



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.14.19.28 -TDI

## **ESTUDOS DOS MECANISMOS QUE PROMOVEM A ADERÊNCIA DE DCL NA SUPERFÍCIE DE COBRE**

Guilherme Faria da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Vladimir Jesus Trava-Airolde, e João Roberto Moro, aprovada em 02 de abril de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DNAEPH>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**Membros:**

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.14.19.28 -TDI

## **ESTUDOS DOS MECANISMOS QUE PROMOVEM A ADERÊNCIA DE DCL NA SUPERFÍCIE DE COBRE**

Guilherme Faria da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Vladimir Jesus Trava-Airolde, e João Roberto Moro, aprovada em 02 de abril de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DNAEPH>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Si38e Silva, Guilherme Faria da.  
Estudos dos mecanismos que promovem a aderência de DCL na superfície de cobre / Guilherme Faria da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2013.  
xxiv + 73 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.14.19.28 -TDI)

Dissertação (Mestrado em ETE/Ciências dos Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadores : Drs. Vladimir Jesus Trava-Airolde, e João Roberto Moro.

1. DLC 2. SRIM 3. cobre 4. PECVD. 5. subimplantação iônica.  
I.Título.

CDU 620.18

---

Copyright © 2013 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

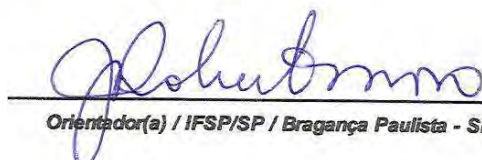
Copyright © 2013 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Mestre** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoid

  
\_\_\_\_\_  
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJ Campos - SP

Dr. João Roberto Moro

  
\_\_\_\_\_  
Orientador(a) / IFSP/SP / Bragança Paulista - SP

Dr. João Paulo Barros Machado

  
\_\_\_\_\_  
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Gislene Valdete Martins

  
\_\_\_\_\_  
Convidado(a) / CVDVale / São José dos Campos - SP

**Este trabalho foi aprovado por:**

☐ maioria simples

☐ unanimidade

Aluno (a): **Guilherme Faria da Silva**

**São José dos Campos, 02 de Abril de 2013**



*“Eu acredito na intuição e na inspiração. A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro, estimulando o progresso, dando vida à evolução. Ela é, rigorosamente falando, um fator real na pesquisa científica”.*

ALBERT EINSTEIN  
em “Cosmic religion: with other opinions and aphorisms”,  
1931



*Ao amor da minha vida, **Juliana**.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma maneira influenciaram no meu desenvolvimento pessoal.

A meus pais, Eufrásia e Francino, pelo amor, incentivo e paciência e meus irmãos, Mariana e Pedro, pelo apoio e compreensão. A toda minha família por acreditar.

À minha querida e amada noiva, Juliana, que está sempre presente ao meu lado com todo amor e confiança. À Marcia, Mariana e toda família que sempre me recebeu com muito carinho.

Aos meus orientadores, Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi e Dr. João Roberto Moro, pela oportunidade, confiança, orientação e todo apoio oferecido para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos do LAS, agradeço pelos momentos alegres, por compartilhar conhecimentos e pelas discussões que ajudaram a me engradecer, Douglas, Diego, Ranelei, Eduardo, Mildred, Lays, Daniel, Rafael, Valerie, Marina, Cinthia, Samantha, Rodrigo, Celso, Vagner, Úrsula, Lânia, Lilian, Miguel, Diego e André.

À Gislene, Patrícia, Fernanda, Renato e Hudson e outros que ajudaram de alguma forma para conseguir os resultados deste trabalho.

Aos professores Nelson Veissid, João Paulo Barros Machado, Evaldo José Corat e Maurício Ribeiro Baldan por apresentarem disciplinas aplicadas, pelo conhecimento compartilhado, assim como discussões e troca de ideias pelos corredores.

Ao INPE e ao LAS, pela oportunidade de desenvolvimento e utilização de suas instalações, e a todos os profissionais e funcionários que me ajudaram e possibilitaram a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro durante a pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por fornecerem os recursos materiais e financeiros que tornaram este trabalho possível.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma maneira, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.



## RESUMO

Filmes de carbono amorfo, contendo tanto hibridizações  $sp^2$  quanto hibridizações  $sp^3$ , e geralmente, um pouco de hidrogênio, têm propriedades diferenciadas em relação ao diamante, mas o baixo custo, a baixa temperatura de deposição e a capacidade de se depositar em grandes estruturas, torna o carbono tipo diamante (DLC) um material de revestimento competitivo. Revestimentos de DLC continuam a atrair atenção pelo seu baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, inércia química e alta resistência ao desgaste. Filmes finos de DLC hidrogenado e DLC dopado com silício (DLC-Si) com intercamadas de silício foram depositados sobre o cobre utilizando o método conhecido como deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD). Precedendo o estudo da intercamada, simulações de computador foram realizadas para comparar os efeitos dos íons de silício implantados em diferentes materiais. Íons de silício foram implantados em substratos de cobre para criar uma camada intermediária e aumentar a aderência. Neste trabalho, propriedades tribológicas dos revestimentos de DLC hidrogenados foram investigadas. O desempenho tribológico dos revestimentos será discutido no contexto da adesão, tensão residual e dureza. A espectroscopia Raman também foi utilizada para estimar a quantidade de hidrogênio no filme, e determinar a proporção  $I_D/I_G$ . Com o auxílio de um perfilômetro óptico foi possível obter informações sobre a topografia de superfície, como dados de rugosidade e espessura dos filmes. No geral, os resultados das técnicas de caracterização de superfície foram capazes de indicar a formação de uma região de transição com propriedades mecânicas intermediárias entre o filme e o substrato, o que resultou na obtenção de uma boa aderência de filmes de DLC sobre os substratos estudados.



# STUDIES OF THE MECHANISMS THAT PROMOTE THE ADHERENCE OF DLC ON COPPER SURFACE

## ABSTRACT

Amorphous carbon films, containing both  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridization and, generally, some hydrogen have different properties compared to diamond, but the low cost, low deposition temperature and ability to deposit on large structures make diamond-like carbon (DLC) a competitive coating material. DLC coatings continue to attract attention to their low friction coefficient, high degree of hardness, chemical inertness and high wear resistance. Thin films of hydrogenated DLC and silicon doped DLC (DLC-Si) with silicon interlayers have been deposited on copper using the method known as Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Preceding the study of the interlayer, computer simulations were conducted to compare the effects of silicon ions focusing on different materials. Silicon ions were implanted in copper substrates to create an interlayer and to increase the adhesion. In this work tribological properties of hydrogenated DLC coatings were investigated. The tribological performance of the coatings will be discussed in context of their adhesion, residual stress and hardness. Raman spectroscopy was also employed to estimate the amount of hydrogen in the film and to determine the ratio  $I_D/I_G$ . Using an optical profilometer was possible to obtain information about the topography of the surface, as the data from films roughness and thickness. Overall, the results of surface characterization techniques indicated the formation of a transition region with intermediate mechanical properties between film and substrate, which resulted in achieving good adhesion of DLC films on the studied substrates.



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                       | <u>Pág.</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 2.1 Ilustração esquemática das três possíveis hibridizações do carbono. . . . .                                                                                                                                       | 5           |
| 2.2 Diagrama de fases ternário das ligações entre os tipos de carbono amorfo e hidrogênio. . . . .                                                                                                                    | 6           |
| 2.3 Ilustração esquemática dos aglomerados de hibridizações $sp^2$ em filmes a-C:H. . . . .                                                                                                                           | 7           |
| 2.4 Esquema do processo básico de subimplantação: (a) penetração direta, (b) relaxação da região densificada e (c) penetração indireta ou por colisão com recuo ( <i>knock-on</i> ) dos átomos da superfície. . . . . | 9           |
| 2.5 Esquema dos mecanismos de adesão: (a) adesão por contato, (b) interface induzida por difusão, (c) travamento mecânico e (d) interação eletrostática. . . . .                                                      | 10          |
| 2.6 Mecanismos de contato tribológico: (a) macromecânico, (b) transferência de material, (c) micromecânico, (d) triboquímico e (e) contato nanomecânico. . . . .                                                      | 13          |
| 2.7 Representação esquemática da dureza e coeficiente de atrito (COF) de revestimentos a base de carbono e outros. . . . .                                                                                            | 15          |
| 2.8 Representação esquemática da ponta de diamante e a forma das trilhas abaixo e acima da carga crítica. . . . .                                                                                                     | 20          |
| 3.1 Imagem da tela inicial do programa SRIM 2012. . . . .                                                                                                                                                             | 25          |
| 3.2 Imagem da tela de configuração do módulo TRIM. . . . .                                                                                                                                                            | 27          |
| 3.3 Sistema de deposição dos filmes de DLC por PECVD e fonte DC pulsada. . . . .                                                                                                                                      | 29          |
| 3.4 Tribômetro modelo UMT - CETR. . . . .                                                                                                                                                                             | 32          |
| 4.1 Representação gráfica do alcance médio dos íons de Si de acordo com a variação de energia de aceleração. . . . .                                                                                                  | 34          |
| 4.2 Representação gráfica da distribuição dos íons de Si no plano X simulados em: cobre, aço 316, Ti-6Al-4V e Al 7075-T6. . . . .                                                                                     | 35          |
| 4.3 Representação gráfica da distribuição dos íons de Si em 3D simulados em: cobre, aço 316, Ti-6Al-4V e Al 7075-T6. . . . .                                                                                          | 37          |
| 4.4 Representação gráfica do alcance dos íons de Si em Cu, em relação a posição: longitudinal, lateral e radial. . . . .                                                                                              | 38          |
| 4.5 Representação gráfica da eficiência de <i>sputtering</i> e da energia média, variando a energia de incidência dos íons de Si. . . . .                                                                             | 39          |
| 4.6 Representação gráfica do número de vacâncias/íon e dos íons retroespalhados, variando a energia de incidência dos íons de Si no Cu. . . . .                                                                       | 40          |

|      |                                                                                                                                                                        |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.7  | Representação gráfica do número de vacâncias/íon e dos íons retroespalhados, variando a energia de incidência dos íons de: (a) Ar e (b) H. . . . .                     | 41 |
| 4.8  | Representação gráfica da distribuição dos íons de C no plano x simulados em substratos de Cu com filme de Si, variando a energia em: -50 keV e -100 keV. . . . .       | 42 |
| 4.9  | Representação gráfica da razão $I_D/I_G$ dos espectros Raman e da % de hidrogênio dos filmes de DLC, variando a energia de incidência dos íons. . . . .                | 44 |
| 4.10 | Representação gráfica comparativa das bandas D e G, variando a diferença de potencial. . . . .                                                                         | 45 |
| 4.11 | Representação gráfica dos espectros Raman das amostras produzidas com diferentes energias. . . . .                                                                     | 46 |
| 4.12 | Representação gráfica do espectro Raman, suas deconvoluções e o Fit para amostra de 8 kV. . . . .                                                                      | 47 |
| 4.13 | Imagem de perfilometria óptica mostrando as diferenças nas rugosidades das amostras. . . . .                                                                           | 48 |
| 4.14 | Representação gráfica das diferentes rugosidades após o crescimento dos filmes. . . . .                                                                                | 49 |
| 4.15 | Imagem de perfilometria óptica do degrau evidenciando a espessura do filme. . . . .                                                                                    | 49 |
| 4.16 | Representação gráfica da tensão residual e da espessura do filme em função da energia de incidência dos íons. . . . .                                                  | 50 |
| 4.17 | Representação gráfica dos valores de carga crítica ( $F_Z$ ) e coeficientes de atrito (COF) no ensaio de riscamento da amostra de 0,8 kV crescida com $CH_4$ . . . . . | 51 |
| 4.18 | Representação gráfica da carga crítica ( $F_Z$ ) e coeficiente de atrito (COF) em amostras crescidas com $CH_4$ , após polimento e apenas com lixa 600. . . . .        | 52 |
| 4.19 | Representação gráfica da carga crítica ( $F_Z$ ) variando o precursor de carbono. . . . .                                                                              | 53 |
| 4.20 | Imagem de perfilometria óptica da trilha formada sob o filme pelo riscamento (a) no início e (b) no fim do teste. . . . .                                              | 53 |
| 4.21 | Micrografia mostrando as espessuras de (a) DLC mais espesso que o filme de Si e (b) filme de Si mais espesso que o DLC. . . . .                                        | 54 |
| 4.22 | Micrografia mostrando a interface entre o cobre e o filme de silício crescido em -4 kV com ampliação de (a) 82.000 ,(b) 200.000 e (c) 442.000 vezes. . . . .           | 55 |
| 4.23 | Micrografia das trilhas formadas sob o filme pelo riscamento, com comprimento de 5 mm cada. . . . .                                                                    | 56 |
| 4.24 | Micrografia da trilha formada sob o filme pelo riscamento (a) no início e (b) no fim do teste. . . . .                                                                 | 56 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                     | <u>Pág.</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 3.1 Sequência de passos para a deposição do filme de DLC. . . . .                                   | 30          |
| 4.1 Efeito da variação do número de íons incidentes no alcance médio e vacâncias/íon em Cu. . . . . | 33          |
| 4.2 Alcance médio dos íons de Si em diferentes materiais. . . . .                                   | 36          |
| 4.3 Alcance médio dos íons de carbono em silício. . . . .                                           | 41          |
| 4.4 Parâmetros obtidos pelos espectros Raman de acordo com a diferença de potencial. . . . .        | 43          |
| 4.5 Rugosidades médias das amostras antes da deposição. . . . .                                     | 47          |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|        |   |                                                               |
|--------|---|---------------------------------------------------------------|
| 2D     | – | Duas dimensões                                                |
| 3D     | – | Três dimensões                                                |
| CAPES  | – | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior   |
| CCD    | – | <i>Charge-Coupled Device</i>                                  |
|        | – | Dispositivo de Carga Acoplada                                 |
| CETR   | – | <i>Center for Tribology</i>                                   |
|        | – | Centro de Tribologia                                          |
| CNPq   | – | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico |
| COF    | – | <i>Coefficient of Friction</i>                                |
|        | – | Coeficiente de atrito                                         |
| CMOS   | – | <i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i>                |
|        | – | Semicondutor metal-óxido complementar                         |
| CVD    | – | <i>Chemical Vapor Deposition</i>                              |
|        | – | Deposição química na fase vapor                               |
| DC     | – | <i>Direct Current</i>                                         |
|        | – | Corrente contínua                                             |
| DIMARE | – | Grupo de Diamante e Materiais Relacionados                    |
| DLC    | – | <i>Diamond-like Carbon</i>                                    |
|        | – | Carbono tipo diamante                                         |
| FAPESP | – | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo          |
| FWHM   | – | <i>Full Width at Half Maximum</i>                             |
|        | – | Largura a meia altura                                         |
| ISFET  | – | <i>Ion-Sensitive Field-Effect Transistor</i>                  |
|        | – | Transistor de Efeito de Campo Sensível a Íons                 |
| INPE   | – | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais                     |
| IR     | – | <i>Infrared</i>                                               |
|        | – | Infravermelho                                                 |
| LAS    | – | Laboratório Associado de Sensores e Materiais                 |
| LNLS   | – | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron                        |
| MEV    | – | Microscopia Eletrônica de Varredura                           |
| PA     | – | Analiticamente Puro                                           |
| PECVD  | – | <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>              |
|        | – | Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma          |
| PVD    | – | <i>Physical Vapor Deposition</i>                              |
|        | – | Deposição física na fase vapor                                |
| Ra     | – | Rugosidade aritmética                                         |
| RF     | – | Radio frequência                                              |
| SEM    | – | <i>Scanning Electron Microscope</i>                           |
|        | – | Microscopia Eletrônica de Varredura                           |
| SRIM   | – | <i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>                   |

