



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/06.03.16.13-TDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTOS
DE DLC A PARTIR DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS
DE DEPOSIÇÃO DA TÉCNICA PECVD MODIFICADA
COM CÁTODO ADICIONAL**

Ariel Capote Sánchez

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 19 de maio de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/472QU58>>

INPE
São José dos Campos
2022

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/06.03.16.13-TDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTOS
DE DLC A PARTIR DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS
DE DEPOSIÇÃO DA TÉCNICA PECVD MODIFICADA
COM CÁTODO ADICIONAL**

Ariel Capote Sánchez

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 19 de maio de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/472QU58>>

INPE
São José dos Campos
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Capote Sánchez, Ariel.

C173e Estudo das propriedades de recobrimentos de DLC a partir da variação de parâmetros de deposição da técnica PECVD modificada com cátodo adicional / Ariel Capote Sánchez. – São José dos Campos : INPE, 2022.

xxx + 94 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/06.03.16.13-TDI)

Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2022.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. Diamond-Like Carbon. 2. Recobrimentos. 3. Parâmetros de deposição. 4. PECVD. 5. Cátodo adicional. I.Título.

CDU 620.1:621.3.032.21



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DEFESA FINAL DE DISSERTAÇÃO DO ARIEL CAPOTE SÁNCHEZ
BANCA Nº138/2022, REG. 199704/2020

No dia 19 de maio de 2022, às 15h00, Videoconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi **APROVADO(A)** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: “ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTOS DE DLC A PARTIR DA VARIÇÃO DE PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DA TÉCNICA PECVD MODIFICADA COM CÁTODO ADICIONAL.”

Membros da Banca

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi – Presidente – Orientador – INPE/COPDT

Dr. Joao Paulo Machado Barros – Membro Interno – INPE/COPDT

Dr. Luís Francisco Bonetti – Membro Externo – CLOROVALE DIAMANTE S/A



Documento assinado eletronicamente por **LUIS FRANCISCO BONETTI (E), Usuário Externo**, em 23/05/2022, às 10:41 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vladimir Jesus Trava-Airoldi, Pesquisador Titular**, em 23/05/2022, às 10:58 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Barros Machado, Analista em Ciência e Tecnologia**, em 23/05/2022, às 15:25 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **9884241** e o código CRC **939F264C**.

Referência: Processo nº 01340.003707/2022-01

SEI nº 9884241

*“Todo es hermoso y constante,
Todo es música y razón,
Y todo, como el diamante,
Antes que luz es carbón.”*

José Martí

*“Los hombres que entran em acción, sobre todo aquellos cuyas acciones están
basadas en el amor, llegan a vivir par siempre.”*

José Martí

*“Tudo é bonito e constante,
Tudo é música e razão,
E tudo, como o diamante,
Antes de luz é carvão.”*

José Martí

*“Homens que agem, especialmente aqueles cujas ações são baseadas no
amor, passam a viver para sempre.”*

José Martí

A mis padres.

A meus pais.

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer...

aos meus pais Martha e Gil, a realização deste sonho somente foi possível pelo seu amor e apoio incondicional.

à minha família: Gilito, Greter, Yania, Laura, Lucas, minhas avós Marta e Caridad, e na memória de meus avôs Rafael, Gil e Ramón.

ao meu orientador prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, por todo o apoio, ensinamento e amizade brindada ao longo dos anos.

aos meus professores do curso CMS–ETE, pela dedicação e devoção para educar profissionais e humanos.

aos meus colegas e amigos do grupo DIMARE: Camila, Rebeca, Thalita, Javier, José, Carlos e Argemiro, pela ajuda brindada, companheirismo e risadas compartilhadas.

aos servidores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE e da COPDT–MP pelo serviço prestado para a realização deste trabalho.

aos membros da banca avaliadora, pela participação na defesa e suas valiosas contribuições para a conclusão deste trabalho.

à Família Santos–Porto, pelo apoio, carinho e confiança.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (bolsa 132884/2020 -8), a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (bolsa 2019/18572-7 e 2012/15857-1) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para execução deste trabalho e para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Muito obrigado!

RESUMO

Os recobrimentos de Diamond-like carbon (DLC) são amplamente utilizados devido às suas atraentes propriedades mecânicas, químicas, tribológicas e biológicas. Algumas características macroscópicas destes filmes como a dureza, o módulo de elasticidade, o coeficiente de atrito e a aderência interfacial, assim como as propriedades internas da microestrutura podem ser modificadas controlando os parâmetros de deposição. Foi utilizada uma técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD), modificada com a incorporação de um cátodo adicional e uma fonte de corrente DC-pulsada. Esta inovadora técnica, desenvolvida pelo grupo DIMARE-INPE, tem se destacado por possibilitar o crescimento de filmes de DLC em uma pressão até cem vezes inferior que na técnica PECVD convencional, com um regime nulo ou quase-nulo de colisões moleculares e alta densidade no plasma devido ao confinamento de íons e elétrons. Neste trabalho, filmes de DLC foram crescidos em aço inoxidável AISI 316 e silício (100). As propriedades mecânicas, tribológicas, microestruturais e a aderência dos filmes foram estudadas em função da variação de alguns parâmetros de deposição, tais como a pressão, a tensão de polarização e a largura de pulso ou ciclo de trabalho da fonte DC. Os resultados indicam que foram obtidos filmes mais duros, com baixo coeficiente de atrito e com menores taxas de desgaste para as pressões de deposição mais baixas (0,1 Pa), atingindo uma dureza máxima de até 27 GPa. Além disso, filmes com melhor qualidade estrutural relativa e aderência interfacial com o substrato foram obtidos para tensões de polarização iguais ou inferiores a -800 V, para tensões mais altas foi evidenciado uma evolução gráfitica na microestrutura dos filmes. Os resultados indicam que o uso da técnica PECVD DC-pulsada modificada com cátodo adicional permite a obtenção de filmes com excelentes propriedades, possibilitando ampliar suas aplicações mecânicas e tribológicas.

Palavras-chave: Diamond-like carbon; Recobrimentos; Parâmetros de deposição; PECVD; Cátodo adicional; AISI 316.

INFLUENCE OF THE DEPOSITION PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF a-C:H COATINGS DEPOSITED USING A MODIFIED PULSED-DC PECVD TECHNIQUE WITH AN ADDITIONAL CATHODE

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) coatings are widely used because of their attractive mechanical, chemical, tribological and biological properties. Some macroscopic characteristics of these films such as the hardness, elastic modulus, coefficient of friction and interfacial adhesion, as well as the internal properties of the microstructure, can be modified by controlling the deposition parameters. A plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique modified with the incorporation of an additional cathode and a DC-pulsed current power source was used. This innovative technique, developed by the DIMARE-INPE, has stood out for allowing the growth of DLC films at a pressure up to a hundred times lower than conventional PECVD technique, in a near non-collision regime and high plasma density due to ion and electron confinement. In this work, DLC films were grown on AISI 316 stainless steel and silicon (100). The mechanical, tribological, microstructural properties and adhesion of the films were studied as a function of some deposition parameters variation, such as pressure, bias-voltage and the DC source duty cycle. The results indicate that harder films were obtained, with a low coefficient of friction and with lower wear rates for the lowest deposition pressures (0.1 Pa), reaching a maximum hardness of up to 27 GPa. In addition, films with relative better structural quality and interfacial adhesion with the substrate were obtained for polarization voltages equal to or less than -800 V, for higher voltages a graphitic evolution in the microstructure of the films was evidenced. The results indicate that the use of the modified DC-pulsed PECVD technique with an additional cathode allows obtaining films with excellent properties, making it possible to expand their mechanical and tribological applications.

Keywords: Diamond-like carbon; Coatings; Deposition parameters; PECVD; Additional cathode; AISI 316.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1 – Hibridizações do átomo de carbono.....	6
Figura 3.2 – Diagrama de fases ternário do sistema Carbono-Hidrogênio.....	6
Figura 3.3 – Razão de hibridização sp^3/sp^2 e conteúdo de hidrogênio de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenados.....	8
Figura 3.4 – Estrutura atômica esquemática de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado.	11
Figura 3.5 – Espectro Raman esquemático de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado. Modos vibracionais associados e principais fatores que modificam a posição e altura das bandas D e G.	12
Figura 3.6 – Variação esquemática da evolução de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado segundo a posição da banda G e razão I_D/I_G	13
Figura 3.7 – Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD modificado com cátodo adicional.	16
Figura 3.8 – Representação da distribuição energética dos íons gerados em técnicas PECVD convencionais e modificadas com cátodo adicional.....	18
Figura 3.9 – Mecanismos envolvidos na deposição de filmes de DLC.....	20
Figura 3.10 – Taxa de deposição e potencial de ionização de gases hidrocarbonetos utilizados para a deposição de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenados.	21
Figura 4.1 – Processo de polimento das amostras.	23
Figura 4.2 – (A) Porta substrato e amostras, (B) cátodo adicional e (C) sistema de deposição PECVD.....	24
Figura 4.3 – Diagrama do sistema de deposição.....	25
Figura 4.4 – Onda de corrente esquemática gerada pela fonte.	26
Figura 4.5 – Espectros Raman característicos de recobrimentos tipo a-C:H. ...	32

Figura 4.6 – Deslocamento do indentador com respeito à carga aplicada.	34
Figura 4.7 – Processo e variáveis físicas do ensaio de nano-indentação de recobrimentos de DLC.	36
Figura 4.8 – Modos de falha definidos pela norma VDI 3198.	39
Figura 5.1 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.	41
Figura 5.2 – Espectro Raman do filme DLC-5, crescido na pressão de 0,433 Pa.	41
Figura 5.3 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes tensões de polarização. Pressão: 0,107 Pa.	43
Figura 5.4 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes tensões de polarização. Pressão: 0,433 Pa.	43
Figura 5.5 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.	44
Figura 5.6 – Valores de I_D/I_G e $FWHM_G$ de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.	45
Figura 5.7 – Valores de I_D/I_G e $FWHM_G$ de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.	46
Figura 5.8 – Valores de I_D/I_G e $FWHM_G$ de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.	47
Figura 5.9 – Valores de A_D / A_G de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição, tensões de polarização e larguras de pulso.	49
Figura 5.10 – Valores de A_D/A_G e $FWHM_G$ de recobrimentos obtidos com diferentes técnicas de deposição.	50
Figura 5.11 – Posição das bandas G e D de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.	52
Figura 5.12 – Posição das bandas G e D de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.	53

Figura 5.13 – Posição das bandas G e D de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.....	55
Figura 5.14 – Estimativa do conteúdo de hidrogênio de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.	56
Figura 5.15 – Conteúdo de hidrogênio de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.....	57
Figura 5.16 – Conteúdo de hidrogênio de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.....	57
Figura 5.17 – Micrografia da seção transversal e espessura do recobrimento DLC-17.....	59
Figura 5.18 – Taxa de deposição de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.	60
Figura 5.19 – Taxa de deposição de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.	61
Figura 5.20 – Taxa de deposição de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.	62
Figura 5.21 – Dureza e módulo de elasticidade de recobrimentos depositados com diferentes pressões. Tensão: -800 V.....	63
Figura 5.22 – Dureza e módulo de elasticidade de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.	65
Figura 5.23 – Dureza e módulo de elasticidade de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.	66
Figura 5.24 – Razão H/E de recobrimentos depositados com diferentes pressões. Tensão: -800 V.	67
Figura 5.25 – Razão H/E de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.	68
Figura 5.26 – Razão H/E de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.	69

Figura 5.27 – Coeficiente de atrito obtido no ensaio tribológico do recobrimento DLC-2. Observa-se três etapas de transição: (1) período de “running-in”, (2) primeira estabilização do coeficiente de atrito, (3) diminuição do coeficiente de atrito.	70
Figura 5.28 – (A) Micrografia e (B) medidas da trilha formada pelo desgaste, (C) perfilometria da superfície da bola de zircônia antes e (D) após o ensaio tribológico do recobrimento DLC-2.....	71
Figura 5.29 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.	72
Figura 5.30 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.....	73
Figura 5.31 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.....	75
Figura 5.32 – Ensaio de riscamento e micrografia do recobrimento DLC-1.	76
Figura 5.33 – Carga crítica dos filmes de DLC de recobrimentos depositados com diferentes pressões. Tensão: -800 V.....	77
Figura 5.34 – Carga crítica dos filmes de DLC de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.....	78
Figura 5.35 – Carga crítica dos filmes de DLC de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.....	79
Figura 5.36 – Indentações Rockwell C realizadas nas amostras depositadas.	80

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição dos recobrimentos de DLC.	27
Tabela 4.2 – Identificação das amostras e seus parâmetros de deposição para o estudo da influência da pressão em recobrimentos de DLC.	28
Tabela 4.3 – Identificação das amostras e seus parâmetros de deposição para o estudo da influência da tensão de polarização em recobrimentos de DLC.....	29
Tabela 4.4 – Identificação das amostras e seus parâmetros de deposição para o estudo da influência da largura de pulso em recobrimentos de DLC.	30
Tabela 5.1 – Ajuste gaussiano do espectro Raman do recobrimento DLC-5...	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
AD/AG	Razão das áreas das bandas D e G
AISI 316	Aço inoxidável 316
a-Si	Silício amorfo
Ar	Argônio
C	Carbono
-CH ₃	Radical metil
CH ₄	Metano
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₄	Etileno
C ₆ H ₆	Benzeno
COF	Coefficiente de atrito
COPDT- MP	Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico – Materiais e Plasma
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposição Química na fase Vapor)
DC	Direct Current (Corrente Continua)
DIMARE	Grupo de Diamante e Materiais Relacionados

DLC	Diamond-like carbon (Carbono tipo diamante)
E	Módulo de elasticidade
FEG	Field Emission Gun
FWHMG	Largura total na metade do máximo da banda G
H	Hidrogênio
H/E	Razão da dureza e módulo de elasticidade
HR-C	Rockwell C
IBAD	Ion Beam-Assisted Deposition (Deposição Assistida por Feixe de íons)
ID/IG	Razão das intensidades das bandas D e G
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
L	Largura de pulso da fonte
Lc1	Carga crítica 1
Lc2	Carga crítica 2
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Deposição Química na fase Vapor Assistida por Plasma)
PFCVAD	Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition (Descarga de Arco Catódico Pulsado)
PVD	Physical Vapor Deposition (Deposição Física na fase Vapor)
SID	Serviço de Informação e Documentação
SiH ₄	Silano

SPG	Serviço de Pós-Graduação
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
ta-C:H	Carbono amorfo hidrogenado tetraédrico
TDI	Teses e Dissertações Internas
V	Tensão da fonte
T	Período da fonte
w _D	Posição do pico da banda D
w _G	Posição do pico da banda G

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
Å	Angstrom (10^{-10} m)
AE	Emissão acústica
cm	Centímetro (10^{-2} m)
eV	Elétron-volt
E_f	Módulo de elasticidade do filme
E_i	Módulo de elasticidade do indentador
E_m	Energia média dos íons
E_r	Módulo de elasticidade reduzido
E_s	Módulo de elasticidade do substrato
g	Grama
GPa	Gigapascal
h	Hora
h_c	Profundidade de contato
h_s	Profundidade de deslocamento da superfície do filme
H	Dureza
H_f	Dureza do filme
H_s	Dureza do substrato
Hz	Hertz
kgf	Quilograma-força
kHz	Quilohertz (10^3 Hz)
kV	Quilovolts (10^3 V)

I_g	Intensidade da banda G
m	Metro
min	Minuto
mm	Milímetro (10^{-3} m)
mN	Milínewton (10^{-3} m)
mW	Miliwatts (10^{-3} W)
N	Newton
nm	Nanômetro (10^{-9} m)
P	Carga
$P_{\text{máx}}$	Carga máxima
Pa	Pascal
s	Segundo
S	Rigidez de contacto
sccm	Centímetros cúbicos padrão por minuto
u.a.	Unidade Arbitrária
V	Volt
ν_f	Coefficiente de Poisson do filme
ν_i	Coefficiente de Poisson do indentador
ν_s	Coefficiente de Poisson do substrato
W	Watts
μm	Micrómetro (10^{-6} m)
μs	Microsegundo (10^{-6} s)
σ	Sigma
π	Pi
λ	Caminho livre médio

°	Grau
°C	Grau Celsius
%	Porcentagem
<	Menor
>	Maior
≈	Aproximadamente
∝	Proporcional

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
3.1 Classificação de recobrimentos de carbono	5
3.2 Recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	7
3.2.1 Estrutura atômica	10
3.3 Deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD)	13
3.3.1 Modificação com tela ativa ou cátodo adicional	15
3.4 Mecanismo de deposição	18
3.5 Propriedades e aplicações do DLC	21
4 METODOLOGIA	23
4.1 Preparação das amostras.....	23
4.2 Deposição dos recobrimentos	24
4.2.1 Estudo da variação da pressão.....	28
4.2.2 Estudo da variação da tensão.....	28
4.2.3 Estudo da variação da largura de pulso.....	29
4.3 Caracterização dos recobrimentos	30
4.3.1 Propriedades microestruturais	31
4.3.2 Propriedades mecânicas.....	33
4.3.3 Propriedades tribológicas.....	36
4.3.4 Aderência.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1 Análise da microestrutura dos filmes	40

5.2	Análise das propriedades mecânicas	62
5.3	Análise das propriedades tribológicas	69
5.4	Análise de aderência	75
6	CONCLUSÕES.....	84
7	CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
	ANEXO A. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	93

1 INTRODUÇÃO

Os filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) fazem parte da família de recobrimentos de Diamond-like carbon (DLC), estes possuem propriedades mecânicas, químicas, tribológicas e biológicas, entre outras, similares às do diamante (ROBERTSON, 2002). Estes recobrimentos são utilizados em diversas aplicações industriais devido a sua elevada dureza, alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, além de ser um material com inércia química e compatibilidade biológica (CAPOTE et al., 2018). A composição destes recobrimentos é caracterizada por uma fração importante de ligações de carbono com hibridizações sp^3 e hidrogênio, segundo o conteúdo destas é possível classificá-los em filmes de tipo polimérico, grafitico e diamantífero (FERRARI; ROBERTSON, 2004). Em geral, os filmes a-C:H tipo diamantífero são aqueles com teor de hidrogênio entre 20 e 40%, e possuem interessantes propriedades quando comparado com os outros tipos de filmes finos e/ou materiais (FERRARI; ROBERTSON, 2004).

Filmes duros de carbono amorfo podem ser obtidos mediante diversas técnicas incluindo processos de deposição física na fase vapor (PVD) como a deposição por pulverização catódica (Sputtering), por descarga de arco catódico pulsado (PFCVAD), entre outros (CAPOTE et al., 2016). Entre as técnicas de deposição química na fase vapor (CVD) a obtenção de filmes de DLC mediante técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD) é a que permite obter melhor aderência ao substrato (CAPOTE et al., 2018; TRAVA-AIROLDI et al., 2007a). Nesta técnica com a incorporação de um cátodo adicional é possível a deposição de filmes em pressões mais baixas com um regime nulo, ou quase-nulo de colisões entre os íons (CAPOTE et al., 2018). Adicionalmente, a utilização desta técnica permite depositar recobrimentos de DLC em substratos com geometrias tridimensionais complexas, com taxas de deposição variáveis, com a possibilidade de controlar a microestrutura e as propriedades dos filmes, além da facilidade de escalonamento do processo, fazendo esta técnica ser altamente relevante para aplicações industriais.

Para obter recobrimentos que sejam aptos às especificações industriais é preciso controlar os parâmetros de deposição da técnica PECVD, os quais influenciam as propriedades dos filmes de DLC obtidos. O controle da pressão de deposição, tensão e frequência de pulso da fonte DC, composição dos gases precursores e a razão dos gases costumam ser as principais variáveis que determinam a qualidade do recobrimento obtido (WANG et al., 2019). Em geral, prever a influência das variáveis sob as propriedades do recobrimento depositado é desafiador devido ao comportamento não linear de alguns parâmetros e a necessidade de realização de muitos experimentos (KALITA et al., 2018). Adicionalmente, o material utilizado como substrato influencia consideravelmente na aderência destes filmes, sendo que sua limitada aderência costuma ser devido a presença de estresse compressivos residuais próprios do processo de deposição na microestrutura do filme. A incorporação de uma intercamada de silício amorfo sob a superfície do substrato permite promover uma aderência melhor dos recobrimentos de DLC crescidos em substratos metálicos (CAPOTE et al., 2016).

Neste trabalho, recobrimentos de DLC foram depositados em substratos de aço inoxidável AISI 316 usando a técnica PECVD modificada com um cátodo adicional. Foram estudados os efeitos da pressão, tensão e largura de pulso da fonte de alimentação durante o processo de deposição e suas influências nas propriedades microestruturais, mecânicas, tribológicas e na aderência dos filmes.

A presente dissertação está dividida em sete capítulos e encontra-se estruturada da seguinte forma:

Capítulo 2 – são apresentados os objetivos do trabalho.

Capítulo 3 – são apresentados os fundamentos teóricos sobre os filmes de DLC, incluindo suas classificações, as características de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenados, a estrutura atômica dos filmes, a técnica de deposição PECVD convencional e sua modificação com cátodo adicional, os mecanismos de deposição envolvidos e por último algumas propriedades e aplicações.

Capítulo 4 – são descritas as etapas de preparação e limpeza das amostras, as características do sistema de deposição utilizado, as etapas de crescimento dos filmes de DLC estudados, os parâmetros de crescimento utilizados para estudar o efeito das condições de deposição e as técnicas de caracterização utilizadas para a caracterização das propriedades microestruturais, mecânicas e tribológicas, além da aderência dos filmes de DLC.

Capítulo 5 – são apresentados os resultados e as discussões referentes as caracterizações das propriedades microestruturais, mecânicas e tribológicas, além da aderência dos filmes de DLC crescidos com vários parâmetros.

Capítulo 6 – são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

Capítulo 7 – são apresentadas as considerações para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

O objetivo do projeto é realizar a deposição de recobrimentos de DLC em substratos de aço AISI 316 usando a técnica PECVD DC-pulsada modificada com cátodo adicional para estudar a influência da pressão, tensão de polarização e duração de pulso da fonte nas propriedades dos filmes.

Os objetivos específicos são:

1. Realizar deposições de recobrimentos de DLC usando a técnica PECVD DC pulsada com cátodo adicional.
2. Realizar a caracterização da microestrutura dos recobrimentos de DLC através do estudo da espectroscopia de espalhamento Raman e a determinação das taxas de crescimentos.
3. Realizar a caracterização mecânica e tribológica dos recobrimentos de DLC através do estudo da dureza, módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, coeficiente de atrito e da aderência qualitativa.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

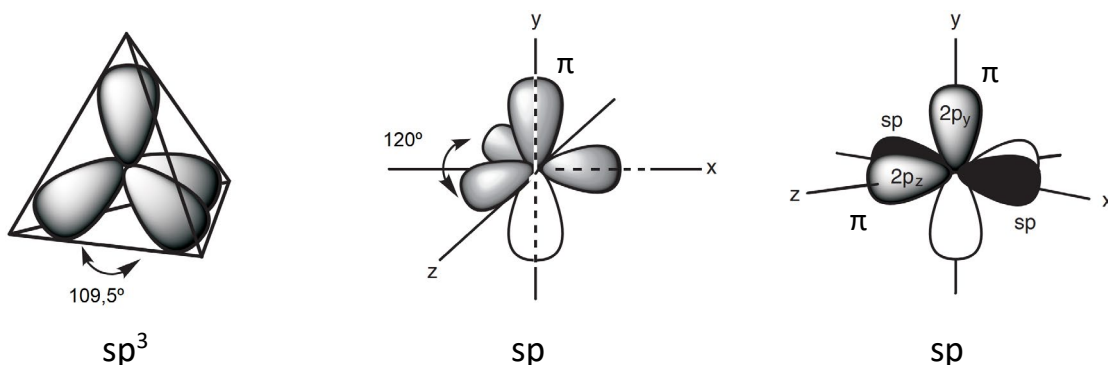
Nesta seção são apresentados os fundamentos teóricos das características dos filmes de DLC e suas técnicas de obtenção. O conteúdo descrito facilitará compreensão e a continuidade dos estudos que compreendem este trabalho.

3.1 Classificação de recobrimentos de carbono

O carbono é um elemento químico alotrópico, quer dizer que pode ser encontrado em diversas formas como o grafite, diamante, grafeno e fulerenos entre outras. Devido a sua natureza este elemento pode sofrer os três tipos de hibridizações (sp^3 , sp^2 e sp) permitindo-lhe formar uma ampla variedade de estruturas cristalinas e amorfas (ROBERTSON, 2002). As ligações químicas do átomo de carbono com outros elementos do grupo não metais e com o hidrogênio são de tipo covalente, podendo ser do tipo σ (Sigma) ou π (Pi) (HOLGADO, 2012). As ligações de tipo σ se caracterizam por serem interpenetrações de orbitais híbridos no mesmo eixo (combinação linear de orbitais 2s com 2p), estas possuem uma interação forte (HOLGADO, 2012). Por outro lado, as ligações de tipo π são ligações simples entre orbitais 2p paralelos, estas possuem uma interação fraca (HOLGADO, 2012).

Para formar uma estrutura diamantífera o carbono adquire uma configuração sp^3 , onde os quatro elétrons de valência deste estabelecem ligações σ com carbonos adjacentes, formando assim uma estrutura rígida com ângulo de $109,5^\circ$ entre os vértices do tetraedro (ROBERTSON, 2002). Na configuração sp^2 o carbono forma uma estrutura gráfitica, esta estrutura se caracteriza pela formação de três ligações σ com carbonos orientados no plano, formando ângulos de 120° entre si, e uma ligação fraca π perpendicular ao plano com um ou mais átomos adjacentes (ROBERTSON, 2002). Por último a configuração sp é caracterizada pela formação de duas ligações σ orientadas no plano X, formando um ângulo de 180° entre si, e duas ligações π orientadas nas direções Y e Z (ROBERTSON, 2002). Na Figura 3.1 são apresentados os esquemas de ligações das hibridizações que o carbono pode sofrer.

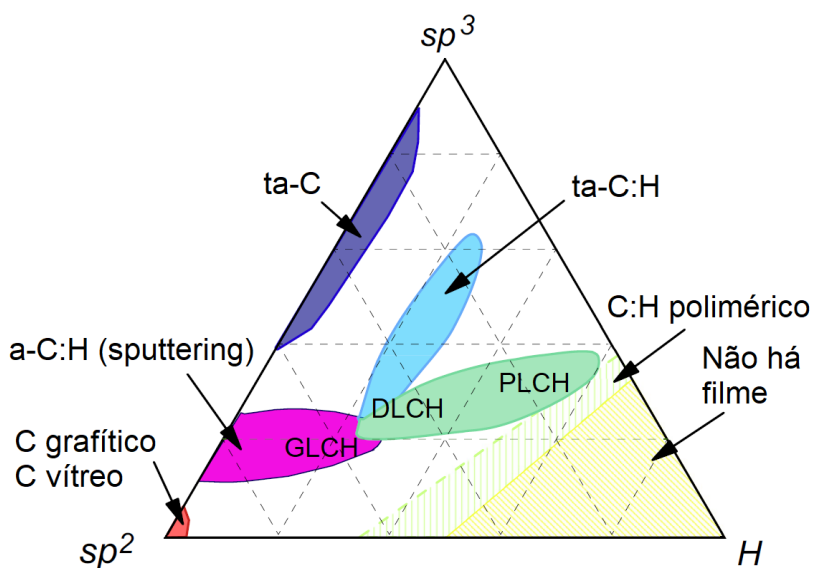
Figura 3.1 – Hibridizações do átomo de carbono.



Fonte: Adaptada de Patrick (2004).

A variação da razão de hibridizações sp^3 e sp^2 junto com o conteúdo de hidrogênio permite a formação de variadas estruturas metaestáveis de carbono amorfo, incluindo as estruturas de Diamond-like carbon (DLC), carbono tipo diamante por suas cifras em inglês (BEWILOGUA; HOFMANN, 2014). Em geral podem-se distinguir dois tipos principais, as estruturas de carbono amorfo hidrogenadas, e as não hidrogenadas (ROBERTSON, 2002). O diagrama ternário apresentado na Figura 3.2 mostra as 7 estruturas que se formam no sistema C-H.

Figura 3.2 – Diagrama de fases ternário do sistema Carbono-Hidrogênio.



Fonte: Adaptada de Robertson (2014).

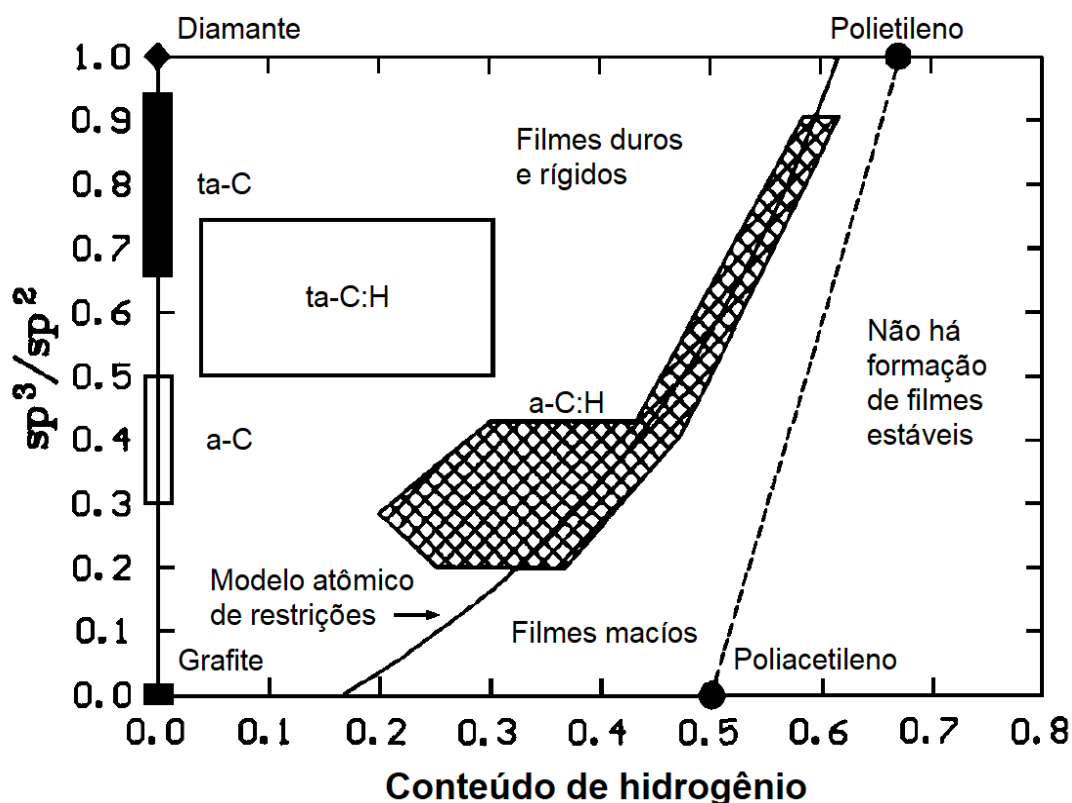
Alguns dos filmes duros tipo diamante (DLC) mais estudados são o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H, DLCH) e o carbono amorfo tetraédrico (ta-C). Existe um grande espectro de propriedades que podem ser adquiridas pelos filmes de carbono amorfo, dependendo dos parâmetros de deposição que incidem na composição, estrutura, e hibridização das ligações dos átomos que formam os filmes, entre outras. Em geral, os filmes hidrogenados, como o a-C:H, possuem maior grau de liberdade que os não hidrogenados, pelo qual ocorre uma diminuição na dureza e na rigidez do filme.

