carbono alta, como é o caso do metano ($H/C = 4$) [36]. Isso se deve ao fato de que uma quantidade extra de

hidrogênio é necessária para eliminar a possibilidade da ocorrência de ligações σ não preenchidas nos átomos de carbono presentes na superfície mais externa do filme de a-C. Se essas ligações permanecerem desocupadas após o final do processo de deposição, fortes interações de adesão devem ocorrer entre a superfície do a-C e o meio a que o material estará exposto, e então um maior atrito deve ser observado [37]. Os filmes derivados de metano apresentam, em geral, um alto teor de hidrogênio e um baixo coeficiente de atrito em vácuo, sendo que valores altos de dureza também podem ser obtidos para esses filmes.

A propriedade de baixo atrito possibilita a utilização de filmes de a-C nos mais variados e inusitados setores de aplicação. A deposição de a-C em alumínio é utilizada na indústria aeroespacial, pois esse material apresenta ultrabaixo coeficiente de atrito em alto vácuo [38]. A combinação entre a leveza do material de construção e o baixo atrito em contato com o ultra alto vácuo espacial garante a eficiência energética da espaçonave. O a-C também é depositado em utensílios de aplicações cotidianas, como em brocas odontológicas, para diminuir ou evitar a dor durante os tratamentos dentários, e em lâminas de aço inoxidável do modelo *Mach 3*[®] da *Gillette*, que possuem um nanocompósito a base de a-C que diminui os cortes e a irritação na pele [16,22].

As propriedades de alta dureza e alta resistência ao desgaste conferem ao a-C um grande potencial em aplicações tribológicas, quando aliadas ao baixo coeficiente de atrito desse material. A aplicação de a-C em ferramentas de corte e usinagem não exige a presença de lubrificantes sólidos ou líquidos para diminuir o atrito e o desgaste em sistemas tribológicos, garantindo maior tempo de vida útil e impedindo mecanismos que ocasionem falhas catastróficas [25]. Na indústria têxtil, por exemplo, uma faca sem revestimento que é utilizada para cortar fibra sintética deve ser afiada a cada 5 segundos. Ao aplicar o a-C, a faca pode cortar por 1 h sem precisar ser afiada (Figura 10a). Filmes de a-C são também aplicados em rolamentos de esfera de carros de corrida (Figura 10b) e em diversas partes móveis dos motores de combustão interna de carros populares, em engrenagens de abas de retenção para o pouso de aviões (Figura 10c) e em válvulas pneumáticas (Figura 10d). Cada uma dessas aplicações demonstra a capacidade desses revestimentos em prevenir o desgaste e reduzir o atrito em condições reais de operação de componentes complexos [24].

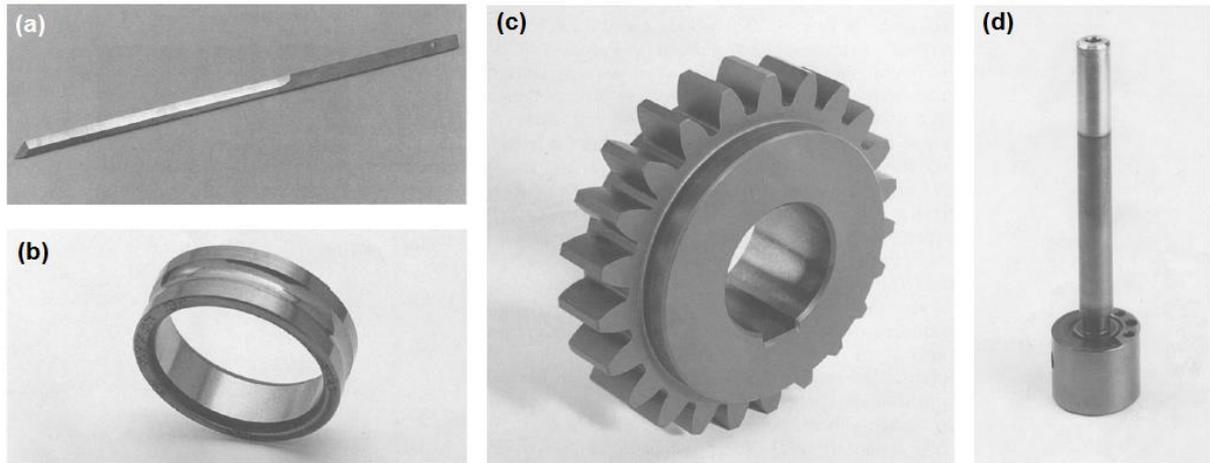


Figura 10 – Aplicações tribológicas para os revestimentos DLC [24]

Nota: (a) faca para corte de fibra sintética; (b) rolamentos de carros de corrida; (c) engrenagens de aviões; (d) válvula pneumática usada para controlar máquinas da indústria do papel.

As propriedades de alta dureza e resistência ao desgaste estão diretamente relacionadas com a fração de carbonos sp^3 presente no DLC, e provém de fortes ligações σ entre seus orbitais. A dureza do a-C:H pode variar entre 10 e 20 GPa, enquanto que a dureza do ta-C pode alcançar valores entre 40 e 80 GPa. A energia de ligação entre dois carbonos sp^3 é de 7,02 eV, enquanto que a energia de ligação média entre carbono e hidrogênio é de 4,3 eV, o que explica a diminuição da dureza em filmes hidrogenados. A formação de ligações fortes requer o bombardeamento de átomos de carbono com a energia de 100 eV, o que confere tensões internas ao revestimento. As tensões compressivas variam de 0,5 a 7 GPa em filmes de a-C:H e podem chegar a 13 GPa em filmes de ta-C [21,22].

Outra propriedade interessante para diversas aplicações é a baixa reatividade química do a-C, devido à alta estabilidade da ligação C–C. Os filmes à base desse material não participam de reações químicas quando em contato com certos ambientes fluidos. Alguns desses revestimentos podem ser mergulhados em meios altamente ácidos ou salinos sem que ocorram reações químicas ou processos de oxidação [37]. O a-C apresenta baixa afinidade química com compostos apolares, como parafinas e hidratos de metano, podendo ser aplicado em tubulações de extração de petróleo para prevenir ou reduzir a formação desses compostos nas paredes dos dutos [39]. Os filmes de a-C também apresentam um excelente recobrimento do substrato, agindo como excelentes barreiras à corrosão. Devido à baixa reatividade química, às fracas interações superficiais e ao excelente recobrimento, este material pode ser utilizado em aplicações que exijam

biocompatibilidade, como em implantes biológicos. Nessa aplicação, o carbono amorfo age como uma barreira contra a difusão de fluidos biológicos e protege o implante contra a corrosão [40].

Filmes finos de a-C também são depositados em fibras ópticas, em painéis de energia solar, em discos magnéticos de armazenamento, na microeletrônica, em utensílios de cozinha antiaderentes, em revestimentos decorativos, etc. [16,20,22,24,25]. A Figura 11 apresenta imagens de algumas peças e utensílios revestidos com DLC. A cor escura é característica dos filmes de a-C com espessura na ordem de micrometros.

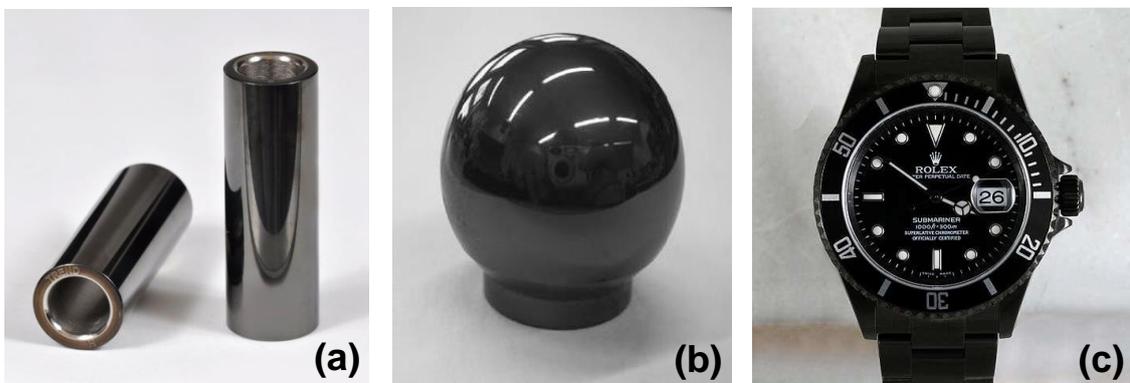


Figura 11 – Aplicações diversas para os revestimentos DLC.
 Nota: (a) pinos de pistões; (b) implante biomédico; (c) relógio de pulso.
 Fonte: Google Imagens

Como o a-C pode ser depositado à temperatura ambiente, materiais como plásticos e ligas metálicas com baixo ponto de fusão podem ser revestidos sem sofrer alteração química ou estrutural [20]. No entanto, uma atenção especial deve ser dada às aplicações que exijam altas temperaturas. A estrutura do a-C é metaestável e pode sofrer grafitação pela ativação térmica ou por irradiação de fótons. O aquecimento desse material também resulta na perda de hidrogênio e de espécies CH_x , sendo que esse processo começa em temperaturas entre 300°C e 400°C [22].

2.1.6 Adesão de filmes de a-C em ligas metálicas

A maior desvantagem dos filmes de a-C é a sua relativa baixa adesão em ligas metálicas, principalmente em aços, ocasionando descolamentos [20,22]. Esse comportamento reduz o potencial do a-C para aplicações industriais e limita a

espessura máxima do filme, a fim de prevenir falhas adesivas e delaminação. Porém, a maior parte das aplicações requer filmes de a-C com espessura maior do que 1 μm , de modo a aumentar a durabilidade do componente ou da peça revestida [15]. A baixa adesão do a-C em ligas ferrosas é comumente interpretada na literatura a partir de um ponto de vista físico, referindo-se ao alto nível de tensões residuais internas do a-C, causadas pelo bombardeamento de íons e átomos durante o processo de deposição, e pela grande diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica do filme e das ligas metálicas [17,28,41,42]. A interpretação química da baixa adesão não é muito comum na literatura; porém, a baixa afinidade química entre o a-C e as ligas metálicas também é um fator que contribui para os processos de delaminação e descolamento do filme [15,21].

2.1.6.1 Interpretação física da baixa adesão

A maior parte das propriedades mecânicas do a-C está intimamente ligada com o bombardeamento de íons durante o processo de deposição. A energia de chegada dos íons, da ordem de dezenas a centenas de eV, tende a elevar significativamente as tensões residuais internas do material, sendo normalmente tensões compressivas, o que ocasiona o descolamento do filme. As tensões compressivas causadas pelo bombardeamento aumentam linearmente com a raiz quadrada da energia de chegada dos íons [17]. As tensões compressivas, o módulo de Young e a dureza tendem a ser proporcionais, uns aos outros. Portanto, maximizar a dureza significa maximizar as tensões internas. Por outro lado, as tensões são inversamente proporcionais à adesão do revestimento ao substrato, causando descolamentos e outros efeitos indesejáveis [20,41].

O modelo proposto por Robertson (que foi apresentado na seção 2.1.3) explica que os íons de média energia que chegam ao material causam tensões, deformações e aumento na densidade pela penetração direta no revestimento ou pelo deslocamento de um átomo superficial. O aumento das tensões e da densidade resulta na transformação da hibridização estável sp^2 para a hibridização metaestável sp^3 [28]. Essa mudança, induzida por uma maior tensão interna, provoca aumento na dureza do revestimento. Para o ta-C, as tensões internas aumentam quase que linearmente com o aumento da quantidade de carbonos sp^3 , enquanto que para o a-C:H, as tensões podem ser explicadas considerando não somente os efeitos das

ligações entre carbonos, mas também das ligações carbono–hidrogênio, do conteúdo de hidrogênio no filme e do hidrocarboneto utilizado [43].

Com o término do processo de deposição ocorre o resfriamento do filme; durante essa etapa, o gradiente de temperaturas é responsável por formar novas tensões compressivas em substratos metálicos [42]. Os coeficientes de expansão térmica do a-C ($2,3 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e das ligas ferrosas ($11,7 \mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$) não são compatíveis, e essa diferença usualmente causa altas tensões residuais e baixa adesão do filme. Uma alternativa viável é utilizar baixas temperaturas de deposição, que reduzem o gradiente de temperaturas e o efeito da expansão térmica [44].

O processo de descolamento ocorre devido à falta de aderência do filme, preferencialmente nas trincas e nas bordas, e inicia-se espontaneamente ainda durante o processo de deposição e resfriamento do filme, quando ocorre a incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica. Gases que são utilizados durante a deposição, como hidrogênio, hidrocarbonetos ou argônio, podem se acumular na forma de gás na interface substrato/revestimento, gerar pressões significativas e romper o filme [45,46]. A Figura 12 apresenta as ilustrações para os mecanismos de descolamento do a-C citados, além de imagens de microscopia dos respectivos fenômenos.

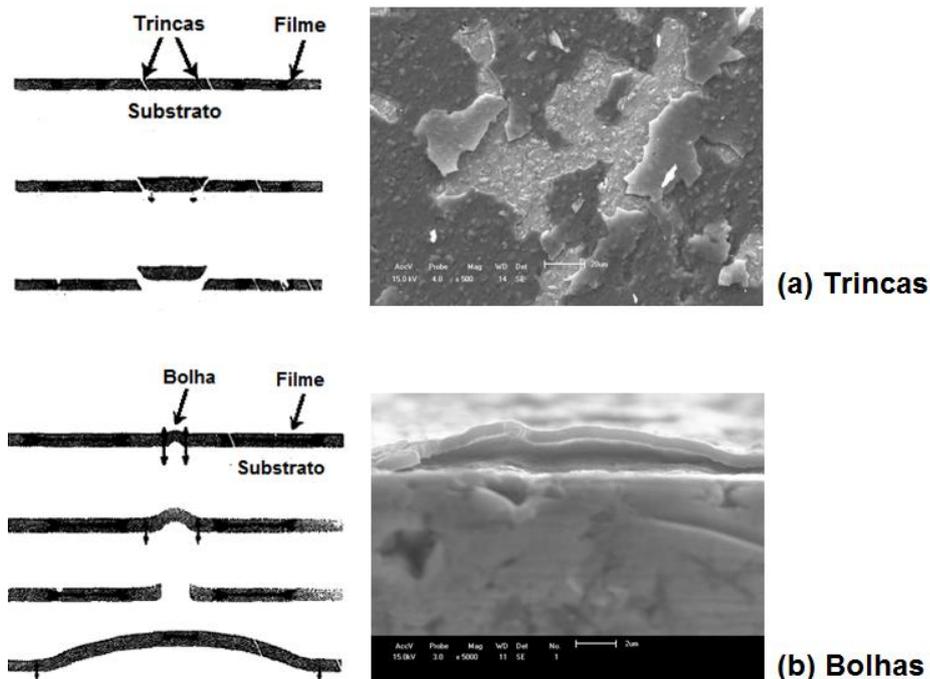


Figura 12 – Ilustrações e imagens de microscopia dos mecanismos físicos de delaminação dos filmes de a-C sobre ligas metálicas [45,46,34]

2.1.6.2 Interpretação química da baixa adesão

Além dos fenômenos físicos de tensões residuais internas do a-C e de diferentes coeficientes de expansão térmica entre esse material e o substrato, a baixa adesão também pode ser explicada de acordo com uma interpretação química. Essa abordagem é um pouco negligenciada na literatura especializada, mas é de extrema importância para o tema em questão. Se os materiais que compõem o revestimento e o substrato não forem quimicamente reativos ou solúveis entre si, a interface filme/substrato apresentará uma descontinuidade abrupta em termos de composição e estruturação química. A interface estará submetida a uma situação quimicamente “desconfortável”, e a adesão, neste caso, será fraca [9].

A baixa adesão dos filmes de a-C sobre ligas metálicas pode ser explicada de acordo com a elevada estabilidade química das ligações C–C do a-C, que é a responsável por reduzir a afinidade química desse material com diversos materiais de substrato, entre eles, os aços. Dessa forma, para filmes de a-C depositados sobre ligas metálicas, apenas ligações químicas fracas devem ocorrer na interface substrato/revestimento [47]. Uma tentativa para explicar quimicamente a adesão de filmes ta-C sobre alguns materiais específicos foi relatada por Neville e Matthews [21]. A Figura 13 apresenta a influência do caráter de ligações químicas e os efeitos de tensões interfaciais em alguns sistemas revestimento/substrato.

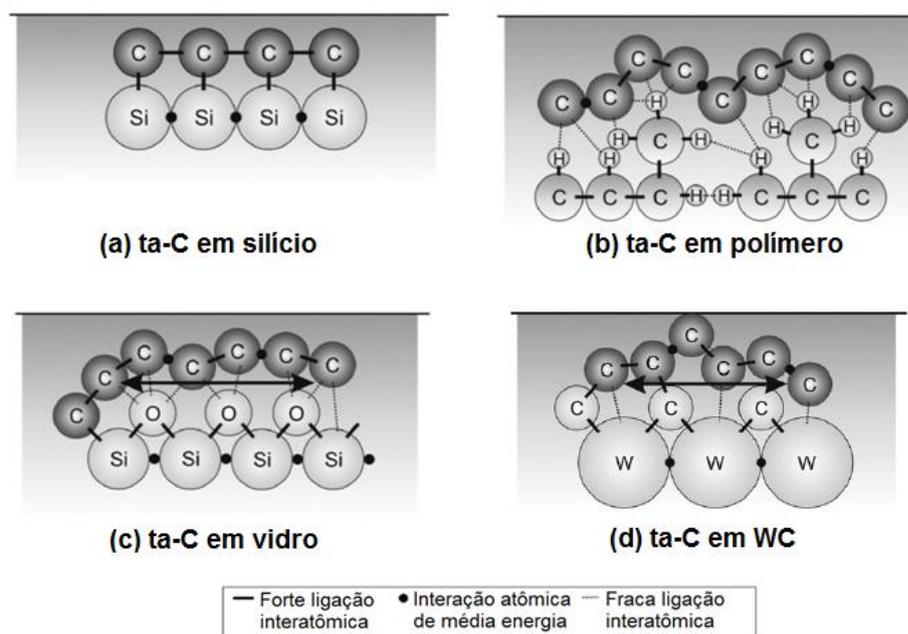


Figura 13 – Ilustrações esquemáticas a nível atômico para a interface de filmes de ta-C depositados sobre diferentes materiais [21]

A adesão do ta-C sobre os diferentes materiais representados na Figura 13 é função da força das ligações interatômicas entre os elementos químicos na interface e das tensões interfaciais que surgem em cada sistema. Tensões interfaciais em nível atômico surgem como consequência da diferença composicional entre o material de revestimento e o material do substrato, isto é, dos diferentes raios atômicos e dos diferentes comprimentos de ligação. Além disso, os átomos de ambos os lados da interface não podem estar no local correspondente ao seu estado de menor energia, estando submetidos a tensões de compressão, cisalhamento ou tração [21].

Uma adesão prática muito boa é encontrada em filmes de ta-C depositados sobre silício puro, devido às fortes ligações covalentes entre os dois elementos (Figura 13a). Além disso, a incompatibilidade química na interface é muito baixa, eliminando as tensões interfaciais. Para o ta-C depositado em polímero, a adesão já não é tão boa (Figura 13b). Apesar das ligações químicas entre o polímero e o ta-C serem fracas, não existem tensões interfaciais, e pode-se obter uma adesão satisfatória para aplicações que não exijam muito esforço. Uma superfície oxidada de silício apresenta uma adesão prática muito fraca, devido à incompatibilidade muito alta nas interfaces e ligações interatômicas fracas (Figura 13c). A linha horizontal indica uma zona de altas tensões interfaciais e de provável cisalhamento. Um comportamento semelhante é sugerido para um substrato de WC, na Figura 13d. Na busca bibliográfica realizada, não foi encontrada uma descrição desses comportamentos de compatibilidade química e tensões interfaciais para filmes de a-C depositados sobre substratos metálicos e ligas ferrosas.

2.1.6.3 Meios para melhorar a adesão do a-C

Existem diversos meios para melhorar a adesão de filmes de a-C sobre ligas metálicas. Um dos recursos mais simples é a ativação da superfície do substrato por bombardeamento químico de gases inertes ou por irradiação a laser. Esse tratamento cria na superfície um alto número de ligações químicas não preenchidas e microrugosidade, características que aumentam o contato real e favorecem a adesão química e mecânica [48]. Tratamentos termoquímicos prévios à deposição do filme de a-C também são capazes de melhorar a adesão desse material sobre ligas metálicas [49,50]. Os pré-tratamentos de nitretação e carbonitretação propiciam

uma transição gradual de dureza e de composição química entre o substrato metálico e o filme de a-C. Tal transição gradual proporciona diminuições na energia interfacial e na incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica, promovendo adesão no sistema material proposto.

Intercamadas contendo elementos metálicos como cromo, titânio, cobre, alumínio, molibdênio e tungstênio são comumente depositadas entre o filme de a-C e a liga metálica, com o objetivo de melhorar a adesão [18,42,46,47,51,52,53,54]. As intercamadas metálicas são depositadas pela técnica de MS, utilizando-se alvos dos metais puros, com posterior deposição do filme de a-C:H pela técnica de PECVD, em equipamentos híbridos que combinam as duas técnicas. Uma alternativa para eliminar a técnica de MS do processo e simplificar o equipamento de deposição é a utilização de intercamadas contendo silício, que podem ser depositadas pela técnica PECVD, pois os compostos de silício são mais facilmente encontrados na forma de gases e líquidos [19,30,36,51,55]. De maneira geral, os elementos metálicos citados acima e os compostos contendo silício possuem coeficientes de expansão térmica entre os coeficientes do a-C e dos aços, atenuando as tensões interfaciais térmicas [42]. Além disso, esses elementos tendem a reagir com o carbono e com os elementos presentes na liga metálica, e podem formar ligações químicas mais fortes e em maior quantidade [15,51]. Dessa forma, a adesão é melhorada pela maior afinidade química nas interfaces e pelo relaxamento das tensões compressivas e interfaciais [53]. Apesar disso, a intercamada é entendida, na maior parte dos trabalhos da literatura, como uma camada bidimensional que promove a adesão, sem maiores detalhes quanto às espécies e/ou ligações químicas que promovem adesão nas interfaces substrato/intercamada e intercamada/DLC.

Diversos trabalhos científicos e de aplicações tecnológicas demonstram que a adição de uma intercamada contendo silício sobre ligas metálicas melhora a aderência do filme de a-C. Essas intercamadas são depositadas pela técnica de PECVD a partir de diferentes precursores, cujas fórmulas químicas estruturais são apresentadas na Figura 14. O silano (SiH_4 , Figura 14a) é um gás à temperatura ambiente e, por isso, é o precursor mais utilizado para formação de intercamadas contendo silício. A boa adesão é garantida pela formação de um composto de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) na região intermediária entre o a-C e a liga metálica [19,56,57,58]. Porém, o SiH_4 é extremamente inflamável devido à reatividade da ligação Si-H, e entra em combustão instantânea com o ar sem a necessidade de

uma fonte de ignição [59]. Moléculas de organo-silício contendo ligações Si–C são consideradas mais seguras; assim, o tetrametilsilano (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, Figura 14b) é o precursor mais adequado após o SiH_4 , formando uma intercamada composta por carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC:H) [30,51,55,60,61,62,63]. O TMS encontra-se em estado líquido nas condições normais de pressão e temperatura (CNTP), mas pode ser facilmente vaporizado pelo aumento da temperatura ou pelo abaixamento da pressão, pois trata-se de um composto extremamente volátil, com ponto de ebulição de 26°C à pressão atmosférica e com pressão de vapor de 80,4 kPa à temperatura ambiente [64]. Por fim, os líquidos hexametildisiloxano (HMDSO, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$, Figura 14c) e tetraetoxisilano (TEOS, $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$, Figura 14d) também são utilizados para formação de intercamadas de adesão, formando um composto de carbeto de silício amorfo hidrogenado oxidado (a-SiC:H:O) [51,65].

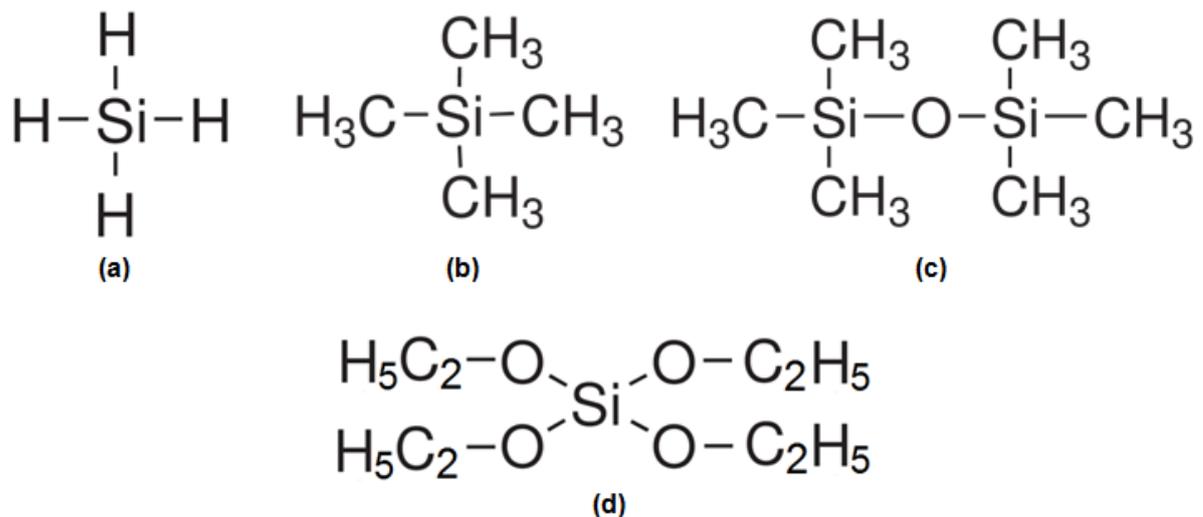


Figura 14 – Estrutura química de alguns compostos à base de silício [64]
Notas: (a) silano; (b) TMS; (c) HMDSO; (d) TEOS.