|      |   |                                                      |
|------|---|------------------------------------------------------|
| TRIM | – | <i>Transport of Ions in Matter</i>                   |
| u.a. | – | Unidade Arbitrária                                   |
| UMT  | – | Ultra Micro Tribômetro                               |
| UV   | – | <i>Ultraviolet</i>                                   |
|      | – | Ultravioleta                                         |
| XPS  | – | X-ray Photoelectron Spectroscopy                     |
|      | – | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                           |   |                                                 |
|---------------------------|---|-------------------------------------------------|
| $^{\circ}\text{C}$        | – | Grau celsius                                    |
| a-C                       | – | Carbono amorfo                                  |
| a-C:H                     | – | Carbono amorfo hidrogenado                      |
| Al                        | – | Alumínio                                        |
| Ar                        | – | Argônio                                         |
| B                         | – | Boro                                            |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}$ | – | Hexano                                          |
| $\text{C}_{60}$           | – | Fulereo                                         |
| $\text{CH}_4$             | – | Metano                                          |
| C                         | – | Carbono                                         |
| CO                        | – | Monóxido de carbono                             |
| Cr                        | – | Cromo                                           |
| CrN                       | – | Nitreto de Cromo                                |
| Cu                        | – | Cobre                                           |
| $\text{Cu}_2\text{O}$     | – | Óxido de cobre                                  |
| eV                        | – | Elétron-volt                                    |
| F                         | – | Flúor                                           |
| GPa                       | – | Giga Pascal                                     |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$   | – | Ácido fosfórico                                 |
| $\text{HNO}_3$            | – | Ácido nítrico                                   |
| $I_D/I_G$                 | – | Razão entre as intensidades das bandas no Raman |
| kV                        | – | Kilo volt                                       |
| keV                       | – | Kilo elétron volt                               |
| l                         | – | Litro                                           |
| l/s                       | – | Litro por segundo                               |
| $\text{m}^3/\text{h}$     | – | Metro cúbico por hora                           |
| min                       | – | Minuto                                          |
| mm                        | – | Milímetro                                       |
| mW                        | – | Mili Watt                                       |
| N                         | – | Nitrogênio                                      |
| Ni                        | – | Níquel                                          |
| Pa                        | – | Pascal                                          |
| sccm                      | – | <i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i>     |
|                           | – | Centímetro cúbico por minuto                    |
| $sp^3$ , $sp^2$ , $sp^1$  | – | hibridizações                                   |
| S                         | – | Enxofre                                         |
| Si                        | – | Silício                                         |
| SO                        | – | Monóxido de enxofre                             |
| SiC                       | – | Carbeto de silício                              |
| $\text{SiH}_4$            | – | Silano                                          |

|                  |   |                                                    |
|------------------|---|----------------------------------------------------|
| $SiO_2$          | – | Dióxido de silício                                 |
| Ta               | – | Tântalo                                            |
| Ti               | – | Titânio                                            |
| TiC              | – | Carbeto de titânio                                 |
| TiN              | – | Nitreto de nitrogênio                              |
| TiCN             | – | Carbonitreto de titânio                            |
| ta-C             | – | Carbono amorfo tetraédrico                         |
| ta-C:H           | – | Carbono amorfo hidrogenado tetraédrico             |
| Ti-6Al-4V        | – | Liga de titânio com 6% de alumínio e 4% de vanádio |
| W                | – | Tungstênio                                         |
| Zr               | – | Zircônio                                           |
| V                | – | Volts                                              |
| $V\mu m^{-1}$    | – | Volts por micrometro                               |
| Å                | – | Ångström                                           |
| $\sigma$ e $\pi$ | – | Ligações do carbono                                |
| $\lambda$        | – | Comprimento de onda                                |
| $\mu m$          | – | Micrometro                                         |

## SUMÁRIO

|                                                                 | <u>Pág.</u> |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>1 INTRODUÇÃO . . . . .</b>                                   | <b>1</b>    |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .</b>                        | <b>3</b>    |
| 2.1 Cobre . . . . .                                             | 3           |
| 2.2 Carbono e filmes de DLC . . . . .                           | 4           |
| 2.2.1 Mecanismos de deposição e subimplantação iônica . . . . . | 7           |
| 2.2.2 Aderência e tensão residual . . . . .                     | 9           |
| 2.2.3 Propriedades tribológicas . . . . .                       | 12          |
| 2.2.4 Aplicações . . . . .                                      | 15          |
| 2.3 Técnicas de caracterização . . . . .                        | 17          |
| 2.3.1 Espectroscopia Raman . . . . .                            | 17          |
| 2.3.2 Perfilometria . . . . .                                   | 18          |
| 2.3.3 Riscamento . . . . .                                      | 19          |
| 2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura . . . . .             | 21          |
| 2.4 Simulação computacional . . . . .                           | 22          |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .</b>                          | <b>25</b>   |
| 3.1 Simulação computacional . . . . .                           | 25          |
| 3.2 Preparação das amostras . . . . .                           | 27          |
| 3.2.1 Produção e limpeza dos substratos . . . . .               | 27          |
| 3.2.2 Câmara de deposição . . . . .                             | 28          |
| 3.2.3 Deposição dos filmes de DLC . . . . .                     | 29          |
| 3.3 Caracterização dos filmes . . . . .                         | 30          |
| 3.3.1 Espectroscopia de espalhamento Raman . . . . .            | 30          |
| 3.3.2 Perfilometria . . . . .                                   | 31          |
| 3.3.3 Microscopia . . . . .                                     | 31          |
| 3.3.4 Riscamento . . . . .                                      | 32          |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>                      | <b>33</b>   |
| 4.1 Simulações SRIM . . . . .                                   | 33          |
| 4.1.1 Síntese dos resultados teóricos . . . . .                 | 42          |
| 4.2 Resultados experimentais . . . . .                          | 43          |
| 4.2.1 Espectroscopia Raman . . . . .                            | 43          |

|          |                                                            |           |
|----------|------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.2    | Perfilometria . . . . .                                    | 47        |
| 4.2.3    | Riscamento . . . . .                                       | 50        |
| 4.2.4    | Microscopia . . . . .                                      | 54        |
| 4.2.5    | Síntese dos resultados experimentais . . . . .             | 57        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES . . . . .</b>                                | <b>59</b> |
| <b>6</b> | <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>          | <b>61</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>                | <b>63</b> |
|          | <b>APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA . . . . .</b>          | <b>73</b> |
| A.1      | Artigos publicados em periódicos . . . . .                 | 73        |
| A.2      | Trabalhos apresentados em congressos científicos . . . . . | 73        |

## 1 INTRODUÇÃO

Buscar desenvolver e pesquisar materiais à base de carbono com propriedades avançadas trata-se de uma necessidade fundamental para o crescimento e avanço das indústrias aeroespacial, biomédica, eletrônica, mecânica, entre outras (CAPOTE, 2003). Os filmes de carbono-tipo diamante (*Diamond-like Carbon*, DLC) têm atraído grande atenção nos últimos tempos devido às suas propriedades diferenciadas, como alta dureza, inércia química, baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste (TRAVA-AIROLDI et al., 2007). Esse singular conjunto de propriedades pode ser associado a mais vasta área de aplicação que um específico filme/cobertura pode contribuir. Esses filmes são hoje utilizados como lubrificantes sólidos, revestimentos protetores de superfícies expostas ao ambiente espacial, são resistentes à radiação ionizante, revestimentos de superfícies expostas em ambientes químicos agressivos, como na indústria do petróleo, na indústria de celulose, entre outras. Também é um material biocompatível que pode ser utilizado como revestimento de próteses ortopédicas, cateteres, entre outros (MARCIANO, 2011).

O foco da investigação deste trabalho está centrado na obtenção de filmes de DLC com alta aderência em cobre, para aplicação em sistemas de ultra alto vácuo, onde o filme evitaria a desgaseificação devido à incidência de radiação. Kralik e Katsir (2009) estudaram filmes de DLC em cobre para aplicações criogênicas, Gong e Scheponik (2009) patentearam revestimentos com interface de titânio para melhorar a adesão dos filmes de DLC no cobre em sistemas corrosivos. Uddin et al. (2012) pesquisaram a deposição de DLC em substratos de cobre, mas sem a qualidade superficial encontrada neste trabalho.

No decorrer do desenvolvimento desse projeto, investigaram-se as propriedades mecânicas dos filmes de DLC e a sua deposição a partir de diferentes hidrocarbonetos, a fim de alcançar altas taxas de crescimento e compreender os mecanismos de incorporação dos átomos, principalmente do silício, envolvidos durante a deposição de filmes de DLC na superfície do cobre. Nesse trabalho foi utilizado o método de Deposição Química na fase Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - PECVD), modificado com fonte DC (*Direct Current*, corrente contínua) pulsada.

Os efeitos relacionados com a alteração no parâmetro da diferença de potencial serão analisados a partir de duas etapas: uma teórica e outra prática. No campo teórico, o estudo será ajustado utilizando a simulação computacional numérica, no qual será realizada uma análise densa dos resultados para agregar conhecimento na

parte experimental. Em relação à parte prática, será realizada a caracterização e interpretação dos dados obtidos via experimentos laboratoriais. Por fim, correlações serão realizadas entre as duas etapas do trabalho, tentando identificar tendências de comportamento, além de desafios a serem alcançados para maior compreensão do fenômeno.

Os próximos capítulos estão organizados da seguinte maneira:

- Capítulo 2: Apresentação dos conceitos relativos aos principais tópicos discutidos ao longo do trabalho;
- Capítulo 3: Apresentação dos procedimentos e materiais empregados na busca de se entender os processos de obtenção da aderência dos filmes de DLC;
- Capítulo 4: Exposição e discussão dos resultados obtidos por simulação e caracterização;
- Capítulo 5: Conclusões;
- Capítulo 6: Sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados tópicos relacionados ao cobre e o DLC, seguindo pelos processos de deposição, suas aplicações, análise de suas propriedades mecânicas e tribológicas e finalizando com as técnicas utilizadas para caracterização e a simulação computacional.

### 2.1 Cobre

O cobre foi usado pela primeira vez pelo homem há mais de 10 mil anos. Os primeiros artefatos conhecidos produzidos a partir do metal fundido foram feitos de cobre. Hoje, cobre e suas ligas, continuam sendo um dos principais grupos de metais comerciais, ocupando o terceiro lugar, atrás apenas de ferro/aço e alumínio na produção e consumo. Eles são amplamente utilizados por serem excelentes condutores elétricos e térmicos, resistentes à corrosão, pela facilidade de fabricação e boa resistência à fadiga (DAVIS, 2001).

As ligas de cobre mais comuns são os latões, no qual o zinco, na forma de uma impureza substitucional, é o elemento de liga predominante. Os bronzes são ligas de cobre com vários outros elementos, incluindo o estanho, alumínio, silício e o níquel. Essas ligas são relativamente mais resistentes do que os latões, embora ainda possuam um alto grau de resistência à corrosão. Elas geralmente não são magnéticas e podem ser facilmente soldadas e brasadas (CALLISTER, 2006).

Um pouco mais de 60 % de cobre e suas ligas são utilizados devido a sua condutividade elétrica. A maior parte destas aplicações é em cabos e fios, contatos elétricos, e uma grande variedade de outros componentes que são necessários para passagem da corrente elétrica. Devido à sua notável capacidade para resistir à corrosão, cobs, latões e bronzes são aplicados em tubos, válvulas e acessórios para sistemas de transporte de água potável ou de outros fluidos aquosos. Cobre e suas ligas também são bons condutores de calor, tornando-os ideais para aplicações de transferência de calor, por exemplo, radiadores e trocadores de calor (DAVIS, 2001).

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do cobre podem ser melhoradas pela formação de ligas. A maioria das ligas de cobre não pode ser endurecida ou ter sua resistência aumentada por tratamento térmico; conseqüentemente, o trabalho a frio e/ou a formação de ligas por solução sólida devem ser utilizados para melhorar essas propriedades mecânicas (CALLISTER, 2006).

## 2.2 Carbono e filmes de DLC

O carbono é o sexto componente da tabela periódica, e se tornou um dos elementos mais fascinantes da natureza. Seus tipos de estruturas cristalinas são bem conhecidas, como, a estrutura de diamante, a estrutura em camadas de grafite e diamante hexagonal compacto. Mais recentemente, fulereno ( $C_{60}$ ) e nanotubos têm criado bastante interesse científico (WEI; NARAYAN, 2000).

A grande variedade de estruturas e propriedades exibidas pelo carbono decorre de sua química singular. A configuração do estado fundamental de carbono é  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , o que sugere que um átomo de carbono deve ser capaz de formar apenas duas ligações. O carbono tetravalente é obtido permitindo a promoção, ou seja, a excitação de um elétron para um orbital de maior energia. Embora a ascensão de elétrons demande energia, é apropriado se a energia for recuperada no ganho de força da ligação ou em número de ligações formadas. No carbono, a promoção de um elétron  $2s$  para um orbital  $2p$  leva à configuração  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , com quatro elétrons desemparelhados em orbitais separados. Estes elétrons podem emparelhar com quatro elétrons em orbitais fornecidos por quatro átomos de outros elétrons, portanto, formar quatro pares de elétrons com ligações  $\sigma$ . A formação de quatro ligações é uma característica do carbono porque a solicitação de energia é muito pequena: o elétron promovido deixa um duplo orbital  $2s$  ocupado e entra numa vacância no orbital  $2p$ , portanto aliviando significativamente a repulsão elétron-elétron anterior (ATKINS; PAULA, 2006).

Revestimentos de DLC são caracterizados por baixo atrito, alta resistência ao desgaste e elevada dureza. Em engenharia mecânica, baixo atrito significa menor perda de energia, maior confiabilidade e uma melhor resistência ao desgaste. Hoje em dia, o filme de DLC é aplicado na indústria em diversos campos, tais como, biotecnologia, ferramentas, peças de mecânica entre outras. DLC têm estrutura amorfa ao contrário do diamante e grafite. Entre as estruturas de ligação estão incluídas hibridizações  $sp^3$  (tipo diamante ou ligação tetraédrica),  $sp^2$  (tipo grafite ou ligação trigonal) e  $sp^1$  com ligação C-C (RYEOL et al., 2011). Os três tipos de hibridação estão ilustrados esquematicamente na Figura 2.1. No caso do diamante, todos os átomos de carbono formam ligações  $\sigma$  com os quatro orbitais híbridos  $sp^3$ . Grafite utiliza a hibridação  $sp^2$  para formar uma estrutura trigonal plana consistindo em três ligações  $\sigma$ , e o orbital restante  $p_z$  forma uma ligação  $\pi$  relativamente fraca que é perpendicular ao triângulo. Esta configuração faz com que a estrutura do grafite em camadas possa ser usada como um bom lubrificante. Nota-se a grande diversidade de

propriedades de carbono resultantes de diferenças no tipo de ligação e da estrutura atômica: enquanto uma das duas estruturas é considerada o material mais duro conhecido, o seu homólogo tem sido amplamente utilizado como um bom lubrificante (WEI; NARAYAN, 2000).

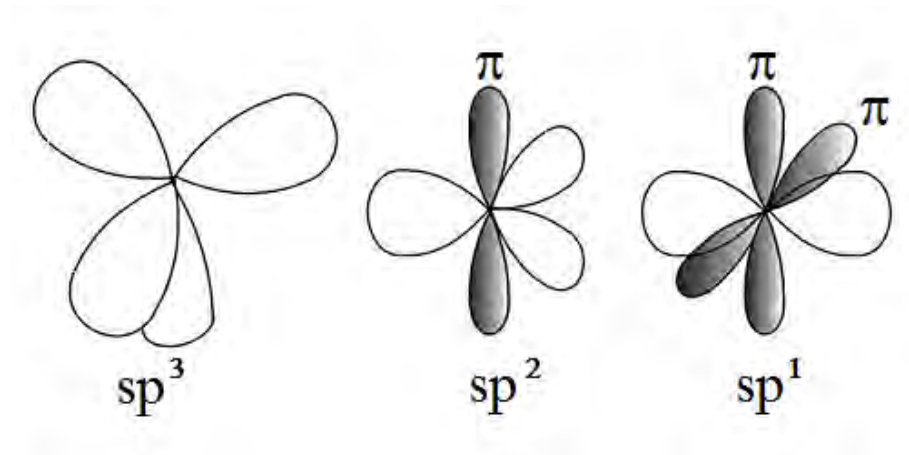


Figura 2.1 - Ilustração esquemática das três possíveis hibridizações do carbono.  
Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

Os filmes de DLC, com propriedades que variam entre a do diamante e do grafite, têm sido investigados nas últimas décadas, desde o trabalho de Aisenberg e Chabot (1971). Eles demonstraram o papel essencial da energia das partículas na obtenção de filmes de carbono duros, substancialmente amorfos, com uma quantia significativa de carbono com hibridizações  $sp^3$ . Uma variedade de métodos (feixe de íons, a arco, ablação a laser, *sputtering* e plasma) utilizam diferentes energias para depositar estes filmes que podem conter (a-C:H) ou não hidrogênio. A variedade dos sistemas de deposição deu origem a uma diversidade de filmes com nomenclaturas diferentes (DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C, carbono duro, entre outras) (LIFSHITZ, 1996).