3.2 Recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

Os filmes a-C:H se caracterizam por possuir um conteúdo significativo de ligações com átomos de hidrogênio, usualmente provenientes de um gás precursor hidrocarboneto. A maioria das propriedades das estruturas formadas no diagrama ternário do carbono são definidas como consequência da razão de hibridizações sp^3/sp^2 e a concentração de hidrogênio, sendo que em geral, a fração de ligações sp^3 é a principal responsável pela dureza e o módulo de elasticidade de recobrimentos de DLC (RODIL et al., 2006). Alguns materiais extra-duros como o diamante, que possuem uma estrutura inteiramente de hibridização sp^3 pode chegar a ter uma dureza próxima aos 100 GPa. A Figura 3.3 apresenta com maior detalhe a razão de hibridizações sp^3/sp^2 e o conteúdo de hidrogênio das estruturas do sistema C-H.

A linha sólida na Figura 3.3 representa segundo Angus e Jansen (1988) o modelo atômico de restrições de uma rede covalente aleatória, esta é completamente restringida quando o número de restrições por átomo é exatamente igual ao número de graus de liberdade mecânicos por átomo (KULISCH, 1999). Quando o filme possui maiores concentrações de hidrogênio ocorre um maior incremento nos graus de liberdade do que nas restrições e, portanto, os filmes adquirem um caráter mais macio. Por outro lado, quando o número de restrições excede o número de graus de liberdade, os filmes adquirem um maior nível de dureza e consequentemente de tensão residual (KULISCH, 1999).

Figura 3.3 – Razão de hibridização sp^3/sp^2 e conteúdo de hidrogênio de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenados.



Fonte: Adaptada de Kulisch (1999).

Para que um filme seja considerado carbono amorfo tetraédrico (ta-C) deve possuir as seguintes características: Porcentagem de hibridização sp^3 entre 40 e 80% e porcentagem de hidrogênio inferior a 1% (KULISCH, 1999). Pelo geral estes filmes são obtidos por técnicas que envolvem íons altamente energéticos (ROBERTSON, 2002).

Por outro lado, para que um filme seja considerado de carbono amorfo hidrogenado deve possuir as seguintes características: Porcentagem de hibridização sp^3 entre 20 e 70% e porcentagem de hidrogênio superior a 15%. Pelo geral estes filmes são obtidos por técnicas PECVD com gases precursores hidrocarbonetos (RAJAK et al, 2021). Em geral é possível classificar os filmes de carbono amorfo hidrogenados em quatro tipos:

(1) PLCH (Carbono amorfo hidrogenado tipo polimérico):

Este tipo de filme possui um conteúdo de hidrogênio entre 40 e 60%, a maior porcentagem de hidrogênio entre os filmes a-C:H. Adicionalmente, pode apresentar um elevado conteúdo de hibridizações sp^3 , ao redor de 70%. No entanto, devido a que a maioria dos átomos de carbono com hibridização sp^3 possuem terminações de hidrogênio este material possui uma reduzida dureza e baixa densidade mássica. Este filme é obtido comumente quando depositado pela técnica PECVD com baixa tensão de polarização (CASIRAGHI, 2005).

(2) DLCH (Carbono amorfo hidrogenado tipo diamantífero):

Este tipo de filme possui um conteúdo de hidrogênio intermediário, usualmente entre 20 e 40%. Em comparação com o filme PLCH, este possui um conteúdo de hibridizações sp^3 inferior, porém a maioria dos átomos de carbono com esta hibridização se encontram ligados entre si, por isso é atribuído o caráter de tipo diamantífero. Portanto, é possível obter melhores propriedades mecânicas que as obtidas em filmes de tipo polimérico. Este filme é obtido comumente pelas técnicas PECVD com tensão de polarização moderada, Ressonância Ciclotrônica de Elétrons (ECR) ou por meio de Sputtering reativo (CASIRAGHI, 2005).

(3) GLCH (Carbono amorfo hidrogenado tipo grafitico):

Este tipo de filme possui um conteúdo de hidrogênio baixo, usualmente inferior a 20%. Devido ao seu baixo conteúdo de hibridizações sp^3 , inferior a 20%, é atribuído o caráter de tipo grafitico. São obtidos comumente pelas técnicas PECVD com tensão de polarização elevada ou por Magnetron Sputtering (CASIRAGHI, 2005).

(4) ta-C:H (Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado):

Este tipo de filme possui um conteúdo de hidrogênio atômico baixo, usualmente entre 20 e 30%. Este possui um conteúdo de hibridizações sp^3 elevado, de até 70%. Adicionalmente, este tipo de filmes possui uma maior densidade mássica e é possível obter durezas e módulos de elasticidade superiores, quando comparados com os outros filmes hidrogenados. No entanto, durante seu

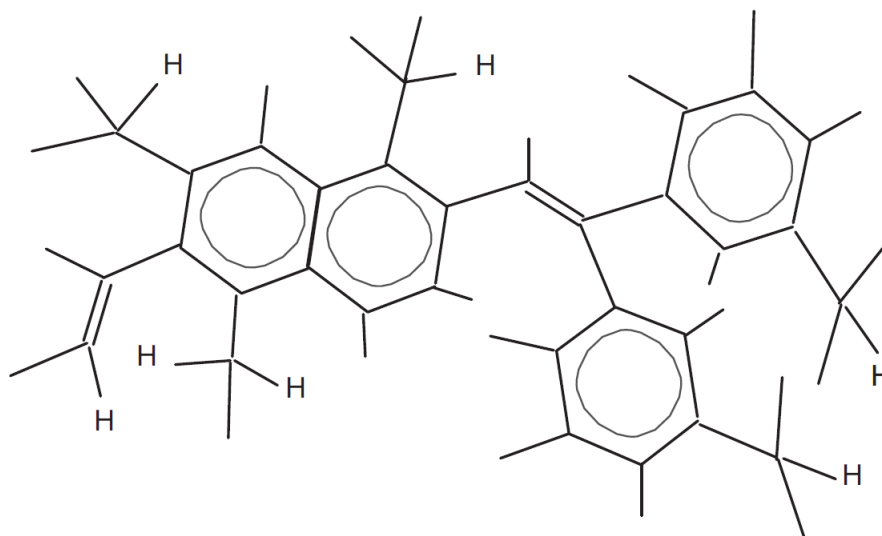
crescimento existe uma alta probabilidade de desenvolver tensões residuais elevadas na sua microestrutura (KULISCH, 1999). Estes filmes são obtidos comumente pelas técnicas de plasma de alta densidade, como a Ressonância de Onda Elétron Ciclotrônica (ECWR), Fonte de Feixe de Plasma (PBS) ou Arco Catódico Filtrado em Vácuo (FCVA) (CASIRAGHI, 2005).

3.2.1 Estrutura atômica

A estrutura atômica de filmes a-C:H está composta por átomos de carbono com hibridizações sp^3 e sp^2 ligados entre si ou com terminações de hidrogênio. O estudo da estrutura cristalina destes recobrimentos indica que os átomos de carbono com hibridização sp^2 tendem a produzir aglomerações locais como principal via para reduzir a energia total do sistema (ROBERTSON, 2002). Estas aglomerações comumente se encontram dentro de uma matriz com átomos de carbono que possuem hibridização majoritariamente de tipo sp^3 (ROBERTSON; O'REILLY, 1987). Adicionalmente, as hibridizações sp^2 favorecem a formação de anéis aromáticos ou cadeias olefinas, enquanto, as hibridizações sp^3 formam estruturas tetraédricas e ligações terminais com cadeias hidrocarbonadas de até 3 hidrogênios (ROBERTSON, 2014).

Portanto, é possível obter uma ampla variedade de configurações geométricas em filmes a-C:H, combinando anéis aromáticos, cadeias olefinas, estruturas tetraédricas e aglomerações atômicas de diversos tamanhos. Na Figura 3.4 apresenta-se um esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes nos filmes de carbono amorfo hidrogenados. O arranjo estrutural de recobrimentos de DLC também pode ser visto como um material composto, onde os aglomerados de carbono com hibridização sp^2 estão imersos em uma matriz de carbono com hibridização sp^3 , formando uma estrutura entrelaçada majoritariamente amorfa.

Figura 3.4 – Estrutura atômica esquemática de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado.

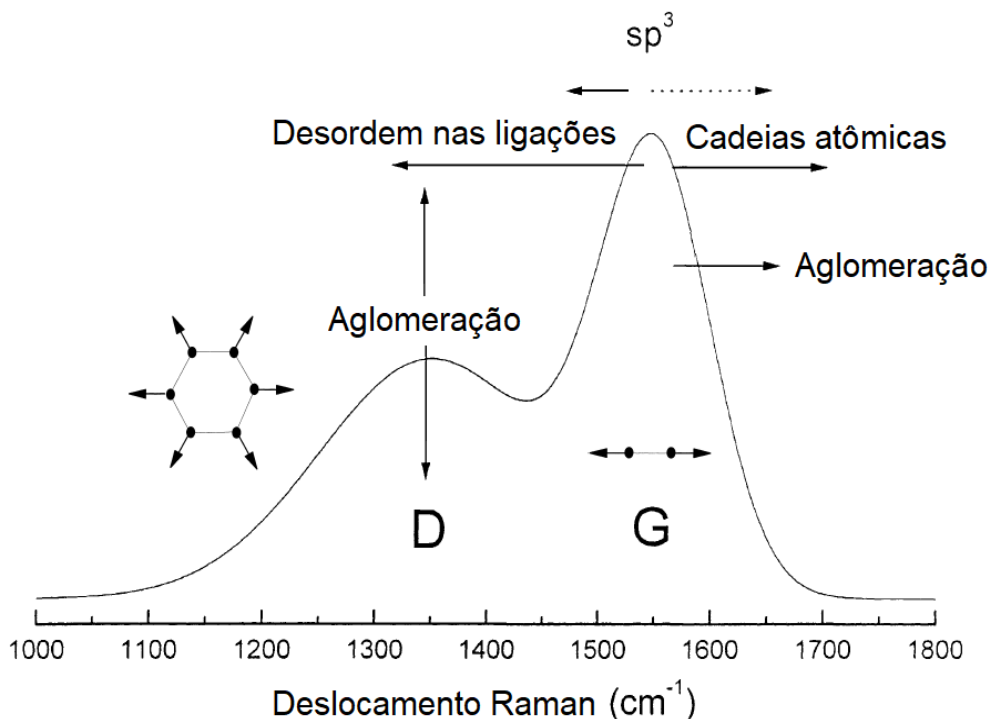


Fonte: Robertson (2014).

A diversidade de estruturas que podem obter-se em filmes de DLC quando comparadas com o diamante tem uma forte correlação com a densidade de estados dos níveis de energia. Enquanto as estruturas exclusivamente compostas por átomos de carbono com hibridizações sp^3 estabelecem ligações σ com átomos adjacentes, o conteúdo e configuração dos sítios sp^2 permite obter configurações com uma ampla gama de gap de energia.

O método de caracterização da estrutura atômica mais utilizado atualmente é a espectroscopia de espalhamento Raman, este método indireto fornece diversas informações (ROBERTSON, 2014; TAMOR, VASSELL, 1994). O espectro Raman de diferentes tipos de DLC possui como principal característica a presença de duas bandas, ver Figura 3.5. Uma banda denominada G (“Graphitic Band”, banda grafitica), com pico em torno de 1550 cm^{-1} , devida aos modos de vibração de pares de átomos de carbono sp^2 em cadeias ou anéis aromáticos. Por outro lado, a banda D (“Disorder Band”, banda de desordem), com pico em torno de 1350 cm^{-1} , devida ao modo de relaxamento de anéis aromáticos presentes em aglomerações (ROBERTSON, 2014).

Figura 3.5 – Espectro Raman esquemático de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado. Modos vibracionais associados e principais fatores que modificam a posição e altura das bandas D e G.

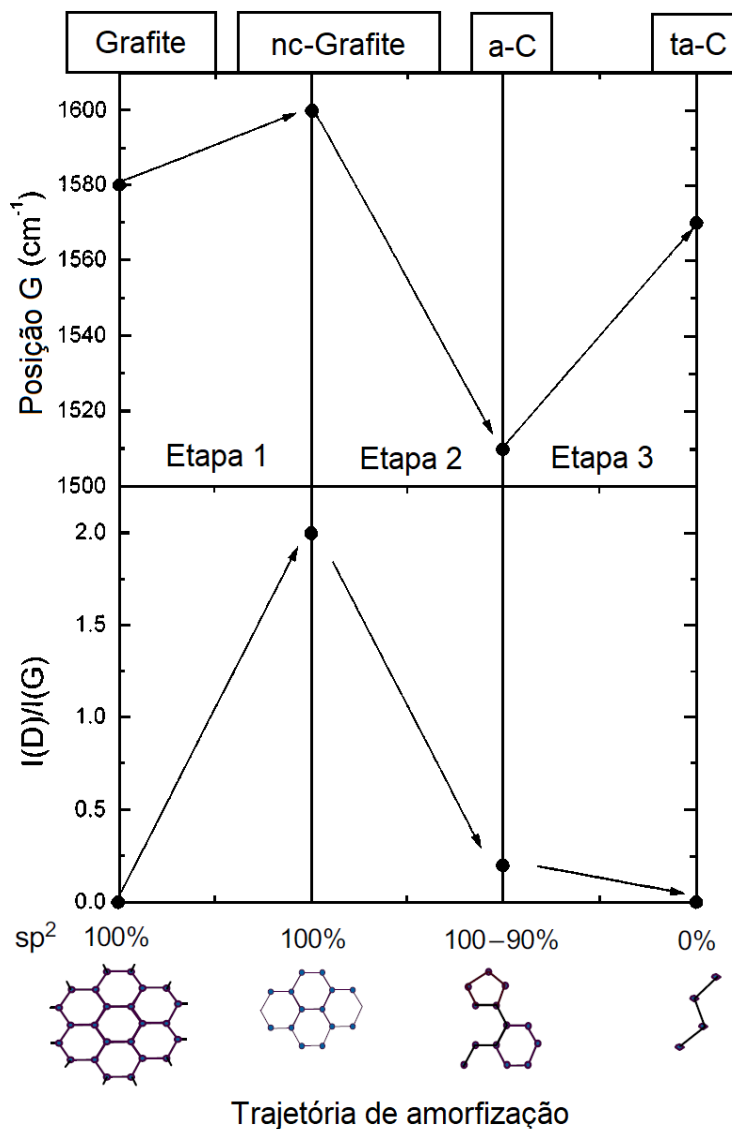


Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

A estrutura dos filmes de carbono amorfo pode ser classificada em um modelo de amorfização de três etapas, ver Figura 3.6 (FERRARI; ROBERTSON, 2000):

- (1) Transição de grafite a grafite nano-cristalino: ocorre uma redução do tamanho de grão das camadas de anéis aromáticos grafíticos.
- (2) Transição de grafite nano-cristalino a carbono amorfo sp^2 : ocorre uma reorganização topológica (desordem) das camadas grafíticas adicionando defeitos à estrutura. Alguns anéis perdem suas ligações aromáticas, diminuindo sua força de ligação e densidade de estados.
- (3) Transição de carbono amorfo sp^2 a carbono amorfo tetraédrico sp^3 : ocorre uma transição dos anéis aromáticos a cadeias olefinas, que eventualmente são introduzidas ou ligadas nas matrizes com hibridizações sp^3 .

Figura 3.6 – Variação esquemática da evolução de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado segundo a posição da banda G e razão I_D/I_G .



Fonte: Adaptada de Robertson (2014).

3.3 Deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD)

A técnica PECVD é comumente utilizada para a obtenção de filmes a-C:H. Nesta técnica de deposição um plasma frio de gases precursores hidrocarbonetos permite o crescimento do filme de DLC. Por definição um plasma frio é aquele que não se encontra em equilíbrio termodinâmico, ou seja, a energia cinética dos elétrons é muito maior que a dos íons. Nestas condições, existe uma maior mobilidade dos elétrons do que dos íons, criando uma corrente negativa para o

ânodo e paredes laterais, de modo que o plasma adquira uma polaridade positiva para permanecer em média neutro (ROBERTSON, 2014).

Em processos de crescimento usando a técnica PECVD é utilizado uma câmara de deposição aterrada que funciona como ânodo e um porta substrato centralizado que funciona como cátodo principal. O cátodo é conectado eletricamente a uma fonte de corrente DC pulsada ou de rádio frequência, e nele é aplicada uma tensão de polarização. A polarização da tensão aplicada nos eletrodos permite criar um potencial eletromagnético suficiente para produzir uma descarga de plasma em vácuo. Uma vez que há descarga elétrica, os elétrons presentes no campo transferem energia às espécies dos gases precursores, usualmente são utilizados gases que possuem uma baixa energia de ionização, como o acetileno. A aceleração dos elétrons produz uma série de colisões elásticas e inelásticas que desencadeiam a dissociação das moléculas dos gases precursores, a formação de íons, radicais neutros e de elétrons secundários.

Em comparação com outros métodos de deposição CVD a técnica PECVD se destaca pela maior energia e aceleração dos íons, menor custo dos equipamentos e funcionamento do reator. Em geral, o uso de fontes de rádio frequência são mais comuns em aplicações industriais e grupos de pesquisa (ROBERTSON, 2002). No entanto, os estudos anteriores utilizando a técnica de feixe de íons (IBAD), PECVD com descarga de rádio frequência e com corrente direta levaram ao grupo DIMARE-INPE à conclusão de que a técnica de crescimento de filmes com fontes DC pulsadas apresentam o melhor custo/benefício pois promove altas taxas de deposição e facilidade de escalonamento (TRAVA-AIROLDI et al., 2007b). Adicionalmente, fontes DC possuem a vantagem de permitir polarizar os substratos tanto negativamente quanto positivamente.

A formação de um filme é possível devido à geração de um plasma rico em espécies reativas, como elétrons, íons, moléculas intactas e dissociadas, radicais neutros e carregados. Estas espécies reativas interagem com a superfície do substrato por meio de diversos mecanismos de deposição. Em

geral, o fluxo e a energia das espécies reativas são características que influenciam o processo de bombardeamento, implantação iônica e densificação dos filmes. Estas interações possuem uma forte dependência com a pressão interna dos gases, que controlam principalmente a mobilidade das espécies ou caminho livre médio, e a tensão de polarização que influencia no deslocamento e energia dos elementos presentes no plasma (CAPOTE, 2003).

3.3.1 Modificação com tela ativa ou cátodo adicional

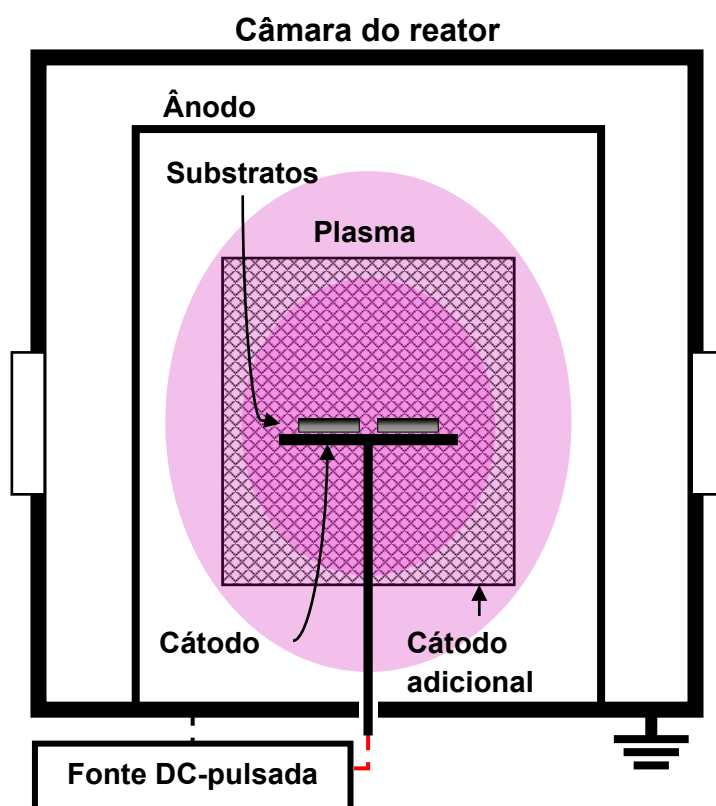
Em técnicas de deposição por plasma produzido por fontes DC os substratos comumente estão submetidos a um alto potencial catódico. Quando aplicado uma tensão de polarização suficiente o plasma costuma formar-se nas proximidades das amostras, podendo criar instabilidades. Nestas condições existe a possibilidade de causar danos nas amostras devido a possibilidade de aparição de efeitos de borda e efeito cátodo-oco, além da distribuição não uniforme de temperatura no interior da câmara do reator, devido à distorção do campo eletromagnético, que pode afetar o crescimento de filmes homogêneos em peças de geometrias complexas (ZHAO et al., 2006).

Um avance tecnológico de técnicas de crescimentos em plasma CVD foi o desenvolvimento da técnica de nitretação por plasma de tela ativa (ASPN). Nesta técnica a tensão de polarização é aplicada numa tela de metal envolvendo as amostras, que podem encontrar-se isoladas eletricamente com um potencial flutuante ou com tensões de polarização relativamente mais baixa. Devido a suas vantagens tem sido aplicado extensamente em aplicações industriais (CAPOTE et al., 2016).

O reator do sistema PECVD comumente utilizado para a deposição de filmes de DLC consiste em dois eletrodos distanciados, no entanto, é possível a incorporação de um cátodo adicional no sistema, que funciona como uma tela metálica em forma de gaiola fechada, com dimensões e área de transparência elétrica controladas determinadas segundo a distância entre as amostras e os eletrodos (RAMIREZ, 2016). Este sistema de deposição modificado com um cátodo adicional foi desenvolvido em estudos anteriores do grupo DIMARE-INPE (DA SILVA et al., 2016; RAMIREZ et al., 2015). A utilização desta técnica

modificada para a deposição de filmes de DLC tem demonstrado ser favorável para o tratamento de peças com geometrias complexas, devido ao seu baixo custo de implementação e operação, permitindo também a obtenção de recobrimentos de a-C:H com propriedades mecânicas controláveis a partir da modificação dos parâmetros de deposição (CAPOTE et al., 2016). Adicionalmente, a incorporação de um cátodo adicional tem permitido fazer o crescimento de filmes com pressões de deposição mais baixas em um regime de colisões nulas ou quase-nulas entre os átomos e as moléculas. Sendo assim, o maior confinamento de íons e elétrons tem possibilitado o crescimento de filmes com elevada dureza, melhor aderência e alta qualidade estrutural (CAPOTE et al., 2016). Na Figura 3.7 é apresentado um esquema do sistema PECVD modificado com cátodo adicional.

Figura 3.7 – Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD modificado com cátodo adicional.

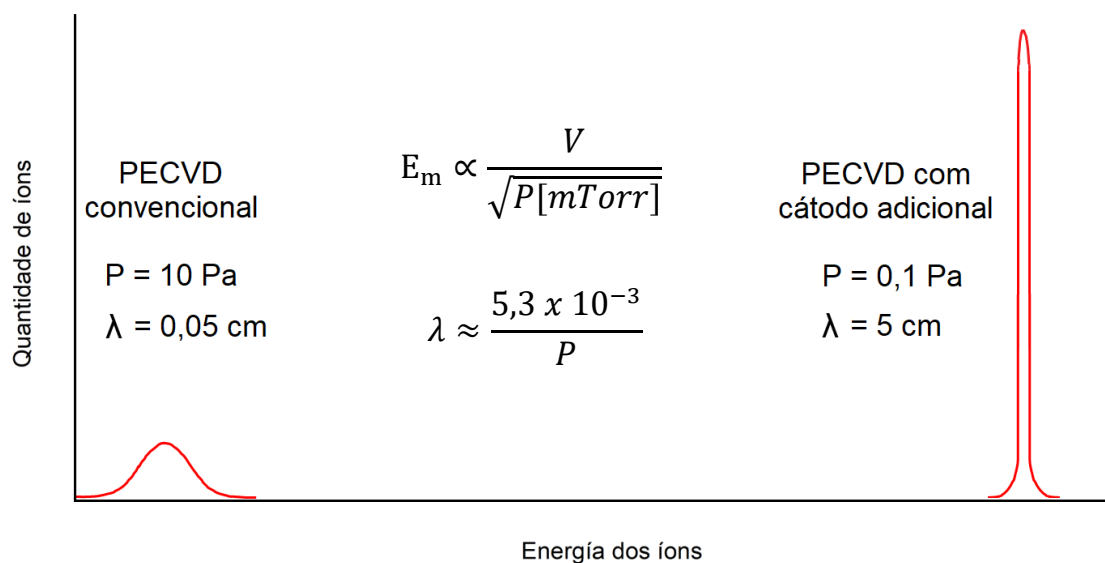


Fonte: Produção do autor.

Em geral, quando uma superfície é colocada em contato com o plasma ocorre inicialmente um maior fluxo de elétrons para a superfície do que íons, desenvolvendo um potencial negativo. Isso cria uma região de bainha adjacente à superfície onde a densidade eletrônica é reduzida em comparação com o corpo do plasma (MICHELMORE; WHITTLE; SHORT, 2015). Nestas condições apenas elétrons de alta energia são capazes de chegar à superfície e a densidade dos íons positivos é maior que a dos elétrons. A utilização de um cátodo adicional produz um campo elétrico que permite o confinamento de elétrons entre as superfícies catódicas, aumentando assim as probabilidades de ionização e produzindo um aumento local na densidade do plasma, e por conseguinte um aumento na temperatura ou energia das espécies presentes no plasma (MICHELMORE et al., 2013).

Como mencionado anteriormente, a incorporação de um cátodo adicional permite a formação de plasma estável em pressões mais baixas que os obtidos pela técnica PECVD convencional. Isto é conveniente devido a que a diminuição da pressão de trabalho permite aproximar o processo de deposição ao regime de não colisões, o que significa uma menor perda de energia dos íons devido à ausência, ou menor probabilidade, de colisões com outras espécies presentes no plasma. Em sistemas de deposição PECVD convencionais, o crescimento em baixas pressões muitas vezes é inviável devido à instabilidade do plasma e o baixo nível de dissociação e ionização dos gases precursores, resultando em baixas taxas de crescimento dos filmes. Na Figura 3.8 é apresentado a distribuição energética dos íons gerados em técnicas PECVD convencionais e modificadas com cátodo adicional. Em geral, é possível esperar que com a diminuição da pressão de deposição, em um fator de aproximadamente 100 vezes, o caminho livre médio (λ) aumente proporcionalmente. Consequentemente, é possível obter uma maior quantidade de íons com uma energia média de 10 a 12 vezes superior quando comparado à técnica PECVD convencional (RAMIREZ, 2016).

Figura 3.8 – Representação da distribuição energética dos íons gerados em técnicas PECVD convencionais e modificadas com cátodo adicional.



Fonte: Produção do autor.

3.4 Mecanismo de deposição

Existem diversas técnicas de deposição de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado, porém de forma geral, a tensão de polarização e energia dos íons possuem um rol fundamental nas propriedades resultantes dos filmes (ROBERTSON, 2002). Ao contrário de outros recobrimentos como o ta-C a obtenção de filmes a-C:H envolve uma densidade de fluxo de íons consideravelmente mais baixa (ROBERTSON, 2014). Em geral, em processos PECVD convencionais os íons possuem uma energia de bombardeamento tipicamente ao redor de 100 eV, favorecendo a formação de ligações C-C com hibridização sp^3 (YAMAMOTO, 2010). Adicionalmente, tem se demonstrado que energias próximas aos 100 eV incrementam a eficiência do processo de sub-implantação (ROBERTSON, 2014). Em técnicas convencionais a elevada pressão interna dos gases comumente é acompanhada com temperaturas de deposição altas, nestas condições tem se demonstrado que a presença de íons com energias maiores a 300 eV promovem a deposição de estruturas com caráter mais grafitico (HATADA, 2020). No entanto, quando os íons são pouco

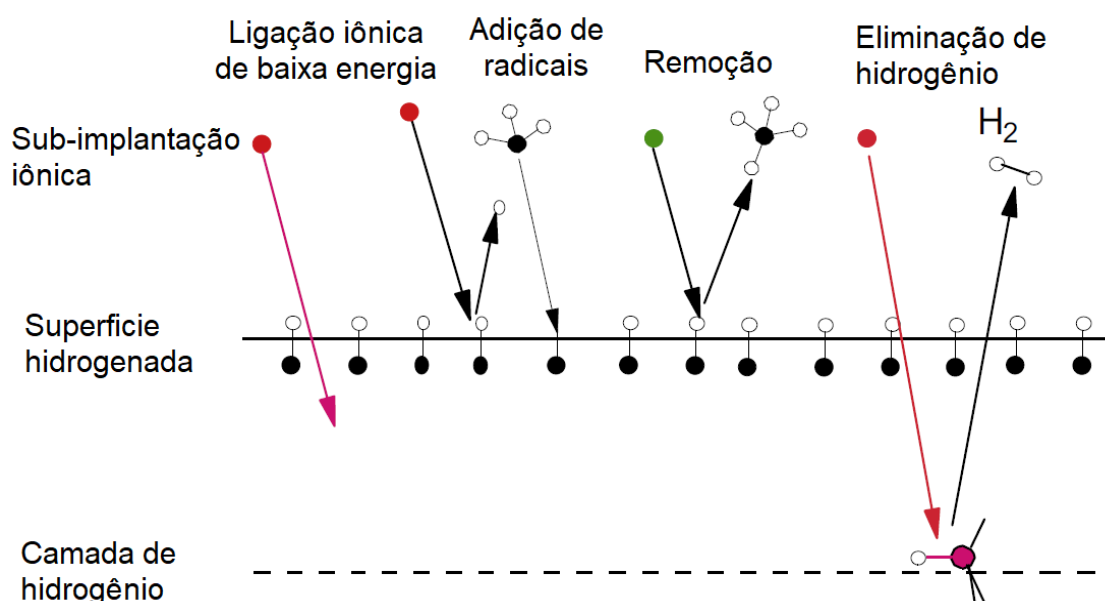
energéticos é favorecida a formação de filmes poliméricos devido às dificuldades de criar matriz de carbono sp^3 (LIFSHITZ et al., 1995).