Embora as intercamadas contendo silício sejam bem conhecidas e utilizadas em processos industriais para melhorar a adesão de filmes de a-C em ligas metálicas, os parâmetros de processo durante a deposição da intercamada (tais como tempo ou temperatura) não estão claramente especificados nos trabalhos presentes na literatura, seja por acordos de não divulgação, ou simplesmente pela falta de trabalhos sistemáticos. A variação desses parâmetros de processo pode influenciar na estrutura físico-química da intercamada e, conseqüentemente, na adesão dos filmes de a-C. Dessa forma, fica claro que existe uma ausência de informações experimentais básicas, que devem ser investigadas e divulgadas.

De acordo com os objetivos propostos para este trabalho, foi realizada a deposição de intercamadas de adesão com TMS. Embora não existam trabalhos na literatura investigando a estrutura de intercamadas depositadas por TMS e sua influência na adesão de filmes de a-C, existem trabalhos que demonstram que filmes de a-SiC:H são formados a partir da decomposição a plasma de TMS por PECVD. Como as intercamadas que serão avaliadas neste trabalho devem apresentar esse tipo de estrutura, a próxima seção deste trabalho apresentará algumas características estruturais e de deposição e filmes de a-SiC:H.

2.2 CARBETO DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

Filmes amorfos de silício (a-Si) e de carbeto de silício (a-SiC) e seus variantes (a-Si:H, a-SiC:H) apresentam excelentes propriedades físicas e químicas, tais como boa estabilidade térmica, condutividade térmica, inércia química e resistência ao desgaste e à corrosão. Porém, são as propriedades ópticas e elétricas desses filmes que despertam o interesse da comunidade científica e das indústrias para a aplicação de tais materiais nas áreas da microeletrônica e da optoeletrônica. Como exemplos dessas aplicações, pode-se citar: fotodiodos; fototransistores; fotomultiplicadores; células fotovoltaicas; detectores sensitivos de posição e cor; gravadores ópticos; e lasers [66].

2.2.1 Processo e condições de deposição

A técnica de deposição mais comum para filmes de a-SiC:H é o PECVD [66]. Esses filmes costumam ser produzidos a partir de uma mistura de SiH₄ e CH₄ diluída ou não em H₂ [67,68,69,70], a partir de uma mistura de TMS e um gás nobre [71,72,73,74,75,76] ou a partir de metiltriclorosilano (MTCS, CH₃SiCl₃) [77]. A vantagem do TMS é que sua molécula já contém silício, carbono e hidrogênio, e que ela não apresenta tanta periculosidade quanto às moléculas de SiH₄ ou de CH₃SiCl₃. As temperaturas de deposição costumam variar entre 200 e 300°C [66], mas também foram encontradas temperaturas entre 100 e 600°C. A Tabela 2 apresenta uma lista com as temperaturas de deposição de filmes de a-SiC:H depositados sobre diferentes substratos, e suas respectivas referências.

Tabela 2 – Temperaturas de deposição e substratos de filmes de a-SiC:H

Temperatura de deposição (°C)	Substrato	Referência
250	aço inoxidável	[67]
400	silício	[68]
300	aço inoxidável e liga de titânio	[69]
180	silício	[70]
350–580	aço	[71]
100–400	silício e vidro	[74]
275	silício, vidro e quartzo	[75]
200–600	silício	[77]

O processo a plasma de decomposição da molécula orgânica e as reações envolvidas na fase vapor e na superfície do filme em crescimento são complexas, mas ajudam a compreender a estrutura do filme de a-SiC:H. Assim, Soum-Glaude e colaboradores diagnosticaram experimentalmente as espécies químicas formadas na dissociação a plasma da molécula de TMS num processo de PECVD, assim como as espécies mais prováveis que estão reagindo na superfície do filme de a-SiC:H em crescimento [72]. Inicialmente, a molécula de TMS sofre dissociação pelo impacto com elétrons do plasma, na fase vapor, formando a espécie $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ e liberando um radical metil (CH_3). Em seguida, as espécies resultantes continuam reagindo através de inúmeras reações na fase vapor, formando diversas espécies novas de organo-silício e de hidrocarbonetos. Os produtos dessas reações na fase vapor vão ser importantes para a formação do filme, sendo que as espécies $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ são as espécies que vão reagir mais significativamente na superfície do substrato. A Tabela 3 apresenta as reações consideradas mais prováveis de ocorrer na superfície do filme em crescimento.

Tabela 3 – Reações de superfície no crescimento de filmes de a-SiC:H utilizando TMS [72]

Reações de superfície	Contribuição para o crescimento do filme (%)
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{Si}_{(s)} + \text{C}_{(s)} + \frac{9}{2}\text{H}_{2(g)}$	54,7
$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{C}_{(s)} + \frac{5}{2}\text{H}_{2(g)}$	22,1
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{H}_{2(g)}$	8,08
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{Si}_{(s)} + \text{C}_{(s)} + \text{C}_2\text{H}_{6(g)} + \text{H}_{2(g)}$	7,08
$\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$	5,03
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$	2,82
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$	0,035

Apesar de a molécula de TMS não apresentar oxigênio em sua estrutura, todos os filmes de a-SiC:H produzidos a partir desse composto apresentam uma quantidade considerável de oxigênio em sua composição, variando entre 2 e 23% [66,73]. Isso ocorre devido à presença de moléculas de oxigênio e de vapor de água

residuais absorvidas nas paredes da câmara de deposição, de pequenas fugas do sistema ou da contaminação do TMS com as moléculas de oxigênio presentes na atmosfera. No processo de deposição a plasma, mesmo pressões parciais muito pequenas de oxigênio na fase vapor vão resultar na incorporação de oxigênio nos filmes. Os radicais $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ vão, preferencialmente, reagir com as moléculas de oxigênio residual do que com as moléculas de hidrogênio, tanto na fase vapor quanto na superfície do filme em crescimento [74]. Além disso, os radicais $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ são facilmente hidratados pelo vapor de água residual, formando o íon $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}_2^+$ [78].

2.2.2 Estrutura e propriedades

A estrutura química de filmes de a-SiC:H depositados a partir de TMS por PECVD pode variar de acordo com a pressão de deposição [75]. A Figura 15 apresenta uma ilustração da estrutura química para esses filmes depositados em pressões (a) abaixo e (b) acima de 6 Pa.

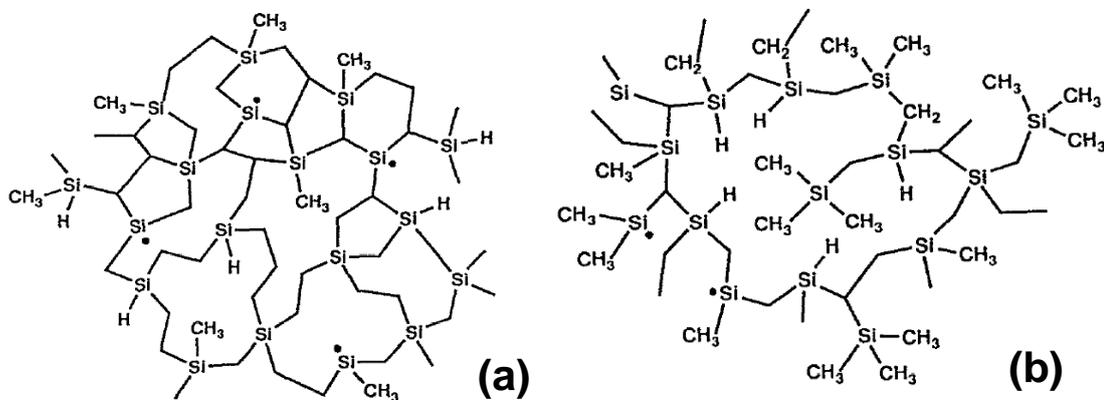


Figura 15 – Ilustrações das estruturas químicas de filmes de a-SiC:H depositados a partir de TMS por PECVD em (a) baixas e (b) altas pressões [75]

Rynders e colaboradores demonstraram que em pressões abaixo de 6 Pa, os filmes de a-SiC:H apresentam uma estrutura amorfa, numa rede altamente entrecruzada e ramificada. Isso ocorre pois, em plasmas operados à baixa pressão, há poucos choques entre partículas, e as espécies presentes são mais energéticas e mais ativas, sendo capazes de romper ligações Si-C. Por outro lado, em pressões acima de 6 Pa, os filmes mantêm muito da estrutura da molécula original de TMS, formando uma rede com caráter mais polimérico e terminando normalmente em

grupos CH_3 intactos [75]. Dessa forma, os processos de deposição de filmes de a-SiC:H devem ser conduzidos em pressões abaixo de 6 Pa, para produzir filmes mais compactos. É importante observar que não foram encontrados na literatura estudos que avaliem mudanças na estrutura dos filmes de a-SiC:H de acordo com variações na temperatura de deposição.

A maior parte da investigação em propriedades de filmes de a-SiC:H têm focado nas propriedades elétricas e ópticas, tais como o *gap* óptico, o índice de refração e a fotoluminescência [66,76]. Como o objetivo deste trabalho não é explorar em detalhes as propriedades desse material, selecionou-se apenas a avaliação de duas propriedades ópticas que exibem um comportamento que será relevante para a continuidade deste trabalho. A Figura 16 apresenta a variação da energia do *gap* óptico e da intensidade de fotoluminescência em um filme de a-SiC:H depositado por PECVD a partir de TMS, em função da temperatura de deposição. É possível observar que a energia do *gap* óptico decai drasticamente de 2,8 eV até 2,1 eV para filmes depositados entre 200 e 300°C. Da mesma forma, a intensidade relativa de fotoluminescência desse material diminui exponencialmente com o aumento da temperatura de deposição, até atingir o valor de intensidade zero na temperatura de 300°C [76]. Isso sugere que alguma alteração na estrutura ou na composição química dos filmes de a-SiC:H está ocorrendo na faixa de temperaturas de deposição entre 200 e 300°C, o que se reflete na variação das propriedades medidas. Segundo os autores, a mudança observada é devido à perda de hidrogênio dos filmes, fenômeno que deve começar a ocorrer na temperatura de deposição de 200°C [76].

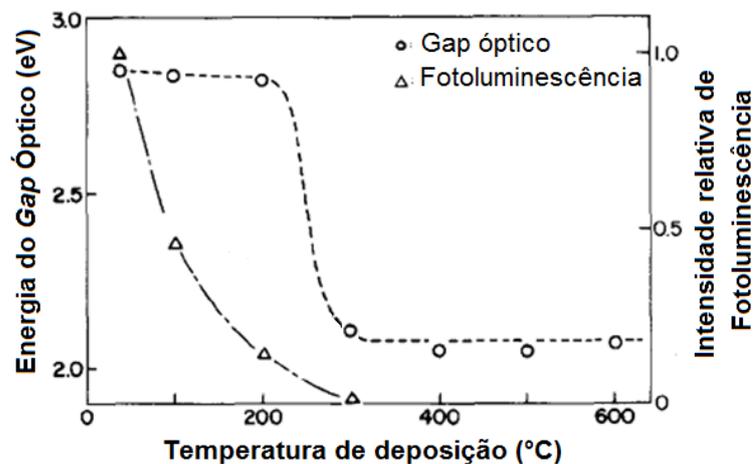


Figura 16 – Dependência da energia do *gap* óptico e da intensidade de fotoluminescência de filmes de a-SiC:H em função da temperatura de deposição [76]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia empregada na confecção das amostras, no processo de deposição dos filmes de interesse e na caracterização dos filmes produzidos, além de um breve resumo dos princípios de funcionamento de cada técnica de caracterização utilizada.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A deposição da intercamada contendo silício e dos filmes de a-C foi realizada sobre o aço AISI 4140. Este aço é classificado pelo Sistema Americano para Classificação de Aços (AISI) como um aço cromo-molibdênio de médio carbono, de baixa liga e de alta resistência. Os aços da série 41XX apresentam quantidades em massa de molibdênio entre 0,08 e 0,25 % e quantidades em massa de cromo entre 0,4 e 1,2 %. Trata-se de um aço bastante utilizado pela indústria automobilística na fabricação de peças como eixos, pinos, bielas e virabrequins [79]. Como a indústria automobilística emprega os revestimentos de a-C em larga escala, justifica-se a escolha desse aço para o presente estudo. As amostras utilizadas como substrato foram cortadas na forma de pequenos cilindros, com diâmetro de 13 mm e espessura de 5 mm, a partir de uma barra cilíndrica de aço AISI 4140 laminado e recozido, adquirido na empresa *Favorit Aços Especiais*, em Caxias do Sul. A composição química do material, fornecida pela empresa, está apresentada na Tabela 4 [80].

Tabela 4 – Composição química (em massa) do aço AISI 4140 (%) [80]

C	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	Cu	P	S	Al	Outros	Fe
0,4	0,96	0,17	0,23	0,85	0,13	0,15	0,018	0,024	0,013	0,029	97,026

A preparação da superfície das amostras de aço envolveu técnicas convencionais de lixamento e de polimento. Foram utilizadas folhas de lixas d'água com numeração de grão variando de 220 a 2000 e, para o acabamento, feltro para polimento com pasta abrasiva diamantada de granulometrias de 6 e de 3 µm. Em seguida, as amostras polidas foram armazenadas em algodão na presença de óleo, para evitar a oxidação da superfície pela umidade do ar. Imediatamente antes de serem submetidas ao processo de deposição, as amostras de cada batelada ficaram

imersas em um banho de ultrassom com acetona durante 30 min, para limpeza e remoção de gorduras. Por fim, as amostras foram secas com o auxílio de ar quente e inseridas no interior da câmara de deposições.

3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

3.2.1 Equipamento de PECVD

A deposição da intercamada contendo silício e dos filmes de a-C foi realizada pela técnica de PECVD. O equipamento de deposição utilizado neste trabalho está presente no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da UCS. A Figura 17 apresenta uma imagem deste equipamento, que é composto por: uma câmara de deposição (ao centro da imagem); uma fonte de tensão DC pulsada (à esquerda); um sistema de evaporação de líquidos (à direita, conectado diretamente à câmara); e os gases de processo (à direita).

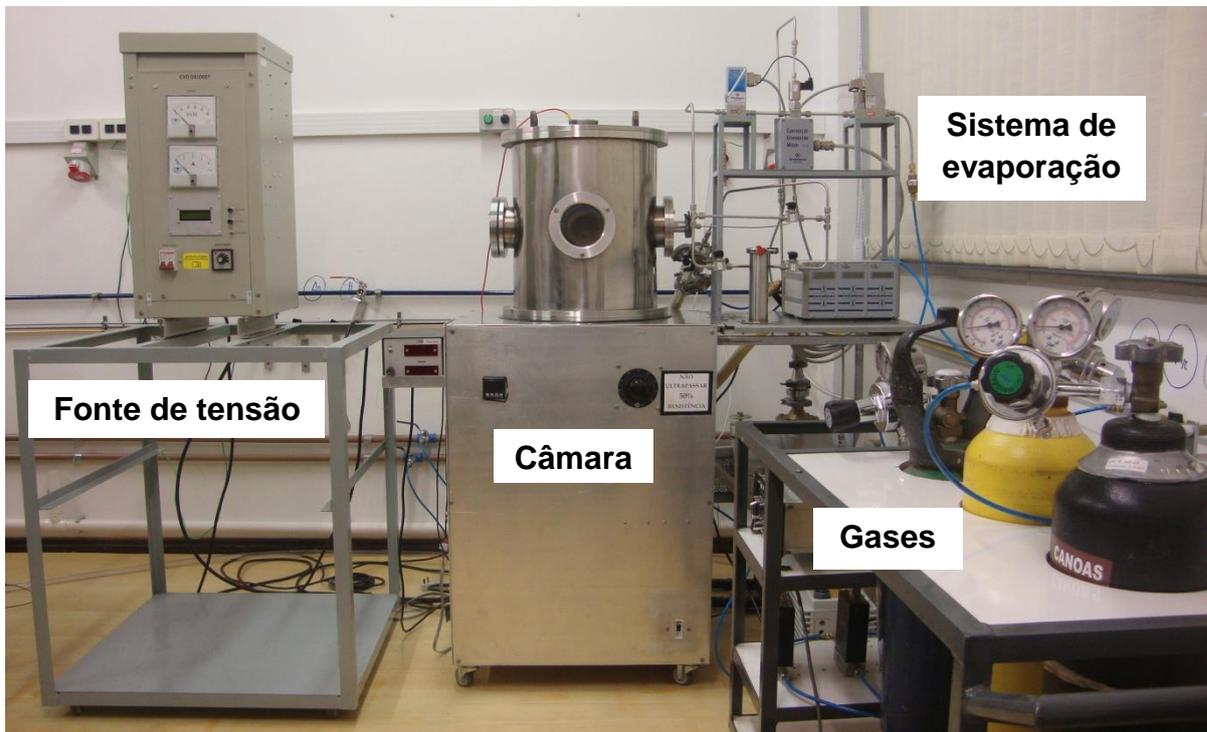


Figura 17 – Equipamento de deposições por PECVD do LESTT-UCS
Fonte: O autor.

A câmara de deposições é construída em aço inoxidável AISI 304, e em seu interior encontra-se um porta-amostras construído do mesmo material, sobre o qual estão apoiadas as amostras que serão revestidas. A câmara de confinamento

eletrostático (dispositivo mencionado na seção 2.1.4.1) também é construída em aço inoxidável AISI 304 e é inserida no interior da câmara. Ela é composta por barras catódicas e anódicas dispostas cilindricamente ao redor do porta-amostras. No interior do porta-amostras estão inseridos um termopar do tipo J para medição de temperatura e uma resistência para aquecimento com potência de 350 W. O bombeamento a vácuo é realizado através de uma bomba do tipo *Roots*, modelo 250 A/AM da *Pfeiffer Vacuum*, e de uma bomba mecânica de palhetas rotativas, modelo E2M18 da *Edwards Vacuum*. A pressão no interior do equipamento é medida por um sensor ativo tipo Pirani, modelo AGP100-XM da *Edwards Vacuum*. A pressão de base foi de 1,5 Pa para todas as deposições realizadas neste trabalho (que serão descritas na seção 3.2.2).

Os gases de processo são inseridos no interior da câmara através de controladores de fluxo da *MKS*. Foram utilizados os seguintes gases: argônio (Ar) da *Air Products*, com pureza de 99,9992%; e acetileno da *Air Products*, com pureza mínima de 99,6%. O líquido de processo (TMS) foi evaporado em um sistema de evaporação de líquidos da *Bronkhorst HIGH-TECH*, que é composto por: um controlador de vazão de líquido (TMS); um controlador de fluxo do gás de transporte (Ar); uma unidade de evaporação, que por sua vez é composta por um dispositivo de aquecimento com temperatura controlada e por um sistema de mistura do vapor formado e do gás de transporte; e uma unidade de leitura e controle da vazão de líquido, do fluxo de gás e da temperatura de aquecimento. O TMS utilizado foi adquirido em forma líquida na *Sigma-Aldrich*, com pureza mínima de 99%, e inserido em um reservatório localizado próximo ao sistema de evaporação de líquidos.

A diferença de potencial é estabelecida na câmara de processo aterrando-se a carcaça da câmara (ânodo) em um potencial de 0 V e conectando-se o porta-amostras (cátodo) a uma fonte de tensão DC pulsada, modelo 041000-P da *CVDVale*. A fonte possui uma tensão de saída ajustável de 0 a -1000 V e corrente de intensidade ajustável de 0 a 4 A. A frequência de operação é ajustável de 1 a 20 kHz e a duração do pulso pode ser ajustada de 5 a 70% do período total de operação da frequência utilizada. O pulso positivo tem valor fixo em + 30 V. Para todas as deposições realizadas neste trabalho, a diferença de potencial foi mantida por esta fonte de tensão operando com uma frequência de 10 kHz, duração do pulso de 40% e pulso positivo ligado.

3.2.2 Condições de deposição

Cada batelada de deposição consistiu em três etapas, que ocorreram no interior da câmara de deposição de forma sequencial e sem interrupção de processo. Inicialmente, realizou-se um tratamento prévio com plasma de Ar⁺ para limpeza da superfície e aquecimento da amostra, com condições experimentais iguais em todas as bateladas. Em seguida, ocorreu a deposição da intercamada contendo silício, em uma condição experimental de tempo ou de temperatura específica para cada batelada. Por fim, ocorreu a deposição do filme de a-C, em condições experimentais iguais para todas as bateladas. Foram utilizadas três amostras para cada batelada, com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade do processo e dos resultados.

Cada uma das três etapas será descrita individualmente, a seguir. A primeira etapa consistiu em um tratamento prévio de bombardeamento iônico com plasma de Ar, para remoção de óxidos superficiais e para melhorar a limpeza da superfície e a adesão dos revestimentos. Os parâmetros de processo para o pré-tratamento foram idênticos para todas as bateladas, e estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições experimentais de processo para o pré-tratamento

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	10
Fluxo de Ar (sccm)	30
Temperatura inicial média (°C)	23
Temperatura final (°C)	Variável
Tempo de tratamento (min)	30
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-500
Corrente (A)	0,1

A segunda etapa de processo consistiu na deposição da intercamada contendo silício. Com o objetivo de estudar o efeito de algumas variáveis de processo durante a deposição da intercamada, variou-se o tempo de deposição e a temperatura do substrato para cada batelada. Na Série de Amostras #1 variou-se o tempo de deposição da intercamada, de 1 a 10 min, mantendo-se a temperatura de deposição constante em 300°C. Na Série de Amostras #2 variou-se a temperatura de deposição da intercamada, de 100 a 550°C, mantendo-se o tempo de deposição constante em 10 min. A Tabela 6 apresenta os parâmetros de processo para a etapa de deposição da intercamada de silício.

Tabela 6 – Condições experimentais de processo para a deposição da intercamada contendo silício

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	60
Fluxo de Ar (sccm)	40
Taxa mássica de TMS (g h ⁻¹)	4
Temperatura (°C)	100-150-200-300-400-500-550 (10 min)
Tempo de tratamento (min)	1-3-5-7-10 (300°C)
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-500
Corrente (A)	0,07

Ao término do processo de deposição da intercamada contendo silício, aguardou-se o tempo necessário para a diminuição da temperatura do sistema em vácuo até a temperatura média de 80°C.

A terceira etapa de processo consistiu na deposição do filme fino de DLC, com condições experimentais idênticas para todas as bateladas. Essas condições já foram determinadas por um trabalho anterior [34,35] e se baseiam em parâmetros de processo que geraram revestimentos de a-C:H com as melhores propriedades mecânicas. A Tabela 7 apresenta os parâmetros de processo para a etapa de deposição do filme de DLC.

Tabela 7 – Condições experimentais de processo para a deposição do filme de DLC

Condição	Valor
Pressão de trabalho (Pa)	10
Fluxo de Ar (sccm)	4 (25 %)
Fluxo de C ₂ H ₂ (sccm)	13 (75 %)
Temperatura média de tratamento (°C)	80
Tempo de tratamento (min)	60
Tensão de saída da fonte DC pulsada (V)	-800
Corrente (A)	0,08

Ao término da terceira etapa, a câmara de deposição é aberta para a atmosfera no momento em que o porta-amostras atinge uma temperatura próxima à temperatura ambiente.

O procedimento descrito acima foi utilizado para preparar as duas principais séries de amostra estudadas neste trabalho, ou seja, as Séries de Amostras #1 e #2. Porém, outras séries complementares foram preparadas, para possibilitar a realização de algumas análises utilizando técnicas de caracterização específicas. A Série de Amostras #3 consistiu apenas na deposição da intercamada contendo silício nas temperaturas de 100, 300 e 500°C sem a deposição do filme de a-C. Para esta série, todas as condições experimentais foram mantidas como as apresentadas nas Tabelas 5 e 6. A Série de Amostras #4 consistiu apenas na deposição da

intercamada contendo silício nas temperaturas de 100, 300 e 500°C com as mesmas condições experimentais apresentadas nas Tabelas 5 e 6, exceto pela modificação no tempo de deposição para 1 min. Por fim, a Série de Amostras #5 consistiu na deposição da intercamada contendo silício nas temperaturas de 100, 300 e 500°C, e do filme de a-C com as mesmas condições experimentais apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7, exceto pela modificação no tempo de deposição de ambos os revestimentos para 1 min. O Apêndice A apresenta uma tabela resumida com todas as amostras preparadas e as principais condições de deposição.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização superficial de todas as amostras produzidas foi realizada através de diferentes técnicas de análise de materiais, com o objetivo de obter informações da composição química, da estrutura físico-química e de algumas propriedades do sistema material proposto para este estudo. As técnicas de caracterização utilizadas serão brevemente descritas a seguir.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica versátil para a observação e caracterização microestrutural de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos. O equipamento é capaz de produzir imagens de alta magnificação (até 300000 vezes) e alta resolução (de dezenas de micrometros até alguns nanometros) devido à utilização de um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. A área a ser analisada é irradiada por um fino e focado feixe de elétrons, que pode ser varrido pela superfície, para obtenção de imagens, ou ficar estático, para realização de alguma microanálise. Além disso, outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem, resultado direto da grande profundidade de foco do equipamento [81,82].

A geração de elétrons primários é realizada no canhão de elétrons, que fica localizado no topo de uma coluna óptico-eletrônica. O feixe de elétrons produzido é então demagnificado e colimado por um sistema de lentes eletromagnéticas e, por fim, defletido sobre a amostra. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a área analisada, estes elétrons vão sofrendo interações com os átomos

superficiais da amostra, produzindo elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons transmitidos, raios X, fótons, entre outros. Os sinais de interação são então captados por detectores específicos e a imagem é formada de acordo com a intensidade do sinal obtida em cada ponto varrido. Os elétrons secundários são resultado do espalhamento inelástico do feixe de elétrons primários, e fornecem imagens de topografia e de alta resolução. Os elétrons retroespalhados, por sua vez, são resultado do espalhamento elástico do feixe de elétrons primários, produzindo imagens capazes de refletir a composição química do material analisado [82].