DLC não consiste apenas em carbonos amorfos (a-C), mas também dos tipos de carbono amorfo hidrogenados, a-C:H. É apropriado exibir as composições das várias formas de carbono amorfos C-H no diagrama de fase ternário, como na Figura 2.2 (ROBERTSON, 2002). Esses filmes quando preparados por métodos de Deposição Química na Fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) contêm uma elevada porcentagem de hidrogênio. Filmes obtidos desta forma encontram-se no centro do triângulo do diagrama ternário com uma fração de átomos de carbono distribuída entre hibridizações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e com um conteúdo de hidrogênio inferior a 40 at.%

(KROGER et al., 2003).

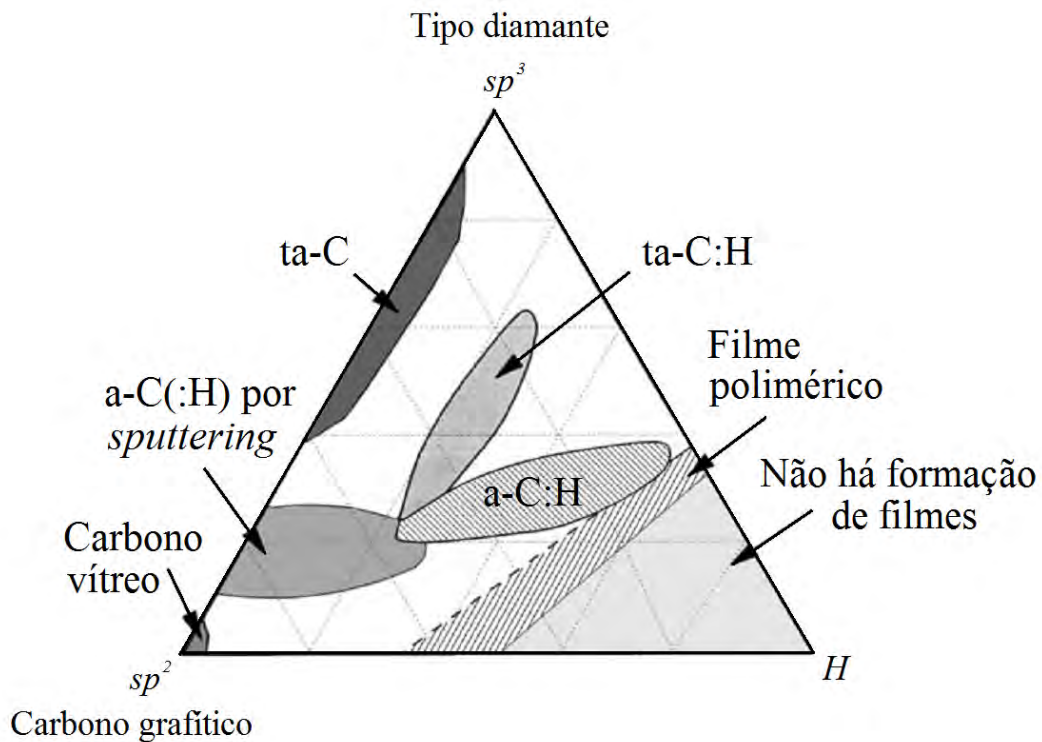


Figura 2.2 - Diagrama de fases ternário das ligações entre os tipos de carbono amorfo e hidrogênio.

Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) é reconhecido como um material promissor alternativo para diversas aplicações, tais como ferramentas de corte e desgaste devido à sua elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, alta condutividade térmica e transparência muito elevada na região de infravermelho (IR) (DWIVEDI et al., 2012). Estas propriedades estão relacionadas com os tipos de ligações, isto é, proporção de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  na rede do carbono (NAKAO et al., 2013).

Baseado nas propriedades das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , Robertson e O'Reilly (1987) propõe um modelo para explicar a microestrutura dos filmes de a-C:H. O modelo é conhecido como modelo de aglomerados (*clusters*) e permite explicar as propriedades relevantes dos filmes de a-C:H. Segundo esse modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como pequenos aglomerados de hibridizações  $sp^2$ , anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por hibridizações  $sp^3$ . Também se pode falar do arranjo estrutural como um composto bifásico, no qual os aglomerados de hibridizações  $sp^2$

estão imersos em uma matriz de hibridizações  $sp^3$ . As dimensões desses aglomerados de hibridizações  $sp^2$  determinariam a largura da banda  $\pi$ - $\pi$  (ROMERO et al., 2013).

Dentro da estrutura amorfa dos filmes a-C:H, composta essencialmente por carbonos hibridizados nas formas  $sp^2$  e  $sp^3$ , os  $sp^2$  podem formar anéis grafíticos/aromáticos e/ou cadeias olefinas, enquanto os  $sp^3$  formam tetraedros e ligações terminais -C:H- $n$  ( $n = 1 - 3$ ). Portanto, nos filmes de DLC existe uma grande variedade de tipos estruturais que podem se arranjar geometricamente de diversas formas: anéis, cadeias, tetraedros, entre outros. Na Figura 2.3 mostra-se um esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes nos filmes de carbono amorfo. Essa diversidade de estruturas é o que dificulta sua completa caracterização (ROBERTSON; O'REILLY, 1987).

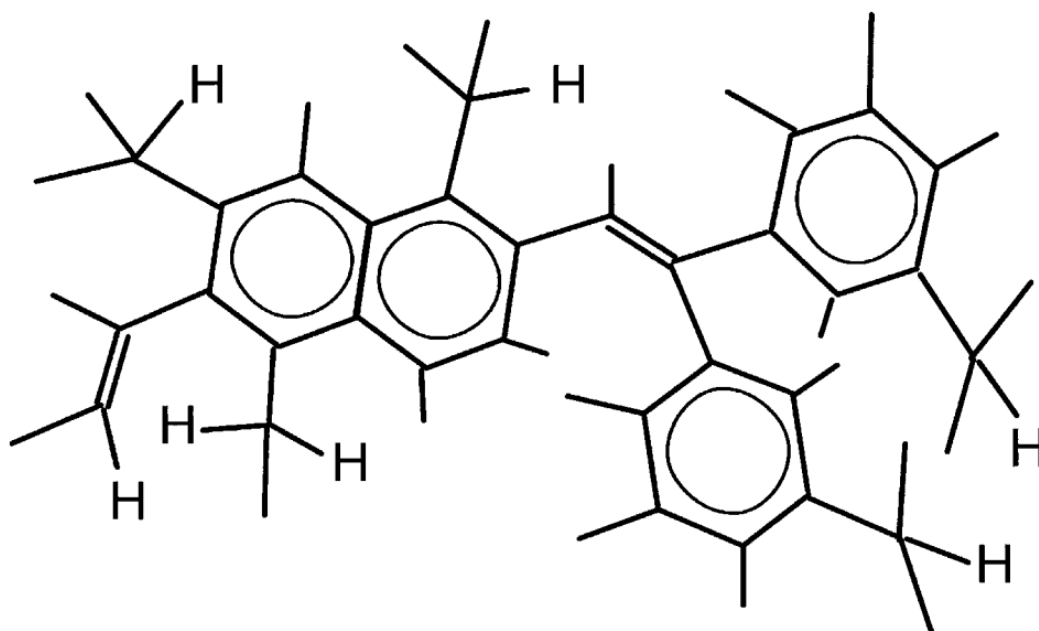


Figura 2.3 - Ilustração esquemática dos aglomerados de hibridizações  $sp^2$  em filmes a-C:H.  
Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

### 2.2.1 Mecanismos de deposição e subimplantação iônica

Pesquisas em revestimento de DLC empregam diversas técnicas de deposição, tanto Deposição Física na Fase Vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD) quanto CVD utilizando fonte DC ou RF (rádio frequência) para fornecimento de energia. Esses filmes finos são compostos por ablação a laser, por *sputtering* e feixe de íons (IBAD).

No entanto, estes métodos de deposição diminuíram a produtividade e mostraram propriedades mecânicas mais baixas em razão da adesão e dureza causadas pela insuficiência e baixa densidade de íons sobre a área de deposição (RYEOL et al., 2011).

A técnica PECVD é caracterizada por ter uma alta potência de aceleração dos íons, menor custo com equipamentos e com o crescimento dos filmes se comparado com outros métodos. Por isso, PECVD tem um grande potencial de aplicação generalizada em diversos seguimentos indústrias, desde que sua aderência possa ser melhorada (MORI; TACHIKAWA, 2002). O método de deposição mais popular em laboratórios é o PECVD - RF, o reator consiste em dois eletrodos de áreas diferentes (ROBERTSON, 2002). Trava-Airoldi et al. (2007) verificaram que a técnica PECVD - DC pulsado apresenta melhores resultados de aderência, baixo coeficiente de atrito, filmes com relativa tensão interna reduzida, alta dureza e menor custo de produção quando comparada às técnicas PACVD - RF e IBAD.

Estudos paramétricos da superfície do crescimento do filme de DLC levaram Lifshitz et al. (1995) a propor um modelo de subimplantação que descreve a formação do filme de forma subsuperficial. De acordo com este modelo, a evolução dos filmes é determinada por processos de incorporação colisionais (induzindo as tensões residuais) ou por difusão (aliviando as tensões residuais) dos átomos de carbono nas camadas de crescimento da subsuperfície. Moller (1991) estudou esta ideia mais detalhadamente, concluindo que os átomos com hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  podem ser deslocados para posições intersticiais. A fração de átomos com hibridização  $sp^3$  aumenta se houver um deslocamento preferencial dos átomos com hibridização  $sp^2$ .

O mecanismo de deposição, assim como em outros filmes não hidrogenados, segue o modelo de subimplantação, que se resume (ROBERTSON, 2002):

- Incidência de um íon molecular de alta energia na superfície do filme;
- Quebra em íons atômicos, com igual distribuição da energia;
- Cada íon atômico é subimplantado independentemente com a energia anterior.

Robertson (2002) propõe que o processo de subimplantação favoreça um aumento metaestável na densidade, que favorece a formação de hibridizações  $sp^3$ . Sendo necessário um crescimento subsuperficial em um volume limitado para formar hibridizações do tipo  $sp^3$ .

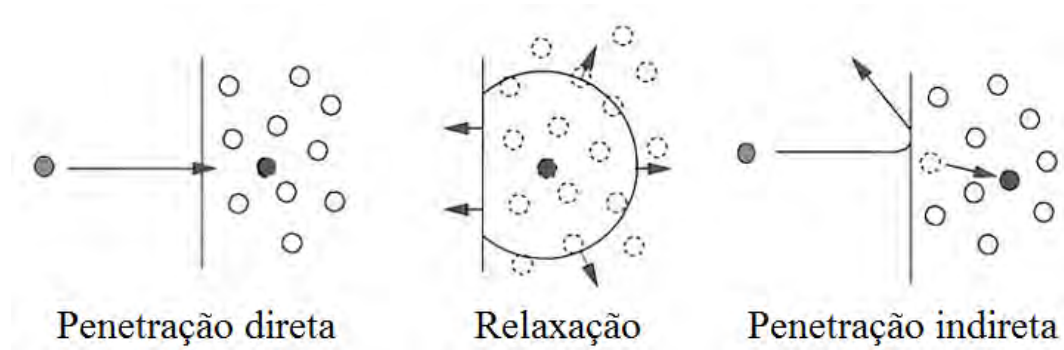


Figura 2.4 - Esquema do processo básico de subimplantação: (a) penetração direta, (b) relaxação da região densificada e (c) penetração indireta ou por colisão com recuo (*knock-on*) dos átomos da superfície.

Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

### 2.2.2 Aderência e tensão residual

Em geral, a microestrutura dos filmes é afetada por condições de preparação, relacionados com a quantidade de espécies de íons e da energia dos íons ou da distribuição de energia. A pressão do gás argônio é um parâmetro importante, que afeta o *sputtering* e a deposição do filme (NAKAO et al., 2013). A adesão é fortemente dependente do método de preparação dos substratos, sendo que as melhores adesões são obtidas em substratos que formam carbetos, tais como Si, Fe e Ti (BONETTI, 2008).

A capacidade de unir vários estados de hibridizações do carbono no DLC, alterando os parâmetros do processo levou a pesquisa recente em explorar suas propriedades eletrônicas e fotovoltaicas. No entanto, pouca adesão dos filmes de DLC com o substrato devido à elevada tensão de compressão residual, restringe suas aplicações de maneira generalizada. Foi observado que a adesão de filmes de DLC com substratos pode ser melhorada através da dopagem com silício, nitrogênio e flúor (Si, N, F). Em contraste, a incorporação de metais em filmes DLC é um método alternativo, que melhora a aderência desses filmes com o substrato, sem afetar as suas outras propriedades. Além disso, a baixa condutividade elétrica nos filmes de DLC, que limita a sua aplicação com potencial elétrico, pode também ser modificado através

da incorporação de metal na matriz do DLC com a sua incorporação na estrutura do DLC para melhorar as propriedades de transporte. Apesar de alguns estudos relativos à diminuição da tensão residual com adição de metal foram prontamente investigados, há uma carência de literatura para o melhoramento das propriedades de transporte com incorporação de Cu no filme de DLC (DWIVEDI et al., 2012).

Acredita-se que existem quatro principais mecanismos de adesão. Iniciando com a aderência de contato, em que a interação molecular (física, ácido-base ou covalente) ocorre através de uma interface definida lisa. Este tipo de adesão pode ser relacionada com a interação de Van der Waals. É a este mecanismo físico/químico que mais se aplica. Outro mecanismo importante é a adesão da interface induzida por difusão, na qual a primeira superfície interage como no primeiro tipo de adesão, para então, conduzir à formação de uma intercamada com espessura variável. O próximo mecanismo de adesão é o travamento mecânico, muito utilizado em materiais com coeficiente de dilatação térmica desiguais. Neste caso, o filme penetra nas superfícies rugosas ou porosas e forma-se “ganchos” que prendem as fases em conjunto. O mecanismo de adesão final proposto é o de interação eletrostática através da interface. A contribuição deste mecanismo geralmente é pequena. Em muitas situações, dois ou mais dos mecanismos são necessários para haver fixação, como pode ser visto na Figura 2.5 (BERG, 2009).

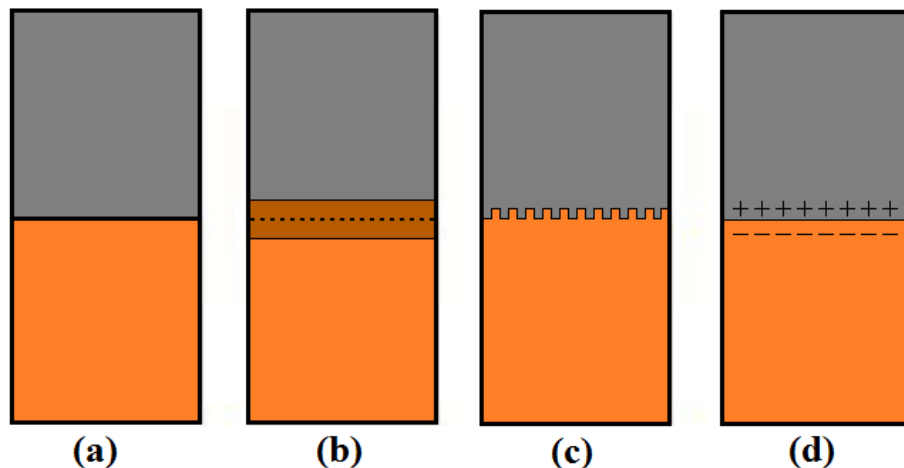


Figura 2.5 - Esquema dos mecanismos de adesão: (a) adesão por contato, (b) interface induzida por difusão, (c) travamento mecânico e (d) interação eletrostática. Fonte: Adaptada de Berg (2009).

Desenvolvimentos inovadores têm sido focados principalmente para melhorar a força

de aderência relativamente reduzida de filmes de DLC em substratos metálicos. Para isso, diferentes métodos têm sido propostos por vários grupos de pesquisa. Estes métodos são para reduzir a tensão residual e aumentar a aderência dos revestimentos de DLC. Alguns deles são baseados numa intercamada com gradiente químico ou um revestimento de multicamada entre o material do substrato e do filme de DLC. As modificações físicas/químicas do revestimento de carbono ou nos tratamentos diretos da superfície do substrato também podem favorecer para a melhora da aderência (LIMA-OLIVEIRA et al., 2012).