Quando a energia iônica excede uma energia mínima de penetração, em torno a 30 eV para sistemas PECVD convencionais, o íon é capaz de penetrar na camada atômica externa do filme e inserir-se em um sítio da subsuperfície (ROBERTSON, 2014). A penetração dos íons permite uma densificação da rede cristalina local e a transformação de sítios sp^2 em sp^3 . Este tipo de processos permite a formação de diversos locais de nucleação na superfície dos substratos. Devido à importância que possui a energia dos íons e a presença de outras espécies do plasma, como os radicais neutros, foram definidos modelos para descrever os mecanismos de crescimento básicos que ocorrem durante a deposição de filmes a-C:H. Em geral, podem ser diferenciados dois processos de elevada importância a sub-implantação de íons de carbono e a eliminação preferencial de hidrogênio (ROBERTSON, 2014). No primeiro processo os íons de carbono mais energéticos penetram no filme, enquanto os íons de baixa energia produzem defeitos superficiais ou se ligam em átomos superficiais. No segundo processo, os átomos energéticos de C causam um deslocamento preferencial de hidrogênio contido em ligações C-H, e o hidrogênio liberado se recombina para formar moléculas de H_2 ao sair do filme. A Figura 3.9 apresenta vários mecanismos que são envolvidos na deposição de filmes de DLC.

Os íons energéticos contribuem apenas com cerca de 10-25% do fluxo total de formação de filme a-C:H. A proporção restante é atribuída à quimissorção de espécies neutras ou pouco energéticas originadas durante a dissociação dos gases precursores (MICHELMORE, WHITTLE, SHORT, 2015; MÖLLER, 1993). A contribuição mássica de radicais ($-C_mH_n$) e moléculas precursoras intactas depende do coeficiente de adesão, por exemplo, para o radical metilo $-CH_3$ o coeficiente pode ser entre 10^{-2} e 10^{-4} (VON KEUDELL et al., 2001). Em geral, a superfície de filmes a-C:H é quimicamente passiva, portanto, radicais podem formar ligações diretamente em sítios C-C ou C-H disponíveis na superfície do recobrimento, podendo penetrar no máximo 2 nm. Alguns radicais podem ser ligados unicamente em vacâncias disponíveis em sítios C-H superficiais que perderam um átomo de hidrogênio (RAMIREZ, 2016). Em processos de

deposição PECVD a atmosfera formada por gases precursores hidrocarbonetos produz uma porção importante de ligações terminais de hidrogênio na superfície do filme. O bombardeamento iônico quando acontece em energias relativamente baixas, pode produzir ligações na superfície do filme. Por último, colisões na superfície podem gerar a remoção de ligações químicas e provocar a formação de novos sítios para a absorção de radicais (JACOB; MÖLLER, 1993).

Figura 3.9 – Mecanismos envolvidos na deposição de filmes de DLC.

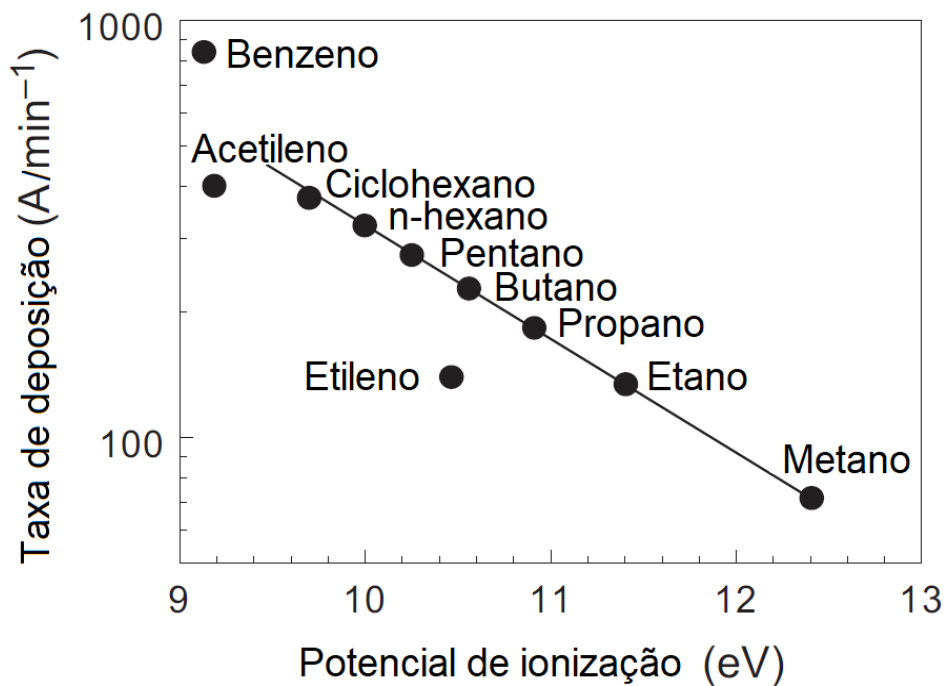


Fonte: Adaptada de Robertson (2014).

A taxa de crescimento dos recobrimentos está principalmente ligada à capacidade de ionização dos átomos dos gases precursores, que usualmente são hidrocarbonetos como o metano (CH₄), acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄), e o benzeno (C₆H₆) (ROBERTSON, 2002). O acetileno é um precursor amplamente utilizado principalmente devido a que introduz uma menor proporção de átomos de hidrogênio, com uma proporção 1:1 entre os átomos totais de hidrogênio e carbono introduzidos ao meio reativo (RAJAK et al, 2021). Também este precursor possui um potencial de ionização inferior e sua taxa de deposição é elevada quando comparado a outros gases (DONNET; ERDEMIR,

2008). Na Figura 3.10 é apresentado a taxa de deposição e o potencial de ionização de alguns gases hidrocarbonetos utilizados para a deposição de filmes hidrogenados. Note-se que fator importante que afeta a taxa de crescimento dos filmes é a saturação de hidrogênio na atmosfera do plasma, este comumente limita o crescimento das aglomerações na estrutura dos filmes, pelo qual filmes preparados com precursores ricos em hidrogênio usualmente possuem um maior teor de hibridizações sp^3 , associadas às ligações C-H (ROBERTSON, 2014).

Figura 3.10 – Taxa de deposição e potencial de ionização de gases hidrocarbonetos utilizados para a deposição de recobrimentos de carbono amorfo hidrogenados.



Fonte: Adaptada de Robertson (2014).

3.5 Propriedades e aplicações do DLC

Devido à sua alta dureza, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste e à corrosão além da sua bioinércia, os revestimentos de DLC puros e dopados tem se tornado atraentes para uma vasta gama de aplicações. Por exemplo, aplicações clínicas em peças ortopédicas, cardiovasculares e odontológicas tem sido explorada (ROY; LEE, 2006). Adicionalmente, aplicações na indústria

automotiva e aeroespacial incluem os revestimentos de DLC aplicado em componentes internos dos motores para reduzir o atrito e o desgaste (RAJAK et. al, 2021). Outras aplicações podem ser encontradas em peças de máquinas industriais e produtos de consumo como relógios, joias e elementos esportivos (RAJAK et. al, 2021). Também é destacável sua importância como recobrimento de peças metálicas para servir com lubrificante sólido em ambientes onde não é possível a lubrificação com agentes líquidos. Um exemplo do anterior, são as aplicações nas indústrias de alimentos ou farmacêutica. O estudo de recobrimentos de DLC aplicados à área espacial também tem sido amplamente estudado pelo grupo DIMARE-INPE (LUGO, 2017; TAIARIOL, 2021).

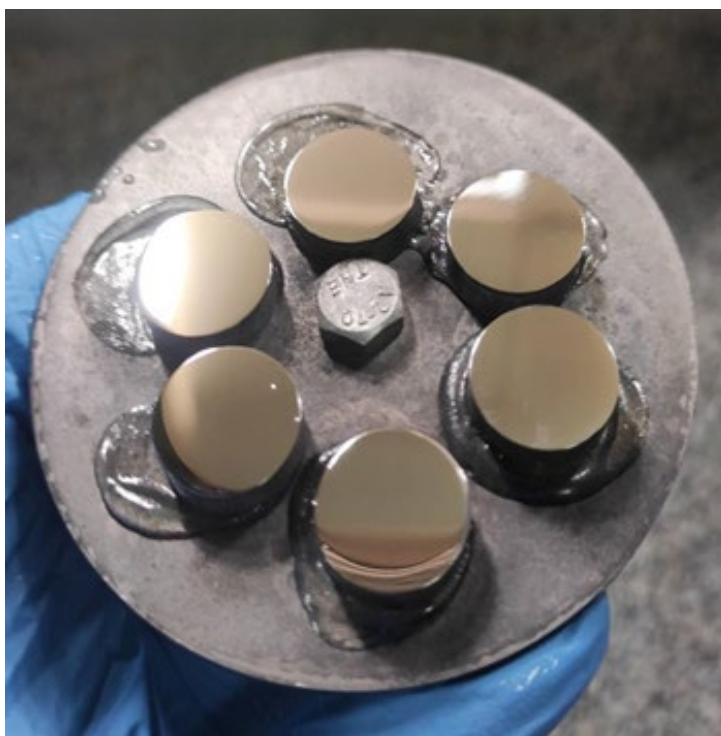
4 METODOLOGIA

Nesta seção é apresentada a descrição da metodologia de deposição e ensaios de caracterização dos filmes de DLC.

4.1 Preparação das amostras

Substratos de aço inoxidável AISI 316 foram utilizados para realizar a deposição dos recobrimentos de DLC. A partir de um tarugo do material foram cortadas amostras com diâmetro e espessura média de 15 e 6 mm, respectivamente. A superfície superior das amostras foi preparada em um processo de lixamento (granulometria variando entre 80 e 1200) e posteriormente um polimento com pasta de diamante, obtendo-se uma rugosidade média de 15 nm, na Figura 4.1 mostra-se o acabamento das amostras. Adicionalmente, os substratos passaram por um processo de limpeza em banho de ultrassom, utilizando agentes desengordurantes, água deionizada e álcool isopropílico antes de serem dispostos na câmara do reator.

Figura 4.1 – Processo de polimento das amostras.

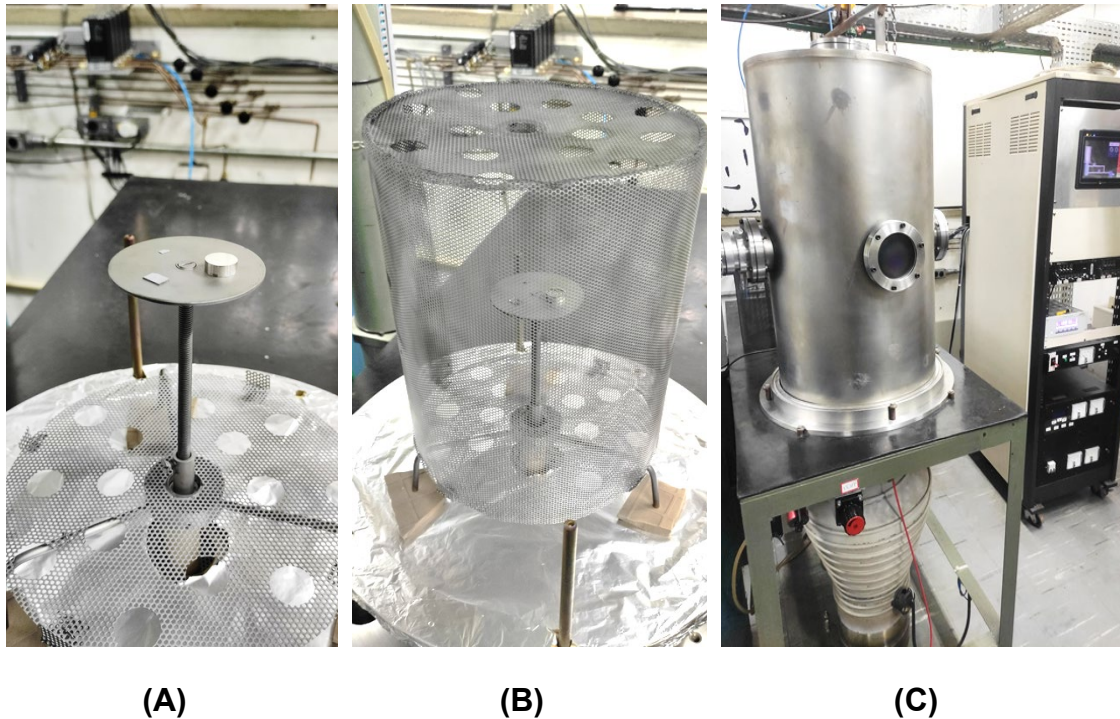


Fonte: Produção do autor.

4.2 Deposição dos recobrimentos

Os filmes de DLC foram crescidos pela técnica Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Esta técnica foi combinada com um sistema de cátodo adicional para um maior confinamento dos elétrons e íons. Uma descarga DC produzida por uma fonte pulsada permitiu a geração de plasma entre os eletrodos, acelerando íons do plasma contra a superfície dos substratos. Na Figura 4.2 mostra-se o sistema de deposição utilizado para a obtenção dos recobrimentos de DLC, o reator possui uma câmara cilíndrica com volume interno de aproximadamente 120 litros. Uma tela metálica com forma cilíndrica com dimensões de 30 cm de altura e 23 cm de diâmetro, com 15 furos aleatórios de 2,4 cm de diâmetro, funciona como cátodo adicional. Esta técnica de confinamento de elétrons e íons encontra-se protegida pela patente BR 10 2016 000262-1 (CLOROVALE DIAMANTE S/A, 2016).

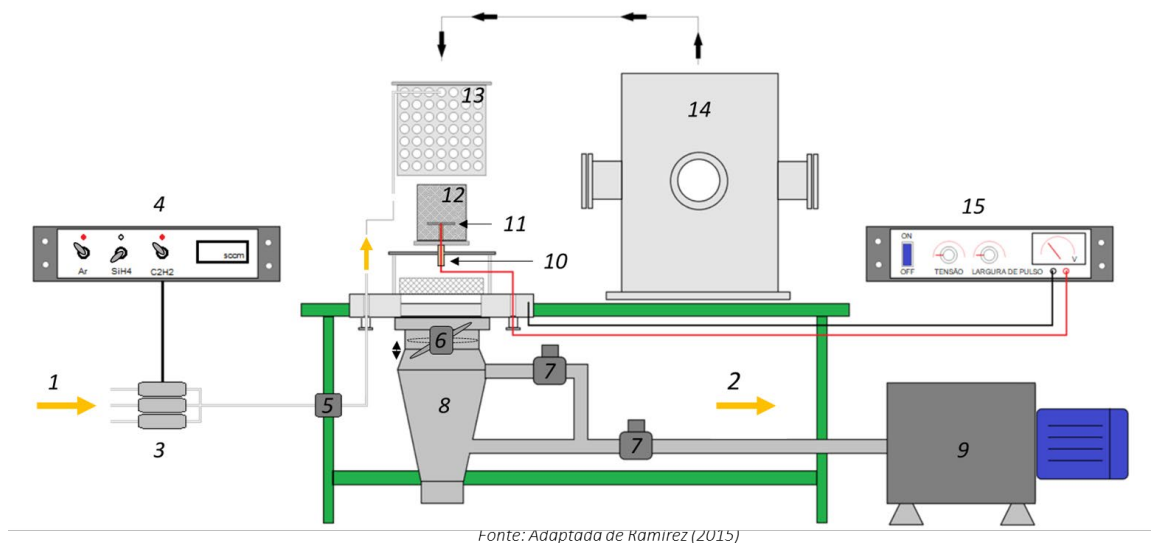
Figura 4.2 – (A) Porta substrato e amostras, (B) cátodo adicional e (C) sistema de deposição PECVD.



Fonte: Produção do autor.

O sistema de bombeamento é composto por uma bomba mecânica, utilizada para obter o vácuo primário, e uma bomba difusora que permitem em conjunto alcançar pressões de até 0,01 Pa. A presença de dois medidores de pressão, um de tipo Pirani e outro de tipo membrana capacitiva, permitem o monitoramento da pressão no interior da câmara do reator. Os gases precursores utilizados são inseridos ao reator com um sistema controlador de fluxo mássico, o sistema dispõe de várias válvulas de agulha de atuação manual ao longo das tubulações do reator. Adicionalmente, uma válvula borboleta disposta na boca da bomba difusora é atuada por um sistema servomotor que permite o controle de abertura desta, esta válvula permite controlar o bombeamento dos gases que permanecem no interior da câmara. Na Figura 4.3 é possível identificar o diagrama esquemático do sistema de deposição utilizado.

Figura 4.3 – Diagrama do sistema de deposição.

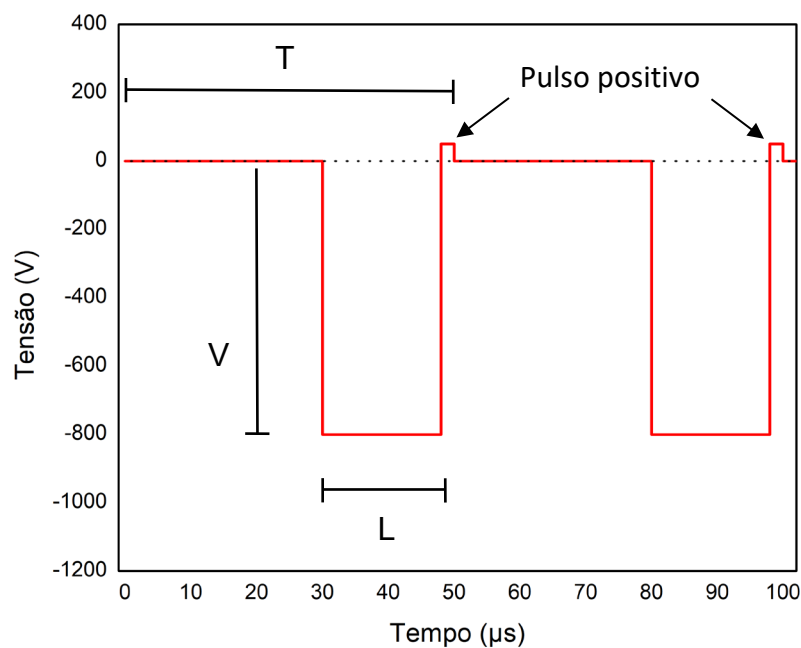


(1) Entrada dos gases; (2) Saída dos gases (vácuo); (3) Controlador de fluxo mássico; (4) Controlador de fluxo multicanal, (5) Válvula principal dos gases; (6) Sistema da válvula borboleta; (7) Válvulas pneumáticas; (8) Bomba difusora; (9) Bomba mecânica; (10) Cerâmica isolante; (11) Cátodo principal - porta substrato; (12) Cátodo adicional; (13) Tela anódica; (14) Câmara do reator; (15) Fonte DC-pulsada.

Fonte: Adaptada de Ramírez (2015).

A fonte DC pulsada utilizada possui uma frequência fixa de 20 kHz, nesta é possível selecionar a largura de pulso em intervalos de 5, 10, 15 ou 20 μs , adicionalmente, possui um seletor que permite escolher a operação da fonte em um intervalo de baixa tensão compreendido entre -100 e -1500 V ou em um intervalo de alta tensão compreendido entre -1500 e -15000 V. Esta fonte foi previamente desenvolvida baseada nos requerimentos específicos do grupo de pesquisa DIMARE vinculado à Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT-MP / INPE) e permite o desenvolvimento de diversos estudos na área. Na Figura 4.4 são apresentadas as características principais do pulso de corrente bipolar gerado pela fonte DC. A fonte utilizada possui um período (T) fixo de 50 μs com a possibilidade de definir o ciclo de trabalho segundo a largura de pulso (L) utilizada. A amplitude do pulso é definida pela tensão de polarização (V) aplicada aos eletrodos. Adicionalmente, um pulso positivo constante de aproximadamente 40 V é aplicado após o pulso negativo principal da fonte. Este pulso positivo favorece a remoção de moléculas ou partículas carregadas que se acumulam sobre a superfície do substrato, modificando o potencial relativo da superfície com respeito ao plasma e afetando o fluxo de íons durante o processo (MICHELMORE et al., 2015).

Figura 4.4 – Onda de corrente esquemática gerada pela fonte.



Fonte: Produção do autor.

O processo de deposição dos filmes obtidos neste trabalho compreende-se de uma etapa de limpeza e três etapas de deposição. A etapa de limpeza foi realizada com plasma de argônio (Ar) a baixa pressão e baixa tensão, nesta etapa os íons do plasma agiram na superfície removendo impurezas e contaminantes orgânicos. O gás precursor Ar foi mantido e utilizado em todas as etapas do processo de deposição pois age como elemento dissociador das moléculas dos gases de silano (SiH_4) e acetileno (C_2H_2). A primeira etapa de deposição constou da formação de uma fina intercamada de silício amorfo (a-Si) na superfície do substrato, sabe-se que esta intercamada promove uma melhor aderência e diminui o estresse residual compressivo dos filmes de DLC crescidos em substratos de aço (CAPOTE et al., 2016). Posteriormente, se realizou a deposição simultânea de silício amorfo e DLC (a-C:H), esta etapa permitiu a implantação iônica do filme de DLC na matriz amorfa do silício e no substrato devido ao bombardeamento de íons energéticos. Por último, foi realizada uma etapa de crescimento do filme a-C:H com variação dos parâmetros de deposição. Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros das etapas de limpeza e de deposição dos recobrimentos de DLC obtidos neste trabalho.

Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição dos recobrimentos de DLC.

Etapa Deposição	Tensão (-V)	Largura de pulso (μs)	Tempo (min)	Gases Precursores	Fluxo.de gases (sccm)
Limpeza	600	20	30	Ar	10
Intercamada a-Si	800	20	30	Ar + SiH_4	2 + 4
Gradiente	800	20	8	Ar + SiH_4 + C_2H_2	2 + (4 \rightarrow 0) + 30
a-C:H	V*	L*	60	Ar + C_2H_2	2 + 30

V*: Valores de tensão de polarização, ver as Tabelas 4.2 - 4.6.

L*: Valores de largura de pulso, ver as Tabelas 4.2 a 4.6.

Fonte: Produção do autor.

4.2.1 Estudo da variação da pressão

O estudo sobre a influência da pressão de deposição nas propriedades dos recobrimentos de DLC foi realizado a partir do crescimento de um grupo de amostras com os parâmetros de deposição apresentados na Tabela 4.2. As amostras foram depositadas em pressões que variaram entre 0,107 e 1,333 Pa, com uma tensão fixa de -800 V e uma largura de pulso de 20 μ s.

Tabela 4.2 – Identificação das amostras e seus parâmetros de deposição para o estudo da influência da pressão em recobrimentos de DLC.

Amostra	Pressão (Pa)	Tensão (-V)	Largura de pulso (μs)	Duty Cycle (%)
DLC-1	0,107	800	20	40
DLC-2	0,333	800	20	40
DLC-3	0,367	800	20	40
DLC-4	0,400	800	20	40
DLC-5	0,433	800	20	40
DLC-6	0,467	800	20	40
DLC-7	0,667	800	20	40
DLC-8	1,333	800	20	40

Fonte: Produção do autor.

4.2.2 Estudo da variação da tensão

O estudo sobre a influência da tensão de polarização nas propriedades dos recobrimentos de DLC foi realizado a partir do crescimento de dois grupos de amostras. No primeiro grupo de amostras os filmes foram depositados em tensões que variaram entre -400 e -1200 V, com uma pressão de 0,107 Pa e uma largura de pulso de 20 μ s. Adicionalmente, é apresentado um segundo grupo de amostras, cujos filmes foram depositados entre -400 e -1200 V, com

uma pressão de 0,433 Pa e uma largura de pulso de 20 μ s. Na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros de deposição utilizados nas respectivas amostras.

Tabela 4.3 – Identificação das amostras e seus parâmetros de deposição para o estudo da influência da tensão de polarização em recobrimentos de DLC.

Amostra	Pressão (Pa)	Tensão (-V)	Largura de pulso (μs)	Duty Cycle (%)
DLC-9	0,107	400	20	40
DLC-10	0,107	600	20	40
DLC-11	0,107	750	20	40
DLC-1	0,107	800	20	40
DLC-12	0,107	1000	20	40
DLC-13	0,107	1200	20	40
DLC-14	0,433	400	20	40
DLC-15	0,433	600	20	40
DLC-16	0,433	750	20	40
DLC-5	0,433	800	20	40
DLC-17	0,433	1000	20	40
DLC-18	0,433	1200	20	40

Fonte: Produção do autor.

4.2.3 Estudo da variação da largura de pulso

O estudo da influência da largura de pulso ou ciclo de trabalho (“Duty Cycle”) nas propriedades dos recobrimentos de DLC foi realizado a partir do crescimento de filmes em dois grupos de amostras. Nas amostras do primeiro grupo filmes de DLC foram depositados com uma largura de pulso variável entre 5 e 20 μ s, com uma pressão de 0,107 Pa e uma tensão de polarização de -800 V. Por outro

lado, os filmes de DLC nas amostras do segundo grupo, foram depositados com larguras de pulso entre 5 e 20 μs , com uma pressão de 0,433 Pa e uma tensão de -800 V. Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros de deposição nas respectivas amostras.

Tabela 4.4 – Identificação das amostras e seus parâmetros de deposição para o estudo da influência da largura de pulso em recobrimentos de DLC.

Amostra	Pressão (Pa)	Tensão (-V)	Largura de pulso (μs)	Duty Cycle (%)
DLC-1	0,107	800	20	40
DLC-19	0,107	800	15	30
DLC-20	0,107	800	10	20
DLC-21	0,107	800	5	10
DLC-5	0,433	800	20	40
DLC-22	0,433	800	15	30
DLC-23	0,433	800	10	20
DLC-24	0,433	800	5	10

Fonte: Produção do autor.

4.3 Caracterização dos recobrimentos

Após cada deposição dos recobrimentos de DLC nos substratos de aço AISI 316 e silício (100) foram realizados ensaios de caracterização para a obtenção das propriedades microestruturais, mecânicas, tribológicas e de aderência. As propriedades microestruturais foram determinadas utilizando a técnica espectroscopia de espalhamento Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG). Usando a técnica de nano-indentação foi possível obter as propriedades mecânicas: dureza e módulo de elasticidade. A caracterização tribológica permitiu determinar o coeficiente de atrito e taxa de desgaste.

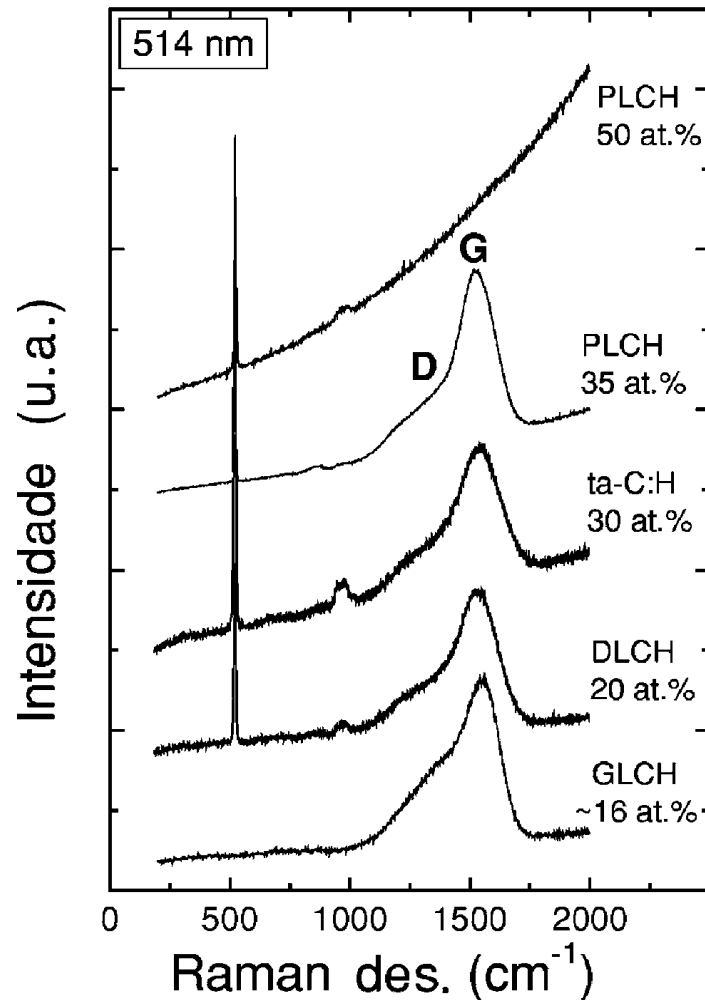
Finalmente, os métodos de “scratching” (riscamento) e macro-indentação foram utilizados para avaliar a aderência dos recobrimentos. Os ensaios de caracterização realizados neste trabalho foram desenvolvidos nas instalações da COPDT–MP/INPE. Uma descrição das técnicas experimentais é apresentada a seguir:

4.3.1 Propriedades microestruturais

A microestrutura dos recobrimentos foi avaliada através da espectroscopia de espalhamento Raman. Esta técnica possibilita o estudo da microestrutura de filmes de DLC. Este ensaio é baseado na medição do espalhamento inelástico de ondas eletromagnéticas monocromáticas ao incidirem sobre a superfície uma amostra, neste estudo foram utilizadas ondas do espectro visível. A incidência do feixe de luz experimenta mudanças inelásticas que modificam a frequência do feixe como consequência dos modos de vibração das ligações presentes no material analisado. A porção da luz que permanece com a mesma frequência após o feixe incidir na superfície é definida como dispersão de Rayleigh, esta não oferece informações das características do material. No entanto, a porção de ondas com frequências diferentes com respeito ao feixe incidente, conhecido como deslocamento Raman, está relacionada com a frequência de vibração de átomos e redes cristalinas presentes no material analisado (MCCREERY, 2000). Em um espectro típico destes filmes é possível identificar duas bandas bem definidas, denominadas como banda D e banda G. Foi realizado um ajuste gaussiano para conhecer os valores correspondentes a área, posição, intensidade e largura à meia altura das duas bandas. Para a obtenção dos espectros foi utilizado um Espectrômetro Raman LabRAM Horiban Evolution, a excitação foi realizada com um laser de longitude de onda de 514 nm e potência de até 400 mW. O tempo de aquisição dos dados foi de 30 segundos, com 3 acumulações para cada espectro. Os espectros foram analisados entre 800 e 2000 cm^{-1} . As medições foram realizadas sobre amostras recobertas de Si (100), os valores característicos de cada espectro foram determinados baseado em três pontos de medição. As medidas foram realizadas em condições de temperatura e umidade ambiente controladas. A Figura 4.5 mostra espectros

Raman característicos de filmes a-C:H com diferentes propriedades microestruturais.