A técnica de MEV foi utilizada para avaliar a morfologia, a microestrutura e a espessura dos revestimentos produzidos nas Séries de Amostras #1 e #2. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT) da UCS, no equipamento SEM-*Shimadzu* SSX-550. Foram realizadas micrografias na superfície da amostra e em seção transversal. Utilizou-se como fonte de elétrons primários um filamento de tungstênio, modo de operação de elétrons secundários, tensão de aceleração de 15 kV, valores de *probe size* entre 1,5 e 4 e distâncias de trabalho e magnificações variadas.

3.3.2 Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDE)

Ao equipamento de MEV pode ser acoplado um sistema de EDE, que possibilita a análise da composição elementar química da superfície analisada. A microanálise eletrônica consiste na irradiação de um feixe de elétrons primário sobre a área ou o ponto a ser analisado. Nas interações inelásticas, o impacto de um elétron primário de alta energia é capaz de transmitir energia para os elétrons do material, especialmente para aqueles elétrons mais próximos do núcleo (camada K). O elétron que ganha energia pode ser ejetado do átomo, formando uma vacância. Quando um elétron da camada L é rebaixado para ocupar a vacância na camada K (transição chamada de K_{α}), ocorre uma liberação de energia na forma de radiação, como um fóton de Raio X. Como essas transições de elétrons são bem definidas e características para cada elemento químico, é possível obter a composição química da amostra a partir da energia liberada através dessas transições eletrônicas. O sistema de detecção de Raios X num EDE é capaz de identificar a energia dos fótons de raios X e a converter em sinal elétrico, que após é filtrado, amplificado e digitalizado [82].

A técnica de EDE foi utilizada para avaliar qualitativamente a composição química elementar superficial dos revestimentos produzidos nas Séries de Amostras #1 e #2. As análises foram realizadas no LCMAT da UCS, no equipamento SEM-*Shimadzu SSX-550*. Foram realizadas análises pontuais e mapeamentos de composição química elementar nas regiões de interesse, utilizando-se os parâmetros de tensão de aceleração de 15 kV, *probe size* de 4 e distância de trabalho de 17.

3.3.3 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES)

A técnica de GDOES permite obter os perfis de composição química elementar de um material em função da profundidade. Trata-se de uma análise simples e rápida de ser executada, porém destrutiva, que pode ser realizada em materiais sólidos, e bastante útil na caracterização de revestimentos superficiais, pois o sinal obtido é proveniente desde as primeiras camadas atômicas. Nessa técnica, a amostra a ser analisada é utilizada como o cátodo de um circuito elétrico, sendo posicionada na ponta de um tubo de vácuo, selando-o. A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o anodo, a partir de uma fonte RF, é capaz de ionizar um gás inerte, normalmente Ar, inserido no interior do tubo. Os íons Ar^+ são atraídos para a superfície da amostra (cátodo), e promovem a pulverização catódica do material analisado através da transferência de momento dos íons de Ar^+ para os átomos que compõem o material. Os átomos removidos são excitados e ionizados dentro do tubo, na região do plasma, longe da superfície da amostra. Quando os átomos retornam ao seu estado original, eles emitem fótons de luz no campo visível do espectro eletromagnético, sendo essa radiação capturada e detectada por uma variedade de espectrômetros. A energia do fóton emitido é característica para cada elemento químico, e o número de fotos emitidos é proporcional ao número de átomos do elemento em consideração. A detecção da emissão de fótons de luz característicos, pela espectroscopia de emissão óptica (OES), permite a determinação da composição química elementar da amostra [83,84].

A técnica de GDOES foi utilizada para avaliar qualitativamente a composição química elementar dos revestimentos produzidos em função da profundidade nas Séries de Amostras #1, #2, #4 e #5. As análises foram realizadas no Laboratório de

Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS, no equipamento *HORIBA GD-Profiler 2*. As medições foram realizadas com os parâmetros: pressão de operação de 650 Pa e potência da fonte RF de 60 W. Como técnica complementar de análise, utilizou-se a perfilometria para avaliar as crateras resultantes do processo de sputtering após as análises de GDOES, no equipamento *Intra TalySurf* da *Taylor Hobson*, também localizado no LACASUNE.

3.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização simples, rápida, não destrutiva e bastante popular, que permite identificar a estrutura química de materiais, revelando os níveis de energia vibracional característicos de cada material. O princípio da técnica consiste na incidência de um feixe de luz monocromático sobre a amostra, mediante o uso de um laser. Os fótons incidentes podem interagir com as vibrações das moléculas presentes no material, dando origem a um fenômeno óptico de baixo sinal, que compreende os seguintes eventos:

- a) Absorção: o fóton incidente é absorvido pela molécula; ocorre quando o fóton tem energia igual à energia que é produzida devido às vibrações da molécula;
- b) Espalhamento Rayleigh: o fóton espalhado tem a mesma energia do fóton incidente (não ocorre ganho ou perda de energia – espalhamento elástico);
- c) Espalhamento Raman-Stokes: espalhamento inelástico em que a energia do fóton espalhado é menor do que a energia do fóton incidente;
- d) Espalhamento Raman Anti-Stokes: espalhamento inelástico em que a energia do fóton espalhado é maior do que a energia do fóton incidente.

A espectroscopia Raman baseia-se nos eventos “c” e “d” descritos acima, ou seja, no espalhamento inelástico de um feixe de luz monocromático que é incidido sobre uma superfície. A diferença de energia entre os fótons incidentes e os fótons espalhados corresponde à energia dos modos de vibração característicos das moléculas presentes no material analisado. As vibrações ativas no Raman apresentam variações na polarizabilidade quando interagem com o feixe de luz incidente, o que significa que deve haver mudança no tamanho, na forma ou na orientação da nuvem eletrônica que cerca a molécula. Essas mudanças ocorrem em vibrações simétricas, mas não em vibrações assimétricas, sendo essas últimas detectadas por Espectroscopia Vibracional de Infravermelho. O espectro Raman

representa a intensidade da radiação espalhada em função da sua energia (expressa em número de onda) [20,85,86].

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para determinar a estrutura química do filme de a-C nas Séries de Amostras #1 e #2 e para determinar a estrutura química da intercamada contendo silício na Série de Amostras #3. As análises 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-se laser com comprimento de onda de 473 nm. Para cada amostra foram realizadas três coletas de dados, em regiões distintas da superfície.

3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

A Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X é uma técnica quantitativa de análise superficial de materiais que fornece informações sobre a composição química e as ligações químicas de cada elemento presente na área analisada. A técnica consiste em inserir a amostra em uma câmara de ultra-alto vácuo, irradiar a superfície de interesse com um feixe de Raios X e medir o número e a energia dos elétrons que deixam o material devido à incidência dos fótons. Esse fenômeno baseia-se no efeito fotoelétrico, onde os elétrons mais internos dos átomos da superfície do material podem absorver completamente a energia do fóton. Se a energia da radiação incidente ($h\nu$) exceder a energia de remoção do elétron (energia de ligação E_b), este pode ser emitido da superfície com uma energia cinética (E_k). Os fotoelétrons emitidos são então capturados por um analisador de elétrons hemisférico, que coleta a energia cinética do elétron, a quantidade de elétrons o ângulo de emissão dos elétrons em relação à superfície da amostra. A energia cinética do elétron medida pelo detector está relacionada com a energia de ligação do elétron no átomo elemento químico através da Equação 1 (onde ϕ é a função de trabalho do analisador).

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (1)$$

O espectro obtido revela a intensidade do sinal de elétrons coletados em função da energia de ligação (relacionada com a energia cinética dos elétrons

emitidos de acordo com a Equação 1. As energias de ligação são características para cada elemento químico, e apresentam um valor bem definido e estabelecido pelas leis da mecânica quântica. Quando na forma de compostos químicos, esses elementos vão apresentar deslocamentos no valor da energia de ligação, de acordo com a natureza do elemento ligado. Assim, a técnica de XPS permite conhecer os elementos químicos e as ligações químicas presentes no material analisado. Duas limitações da técnica devem ser consideradas antes de qualquer análise: os elementos hidrogênio e hélio não são detectáveis; e os fótons de Raios X interagem com os átomos presentes nas primeiras camadas atômicas, ou seja, entre as profundidades de 0 e 10 nm [87,88].

A técnica de XPS foi utilizada para avaliar as ligações químicas presentes nas interfaces da intercamada contendo silício. As análises foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no equipamento *Thermo Alpha 110 Hemispherical Analyzer*. O equipamento utiliza os fótons de Raios X da transição K_{α} do alumínio, com energia $h\nu$ de 1486,6 eV, e tem resolução de aproximadamente 0,85 eV. A energia de ligação da prata é utilizada como referência (Ag 3d_{5/2}: 368,4 eV). O equipamento onde as análises foram realizadas conta com um sistema de transferência em vácuo entre a câmara de análises de XPS e uma câmara para deposição de filmes ou para limpeza superficial por bombardeamento iônico. O procedimento de deconvolução dos espectros obtidos foi realizado no software *Thermo Advantage*, com subtração do sinal de *background* a partir do modelo de Shirley.

Por um lado, as amostras da Série de Amostras #4 foram utilizadas para avaliar as ligações químicas na interface aço/intercamada. Para isso, essas amostras sofreram um bombardeamento iônico *in situ* com plasma de Ar⁺ por 2 min com energia de 200 eV antes das análises de XPS. Por outro lado, as amostras da Série de Amostras #5 foram utilizadas para avaliar as ligações químicas na interface intercamada/DLC. Essas amostras sofreram um bombardeamento iônico *in situ* com plasma de Ar⁺ por 5 min com energia de 400 eV antes das análises de XPS.

3.3.6 Esclerometria Linear

O ensaio de esclerometria linear (também conhecido por *scratch test* ou riscamento unidirecional) é utilizado para medição de propriedades tribológicas de

revestimentos, tais como coeficiente de atrito e carga crítica para deslocamento de filmes finos. O ensaio consiste no riscamento tangencial da superfície do material com uma ponta de diamante, com aplicação de carga constante ou variável na direção normal à superfície do filme. A Figura 18 mostra uma representação esquemática do experimento, em que a ponta desliza pela superfície da amostra, a partir da indentação com uma carga inicial, seguida pela aplicação gradual de carga, a uma taxa de carregamento definida [5,15,89,90].

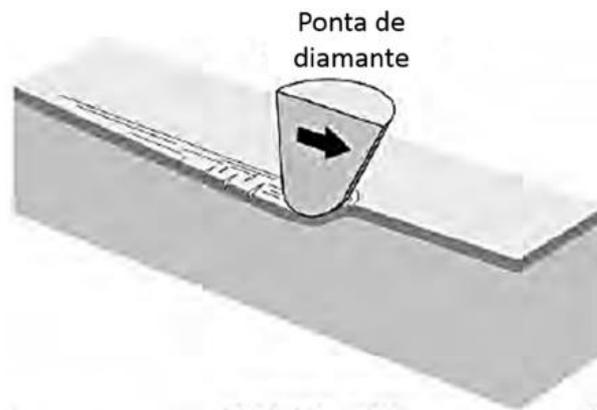


Figura 18 – Representação esquemática do ensaio de riscamento unidirecional na superfície de um material revestido por um filme fino [5]

Os ensaios de nanoesclerometria linear (*nanoscratch test*) foram realizados no LACASUNE da UCS, no equipamento *MicroMaterials Nano-Test 600*. Este equipamento oferece diferentes técnicas de caracterização mecânica e tribológica de superfícies em nanoescala. Para os testes utilizou-se uma ponta de diamante cônica com raio final esférico de 25 μm . Uma carga normal de 0,01 mN foi aplicada nos primeiros 100 μm da trilha de riscamento, e então a carga foi linearmente aumentada a 0,3 mN s⁻¹ até alcançar um valor final máximo de 500 mN. Cumprindo com estas condições experimentais, a ponta de diamante deslizou por uma linha reta com distância de 1800 μm através da superfície da amostra. Durante o ensaio, foram monitorados continuamente as seguintes variáveis: a carga normal; a profundidade de penetração da ponta; a força lateral; e o coeficiente de atrito. Cinco trilhas de riscamento foram realizadas em cada amostra analisada. Após os ensaios de riscamento, a superfície das trilhas obtidas foi analisada por MEV, EDE e por microscopia óptica (MO), utilizando-se um Microscópio Óptico *Zeiss AxioScope*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas análises de caracterização realizadas nas amostras produzidas. Inicialmente será avaliada a estrutura físico-química do sistema material aço/intercamada/DLC, a partir das caracterizações por MEV, EDE, GDOES e espectroscopia Raman. Após, serão avaliadas as ligações químicas presentes nas interfaces aço/intercamada e intercamada/DLC, a partir da caracterização por XPS. Por fim, a adesão dos revestimentos produzidos será avaliada por métodos qualitativos e quantitativos, incluindo o ensaio de nanoesclerometria linear, e os resultados obtidos serão correlacionados com a estrutura físico-química da intercamada contendo silício.

4.1 ESTRUTURA FÍSICO-QUÍMICA DO SISTEMA MATERIAL

A Figura 19 apresenta uma combinação dos resultados obtidos pelas análises de MEV (a) e EDE (b) na seção transversal da amostra em que a intercamada contendo silício foi depositada por 10 min a 300°C entre o aço AISI 4140 e o filme de DLC. Com o objetivo de padronizar e simplificar a apresentação dos resultados e evitar a repetição de comportamentos similares, serão apresentados, nesta seção do trabalho, os resultados da amostra referida acima sempre que os comportamentos obtidos forem similares para todas as amostras caracterizadas. A Figura 19a apresenta uma micrografia de MEV em seção transversal da amostra, enquanto que a Figura 19b apresenta a junção das imagens obtidas pelo mapeamento de composição química elementar realizado por EDE sobre a área de varredura apresentada na Figura 19a. Ambas as imagens possibilitam a percepção de três regiões bem definidas, sendo que a camada intermediária (destacada nas imagens pela linha tracejada) e a camada superior apresentam uma espessura constante ao longo de toda a extensão analisada. Ainda, é possível notar pela Figura 19a que, na magnificação apresentada, essas camadas não apresentam uma microestrutura com morfologia bem definida. Essa característica pode estar relacionada com uma provável estrutura amorfa dos compostos que constituem as duas camadas. Por fim, o mapeamento de composição química elementar mostrado na Figura 19b revelou que a camada superior apresenta uma alta concentração relativa de carbono (em verde), e que a

camada intermediária apresenta uma alta concentração relativa de silício (em azul). A região mais inferior apresenta uma alta concentração relativa de ferro (em vermelho). Embora a técnica de EDE não seja a mais indicada para avaliar a composição química de materiais, ela fornece uma ideia preliminar das fases constituintes no sistema material estudado, a citar: uma camada mais externa contendo carbono; uma camada intermediária contendo silício; e o substrato contendo ferro.

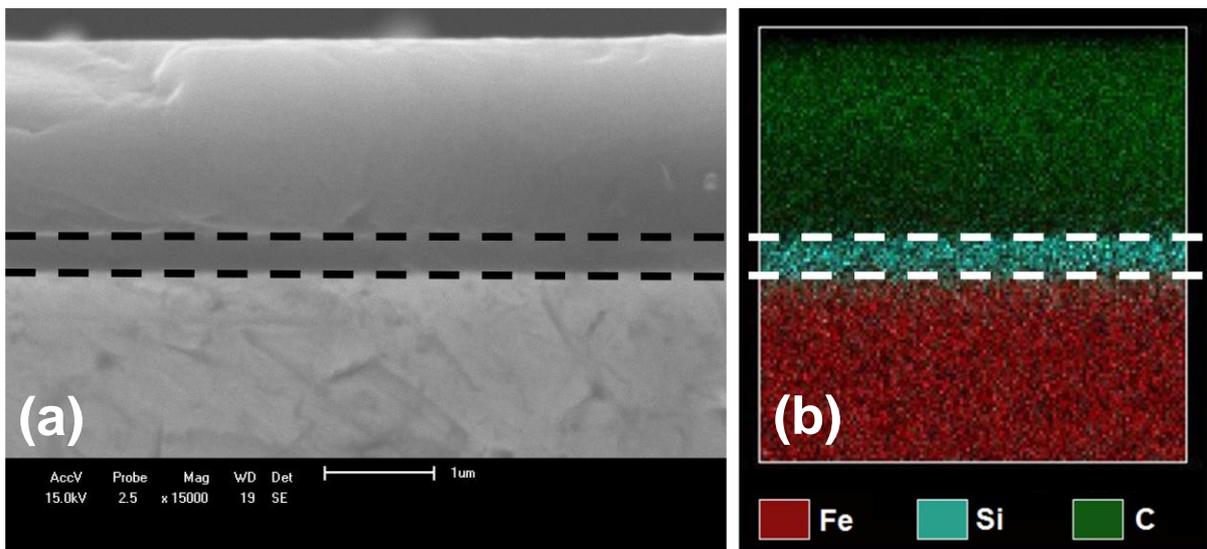


Figura 19 – (a) Micrografia de MEV em seção transversal e (b) seu respectivo mapeamento de composição química elementar obtido por EDE

Nota: aço AISI 4140 revestido com intercamada contendo silício (300°C, 10 min) e DLC

Foram realizadas análises de MEV e EDE na seção transversal de todas as amostras das duas séries principais de trabalho (Séries #1 e #2). Os resultados obtidos para todas as amostras estudadas exibiram um comportamento similar ao que foi observado na Figura 19, exceto pela espessura da camada intermediária contendo silício, que variou de acordo com as diferentes condições experimentais. A espessura das camadas foi medida diretamente a partir das imagens de MEV realizadas na seção transversal das amostras, utilizando-se o *software* do próprio equipamento de MEV.

A Figura 20 apresenta a evolução da espessura da camada intermediária contendo silício em função do tempo de deposição, com a temperatura de deposição mantida em 300°C. É possível perceber que a espessura da intercamada aumenta em função do aumento do tempo de deposição, de 150 nm (1 min) a 318 nm (10 min). O comportamento observado sugere um crescimento da espessura da

intercamada em função do tempo de deposição, mas não apresenta uma tendência matemática bem definida, mesmo dentro do erro experimental. Dessa forma, a linha presente no gráfico é um recurso empregado apenas com o objetivo de guiar os olhos e mostrar uma tendência de crescimento. É importante destacar que esse comportamento da espessura é esperado, pois maiores tempos de deposição logicamente propiciam maior acúmulo de material depositado sobre o substrato.

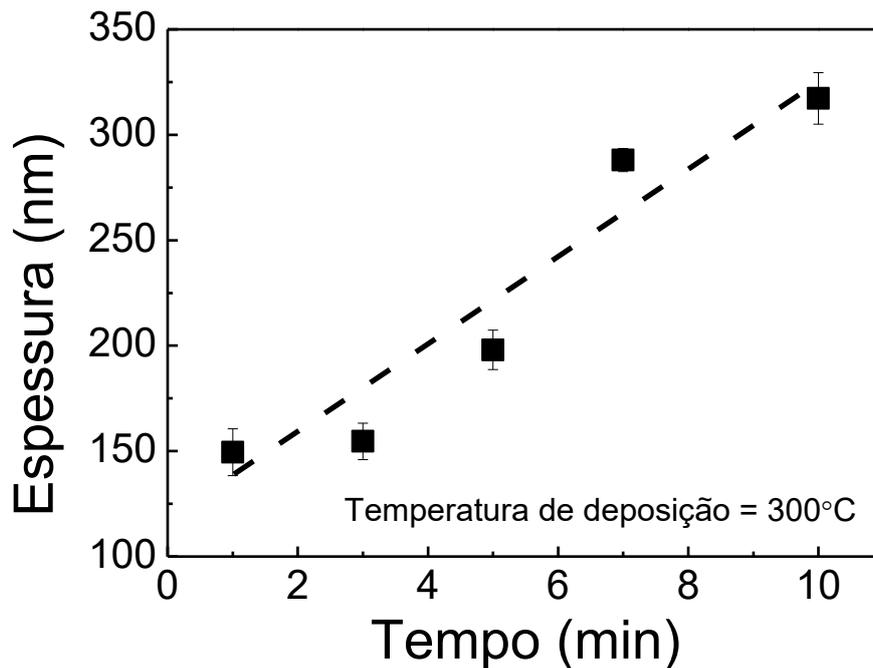


Figura 20 – Espessura da intercamada contendo silício em função do tempo de deposição
Nota: temperatura de deposição de 300°C.

A Figura 21 apresenta a evolução da espessura da camada intermediária contendo silício em função da temperatura do substrato durante o processo de deposição, com o tempo mantido em 10 min. É possível perceber que a espessura da intercamada decai exponencialmente em função do aumento da temperatura de deposição, de 830 nm (100°C) a 140 nm (550°C). Considerando-se que a temperatura do plasma é constante em todos os experimentos (independente da temperatura do substrato) e que o fluxo de espécies ionizadas que chega ao substrato é o mesmo, o fenômeno de diminuição da espessura com o aumento da temperatura de deposição pode estar relacionado com a difusão das espécies químicas para o interior do substrato ou com a dessorção de espécies químicas no filme em crescimento. Porém, as análises de GDOES (que serão apresentadas na Figura 25) não demonstram perfis químicos característicos de processos de difusão

na região da liga ferrosa. Além disso, estima-se que a difusividade térmica do silício em aços não seja significativa nas condições energéticas que foram fornecidas pelo plasma ou pela temperatura de aquecimento. Sendo assim, a hipótese mais aceitável para explicar a diminuição da espessura da intercamada nas amostras estudadas é a liberação de espécies químicas leves da superfície do filme durante seu processo de crescimento, promovida por diversas reações químicas de dessorção que são favorecidas em mais alta temperatura. É importante salientar que o aumento da temperatura de deposição contribui para o aparecimento de diversas outras reações químicas, que não as reações de dessorção. Essas outras reações podem formar espécies ou substâncias químicas que não contribuem para o processo de crescimento da intercamada, colaborando também na diminuição da sua espessura.

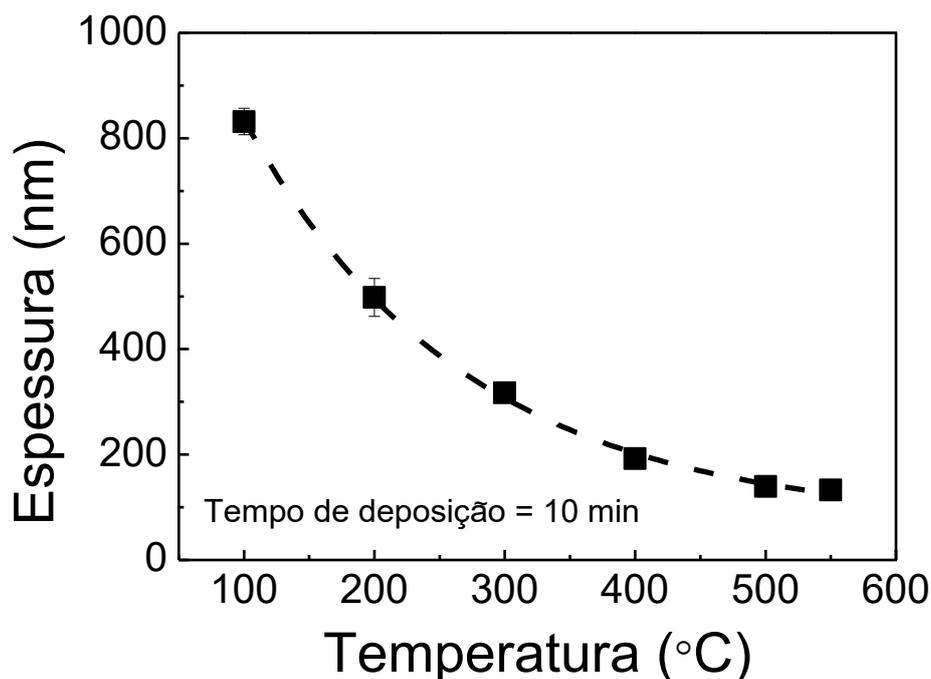


Figura 21 – Espessura da intercamada contendo silício em função da temperatura de deposição
Nota: tempo de deposição de 10 min.

A evolução da espessura da camada intermediária em relação à temperatura de deposição (Figura 21) apresenta uma tendência matemática mais bem definida do que o comportamento observado em relação ao tempo de deposição (Figura 20). Assim, os pontos medidos foram ajustados a uma função exponencial, que está apresentada na Equação 2, onde y é a espessura da intercamada contendo silício (em nm) e x é a temperatura do substrato durante a deposição (em °C). Os

resultados detalhados da análise estatística para o ajuste realizado na Equação 2 encontram-se no Apêndice B. O excelente ajuste dessa equação aos dados experimentais pode ser mensurado pelo coeficiente de correlação múltipla (R^2 ajustado), que explica 99,5% dos dados ajustados ao modelo, combinado com a análise dos resíduos, que mostra uma distribuição uniforme dos resíduos.

$$y = 72,64 + 1376 e^{-0,0059 x} \quad (2)$$

A diminuição da espessura da intercamada é um fenômeno que depende exponencialmente da temperatura e que, assim como outros processos físicos e reações químicas, pode ser descrito pela Equação de Arrhenius. Esta equação trata da dependência exponencial da constante de velocidade (k) de uma reação em função da temperatura (T [K]), e está demonstrada na Equação 3, onde A é o fator pré-exponencial, E_a [J mol^{-1}] é a energia de ativação e R [$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$] é a constante dos gases. Ainda, para reações com comportamento de Arrhenius, o gráfico do logaritmo natural de k contra o inverso da T absoluta é uma reta, como mostra a Equação 4 [27].