Diversos autores têm aplicado diferentes procedimentos com o objetivo de reduzir a tensão dos filmes de DLC depositados usando várias técnicas de deposição e diversos substratos. Entre os procedimentos mais utilizados para obter interfaces que favoreçam a aderência dos filmes de DLC, estão: deposição de camadas finas de diferentes materiais ( $Si$ ,  $Cr$ ,  $Ti$ ,  $Ta$ ,  $W$ ); dopagem ou implantação ( $B$ ,  $N$ ,  $C$ ,  $Cu$ ,  $Zr$ ,  $Ni$ ,  $Al$ ,  $F$ ); estruturas de multicamadas ( $SiC$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $TiCN$ ,  $CrN$ ); variação da tensão de autopolarização no início da deposição e utilização de tratamentos térmicos da superfície, entre outros. As intercamadas, principalmente as multicamadas, causam uma mudança contínua no coeficiente de expansão térmica e ajudam no relaxamento da tensão dos filmes, sendo vantajoso para o crescimento de filmes mais espessos e com boa aderência. Uma camada intermediária de silício entre diferentes tipos de substratos e os filmes de DLC tem sido usada para aumentar a aderência destes revestimentos (CAPOTE et al., 2006).

As condições de aceleração energética a qual leva ao aparecimento de altas tensões residuais também favorecem a formação de filmes muito densos. Infelizmente, a alta tensão residual causa falha na região de interface entre filme e substrato, prejudicando sua adesão (BONETTI, 2008). A tensão residual interna dos filmes duros de DLC geralmente é causada por defeitos e impurezas na estrutura e aumenta com a espessura dos mesmos, e está relacionada com a pouca aderência destes filmes em substratos metálicos. A tensão residual interna comumente aumenta com a espessura do filme no começo do crescimento, alcançando um valor máximo em determinada espessura e então decrescendo até um valor constante à medida que a espessura do filme aumenta (CHEN; GAO, 2000).

As tensões externas são muitas vezes devido à incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato e os desvios de temperatura entre a deposição e a operação do componente revestido. Tensões residuais desta origem são nomeadas tensões térmicas. Tensões residuais térmicas são resultantes da diferença

entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato. Se o filme é fino em comparação com o substrato, a contração/expansão térmica do substrato será relativamente afetada pela presença do revestimento e toda a incompatibilidade será essencialmente acumulada como tensões térmicas no filme. As tensões causadas por imperfeições no crescimento dos filmes ou por imperfeições introduzidas durante a aplicação do revestimento são denotadas tensões intrínsecas. Essas tensões são tensões residuais internas que se originam a partir da forma do crescimento do filme. Para revestimentos depositados a vácuo tensões intrínsecas são um resultado típico de defeitos cristalográficos acumulados que estão incorporadas no filme durante a deposição, por exemplo, por bombardeamento iônico (THOMPSON; CAREL, 1996).

Em materiais macios, de baixo ponto de fusão, como o alumínio, a difusão do material tende a relaxar as tensões internas e evitar a sua acumulação. No entanto, os defeitos podem também ser o resultado de um processo de difusão. Em materiais duros, com o ponto de fusão elevado, como o cromo, filmes depositados a uma temperatura baixa, as tensões intrínsecas acumulam-se e tendem a se sobressair sobre tensões térmicas. Trincas e deformações por tensões residuais são comumente observadas (HOLMBERG et al., 2009).

A deposição de uma camada de *Si* entre o filme de DLC e o substrato, possibilita a melhora das propriedades tribológicas de modo que essa intercamada possua essencialmente duas funções: aumentar a força da ligação entre o filme e o substrato e diminuir a tensão residual interfacial (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Em sistemas de múltiplas camadas, a tensão intrínseca pode ser eficazmente reduzida através da concepção de materiais compósitos e de número de interfaces (XU et al., 2013).

### 2.2.3 Propriedades tribológicas

Nos últimos anos, os esforços experimentais têm-se concentrado em melhorar as características de filmes de DLC como adesão, estabilidade térmica e resistência mecânica através do desenvolvimento do metal aderido ao DLC (VARMA et al., 2001). Muitos pesquisadores estão interessados em filmes de DLC por seu baixo coeficiente de atrito (COF), elevada dureza, boa resistência ao desgaste e proteção da superfície revestida (WANG et al., 2013).

Estas vantagens e potenciais o tornam adequado para muitas aplicações tribológicas em sistemas mecânicos. No campo industrial, vários revestimentos usados como lubrificantes sólidos foram empregados para melhorar os desempenhos tribológicos de componentes mecânicos em algumas condições especiais, tais como o ambiente muito

limpo, carga intensa, temperatura de trabalho elevada, e onde filmes lubrificantes fluidos não podem ser utilizados ou formados. Portanto, os estudos fundamentais para investigar as correlações entre as características tribológicas específicas dos revestimentos de DLC e condições de trabalho (pressão de contato, velocidade de deslizamento, condição de rolamento, condição de lubrificação, entre outros.) são importantes, e podem oferecer informações úteis para prever comportamentos tribológicos de revestimentos de DLC aplicados a certos elementos de máquinas (KIM; KIM, 2013). Procura-se mostrar no diagrama da Figura 2.6 pontos importantes de estudo da superfície envolvendo os mecanismos de contato.

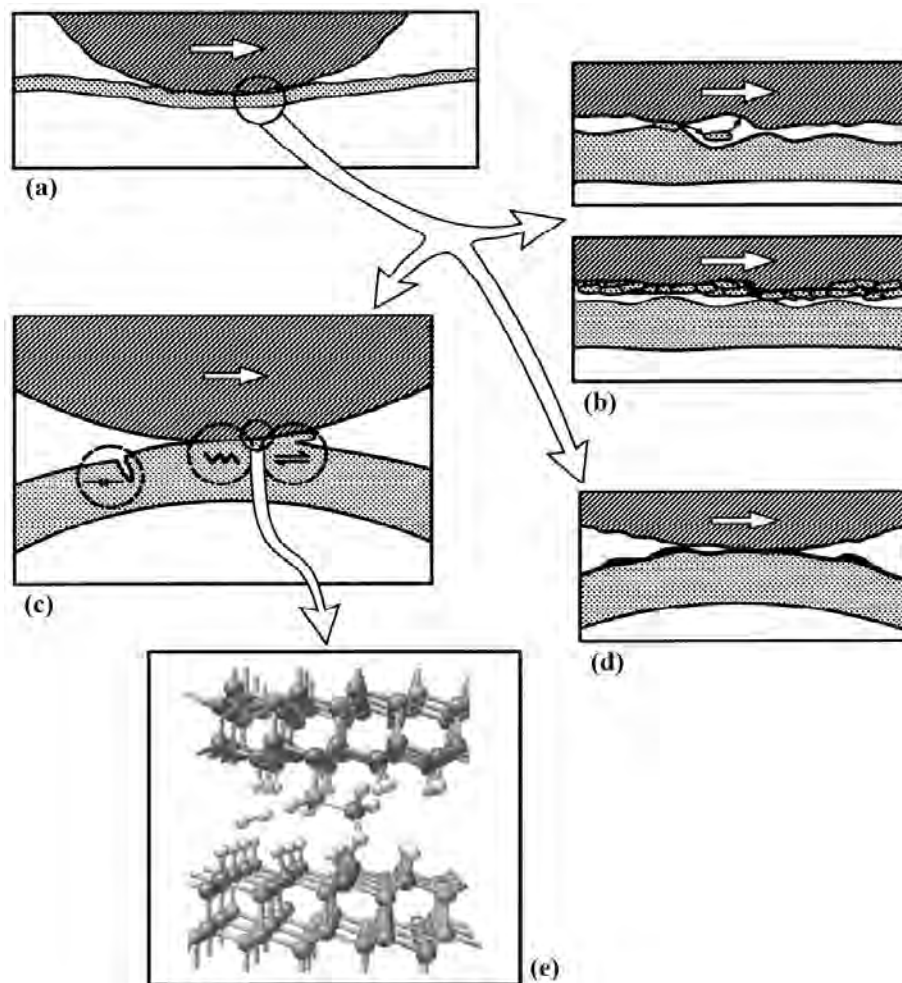


Figura 2.6 - Mecanismos de contato tribológico: (a) macromecânico, (b) transferência de material, (c) micromecânico, (d) triboquímico e (e) contato nanomecânico.  
Fonte: Adaptada de Holmberg et al. (1998).

O processo tribológico completo é muito complexo, pois envolve simultaneamente atrito, desgaste e mecanismos de deformação em diferentes níveis de escalas e de diferentes tipos. Para alcançar uma boa compreensão do processo tribológico e compreender as interações, se faz necessário analisar separadamente as mudanças tribológicas de quatro maneiras diferentes: efeitos mecânicos em escala macro e micro, os efeitos químicos e a ocorrência da transferência de material e/ou formação de terceiro corpo (HOLMBERG et al., 1998).

O estado de tensão dentro de um revestimento é crucial, uma vez que influencia muitas propriedades do substrato revestido, incluindo a possibilidade por falha na adesão, o risco de fissuras pelo revestimento ou por dentro do mesmo, a resistência abrasiva ao desgaste, a probabilidade de falha por fadiga, a tendência da corrosão por tensão residual, a dureza, e muitos outros. Os revestimentos mais finos são carregados por tensões internas relativamente elevadas. Isto significa que - também na ausência de quaisquer cargas externas - o revestimento é elasticamente tensionado ou comprimido sobre a superfície do substrato. Correspondentemente, cargas externas, por exemplo, por contato mecânico contra um corpo estacionário ou em movimento pode causar quaisquer combinação de flexão, tensão, compressão ou de cisalhamento. Estas tensões irão localmente ou globalmente alterar a forma e tamanho de um objeto. Um revestimento fino em tal objeto, naturalmente torna-se forçado por esta alteração. As cargas internas e externas se combinam para tornar o estado de tensão total do revestimento (HOLMBERG et al., 2009).

DLC é um material ou revestimento que pode fornecer tanto dureza elevada e baixo atrito a seco em condições de deslizamento. A maioria dos filmes de DLC identificados na Figura 2.2 são inerentemente duros e lubrificantes em condições típicas de deslizamento. A Figura 2.7 ilustra melhor este ponto por categorizar várias classes de revestimentos tribológicos em relação à sua dureza típica e os valores de atrito. Não há correlação direta e universal entre dureza e coeficientes de atrito em materiais de engenharia (DONNET; ERDEMIR, 2007).

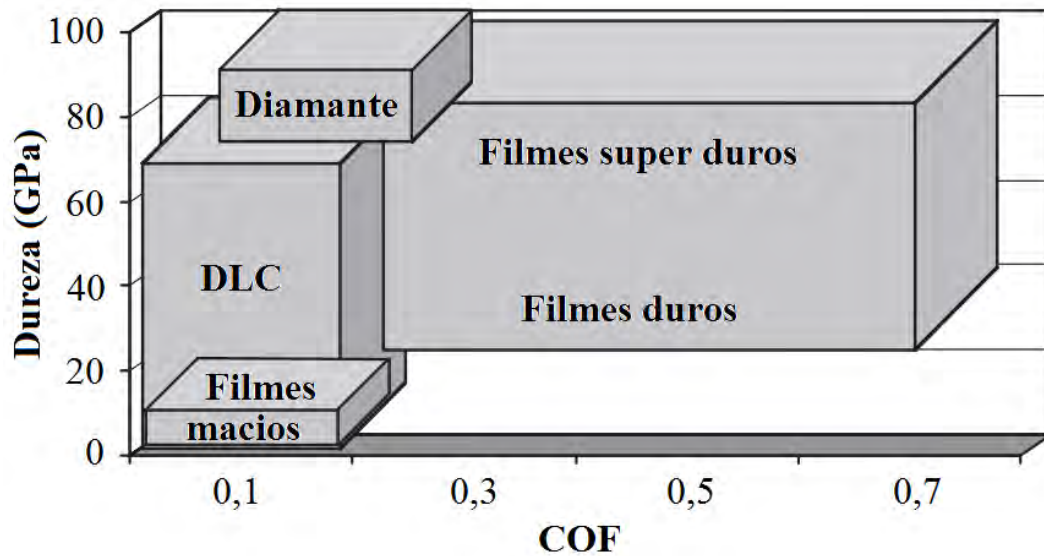


Figura 2.7 - Representação esquemática da dureza e coeficiente de atrito (COF) de revestimentos a base de carbono e outros.

Fonte: Adaptada de [Donnet e Erdemir \(2007\)](#).

#### 2.2.4 Aplicações

Filmes de DLC podem ser usados como filtros nas janelas de modo a reduzir o aquecimento das salas refrigeradas por sistemas de condicionamento de ar, economizando energia. Esta aplicação é possível porque esses filmes absorvem frequências que afetam o monóxido de carbono (CO) e o monóxido de enxofre (SO), que são responsáveis pelo aquecimento do ambiente, além do efeito de estufa ([RIZZO; MANSANO, 2011](#)).

Filmes de DLC são considerados excelentes candidatos para aplicações biomédicas. A superfície lisa dos filmes de DLC é vantajosa para a aplicação biológica, e a inércia química do material permite um tempo de vida longo no meio biológico. Duas aplicações potenciais dos filmes finos de DLC no campo biomédico são: revestimento da superfície dos implantes; e tratamento superficial de ferramentas biomédicas ou aparelhos que modificam as superfícies, dando propriedades superficiais diferentes do DLC e dos materiais do substrato ([YIN et al., 2008](#)).

Uma variedade de dispositivos médicos, tais como as articulações do quadril e do joelho, *stents* cardíacos (usados em angioplastia), válvulas do coração, lentes intraoculares são implantados no corpo humano. A fim de realizar a sua função, os implantes devem ser utilizados em ambiente com controle de células, sem defeitos e

mantendo a integridade no interior do corpo. Os implantes do quadril e do joelho são expostos ao movimento de deslizamento, o que pode provocar o desgaste das superfícies em contato. O aço inoxidável é o material para implante de quadril mais antigo, mas tem sido substituído principalmente porque tem um maior coeficiente de atrito com o polietileno e, portanto, o desgaste do plástico da fossa do acetábulo é mais rápido do que com os outros pretendentes. O afrouxamento da fixação é uma das principais causas de insucesso dos implantes articulares. Revestimentos de proteção, tais como filmes finos de DLC podem reduzir a corrosão e o desgaste, e podem evitar ou atenuar os problemas descritos e estender a vida útil dos implantes para o benefício dos pacientes (LOIR et al., 2004).

Além disso, na indústria microeletrônica, filmes de DLC podem ser usados na fabricação de sensores, agindo como máscara para camada de silício na corrosão do KOH (hidróxido de potássio), e camadas de seleção de íons em sensores de íons por efeito de campo (ISFET - Transistor de Efeito de Campo Sensível a Íons). Materiais baseados em carbono, como filmes de DLC, diamante e Nanotubos, têm emissão de campo para campos elétricos de cerca de  $10 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ , tornando estes materiais ainda mais interessantes para aplicações eletrônicas. Em baixas frequências, a constante dielétrica do material mais utilizado, o  $\text{SiO}_2$  é de 3,9, mas é possível alcançar valores mais baixos utilizando diferentes materiais à base de carbono. Portanto, os filmes de DLC podem ser usados como isolante em tecnologia CMOS (empregada na fabricação de circuitos integrados) para substituir  $\text{SiO}_2$ . É claro que, vários outros parâmetros devem ser considerados, por exemplo, ser estável a temperaturas de  $400^\circ\text{C}$ , com baixa tensão mecânica, boa aderência e ter um processo de fabricação industrialmente aceitável (RIZZO; MANSANO, 2011).

É notório que o diamante cristalino é o material mais duro conhecido, apresenta efeitos piezo resistivo consideráveis, mas a temperatura de fabricação elevada de mais de  $700^\circ\text{C}$  e os custos impedem grandes aplicações industriais. Além de apresentarem propriedades diferentes dos diamantes, os filmes de carbono amorfo hidrogenados podem ser preparados a temperaturas baixas e aplicados em diferentes materiais, incluindo polímeros. Inovações futuras precisarão de sensores integrados a superfície dos filmes finos, que podem ser flexíveis e assim aplicados a zonas críticas de vários componentes técnicos para o monitoramento e controle do estado real das máquinas. Esses locais de interesse são contatos tribológicos, por exemplo, rolamentos, ferramentas e parafusos (BIEHL et al., 2006).