Figura 4.5 – Espectros Raman característicos de recobrimentos tipo a-C:H.



Fonte: Adaptado de Casiraghi (2005).

Devido a que espectros de filmes de DLC costumam apresentar fotoluminescência é possível realizar uma estimativa do conteúdo de hidrogênio das amostras a partir dos espectros Raman obtidos. Em geral, tem sido evidenciado em trabalhos anteriores que o incremento do conteúdo de hidrogênio em filmes tipo a-C:H está relacionado com uma maior fotoluminescência no espectro de espalhamento Raman (CASIRAGHI, 2005). A

Equação 4.1 foi utilizada para a determinação da porcentagem atômica de hidrogênio. Para isto foram determinadas a intensidade da banda G dos recobrimentos (I_G) e a inclinação da reta (m) formada entre as intensidades registradas na região espectral das bandas D e G, aproximadamente entre 1000 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} . No entanto, trata-se de uma forma de quantificar o conteúdo de hidrogênio dos filmes de forma indireta e deve ser considerado que o efeito de fotoluminescência possui dependência com variáveis como a espessura do filme, profundidade de penetração do laser e coeficiente de absorção da amostra. Os resultados do conteúdo de hidrogênio calculados por este método são aceitáveis apenas para filmes de DLC hidrogenados com porcentagem atômica inferior ao 40% (CASIRAGHI, 2005).

$$H [\% \text{ atômico}] = 21,7 + 16,6 * \log\left(\frac{|\vec{m}|}{I_G} [\mu m]\right) \quad (4.1)$$

A espessura dos filmes foi determinada a partir de imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG TESCAN modelo MIRA3. O cálculo da taxa de deposição foi realizado dividindo a espessura do filme pelo tempo de deposição da etapa de crescimento de a-C:H. Na micrografia transversal do recobrimento crescido sobre uma amostra de Silício (100) clivado é possível identificar as etapas do processo de crescimento e estimar a taxa de deposição dos filmes de DLC, segundo a Equação 4.2.

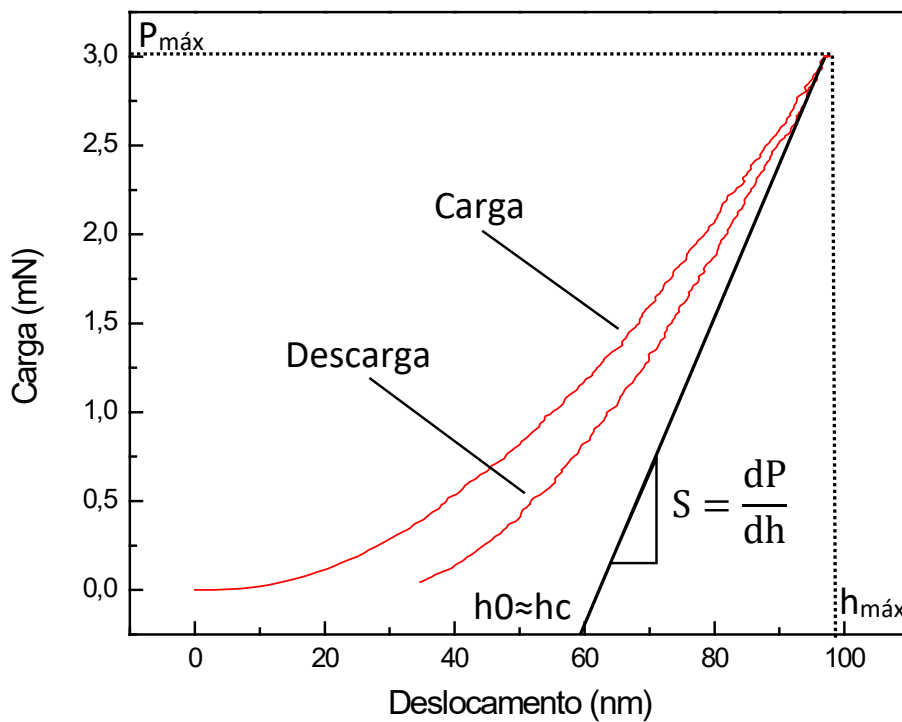
$$\text{Taxa de deposição} \left[\frac{nm}{min}\right] = \frac{\text{Espessura} [nm]}{\text{Tempo} [min]} \quad (4.2)$$

4.3.2 Propriedades mecânicas

A dureza e o módulo de elasticidade das amostras recobertas foram determinados mediante a técnica de nano-indentação. Para este trabalho foi utilizado um nano-indentador Anton Paar UNHT3-STeP E400. No teste foi aplicada uma força com uma taxa de carregamento de 6 mN/min até atingir um valor máximo de 3 mN , a carga foi mantida constante durante 5 segundos , permitindo assim a acomodação do material. Posteriormente, a força foi retirada

a uma taxa de 6 mN/min e o penetrador foi removido. A carga de indentação (P) e o deslocamento da penetração (h) foram monitorados durante os ciclos de carga e descarga, com uma taxa de aquisição de 10 Hz. A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados a partir da força aplicada, da forma do indentador e da profundidade da penetração segundo o método de Oliver e Pharr (1992). O comportamento característico do deslocamento do indentador durante a carga e a descarga brinda informações experimentais importantes para a determinação das propriedades mecânicas do recobrimento. Na Figura 4.6 é apresentado uma curva típica de filmes de DLC.

Figura 4.6 – Deslocamento do indentador com respeito à carga aplicada.



Fonte: Produção do autor.

Neste trabalho foram depositados filmes duros em um substrato relativamente macio, como o AISI 316, que possui uma dureza em torno a 1,5 GPa. Deve considerar-se que na análise de nano-indentação os valores medidos podem ser

alterados devido a que os substratos macios não conseguem suportar a intensa carga aplicada pelo penetrador e como consequência estes podem fluir plasticamente, aumentando a área de penetração (TAYEBI; POLYCARPOU; CONRY, 2004). Adicionalmente, os filmes de DLC possuem uma aderência limitada quando são depositados em substratos metálicos e comumente se formam tensões residuais compressivas nos filmes, estes efeitos podem afetar as medições (OLIVER; PHARR, 1992). Portanto, a análise foi realizada sobre amostras de silício (100), que possuem uma dureza em torno a 12,5 GPa, com o fim de eliminar os possíveis efeitos do substrato de aço na medição. Foram realizadas dez indentações em cada amostra, obtendo-se os valores da média e desvio para a dureza e módulo de elasticidade dos filmes crescidos nas condições de deposição estudadas. A profundidade de penetração da indentação foi inferior ao 10% da espessura do filme para garantir que o substrato e a intercamada de a-Si não influenciaram na medição da dureza e do módulo de elasticidade dos recobrimentos. Este ensaio utilizou um indentador de diamante de tipo Berkovich, que consta de uma pirâmide de três lados com ângulo normal à base da pirâmide de 65,3°. Na Figura 4.7 é apresentado o método de ensaio e as variáveis físicas envolvidas na nano-indentação dos filmes de DLC. A área projetada da indentação se relaciona com a profundidade de contato (h_c) segundo a Equação 4.3. Adicionalmente, algumas expressões relevantes são apresentadas na Equação 4.4, Equação 4.5 e Equação 4.6:

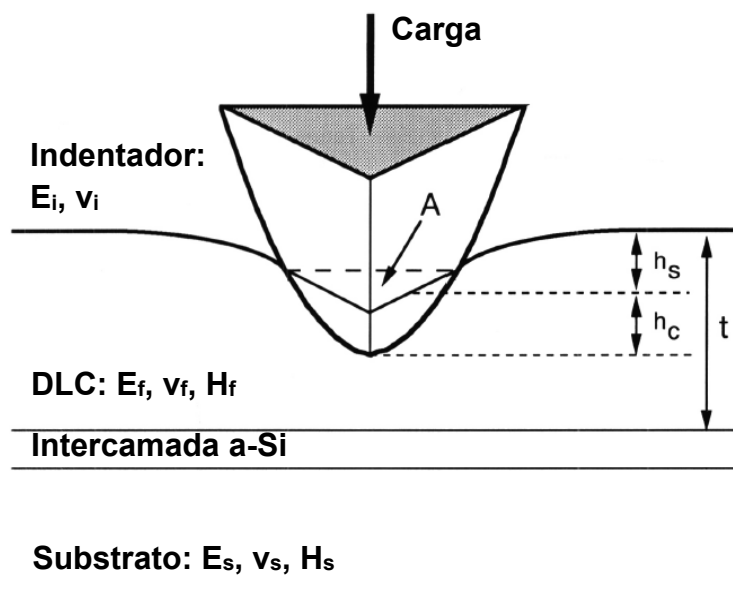
$$A [m^2] = 24,5 * h_c^2 [m^2] \quad (4.3)$$

$$H [Pa] = \frac{P_{max} [N]}{A [m^2]} \quad (4.4)$$

$$S \left[\frac{N}{m} \right] = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r [Pa] * \sqrt{A} [m] \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{E_r} [Pa^{-1}] = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} [Pa^{-1}] + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} [Pa^{-1}] \quad (4.6)$$

Figura 4.7 – Processo e variáveis físicas do ensaio de nano-indentação de recobrimentos de DLC.



Onde: $E_i = 1141$ GPa (Diamante); $\nu_i = 0,07$ (Diamante); $\nu_f = 0,30$ (DLC)

Fonte: Adaptado de Oliver e Pharr (1992).

4.3.3 Propriedades tribológicas

Para determinar o coeficiente de atrito dos recobrimentos, foi utilizado um tribômetro CETR UMT-2. Para a realização do ensaio foram utilizadas esferas de zircônia de 4 mm de diâmetro. Antes de cada ensaio, as amostras recobertas e as esferas foram limpas por um tempo de 5 minutos em banho de ultrassom submersas em acetona. O equipamento foi montado com uma célula de carga de 100 N e os testes foram realizados em condições ambientais controladas (temperatura de 20 °C e umidade relativa de 45% RH). Para a realização do ensaio foi utilizada uma carga constante de 5 N, uma velocidade de deslocamento recíproco de 5 mm/s, um tamanho da trilha de 5 mm e tempo de 10 minutos para completar 300 ciclos e garantir a obtenção de um coeficiente de atrito estacionário.

A taxa de desgaste pode ser realizada de forma direta, considerando as dimensões da trilha formada na superfície das amostras recobertas. Por outro lado, a medição pode ser indireta, calculando o desgaste volumétrico de uma

bola de zircônia. Devido à elevada dureza de filmes de DLC obtidos pelo grupo DIMARE, com respeito ao da zircônia (aproximadamente 13 GPa), é comum que a trilha formada sobre a superfície dos recobrimentos seja imperceptível ou imensurável. Devido ao anterior, a taxa de desgaste dos filmes foi determinada analisando a diferença entre os volumes das esferas de zircônia antes e após o ensaio tribológico. A medição foi realizada usando um perfilômetro ótico Veeco/Wyko NT 1100, o qual fornece medições de superfícies tridimensionais de alta resolução, desde rugosidade na escala de fração nanométrica até etapas de altura da ordem de milímetros. A taxa de desgaste foi determinada conforme a norma ASTM G133-05 (ASTM INTERNATIONAL, 2016), utilizando a Equação 4.7:

$$\text{Taxa de desgaste} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] = \frac{\text{Volume desgastado} [\text{mm}^3]}{\text{Carga} [\text{N}] * \text{Distância percorrida} [\text{m}]} \quad (4.7)$$

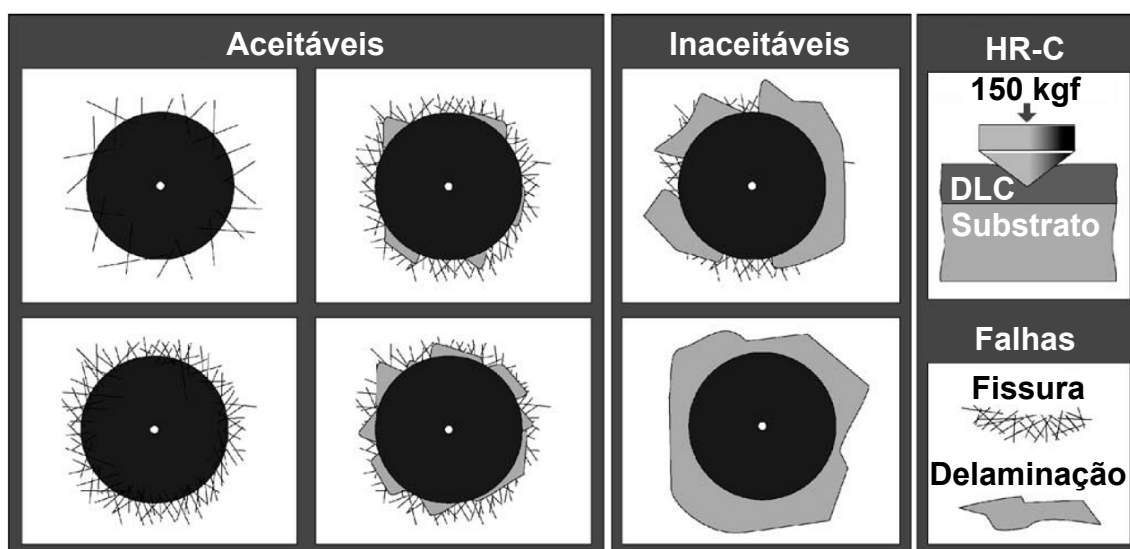
4.3.4 Aderência

Para os ensaios de aderência foram utilizadas duas técnicas experimentais, o teste “scratching” (riscamento) e a macro-indentação. No teste de riscamento foi utilizado um tribômetro CETR UMT-2, com uma ponta de diamante do tipo Rockwell C 120° com raio de curvatura de 200 µm. A carga foi aplicada de forma progressiva até atingir 60 N, com uma velocidade do deslocamento constante de 0,1 mm/s. O ponto onde ocorreu a primeira trinca foi determinado como a carga crítica Lc1 e onde foi observado a exposição total do substrato foi determinado como a carga crítica Lc2. O monitoramento do coeficiente de atrito e do sinal recebido pelo sensor acústico do instrumento durante o ensaio de riscamento permitem localizar os pontos aproximados onde ocorrem as cargas críticas Lc1 e Lc2. Adicionalmente, na micrografia da trilha é possível observar os pontos de quebraimento parcial ou total do filme. Este ensaio é baseado na norma técnica ASTM C1624 que serve para a medição de aderência prática de filmes finos (≤30 µm) em substratos metálicos ou cerâmicos em condições ambiente. Devido aos diversos mecanismos de falha e a avaliação qualitativa das características do rompimento dos filmes deve ser considerado que existem dificuldades para

estimar com precisão os valores das cargas críticas (ASTM INTERNATIONAL, 2022). No entanto, o uso de um sensor acústico e de técnicas de microscopia ótica ou MEV-FEG, permitem monitorar e relacionar as características de cada rompimento.

O teste de macro-indentação é uma técnica qualitativa utilizada para classificar a aderência de filmes finos. Este consiste na realização de um ensaio de dureza Rockwell C sobre a superfície recoberta das amostras. No ensaio foi utilizado um durômetro Reicherter Briviskop BVR 187,5 H. A indentação na superfície recoberta da amostra foi realizada usando uma ponta de diamante esférica com diâmetro de 200 μm e uma força de 150 kgf (1471 N), a qual induz uma deformação plástica no substrato. A força aplicada produz a fratura e o desprendimento do recobrimento, gerando um padrão de falha. As falhas foram analisadas posteriormente utilizando a técnica de microscopia MEV-FEG. As micrografias obtidas foram comparadas com o padrão de imagens proposto na norma VDI 3198 (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003). Enquanto filmes com aderência apropriadas suportam as tensões criadas pela indentação, filmes com baixa aderência interfacial com o substrato produzem desprendimento parcial ou total do recobrimento em forma de delaminação. Este teste apesar de ser qualitativo é um indicador de aderência utilizado comumente para a caracterização de recobrimentos de DLC. Pode ser utilizado como parâmetro de controle de qualidade em aplicações industriais, porém possui um caráter destrutivo. A Figura 4.8 apresenta os tipos de falha classificados como aceitáveis ou inaceitáveis segundo a norma VDI 3198.

Figura 4.8 – Modos de falha definidos pela norma VDI 3198.



Fonte: Adaptado de Vidakis, Antoniadis e Bilalis (2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

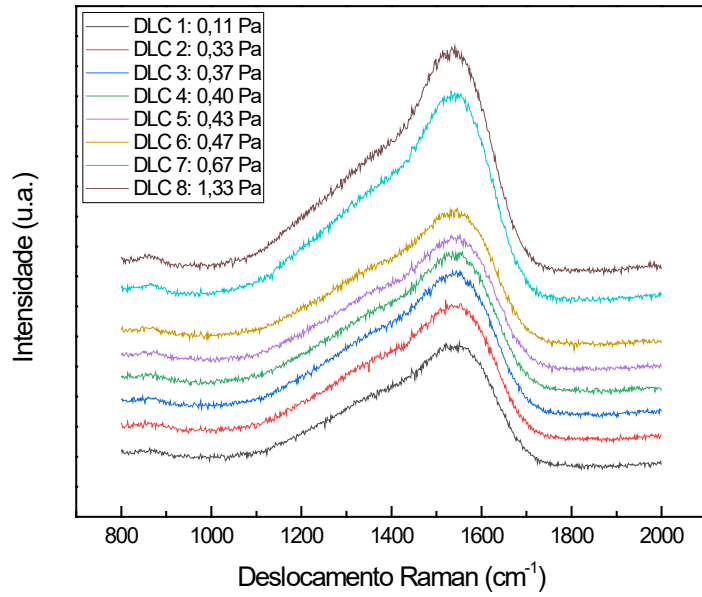
Nesta seção são apresentadas discussões dos principais resultados obtidos na caracterização dos filmes de DLC.

5.1 Análise da microestrutura dos filmes

Em espectros Raman de filmes de DLC as mudanças na posição, na intensidade e na largura à meia altura das bandas D e G podem relacionar-se com possíveis variações microestruturais dos recobrimentos (KASIOROWSKI et al., 2020). Em filmes de DLC, a banda grafítica, também denominada banda G, é relacionada as ligações de átomos com hibridizações sp^2 nos anéis aromáticos ou nas cadeias olefinas. Por outro lado, a banda D ou de desordem, é relacionada com as forças de interação ou modos de respiração dos átomos (SCHWAN et al., 1996).

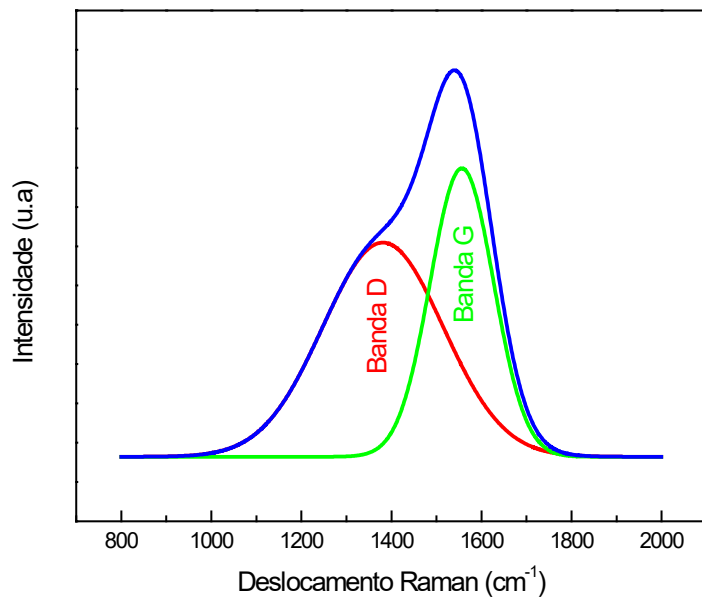
Os espectros Raman dos filmes crescidos com pressões internas entre 0,11 e 1,33 Pa são apresentados na Figura 5.1. Foi possível identificar que os filmes não apresentaram uma diferença significativa nos perfis espectrais das amostras depositadas em diferentes pressões quando são mantidos os outros parâmetros de deposição constantes. As pequenas variações obtidas no ajuste gaussiano dos espectros sugerem que as proporções de ligações com hibridizações sp^2 e sp^3 permanece constante, o qual pode indicar pouca mudança na microestrutura dos filmes apesar de terem sido depositados a diferentes pressões internas. O ajuste gaussiano dos espectros permitiu identificar a intensidade, posição das bandas D e G, assim como a largura à meia altura do pico G ($FWHM_G$). Nos espectros Raman analisados para o estudo da influência da pressão de deposição todos os filmes apresentaram uma posição da banda D e G, centralizada ao redor de 1380 cm^{-1} e 1556 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 5.1 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.2 – Espectro Raman do filme DLC-5, crescido na pressão de 0,433 Pa.



Fonte: Produção do autor.

Devido às semelhanças nos espectros do estudo da influência da pressão, na Figura 5.2 é apresentado de maneira ilustrativa o ajuste gaussiano realizado no espectro do filme DLC-5, depositado com uma pressão de 0,433 Pa. Após a subtração da fotoluminescência do espectro foi possível identificar a forma e separação das bandas D e G. A posição das bandas e da largura à meia altura do pico G, assim como, a razão de intensidades e áreas das bandas da amostra DLC-5 são apresentadas na Tabela 5.1.

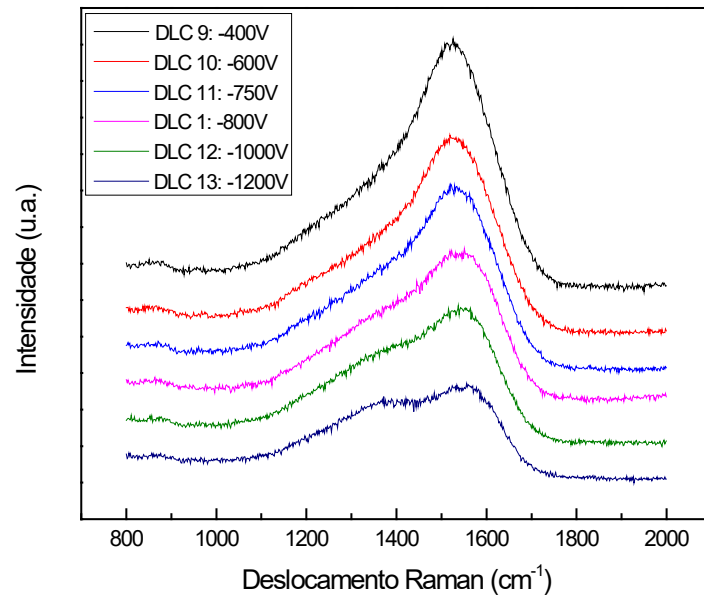
Tabela 5.1 – Ajuste gaussiano do espectro Raman do recobrimento DLC-5.

	Posição (cm⁻¹)	FWHM (cm⁻¹)	I_D/I_G	A_D/A_G
Banda D	1380 (±7)	315 (±11)	0,71 (±0,04)	1,4 (±0,1)
Banda G	1556 (±1)	165 (±4)		

Fonte: Produção do autor.

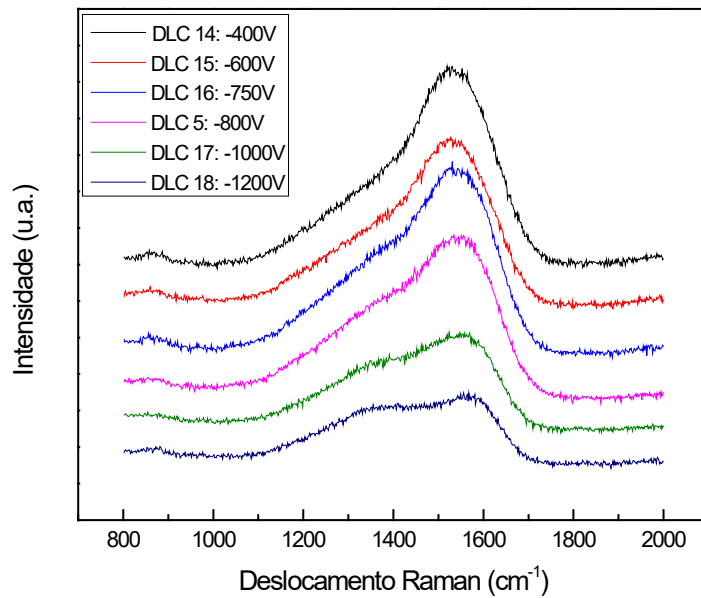
Os espectros Raman dos filmes depositados com tensões de polarização entre -400 e -1200 V, obtidos na pressão de deposição mais baixa (0,107 Pa) são mostrados na Figura 5.3. Os resultados indicam que há uma diferença significativa nos perfis espectrais das amostras depositadas em diferentes tensões quando são mantidos os outros parâmetros de deposição constantes. Da mesma forma, foi observado na Figura 5.4 que os filmes obtidos na pressão mais alta (0,433 Pa) possuem a mesma tendência. Isto sugere que existem variações microestruturais nos recobrimentos crescidos com diferentes tensões de polarização em ambas as pressões estudadas. Com o aumento da tensão de polarização, os espectros possuem a tendência de evoluir de um único pico amplo ao redor de 1540 cm⁻¹, observável na tensão de -400 V, para um espectro com dois picos diferenciáveis, com intensidades das bandas D e G mais próximas entre si. Resultados com a mesma tendência foram encontrados anteriormente por Capote et al. (2016). No qual uma variação significativa da forma dos espectros foi observada para filmes de DLC crescidos pela técnica PECVD modificada em baixa pressão (0,1 Pa) em tensões de polarização compreendidas entre -2 e -12 kV.

Figura 5.3 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes tensões de polarização. Pressão: 0,107 Pa.



Fonte: Produção do autor.

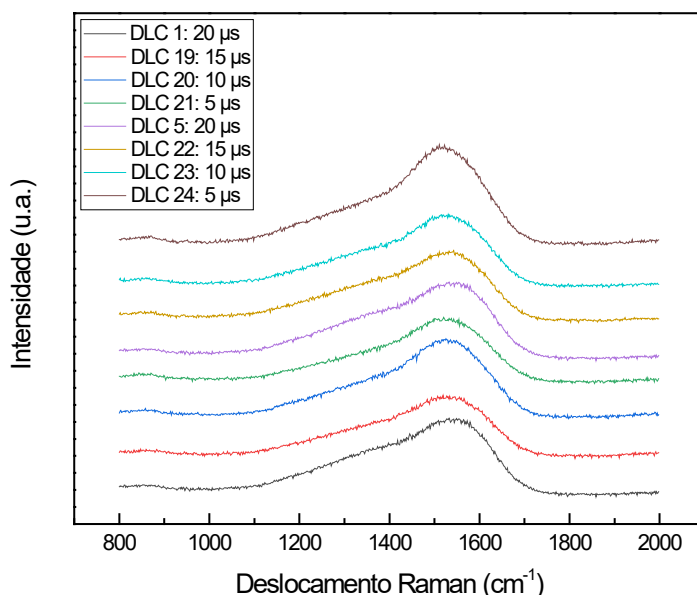
Figura 5.4 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes tensões de polarização. Pressão: 0,433 Pa.



Fonte: Produção do autor.

Adicionalmente, foram analisados os espectros Raman dos filmes obtidos com uma largura de pulso variada entre 5 e 20 μs . Na Figura 5.5 é possível identificar que os filmes obtidos possuem leves variações nos perfis espectrais das amostras depositadas em diferentes larguras de pulso quando são mantidos os outros parâmetros de deposição constantes, o qual pode indicar uma leve mudança na microestrutura dos filmes.

Figura 5.5 – Espectros Raman de recobrimentos de DLC depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.



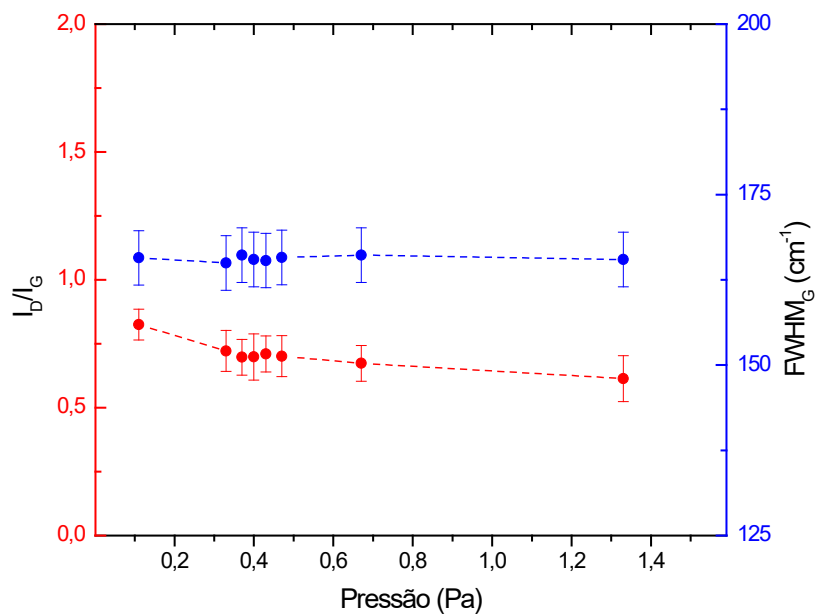
Fonte: Produção do autor.

A razão das intensidades das bandas (I_D/I_G) e da largura à meia altura do pico G (FWHM_G) são valores que servem para comparar os filmes de carbono. Em filmes de carbono amorfo o índice I_D/I_G é um parâmetro indicativo do tamanho da fase com hibridização sp^2 organizada em anéis aromáticos (CASIGHARI et al., 2005). Por outro lado, o valor FWHM_G é um indicador sensível a defeitos estruturais topológicos. Este parâmetro tende a ser menor quando as aglomerações de átomos com hibridização sp^2 possuem poucos defeitos

ocasionados pela organização molecular ou pela tensão interna (CASIGHARI et al., 2005).