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (4)$$

Se for possível considerar que existe um conjunto de reações químicas (ainda desconhecidas) ativadas termicamente e que agem na formação da intercamada, diminuindo a sua espessura pela dessorção de espécies químicas leves, então, a Equação de Arrhenius pode ser aplicada ao processo de deposição, desde que a constante de velocidade da reação global (que é formada pelo conjunto de todas as reações que contribuem para a formação da intercamada) seja inversamente proporcional à espessura da camada medida (Figura 21), ou seja:

$$k \propto \frac{1}{\text{espessura}}$$

As duas variáveis devem ser inversamente proporcionais, uma vez que a espessura do material formado diminui exponencialmente com a temperatura, e a constante de velocidade da reação global deve aumentar exponencialmente com a temperatura. Assim, em temperaturas mais altas, a espessura é menor e a constante de velocidade da reação global é maior, o que está de acordo com a teoria prevista [27]. A partir dessa consideração, expressou-se o logaritmo natural do inverso da espessura em função do inverso da temperatura absoluta, como proposto pela Equação 4. A Figura 22 apresenta o gráfico com os pontos obtidos e a reta de ajuste linear, com a função de regressão apresentada na Equação 5. Os resultados detalhados da análise estatística para o ajuste linear estão apresentados no Apêndice C, e demonstram que o modelo se ajusta de forma satisfatória aos dados experimentais. O R^2 ajustado explica 97,6% dos dados ajustados ao modelo, e a análise dos resíduos mostra uma distribuição menos uniforme dos resíduos, porém satisfatória.

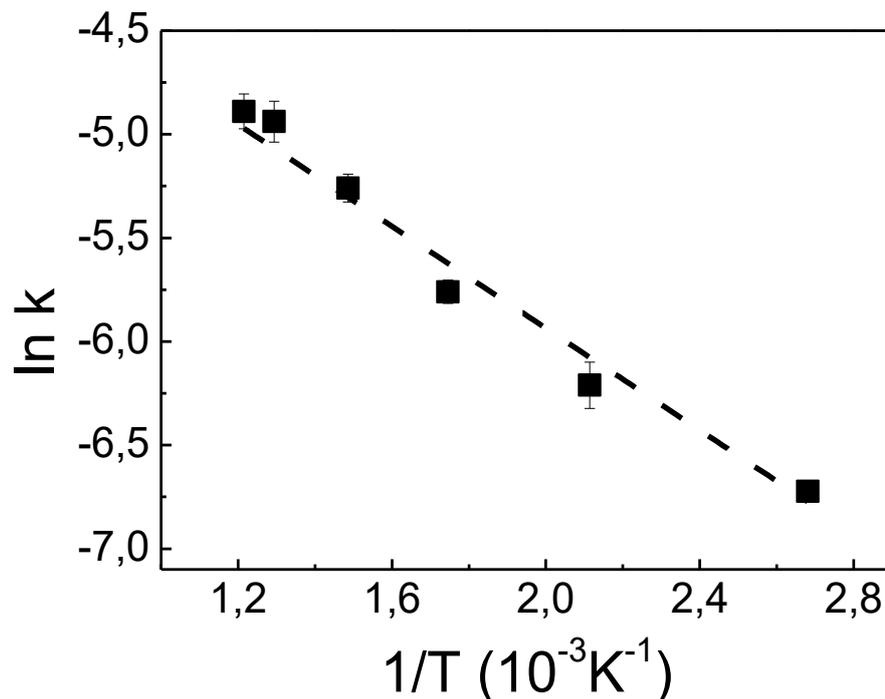


Figura 22 – Logaritmo natural de k em função do inverso da T absoluta de deposição da intercamada contendo silício

$$y = -1229,6x - 3,477 \quad (5)$$

Com o ajuste linear proposto e satisfeito, diz-se que a reação tem um comportamento de Arrhenius, na faixa de temperatura estudada. A partir do

coeficiente angular da reta, foi possível estimar o valor da E_a para a reação global proposta, multiplicando-se o valor de 1229,6 por R. Assim, a E_a estimada para a reação química global responsável pela diminuição da espessura das intercamadas contendo silício estudadas neste trabalho é de $10,22 \pm 0,42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Trata-se de um valor baixo para E_a , o que significa que a energia mínima que os reagentes devem conter para que os produtos sejam formados é baixa, e a reação química ocorre rapidamente. As reações que têm E_a baixas, próximas a 10 kJ mol^{-1} , com gráficos de Arrhenius não muito inclinados, tem velocidades de reação que dependem pouco da temperatura, ou seja, a variação de k com a temperatura é pequena. Por outro lado, para reações com alta E_a , a velocidade é muito sensível à temperatura, sendo mais difíceis ou demoradas de ocorrer [27].

No que se refere à espessura da camada mais superior contendo carbono, não foi observada uma mudança significativa nessa variável para as diferentes amostras estudadas. De fato, o filme que deve ser composto por DLC foi depositado exatamente nas mesmas condições experimentais para todas as amostras. A espessura média medida nas imagens de MEV foi de $1,8 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$ para todas as amostras. Como o tempo de deposição foi de 60 min, a taxa de deposição da camada contendo carbono foi estimada em cerca de $1,8 \text{ }\mu\text{m h}^{-1}$ para o processo estudado neste trabalho.

A avaliação completa da composição química elementar do sistema material estudado foi estudada por GDOES, para complementar os resultados obtidos por EDE. A Figura 23a apresenta o perfil qualitativo de composição química elementar em função da profundidade, a partir da superfície, para a amostra em que a intercamada contendo silício foi depositada por 10 min a 300°C entre o aço AISI 4140 e o filme de DLC. A região mais externa (que compreende a extensão de 0 a $1,75 \text{ }\mu\text{m}$) apresenta uma intensidade relativa alta de carbono e de hidrogênio. A presença desses elementos químicos é esperada na camada mais externa, uma vez que o filme de DLC é produzido a partir de C_2H_2 . Em contrapartida, a presença de oxigênio não era esperada nessa região, e pode estar relacionada com diversos fatores, entre eles: a pureza do gás C_2H_2 ; moléculas de vapor d'água residual que estavam absorvidas nas paredes do sistema de deposição; e moléculas de vapor d'água absorvidas pela superfície do filme, devido ao contato com a atmosfera (percebe-se que a intensidade de oxigênio é mais alta próximo à superfície do material). A região intermediária, destacada pela linha tracejada (entre $1,75$ e

2,05 μm), apresenta uma intensidade relativa alta de carbono, hidrogênio e silício. A presença desses elementos químicos é esperada na intercamada, uma vez que o filme é produzido a partir de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Em contrapartida, a presença de oxigênio não era esperada nessa região, e pode estar relacionada com diversos fatores, entre eles: contaminação do TMS durante o processo de vertimento desse líquido no reservatório de sucção do sistema de evaporação; e moléculas de vapor d'água residual que estavam absorvidas nas paredes do sistema de deposição. De fato, contaminações ou mesmo pressões parciais muito pequenas de oxigênio na fase vapor vão resultar na incorporação de oxigênio em filmes contendo silício, tal como foi discutido na seção 2.2.1 deste trabalho. A presença indesejada de oxigênio, tanto no filme de DLC quanto na intercamada contendo silício, pode ser diminuída melhorando-se o nível vácuo do processo de deposição. Isso inclui a adição de bombas de vácuo do tipo turbomolecular ou difusora no sistema de bombeamento (o que encareceria o processo) ou a realização de medidas simples como aquecimento das paredes da câmara e purgas no sistema antes de cada batelada de deposição.

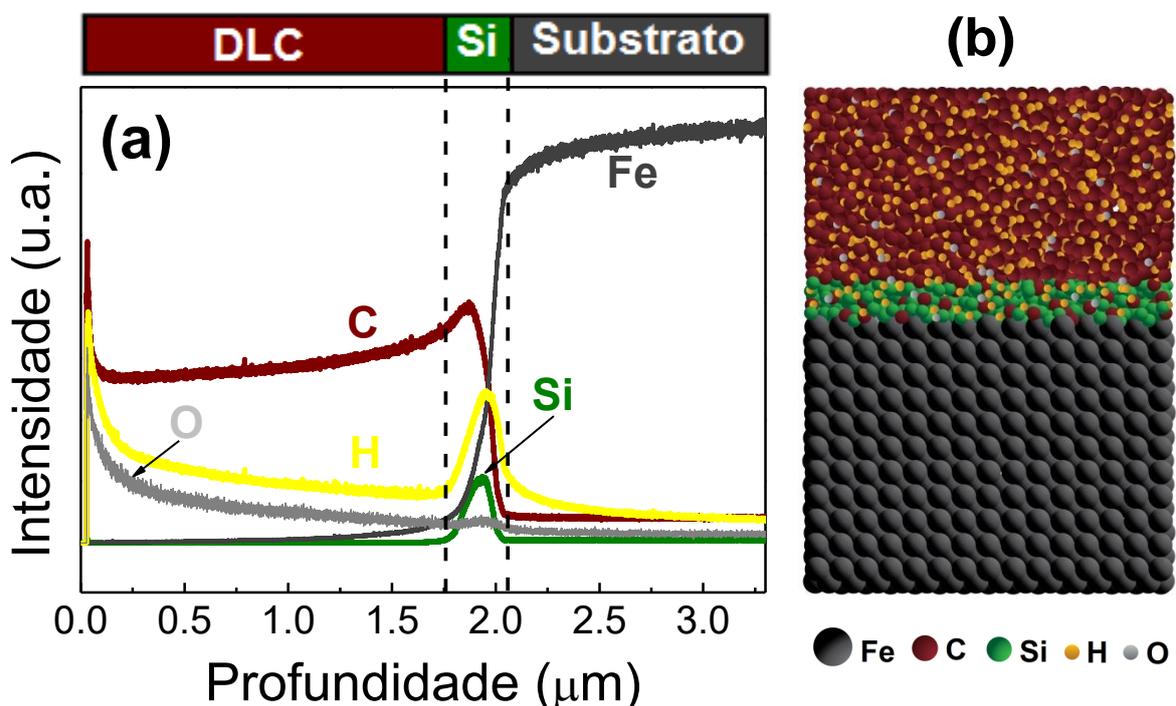


Figura 23 – (a) Perfil qualitativo da composição química elemental do sistema estudado em função da profundidade e (b) sua respectiva ilustração atômica ampliada
Nota: aço AISI 4140 revestido com intercamada contendo silício (300°C, 10 min) e DLC.

Por fim, a camada mais interna (após 2,05 μm) observada na Figura 23 apresenta uma intensidade relativa alta de ferro, compreendendo a liga ferrosa que

foi utilizada como substrato para deposição dos filmes. A Figura 23b apresenta uma ilustração atômica ampliada do sistema material descrito acima, a partir da composição química elementar obtida pelos resultados de GDOES. O objetivo dessa ilustração é simplesmente facilitar o entendimento da composição química das amostras estudadas, de uma forma geral, sem o compromisso de seguir as reais dimensões atômicas, ou de mostrar como os átomos estão dispersos na estrutura, bem como suas concentrações relativas.

É importante ressaltar que a resolução espacial da técnica de GDOES depende fortemente da rugosidade do material sendo analisado. No caso de uma interface entre dois materiais, por exemplo, na interface aço/intercamada do sistema estudado neste trabalho, a rugosidade existente entre os dois materiais pode afetar nos perfis qualitativos de concentração química elementar nessa região de interface [84]. Resultados preliminares obtidos por perfilometria demonstraram que a rugosidade da superfície do aço AISI 4140 polido, que é utilizado na deposição das amostras estudadas nesse trabalho, é de cerca de 200 nm. Esse valor de rugosidade está na ordem de grandeza do valor da espessura da intercamada contendo silício que foi avaliada por GDOES na Figura 23a. Dessa forma, o aumento do sinal de ferro observado ainda no interior da região pontilhada (que demarca a intercamada na Figura 23a) pode estar relacionado com a rugosidade do aço, que influencia no sinal captado. De forma contrária, quando se deposita filmes finos sobre silício monocristalino, por exemplo, a rugosidade desse substrato é da ordem de alguns nanômetros, fator que contribui para melhorar a resolução espacial da técnica e obter perfis qualitativos de concentração química elementar na região da interface bem definidos. Além do fator da rugosidade, a base da cratera causada pelo processo de pulverização catódica apresenta concavidade voltada para baixo, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 24, que mostra o perfil em profundidade da cratera de GDOES realizado em uma amostra estudada, a partir da técnica de perfilometria. O gráfico foi sobreposto a uma imagem ampliada de MEV, para ressaltar o efeito de que, por exemplo, na região da intercamada, embora a maior parte do sinal obtido provenha dessa região de interesse, as bordas da cratera, no mesmo momento, já estão recebendo sinal do substrato. Esse fenômeno também pode contribuir para o fenômeno de aumento do sinal de ferro ainda na região da interface, como foi observado na Figura 23a.

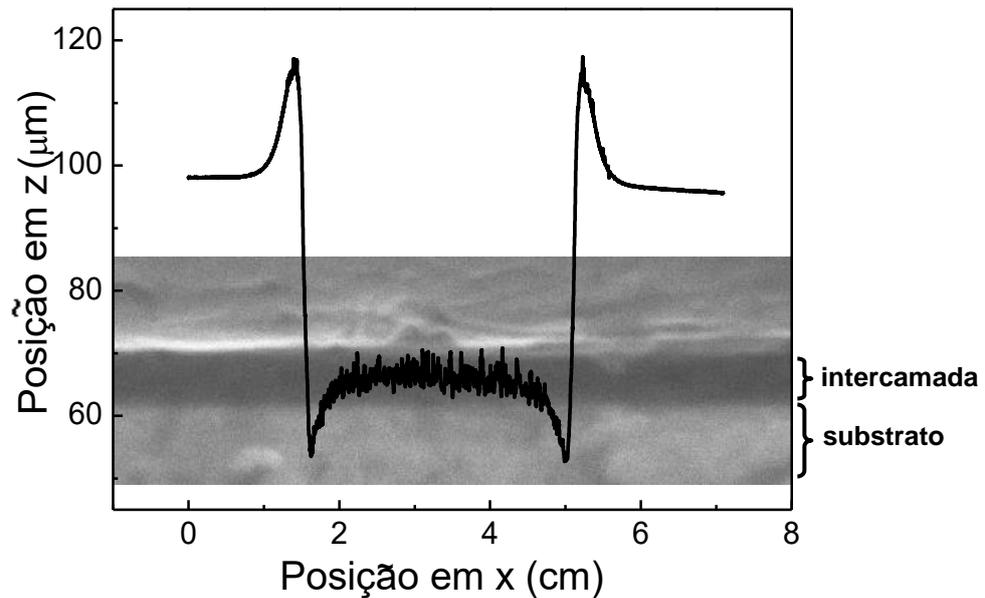


Figura 24 – Perfil da cratera de GDOES sobreposto a uma imagem de MEV ampliada

A Figura 25 apresenta os perfis qualitativos de silício (a) e de carbono (b) em função da profundidade, obtidos por GDOES, para as amostras em que a intercamada foi depositada em diferentes temperaturas sobre o aço, com posterior deposição do filme de DLC. Essas análises têm por objetivo avaliar a hipótese de difusão de carbono e de silício para o interior da liga ferrosa com o aumento da temperatura de deposição e, assim, obter evidências para explicar a diminuição da espessura da intercamada contendo silício em função do aumento da sua temperatura de deposição (Figura 21). Porém, percebe-se que tanto os perfis de silício quanto os perfis de carbono não mudam apreciavelmente na região da liga ferrosa em diferentes temperaturas de deposição, o que sugere que esses elementos não difundem para o substrato e que a difusão não é favorecida nem em temperaturas mais altas, como em 500°C. Assim, ressalta-se a hipótese de que o comportamento observado de diminuição da espessura da intercamada com o aumento da temperatura de deposição pode estar relacionado com a dessorção de espécies químicas durante o processo de crescimento do filme, sendo que espécies leves podem ser transferidas para a fase gasosa mediante o fornecimento de energia (elevação da temperatura).

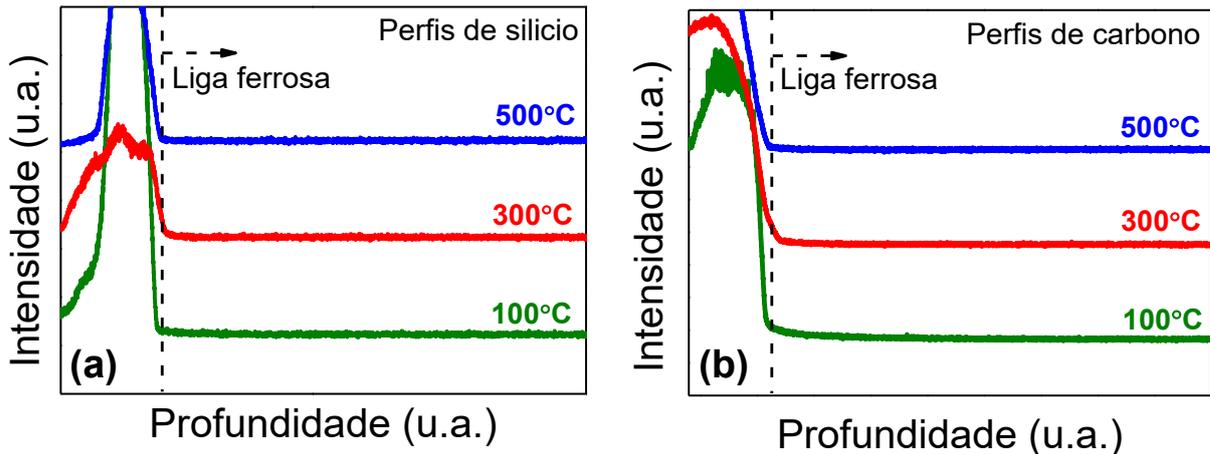


Figura 25 – Perfis qualitativos para (a) silício e (b) carbono, em função da profundidade, obtidos por GDOES para diferentes temperaturas de deposição da intercamada

A partir dos perfis qualitativos em profundidade obtidos pelas análises de GDOES nas amostras das Séries #1 e #2, foi possível calcular a área abaixo das curvas para carbono, hidrogênio e silício na região da intercamada. As áreas medidas são proporcionais às concentrações desses elementos na região de interesse, e a composição química de diferentes amostras pode ser comparada a partir de razões entre essas áreas, tais como pelas razões C/H e Si/C. O cálculo da área foi realizado utilizando o *software OriginPro 8*. Para os perfis de silício e hidrogênio removeu-se o *background* e integrou-se o pico resultante; para o perfil de carbono, removeu-se o *background*, traçaram-se retas tangentes sobre o perfil nas regiões do filme de DLC e da intercamada para determinar a interface DLC/intercamada, e integrou-se a região resultante.

A Figura 26 apresenta as razões C/H e Si/C para os conteúdos relativos desses elementos químicos na região da intercamada em função da temperatura de deposição (em vermelho) e do tempo de deposição (em azul). Por um lado, a razão C/H aumenta com o aumento da temperatura, e ligeiramente diminui com o aumento do tempo de deposição. Por outro lado, a razão Si/C diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento do tempo de deposição.

No que se refere ao efeito da temperatura na composição química da intercamada, o aumento da razão C/H pode ser explicado pela diminuição do conteúdo relativo de hidrogênio, e a diminuição da razão Si/C pode ser explicada pela diminuição do conteúdo relativo de silício (Figura 26). A diminuição do conteúdo de H parece ser bem mais pronunciada do que a diminuição do conteúdo de Si, o que sugere a liberação de espécies químicas leves ricas em H, tais como H_2 e SiH_n .

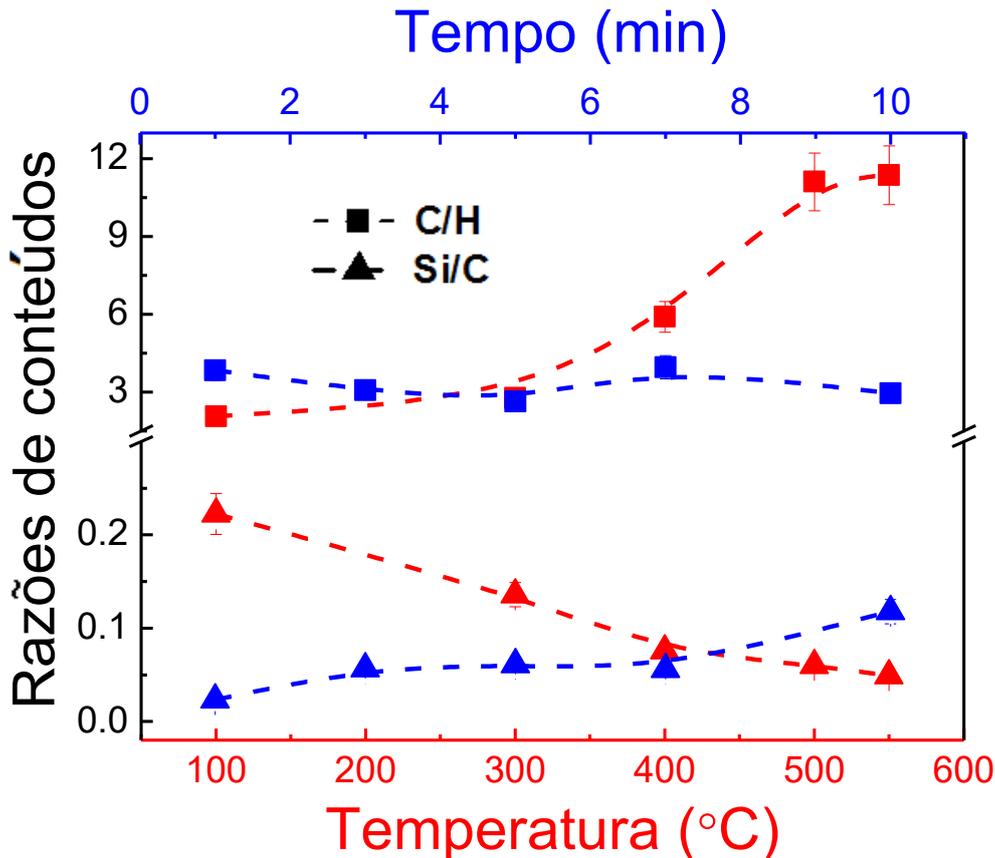
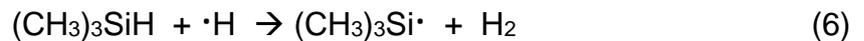


Figura 26 – Razões C/H e Si/C para os conteúdos relativos desses elementos químicos na região da intercamada, em função da temperatura e do tempo de deposição

A partir desses resultados, pode-se sugerir que existem diversas reações químicas, favorecidas em temperaturas mais altas (especialmente a partir de 300°C) que levam à remoção de hidrogênio e silício da estrutura da intercamada durante o processo de deposição. O fornecimento de energia através da elevação da temperatura do substrato (e por consequência, do filme em crescimento) aumenta a mobilidade superficial das espécies químicas que estão formando o filme [91]. Essas espécies podem reagir quimicamente, formar compostos mais estáveis, sendo alguns deles mais voláteis (como H_2 e SiH_n), que podem se desorver da superfície do filme durante o processo de crescimento. De fato, muitos trabalhos presentes na literatura demonstram que o hidrogênio é amplamente removido da estrutura de filmes de a-SiC:H em temperaturas de deposição mais alta [71,72,76,77,91,92].

A liberação das moléculas H_2 e SiH_n com o aumento da temperatura de deposição pode contribuir com o processo de diminuição da espessura da intercamada, previamente observado na Figura 21, e pode confirmar a hipótese da ocorrência de reações químicas promovendo a desorção de espécies mais leves

durante o crescimento do filme. É importante notar que o valor da E_a encontrado para o processo de diminuição da espessura das intercamadas estudadas neste trabalho ($10,22 \text{ kJ mol}^{-1}$) é muito próximo de valores de E_a que foram encontrados para algumas reações que formam moléculas de H_2 e SiH_n , a partir de compostos contendo carbono, silício e hidrogênio. Essas reações, que foram estudadas na literatura e encontram-se descritas nas Equações 6 e 7, apresentam E_a de $11,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ [93] e $11,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ [94], respectivamente.



A similaridade entre o valor de E_a obtido para o processo estudado neste trabalho e os valores de E_a encontrados na literatura pode significar que o fenômeno de diminuição exponencial da espessura da intercamada em função do aumento da temperatura de deposição esteja relacionado com as reações químicas de dessorção de H_2 e SiH_n que estão ocorrendo durante a formação desse material e que são ativadas em mais altas temperaturas. Porém, é importante ressaltar que outras reações químicas também podem estar envolvidas nesse processo de diminuição da espessura, liberando espécies ou substâncias com outros elementos químicos.

No que se refere ao efeito do tempo na composição química da intercamada, o aumento da razão Si/C pode ser explicado pela diminuição do conteúdo relativo de carbono, que é acompanhado por um leve declínio na razão C/H, confirmando este evento (Figura 26). Dessa forma, o aumento no tempo de deposição parece estar promovendo uma reação química diferente na estrutura do filme em crescimento, responsável por liberar radicais do tipo CH_n .

Para completar o estudo da estrutura físico-química dos revestimentos obtidos foi realizada a análise de espectroscopia Raman sobre o filme de DLC e sobre a intercamada. A Figura 27a apresenta o espectro Raman para o filme de DLC na amostra em que a intercamada foi depositada por 10 min a 300°C entre o aço AISI 4140 e o filme de DLC. É possível observar que o espectro apresenta uma banda correspondente ao número de onda de cerca de 1550 cm^{-1} , conhecida como banda grafite (ou banda G) e um pequeno “ombro” de baixa intensidade em cerca de

1355 cm^{-1} , que é conhecido como banda desordem (ou banda D). A presença de bandas D e G largas situadas nessas posições é característica da estrutura de filmes de a-C:H, tal como pode ser visto pelo comparativo de espectros Raman para materiais a base de carbono, na Figura 27b [20].