A tecnologia de fabricação dos filmes de carbono com a técnica de descarga em

plasma permite a sua deposição sobre substratos de aço, destinada a aplicações em vários campos, entre outros, na indústria joalheira. Apesar dos diferentes materiais e formas complexas utilizadas, os filmes apresentam propriedades como alta resistência ao desgaste, dureza adequada, transparência para a radiação em ambas as faixas de IR e ultravioleta (UV) e potencial para controlar seu índice de refração, abrindo para estes filmes um vasto campo de aplicações como revestimento antirreflexo (CLAPA et al., 2001).

O objetivo principal da conversão de energia solar é fototérmica para coletar a radiação solar e convertê-la em calor útil. Existem dois tipos principais de conversor: o coletor de placa plana, em que uma zona de um material absorvente é colocada de modo a captar a radiação solar, e o coletor de focagem, onde a radiação solar é condensada para uma área menor de absorção. Perdas de calor no coletor de placa plana são altos e a temperatura de operação raramente é superior a 70 °C. O sistema de focagem tem maior eficiência térmica e são possíveis centenas de graus Celsius para a temperatura de funcionamento. Para qualquer dos dois coletores terem eficácia, deve haver uma absorção máxima da radiação solar e as perdas de calor mínimo. O uso de DLC para este fim tem sido proposto, devido a sua capacidade de absorver radiação e possibilidade de controlar o índice de refração (LETTINGTON, 1998).

## 2.3 Técnicas de caracterização

A seguir são descritas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras deste trabalho. A escolha de cada técnica se deu devido a um estudo dos principais trabalhos publicados nos últimos anos, e levou em consideração as propriedades almejadas.

### 2.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica relativamente simples de análise não destrutiva, que não envolve a preparação especial de amostras e pode, em princípio, ser utilizada como um diagnóstico *in situ*. Assim, uma assinatura Raman característica de filmes de DLC com alto conteúdo de hibridizações  $sp^3$  poderia ser muito útil para futuros estudos que buscam aperfeiçoar o crescimento DLC e para melhorar a qualidade dos filmes do tipo diamante (PRAWER et al., 1996).

Essa técnica envolve a medição do deslocamento do comprimento de onda e da intensidade da luz dispersa inelástica a partir de moléculas sólidas e à luz espalhada Raman

ocorre em comprimentos de onda que são deslocadas da luz incidente por energias de vibrações moleculares. Espectroscopia Raman, portanto, caracteriza principalmente redes atômicas específicas que têm propriedades coletivas. Logo, a técnica pode fornecer informações sobre a estrutura de carbono. As linhas Raman podem ser deslocadas com as tensões internas, o que afeta as energias de ligação reais entre os átomos de uma estrutura de rede determinada (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

No estado amorfo, ligações de carbono são distorcidas no que diz respeito às energias do estado fundamental de ligações presentes numa estrutura cristalina ideal. Além disso, a distorção de ligação local é aumentada quando os outros tipos de átomos, tais como hidrogênio, estão presentes. Quando, neste caso, o material contém grupos aromáticos, os átomos de carbono podem ser hidrogenados, na periferia de tais grupos, e isso pode afetar o tamanho, a distribuição, assim como a sua resistência de interligação no interior do material de DLC (NEUVILLE; MATTHEWS, 2007).

A espectroscopia Raman é uma ferramenta rápida para a caracterização de carbonos amorfos. Todos os carbonos apresentam características comuns em seus espectros Raman na região de  $800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , as bandas chamadas de D e G, que se encontram próximas de  $1360$  e  $1560 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, para a excitação visível. A banda G é devido ao estiramento da ligação dos pares de átomos com hibridizações  $sp^2$ , em ambos os anéis e cadeias. A banda D é devido aos modos de respiração dos átomos com hibridizações  $sp^2$  nos anéis (CASIRAGHI et al., 2005b). Diferentes estudos demonstraram que as razões  $I_D/I_G$  são correlacionadas com o conteúdo  $sp^3$ , em que menor relação  $I_D/I_G$  corresponde a uma maior composição de hibridizações  $sp^3$  presente no filme (FOONG et al., 2011).

### 2.3.2 Perfilometria

A tensão total dos filmes de DLC é a soma das tensões interna e externa e se desenvolvem durante o processo de crescimento. As causas do aparecimento das tensões nos filmes são variadas, as externas, surgem pela diferença do coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato, e as tensões internas, em geral se desenvolvem pela presença de impurezas, de ordenamento estrutural incompleto ou completo. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico pode causar o aparecimento de tensões internas (HOLMBERG et al., 2009).

Perfilometria óptica engloba uma variedade de tecnologias de medição sem contato com o substrato, a maior parte com base em diferentes tipos de interferometria. A resolução é fortemente dependente da tecnologia utilizada, mas muitas vezes é

subnanométrica na vertical e de  $0,5\ \mu\text{m}$  na lateral. O processo inicia com um feixe de luz branca, que se divide, no qual uma parte do feixe se concentra e é refletida a partir de um ponto na superfície do objeto, e a outra parte é refletida a partir de um espelho de referência. O feixe é recombinado para produzir uma imagem de interferência. A posição de cada amostra, lente ou o espelho de referência é traduzida, utilizando um conversor piezoelétrico, para produzir a posição de interferência construtiva máxima, detectada em cada pixel por uma câmara com dispositivo de carga acoplada (*Charge-Coupled Device*, CCD), onde a superfície de objeto é observada. O software então produz e exibe um perfil tridimensional da superfície. A utilização de luz branca facilita em encontrar as franjas de interferência. Também é comum a utilização de iluminação monocromática a laser (BERG, 2009).

### 2.3.3 Riscamento

Muitas técnicas são utilizadas para examinar o desempenho da adesão de revestimentos. Teste de riscamento é um dos métodos mais práticos de avaliar a adesão de um revestimento duro e fino sobre um substrato, uma vez que é confiável e simples de executar, com nenhuma forma particular de amostra ou preparação necessária. A aderência é medida quando a carga crítica normal é alcançada e ocorre a falha do revestimento. Assumindo-se que a falha é de modo adesivo, esta carga crítica é considerada como uma avaliação da força de adesão do revestimento no substrato (LU et al., 2011). A carga crítica é fortemente dependente da espessura do revestimento e da densidade de ligações químicas (VALLI, 1986).

Durante os testes de riscamento, uma ponta do penetrador esférico desliza sobre a superfície do revestimento, para gerar uma ranhura sob uma carga gradual ou constante normal. A força tangencial pode ser medida durante o ensaio e a morfologia dos riscos é tipicamente observada simultaneamente ou posteriormente. Quando a tensão média de compressão ao longo de uma área do revestimento é superior a um valor crítico, o revestimento desprende-se do substrato para reduzir a energia elástica armazenada no revestimento enquanto sujeito à carga. Assim, a tensão média de compressão do filme crítica, responsável pelo desprendimento, pode ser uma medida de adesão do filme e substrato. No entanto, os revestimentos de diamante são muito frágeis, embora um revestimento possa suportar tensões de compressão provocadas pelo penetrador, pode-se romper na interface, causando delaminação (LU et al., 2011).

Avaliar a adesão de filmes finos é uma das tarefas mais importantes e difíceis da engenharia de superfície, pois é difícil encontrar uma definição geralmente aceita de adesão entre o filme e o substrato que leve à complexidade dos efeitos da microestrut-

tura do material, o carregamento externo e os aspectos ambientais em consideração. Os termos “adesão básica” e “adesão prática” foram introduzidas para distinguir entre estudar os aspectos fundamentais da física do fenômeno da adesão e o desenvolvimento de procedimentos de ensaio praticamente relevantes para classificar a qualidade de um revestimento. Adesão básica entende-se como sendo a soma de todas as interações interatômicas na interface do filme e do substrato. Isto pode ser quantificado como o trabalho necessário para separar completamente o filme do substrato ao longo da interface, com exclusão de todos os outros efeitos das ligações entre os átomos de ambos os materiais. A adesão prática não depende apenas da adesão básica, ela está ligada à falha dos revestimentos duros usados como proteção contra o desgaste, e dependem de uma combinação complexa das propriedades elásticas e da tenacidade à fratura do filme e do substrato, distribuição do tamanho de poros, falhas e defeitos, as condições de carga e o comportamento do atrito. Portanto, engenharia de superfície está interessada em avaliar a adesão prática (LU et al., 2013).

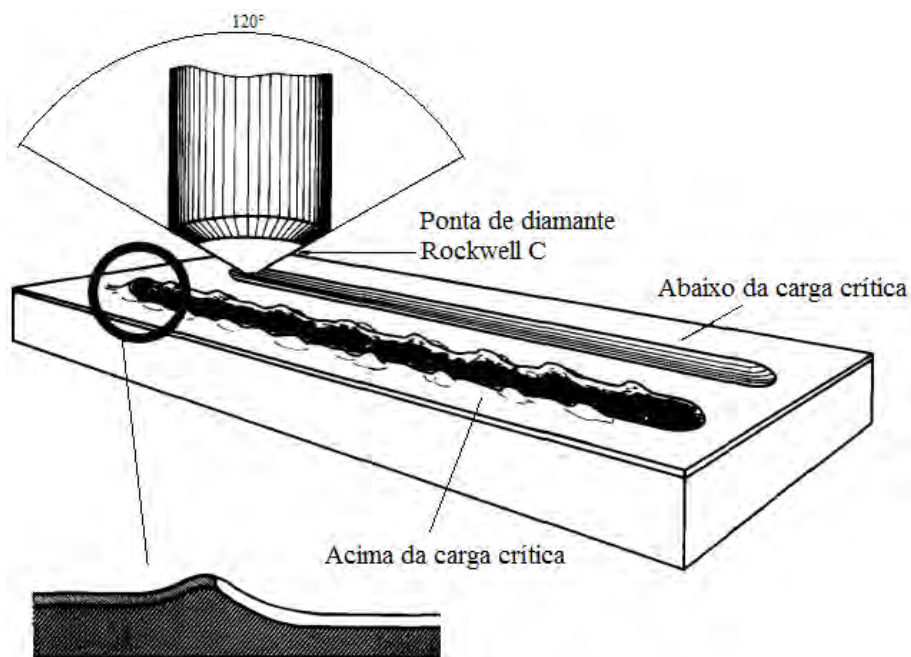


Figura 2.8 - Representação esquemática da ponta de diamante e a forma das trilhas abaixo e acima da carga crítica.

Fonte: Adaptada de Perry (1983).

Engenheiros e outros pesquisadores desejam um material com parâmetro ideal (tratando-se da adesão ou da resistência interfacial), que poderia ser usado em um

modelo adequado no sistema do estado de tensões do revestimento e substrato para determinar se o descolamento ocorre nas condições de carga em serviço. Esses dados geralmente não estão disponíveis e o desenvolvimento de tais modelos deve ser visto como um objetivo em longo prazo. Na indentação moderna com sistema de riscamento, o coeficiente de atrito pode ser medido diretamente e a relação entre este parâmetro e falha por adesão pode ser demonstrada em alguns casos (BULL; BERASETEGUI, 2006).

#### 2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Os elétrons têm propriedades ondulatórias em algumas condições com comprimentos de onda eficazes em escala nanométrica, fornecendo a motivação para microscopia eletrônica como um meio alternativo de medir a topografia com resoluções de interesse para a nanociência. A microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) analisa elétrons retroespalhados a partir da superfície da amostra onde o feixe de elétrons colide e é movido através da superfície com um padrão matricial. A imagem produzida por um feixe que atinge a superfície a um ângulo oblíquo produz um tipo de imagem 3D, a verdadeira tridimensionalidade pode ser produzida a partir de um par de imagens obtidas em diferentes inclinações (BERG, 2009).

Os tipos de sinais produzidos a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, e outros fótons de várias energias. Estes sinais são obtidos por volumes de emissão específicos na amostra e podem ser usados para examinar várias características da amostra (topografia de superfície, cristalografia, composição, entre outras). Os sinais da imagem de maior interesse são os elétrons secundários e retroespalhados porque estes variam principalmente em resultado de diferenças na topografia da superfície. A emissão de elétrons secundários permite que as imagens sejam obtidas com uma resolução próxima do tamanho do feixe de elétrons focado. A aparência tridimensional das imagens é devida à grande profundidade de campo do SEM, bem como o efeito de sombra que é suavizado no contraste dos elétrons secundários e retroespalhados (GOLDSTEIN et al., 2003).

De um modo geral, no campo da ciência dos materiais a microscopia é dedicada a vincular observações microestruturais com propriedades dos materiais e de fato a relação microestrutura/propriedade é em si evidente. Em particular, as propriedades mecânicas dos materiais são sensíveis à estrutura. As características microestruturais por sua vez, são determinadas pela composição química e de processamento,

e conseqüentemente, as investigações microestruturais avançadas necessitam de um microscópio com um poder de resolução, na ordem de um nanômetro, ou ainda melhor. No entanto, a ligação efetiva entre os aspectos estruturais dos defeitos de um material estudadas por microscopia e a sua propriedade física é quase vaga. A razão é que as várias propriedades físicas são, na verdade, determinadas pelo comportamento coletivo dos defeitos, em vez do comportamento singular de um defeito em si. Claramente, os defeitos, tais como microfissuras, podem mascarar completamente a força intrínseca dos revestimentos nanoestruturados. No passado, o baixo módulo de elasticidade de materiais nanoestruturados tem sido muitas vezes atribuído às estruturas dos contornos de grãos incomuns presentes, mas este fenômeno é determinado pela estrutura dos defeitos, tal como a porosidade. A correlação das informações microestruturais obtidas por microscopia de uma interface e o comportamento macroscópico dos revestimentos duros é ainda mais complexo (HOSSON et al., 2006).

## 2.4 Simulação computacional

*Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM) é um grupo de programas computacional que calculam a interação dos íons com a matéria, o núcleo do SRIM é um programa de transporte de íons na matéria (*Transport of ions in matter*, TRIM). Para os parâmetros de entrada, é necessário o tipo de íon e a energia (no intervalo de 10 eV a 2 GeV) e o material do alvo de uma ou várias camadas (ZIEGLER et al., 2010).

Zaki-Dizaji et al. (2007) utilizaram o SRIM para calcular o transporte de prótons através de camadas de um radiador. Li (1989) apresentou resultados de simulação de Monte Carlo da interação entre íons e átomos de um sólido, utilizando três diferentes programas. O caminho livre médio entre as colisões é calculado por referência à secção transversal e, portanto, é dependente da energia.

Biersack e Haggmark (1980) concluíram que o método de Monte Carlo tal como aplicado em técnicas de simulação é mais vantajoso que as formulações de análise com base na teoria de transporte, pois permite um tratamento mais rigoroso do espalhamento elástico, a consideração explícita de superfícies e interfaces, e fácil determinação de distribuições de energia e ângulo. A principal limitação deste método é que é inerentemente um processo computacional lento. Assim, muitas vezes há um conflito entre o tempo disponível e precisão estatística desejada.

Com o intuito de compreender melhor os processos de implantação dos íons, foi pro-

posto um programa computacional capaz de simular a influência dos íons no sistema de crescimento. TRIM é um programa de simulação por computador que utiliza o método de Monte Carlo para calcular as interações de íons energéticos com alvos amorfos. O programa usa várias aproximações físicas para obter uma alta eficiência computacional, mantendo a precisão. As duas aproximações mais importantes são: (a) fórmula analítica para determinar colisões átomo-átomo e (b) o conceito de livre caminho médio entre colisões, de modo que apenas colisões significativas são avaliadas (ZIEGLER et al., 2008).

Algumas das informações dadas após as simulações incluem:

- Caminho percorrido por íons incidentes e átomos recuados;
- Distribuição da profundidade dos deslocamentos atômicos da superfície;
- Concentração de vacâncias, taxa de *sputtering*, de ionização, e a produção de fônons no material alvo;
- Posição final do íon incidente;
- Perdas de energia por ionização da superfície;
- Transmissão e retroespalhamento dos íons incidentes.