A partir dos espectros Raman apresentados na Figura 5.1 foram determinadas a razão de intensidade das bandas (I_D/I_G) e a largura à meia altura do pico G ($FWHM_G$) de dois filmes crescidos com diferentes pressões de deposição. Como esperado conforme a similaridade dos espectros, na Figura 5.6 se mostra uma tendência constante para os valores I_D/I_G e $FWHM_G$, com valores médios de 0,70 ($\pm 0,04$) e 165,6 ($\pm 0,3$), respectivamente. As pequenas variações dos valores I_D/I_G sugerem que para os filmes depositados existe uma estabilização da fase de carbono com hibridização sp^2 . Adicionalmente, considerando a estabilidade do valor $FWHM_G$, pode ser sugerido que o aumento da pressão interna não está associado à formação de defeitos estruturais topológicos nos filmes de DLC depositados.

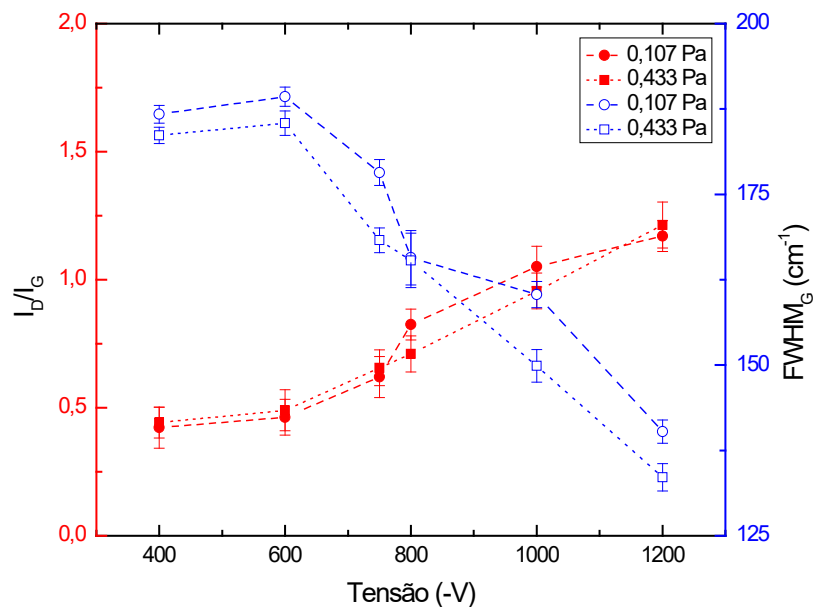
Figura 5.6 – Valores de I_D/I_G e $FWHM_G$ de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.



Fonte: Produção do autor.

A variação da razão I_D/I_G e $FWHM_G$ com respeito a tensão de polarização é mostrada na Figura 5.7. Os valores da razão I_D/I_G mostram uma tendência crescente à medida que a tensão aumenta. A razão I_D/I_G apresentou valores entre 0,42 e 1,21 ($\pm 0,04$). Por outro lado, a largura à meia altura do pico da banda G possui um comportamento decrescente quando a tensão de polarização aumenta. O $FWHM_G$ apresentou valores entre 133,6 e 186,8 ($\pm 1,8$).

Figura 5.7 – Valores de I_D/I_G e $FWHM_G$ de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.



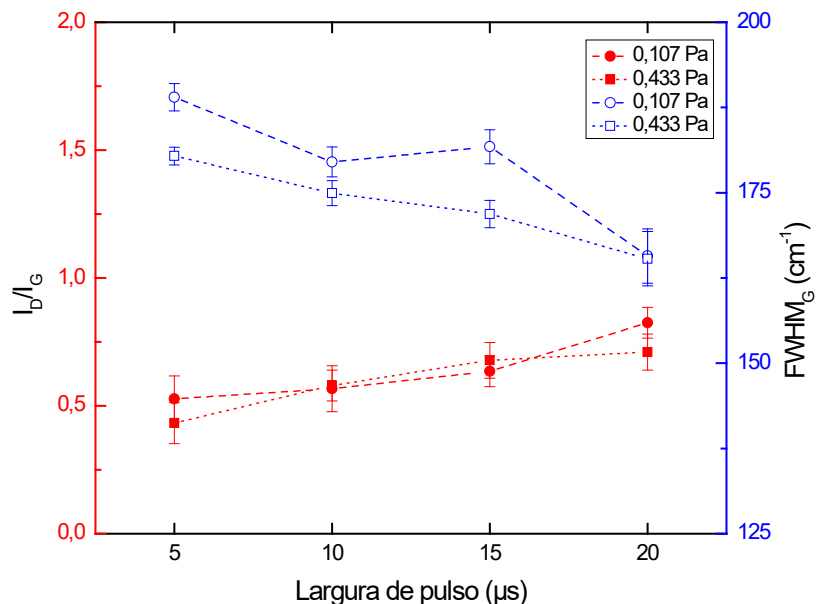
Fonte: Produção do autor.

Segundo os comportamentos observados na Figura 5.7, é possível identificar que ocorre um incremento da fase com hibridização sp^2 contida em anéis aromáticos quando os filmes são depositados em tensões mais altas. Estes resultados são coerentes com os obtidos em trabalhos anteriores, sugerindo-se que com o aumento da tensão de polarização ocorre uma grafitação progressiva nos filmes (CAPOTE et al., 2006; LUGO, 2017). Por outro lado, a largura à meia altura do pico da banda G possui um comportamento decrescente

quando a tensão de polarização aumenta. Isto pode ser devido a que energias de aceleração mais altas possuem ressonância com aglomerações de átomos com hibridização sp^2 de menor tamanho, favorecendo a formação de aglomerados com configurações mais parecidas. Em geral, para uma aglomeração sp^2 de determinado tamanho, o incremento no comprimento das ligações ou mudanças nos ângulos formados entre as ligações tendem a aumentar o valor $FWHM_G$ (CASIRAGHI et al., 2005).

A partir do estudo da influência da largura de pulso, na Figura 5.8 observa-se que os valores da razão I_D/I_G e $FWHM_G$ mostraram uma tendência levemente crescente e decrescente, respectivamente, à medida que a largura de pulso aumenta. A razão I_D/I_G apresentou valores entre 0,43 e 0,82 ($\pm 0,03$). O $FWHM_G$ apresentou valores entre 165,3 e 189,0 ($\pm 2,1$). Portanto, esperasse um leve incremento da fase com hibridização sp^2 contida em anéis aromáticos quando os filmes são depositados em larguras de pulso maiores.

Figura 5.8 – Valores de I_D/I_G e $FWHM_G$ de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.



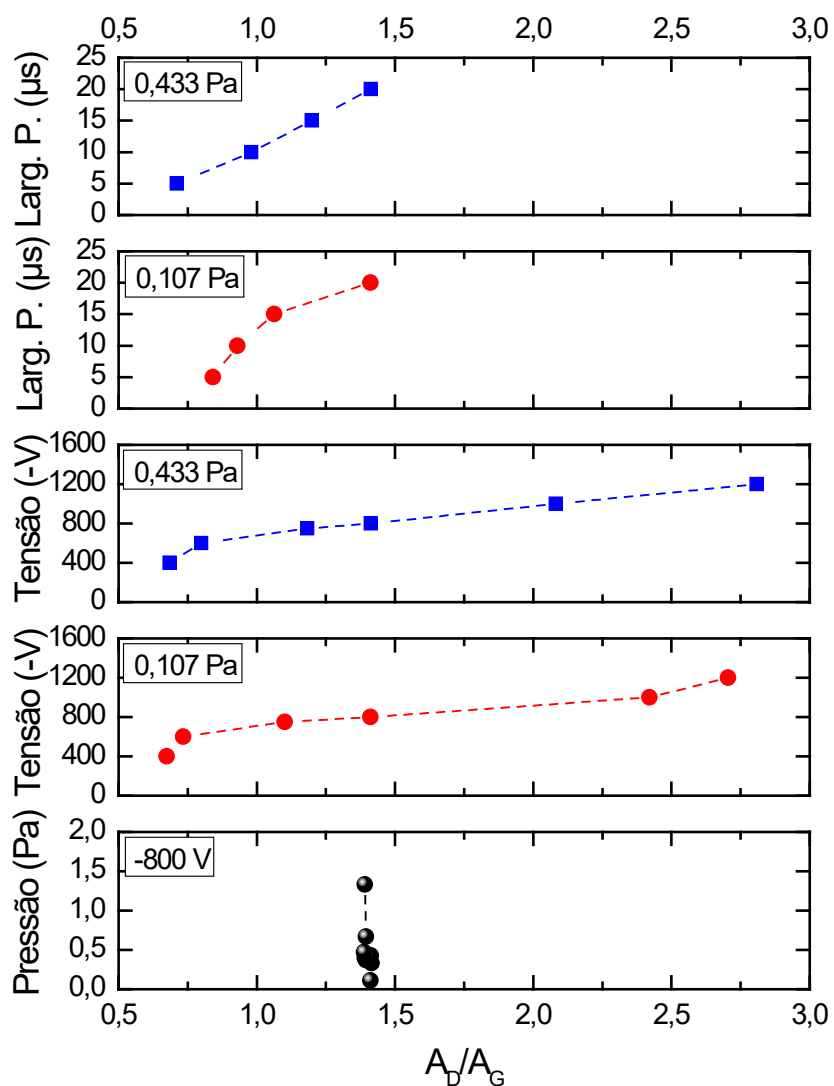
Fonte: Produção do autor.

A determinação da razão das áreas das bandas (A_D/A_G) é conveniente principalmente devido a que permite comparar os resultados anteriormente publicados considerando este valor ao invés da razão das intensidades. Não existe um consenso evidente com respeito ao uso da razão de intensidades ou das áreas. Em geral, os ajustes das bandas por meio da linha de função (1) Breit Wigner Fano, para determinar a banda G, e a função (2) Lorentziana, para determinar a banda D, optam por apresentar a razão das intensidades das bandas. Por outro lado, é comum em pesquisas com ajustes gaussianos apresentar a razão de áreas (FERRARI; ROBERTSON, 2000). A diferença entre os valores I_D/I_G e A_D/A_G não apresentam diferenças significativas para materiais gráfiticos altamente desordenados. Porém, existem evidências que indicam que em filmes de carbono amorfo a razão das áreas não brinda informação sobre os anéis aromáticos menos distorcidos da estrutura. Desta forma a área da banda D acaba sendo principalmente influenciada pela distribuição dos aglomerados de átomos com hibridização sp^2 de maior tamanho.

A variação da razão A_D/A_G segundo os parâmetros de deposição estudados neste trabalho é mostrada na Figura 5.9. Os valores da razão A_D/A_G permaneceram constante para os filmes depositados em diferentes pressões, sendo ao redor de 1,39 ($\pm 0,01$). Os valores da razão A_D/A_G mostraram uma tendência crescente à medida que a tensão de polarização aumenta, variando entre os valores de 0,67 e 2,81 ($\pm 0,08$). Por último, os valores da razão A_D/A_G mostraram uma tendência levemente crescente à medida que a largura de pulso aumenta variando entre os valores 0,71 e 1,41 ($\pm 0,07$). Os resultados obtidos para as razões A_D/A_G dos recobrimentos podem ser comparados com os apresentados na Figura 5.10. Em estudos anteriores, foram apresentados os parâmetros microestruturais de filmes obtidos pela técnica de deposição PECVD convencional, adicionalmente, foram apresentados resultados obtidos por outras técnicas de geração de plasma (CASIRAGHI et al., 2005; TAMOR, VASSELL, 1994). Neste estudo foi reportado que filmes de DLC obtidos pela técnica PECVD podem ter um valor A_D/A_G variando na faixa compreendida entre 0,1 e 3,2. Os parâmetros microestruturais junto com o estudo das propriedades macroscópicas permitiram definir algumas regiões características de filmes a-

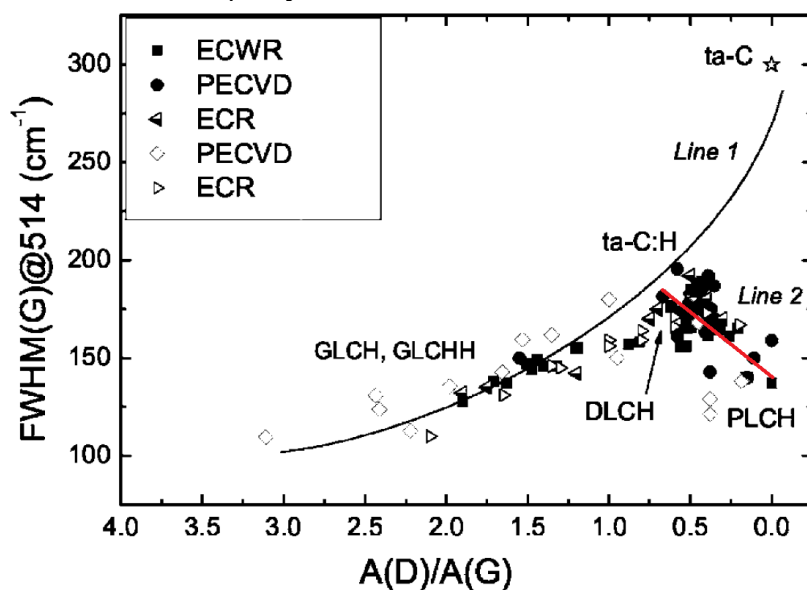
C:H, como os filmes de tipo polimérico (PLCH), tipo diamantífero (DLCH), tipo gráfico (GLCH) e tipo gráfico com alto conteúdo de hidrogênio (GLCHH).

Figura 5.9 – Valores de A_D / A_G de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição, tensões de polarização e larguras de pulso.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.10 – Valores de A_D/A_G e $FWHM_G$ de recobrimentos obtidos com diferentes técnicas de deposição.



Fonte: Adaptado de Casiraghi et al (2005).

Considerando a informação apresentada na Figura 5.10 é possível sugerir que os filmes obtidos neste trabalho são de tipo diamantífero para a maioria das condições estudadas. Porém, devido ao elevado valor da razão A_D/A_G (maior a 2) sugere-se que os recobrimentos obtidos em tensões de polarização superiores a -1000 V possuem uma transição ao grafite nano-cristalino de hibridização sp^2 .

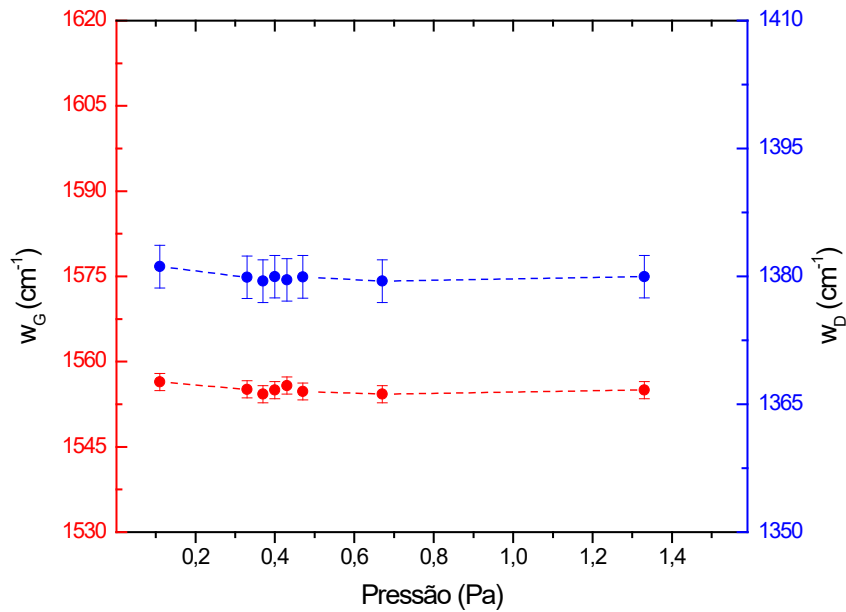
Os materiais carbonosos possuem elementos em comum quando são comparados os seus espectros Raman na região entre 800 e 2000 cm^{-1} . Espectros Raman no espectro visível do diamante mostram um único pico na posição 1332 cm^{-1} , associado com o modo de simetria T_{2g} . Por sua vez, a banda D considera múltiplas forças de interação. Em geral, em filmes de a-C:H as bandas D e G costumam aparecer no espectro de filmes de DLC ao redor das posições 1360 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , respectivamente. Em estudos anteriores, tem sido determinado que para o grafite mono-cristalino uma única banda ao redor de 1575 cm^{-1} é associada com o modo ativo E_{2g} do grafite, este modo usualmente se relaciona com a banda G observada em filmes de DLC (ROBERTSON; OREILLY, 1987). Adicionalmente, na literatura associa-se o pico

da banda G com os anéis de benzeno ou anéis aromáticos de átomos de carbono com hibridização sp^2 , os quais quando excitados com longitudes de onda do espectro visível produzem um pico ao redor da posição 1588 cm^{-1} (SCHWAN et al., 1996). Em filmes de carbono amorfo hidrogenados a posição do pico da banda G parece ser sensível à evolução da fase com hibridização sp^2 , sendo assim que a variação desta posição pode estar diretamente relacionada com o conteúdo de hidrogênio e algumas propriedades óticas do material (CASIRAGHI et al., 2005). Por outro lado, a aparição banda D costuma ser atribuída a um modo de desordem unicamente ativo para o grafite micro-cristalino (ROBERTSON; OREILLY, 1987). Em particular, esta banda é atribuída ao modo de respiração ou relaxamento de fônons de primeira ordem do grafite classificados no grupo de simetria D_{6h} (CAPOTE et al., 2016).

As posições das bandas D e G dos espectros depositados com diferentes pressões internas são apresentadas na Figura 5.11. Os valores de posição w_D e w_G apresentaram uma tendência a permanecer constante apesar da variação da pressão de deposição. Sendo estes localizados ao redor das posições $1380\text{ cm}^{-1} (\pm 1)$ e $1555\text{ cm}^{-1} (\pm 1)$, respectivamente. As pequenas variações dos valores sugerem para os filmes depositados existe uma estabilização da fase de carbono com hibridização sp^2 . Neste trabalho a deposição dos filmes foi realizada usando a técnica PECVD modificada com um cátodo adicional desenvolvido em trabalhos anteriores pelo grupo DIMARE. Ao comparar os resultados obtidos por esta técnica modificada com respeito aos filmes crescidos com um sistema PECVD convencional é evidente que ocorre um deslocamento da posição das bandas (DA SILVA, 2014; RAMIREZ, 2016). Em particular, a posição das bandas D e G de filmes obtidos com um cátodo convencional determinadas em trabalhos anteriores, possuíam uma localização ao redor de 1360 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} , respectivamente (RAMIREZ, 2016). Estas variações nas posições das bandas D e G podem ser atribuídas ao confinamento de íons e elétrons que produzem um aumento na densidade do plasma alterando assim as características microestruturais dos filmes de DLC. Em geral, foram sugeridas algumas explicações para o deslocamento das bandas D e G, estas incluem as modificações no tamanho dos aglomerados de átomos, a distribuição deles, a

presença de esforços internos na microestrutura do filme e a natureza das ligações químicas (SCHWAN et al., 1996).

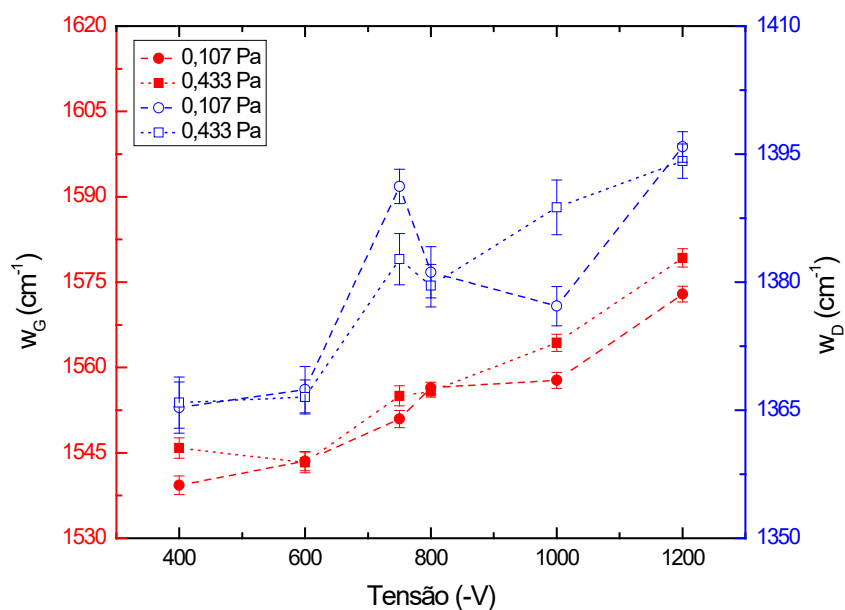
Figura 5.11 – Posição das bandas G e D de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.



Fonte: Produção do autor.

A variação da posição das bandas D e G com respeito à tensão de polarização é mostrada na Figura 5.12. A partir do ajuste dos espectros foi possível identificar que os valores w_D e w_G apresentaram uma tendência crescente dependente da energia de aceleração das espécies do plasma. Observa-se que a banda D apresentou uma posição dispersa na faixa entre 1365 e 1400 cm^{-1} (± 5). Por outro lado, a posição da banda G apresentou uma variação entre 1538 e 1580 cm^{-1} (± 1).

Figura 5.12 – Posição das bandas G e D de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.



Fonte: Produção do autor.

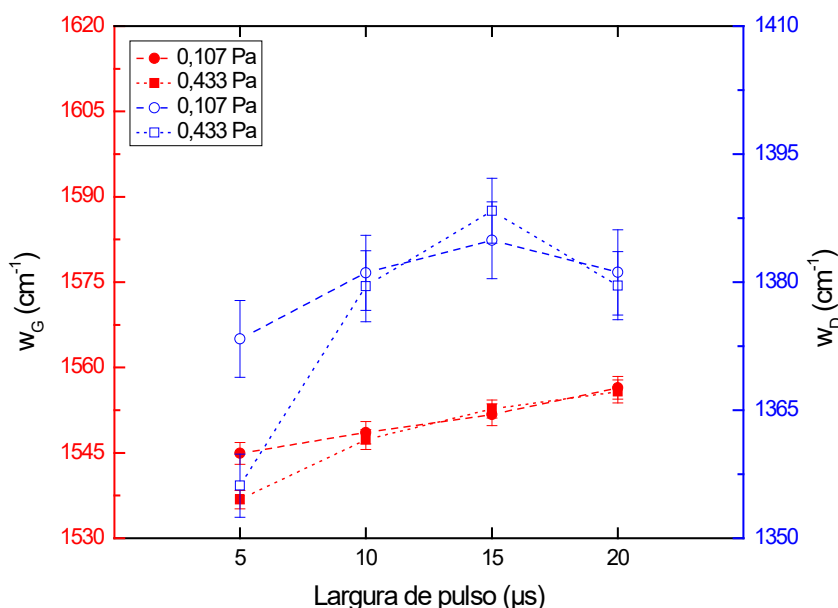
O incremento dos valores na posição das bandas D e G, junto com a análise da razão I_D/I_G apresentada anteriormente, ver Figura 5.7, sugerem que ocorre um incremento da fase com hibridização sp^2 contida em anéis aromáticos para os filmes depositados em tensões mais altas. Em geral, o aumento na tensão de polarização incrementa a energia de aceleração dos íons e elétrons do plasma, os quais acabam afetando a evolução da amorfização dos filmes. A variação da posição das bandas ocorre principalmente devido a uma seleção ressonante dos aglomerados sp^2 com ligações de tipo π com maior gap de energia (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Este deslocamento da posição de banda G a valores mais altos pode-se refletir no aumento da rigidez da matriz da fase grafitica microcristalina e no relaxamento dos fônons nas bordas dos aglomerados (TAMOR; VASSELL, 1994).

Em estudos microestruturais mais avançados, a partir de espectros Raman obtidos com diferentes longitudes de onda, por exemplo, do espectro ultravioleta (244 nm) ao visível (544 nm), é possível a determinação da dispersão da banda

G (CASIRAGHI et al., 2005). Em geral, em microestruturas de carbono desordenadas a posição da banda G aumenta à medida que a longitude de onda de excitação diminui. Desta forma, dispersão da banda G considera as variações da posição da banda G e as energias de excitação utilizadas para a análise de espectroscopia de espalhamento Raman. Esta informação pode ser relevante devido a que permitiria caracterizar de maneira mais apropriada a evolução da grafitação do filme segundo as etapas de amorfização, ver Figura 3.5. Finalmente, este parâmetro pode ser utilizado como um indicador do nível de desordem topológico dos filmes e está relacionado ao gap de energia em filmes de a-C:H.

A variação da posição das bandas D e G com respeito à largura de pulso é mostrada na Figura 5.13. Os valores de posição w_D e w_G apresentaram uma tendência levemente crescente à medida que o ciclo de trabalho da fonte DC aumenta. A posição da banda D apresentou uma variação entre 1355 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} (± 6). Por outro lado, a posição da banda G apresentou uma variação entre 1535 cm^{-1} e 1555 cm^{-1} (± 1). As pequenas variações dos valores da posição das bandas D e G, quando considerado o aumento da razão I_D/I_G apresentada anteriormente, ver Figura 5.8, permitem sugerir que para os filmes depositados em larguras de pulso maiores ocorre um incremento da fase com hibridização sp^2 contida em anéis aromáticos. Os crescimentos realizados com pulsos de maior largura, com uma frequência fixa, resultaram em ciclos de trabalhos mais intensos da fonte DC-pulsada. Como consequência sugere-se que a modificação da posição das bandas D e G assim como a diminuição da largura à meia altura do pico da banda G, anteriormente discutido, podem ser devidas ao aumento de temperatura de deposição ocasionado pelo incremento na densidade do plasma e na energia de bombardeamento de íons e elétrons (DA SILVA et al., 2016). O anterior é possível devido a que a temperatura de crescimento influencia positivamente a estrutura gráfrica de filmes de carbono amorfo, permitindo uma melhor acomodação dos aglomerados e a reestruturação microestrutural devido ao impacto de íons altamente energéticos (ALAWAJJI et al., 2018; MICHELMORE, WHITTLE, SHORT, 2015).

Figura 5.13 – Posição das bandas G e D de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.



Fonte: Produção do autor.

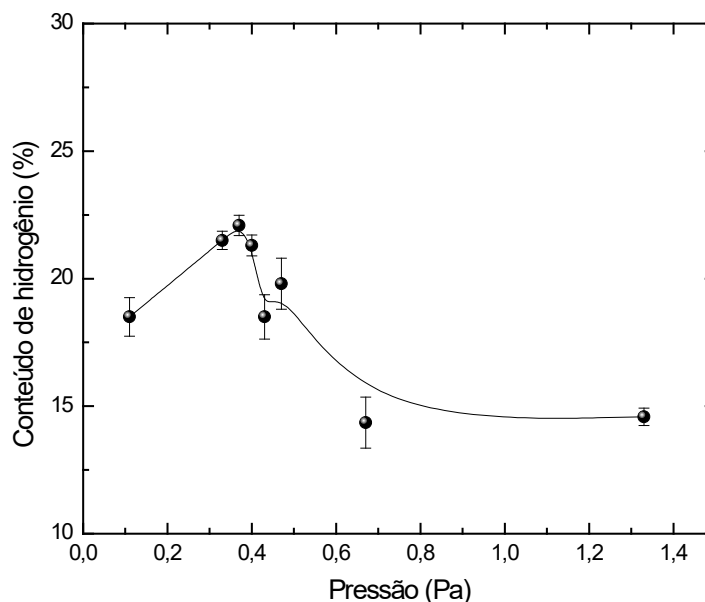
Uma estimativa do conteúdo de hidrogênio foi realizada a partir da utilização dos espectros Raman dos recobrimentos depositados no silício (100). Na Figura 5.14 mostra-se a variação do conteúdo de hidrogênio com respeito à pressão de deposição. É possível identificar que no intervalo de pressões menores a 0,433 Pa o teor de hidrogênio estimado possui uma tendência positiva, apresentando uma variação entre 18,5% e 24,5% ($\pm 1,0$). Enquanto nas pressões mais altas uma diminuição no teor de hidrogênio do recobrimento foi observada, obtendo-se um conteúdo médio de 14,1% ($\pm 1,0$).

Na Figura 5.15 mostra-se a variação do conteúdo de hidrogênio com respeito à tensão de polarização. Os valores obtidos na pressão de deposição mais baixa possuem uma tendência a permanecer constante com um leve incremento do conteúdo de hidrogênio na tensão mais baixa. No entanto, os valores mostram uma tendência levemente crescente do teor de hidrogênio para às tensões de polarização mais elevadas, quando os filmes foram depositados na pressão de deposição mais alta. Resultados similares foram obtidos em trabalhos anteriores,

onde o conteúdo de hidrogênio foi estimado entre 14 e 20%, para filmes depositados na pressão de 0,107 Pa, com tensões variáveis entre 0,8 e 10 kV (CAPOTE et al., 2016; RAMIREZ, 2016). Por outro lado, Lugo et al. (2017) obteve resultados que indicam ser possível a obtenção de filmes de DLC altamente hidrogenados quando depositados com tensões menores a -500 V. Em geral, sugere-se que uma baixa tensão de polarização, favorece a formação de hibridizações sp^3 de átomos de carbono com terminações de hidrogênio (C-H), diminuindo a quantidade de sítios aglomerados com hibridizações sp^2 (C-C) (CAPOTE et al., 2006; LUGO, 2017).

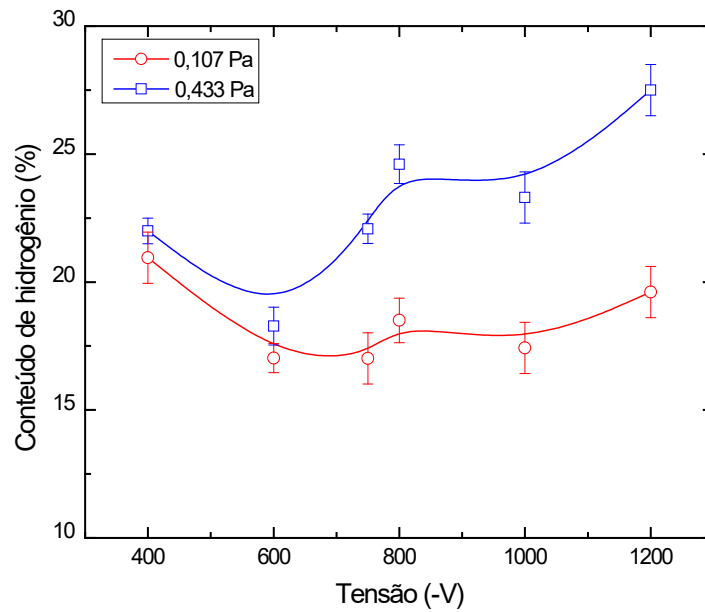
A variação do conteúdo de hidrogênio com respeito à largura de pulso é mostrada na Figura 5.16. Os valores apresentaram uma tendência parabólica positiva, com valor mínimo situado na largura de pulso de 10 μs para ambas as pressões analisadas. O teor de hidrogênio foi estimado entre 13,3% ($\pm 1,0$) e 26,6% ($\pm 0,8$).