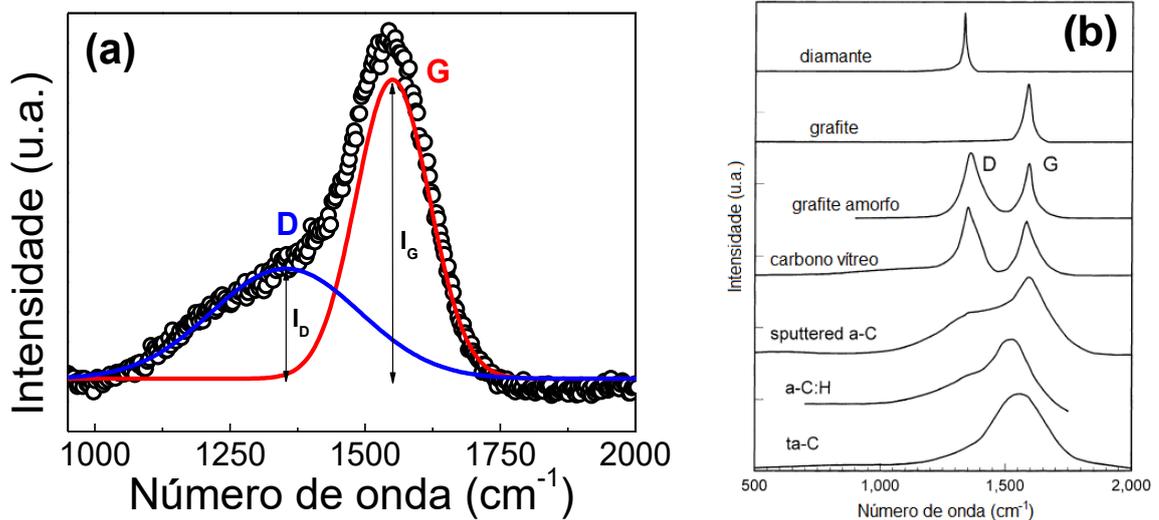


Figura 27 – (a) Espectro Raman obtido para o filme de a-C:H com intercâmara depositada a 300°C por 10 min e (b) diagrama ilustrativo dos diferentes espectros Raman para materiais de carbono [20]

O espectro Raman da maioria dos materiais à base de carbono é dominado pelas bandas D e G do grafite, mesmo quando o material não apresenta ordenação gráfica. Isso ocorre porque as ligações π são mais fracas do que as ligações σ e, portanto, eles são muito mais polarizáveis (de 50 a 230 vezes mais). A banda G refere-se às vibrações de todos os carbonos sp^2 presentes no material, enquanto a banda D refere-se apenas aos modos de vibração de carbonos sp^2 em anéis aromáticos. Assim, quanto mais anéis aromáticos apresentar o material estudado, maior será a intensidade da banda D e mais elevada será a razão I_D/I_G (razão entre as intensidades das bandas D e G). A perda de anéis aromáticos (com consequente diminuição da razão I_D/I_G) reflete diretamente no aumento da desordem do a-C, o que significa que o material vai conter mais carbonos sp^3 (em cadeias lineares, a ligação C=C é mais facilmente transformada em C-C). Quando a intensidade da banda D permanecer em zero, a banda G será dominante no espectro, mesmo que a fração de carbonos sp^2 seja mínima no material, pois as ligações π remanescentes ainda serão muito mais polarizáveis do que o conjunto majoritário de todas as ligações σ entre carbonos sp^3 [20].

Dessa forma, é importante avaliar a razão I_D/I_G para fornecer uma ideia da mudança na fração de carbonos sp^3 do filme de a-C:H. Além disso, costuma-se avaliar também a posição da banda G, que quando deslocada para menores números de onda, indica um aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes de a-C:H. A Figura 28 apresenta o comportamento da razão I_D/I_G e da posição da banda G nos filmes de a-C:H para as amostras das Séries #1 e #2, em função do tempo (a) e da temperatura (b) de deposição da intercamada. A deconvolução gaussiana dos espectros foi realizada com o auxílio do *software OriginPro 8*.

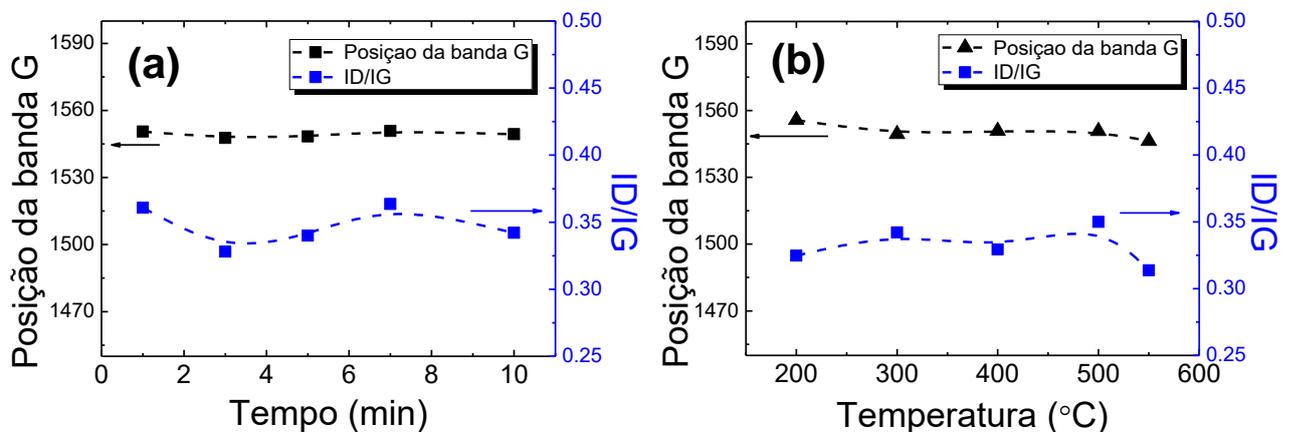


Figura 28 – Razão I_D/I_G e posição da banda G nos filmes de a-C:H em função (a) do tempo e (b) da temperatura de deposição da intercamada

Analisando-se as Figuras 28 a e b, pode-se concluir que não há variação significativa na posição da banda G e na razão I_D/I_G para as amostras analisadas. De fato, a espectroscopia Raman realiza uma análise superficial do material e, portanto, os espectros obtidos para os filmes de a-C:H não devem sofrer nenhuma influência da intercamada contendo silício. É possível observar que a posição da banda G (em preto) se mantém muito próxima de um valor constante para as diferentes amostras, enquanto que a razão I_D/I_G (em azul) apresenta uma leve variação com as diferentes temperaturas e com os diferentes tempos de deposição da intercamada. Apesar da dispersão dos valores encontrados para a razão I_D/I_G , o comportamento das curvas não revela nenhuma tendência ao ser relacionado com as variáveis avaliadas. Dessa forma, as mudanças nos parâmetros de deposição da intercamada não afetam significativamente a estrutura química dos filmes de a-C:H produzidos.

A Figura 29 apresenta os espectros Raman para a intercamada contendo silício, realizados sobre as amostras da Série #3, onde a intercamada foi depositada sobre o aço nas temperaturas de 100, 300 e 500°C por 10 min, sem a posterior deposição do filme de a-C:H. Inicialmente, é possível perceber que o aumento na temperatura de deposição é capaz de revelar a presença de algumas bandas e de aumentar a intensidade de outras, o que se reflete numa melhor estruturação química do material. É importante destacar que bandas largas foram encontradas para todas as temperaturas de deposição estudadas, e que essa é uma característica fundamental de estruturas altamente desordenadas (amorfas).

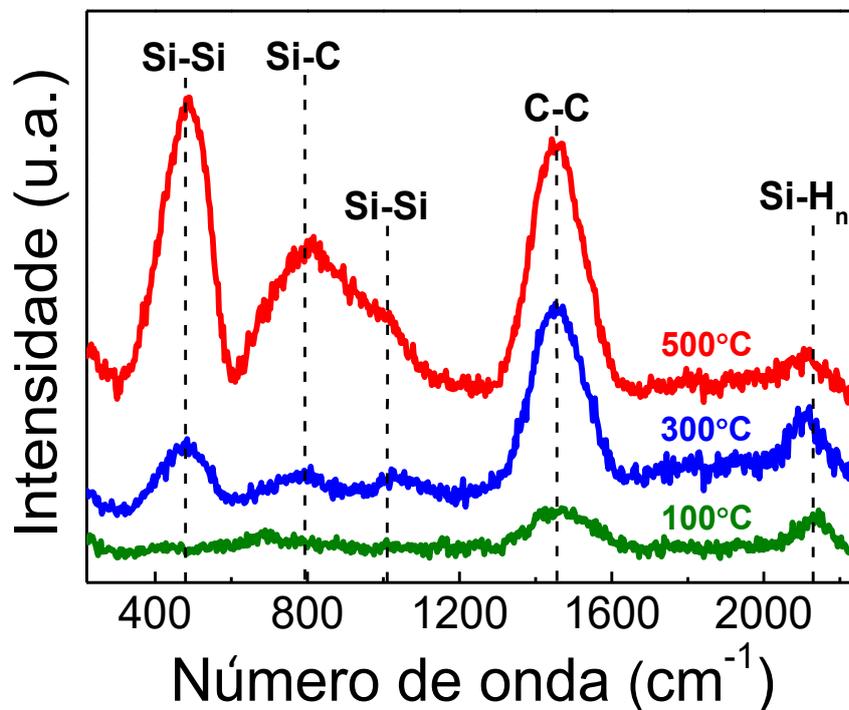


Figura 29 – Espectros Raman obtidos para as intercamadas depositadas em diferentes temperaturas, por 10 min, sobre o aço AISI 4140

Os espectros apresentados na Figura 29 apresentam bandas centradas em cerca de 480 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , sendo que a primeira é relacionada ao modo de vibração do a-Si e a segunda é relacionada com um modo de vibração de segunda ordem da ligação Si-Si, que corresponde à presença de a-SiC [66,95]. Pode-se identificar também a presença de uma banda em cerca de 800 cm^{-1} , que corresponde ao modo de vibração da ligação Si-C, como é esperado para um composto de a-SiC [15,66]. Finalmente, é possível observar uma banda em cerca de 1480 cm^{-1} , associada ao modo de vibração da ligação entre átomos de carbono, e

uma banda em cerca de 2100 cm^{-1} , associada com o modo de vibração do Si-H_n [66,95]. Esses resultados demonstram que a intercamada contendo silício é, na verdade, um filme de a-SiC:H, com estrutura muito dependente da temperatura de deposição. Em 100°C , o material não apresenta uma estrutura bem definida, com modos de vibração das ligações Si-C e Si-Si não detectados por espectroscopia Raman. A ausência desses modos de vibração pode ser associada à grande presença de átomos de hidrogênio na estrutura, agindo como terminais de ligação em átomos de silício e carbono e impedindo a formação das ligações Si-Si, Si-C e C-C. Nas temperaturas de 300 e 500°C , a estrutura começa a apresentar uma intensidade maior dos modos de vibração dessas ligações, os quais são compatíveis com os modos de vibração encontrados em estruturas de a-SiC:H. Além disso, o aumento da temperatura de deposição, que leva à formação preferencial da ligação Si-C (principalmente em 500°C), parece aumentar a desordem da estrutura. Esse fato pode estar relacionado com a distorção dos ângulos de ligação causada pela inserção de carbono na estrutura do a-Si [96].

Dessa forma, os espectros Raman permitiram observar uma mudança na estrutura química da intercamada, principalmente em temperaturas $\geq 300^{\circ}\text{C}$, que leva à formação preferencial de um composto de a-SiC:H. Segundo alguns trabalhos presentes na literatura, a densificação de filmes de a-SiC:H a partir da formação de ligações covalentes fortes (Si-Si, Si-C e C-C) está relacionada exatamente com a liberação de hidrogênio e de outros elementos residuais presentes na estrutura (como por exemplo, o oxigênio) em temperaturas de deposição mais altas [71,72,74,76,77,91,92].

Os resultados de espectroscopia Raman da Figura 29 e as observações encontradas na literatura especializada são coerentes com os resultados obtidos anteriormente pelas caracterizações realizadas nas amostras estudadas. A composição química obtida por EDE e GDOES confere com os elementos que formam a estrutura da intercamada de a-SiC:H e do filme de a-C:H. Além disso, para as intercamadas depositadas em temperaturas mais altas, a diminuição do conteúdo de hidrogênio observado por GDOES na Figura 26 é compatível com a melhor estruturação do a-SiC:H observada na Figura 29. A dessorção de espécies leves ricas em hidrogênio, levando ao aumento de ligações Si-C, pode estar relacionada com reações termicamente ativadas ocorrendo na superfície do material em crescimento, contribuindo para a diminuição da exponencial da espessura da

intercamada com o aumento da temperatura de deposição (conforme a Figura 21). A reação química global para esse processo, que apresenta a energia de ativação estimada em $10,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ (conforme a Figura 22), pode englobar a reação química genérica proposta na Equação 8 (onde $y > x$ e $1 \leq n \leq 4$).



Não foram realizadas análises de espectroscopia Raman da intercamada de a-SiC:H depositada em diferentes tempos. Embora a estrutura química do material possa sofrer alterações, assume-se que elas não sejam tão significativas quanto as modificações proporcionadas pela variação da temperatura. Sendo assim, e de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia Raman para a amostra com intercamada depositada a 300°C por 10 min (Figura 29) e com os resultados apresentados nas Figuras 20 e 26, pode-se propor a reação química genérica apresentada na Equação 9 para a formação da intercamada de a-SiC:H em diferentes tempos de deposição. Como foi observado na Figura 26, o aumento no tempo de deposição parece diminuir levemente o conteúdo de carbono do a-SiC:H (por isso, $x > w$), deixando a intercamada mais rica em silício, principalmente na temperatura de deposição de 10 min.



É importante ressaltar que as reações sugeridas nas Equações 8 e 9 baseiam-se nos resultados obtidos pela caracterização das amostras estudadas especificamente neste trabalho de pesquisa, com respaldo em alguns comportamentos similares obtidos em estudos paralelos da literatura especializada.

Os resultados obtidos até então permitiram caracterizar o sistema material estudado a partir da sua composição e sua estrutura química e de alguns fenômenos físico-químicos envolvidos na formação das intercamadas. A próxima seção apresentará os resultados das análises de XPS, que permitirão avaliar as ligações químicas formadas nas duas interfaces da intercamada, em função da temperatura de deposição.

4.2 LIGAÇÕES QUÍMICAS NAS INTERFACES

Conforme foi discutido na seção 2.1.6 deste trabalho, o fenômeno de baixa adesão de filmes de DLC em ligas metálicas e de adesão a partir de intercamadas contendo silício é comumente interpretado na literatura a partir de um ponto de vista físico. Essa abordagem refere-se ao uso de intercamadas para aliviar as tensões residuais internas do a-C:H e para diminuir a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e das ligas metálicas. A ideia proposta neste trabalho é fornecer um entendimento químico do fenômeno, a partir da análise das ligações químicas presentes nas duas interfaces da intercamada, ou seja, nas interfaces aço/a-SiC:H e a-SiC:H/a-C:H, ilustradas na Figura 30. De fato, essas regiões são as mais vulneráveis do ponto de vista da adesão prática, uma vez que o descolamento do filme vai ocorrer preferencialmente em locais onde estiverem concentradas as ligações químicas mais fracas, ou seja, nas interfaces.

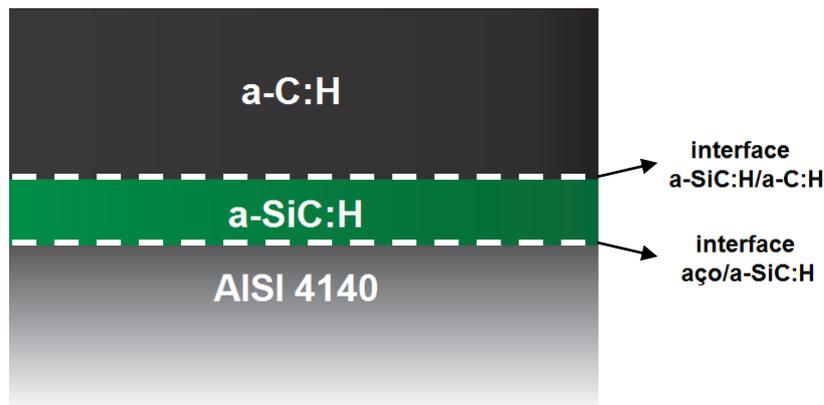


Figura 30 – Ilustração do sistema material estudado, evidenciando as duas interfaces da intercamada de a-SiC:H

Inicialmente, estudaram-se as ligações químicas presentes na interface mais interna, ou seja, na região de transição entre o aço AISI 4140 e a intercamada de a-SiC:H, a partir da análise por XPS das amostras da Série #4. A Figura 31a apresenta uma ilustração da região analisada por XPS, com o objetivo de identificar as ligações químicas locais na interface aço/a-SiC:H. As amostras analisadas sofreram um processo de bombardeamento iônico *in situ* com plasma de Ar⁺ até que a concentração de ferro atômico no volume de análise atingisse 2%, garantindo que a interface aço/a-SiC:H foi alcançada. A Figura 31b apresenta o espectro de XPS associado aos fotoelétrons emitidos do nível 2p_{3/2} do ferro, para a amostra em que a

intercamada foi depositada a 500°C. A deconvolução deste espectro apresenta as seguintes contribuições mais prováveis: ferro puro (Fe^0) em 706,5 eV, siliceto de ferro (Fe_3Si) em 707,3 eV e carbeto de ferro (Fe_3C) em 707,9 eV [97]. A presença predominante de Fe_3Si sugere que a adesão química da intercamada de a-SiC:H no aço AISI 4140 é controlada pelas ligações Si-Fe. O mesmo comportamento foi obtido para as amostras com a intercamada depositada nas temperaturas de 100 e de 300°C. De fato, num processo de deposição à temperatura e pressão constantes, a formação preferencial de Fe_3Si é termodinamicamente esperada, ao invés da formação de Fe_3C . Isso porque a energia livre de Gibbs de formação (ΔG_f°) do Fe_3Si é negativa, e varia de $-78,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ (100°C) até $-77,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ (500°C), enquanto que a ΔG_f° do Fe_3C é positiva, e varia de $+18,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ (100°C) até $+3,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ (500°C) [98]. Para um processo espontâneo, $\Delta G_f^\circ < 0$ [27], portanto a formação de Fe_3Si é termodinamicamente mais favorável em relação à formação de Fe_3C . Porém, como o plasma é uma condição de não equilíbrio termodinâmico, a formação de Fe_3C observada na deconvolução da Figura 31b também pode ser obtida, o que contribui para a adesão da intercamada de a-SiC:H sobre o aço.

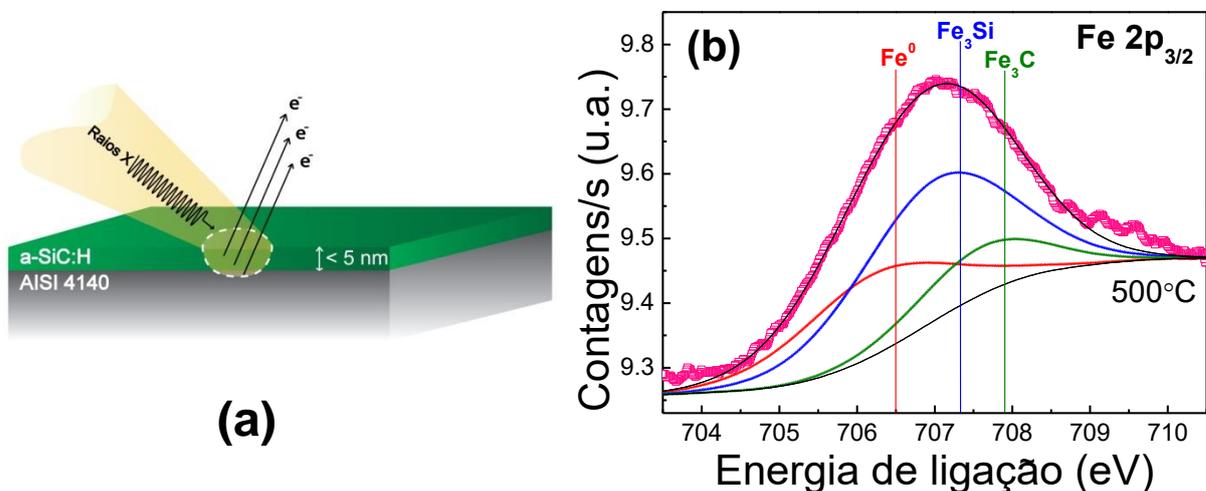


Figura 31 – (a) Ilustração da região analisada por XPS para a interface aço/a-SiC:H e (b) deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível $2p_{3/2}$ do ferro

Ainda na região de análise da interface aço/a-SiC:H, a Figura 32a apresenta os espectros de XPS associados aos fotoelétrons emitidos do nível 2p do silício para as amostras em que a intercamada foi depositada em diferentes temperaturas. A deconvolução desses espectros apresenta as seguintes contribuições mais prováveis: silício puro (Si^0) em 99,5 eV, ligações Si-C em 100,6 eV, ligações

O–Si–C em 101,7 eV e espécies SiO_n em 103 eV [66,87]. Embora a ligação Si–Fe não seja percebida neste espectro, é possível analisar as ligações químicas presentes no interior do filme de a-SiC:H. Inicialmente, é possível perceber que quando a intercamada é depositada a 100°C, uma grande parte dos átomos de silício está ligada à átomos de oxigênio, nas formas de O–Si–C e SiO_n . Conforme foi abordado na seção 2.2.1 deste trabalho, os filmes de a-SiC:H incorporam oxigênio muito facilmente, seja pela presença de moléculas de vapor d'água no sistema de deposição, seja por contaminações no líquido precursor (TMS). O aumento da temperatura de deposição até 500°C propicia a substituição de grande parte das ligações Si–O por ligações Si–C. Concomitantemente, os espectros de XPS obtidos pelos fotoelétrons emitidos do nível 1s do oxigênio revelam um decréscimo no conteúdo de oxigênio nos filmes de a-SiC:H com o aumento da temperatura de deposição (de 15% em 100°C a 5% em 500°C). A Figura 32b mostra que o conteúdo de oxigênio atômico medido por XPS decai com o aumento da temperatura de deposição da intercamada nas amostras analisadas. O *inset* presente na Figura 32b apresenta a mesma tendência, ao mostrar os espectros de XPS associados aos fotoelétrons emitidos do nível 1s do oxigênio.

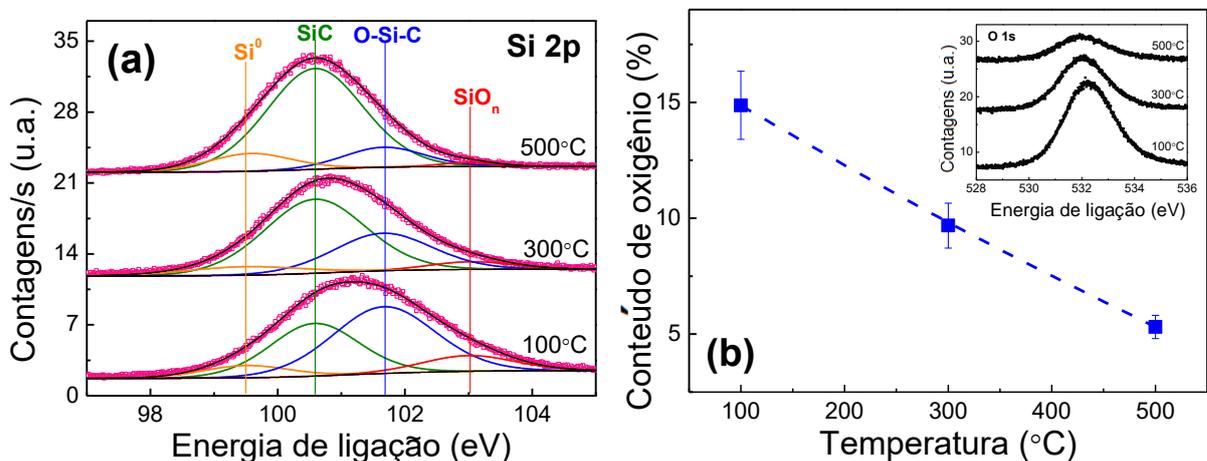


Figura 32 – (a) Deconvolução do espectro dos fotoelétrons associados ao nível 2p do silício para diferentes temperaturas de deposição da intercamada e (b) conteúdo percentual de oxigênio atômico presente na intercamada e seus respectivos espectros nas diferentes temperaturas de deposição

Da mesma forma como foi proposto para a diminuição do conteúdo de hidrogênio nos filmes, aqui, assume-se que o oxigênio também seja termicamente dessorvido da superfície do filme durante o processo de deposição, em temperaturas mais altas, contribuindo também no fenômeno observado de

diminuição da espessura da intercamada em temperaturas de deposição mais altas. De fato, estudos presentes na literatura demonstram que o oxigênio incorporado na estrutura dos filmes de a-SiC:H pode ser liberado da estrutura em mais altas temperaturas de deposição [74,77]. A liberação de oxigênio deve ocorrer preferencialmente na forma de moléculas de $O_{2(g)}$, de vapor de H_2O e de grupos hidroxilas OH^- .

Embora a técnica de XPS não seja capaz de detectar hidrogênio, este elemento químico já foi caracterizado por GDOES na seção 4.1 deste trabalho, e deve agir em conjunto com o oxigênio nos processos de dessorção de espécies leves em altas temperaturas. A liberação de oxigênio e hidrogênio resulta na formação preferencial de ligações Si-C [77,92] em temperaturas de deposição mais altas, conforme mostra a Figura 32a e conforme foi observado por espectroscopia Raman na Figura 29. Para confirmar essa observação, a Figura 33 apresenta os espectros de XPS associados aos fotoelétrons emitidos do nível 1s do carbono para as amostras em que a intercamada foi depositada em diferentes temperaturas. A deconvolução desses espectros apresenta as seguintes contribuições mais prováveis: ligações Si-C em 283,5 eV, ligações C-C em 284,8 eV e ligações C-O(-H) em 286,5 eV [66,87].