No entanto, ele desconsidera a estrutura do cristal e alterações da composição dinâmica do material que limita severamente a sua utilidade em alguns casos. Outras aproximações do programa incluem (ZIEGLER et al., 2010):

- Colisão binária (ou seja, a influência de átomos vizinhos é negligenciada);
- A recombinação dos átomos retroespalhados (intersticiais) com as vacâncias é negligenciada;
- O sistema é em camadas, isto é, a simulação de materiais com diferenças na composição em  $2D$  ou  $3D$ , não é possível.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as descrições detalhadas dos materiais e as metodologias utilizadas para a produção e caracterização experimental. Tal descrição será focada nos procedimentos utilizados para a simulação computacional, preparação do substrato, obtenção dos filmes de DLC e caracterização dos filmes. São abordados algumas limitações, do ponto de vista numérico, associado ao programa utilizado, como também as dificuldades encontradas na parte experimental.

#### 3.1 Simulação computacional

As simulações foram realizadas através do programa computacional SRIM 2012 em seu módulo TRIM, cuja tela inicial é apresentada na Figura 3.1. Após a escolha dos parâmetros a serem variados, relacionou-os com as partes experimentais a serem desenvolvidas durante os testes.

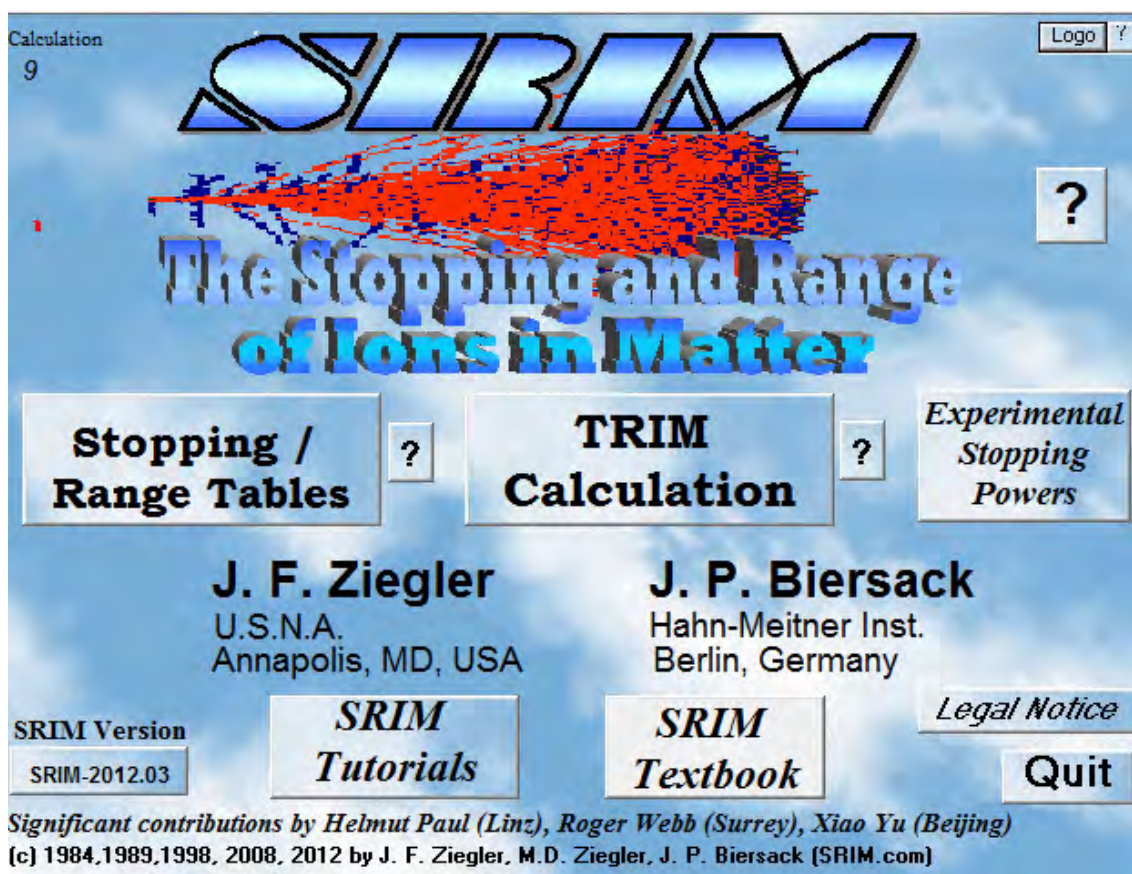


Figura 3.1 - Imagem da tela inicial do programa SRIM 2012.

Os parâmetros variados durante as simulações foram: elemento do íon incidente, elemento do substrato e energia do feixe. Foram feitas simulações com íons incidentes de silício, argônio, hidrogênio e carbono. O cobre, aço inox 316, a liga Ti-6Al-4V e a liga Al 7075-T6 foram escolhidos para se comparar os efeitos em substratos diferentes. A energia do feixe de íons, também chamada de diferença de potencial, variou de  $-1\text{ kV}$  a  $-12\text{ kV}$ , utilizando-se intervalos de  $1\text{ kV}$  em cada simulação. Todos os outros valores foram idênticos à configuração fornecida pelo próprio programa.

Ribeiro (2012) calculou os danos referentes ao aço 316, e Ziegler et al. (2008) mostraram que as escolhas a seguir, são necessárias para a sequência de opções exibidas na Figura 3.2:

- Dano (*Damage*): Colisão monocamada/*sputtering* superficial (Monolayer Collision Steps/Surface Sputtering). Essa análise considera individualmente cada íon, por isso é a mais precisa;
- Gráficos (*Basic Plots*): Distribuição de íons com átomos recuados projetados no plano Y (*Ion Distribution with Recoils Projected on Y-plane*). Configuração padrão e que pode ser modificada durante a simulação;
- Dados do íon (*Ion Data*): Neste item foram selecionados os diferentes íons incidentes e preenchidas as tensões a serem simuladas para o íon. O ângulo de incidência foi definido como  $0^\circ$ , considerado uma situação ideal;
- Dados do alvo (*Target Data*): As informações inseridas nessa etapa são de extrema importância, pois é nesse espaço que se coloca os dados do material usado, que no caso foi silício, cobre, aço inox 316, a liga Ti-6Al-4V e a liga Al 7075-T6.

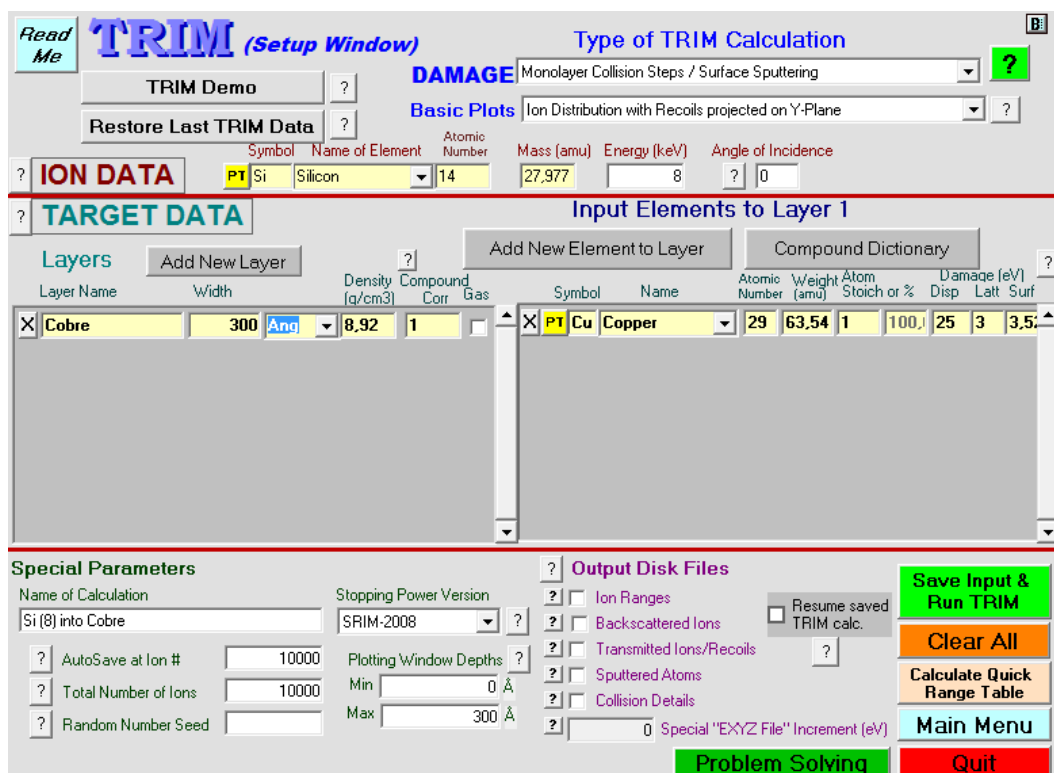


Figura 3.2 - Imagem da tela de configuração do módulo TRIM.

## 3.2 Preparação das amostras

Independentemente do tipo de experimento e sua aplicação, houve a necessidade da preparação das amostras antes de cada deposição. Os substratos utilizados foram cobre e silício polido com orientação cristalina (100).

### 3.2.1 Produção e limpeza dos substratos

Inicialmente os substratos de cobre foram cortados, pois se encontravam em forma de chapa, e as amostras adquiriram dimensão de 20 x 10 x 3 mm. As faces ficaram com formato retangular para garantir maior facilidade de operação durante as próximas etapas: lixamento e polimento.

Em seguida foi realizado o lixamento, a fim de diminuir as irregularidades superficiais produzidas durante o corte. Os substratos de cobre foram lixados seguindo uma sequência de lixas d'água com diferentes granulometrias (80 a 2000). Assim que era observado o alinhamento dos riscos em uma mesma direção, passava-se à próxima lixa, finalizando com o polimento em feltro com pasta de diamante de 0,25  $\mu\text{m}$ .

Durante a preparação, algumas amostras foram separadas para se estudar o efeito da rugosidade na aderência do filme de DLC, quatro tipos principais de rugosidades foram selecionados, amostras lixadas nas granulometrias 80, 320, 600 e totalmente polidas. Após essa etapa, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com acetona PA, por 10 minutos, e secas utilizando jato de ar.

Os substratos de silício polido foram limpos em banho de ultrassom com acetona PA, por 10 minutos e secos utilizando jato de ar.

A preparação e limpeza dos substratos é um processo de suma importância para o sucesso da deposição e aderência do filme de DLC à superfície dos mesmos. Os substratos foram submetidos a processos de limpeza, responsáveis pela total remoção de impurezas, como poeira, óxidos, óleos, entre outros, que possam vir a comprometer a aderência dos filmes de DLC à sua superfície.

Como o cobre oxida-se em contato com o ar, formando o óxido de cobre ( $Cu_2O$ ), realizou-se uma limpeza (decapagem química) com uma solução contendo 55 % de  $H_3PO_4$ , 25 % de  $HNO_3$  e 30 % de ácido acético. Deve-se ressaltar que as amostras eram limpas logo antes do processo de deposição, evitando ficar expostas por um longo período ao ambiente de trabalho, prevenindo possíveis contaminações com poeiras, umidade e óxidos.

Por fim, as amostras foram colocadas em vácuo ( $0,1\text{ mPa}$ ) no interior da câmara de deposição, com uma descarga DC pulsada, em atmosfera de hidrogênio e argônio, com proporção de 50 %, durante 30 minutos, uma pressão de  $5,3\text{ Pa}$  e tensão de autopolarização de  $-700\text{ V}$ . Esta descarga tem como função principal uma limpeza final e efetiva da superfície através do bombardeamento com íons de argônio e hidrogênio. O bombardeamento pode causar pequena erosão da superfície do substrato, entretanto, com o nível de energia que foi utilizado e o baixo tempo de descarga, a rugosidade superficial se conserva, promovendo somente a remoção de óxidos e impurezas residuais (BONETTI, 2008).

### 3.2.2 Câmara de deposição

A câmara de vácuo (Figura 3.3) para deposição dos filmes possui um volume interno de aproximadamente  $120\text{ l}$ , com sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica de  $96\text{ m}^3/\text{h}$  e uma difusora de  $2000\text{ l/s}$ . À câmara estão acoplados medidores de vácuo do tipo *Pirani*, *Barocel* e *Magnetron* invertido. O fluxo dos gases injetados é regulado por controladores eletrônicos de fluxos devidamente cali-

brados para cada tipo de gás. As fontes de descarga utilizadas foram desenvolvidas na equipe (BONETTI, 2008) e têm características especiais para garantir uma boa descarga. Sendo possível variar a tensão de polarização desde  $-100\text{ V}$  até  $-8\text{ kV}$ , e a frequência do pulso varia entre  $2$  e  $20\text{ kHz}$ .



Figura 3.3 - Sistema de deposição dos filmes de DLC por PECVD e fonte DC pulsada.

### 3.2.3 Deposição dos filmes de DLC

A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada utilizando-se a técnica PECVD com fonte DC pulsada. Com as amostras previamente em vácuo ( $0,1\text{ mPa}$ ), e devidamente limpas pelo bombardeamento de  $\text{Ar}$  e  $\text{H}_2$ , seguiu-se, então, à sequência de passos mostrada na Tabela 3.1, que consiste na deposição da intercamada de silício, do filme de DLC a partir do metano ( $\text{CH}_4$ ) e do hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) como fonte de hidrocarbonetos. Os precursores para o crescimento dos filmes de DLC formam os íons que são acelerados em direção ao substrato com energias variadas.

Tabela 3.1 - Sequência de passos para a deposição do filme de DLC.

| Seq. | Fluxo (sccm) |                |                  |                                                 | Tensão (kV) | Pressão (Pa) | Tempo (min) |
|------|--------------|----------------|------------------|-------------------------------------------------|-------------|--------------|-------------|
|      | Ar           | H <sub>2</sub> | SiH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> |             |              |             |
| 1    | 5            | 5              | —                | —                                               | -0,7        | 4            | 30          |
| 2    | 5            | —              | 3                | —                                               | Variado     | 2,7          | 30          |
| 3    | 5            | —              | 3                | —                                               | -0,8        | 6,7          | 60          |
| 4    | 5            | —              | 1,5              | 1,5                                             | -0,8        | 6,7          | 30          |
| 5    | 5            | —              | —                | 3                                               | -0,8        | 5,3          | 90          |

A variação da tensão na deposição de silício ocorreu modificando as tensões de aceleração dos íons entre -0,8, -2, -4, -6 e -8 kV. A tensão de polarização foi alternada entre altas (acima de -1 kV) e baixas (abaixo de -800 V), uma vez que formam filmes com multicamadas de DLC macios (ricos em conteúdo  $sp^2$ ) e filmes de DLC rígidos (ricos em conteúdo  $sp^3$ ), respectivamente (ROBERTSON, 2002).

### 3.3 Caracterização dos filmes

A seguir são apresentados as aplicações das técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes finos de DLC depositados nas amostras deste trabalho. Análises quantitativas e qualitativas da superfície dos filmes de DLC permitem um levantamento de informações para o estudo das melhorias de adesão desejadas.

#### 3.3.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um sistema Renishaw 2000 com um laser iônico de  $Ar^+$  ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente 0,6 mW e a área do laser de aproximadamente  $10 \mu m^2$ . O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas com tempo de 60 segundos e 3 acumulações, para diminuir o nível de ruído.

A taxa de hidrogenação, ou conteúdo de hidrogênio nos filmes de DLC, também pode ser determinada por espectros Raman, pois uma típica assinatura do hidrogênio presente nos filmes de DLC hidrogenados e visível pelo espectro Raman é o aumento da fotoluminescência para altas concentrações de hidrogênio ( $> 20 \%$ ). Isto se deve à saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radioativos (FOONG et al., 2011). A razão entre a inclinação  $m$  do ajuste linear em relação à linha de base e à intensidade do pico G,  $m/I_G$ , pode ser empiricamente usada para medir o conteúdo de hidrogênio ligado, utilizando a equação 3.1:

$$H(\%) = 21,7 + 16,6 \times \log \left[ \frac{m}{I_G} (\mu m) \right] \quad (3.1)$$

Esta técnica foi utilizada para identificar as bandas D e G dos filmes de DLC, para então relacionar as suas intensidades para fornecer informações qualitativas sobre o filme estudado. A análise gráfica bem como as deconvoluções das bandas foram feitas utilizando o programa Fityk (WOJDYR, 2010).