Figura 5.14 – Estimativa do conteúdo de hidrogênio de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.



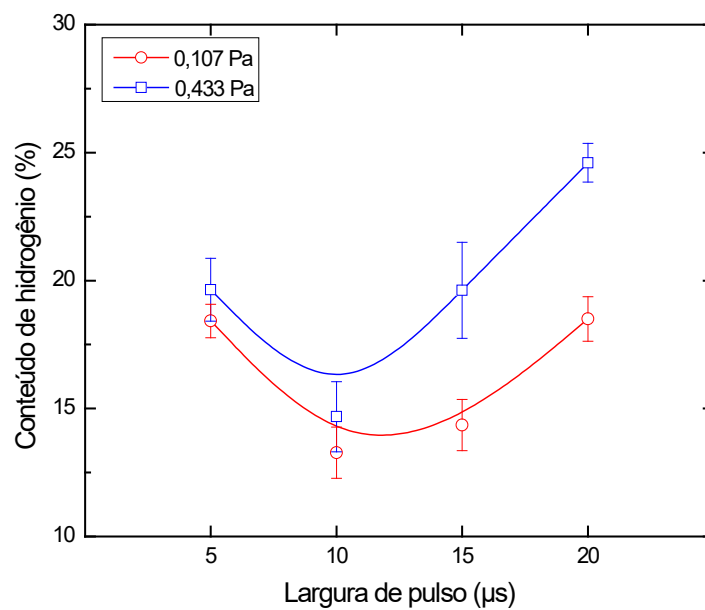
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.15 – Conteúdo de hidrogênio de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.16 – Conteúdo de hidrogênio de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.

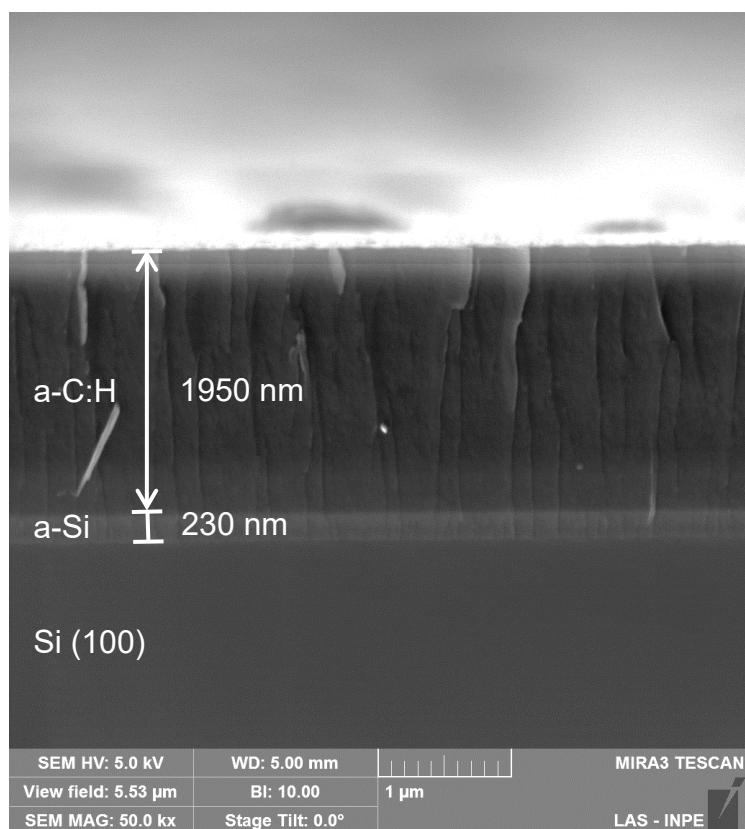


Fonte: Produção do autor.

Deve ser considerado que a estimativa do teor de hidrogênio a partir do espectro Raman possui um grau aceitável de precisão quando se obtém valores entre 20 e 40%. Para valores maiores, a fotoluminescência nos espectros é muito alta. Para valores menores, existe uma fotoluminescência baixa que dificulta a medição da inclinação embaixo das bandas dos espectros. Em estudos anteriores, foi comparada a precisão da estimativa realizada com o espectro Raman comparada aos valores obtidos da técnica de caracterização ERDA. Portanto, foi determinado que conteúdos de hidrogênio estimados menores a 20% podem possuir uma porcentagem de erro maior a 33%. Esta variação considerável pode dever-se a que a estimativa do conteúdo de hidrogênio usando a inclinação dos espectros considera unicamente as ligações C-H sp^2 . Enquanto a técnica ERDA realiza a medição do hidrogênio total, e não unicamente o que se encontra ligado (LUGO, 2017).

A incorporação de um cátodo adicional trouxe como principal ponto diferencial a possibilidade de crescer filmes de DLC a pressão de deposição baixa, próxima a 0,1 Pa, de maneira estável e com altas taxas de deposição quando comparadas com a técnica PECVD convencional. Para realizar a medição da taxa de deposição foi medida a espessura dos recobrimentos depositados em silício (100), o uso de micrografias da seção transversal, como a que está sendo apresentada na Figura 5.17, permitiu diferenciar as etapas do processo de deposição e suas respectivas espessuras. Adicionalmente, foi possível identificar que a morfologia do crescimento de filme de DLC foi de tipo colunar, forma de crescimento característica deste tipo de recobrimento.

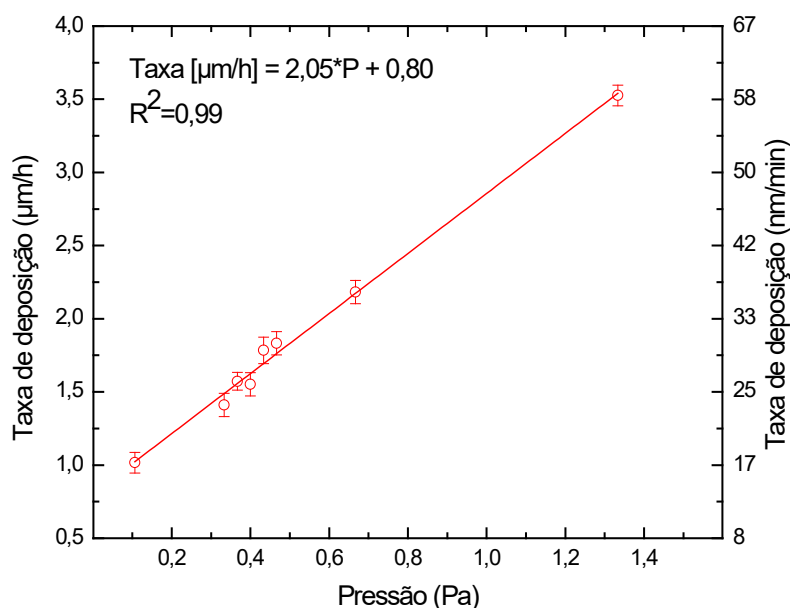
Figura 5.17 – Micrografia da seção transversal e espessura do recobrimento DLC-17.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.18 é apresentada a taxa de crescimento dos filmes com respeito a pressão de deposição. É possível identificar um comportamento linear, que pode ser associado principalmente ao incremento da densidade do plasma como consequência do aumento da pressão interna do reator. Em geral, pressões de deposição baixas possuem a desvantagem de oferecer menores taxas de deposição, enquanto pressões altas podem favorecer a perda de energia dos íons, devido a maior probabilidade de que ocorram colisões, e o aumento das tensões residuais dos recobrimentos. O crescimento de filmes de DLC nas pressões de deposição mais baixas, onde seja possível atingir a estabilidade do plasma, representa uma aproximação à obtenção de um regime nulo ou quase-nulo de colisões que permitem diminuir a distribuição energética dos íons.

Figura 5.18 – Taxa de deposição de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.



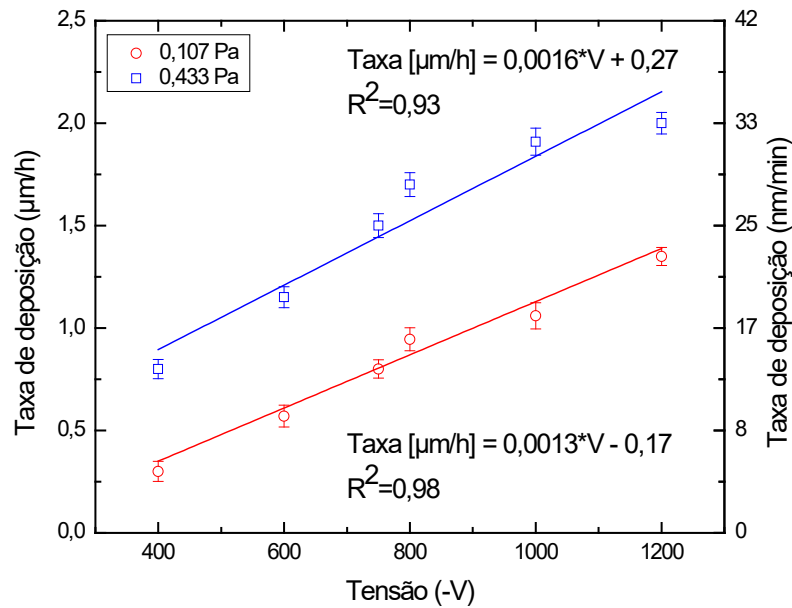
Fonte: Produção do autor.

Em pressões baixas o sistema de deposição modificado apresenta taxas de deposição maiores quando comparado com um sistema PECVD convencional, o anterior é devido às interações entre elétrons e moléculas e os processos iônicos que afetam a cinética de crescimento (DA SILVA et al., 2016). Isto é devido a que o caminho livre médio, a distância que uma molécula pode percorrer sem colidir, está relacionada, entre outras, com a densidade do plasma. Portanto, em pressões de deposição mais baixas existe uma menor probabilidade de colisão entre elétrons e moléculas, reduzindo assim o nível de dissociação e ionização dos gases precursores. Como consequência, há uma redução da taxa de deposição de filmes a-C:H e da estabilidade do plasma.

A taxa de crescimento dos filmes com respeito a tensão de polarização é mostrada na Figura 5.19. Nesta é possível identificar um comportamento linear para as duas pressões analisadas. Este comportamento pode ser associado principalmente ao incremento do grau de dissociação do gás precursor como consequência do aumento da tensão aplicada, isto leva à formação de mais

espécies no plasma que podem ser sub-implantadas ou ligadas superficialmente para densificar os filmes de DLC (PANTOJA-SUAREZ, et al. 2015).

Figura 5.19 – Taxa de deposição de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.

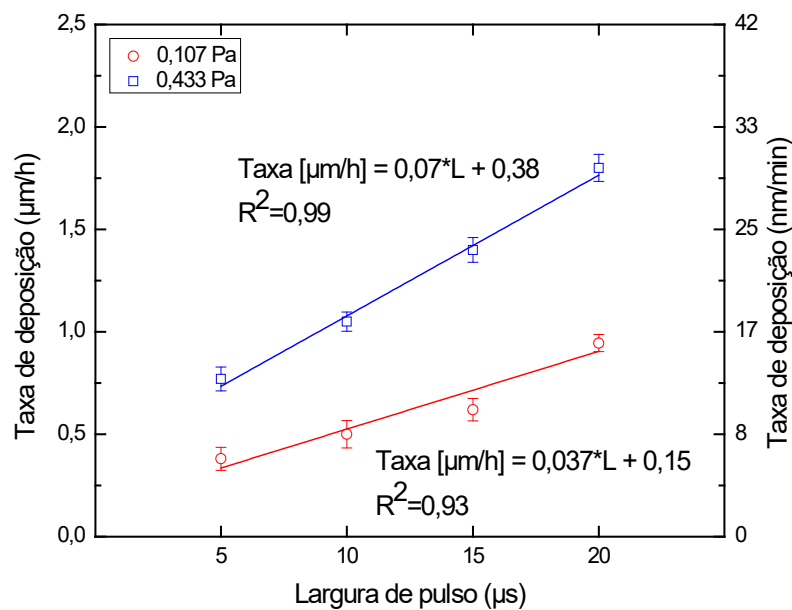


Fonte: Produção do autor.

Em geral, os íons possuem uma alta importância na deposição dos filmes. Em condições de crescimento com baixa pressão e alta energia os processos iônicos são fundamentais na cinética de crescimento (MICHELMORE; WHITTLE; SHORT, 2015). Quando os filmes são depositados em pressões baixas o incremento da taxa de crescimento pode ser devido ao aumento da intensidade e energia do bombardeamento de íons, que incrementam o número de sítios de sub-implantação durante a deposição (CAPOTE et al., 2016). Este fenômeno pode ser comprovado por simulações computacionais que demonstram que o incremento da tensão de polarização promove positivamente a quantidade e profundidade de penetração dos íons implantados no substrato (RAMIREZ, 2016).

Na Figura 5.20 são mostradas as taxas de crescimento dos filmes com respeito a largura de pulso. Foi possível identificar um comportamento linear para às duas pressões internas analisadas. Os resultados indicam que uma maior taxa de deposição foi obtida para os recobrimentos crescidos utilizando a maior largura de pulso. Este comportamento pode ser devido a que a largura de pulso se relaciona com o ciclo de trabalho (ou “duty cycle”) da fonte DC-pulsada, sendo assim, larguras de pulso maiores favorecem um maior tempo de transferência de energia às moléculas e íons contidos no plasma. Este incremento de transferência energética pode ser também observado com um aumento da temperatura das espécies contidas no plasma.

Figura 5.20 – Taxa de deposição de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.



Fonte: Produção do autor.

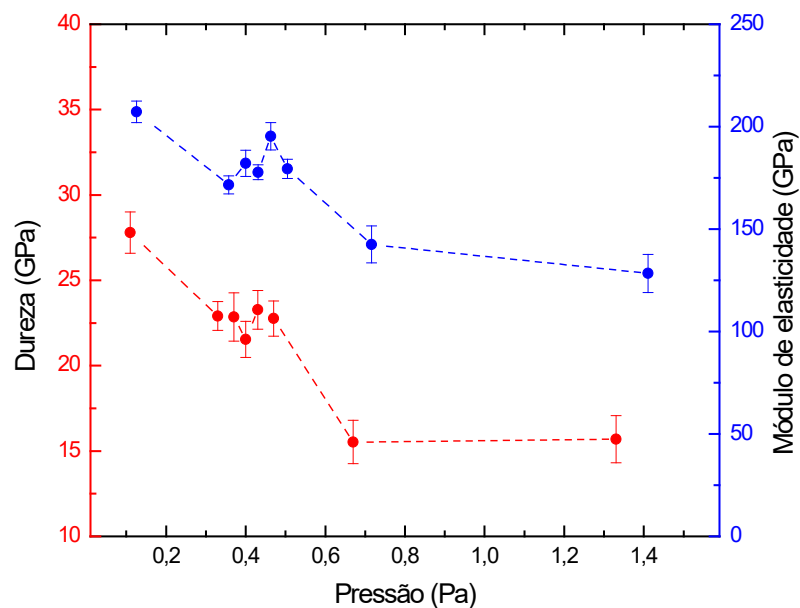
5.2 Análise das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram obtidas mediante a técnica de nano-indentação. Os resultados de dureza (H), módulo de elasticidade (E) e a razão entre elas (H/E) são apresentados nas Figuras 5.21 - 5.26.

A dureza e o módulo de elasticidade dos recobrimentos são determinados pelos parâmetros do processo de deposição. Em geral, em filmes a-C:H o conteúdo de hibridizações sp^3 está positivamente relacionado com a dureza e o módulo de elasticidade do recobrimento, sendo estas propriedades importantes no comportamento mecânico e tribológico do material (WANG et al., 2019). Dependendo das aplicações dos recobrimentos de DLC, é necessário garantir uma elevada dureza para melhorar as propriedades tribológicas dos filmes e uma resistência adequada às deformações produzidas. Portanto, a razão entre os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) resulta importante para a apropriada seleção da aplicação de um determinado filme de DLC (LEYLAND; MATTHEWS, 2000). Em geral, valores altos da razão H/E indicam uma alta resistência ao desgaste, enquanto valores baixos indicam uma alta resistência a deformações elásticas.

Os valores de dureza medidos em filmes crescidos com diferentes pressões de deposição são apresentados na Figura 5.21.

Figura 5.21 – Dureza e módulo de elasticidade de recobrimentos depositados com diferentes pressões. Tensão: -800 V.



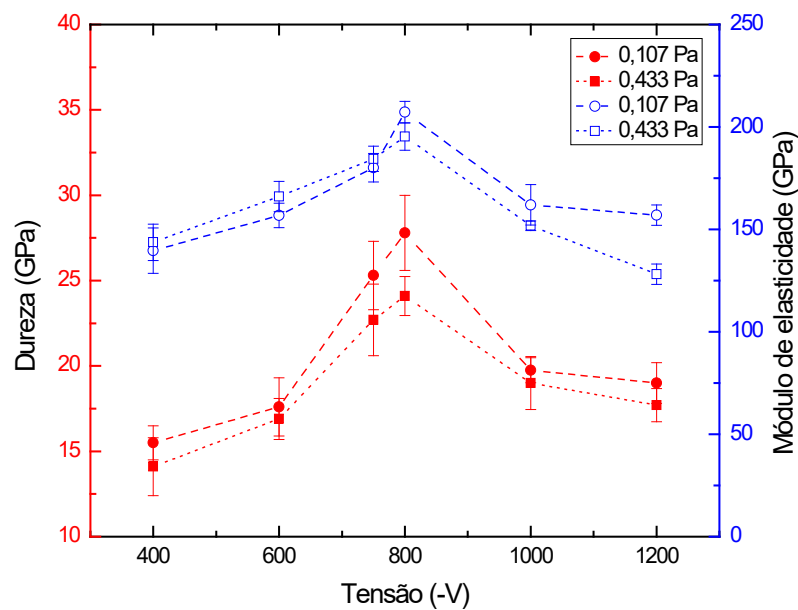
Fonte: Produção do autor.

O estudo da influência da pressão nas propriedades mecânicas de filmes de DLC indicam que a diminuição da pressão favorece a obtenção de filmes de elevada dureza. A maior dureza foi obtida para a amostra DLC-1, obtida na pressão de 0,107 Pa, nestas condições a dureza do filme foi de 27,8 GPa ($\pm 1,2$). Na faixa de pressões intermediárias, entre 0,333 e 0,467 Pa, a dureza obtida permaneceu constante com um valor médio de 22,8 GPa ($\pm 0,4$), e finalmente observou-se uma dureza inferior, de 15,6 GPa ($\pm 0,1$), para as amostras obtidas em pressões de deposição mais altas (acima de 0,667 Pa). O mesmo comportamento pode ser observado no módulo de elasticidade dos filmes crescidos. Os maiores módulos de elasticidade foram obtidos nas pressões de 0,107 Pa e 0,433 Pa (DLC-5), sendo 207 GPa (± 5) e 195 GPa (± 7), respectivamente. Por outro lado, filmes depositados nas pressões mais elevadas apresentaram um módulo de elasticidade de 134 GPa (± 7). Os valores obtidos reforçam as observações realizadas no estudo da microestrutura dos filmes, onde sugere-se uma progressiva grafitização da microestrutura dos filmes após o aumento da pressão de deposição.

Na Figura 5.22 são apresentados os valores de dureza para os filmes crescidos com diferentes tensões de polarização. É possível identificar que no intervalo de tensões entre -400 e -800 V a dureza possui uma tendência crescente, apresentando uma variação entre 14,1 GPa ($\pm 1,7$) e 27,8 ($\pm 2,2$), respectivamente. No entanto, nas tensões mais altas mostra-se uma diminuição na dureza dos recobrimentos, nas quais foram obtidos valores de dureza média em torno a 19,4 GPa ($\pm 1,7$). Em concordância com os resultados da influência da pressão, um leve incremento na dureza dos recobrimentos foi identificado para as amostras crescidas na pressão de deposição de 0,107 Pa. Adicionalmente, são apresentados os valores de módulo de elasticidade dos recobrimentos. Nestes é possível identificar a mesma tendência que seguem os valores de dureza. Portanto, filmes depositados com tensões de polarização de -800 V apresentaram os maiores módulos de elasticidade, sendo de 207 GPa (± 5) para filmes crescidos a 0,107 Pa (DLC-1) e 195 GPa (± 7) para os filmes crescidos a 0,433 Pa (DLC-5).

Resultados similares tem sido encontrado em trabalhos anteriores, Lugo et al. (2017) observou a tendência crescente dos filmes de DLC crescidos em tensões de polarização baixas, entre -200 e -500 V. Foi discutido que em filmes obtidos em tensões inferiores a -400 V os filmes possuíam um caráter polimérico, com teor de hidrogênio em torno ao 40%. Este tipo de filmes se caracteriza por possuir uma reduzida dureza e baixa densidade mássica. Por outro lado, uma diminuição na dureza dos recobrimentos foi observada para filmes de DLC obtidos com tensões de polarização maiores a -800 V (Capote et. al, 2016). Esta diminuição foi atribuída à grafitação do filme de DLC que adiciona defeitos à microestrutura.

Figura 5.22 – Dureza e módulo de elasticidade de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.

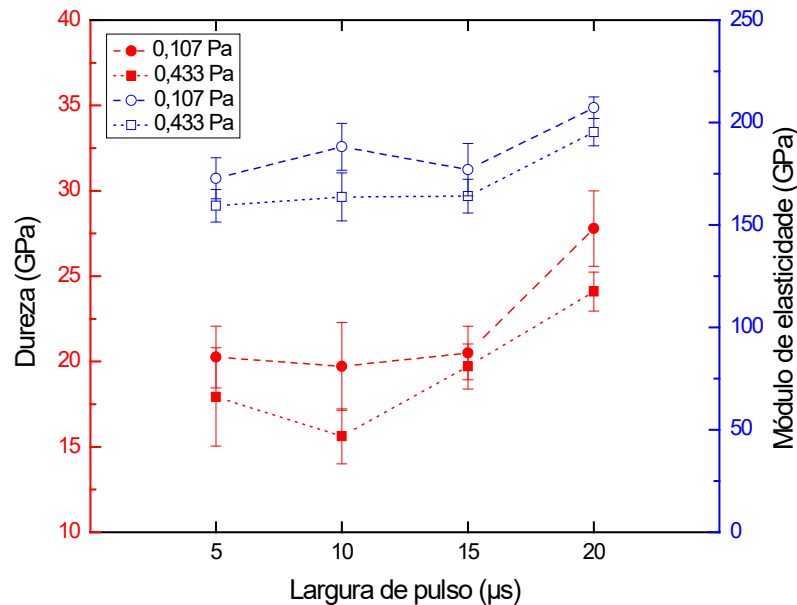


Fonte: Produção do autor.

Os valores de dureza para os filmes crescidos com diferentes larguras de pulso são mostrados na Figura 5.23. Segundo os resultados obtidos foi possível identificar que o incremento da largura de pulso, e conseqüentemente do ciclo

de trabalho da fonte, apresentou-se um aumento na dureza dos recobrimentos. A maior dureza foi obtida para a largura de pulso de 20 μs em ambas as pressões estudadas, os valores foram obtidos para as amostras DLC-1 e DLC-5. Para larguras de pulso inferiores, a dureza apresentou um valor médio de 20,3 GPa ($\pm 0,3$) para filmes crescidos a 0,107 Pa e 17,9 GPa ($\pm 1,2$) para filmes crescidos a 0,433 Pa. Este comportamento também pode ser observado no módulo de elasticidade dos filmes, onde os maiores módulos de elasticidade foram obtidos nas amostras crescidas com largura de pulso maiores.

Figura 5.23 – Dureza e módulo de elasticidade de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.



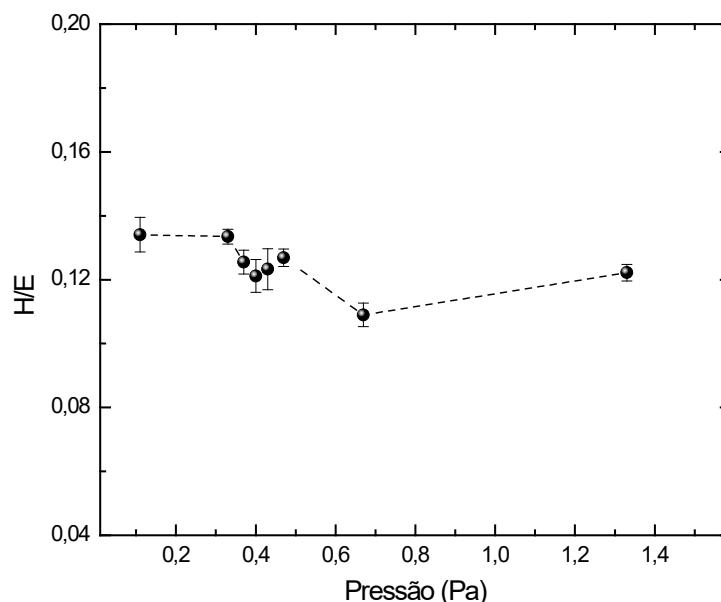
Fonte: Produção do autor.

Comumente maximizar a dureza (H) de um filme será benéfico em termos de uma maior resistência ao desgaste abrasivo, porém esta propriedade não garante uma adequada tolerância à deformação plástica ou uma alta tenacidade à fratura. Por outro lado, filmes com um módulo de elasticidade baixo podem ser especialmente interessantes em aplicações que envolvam desgaste. Devido a

que estes filmes pelo geral possuem poucos defeitos microestruturais e uma baixa tensão interfacial entre o recobrimento e o substrato, permitido assim, que quando uma carga é aplicada sobre o filme este pode experimentar uma deflexão sem a nucleação de rachaduras ou trincas (Capote et. al, 2016). Em geral, para aplicações de desgaste abrasivo ou erosivo é desejado a obtenção de um recobrimento duro e resistente, mas também com propriedades elásticas que se aproximem às do material que compõe o substrato (LEYLAND; MATTHEWS, 2000). Por tanto, a razão H/E, ou índice plástico, pode ser utilizado com parâmetro comparativo entre recobrimentos protetores para classificar a resistência destes ao desgaste.

A razão da dureza e o módulo de elasticidade (H/E) dos recobrimentos de DLC crescido com diferentes pressões é mostrado na Figura 5.24. Os valores obtidos se encontram-se entre 0,11 e 0,13 ($\pm 0,01$).

Figura 5.24 – Razão H/E de recobrimentos depositados com diferentes pressões. Tensão: -800 V.

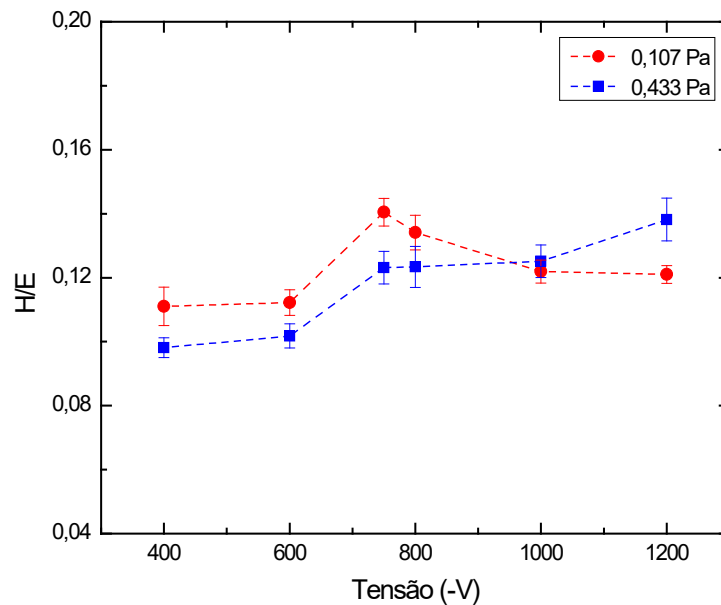


Fonte: Produção do autor.

A influência da pressão interna indica que a razão H/E atingiu um valor máximo de 0,13 ($\pm 0,01$) para a amostra DLC-1, crescida na pressão mais baixa, este resultado pode ser explicado devido à elevada dureza que o filme apresentou. De maneira contrária, a menor razão H/E foi de 0,11 ($\pm 0,01$) obtida para o recobrimento DLC-7. Por tanto, é possível sugerir que os filmes crescidos em pressões menores possuem a tendência de apresentar melhores características para serem utilizados em aplicações que envolvam desgaste.

Na Figura 5.25 é apresentada a razão H/E dos recobrimentos de DLC crescido com diferentes tensões de polarização. Os valores obtidos encontram-se entre 0,10 e 0,14 ($\pm 0,01$). Valores similares tem sido encontrado em trabalhos anteriores (CAPOTE et.al, 2016).

Figura 5.25 – Razão H/E de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.



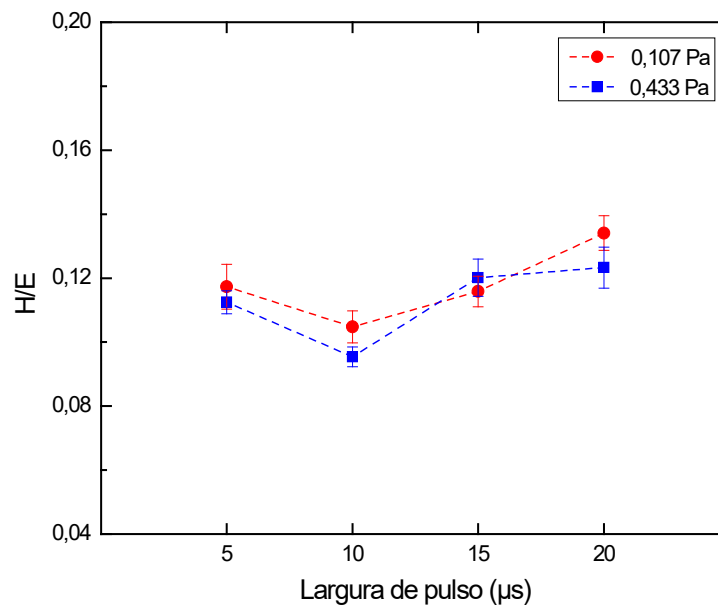
Fonte: Produção do autor.

A influência da tensão de polarização indica que a razão H/E atingiu um valor máximo de 0,14 ($\pm 0,01$), este valor foi obtido para a amostra DLC-11, crescido

com uma tensão de -750 V. A menor razão H/E apresentada foi de 0,10 ($\pm 0,01$) para o recobrimento DLC-14. Este valor pode ser associado a que este filme obteve uma dureza de 14,1 GPa ($\pm 1,7$), o menor valor obtido entre os filmes estudados neste trabalho.