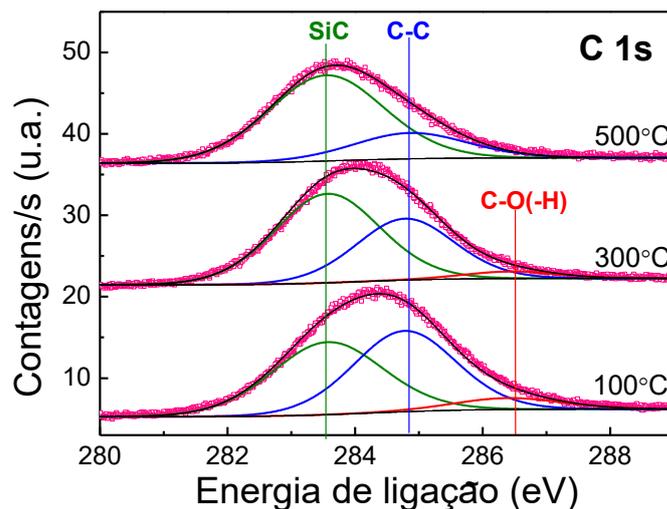
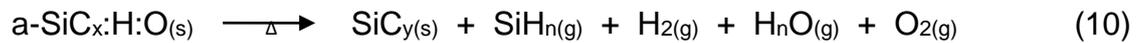


Figura 33 – Deconvolução dos espectros dos fotoelétrons associados ao nível 1s do carbono para diferentes temperaturas de deposição da intercamada de a-SiC:H

É possível perceber na Figura 33 que, de forma geral, o ponto máximo do espectro é levado para menores energias de ligação quando a temperatura de deposição do a-SiC:H é aumentada de 100 para 500°C. A deconvolução mostra que

esse deslocamento é responsável por eliminar as ligações C–O(–H) (pelo processo discutido de dessorção de oxigênio em altas temperaturas) e por tornar a estrutura menos rica em ligações C–C e mais rica em ligações Si–C. Especialmente em 500°C, a maior parte dos átomos de carbono detectados por XPS estão ligados a átomos de silício, contribuindo com o processo de densificação do a-SiC:H em altas temperaturas.

Juntando-se os resultados obtidos por XPS com as conclusões obtidas pelos resultados das análises apresentados na seção 4.1 deste trabalho, é possível otimizar a reação química global que foi sugerida e que deve agir na formação da intercamada de a-SiC:H em temperaturas mais altas. A inserção de espécies contendo oxigênio modifica a Equação 8, transformando-a na Equação 10:



Após o estudo das ligações químicas presentes na interface aço/a-SiC:H e na estrutura da intercamada de a-SiC:H, estudaram-se as ligações químicas presentes na interface mais externa, ou seja, na região de transição entre a intercamada de a-SiC:H e o filme de a-C:H, a partir da análise por XPS das amostras da Série #5. A Figura 34a apresenta uma ilustração da região analisada por XPS, com o objetivo de identificar as ligações químicas locais na interface a-SiC:H/a-C:H. As amostras analisadas sofreram um processo de bombardeamento iônico *in situ* com plasma de Ar⁺ até que a concentração de silício atômico no volume de análise atingisse 4%, garantindo que a interface a-SiC:H/a-C:H foi alcançada.

A Figura 34b apresenta a deconvolução dos espectros de XPS associados aos fotoelétrons emitidos do nível 2p do silício para a interface a-SiC:H/a-C:H nas amostras que apresentam o filme de a-C:H depositado sobre a intercamada de a-SiC:H em diferentes temperaturas. A deconvolução desses espectros apresenta as seguintes contribuições mais prováveis: ligações Si–C em 100,6 eV, ligações O–Si–C em 101,7 eV e espécies SiO_n em 103 eV [66,87]. É possível observar que, por um lado, quando a intercamada é depositada a 100°C, o espectro é deslocado para energias mais altas, compatível com a energia da ligação Si–O em espécies SiO_n. Por outro lado, quando a intercamada é depositada nas temperaturas de 300 e 500°C, o espectro é deslocado para a energia correspondente a da ligação

Si-C, apesar de ainda contar com uma menor porção de átomos de silício ligados a átomos de oxigênio.

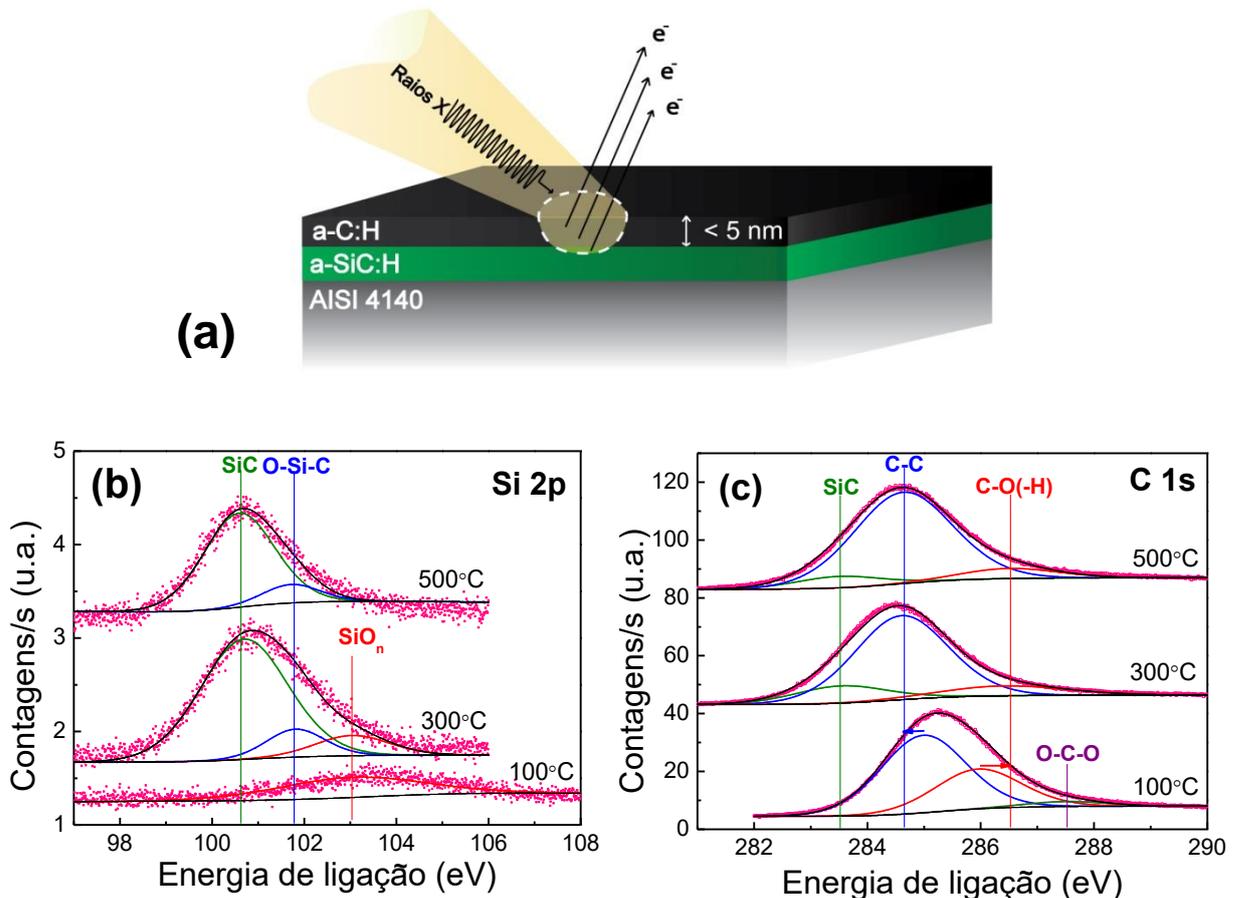


Figura 34 – (a) Ilustração da região analisada por XPS para a interface a-SiC:H/a-C:H e deconvolução dos espectros dos fotoelétrons associados ao nível (b) 2p do silício e ao nível (c) 1s do carbono para diferentes temperaturas de deposição da intercâmara

De acordo com os resultados obtidos na Figura 34b, pode-se assumir que, na temperatura de deposição de 100°C, os átomos de silício contidos na estrutura do a-SiC:H e na interface a-SiC:H/a-C:H estão majoritariamente ligados a átomos de oxigênio, o que impede a formação das ligações Si-C entre os átomos de silício do a-SiC:H e os átomos de carbono do a-C:H. Isso pode ser prejudicial para a adesão do filme de a-C:H sobre a intercâmara de a-SiC:H, pois as espécies químicas de carbono que vão formar as primeiras camadas de a-C:H sobre o a-SiC:H irão encontrar átomos de silício com ligações completamente preenchidas por átomos de oxigênio (e de hidrogênio também) impedindo a formação da ligação química Si-C. Por outro lado, nas temperaturas de deposição de 300 e 500°C, a ocorrência preferencial de ligações Si-C está de acordo com o mecanismo de dessorção de oxigênio (e hidrogênio) em altas temperaturas proposto nesse

trabalho. A dessorção de oxigênio permite que o silício presente nas camadas mais externas do a-SiC:H apresente mais ligações não preenchidas, que estarão disponíveis para efetuar ligações químicas com as espécies de carbono que irão formar as primeiras camadas do filme de a-C:H. Dessa forma, as ligações Si-C observadas nos espectros de 300 e 500°C da Figura 34b provavelmente devem estar envolvidas nos mecanismos químicos de adesão do filme de a-C:H sobre a intercamada de a-SiC:H.

A Figura 34c apresenta a deconvolução dos espectros de XPS associados aos fotoelétrons emitidos do nível 1s do carbono para a interface a-SiC:H/a-C:H nas amostras que apresentam o filme de a-C:H depositado sobre a intercamada de a-SiC:H em diferentes temperaturas. A deconvolução desses espectros apresenta as seguintes contribuições mais prováveis: ligações Si-C em 283,5 eV, ligações C-C em 284,8 eV, ligações C-O(-H) em 286,5 eV e ligações O-C-O em 287,5 eV [66,87]. A presença majoritária de ligações C-C em todos os espectros é decorrente do fato que o sinal obtido provém predominantemente do filme de a-C:H (veja a região de análise destacada na Figura 34a). Embora o espectro seja dominado fortemente pelas ligações C-C do filme de a-C:H, o sinal captado da região da interface demonstra novamente a presença das ligações Si-C, o que está de acordo com o que foi apresentado na Figura 34b. Da mesma forma como foi observado para os espectros do Si 2p, as ligações Si-C só ocorrem nos espectros do C 1s nas temperaturas de 300 e 500°C, sendo que em 100°C, uma grande quantidade de átomos de carbono está ligada a átomos de oxigênio. É importante comentar que, pela deconvolução realizada no espectro da amostra de 100°C, o máximo da banda associada à ligação C-C está ligeiramente deslocado para maiores energias (285 eV) e o máximo da banda associada à ligação C-O(-H) está ligeiramente deslocado para menores energias (286 eV). Isso sugere uma mistura dessas ligações ou, em outras palavras, que as ligações não são puramente C-C ou C-O(-H), mas que se encontram na forma de C-C-O(-H), por exemplo. Ainda, não se pode descartar que ligações C-C também estejam envolvidas nos processos de adesão química na interface a-SiC:H/a-C:H, unindo átomos de carbono do a-SiC:H com átomos de carbono do a-C:H.

Assim, os resultados obtidos nesta seção do trabalho permitiram identificar as ligações químicas presentes nas interfaces aço/a-SiC:H e a-SiC:H/a-C:H e no interior da estrutura da intercamada. O a-SiC:H age como uma ponte entre o aço e o

filme de a-C:H, promovendo ligações Si–Fe na interface aço/a-SiC:H e ligações Si–C na interface a-SiC:H/a-C:H. De fato, o carbono presente no filme de a-C:H é mais compatível quimicamente com o silício presente na intercamada do que com o ferro presente na liga metálica. Essas ligações químicas devem controlar o processo de adesão entre esses materiais, a partir de um ponto de vista químico do problema. A presença de átomos de oxigênio (e de hidrogênio) ligados a átomos de carbono e silício na estrutura da intercamada é mais pronunciada em temperaturas de deposição < 300°C, algo que impede a formação das ligações Si–C e que deve ser prejudicial na adesão prática entre esses materiais. Por outro lado, nas temperaturas de deposição de 300 e 500°C, a dessorção de oxigênio (e de hidrogênio) permite que os átomos de silício e de carbono presentes nas camadas mais externas do a-SiC:H apresente mais ligações não preenchidas, que estarão disponíveis para efetuar ligações químicas com as espécies de carbono que irão formar as primeiras camadas do filme de a-C:H. A próxima seção avaliará a adesão prática dos filmes de a-C:H depositados sobre o aço AISI 4140 com o intermédio da intercamada de a-SiC:H, relacionando os resultados obtidos com a estrutura físico-química estudada na seção 4.1 e com as ligações químicas estudadas na seção 4.2.

4.3 ADESÃO PRÁTICA DOS FILMES SOBRE O AÇO

O estudo da estrutura química dos filmes produzidos, dos fenômenos físico-químicos que agem na formação da intercamada durante sua deposição, e das ligações químicas presentes nas duas interfaces da intercamada será importante nesta seção do trabalho, pois será capaz de revelar as suas influências na propriedade final de adesão do filme de a-C:H sobre o aço AISI 4140, pelo intermédio de camadas de adesão de a-SiC:H.

Uma análise qualitativa visual, a olho nu, já permite obter algumas informações sobre a adesão dos filmes depositados sobre o aço. A Figura 35 apresenta uma imagem da superfície de três amostras do aço AISI 4140. Inicialmente, a amostra que não foi submetida à deposição de qualquer revestimento apresenta uma superfície polida (Figura 35a). A deposição do filme de a-C:H sobre essa superfície, sem a presença de qualquer intercamada de adesão, provoca os efeitos de descolamento do filme, durante e instantaneamente após o processo de deposição (Figura 35b). Com a adição de uma intercamada de a-SiC:H, percebe-se

que o filme de a-C:H encontra-se aderido (Figura 35c). A cor escura observada é característica dos filmes de a-C:H mais espessos (compare com as imagens de aplicações na Figura 11).

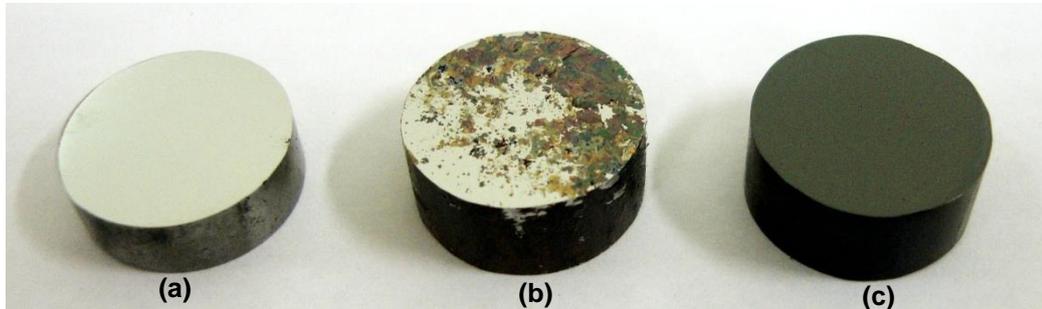


Figura 35 – Imagens de amostras de aço AISI 4140 com e sem revestimento
 Nota: (a) aço polido, sem revestimento superficial; (b) aço com revestimento de a-C:H sem a intercamada de a-SiC:H; (c) aço com revestimento de a-C:H e com a intercamada de a-SiC:H.

De fato, é possível verificar que a intercamada de a-SiC:H atua fortemente no processo de adesão dos filmes de a-C:H sobre a liga metálica estudada, seja pela diminuição das tensões residuais, seja pela promoção de ligações químicas mais fortes entre os materiais. A seguir, a adesão dos revestimentos obtidos será avaliada qualitativamente e quantitativamente em função do tempo e da temperatura de deposição da intercamada de a-SiC:H, com o objetivo de verificar a influência desses parâmetros de processo, ou seja, das diferentes estruturas químicas obtidas, na propriedade final de adesão.

4.3.1 Influência da temperatura de deposição da intercamada

A Figura 36 apresenta uma imagem da superfície tratada de cada amostra estudada da Série #2, referente ao aço AISI 4140 revestido com o filme de a-C:H com a intercamada de a-SiC:H depositada por 10 min, entre 100 e 550°C. A partir da análise visual, é possível observar que a adesão do filme de a-C:H depende fortemente da temperatura de deposição da intercamada de a-SiC:H. Por um lado, são observados os fenômenos de delaminação ou descolamento espontâneo do filme de a-C:H (camada de cor escura) minutos após o processo de deposição, para as amostras em que a intercamada de a-SiC:H é depositada nas temperaturas entre 100 e 200°C. Por outro lado, temperaturas de deposição da intercamada a partir de 300°C geram filmes de a-C:H sem delaminação espontânea e uniformemente

aderidos sobre toda a superfície tratada das amostras em questão. Ensaios qualitativos de adesão foram realizados nas amostras que não apresentaram delaminação espontânea do filme de a-C:H, ou seja, nas amostras em que a intercamada foi depositada entre as temperaturas de 300 e 550°C. O teste de descascamento com a fita adesiva 3M não revelou remoção do filme de a-C:H para essas amostras.

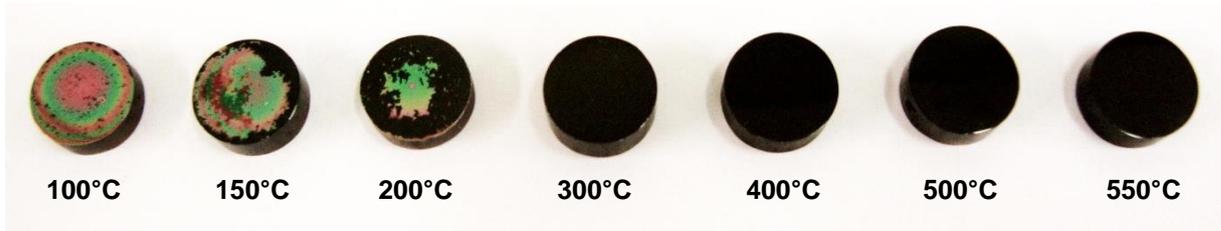


Figura 36 – Imagem superficial das amostras de aço AISI 4140 revestidas com a-C:H com a intercamada de a-SiC:H depositada por 10 min em diferentes temperaturas

Uma vez que a única variável alterada na deposição dessas amostras foi a temperatura de processo durante a formação da intercamada, o fenômeno observado só pode estar relacionado com o filme de a-SiC:H. A mudança no comportamento de delaminação espontânea dos filmes de a-C:H ocorre em uma faixa de temperaturas de deposição da intercamada de a-SiC:H entre 200 e 300°C. Exatamente nessa mesma faixa de temperaturas, outra propriedade final de filmes de a-SiC:H também apresenta uma mudança considerável. Trata-se da energia do *gap* óptico que, conforme apresentado na Figura 16 e na seção 2.2.2 deste trabalho, decai drasticamente na faixa de temperaturas entre 200 e 300°C. Em ambos os casos, as propriedades finais avaliadas (seja a adesão de um revestimento depositado sobre o a-SiC:H ou a fotoluminescência de filmes de a-SiC:H) mudam de forma radical entre os filmes de a-SiC:H que foram depositados a 200 e a 300°C. Isso sugere que esteja ocorrendo alguma alteração na estrutura ou na composição química desse material nessa faixa de temperaturas. De fato, o estudo do material produzido neste trabalho de pesquisa nos permite afirmar que mudanças estão ocorrendo na estrutura, na composição e nas ligações químicas em função da temperatura de deposição da intercamada.

As análises de GDOES nas amostras estudadas permitiram concluir que os conteúdos relativos de hidrogênio e de silício diminuem na estrutura da intercamada de a-SiC:H com o aumento da temperatura de deposição. Ainda, que o fenômeno de

liberação de espécies ricas em hidrogênio (como H_2 e SiH_n) é particularmente importante a partir de $300^\circ C$. As análises de XPS, por sua vez, permitiram concluir que o conteúdo de oxigênio atômico diminui na estrutura da intercamada com o aumento da temperatura de deposição. Pôde-se observar que, para filmes de a-SiC:H depositados em $100^\circ C$, uma grande parte dos átomos de carbono e de silício estão ligados à átomos de oxigênio, e que para filmes depositados em 300 e $500^\circ C$, ligações Si-C são dominantes na estrutura do a-SiC:H. As análises de espectroscopia Raman sobre a intercamada também confirmam a formação preferencial de SiC a partir de temperaturas de deposição de $300^\circ C$. Ainda, assumiu-se que as reações químicas de dessorção dessas espécies ricas em hidrogênio e oxigênio são ativadas termicamente e contribuem para que a espessura da intercamada decaia de forma exponencial, com uma energia de ativação baixa, o que significa que essas reações ocorrem facilmente. Diante disso, uma intercamada de a-SiC:H estruturada em ligações Si-C com baixos conteúdos de hidrogênio e oxigênio residual é formada em temperaturas de deposição a partir de $300^\circ C$. Essa melhor estruturação da intercamada pela purificação da sua composição química beneficia a adesão prática tanto na interface aço/a-SiC:H quanto na interface a-SiC:H/a-C:H. Assim, podem-se formar as ligações químicas Si-Fe na interface mais interna (aço/a-SiC:H) e as ligações químicas Si-C e C-C na interface mais externa (a-SiC:H/a-C:H) da intercamada. Isso pode explicar porque o filme de a-C:H encontrou-se aderido nas amostras em que a intercamada foi depositada a partir de $300^\circ C$, como pôde ser observado na Figura 36.

As Figuras 37 e 38 têm o objetivo de auxiliar no entendimento da adesão a partir de ligações químicas, pelo mecanismo proposto nesse trabalho. Em temperaturas de deposição do a-SiC:H a partir de $300^\circ C$, as intercamadas apresentam-se menos espessas (300 nm ou menos) e a presença de hidrogênio e de oxigênio residual é mínima na estrutura do a-SiC:H. Assim, as ligações químicas Si-Fe e algumas ligações Fe-C estão envolvidas no fenômeno que controla a adesão da intercamada de a-SiC:H no aço AISI 4140, enquanto que as ligações químicas Si-C e C-C estão envolvidas no fenômeno que controla a adesão do filme de a-C:H na intercamada de a-SiC:H (Figura 37). A estrutura descrita acima permite com que a intercamada esteja aderida ao aço, e que o filme de a-C:H esteja aderido à intercamada, a partir de um ponto de vista químico.

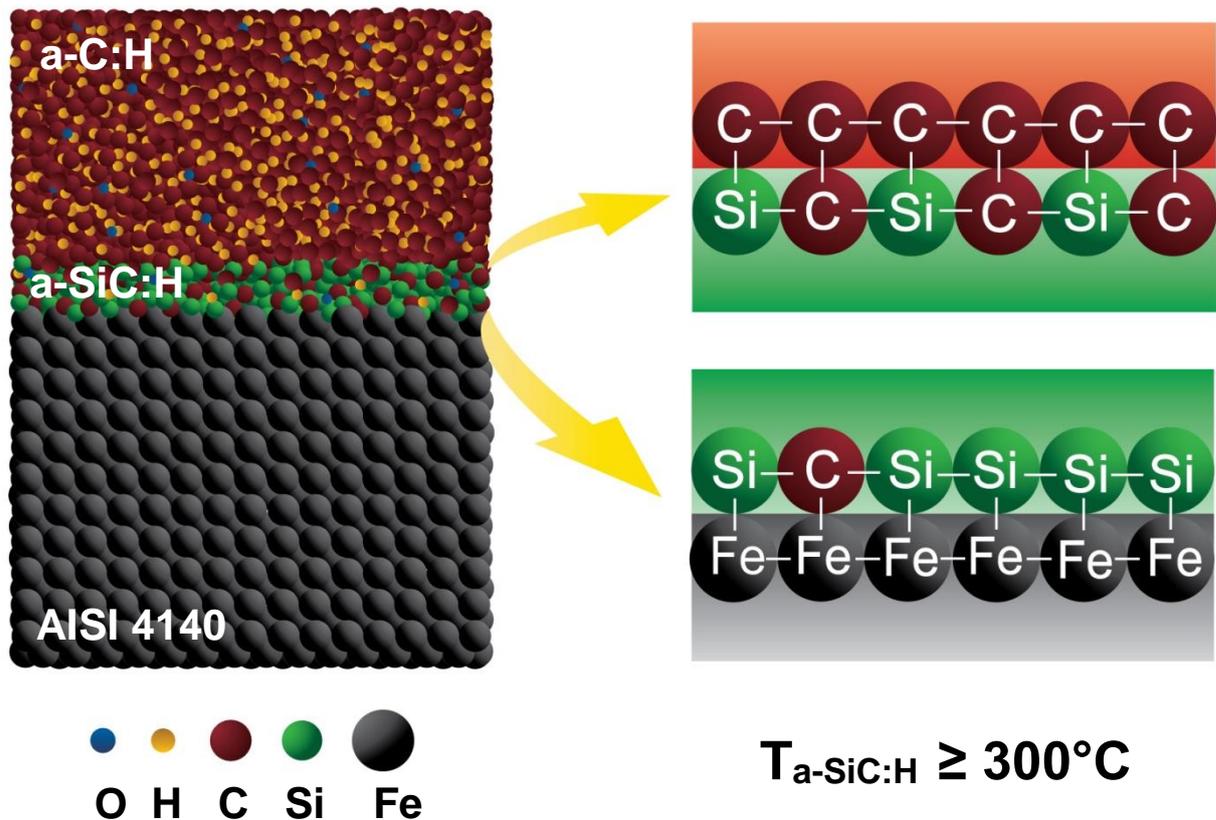


Figura 37 – Ilustração esquemática do sistema material aço/a-SiC:H/a-C:H e das ligações químicas nas interfaces da intercamada de a-SiC:H depositada em temperatura a partir de 300°C

Abaixo da temperatura de deposição de 300°C, a grande presença de átomos de oxigênio e de hidrogênio deixa o material fracamente estruturado, sendo que esses átomos agem como terminais de ligações químicas nos átomos de carbono e de silício. Essa presença indesejada de hidrogênio e de oxigênio é particularmente importante nos fenômenos químicos de adesão na interface mais externa (a-SiC:H/a-C:H), impedindo as ligações químicas Si-C e C-C entre os átomos de silício e de carbono do a-SiC:H e os átomos de carbono do a-C:H. Nesse caso, as espécies químicas de carbono que vão formar as primeiras camadas de a-C:H sobre o a-SiC:H irão encontrar átomos de silício e de carbono com ligações completamente preenchidas por átomos de oxigênio e de hidrogênio, impedindo a formação das ligações químicas de adesão Si-C e C-C. Assim, na ausência de ligações químicas promovendo a adesão, tensões interfaciais irão surgir, o que resultará no descolamento do filme de a-C:H sobre a intercamada de a-SiC:H. Por outro lado, a adesão na interface mais interna (aço/a-SiC:H) não deve ser tão afetada, pois o aço AISI 4140 sofreu o processo de limpeza de bombardeamento

iônico com plasma de Ar^+ imediatamente antes da deposição da intercamada. Assim, os átomos de ferro da liga metálica estão livre da presença de óxidos superficiais e prontamente disponíveis para efetuar ligações químicas com os átomos de silício que vão formar as primeiras camadas de a-SiC:H sobre o aço. Assim, as ligações químicas Si-Fe e algumas ligações Fe-C estão envolvidas no fenômeno que controla a adesão da intercamada de a-SiC:H no aço AISI 4140, mesmo em temperaturas de deposição da intercamada menores de 300°C (Figura 38).