### 3.3.2 Perfilometria

A tensão residual em cada filme foi determinada a partir do método de curvatura do substrato. A tensão residual foi calculada usando a equação 3.2 de (STONEY, 1909).

$$\sigma(GPa) = \frac{4}{3} \times \left[ \frac{E_S \times t_S^2}{T \times L^2 \times (1 - \nu)} \right] \times (h - h_0) \quad (3.2)$$

onde  $E_S$ ,  $\nu$  e  $t_S$  são o módulo de Young (130 GPa), a razão de Poisson (0,28) e a espessura do substrato de silício (525  $\mu m$ ), respectivamente.  $T$  é a espessura do filme,  $h$  e  $h_0$  são os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato e  $L$  é o comprimento de varredura.

A tensão residual total pode ser obtida mediante medida de deflexão do substrato antes e após a deposição do filme de DLC. O raio de curvatura do silício polido com orientação cristalina (100) foi medido antes e depois da deposição do filme, utilizando um perfilômetro de contato Tencor Alpha-Step 500, que é uma técnica não destrutiva. Foi empregado também um perfilômetro óptico Veeco NT 1100 para captar as informações sobre a topografia da superfície, indicando dados de rugosidade e espessura de filmes finos. Pelo fato da espessura dos filmes ser muito menor que a do substrato, a principal fonte de erro no cálculo da tensão provem da medida da curvatura (HOLMBERG et al., 2009). O modelo de Stoney (1909) propõe um substrato inicialmente plano.

### 3.3.3 Microscopia

Para caracterizar morfologicamente os filmes de DLC, avaliando sua uniformidade bem como a espessura dos filmes foram necessários o MEV JEOL JSM-5310 e o MEV de alta resolução FEI Inspect F50. O MEV JEOL pertence ao Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e o MEV de alta resolução FEI Inspect F50 foi utilizado no LNLS (Laboratório Nacional de

Luz Síncrotron).

Para se determinar as dimensões das espessuras dos filmes e mensurar as trilhas de riscamento foi utilizado o programa ImageJ (SCHNEIDER et al., 2012).

#### 3.3.4 Riscamento

O teste de riscamento é um teste semiquantitativo que consiste em riscar a amostra, usando um indentador com ponta de diamante, com aumento constante da força até que ocorra a trinca do filme ou o aparecimento do substrato. O valor de carga em que ocorre a trinca ou a delaminação do filme é chamado de carga crítica. Através da carga crítica foi possível comparar os níveis de adesão de cada filme. A adesão dos filmes foi obtida usando um indentador de diamante cônico de  $120^\circ$  do tipo Rockwell C com ponta arredondada com raio de  $200\ \mu\text{m}$ , conforme a norma ASTM (2010) C1624 - 05. Foi empregado um tribômetro modelo UMT, CETR (Figura 3.4) para realização dos ensaios.

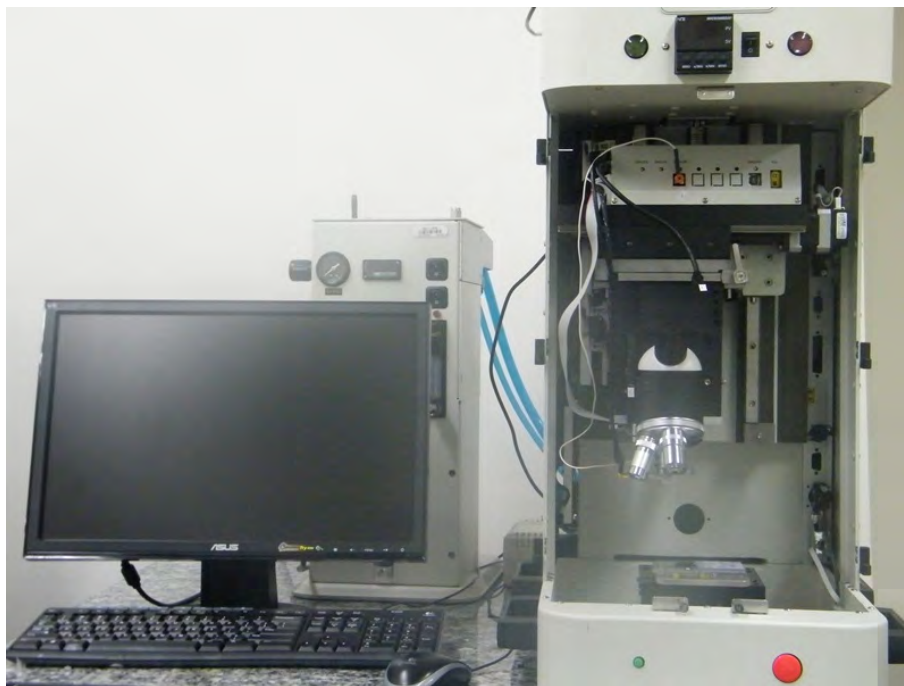


Figura 3.4 - Tribômetro modelo UMT - CETR.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados dos estudos das simulações e das práticas experimentais com as deposições dos filmes de DLC nos substratos de cobre, pelas técnicas descritas anteriormente. Foi dada ênfase às diferenças existentes nos filmes em termos de propriedades tribológicas, assim como a importância da intercama de silício, depositada com a finalidade de ancorar o filme de DLC no substrato de cobre e reduzir a tensão residual do filme.

### 4.1 Simulações SRIM

Inicialmente foram escolhidos os materiais a serem simulados como substratos, essa escolha ocorreu com a realização de diferentes simulações das condições que seriam alcançadas no laboratório. Nessa etapa também foi definido o número de íons incidentes, bem como as tensões de aceleração dos íons. A espessura do substrato simulado foi escolhida após um teste com a maior tensão a ser aplicada, uma vez que o maior alcance dos íons é verificado nessa condição, definindo então um valor de espessura para todas as simulações, meramente por questão de escala das imagens.

O número de íons incidentes foi determinado após a realização de várias simulações, no qual foi analisado o alcance médio dos íons incidentes e as vacâncias/íon, de acordo com a variação do número de íons. As simulações foram feitas usando íons de silício incidindo sobre uma superfície de cobre com uma diferença de potencial de -4 kV. Na Tabela 4.1 observa-se as variações de vacâncias e alcance médio de penetração de acordo com o número de íons de Si incidente em Cu.

Tabela 4.1 - Efeito da variação do número de íons incidentes no alcance médio e vacâncias/íon em Cu.

| Número de íons | Alcance médio (Å) | Vacâncias/íon |
|----------------|-------------------|---------------|
| 100            | 36                | 95            |
| 500            | 38                | 96,3          |
| 1.000          | 38                | 96,5          |
| 5.000          | 39                | 96,7          |
| 10.000         | 39                | 96,8          |
| 50.000         | 39                | 97            |
| 100.000        | 39                | 97            |

Com a comparação dos valores de alcance médio, observa-se pouca variação a partir de 10.000 íons, no qual os valores de alcance médio não ultrapassam 39 Å. Definindo,

assim, o valor de 10.000 íons para a incidência de íons no substrato, considerando a acurácia e o tempo necessário para as simulações.

As simulações computacionais foram realizadas com íons de silício sendo acelerados em diferentes materiais para facilitar a compreensão do comportamento dos íons no cobre. Foram escolhidos materiais de utilização cotidiana nas pesquisas relacionadas com filmes de DLC, como o silício, liga de alumínio aeronáutico (7075-T6), liga de titânio (Ti-6Al-4V) e aço 316. As simulações realizadas por meio do módulo TRIM do programa SRIM mostraram que o aumento da energia de implantação provoca o aumento do alcance médio dos íons, como pode ser visto na Figura 4.1.

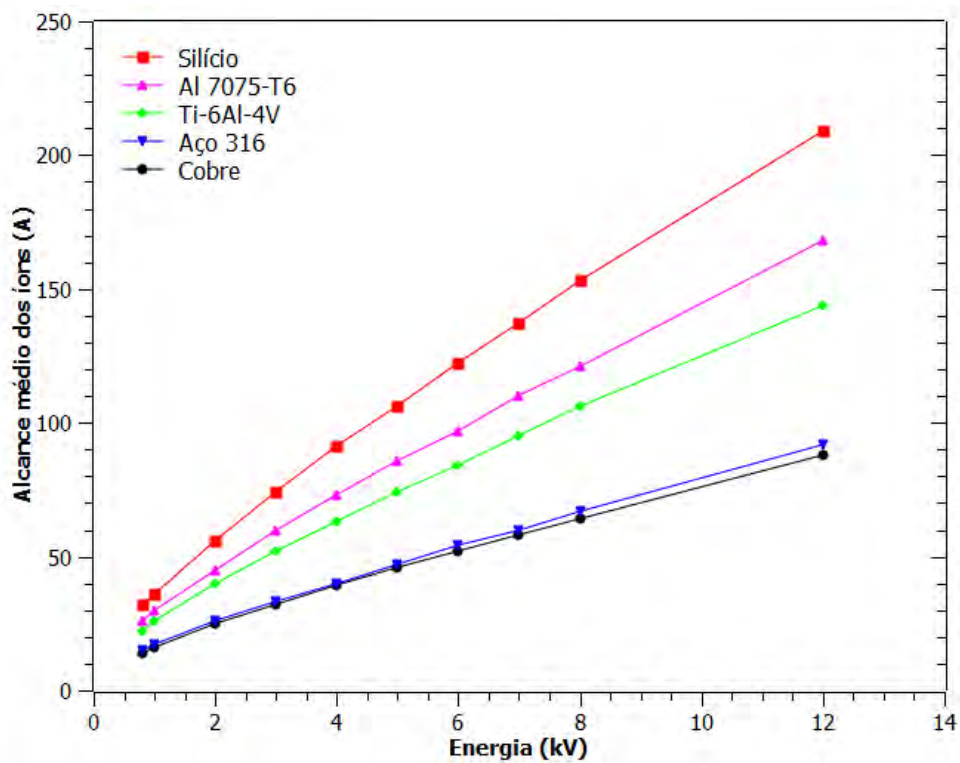


Figura 4.1 - Representação gráfica do alcance médio dos íons de Si de acordo com a variação de energia de aceleração.

Esse comportamento dos íons em relação ao cobre provavelmente se deve a estrutura eletrônica do cobre, na qual praticamente todos os elétrons da camada de valência são elétrons livres, responsáveis pela alta condutividade térmica e elétrica desse material (CALLISTER, 2006). Os elétrons possivelmente interagem com os íons, dificultando a penetração com maior alcance.

A Figura 4.2 mostra o comportamento dos íons de Si quando acelerados com energia de -8 kV. A variação do alcance dos íons é observada nos quatro materiais, sendo que o perfil de penetração do cobre possui certa semelhança com o aço 316, apesar das diferenças dos respectivos materiais. A alteração no esquema de cores dos íons representada nas imagens ocorre devido ao número de íons de cada material. O cobre puro apresenta duas cores distintas, dos átomos que se movem (cor laranja) e dos átomos parados (cor verde). Como os outros materiais são ligas de Fe, Ti e Al, respectivamente, cada átomo de sua liga é representado com uma cor característica.

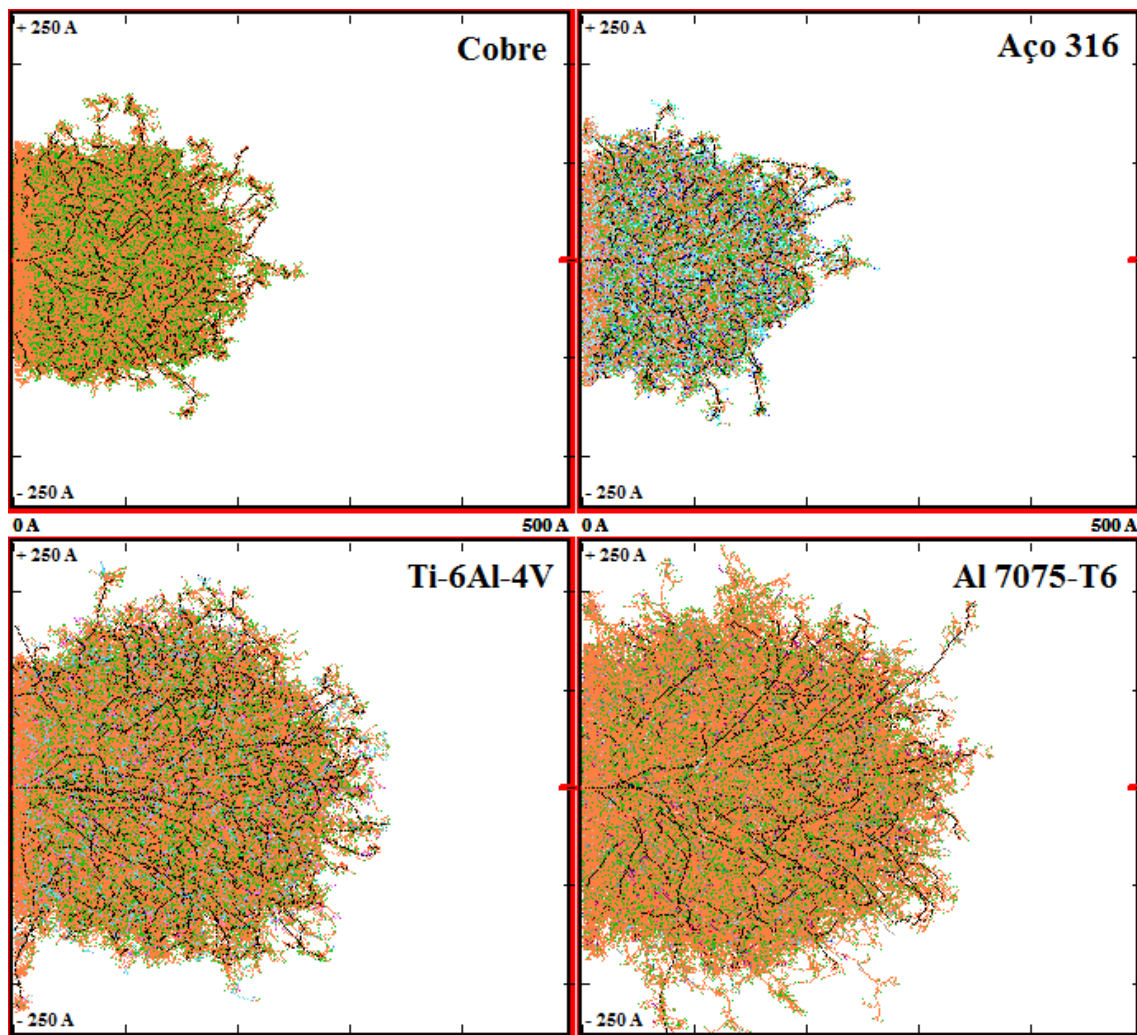


Figura 4.2 - Representação gráfica da distribuição dos íons de Si no plano X simulados em: cobre, aço 316, Ti-6Al-4V e Al 7075-T6.

As possíveis causas para esse comportamento diferenciado na simulação para cada material pode estar relacionada com as diferenças nos valores dos parâmetros de rede, eletronegatividade do material e a dureza. Segundo [Callister \(2006\)](#) a liga de titânio possui a maior dureza dentre os materiais estudados, mas nem por isso obteve uma penetração inferior, comportamento semelhante pode ser visto com o cobre, que possui a menor dureza e a menor penetração dos íons de Si.