A influência da largura de pulso na razão H/E dos recobrimentos de DLC é apresentada na Figura 5.26. Os valores obtidos encontram-se entre 0,10 e 0,13 ($\pm 0,01$). A análise dos valores obtidos permite sugerir que os recobrimentos possuem pouca variação do índice plástico. Os recobrimentos obtidos na largura de pulso de 20 μs apresentaram a melhor relação, em ambas as pressões estudadas.

Figura 5.26 – Razão H/E de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.



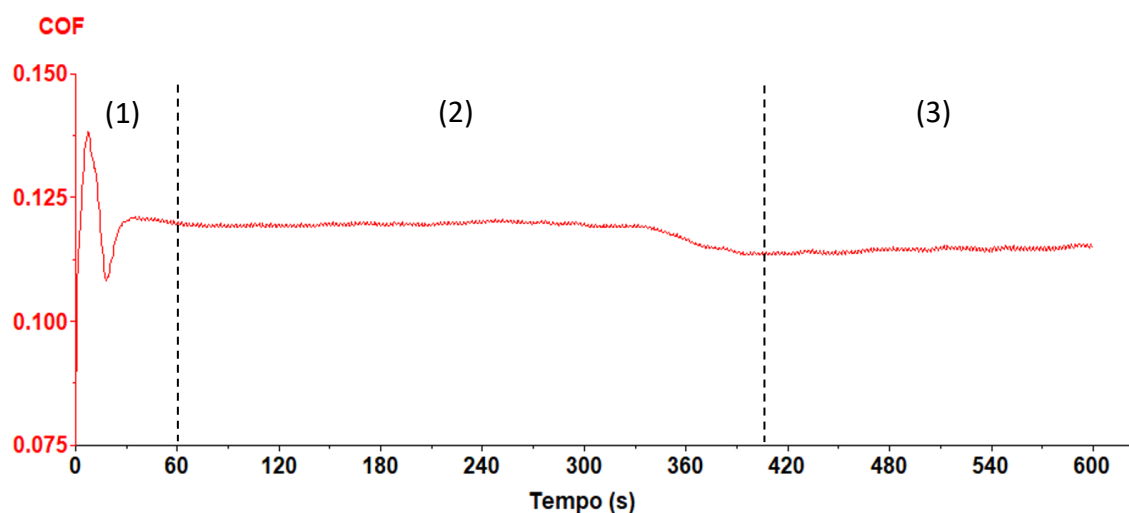
Fonte: Produção do autor.

5.3 Análise das propriedades tribológicas

As propriedades tribológicas foram obtidas mediante o ensaio de desgaste recíproco com bola de zircônia. Os resultados de coeficiente de atrito (COF) e taxa de desgaste volumétrico são apresentados nas Figuras 5.29 - 5.31.

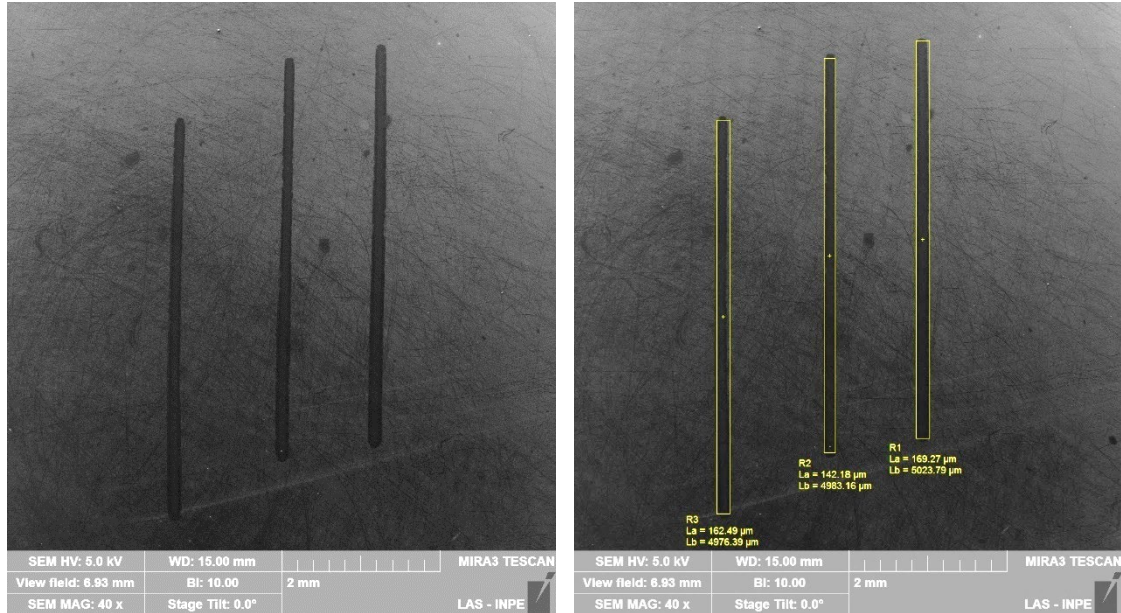
O atrito ocorre devido à oposição ao movimento relativo entre duas superfícies. Em geral, o coeficiente de atrito descreve a razão entre a força de atrito e a força normal entre os corpos. O fenômeno de atrito é uma propriedade do sistema e depende das condições nas quais o sistema é testado, tais com força normal de contato, a velocidade e tipo de movimento e as condições ambientais (atmosféricas ou vácuo) (KHONSARI et al., 2021). O coeficiente de atrito experimenta transições ao longo do ensaio tribológico, em geral, estas transições são induzidas ou ocorrem de maneira natural. Na maioria das vezes as transições ocorrem devido à resposta dos materiais em contato com as condições ambientais ao seu redor. Nestas transições pode estar relacionada com a alteração da rugosidade superficial, assim como variações da composição superficial ou a formação de um terceiro corpo, materiais que possam estar presentes na interface dos corpos, por exemplo, fragmentos de desgaste, lubrificantes e partículas sólidas) (KHONSARI et al., 2021; GONÇALVES, 2012). Observe-se que na Figura 5.27 é apresentada uma curva típica da evolução do coeficiente de atrito dos filmes crescidos, em particular é possível identificar três regiões no filme depositado na amostra DLC-2.

Figura 5.27 – Coeficiente de atrito obtido no ensaio tribológico do recobrimento DLC-2. Observa-se três etapas de transição: (1) período de “running-in”, (2) primeira estabilização do coeficiente de atrito, (3) diminuição do coeficiente de atrito.



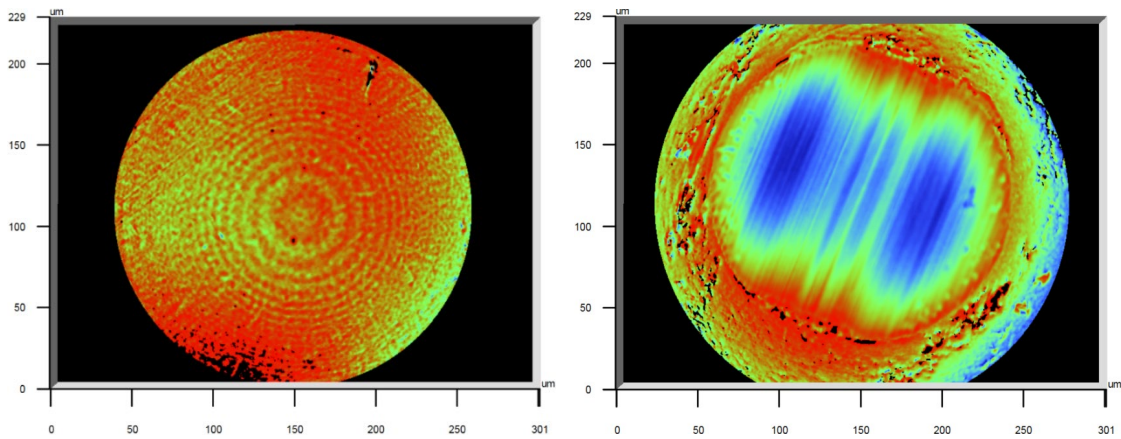
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.28 – (A) Micrografia e (B) medidas da trilha formada pelo desgaste, (C) perfilometria da superfície da bola de zircônia antes e (D) após o ensaio tribológico do recobrimento DLC-2.



(A)

(B)



(C)

(D)

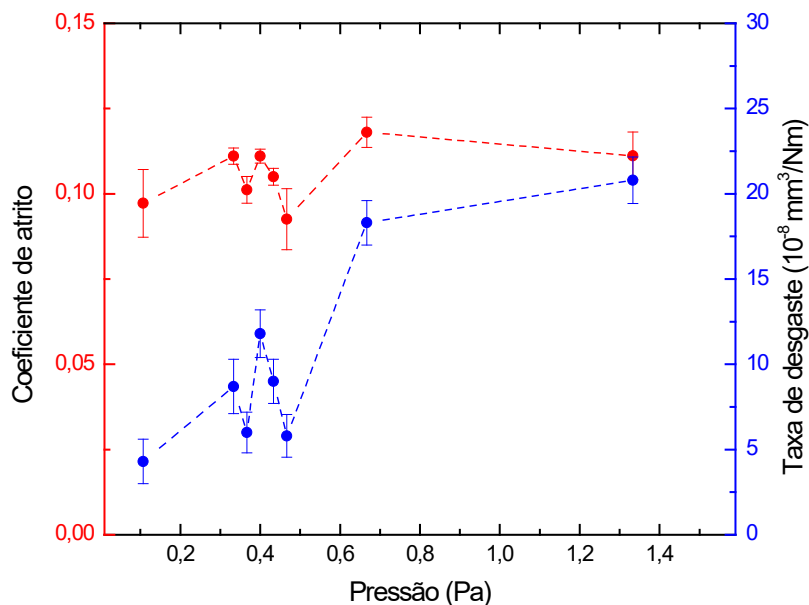
Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, o desgaste envolve a degradação da superfície de um sólido, tipicamente percebido pela perda progressiva de material. Alguns fatores que afetam o desgaste de recobrimentos duros costumam ser a dureza e a rugosidade dos substratos. Devido à elevada dureza obtida em filmes de DLC a

medição direta do tamanho da trilha formada no substrato, Figura 5.28 (A) e (B), nem sempre é possível. Por tanto, a medição indireta do desgaste volumétrico da bola de zircônia, Figura 5.28 (A) e (B), representa uma alternativa apropriada para a medição do desgaste deste tipo de filmes.

O coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos filmes de DLC crescidos nos substratos com diferentes pressões de deposição é apresentado na Figura 5.29. Os valores obtidos indicam que o coeficiente de atrito dos filmes nas condições de análise encontra-se entre 0,09 ($\pm 0,01$) e 0,12 ($\pm 0,01$). Foi possível identificar um maior nível de desgaste com o incremento da pressão de deposição. Verificou-se que a maior taxa de desgaste apresentada foi $20,8 (\pm 1,4) 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, obtida para a amostra crescida com pressão de 1,333 Pa (DLC-8). Estes resultados demonstram a importância da dureza e o índice plástico na obtenção de recobrimentos de DLC com melhores características de resistência tribológica.

Figura 5.29 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de recobrimentos depositados com diferentes pressões de deposição. Tensão: -800 V.

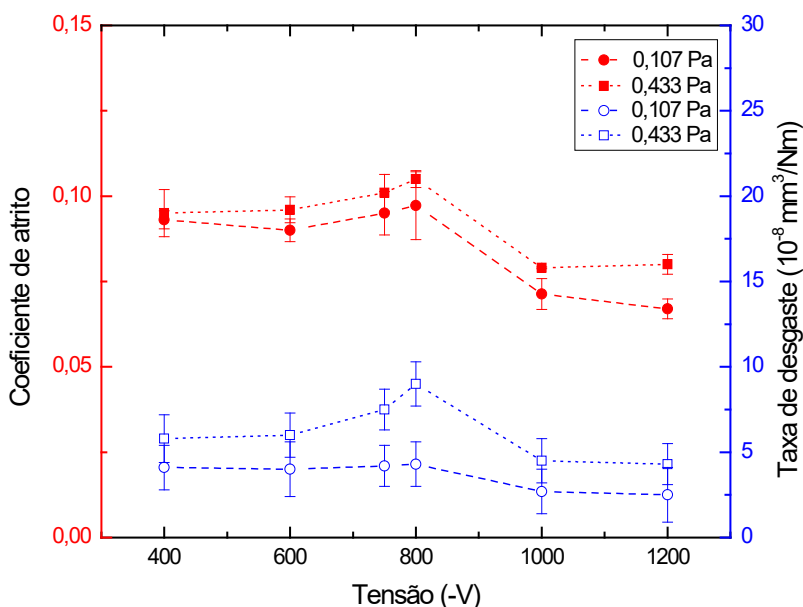


Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, a menor taxa de desgaste foi de $4,3 (\pm 1,4) 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, obtida para a amostra crescida com pressão de $0,107 \text{ Pa}$ (DLC-1). Em geral, é possível relacionar que os recobrimentos com maiores valores de dureza apresentaram menores taxas de desgaste. Os resultados obtidos quando comparados com a razão H/E, anteriormente discutida, ver Figura 5.21 e Figura 5.24, demonstram que filmes com uma maior razão H/E apresentaram uma menor taxa de desgaste volumétrico.

Na Figura 5.30 são apresentados o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos filmes de DLC crescidos nos substratos com diferentes tensões de polarização. Os valores obtidos do coeficiente de atrito para os recobrimentos encontram-se entre $0,07 (\pm 0,01)$ e $0,10 (\pm 0,01)$. Foi possível identificar que os filmes analisados apresentaram uma baixa taxa de desgaste. Uma leve diminuição do coeficiente de atrito e por conseguinte da taxa de desgaste foi observado para os filmes obtidos nas tensões de -1000 e -1200 V .

Figura 5.30 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.



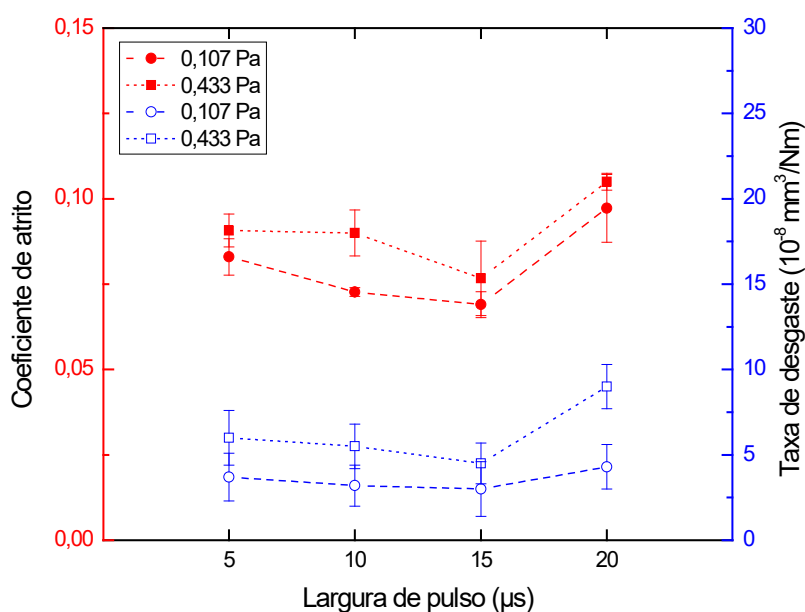
Fonte: Produção do autor.

Segundo os resultados do estudo da influência da tensão de polarização foi possível verificar que a taxa de desgaste foi baixa para todos os filmes crescidos. A menor taxa de desgaste foi de $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ($\pm 1,6$), obtida para a amostra crescida com tensão de -1200 V (DLC-13). Uma possível explicação para este fenômeno seria o conteúdo de hidrogênio destes filmes. Em trabalhos anteriores, tem se relacionado a influência do elevado teor de hidrogênio com o baixo coeficiente de atrito de filmes de DLC em pressões atmosférica e de vácuo (LUGO, 2017). Isto é possível devido à interação de forças intermoleculares ou de Van der Waals. Ao analisar os diversos resultados das propriedades microestruturais, mecânicas e tribológicas é possível sugerir que os filmes DLC-12, DLC-13, DLC-17 e DLC-18 tenham sofrido uma evolução da fase com hibridização sp^2 , adquirindo um caráter mais grafitico, porém com um conteúdo considerável de hidrogênio presente na sua estrutura amorfa.

Como comparação, este comportamento seria análogo ao apresentado em filmes de DLC de tipo grafitico altamente hidrogenado (GLCHH). Este tipo de filme comumente é obtido pela técnica PECVD, crescidos com valores altos de tensão de polarização em presença de precursores gasosos super-hidrogenados, 75-90 % de hidrogênio, em comparação com 10-25 % disponível em gases hidrocarbonetos como o CH_4 e C_2H_2 (ERDEMIR, 2002; CASIRAGHI et al., 2005). Apesar de que filmes tipo GLCHH possam apresentar propriedades mecânicas aparentemente pobres, existe interesse tecnológico neste tipo de materiais devido ao seu excelente comportamento de atrito em vácuo ou atmosferas inertes (ERDEMIR; ERYILMAZ; FENSKE, 2000).

O coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos filmes de DLC crescidos nos substratos com diferentes larguras de pulso é apresentado na Figura 5.31. Os valores obtidos para o coeficiente de atrito encontram-se entre 0,07 ($\pm 0,01$) e 0,10 ($\pm 0,01$). Foi possível identificar que os filmes analisados apresentaram uma baixa taxa de desgaste de para todas as condições de deposição. Destaca-se que os filmes crescidos na pressão mais baixa (0,107 Pa) possuem menores coeficientes de atrito e taxas de desgaste quando comparados aos filmes obtidos na pressão de 0,433 Pa.

Figura 5.31 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.



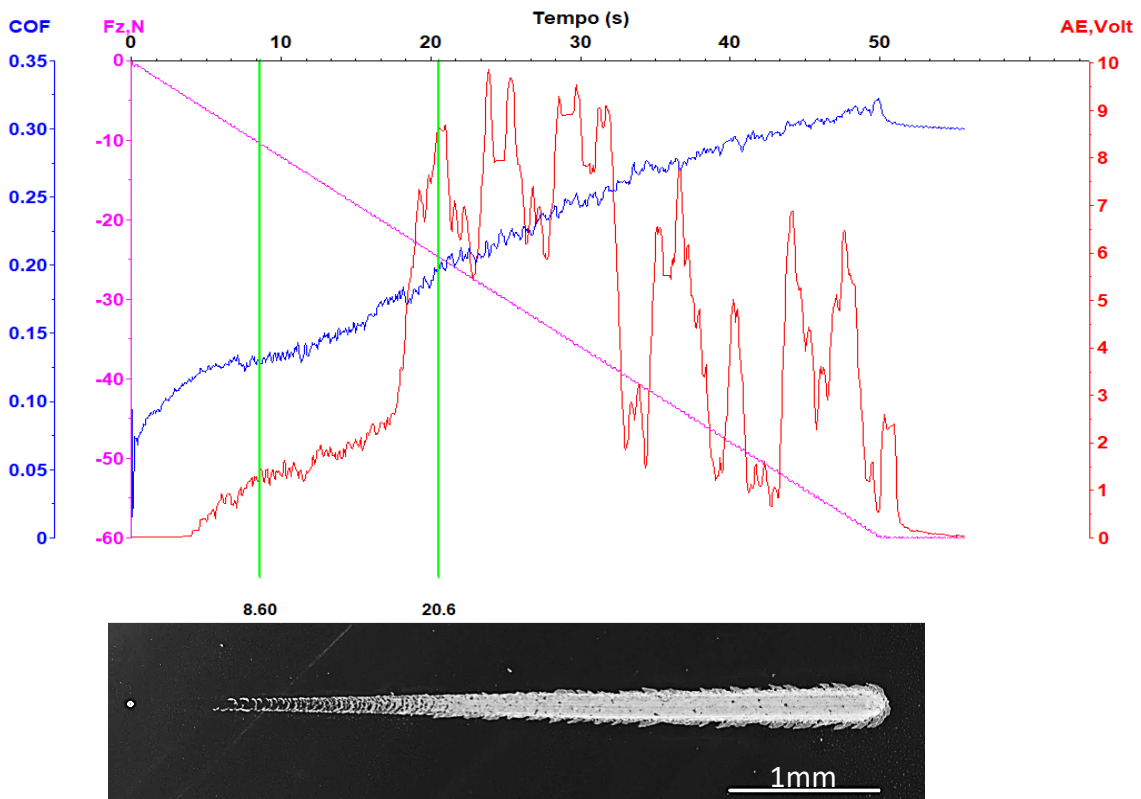
Fonte: Produção do autor.

5.4 Análise de aderência

A obtenção de filmes de DLC aderentes sobre superfícies metálicas é influenciado por diversas variáveis do processo de deposição, tais como a presença de esforços residuais compressivos, composição da microestrutura dos filmes, ligação da intercamada e propriedades físicas e químicas do substrato como rugosidade e tipo de material (CAPOTE et al., 2016).

Em geral, a determinação das cargas críticas serve como medida semi-quantitativa de aderência. Para encontrar estas cargas o ensaio de riscamento deve considerar a evolução do coeficiente de atrito, a intensidade do sinal recebido pelo sensor acústico e os pontos de rompimento da micrografia da trilha. Na Figura 5.32 são apresentadas as informações que devem ser consideradas em um ensaio de riscamento.

Figura 5.32 – Ensaio de riscamento e micrografia do recobrimento DLC-1.



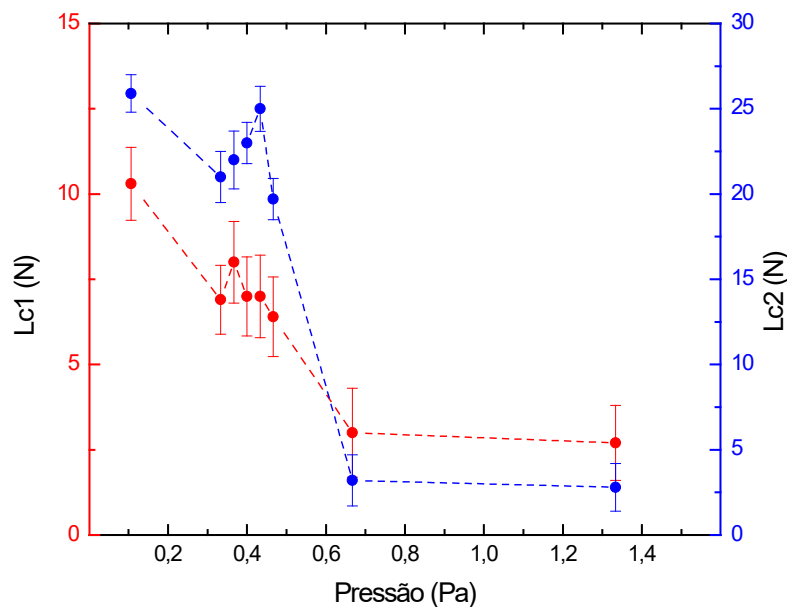
Fonte: Produção do autor.

Os valores das cargas críticas Lc1 e Lc2 dos recobrimentos crescidos com diferentes pressões de deposição são apresentados na Figura 5.33. Foi possível identificar que para pressões de crescimento de 0,107 Pa (DLC-1) se obtiveram os maiores valores de carga crítica Lc1 e Lc2, sendo estes 10,3 N ($\pm 1,1$) e 25,9 N ($\pm 1,1$), respectivamente. Valores similares tem sido encontrado em trabalhos anteriores (LUGO, 2017; RAMIREZ, 2016).

Os resultados da influência da pressão interna indicam que os filmes depositados nas pressões mais elevadas apresentaram cargas críticas Lc1 e Lc2 baixas de 2,8 N ($\pm 0,1$) e 3,0 N ($\pm 0,2$), respectivamente. Estes valores indicam o rompimento imediato do filme crescido, sugerindo assim uma baixa aderência do recobrimento no substrato quando este é sometido a ações mecânicas. Tem sido demonstrado anteriormente que a técnica de deposição PECVD modificada com cátodo adicional permite obter melhores aderências dos filmes no substrato,

devido à ação iônica de maior intensidade em regimes de não colisão em (RAMIREZ, 2016). Isto significa que a modificação da técnica permite o crescimento de filmes em menores pressões com uma maior profundidade de penetração iônica. Além disto, baixas pressões internas favorecem a diminuição das tensões residuais que acabam afetando a aderência dos filmes em substratos metálicos.

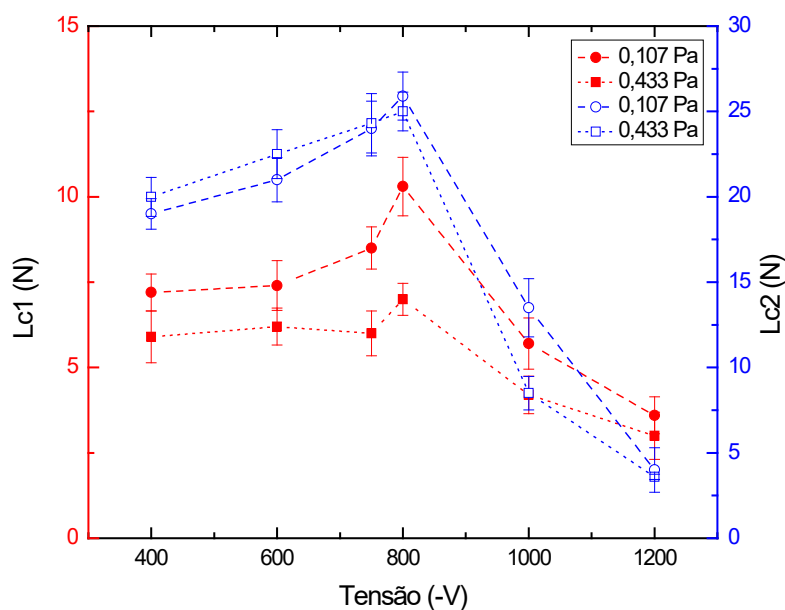
Figura 5.33 – Carga crítica dos filmes de DLC de recobrimentos depositados com diferentes pressões. Tensão: -800 V.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.34 são apresentados os valores de carga crítica Lc1 e Lc2 dos recobrimentos crescidos com diferentes tensões de polarização. Foi possível identificar que no intervalo de tensões entre -400 e -800 V a carga crítica possui uma tendência positiva, enquanto nas tensões mais altas uma diminuição na carga crítica do recobrimento foi observada. A mesma tendência foi obtida em estudos anteriores, os resultados indicaram uma diminuição das cargas críticas em filmes de tipo polimérico (PLCH) e gráfiticos (GLCH) (CAPOTE et. al, 2014).

Figura 5.34 – Carga crítica dos filmes de DLC de recobrimentos depositados com diferentes tensões de polarização.

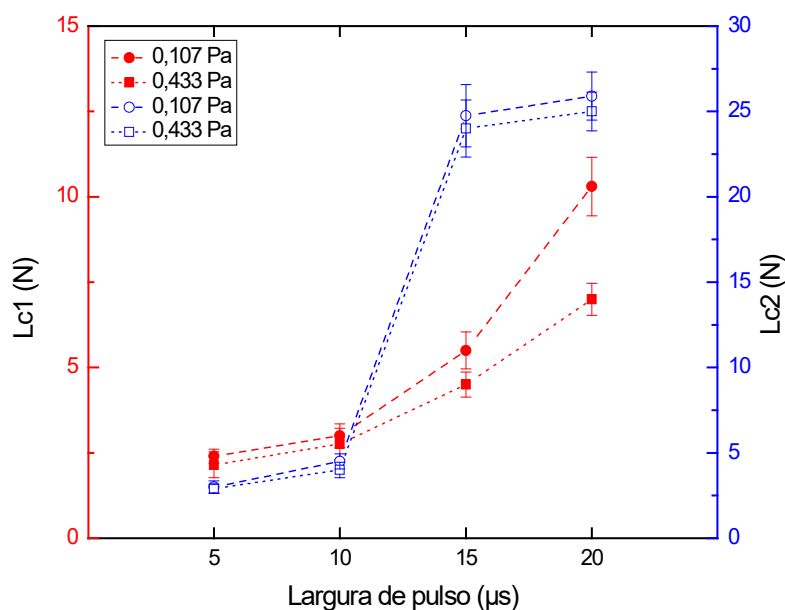


Fonte: Produção do autor.

Os resultados da influência da tensão de polarização indicam que os filmes depositados na tensão de -800 V apresentaram as maiores cargas críticas Lc1 e Lc2. Sendo estas de 10,3 N ($\pm 1,1$) e 25,9 N ($\pm 1,1$) de para a pressão de deposição 0,107 Pa e 7,0 N ($\pm 0,5$) e 25,0 N ($\pm 1,1$) para a pressão de deposição de 0,433 Pa. Os resultados obtidos sugerem que os filmes crescidos em tensões de polarização mais altas possuem uma baixa aderência do recobrimento no substrato quando este é submetido a ações mecânicas. As cargas críticas Lc1 e Lc2 apresentaram valores baixos e consecutivos, que indicam um rompimento imediato do filme crescido quando submetido a cargas de aproximadamente 3,9 N ($\pm 0,8$).

As cargas críticas Lc1 e Lc2 dos recobrimentos crescidos com diferentes larguras de pulso são apresentados na Figura 5.35. Foi possível identificar que para as larguras de pulso mais alta se obtiveram os maiores valores.

Figura 5.35 – Carga crítica dos filmes de DLC de recobrimentos depositados com diferentes larguras de pulso. Tensão: -800 V.

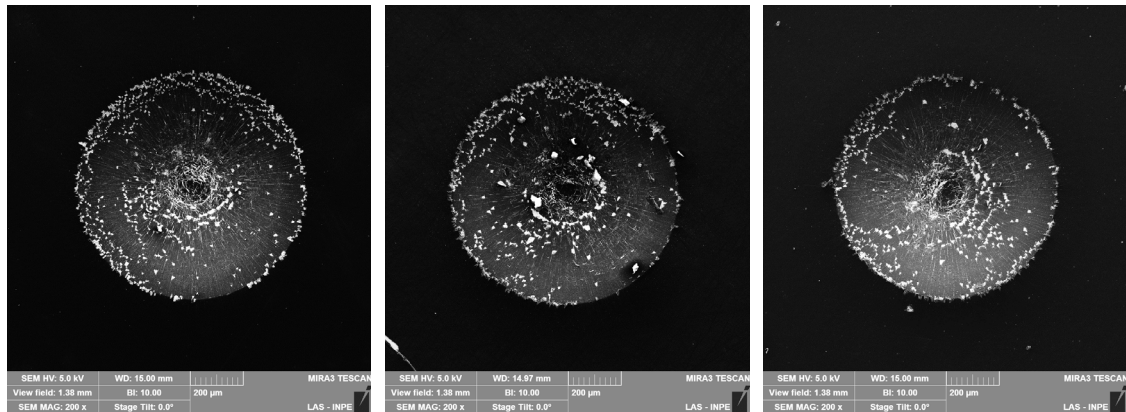


Fonte: Produção do autor.