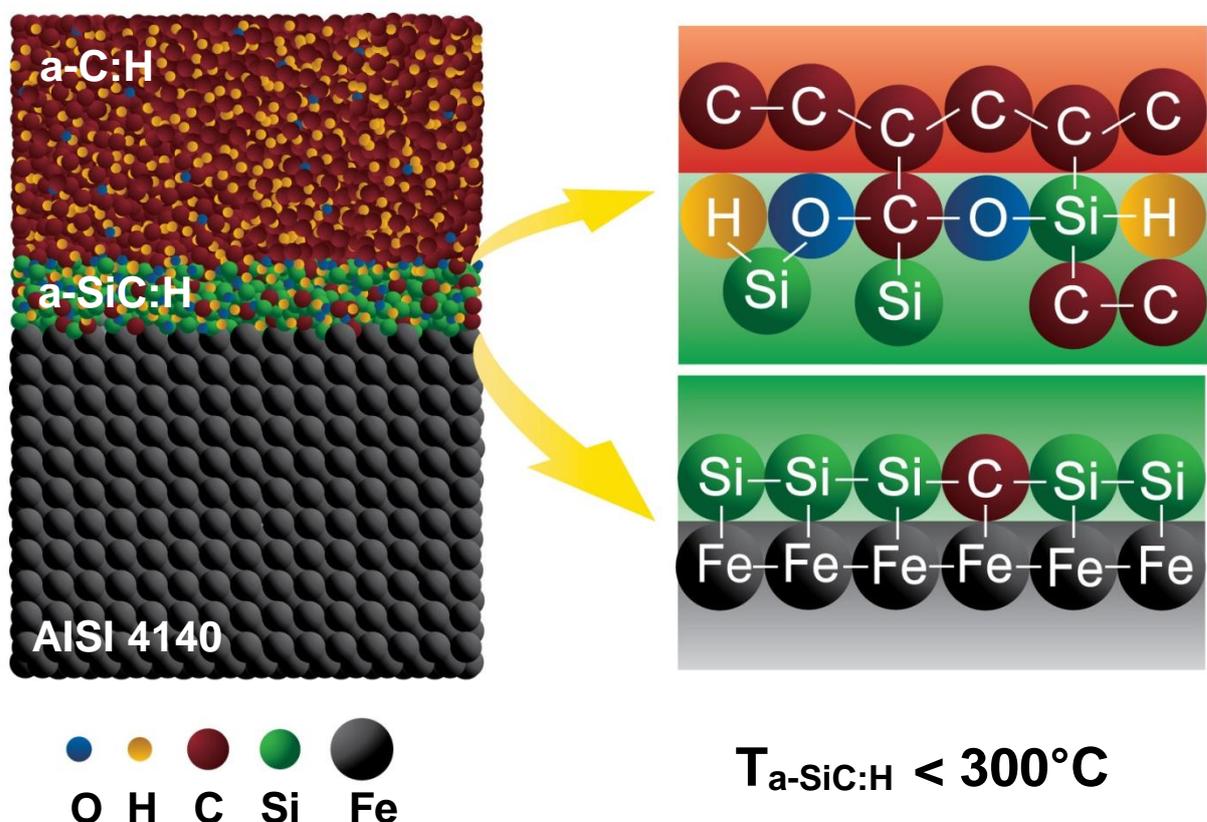


Figura 38 – Ilustração esquemática do sistema material aço/a-SiC:H/a-C:H e das ligações químicas nas interfaces da intercamada de a-SiC:H depositada em temperatura menores de 300°C

De fato, é possível observar na Figura 36 que, para as amostras com intercamada depositada nas temperaturas entre 100 e 200°C , embora o filme de a-C:H (cor escura) tenha sofrido delaminação espontânea, as franjas de interferência óptica (resultantes de um gradiente térmico entre o centro e a borda da amostra durante o processo de deposição) encontradas abaixo dos resquícios do filme de cor escura parecem informar que a intercamada de a-SiC:H permaneceu

aderida nessas amostras. Além da constatação visual, imagens de MEV da amostra em que a intercamada foi depositada a 200°C por 10 min revelam que a falha de adesão do filme de a-C:H ocorre exatamente na interface mais externa da intercamada, ou seja, na transição entre a intercamada de a-SiC:H e o filme de a-C:H (Figuras 39 a e b). Por outro lado, a interface mais interna (aço/a-SiC:H) dessa amostra apresenta a intercamada aderida ao aço, sem a presença de rachaduras ou descolamentos. Isso corrobora com a observação visual e com os mecanismos de adesão propostos e ilustrados na Figura 38.

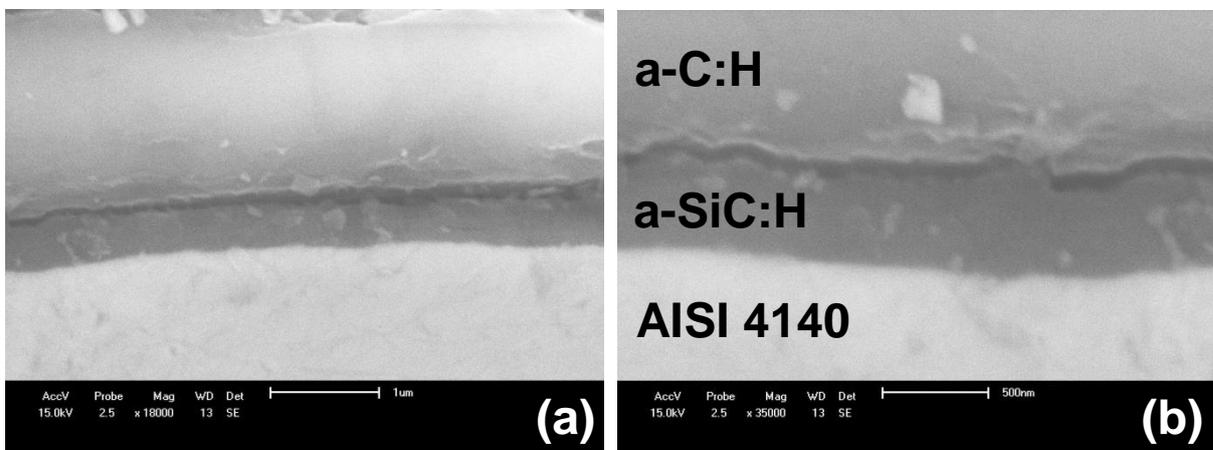


Figura 39 – Imagens de MEV em seção transversal da amostra em que a intercamada de a-SiC:H foi depositada por 10 min a 200°C entre o filme de a-C:H e o aço AISI 4140

Nota: (a) a camada mais externa (a-C:H) está descolando da intercamada como uma “lasca”, enquanto que a intercamada apresenta-se em contato efetivo com o aço. Em (b), a maior ampliação destaca esse contato efetivo na interface aço/a-SiC:H e a rachadura na interface a-SiC:H/a-C:H.

As amostras que não apresentaram delaminação espontânea do filme de a-C:H (ou seja, quando a intercamada foi depositada entre as temperaturas de 300 e 550°C) foram submetidas ao ensaio de nanoesclerometria linear, para avaliar quantitativamente a adesão do filme de a-C:H depositado sobre o sistema composto pela intercamada de a-SiC:H e aço AISI 4140. A Figura 40 apresenta um arranjo esquemático dos resultados obtidos por esclerometria linear para a amostra em que a intercamada de a-SiC:H foi depositada por 10 min a 400°C entre o filme de a-C:H e o aço AISI 4140. A Figura 40a apresenta um gráfico típico da força normal e da força lateral graficadas em função da distância de riscamento. Enquanto a força normal aplicada aumenta linearmente de 0 a 500 mN (linha azul), a força lateral aumenta monotonamente, num comportamento típico para o processo de deformação plástica, até cerca de 100 mN, quando é possível observar uma abrupta

variação na força lateral. Esse fenômeno, que corresponde a uma força normal aplicada de cerca de 400 mN, é acompanhado pelo início de um sério processo de delaminação do filme, e propagado até o final da distância de riscamento. Assim, a força normal de cerca de 400 mN é admitida como a carga crítica (L_c) para deslocamento do filme. A Figura 40b apresenta uma imagem de MO da superfície riscada na amostra estudada, onde é possível observar a deformação plástica causada no filme e seu deslocamento no final da trilha de riscamento.

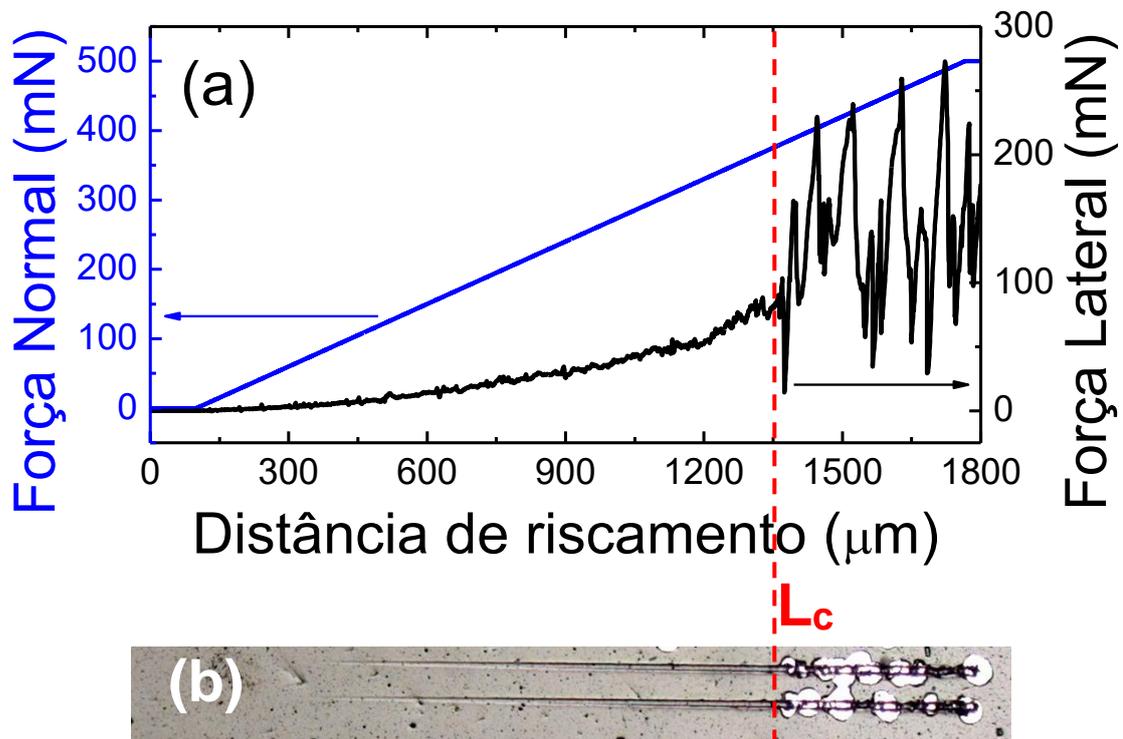


Figura 40 – (a) Comportamento da força normal e da força lateral em função da distância de riscamento no ensaio de esclerometria linear e (b) imagem de MO da trilha de riscamento na superfície da amostra estudada

Nota: amostra com intercamada depositada a 400°C por 10 min entre o a-C:H e o aço AISI 4140.

A Figura 41 apresenta imagens de MEV que demonstram duas regiões específicas da trilha de riscamento, na superfície da amostra estudada, após o ensaio de esclerometria linear. A Figura 41a apresenta a aparência da trilha de riscamento imediatamente antes do início do processo de delaminação, onde é possível observar a presença de fissuras no formato de arcos dentro da área riscada. A Figura 41b apresenta a aparência da trilha de riscamento no momento em que a L_c é alcançada, quando o revestimento sofre ruptura drástica pela primeira vez. A fratura leva a uma delaminação grosseira do filme através da trilha de

riscamento, estendendo a delaminação para a área não riscada devido ao lascamento do filme.

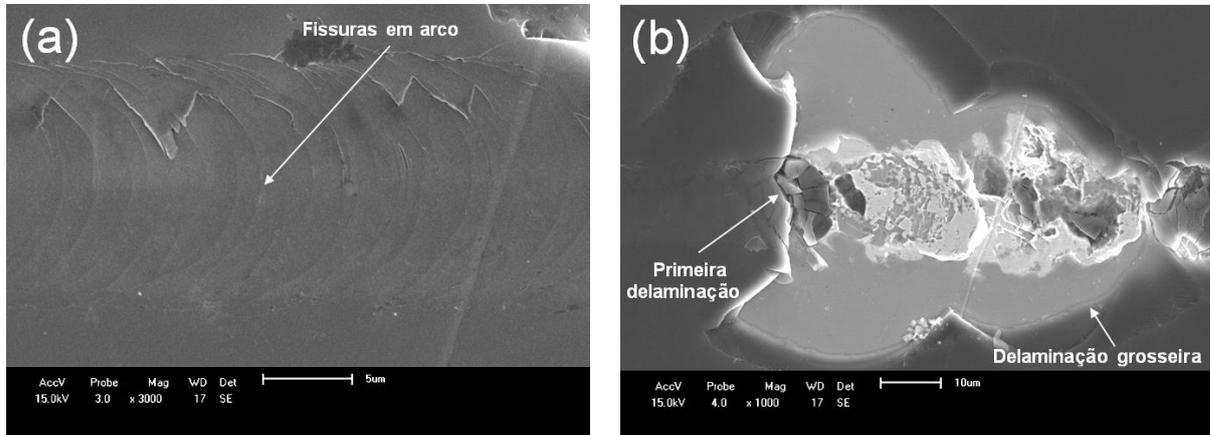


Figura 41 – Imagens de MEV da trilha de riscamento (a) imediatamente antes da delaminação e (b) quando a L_c é atingida, mostrando o processo de delaminação

A Figura 42 apresenta um gráfico com a L_c para deslocamento dos revestimentos produzidos em função da temperatura de deposição da intercâmara de a-SiC:H. É possível observar que a L_c aumenta de 298 mN a 470 mN quando a temperatura de deposição da intercâmara aumenta de 300 a 550°C.

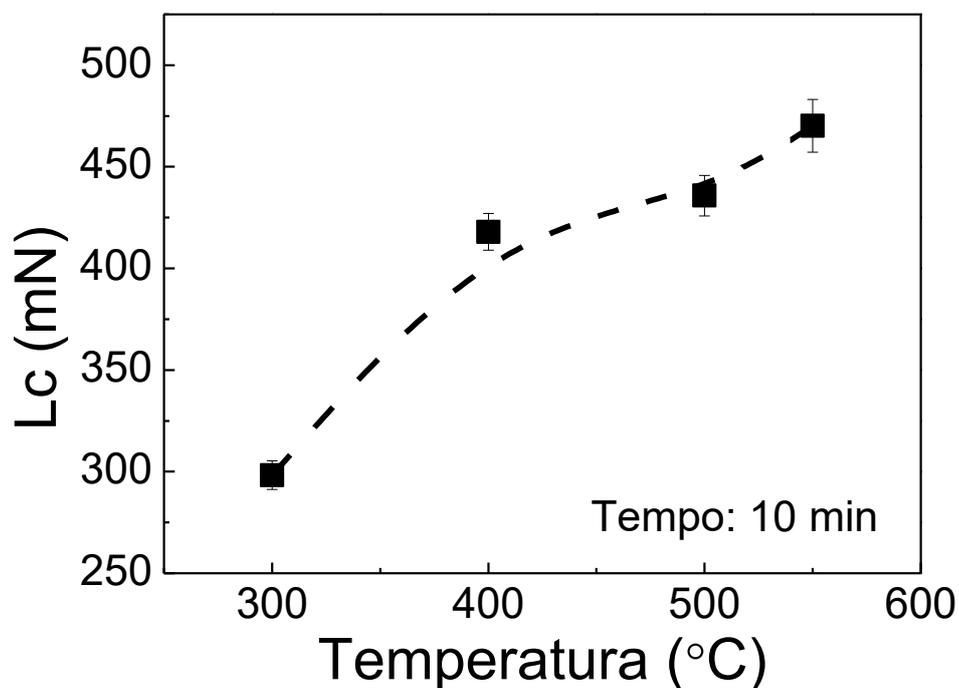


Figura 42 – Carga crítica de deslocamento para os revestimentos produzidos em função da temperatura de deposição da intercâmara de a-SiC:H

Uma vez que a L_c é amplamente utilizada para avaliar a força de adesão de filmes finos depositados sobre substratos, o aumento no valor da L_c é um indicativo de que a adesão dos filmes de a-C:H é melhorada quando a temperatura de deposição da intercamada é aumentada. Como já foi amplamente discutido neste trabalho, a melhora na adesão deve estar relacionada com a melhor estruturação e com a otimização da composição química da intercamada de a-SiC:H, o que beneficia a adesão prática nas interfaces de adesão aço/a-SiC:H e a-SiC:H/a-C:H através de ligações químicas mais fortes e em maior quantidade. Apesar da abordagem aqui apresentada ser puramente química, não pode-se descartar que outros efeitos também estejam agindo na melhora da adesão observada na Figura 42, como por exemplo, a mudança na espessura da intercamada.

4.3.2 Influência do tempo de deposição da intercamada

A Figura 43 apresenta uma imagem da superfície tratada de cada amostra estudada da Série #1, referente ao aço AISI 4140 revestido com o filme de a-C:H por intermédio da camada de a-SiC:H depositada a 300°C de 1 a 10 min. A partir da análise visual, é possível observar que o filme de a-C:H não apresentou delaminação espontânea e que se apresenta uniformemente aderido sobre toda a superfície tratada das amostras estudadas. Ainda, o teste de descascamento com a fita adesiva 3M não revelou remoção do filme de a-C:H para essas amostras.

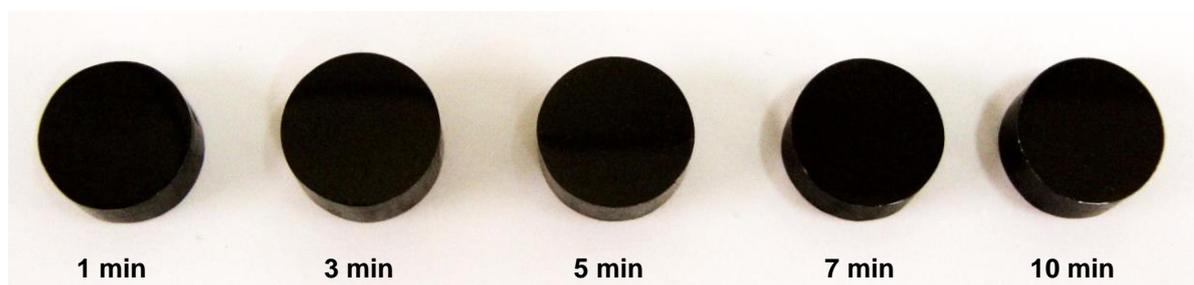


Figura 43 – Imagem superficial das amostras de aço AISI 4140 revestidas com a-C:H na presença de intercamada de a-SiC:H depositada a 300°C em diferentes tempos

Embora o tempo de deposição da intercamada seja variável nessa série de amostras, a temperatura de deposição foi mantida constante em 300°C. Nessa temperatura, os fenômenos físico-químicos que melhoram a adesão dos filmes de a-C:H já são suficientes para garantir com que o filme não delamine

espontaneamente da intercamada (veja Figura 36). Dessa forma, a constatação visual de adesão observada na Figura 43 não é tão fortemente dependente do tempo de deposição, na faixa de tempos estudada.

Como nenhuma amostra dessa série apresentou delaminação espontânea do filme de a-C:H, todas elas foram submetidas ao ensaio de nanoesclerometria linear, para avaliar quantitativamente a adesão do filme de a-C:H depositado sobre o sistema composto pela intercamada de a-SiC:H (300°C, 1 a 10 min) e pelo aço AISI 4140. A Figura 44 apresenta o gráfico da L_c para deslocamento dos revestimentos produzidos em função do tempo de deposição da intercamada de a-SiC:H.

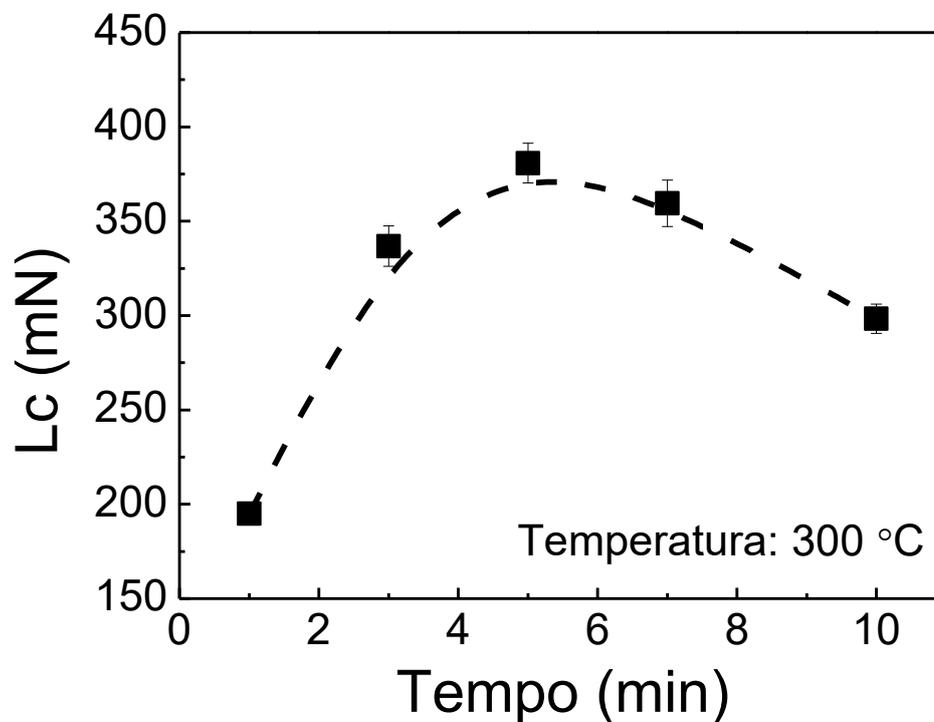


Figura 44 – Carga crítica de deslocamento para os revestimentos produzidos em função do tempo de deposição da intercamada de a-SiC:H

É possível observar que o valor de L_c aumenta rapidamente de 195 mN (1 min) até atingir o valor máximo de 381 mN quando o tempo de deposição da intercamada é de 5 min. Em seguida, o valor de L_c decai mais suavemente até atingir o valor de 298 mN (10 min). O decaimento do valor de L_c sugere que a adesão dos revestimentos sobre o aço é piorada para tempos de deposição da intercamada maiores do que 5 min, o que pode estar relacionado com o comportamento observado para a razão Si/C na Figura 26. O aumento da razão Si/C indica que o conteúdo relativo de carbono diminui levemente na estrutura da

intercamada para maiores tempos de deposição. A perda de carbono pode ser prejudicial principalmente na adesão do filme de a-C:H sobre a intercamada de a-SiC:H, ou seja, vai haver menos ligações químicas de adesão C–C na interface a-SiC:H/a-C:H entre os átomos de carbono do a-SiC:H e os átomos de carbono do a-C:H. Embora o comportamento observado na L_c possa ser relacionado dessa forma, um estudo mais aprofundado da estrutura da intercamada em diferentes tempos de deposição deve ser realizado por espectroscopia Raman e por XPS, para que se possa afirmar com mais certeza os eventos químicos finos que melhoram ou pioram a adesão nessas amostras.

Além disso, a adesão dos filmes de a-C:H pode ser influenciada pela espessura da intercamada de a-SiC:H, que é variável em diferentes tempos de deposição (Figura 20). Nesse caso, o fenômeno que controla a adesão seria um efeito físico/mecânico, que se sobressai sobre os efeitos químicos discutidos neste trabalho. Para tempos de deposição < 5 min, a espessura da intercamada é muito pequena, não sendo suficiente para garantir boa adesão. Conseqüentemente, valores de L_c mais baixos são esperados, especialmente para a condição de 1 min. Para o tempo de deposição de 5 min, o valor de L_c é máximo na temperatura estudada de 300°C , sendo a espessura da intercamada de 200 nm a que gera melhor adesão (essa espessura equivale a cerca de 10% da espessura do filme de a-C:H depositado logo acima). Por fim, para tempos de deposição > 5 min, o valor de L_c começa a decair suavemente, fato que pode ser explicado por uma combinação de fatores, dentre eles, fenômenos químicos mais finos mencionados no parágrafo anterior e o aumento da espessura da intercamada.