Os resultados da influência da largura de pulso indicam que os filmes de DLC depositados nas larguras de pulso inferiores a 15 µs apresentaram cargas críticas Lc1 e Lc2 baixas de 2,5 N ($\pm 0,1$) e 3,0 N ($\pm 0,2$), respectivamente. Estes valores indicam o rompimento imediato do filme crescido. Um comportamento similar foi encontrado por Lugo (2017), onde se identificou uma diminuição considerável da carga crítica de filmes de silício amorfo crescidos com larguras de pulso de 5 e 20 µs. Este fenômeno foi atribuído ao tempo de decaimento das espécies do plasma, ou tempo de vida útil de um estado excitado, que provavelmente é reduzido para as larguras de pulso mais baixas.

A delaminação de filmes de DLC quando sometido a cargas mecânicas geralmente implica que os recobrimentos não são aptos para aplicações industriais. Utilizou-se o teste de indentação VDI 3198 para o controle qualitativo da aderência dos recobrimentos depositados. As macro-indentações HR-C realizadas sobre os substratos recobertos são apresentadas na Figura 5.36.

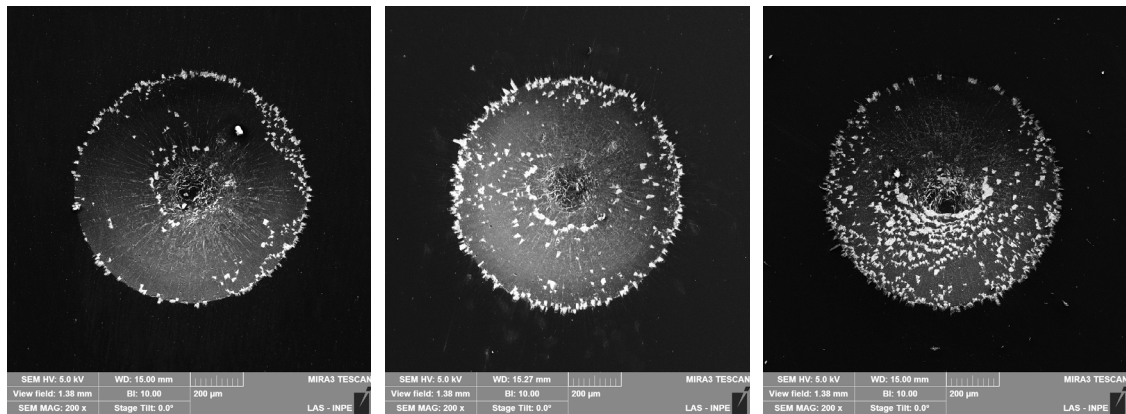
Figura 5.36 – Indentações Rockwell C realizadas nas amostras depositadas.



(DLC-1)

(DLC-2)

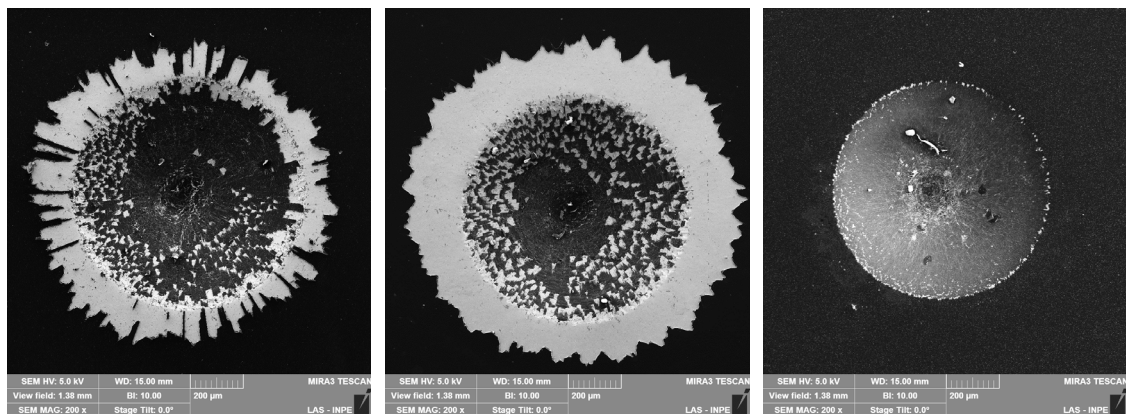
(DLC-3)



(DLC-4)

(DLC-5)

(DLC-6)



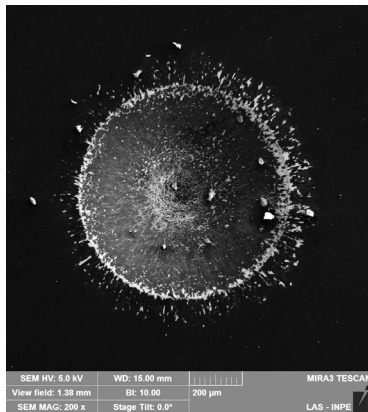
(DLC-7)

(DLC-8)

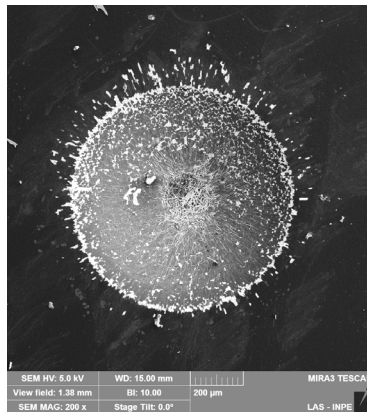
(DLC-9)

(continua)

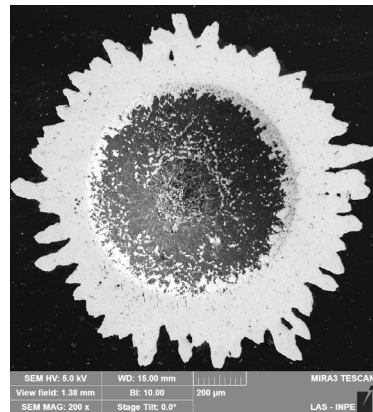
Figura 5.36 – Continuação.



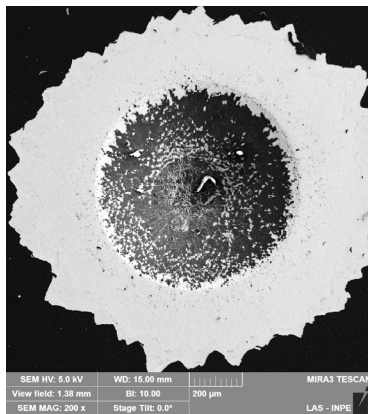
(DLC-10)



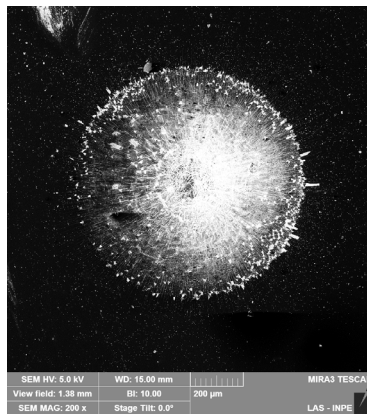
(DLC-11)



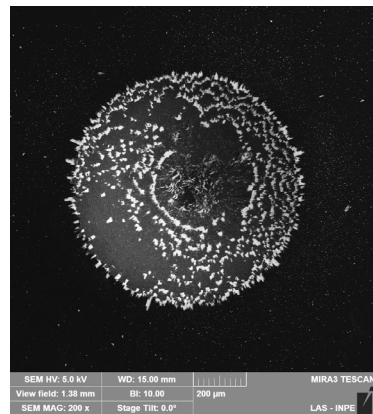
(DLC-12)



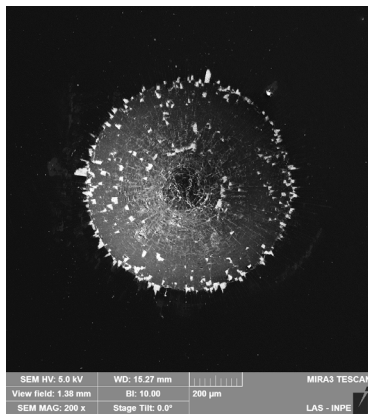
(DLC-13)



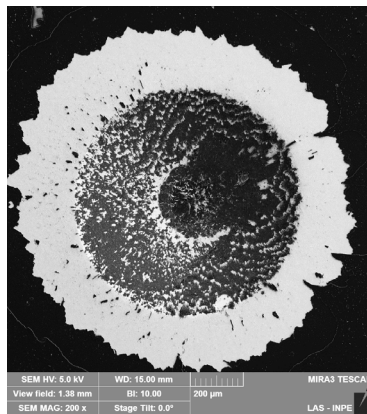
(DLC-14)



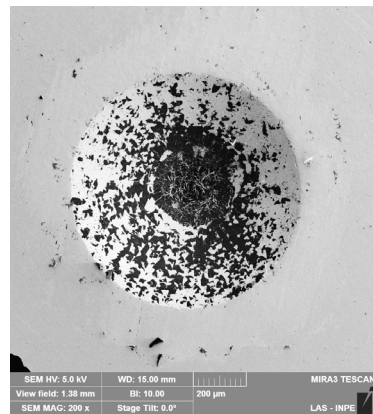
(DLC-15)



(DLC-16)



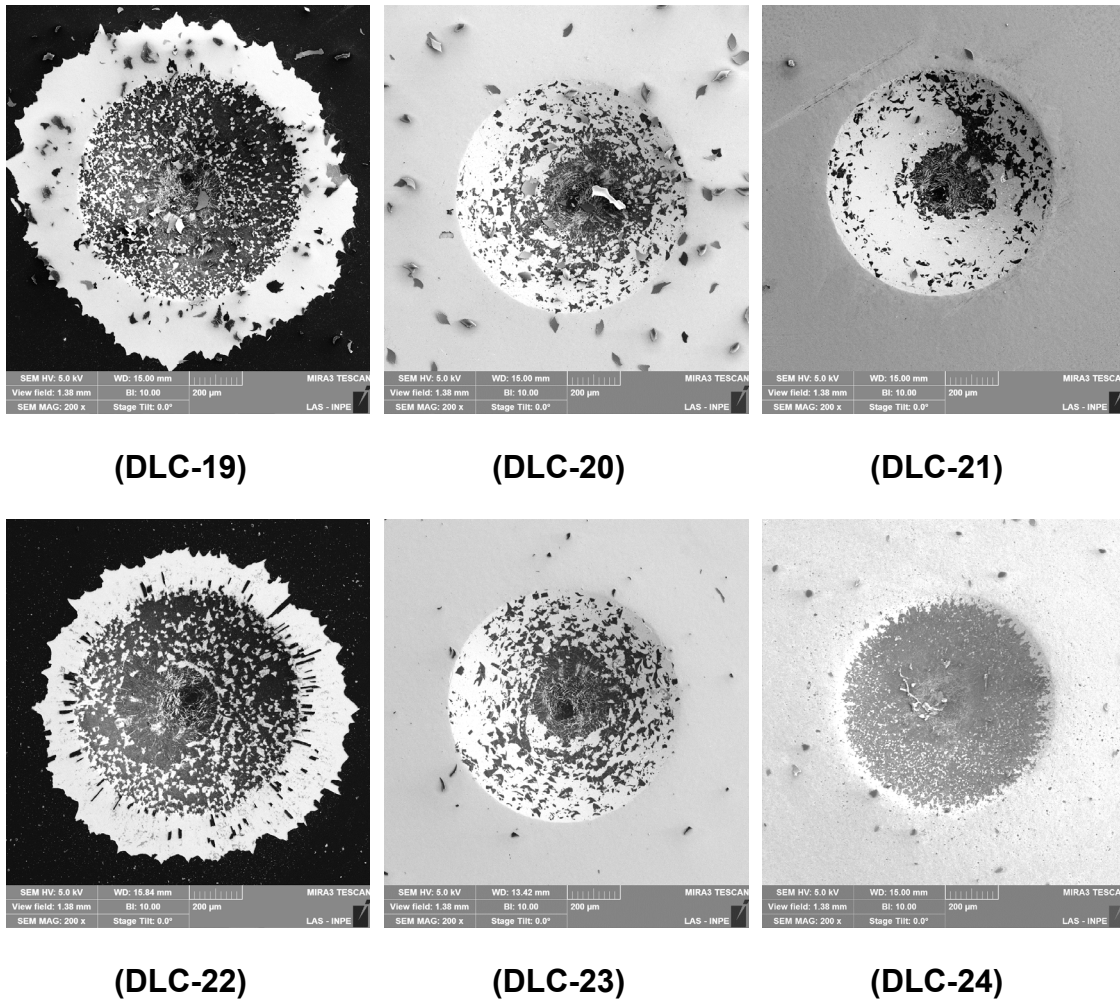
(DLC-17)



(DLC-18)

(continua)

Figura 5.36 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Nas amostras do estudo de variação da pressão de deposição, quando comparados ao padrão VDI 3198 observa-se que os recobrimentos obtidos em pressões menores a 0,467 Pa apresentaram um padrão de falhas aceitáveis e, portanto, uma aderência interfacial adequada entre os filmes e os substratos. Porém, os recobrimentos DLC-7 e DLC-8, obtidos em pressões superiores a 0.467 Pa, apresentam padrões de falhas que indicam uma baixa aderência interfacial. Os resultados do controle qualitativo são congruentes com os resultados do teste de riscamento, devido à diminuição do valor de cargas críticas para os recobrimentos depositados nas pressões maiores a 0,667 Pa, ver Figura 5.33.

Por outro lado, as indentações das amostras do estudo de variação da tensão de polarização, quando comparadas ao padrão VDI 3198 permitem determinar que os recobrimentos obtidos em tensões inferiores a -800 V apresentaram um padrão de falhas aceitáveis e, portanto, uma aderência interfacial adequada entre os filmes e os substratos. Porém, os recobrimentos DLC-12, DLC-13, DLC-17 e DLC-18 obtidos em tensões entre -1000 e -1200 V, para ambas as pressões analisadas, apresentam padrões de falhas que indicam baixa aderência interfacial. Os resultados do controle qualitativo são congruentes com os resultados do teste de riscamento, devido à diminuição dos valores das cargas críticas obtidas para os recobrimentos depositados nas tensões maiores a -800 V, ver Figura 5.34.

Por último, nas amostras do estudo de variação da largura de pulso, quando comparados ao padrão VDI 3198 observa-se que os recobrimentos obtidos em largura de pulso inferiores a 20 μ s apresentaram um padrão de falhas que indicam baixa aderência interfacial. Os resultados do controle qualitativo são congruentes com os resultados do teste de riscamento, ver Figura 5.35. Neste estudo deve ser considerado o possível efeito do tempo de decaimento das espécies do plasma, que podem diminuir a probabilidade de incidência de íons energéticos que penetram a superfície e criam sítios de nucleação. Adicionalmente, foi possível identificar que os filmes DLC-20, DLC-21, DLC-23 e DLC-24 apresentaram características de rompimento de um recobrimento quebradiço, ou frágil. Este comportamento pode ser atribuído a suas características microestruturais, como a baixa densidade característica de filmes mais poliméricos (PLCH), propriedades intrínsecas do filme como a coesão dos átomos ou devido à baixa taxa de deposição dos filmes, obtendo-se espessuras entre 300 e 1000 nm.

6 CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos foi possível identificar que a pressão de deposição, a tensão de polarização e largura de pulso ou ciclo de trabalho da fonte DC-pulsada modificam as propriedades dos recobrimentos de DLC obtidos usando a técnica PECVD DC pulsada modificada com cátodo adicional. A incorporação do cátodo adicional permitiu o crescimento de filmes aderentes com boas propriedades em pressões de até 0,107 Pa, garantindo a formação de um plasma estável e de alta densidade de espécies reativas, rico em elétrons e íons energéticos devido ao regime nulo ou quase-nulo de colisões moleculares.

O estudo das características microestruturais sugere similaridade nos espectros de espalhamento Raman dos recobrimentos obtidos na mesma pressão de deposição, obtendo-se apenas pequenas variações na razão I_D/I_G . Porém, o estudo da variação de tensão e largura de pulso permitiram evidenciar a evolução progressiva da fase gráfica de filmes crescidos em condições mais energéticas. Os valores característicos obtidos de espectros Raman foram analisados e comparados com trabalhos anteriores, obtendo-se resultados similares. O estudo do efeito de alguns parâmetros de deposição na taxa de crescimento de filmes de DLC permite prever a espessura de recobrimentos obtidos em condições equivalentes, sendo importante destacar a presença de um comportamento linear proporcional com um grau de ajuste elevado nas faixas de valores estudadas. Adicionalmente, foi discutido a influência das condições de deposição (como composição dos gases precursores, pressão, tensão de polarização e ciclo de trabalho da fonte DC-pulsada) nos parâmetros internos microestruturais de filmes de DLC, derivados de ajustes gaussianos dos seus espectros Raman.

O estudo das propriedades mecânicas indica que a obtenção de filmes com dureza e módulo de elasticidade elevados é possível, permitindo a combinações destas propriedades para obter razões H/E factíveis para as possíveis aplicações dos filmes. Este valor pode ser utilizado como um indicador de desempenho de resistência ao desgaste em recobrimentos de DLC. Em geral, foi possível identificar que os recobrimentos obtidos a baixas pressões obtiveram

durezas superiores com respeito aos obtidos em pressões maiores. Valores de dureza de até 27 GPa foram atingidos na amostra DLC-1. Filmes depositados com uma tensão de polarização de -800 V apresentaram as melhores propriedades mecânicas, uma diminuição na dureza e módulo de elasticidade foi percebida para tensões de polarização menores ou maiores. Da mesma forma, as melhores propriedades mecânicas foram atingidas para filmes obtidos usando a maior largura de pulso.

O estudo das propriedades tribológicas indica que para todos os filmes crescidos foram obtidos baixos coeficientes de atrito e taxas de desgaste, porém filmes crescidos em pressões menores a 0,667 Pa são levemente destacados devido a apresentarem uma maior dureza. Assim mesmo, os filmes com maior conteúdo estimado de hidrogênio, apesar das suas aparentes propriedades mecânicas mais pobres, se destacaram nos ensaios tribológicos, ressaltando a importância da passivação superficial do hidrogênio em sistemas tribológicos,

A correlação entre os espectros Raman e as propriedades macroscópicas de filmes de DLC foi evidente neste trabalho.

Por último, o estudo a aderência interfacial dos filmes foi determinada como aceitável com exceção dos filmes DLC-7, DLC-8, DLC-12, DLC-13, DLC-17 e DLC-18, DLC-19, DLC-20, DLC-21, DLC-22, DLC-23 e DLC-24 que apresentaram um padrão de falha não aceitável, além de uma carga crítica baixa. De forma geral, este resultado foi atribuído ao incremento das tensões internas residuais de filmes depositados em pressões mais elevadas, à grafitação dos filmes obtidos nas tensões mais altas e à menor vida útil dos íons gerados em ciclos de trabalho inferiores a 40%.

7 CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Deve considerar-se que características próprias de cada reator, relações atômicas e nível de pureza das misturas de gases precursores, assim como outros parâmetros de deposição controláveis ou não dificultam a reprodução ou transferência dos resultados para outras condições ou outros reatores. No entanto, o fluxo de íons ao substrato pode ser utilizado como parâmetro de transferência de processos de plasma entre reatores. Por isto, o estudo de fluxo de íons e densidade do plasma são de grande importância para o futuro desenvolvimento da técnica. Sugere-se que o uso de uma sonda de Langmuir permitirá desenvolver estudos futuros da cinética dos íons e elétrons, permitindo relacionar apropriadamente os mecanismos de deposição envolvidos com as propriedades dos filmes de DLC.

Sugere-se que o estudo de novas proporções geométricas e da transparência elétrica do cátodo adicional permitirá continuar desenvolvendo a técnica de deposição com o objetivo de maximizar a densidade do plasma e a energia dos íons no regime nulo ou quase-nulo de colisões.

Sugere-se que o estudo da variação do conteúdo de ligações com hibridizações sp^3 e do conteúdo de hidrogênio permitirá entender melhor a relação dos parâmetros de deposição com as propriedades microestruturais dos filmes de DLC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAWAJJI, R. A. et al. Electrical properties of multilayer (DLC-TiC) films produced by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 437, p. 429-440, 2018.

ASTM INTERNATIONAL. **C1624-22**: standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. United States of America, 2022, 29p.

ASTM INTERNATIONAL. **G133-05**: standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear. United States of America, 2016, 9p.

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.

CAPOTE, G. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado, depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres**. 2003. 181 p. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

CAPOTE, G. et al. Effect of amorphous silicon interlayer on the adherence of amorphous hydrogenated carbon coatings deposited on several metallic surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 644-655, 2018.

CAPOTE, G. et al. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 70-79, 2016.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B - Condensed Matter and Material Physics**, v. 72, n. 8, p. 1-14: 085401, 2005.

CLOROVALE DIAMANTE S/A (CVD VALE). Vladimir Jesus Trava-Airoldi; Evaldo José Corat; Luís Francisco Bonetti. **Processo de revestimentos de superfícies com DLC (Diamond Like Carbon) via confinamento parcial de eletrons e ions**. BR n. 10 2016 000262-1. Jan. 2016.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Diamond-like carbon films: a historical overview. In: _____ (Ed). **Tribology of diamond-like carbon films**. New York: Springer, 2008, p. 1-10.

ERDEMIR, A. Friction and wear of diamond and diamond-like carbon films. **Journal of Engineering Tribology**, v. 216, n.6 p. 387-400, 2002.

ERDEMIR, A.; ERYILMAZ, O. L.; FENSKE, G. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 18, p. 1987-1992, 2000.

HATADA, R. et al. The influence of preparation conditions on the structural properties and hardness of diamond-like carbon films, prepared by plasma source ion implantation. **Coatings**, v. 10, n. 4, p. 1-11: 360, 2020.

HOLGADO, D. P. A. **Estudo das propriedades tribomecânicas de filmes de carbono amorfo fluorado**. 2012. 113 p. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B - Condensed Matter and Material Physics**, v. 61, p. 14095-14107, 2000.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **The Royal Society**, v. 362, n. 1824, p. 2477-2512, 2004.

GONÇALVES, P. A. R. **Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes a base de carbono**. 2012. 196 p. Tese (Doutorado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2012.

JACOB, W.; MÖLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. **Journal of Applied Physics Letters**, v. 63, p. 1771-1773, 1993.

KALITA, K. et al. PECVD process parameter optimization: towards increased hardness of diamond-like carbon thin films. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 33, p. 1905-1913, 2018.

KASIOROWSKI, T. et al. Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates.

Surface and Coatings Technology, v. 389, p.1-10: 125615, 2020.

KHONSARI, M. M. et al. On the running-in nature of metallic tribo-components: a review. **Wear**, v. 474-475, p. 1-19: 203871, 2021.

KULISCH, W. Diamond-like materials. In: _____ (Ed). **Deposition of diamond-like superhard materials**. Berlin: Springer, 1999, p. 21-42.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour.

Wear, v.246, n. 1-2, p. 1-11, 2000.

LIFSHITZ, Y. et al. Growth mechanisms of DLC films from C⁺ ions: experimental studies. **Diamond and Related Materials**, v. 4, n. 4, p. 318-323, 1995.

LUGO, D.C. **Estudo da aderência e do coeficiente de atrito de filmes de DLC em Ti-6Al-4V com deposição de interface de silício para aplicação espacial**. 2017. 150 p. Dissertação (Mestrado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2017.

LUGO, D. C. et al. Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 332, p.135-141, 2017.

MCCREERY, R.L. **Raman Spectroscopy for chemical analysis**. New York: Jhon Wiley and Sons, 2000.

MICHELMORE, A. et al. Nanoscale deposition of chemically functionalized films via plasma polymerisation. **RSC Advances**, v. 3, n. 33, p. 13540-13557, 2013.

MICHELMORE, A.; WHITTLE, J. D.; SHORT, R. D. The importance of ions low pressure PECVD plasmas. **Frontiers in Physics**, v. 3, n. 3, p. 1-5. 2015.

MÖLLER, W. Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas. **Applied Physics A**. v. 56, p. 527-546, 1993.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. **MRS Bulletin**, v. 17, p. 28-33, 1992.

PANTOJA-SUAREZ, L. F. et al. Plackett-Burman experimental design for pulsed-DC-plasma deposition of DLC coatings. **Cornell University Library – Condensed Matter**, p. 1-12, 2015.

PATRICK, G. L. Section A – structure and bonding. In: _____ (Ed). **Organic chemistry**. 2.ed. [S.l.]: BIOS Scientific Publishers, 2004. p. 5-18.

RAJAK, D. K. et al. Diamond-like carbon (DLC) coatings: classification, properties, and applications. **Applied Sciences**, v. 11, n. 10, p. 1-20, 2021.

RAMIREZ, M. A. et al. An evaluation of the tribological characteristics of DLC films grown on inconel alloy 718 using the active screen plasma technique in a pulsed-DC PECVD system. **Surface and Coatings Technology**, v. 284, p. 235-239, 2015.

RAMIREZ, M. A. **Propriedades e parâmetros de escala de filmes de DLC depositados sobre aço ferramenta usando sistema PECVD modificado com cátodo adicional**. 145 p. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2016.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4-6, p. 127-181, 2002.

ROBERTSON, J; O'REILLY, E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. **Physical Review B - Condensed Matter and Material Physics**, v. 35, p. 2946-2957, 1987.

ROBERTSON, J. 3.06 Diamond-like carbon films, properties and applications. In: SARIN, V. K.; MARI, D.; LLANES, L.; NEBEL, C (Ed.). **Comprehensive Hard Materials**. [S.l.: s.n.], 2014. p. 101-139.

RODIL, S. et al. Carbono amorfo y cuasidiamante. **Materiales Avanzados**, n. 7, p. 27-34, 2006.

ROY, R. K.; LEE, K. R. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 83, n. 1, p. 72-84, 2007.

DA SILVA, P. C. S. **Estudo da formação de interface para obtenção de filmes de DLC altamente aderentes sobre aço**. 2014. 100 p. Dissertação (Mestrado em ETE/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014.

DA SILVA, P. C. S. et al. DLC films grown on steel using an innovator active screen system for PECVD technique. **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 882-888, 2016.

SCHWAN, J. et al. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics Letters**, v. 80, p. 440-447, 1996.

TAIARIOL, T.S. **Estudo de filmes de DLC (diamond-like carbon) com incorporação de nanopartículas de Ag e TiO₂ para aplicações nas áreas aeroespacial e de biomateriais**. 2022. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2021.

TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PADVC. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 549-554, 2007a.

TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by enhanced and low-cost pulsed-DC discharge. **International Journal of Surface Science and Engineering**, v. 1, n. 4, p. 417-427, 2007b.

TAMOR, M. A.; VASSELL, W. C. Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, p. 3823-3830, 1994.

- TAYEBI, N.; POLYCARPOU, A. A.; CONRY, T. F. Effects of substrate on determination of hardness of thin films by nanoscratch and nanoindentation techniques. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1791-1802, 2004.
- VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 481-485, 2003.
- VON KEUDELL, A. et al. Surface reactions of hydrocarbon radicals: suppression of the re-deposition in fusion experiments via a divertor. **Journal of Nuclear Materials**, v. 290-293, p. 231-237, 2001.
- YAMAMOTO, K. Chemical bond analysis of amorphous carbon films. **Vacuum**, v. 84, p. 638-641, 2010.
- WANG, X. et al. Effect of deposition pressures on uniformity, mechanical and tribological properties of thick DLC coatings inside of a long pipe prepared by PECVD method. **Surface and Coatings Technology**, v. 375, p. 150-157, 2019.
- ZHAO, C. et al. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2320-2325, 2006.

ANEXO A. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 Artigos publicados em periódicos

A. Capote, G. Capote, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi. Effect of low-pressure deposition on the mechanical and tribological properties of a-C:H films deposited via modified pulsed-DC PECVD with active screen as an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 445, 128716, 2022.

A.2 Trabalhos apresentados em eventos científicos

Ariel Capote Sánchez, Vladimir Jesus Trava-Airoldi, Evaldo José Corat. Propriedades mecânicas e tribológicas de recobrimentos de Diamond Like-Carbon depositados em AISI 316 modificando a pressão de deposição. Apresentação oral. 12º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais - WETE 12. São José dos Campos–SP, Novembro, 2021.

Rebeca F.B.O. Correia, **Ariel Capote Sánchez**, Aline Sampaio, Noala Milhan, Holger Gerdes, Vladimir Jesus Trava-Airoldi, Cristiane Y. Koga-Ito, Ralf Bandorf. Me-DLC films in textiles via pecvd-hipims: analysis of antimicrobial activity and cytotoxicity evaluation. Pôster. 12th International Conference on HIPIMS. Sheffield–UK, Junho, 2022.

Ariel Capote Sánchez, Gil Capote, Evaldo José Corat, Vladimir Jesus Trava-Airoldi. Influence of the deposition parameters on the properties of a-C:H coatings deposited on AISI 316 using a modified pulsed-DC PECVD technique with an active screen as an additional cathode. Apresentação oral. XX Brazil MRS Meeting. Foz do Iguaçu–PR. Setembro, 2022.

Gil Capote, Jesús Manuel Gutierrez Bernal, **Ariel Capote Sánchez**. Diamond-like carbon coatings deposited by the DC-pulsed PACVD method with active screen on Ti6Al4V substrates. Apresentação oral. XX Brazil MRS Meeting. Foz do Iguaçu–PR. Setembro, 2022.

Elver Juan de Dios Mitma Pillaca, Rebeca Falcão Correia, **Ariel Capote Sánchez**, Vladimir Jesus Trava Airoidi. Boron incorporation in DLC film grown by pulsed PECVD with an additional cathode system. Pôster. XX Brazil MRS Meeting. Foz do Iguaçu–PR. Setembro, 2022.

Ariel Capote Sánchez, Gil Capote, Evaldo José Corat, Vladimir Jesus Trava-Airoidi. Influência do ciclo de trabalho de fontes DC-pulsadas nas propriedades de filmes de DLC depositados usando a técnica PECVD modificada com cátodo adicional. Apresentação oral. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Águas de Lindóia–SP. Novembro, 2022.