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho de pesquisa possibilitaram compreender mais claramente os fenômenos químicos e físico-químicos que geram a adesão de filmes de DLC sobre ligas metálicas a partir de intercamadas contendo silício que foram depositadas em diferentes condições de processo. Mais especificamente, foi possível correlacionar as ligações químicas nas interfaces, a estrutura e a composição químicas da intercamada de a-SiC:H com a propriedade final de adesão de filmes de a-C:H depositados sobre o aço AISI 4140, para intercamadas preparadas com TMS em diferentes temperaturas e tempos.

O aumento na temperatura de deposição da intercamada aumenta a mobilidade superficial das espécies químicas que estão formando o a-SiC:H. Nessas condições, essas espécies podem reagir quimicamente e formar compostos mais estáveis durante o processo de deposição, favorecendo a formação das ligações químicas Si-Si, Si-C e C-C pela liberação de moléculas mais voláteis, como H₂, SiH_n, O₂ e H_nO. Esses fenômenos diminuem os conteúdos relativos de hidrogênio, oxigênio residual e silício da estrutura do a-SiC:H, através de reações químicas termicamente ativadas que contribuem para a diminuição exponencial da espessura da intercamada com o aumento da temperatura de deposição, num processo com $E_a = 10,22 \text{ kJ mol}^{-1}$. A melhor estruturação da intercamada pela purificação da sua composição química beneficia a adesão prática tanto na interface aço/a-SiC:H (através de ligações químicas Si-Fe) quanto na interface a-SiC:H/a-C:H (através de ligações químicas Si-C e C-C), para temperaturas de deposição da intercamada $\geq 300^\circ\text{C}$. Nessas condições, e de acordo com a estrutura descrita acima, os filmes de a-C:H necessitam de uma L_c entre 298 mN (300°C) e 480 mN (550°C) para que o processo de delaminação seja iniciado. Abaixo de 300°C, os filmes de a-C:H delaminam espontaneamente durante e após o processo de deposição, devido a presença de átomos de hidrogênio e de oxigênio na estrutura do a-SiC:H. Nesses casos, as espécies químicas de carbono que vão formar as primeiras camadas de a-C:H sobre o a-SiC:H irão encontrar átomos de silício e de carbono com ligações completamente preenchidas por átomos de oxigênio e de hidrogênio, impedindo a formação das ligações de adesão Si-C e C-C.

Mantendo-se a temperatura de deposição da intercamada constante em 300°C, os filmes de a-C:H não apresentam delaminação espontânea na faixa de

tempos estudada (1 a 10 min), sendo que a L_c alcança um valor máximo de 381 mN quando a intercamada é depositada por 5 min. A espessura da intercamada aumenta com o aumento do tempo de deposição, devido ao acúmulo de material depositado em maiores tempos, e o conteúdo de carbono na estrutura do $a\text{-SiC:H}$ parece diminuir levemente com o aumento do tempo de deposição, diminuindo o valor de L_c e, conseqüentemente, prejudicando na adesão. Porém, como em 300°C os fenômenos físico-químicos de dessorção de espécies leves e de formação de ligações mais fortes já ocorreram, o fenômeno que controla a variação da L_c pode ser decorrente de um efeito físico-mecânico, que se sobressai sobre os efeitos químicos discutidos neste trabalho.

O entendimento do processo físico-químico de formação da intercamada e das ligações químicas presentes nas interfaces permitiu compreender que a intercamada de $a\text{-SiC:H}$ age como uma ponte de adesão química entre a liga ferrosa e o filme de $a\text{-C:H}$. Ainda, que as interpretações realizadas a partir dos resultados obtidos são coerentes com a adesão prática observada e medida nas amostras estudadas. Dessa forma, esse estudo alcançou um entendimento inédito da adesão a partir de um ponto de vista químico, e complementa o entendimento físico do problema, que já é bem estabelecido na literatura. O domínio desse conhecimento pode abrir novos caminhos não só no ajuste do ambiente químico próximo às interfaces de adesão, mas também na melhoria do comportamento tribológico de filmes de DLC depositados sobre aços.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de complementar o entendimento que foi iniciado neste trabalho de pesquisa, sugere-se uma avaliação mais completa da variável tempo de deposição, através da preparação e da caracterização de amostras variando o tempo de deposição da intercamada de a-SiC:H de 1 a 10 min para todas as temperaturas estudadas (de 100 a 550°C).

Além disso, seria interessante verificar se o comportamento obtido para as amostras estudadas nesse trabalho pode ser aplicado de maneira mais geral. Para isso, sugere-se: variar o material de substrato, escolhendo outras ligas ferrosas, como aço inoxidável e outros aços de uso comum; e variar o líquido precursor de silício, como o TEOS e o HMDSO. Assim, o entendimento do fenômeno químico de adesão poderá ou não ser generalizado para um sistema composto por uma liga ferrosa revestida com um filme de a-C:H utilizando uma intercamada de a-SiC:H.

Referente ao processo de deposição de intercamadas com TMS, sugere-se que a pressão parcial residual de oxigênio e de vapor de água nas paredes e no interior da câmara de deposição seja diminuída, utilizando processos de aquecimento ou purga antes das deposições. A eliminação de moléculas contendo O, H e outros elementos químicos contaminantes pode ser benéfica para evitar o descolamento espontâneo do filme de DLC sobre intercamadas depositadas em temperaturas menores do que 300°C.

Sugere-se também a deposição do filme de DLC imediatamente após a deposição da intercamada, através de um processo contínuo. Filmes de DLC podem ser depositados em temperaturas de até 200°C. Dessa forma, resultados diferentes de adesão podem ser obtidos e, talvez, a adesão possa ser obtida em temperaturas de deposição da intercamada próximas a 200°C.

Finalmente, referente ao equipamento de deposição, sugere-se utilizar um sensor de pressão do tipo *baratron*, para medir pressão absoluta durante os processos de crescimento da intercamada e do DLC, e avaliar a não uniformidade da temperatura na amostra, a fim de eliminar gradiente térmico entre a borda e o centro da amostra.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E CONFERÊNCIAS

2 artigos publicados em revistas internacionais de revisão por pares:

CEMIN, F.; BIM, L. T.; MENEZES, C. M.; AGUZZOLI, C.; MAIA DA COSTA, M. E. H.; BAUMVOL, I. J. R.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. On the hydrogenated silicon carbide (SiC_x:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel. *Vacuum*, v. 109, p. 180-183, 2014.

CEMIN, F.; BIM, L. T.; LEIDENS, L. M.; CORREDOR, M. M.; BAUMVOL, I. J. R., ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. Identification of the chemical bonding prompting adhesion of a-C:H thin films on ferrous alloy intermediated by a SiC_x:H buffer layer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 29, p. 15909-15917, 2015.

2 artigos submetidos para revistas internacionais de revisão por pares:

CEMIN, F.; BOEIRA, C. D.; FIGUEROA, C. A. On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel. *Tribology International*.

CEMIN, F.; BIM, L. T.; MENEZES, C. M.; MAIA DA COSTA, M. E. H.; BAUMVOL, I. J. R.; ALVAREZ, F.; FIGUEROA, C. A. 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*.

4 resumos apresentados em congressos e publicados em anais:

Cemin, F. et al. Temperature influence on the SiC_x:H interlayer growth prompting adhesion of a-C:H thin films on steel. In: *XIII Brazilian MRS Meeting - XIII Encontro da SBPMat*, 2014, João Pessoa - PB.

Cemin, F. et al. Diamond-like carbon coating deposition on AISI 4140 low-alloy steel by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement. In: *2014 Society of Vacuum Coaters Technological Conference*, 2014, Chicago.

Figuroa, C. A. et al. Temperature influence on the silicon interlayer growth for amorphous carbon films deposited on AISI 4140 steel by pulsed-DC PECVD. In: *14th International Conference on Plasma Surface Engineering*, 2014, Garmisch-Partenkirchen.

Cemin, F. et al. Influence of the Physicochemical Structure of a SiC_x:H Interlayer on the Tribological Behavior of a-C:H Thin Films Grown on Steel by EC-PECVD. In: *42nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, 2015, San Diego.

ANEXO A

AMOSTRAS PREPARADAS

Série #	Nome da Amostra	Intercamada contendo silício		Filme de DLC	
		Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	DLC-Si-01	1	300	60	80
1	DLC-Si-02	5	300	60	80
1-2	DLC-Si-03	10	300	60	80
1	DLC-Si-04	3	300	60	80
1	DLC-Si-05	7	300	60	80
2	DLC-Si-06	10	100	60	80
2	DLC-Si-07	10	500	60	80
2	DLC-Si-08	10	200	60	80
2	DLC-Si-09	10	150	60	80
2	DLC-Si-10	10	400	60	80
2	DLC-Si-11	10	550	60	80
3	DRX100	10	100	-	-
3	DRX300	10	300	-	-
3	DRX500	10	500	-	-
4	XPS100s	1	100	-	-
4	XPS300s	1	300	-	-
4	XPS500s	1	500	-	-
5	XPS100c	1	100	1	80
5	XPS300c	1	300	1	80
5	XPS500c	1	500	1	80

ANEXO B

ANÁLISE ESTATÍSTICA

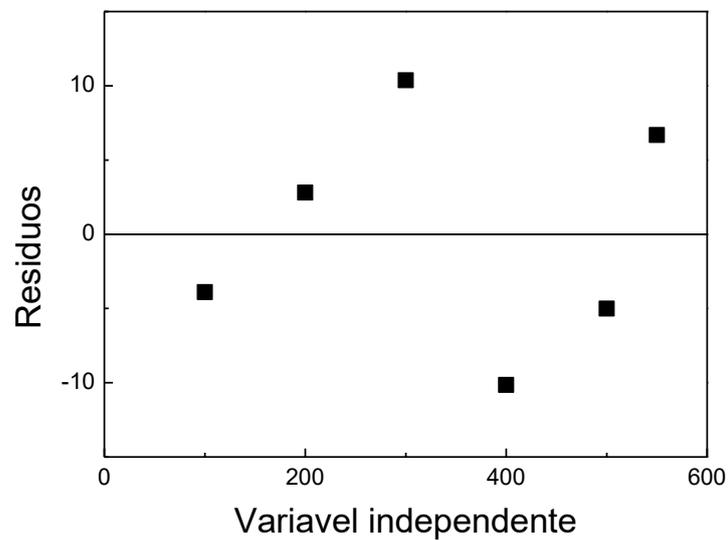
Ajuste de função exponencial aos pontos experimentais da Figura 21

$$y = y_0 + A e^{-tx}$$

	Valor
y_0	72,64
A	1375,97
t	0,0059

Número de pontos	6
Graus de liberdade	3
Qui-Quadrado reduzido	0,85015
Soma dos quadrados dos resíduos	2,55045
R-Quadrado ajustado	0,99512

Soma dos Quadrados	$1,1142 \times 10^6$
Quadrado Médio	371415,80
Valor de F	436882,51
Probabilidade F	$6,3619 \times 10^{-9}$



ANEXO C

ANÁLISE ESTATÍSTICA

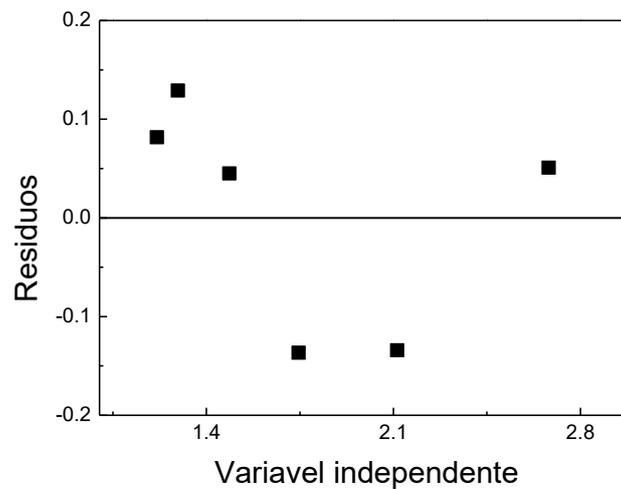
Ajuste de função linear aos pontos experimentais da Figura 22

$$y = A x + B$$

	Valor	Erro
A	-1229,6	50,48
B	-3,47734	0,100

Número de pontos	6
Graus de liberdade	4
Soma dos quadrados dos resíduos	11,5437
R-Quadrado ajustado	0,97614

Soma dos Quadrados	593,312
Quadrado Médio	593,312
Valor de F	205,587
Probabilidade F	$1,3747 \times 10^{-4}$



REFERÊNCIAS

-
- [1] BAÑOS, R. et al. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1753-1766, 2011.
- [2] PALM, J.; THOLLANDER, P. An interdisciplinary perspective on industrial energy efficiency. **Applied Energy**, v. 87, p. 3255-3261, 2010.
- [3] PENG, L. et al. Analysis of energy efficiency and carbon dioxide reduction in the Chinese pulp and paper industry. **Energy Police**, v. 80, p. 65-75, 2015.
- [4] JOCHEM, E.; REITZE, F. Material Efficiency and Energy Use. In: **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**. Elsevier, 2014.
- [5] HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology**: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. Elsevier, 2009.
- [6] HOLMBERG, K. et al. Global energy consumption due to friction in paper machines. **Tribology International**, v. 62, p. 58-77, 2013.
- [7] HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221-234, 2012.
- [8] HOLMBERG, K. et al. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. **Tribology International**, v. 78, p. 94-114, 2014.
- [9] MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**: Science, Applications and Technology. Los Angeles: William Andrew Publishing, 2009.
- [10] DAVIS, J. R. **Surface engineering for corrosion and wear resistance**. Ohio: ASM International, 2001.
- [11] BURAKOWSKI, T.; WIERZCHÓN, T. **Surface engineering of metals**: principles, equipment, technologies. Florida: CRC Press, 1999.
- [12] PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J. Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 1982-1989, 2005.
- [13] PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J. Action of oil additives when used in DLC coated contacts. **Tribology: Materials, Surfaces & Interfaces** v. 4, p. 186-190, 2010.
- [14] KANO, M. DLC coating technology applied to sliding parts of automotive engine. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 16, p. 201-210, 2006.
- [15] DONNET, C.; ERDEMIR, A. (Eds.). **Tribology of diamond-like carbon films**: Fundamentals and Applications. Springer, 2008.

-
- [16] BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, p. 214-225, 2014.
- [17] NIR, D. Energy dependence of the stress in diamond-like carbon films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 4, p. 2954-2955, 1986.
- [18] WEI, C.; WANG, Y. S.; TAI, F. C. 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**, v. 18, p. 407-412, 2009.
- [19] CAPOTE, G. et al. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 4011-4017, 2008.
- [20] ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering**, v. 37, p.129-281, 2002.
- [21] NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A. A perspective on the optimization of hard carbon and related coatings for engineering applications. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6619-6653, 2007.
- [22] GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 428-434, 1999.
- [23] AISENBERG, S.; CHABOT, R. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond-like Carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 2953-2958, 1971.
- [24] MATTHEWS, A.; ESKILDSEN, S. S. Engineering applications for diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 3, p. 902-911, 1994.
- [25] BRAND, J.; GADOW, R.; KILLINGER, A. Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 213-217, 2004.
- [26] GOPALAKRISHNAN, B.; SUBRAMANYAM, S.V. Many Phases of Carbon. **Resonance**, [S.l.], v. 7, p. 10-19, 2002.
- [27] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química** – Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [28] ROBERTSON, J. Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 2, p. 984-989, 1993.
- [29] PIERSON, H. O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications**. William Andrew Publishing, 1999.
- [30] MICHLER, T. et al. DLC Films deposited by bipolar pulsed DC PACVD. **Diamond and Related Materials**, v. 7, p. 459-462, 1998.
- [31] PETER, S et al. Comparative experimental analysis of the a-C:H deposition processes using CH_4 and C_2H_2 as precursors. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 053304 - 053304-18, 2007.

-
- [32] ARSLANBEKOV, R. R. et al. Cage Discharge: Theory and Experiment. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 24, p. 1079-1094, 1996.
- [33] GALLO, C. S. et al. Electrostatically Confined Plasma in Segmented Hollow Cathode Geometries for Surface Engineering. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, p. 3028-3032, 2011.
- [34] DUFRÈNE, S. M. M. et al. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposition by pulsed DC plasma enhanced by electrostatic confinement. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 219-224, 2014.
- [35] DUFRÈNE, S. M. M. et al. Hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition enhanced by electrostatic confinement: structure, properties, and modeling. **Applied Physics. A, Materials Science & Processing**, v. 117, p. 1217-1225, 2014.
- [36] ERDEMIR, A. et al. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 632-637, 2000.
- [37] ERDEMIR, A. Genesis of superlow friction and wear in diamond-like carbon films. **Tribology International**, v. 37, p. 1005-1012, 2004.
- [38] LI, L. H. et al. Growth and nucleation of diamond-like carbon (DLC) film on aluminum. **Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 206, p. 691-695, 2003.
- [39] DOTTO, M. E. R. et al. Influence of hydrogenated amorphous carbon coatings on the formation of paraffin deposits. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 6479-6483, 2006.
- [40] ANTONINI, L. M. **Superfícies nanoestruturas de titânio e tratamento superficial com filmes Diamond Like Carbon (DLC)**. 2012. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/70678/000878070.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 11 ago. 2013.
- [41] DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v. 226, p. 30-34, 1993.
- [42] WEI, C.; CHEN, C. H. The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1534-1540, 2008.
- [43] BAN, M. et al. Stress and structural properties of diamond-like carbon films deposited by electron beam excited plasma CVD. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 47-56, 2003.
- [44] CHEN, H et al. Growth of diamond films on stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 212, p. 169-172, 1992.
- [45] PENG, X. L.; CLYNE, T. W. Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I - Film structure and residual stress levels. **Thin Solid Films**, v. 312, p. 207-218, 1998.

-
- [46] PENG, X. L.; CLYNE, T. W.. Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part II - Interfacial toughness, debonding and blistering. **Thin Solid Films**, v. 312, p. 219-227, 1998.
- [47] LEE, K.-R. et al. Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels. **Thin Solid Films**, v. 377–378, p. 261–268, 2000.
- [48] MOSANER, P.; BONELLI, M.; MIOTELLO, A. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films: reducing internal stress by thermal annealing. **Applied Surface Science**, v. 208-209, p. 561-565, 2003.
- [49] SILVA, V. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CHUNG, Y. W. Surface modification of 6150 steel substrates for the deposition of thick and adherent diamond-like carbon coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 3703-3707, 2011.
- [50] SILVA, V. M.; CARNEIRO, J. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Effect of carbonitriding temperature process on the adhesion properties of diamond like-carbon coatings deposited by PECVD on austenitic stainless steel. **Diamond and Related Materials**, v. 42, p. 58–63, 2014.
- [51] NOTHE, M. et al. Investigation of the structure and properties of a-C:H coatings with metal and silicon containing interlayers. **Applied Surface Science**, v. 179, p. 122-128, 2001.
- [52] CHANG, C.-L.; WANG, D.-Y. Microstructure and adhesion characteristics of diamond-like carbon films deposited on steel substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1528–1534, 2001.
- [53] CHEN, C.-C.; HONG, F.C.-N. Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel. **Applied Surface Science**, v. 243 p. 296–303, 2005.
- [54] BENTZON, M. D. et al. Metallic interlayers between steel and diamond-like carbon. **Surface and Coatings Technology**, v. 68-69, p. 651–655, 1994.
- [55] CEMIN, F. et al. On the hydrogenated silicon carbide (SiC_x:H) interlayer properties prompting adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) deposited on steel. **Vacuum**, v. 109, p. 180–183, 2014.
- [56] AZZI, M. et al. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 3986–3994, 2010.
- [57] BONETTI, L. F. et al. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti₆Al₄V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 375-379, 2006.
- [58] JUN, Y. et al. Application of diamond-like carbon films to spacer tools for electron guns of cathode ray tube (CRT). **Thin Solid Films**, v. 377-378, p. 233-238, 2000.
- [59] EMELÉUS, H.J.; STEWARTS, K. The oxidation of the silicon hydrides, Part I. **Journal of the Chemical Society**, v. 0, p. 1182-1189, 1935.

-
- [60] XIE, Z. H. et al. Contact damage evolution in a diamond-like carbon (DLC) coating on a stainless steel substrate. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 3196-3201, 2007.
- [61] LUSK, D. et al. Thick DLC films deposited by PECVD on the internal surface of cylindrical substrates. **Diamond and related Materials**, v. 17, p. 1613-1621, 2008.
- [62] SINGH, R. K. et al. Effect of substrate roughness on the contact damage of DLC coatings. **Diamond & Related Materials**, v. 17, p. 975-979, 2008.
- [63] TAKEUCHI, S. et al. Synthesis of thick DLC film for micromachine components. **Thin Solid Films**, v. 47-448, p. 208-211, 2004.
- [64] SIGMA-ALDRICH. **Tetramethylsilane**. St. Louis, 2013. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/87921?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 07 set. 2013.
- [65] FORSICH, C.; HEIM, D.; MUELLER, T. Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrated and postoxidized steel deposited by DC-PACVD. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 521-525, 2008.
- [66] CHOI, W. K. Optical, Structural, and electrical properties of amorphous silicon carbide films. In: **Silicon-Based Materials and Devices**. Academic Press: Burlington, 2001.
- [67] SAADI, C. et al. Investigation of the corrosion behavior of steel coated with amorphous silicon carbon alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 3626-3631, 2012.
- [68] DAVES, W. et al. Amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition as protective coatings for harsh environment applications. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5892-5898, 2011.
- [69] GURUVENKET, S. et al. Structural, mechanical, tribological, and corrosion properties of a-SiC:H coatings prepared by PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 3358-3365, 2010.
- [70] JIANG, L. et al. 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**, v. 352, p. 97-101, 1999.
- [71] SOUM-GLAUDE, A.; THOMAS, L.; TOMASELLA, E. Amorphous silicon carbide coatings grown by low frequency PACVD: Structural and mechanical description. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 6425-6429, 2006.
- [72] SOUM-GLAUDE, A. et al. Argon/tetramethylsilane PECVD: From process diagnostic and modeling to a-Si:C:H hard coating composition. **Diamond and related Materials**, v. 16, p. 1259-1263, 2007.
- [73] SZETO, R.; HESS, D. W. Correlation of chemical and electrical properties of plasmadeposited tetramethylsilane films. **Journal of Applied Physics**, v. 52, p. 903-908, 1981.

-
- [74] CATHERINE, Y.; ZAMOUCHE, A. Glow Discharge Deposition of Tetramethylsilane Films. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 5, p. 353-368, 1985.
- [75] RYNDERS, S. W.; SCHEELINE, A.; BOHN, P. W. Structure evolution in aSiC:H films prepared from tetramethylsilane. **Journal of Applied Physics**, v. 69, p. 2951-2960, 1991.
- [76] MUNEKATA, H.; MURASATO, S.; KUKIMOTO, H. White photoluminescence of amorphous siliconcarbon alloy prepared by glow discharge decomposition of tetramethylsilane. **Applied Physics Letters**, v. 37, p. 536-537, 1980.
- [77] IVASHCHENKO, V. I. Mechanical properties of PECVD a-SiC:H thin films prepared from methyltrichlorosilane. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 6533-6537, 2006.
- [78] MCGINNIS, S.; RIEHL, K.; HAALAND, P. D. Ion chemistry in tetramethylsilane (CH₃)₄Si. **Chemical Physics Letters**, v. 232, p. 99-102, 1995.
- [79] FAVORIT. **Aço SAE 4140**. Disponível em: <<http://www.favorit.com.br/produtos/acos-construcao-mecanica/aco-sae-4140>>. Acesso em: 23 maio 2015.
- [80] FAVORIT. **Certificado de Qualidade**: Aço SAE 4140 Laminado. Caxias do Sul, 2010.
- [81] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 31 maio 2015.
- [82] GOLDSTEIN, J. (Org.). **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 3. ed. New York: Springer, 2003.
- [83] ANGELI, J. et al. Glow discharge optical emission spectrometry: moving towards reliable thin film analysis – a short review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 670-679, 2003.
- [84] NELIS, T.; PAYLING, R. **Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: a Practical Guide**. Cambridge: RSC, 2003.
- [85] FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2 ed. Elsevier, 2003.
- [86] LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy**. Elsevier, 2011.
- [87] MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Minnesota: Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1992.
- [88] VAN DER HEIDE, P. **X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices**. Wiley, 2011.
- [89] BULL, S.J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. **Tribology International**, v. 30, p. 491-498, 1997.

-
- [90] MICROMATERIALS LTD. **The NanoTest help file and manual v.3.** 2004.
- [91] EL KHAKANI, M. A. et al. Linear dependence of both the hardness and the elastic modulus of pulsed laser deposited a-SiC films upon their Si–C bond density. **Journal of Applied Physics**, v. 82, p. 4310–4318, 1997.
- [92] BAYNE, M. A. et al. Microhardness and other properties of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films formed by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 107, p. 201-206, 1983.
- [93] ARTHUR, N. L.; MILES, L.A. Arrhenius parameters for $H + (CH_3)_{4-n}SiH_n$, $n = 1-3$. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, p. 1077-1081, 1998.
- [94] ARTHUR, N. L.; POTZINGER, P.; REIMANN, B.; STEENBERGEN, H. P. Reaction of H atoms with some silanes and disilanes. Rate constants and Arrhenius parameters. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 85, p. 1447-1463, 1989.
- [95] CHEHAIDAR, A. et al. Chemical bonding analysis of a-SiC:H films by Raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 169, p. 37–46, 1994.
- [96] BHUSARI, D. M.; DUSANE, R. O.; KSHIRSAGAR, S. T. Properties of a-Si_{1-x}C_x:H alloys deposited in the hot-plasma - Box glow discharge reactor, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 137–138, p. 689–692, 1991.
- [97] BRIGGS, D.; SEAH, M. P. **Practical Surface Analysis**. 2. ed. Chichester: John Willey & Sons, 1993.
- [98] BARIN, I. **Thermochemical Data of Pure Substances**. Weinheim: VCH, 1989.