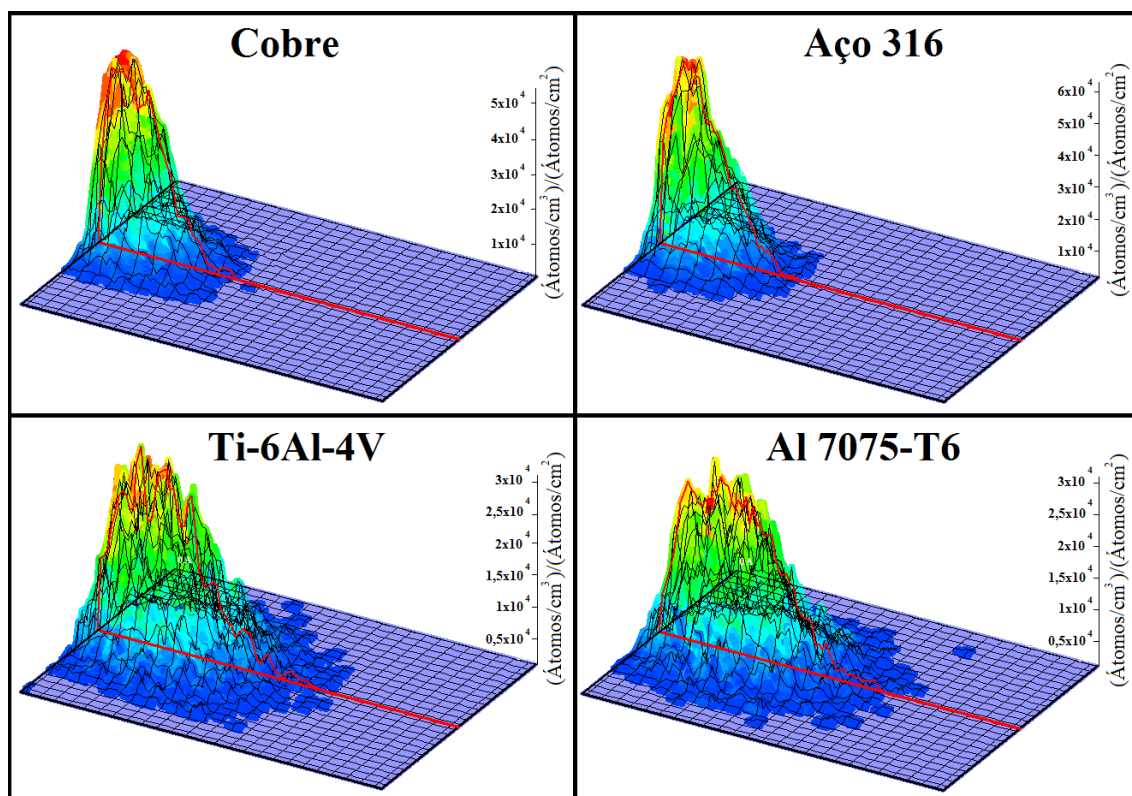
O alcance médio dos íons de Si, com energia de incidência dos íons de -8 kV, nos materiais estudados pode ser vista na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Alcance médio dos íons de Si em diferentes materiais.

| <b>Material</b> | <b>Alcance médio (Å)</b> |
|-----------------|--------------------------|
| Cobre           | 64                       |
| Aço 316         | 67                       |
| Ti-6Al-4V       | 106                      |
| Al 7075-T6      | 121                      |

A diferença nos valores do alcance médio, pode ser observada na Figura 4.3, onde a simulação é apresentada em 3D, representando melhor a complexidade das interações em todas as direções. Nessas imagens pode-se distinguir de uma forma mais eficaz o comportamento do íon em cada material, pois a variação da penetração ocorre não só na direção longitudinal, mas também lateralmente e radialmente.

A direção radial se refere ao eixo Z, perpendicular ao plano XY, representada pela altura na Figura 4.3. A penetração longitudinal despontou como a mais eficaz, esse comportamento sendo explicada pelo fato do programa considerar a incidência a partir de um único feixe de íons, a 0°, e não como uma distribuição ao longo da superfície.



**Distribuição dos íons** Íon = Si (8 kV)

Figura 4.3 - Representação gráfica da distribuição dos íons de Si em 3D simulados em: cobre, aço 316, Ti-6Al-4V e Al 7075-T6.

Focando no cobre como material a ser estudado para as simulações de penetração dos íons de silício, foram produzidos dados suficientes para geração da Figura 4.4, podendo ressaltar que o aumento da diferença de potencial do feixe promove maior aprofundamento do íon, independente da direção analisada: longitudinal, lateral e radialmente.

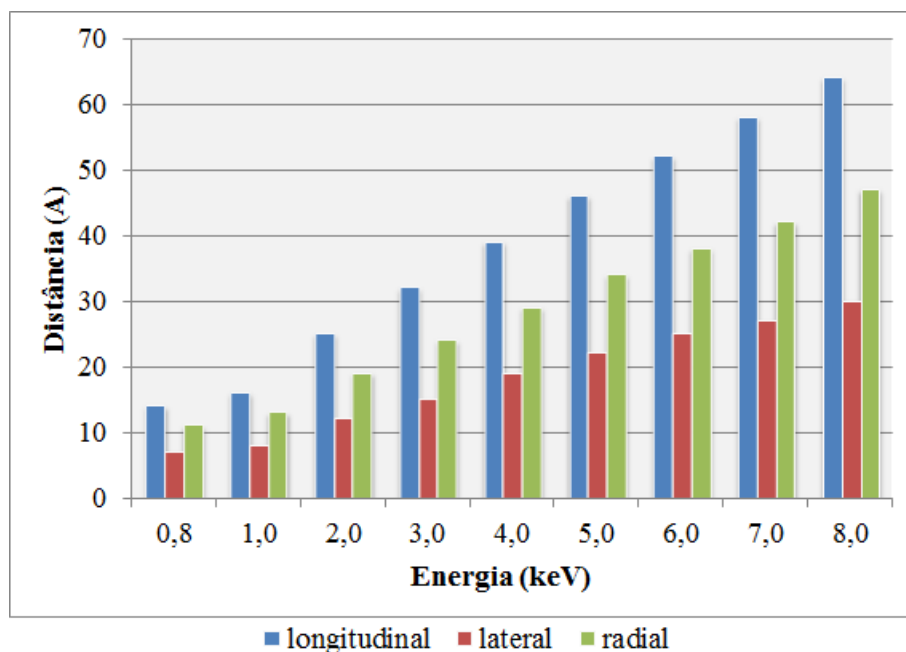


Figura 4.4 - Representação gráfica do alcance dos íons de Si em Cu, em relação a posição: longitudinal, lateral e radial.

Um dos resultados obtidos pela simulação é o *sputtering*, no qual os átomos de cobre são ejetados do material quando atingidos pelos íons de silício, e pode ser visto na Figura 4.5. Esse efeito ocorre nos experimentos de forma trivial, por isso é importante para correlação com os experimentos e compreensão das simulações. Os pontos abordados pelo programa são a eficiência do processo de *sputtering* (átomos/íon) e a energia necessária para que ele ocorra, representado pela energia média (eV/átomo).

A eficiência de *sputtering* para o cobre segue uma tendência de aumento assim que há o acréscimo da energia de penetração dos íons de silício. O interessante a se destacar é a aparente estabilização do número de átomos ejetados a partir da diferença de potencial de 4 kV, em que o valor da eficiência de *sputtering* ficou próxima de 6 átomos/íon. Um fenômeno que se sobressai é a tendência apresentada pela eficiência de *sputtering* a formar uma distribuição normal, que foi confirmada com a realização de simulações extras até energias acima de 100 kV, em que valores abaixo de 4 átomos/íon são encontrados.

Observa-se na Figura 4.5 que a energia média dos átomos de cobre ejetados do material cresce linearmente com o acréscimo da energia dos íons incidentes. Já que os átomos são atingidos por uma energia crescente, a tendência é que esses átomos acabem por colidir com outros átomos da rede cristalina do material antes de serem

ejetados.

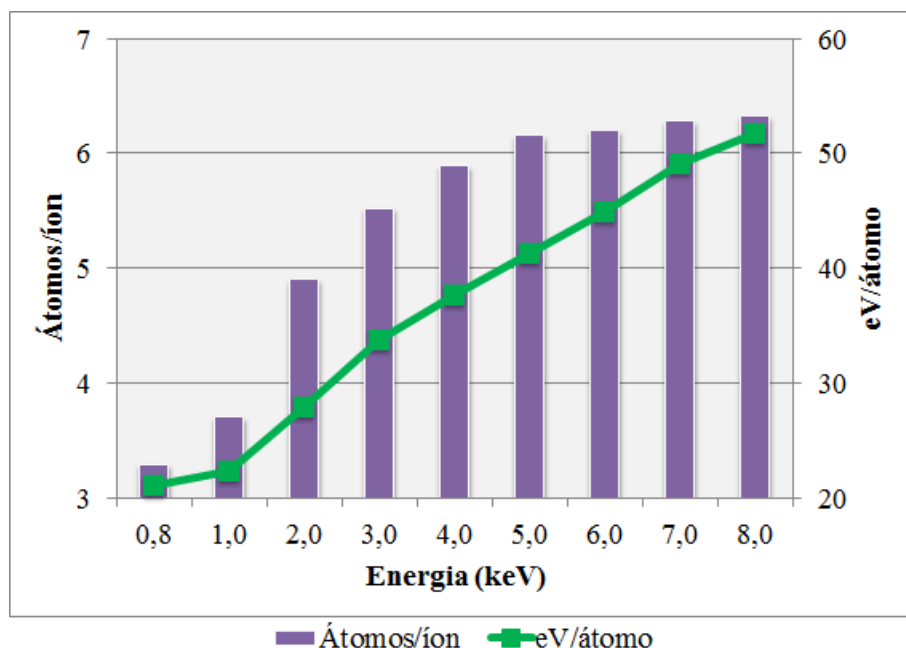


Figura 4.5 - Representação gráfica da eficiência de *sputtering* e da energia média, variando a energia de incidência dos íons de Si.

A partir dessa pesquisa, esse fenômeno foi estudado mais especificamente com a análise dos resultados da produção de vacâncias no cobre causado pelo impacto dos íons. Vacâncias são defeitos pontuais, lugares vazios na rede cristalina, o qual normalmente deveria estar ocupado e que apresenta a falta de um átomo (CALLISTER, 2006). Todos os sólidos cristalinos apresentam vacâncias, por isso a importância desse estudo.

Nota-se, analisando a Figura 4.6, a tendência linear ascendente do número de vacâncias/íon com o aumento da energia de incidência dos íons. Isso indica que, possivelmente, esse fato ocorra devido ao maior poder de deslocamento/remoção dos átomos que se encontravam em tais posições pelos íons implantados.

Para os íons retroespalhados ocorre a convergência dos pontos para um declínio linear com o aumento da energia que é fornecida pra os íons incidentes. Tal disposição pode ser entendida como a maior capacidade de penetração adquirida pelos íons com o aumento da energia fornecida ao sistema, evidenciando que seria menor o número de íons que voltariam após o contato com a superfície do cobre. A taxa de crescimento do filme pode ser beneficiada por esse fenômeno.

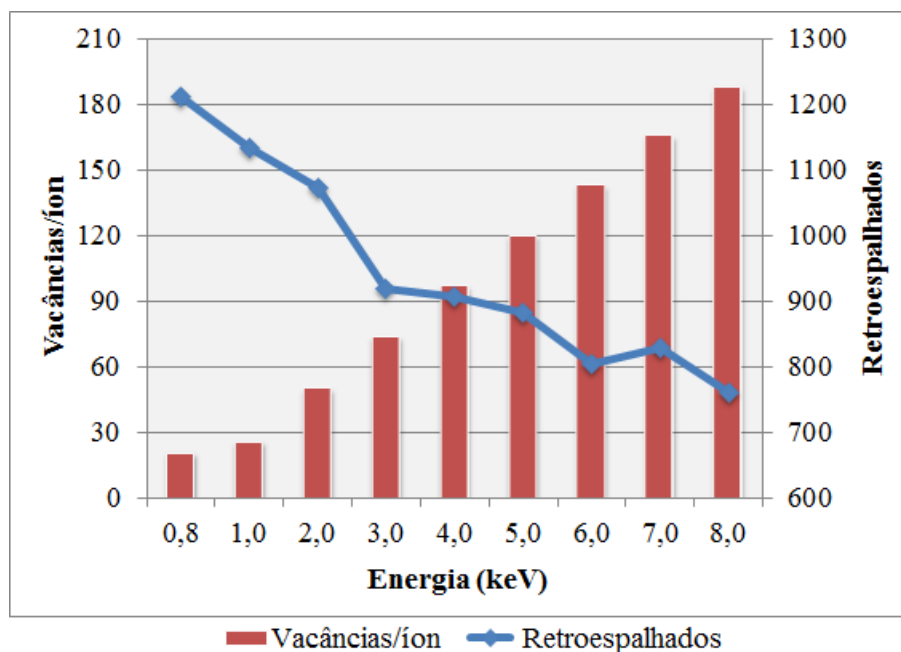


Figura 4.6 - Representação gráfica do número de vacâncias/íon e dos íons retroespalhados, variando a energia de incidência dos íons de Si no Cu.

Esse mesmo estudo foi direcionado para verificação da influência dos íons de argônio e hidrogênio durante a etapa de limpeza superficial dos substratos de cobre, fase anterior à deposição dos filmes, subseção 3.2.1. Na Figura 4.7 o número de íons de argônio retroespalhados sofre uma queda abrupta quando é aplicado 0,7 kV de diferença de potencial, o que não ocorre com os íons de hidrogênio, que seguem a mesma tendência linear de queda observada para os íons de silício. Tal efeito poderia influenciar na rugosidade média do substrato, e no aumento da porosidade subsuperficial. O número de criação das vacâncias/íons incidentes mantém a mesma tendência ascendente de quando íons de silício foram acelerados contra o cobre.

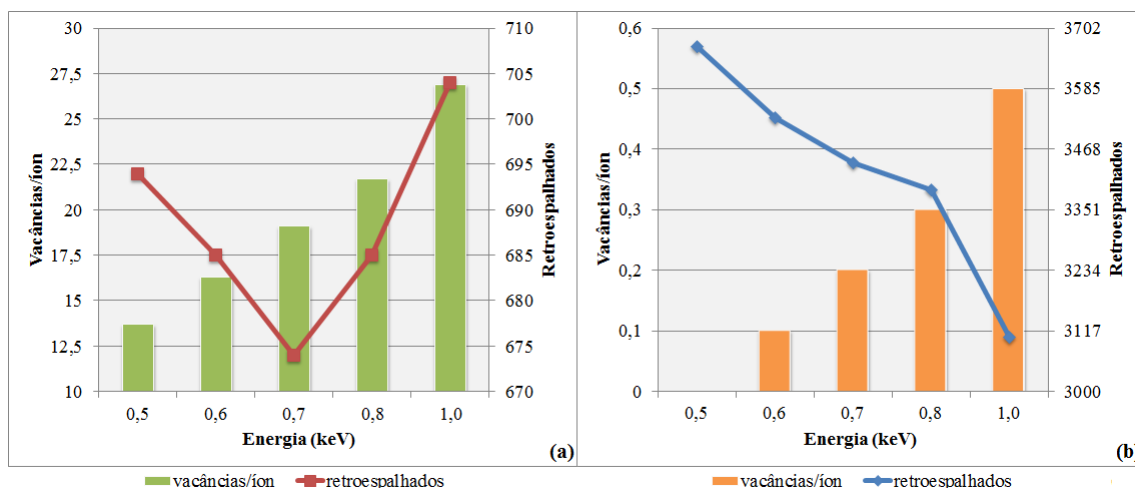


Figura 4.7 - Representação gráfica do número de vacâncias/ion e dos íons retroespalhados, variando a energia de incidência dos íons de: (a) Ar e (b) H.

Durante as simulações houve a indagação se existia possibilidade dos íons de carbono ultrapassarem o filme de silício e alcançarem o substrato de cobre, por essa razão mais alguns cálculos foram feitos para obter essa resposta, o que pode ser visto na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Alcance médio dos íons de carbono em silício.

| Energia<br>(kV) | Alcance médio (Å) |         |        |
|-----------------|-------------------|---------|--------|
|                 | Longitudinal      | Lateral | Radial |
| 0,8             | 49                | 23      | 36     |
| 1,0             | 57                | 26      | 42     |
| 2,0             | 95                | 42      | 66     |
| 3,0             | 132               | 56      | 89     |
| 4,0             | 164               | 70      | 110    |
| 5,0             | 199               | 82      | 130    |
| 6,0             | 230               | 96      | 150    |
| 7,0             | 263               | 106     | 168    |
| 8,0             | 296               | 119     | 186    |

No fim dos cálculos as simulações mostraram que o maior alcance dos íons de carbono sobre o silício foi próximo de 300 Å, um valor muito abaixo da espessura mínima dos filmes de silício sobre o cobre. Durante todos os experimentos de crescimento dos filmes de DLC sobre o cobre, com intercamada de silício, a espessura mínima encontrada nessa intercamada foi de 3000 Å (300 nm), cerca de 10 vezes maior que o alcance máximo simulado. Para abranger o estudo de modo que fosse visualizada a

penetração desses íons, mais simulações foram feitas até que se chegasse a um valor, como pode ser visto na Figura 4.8.

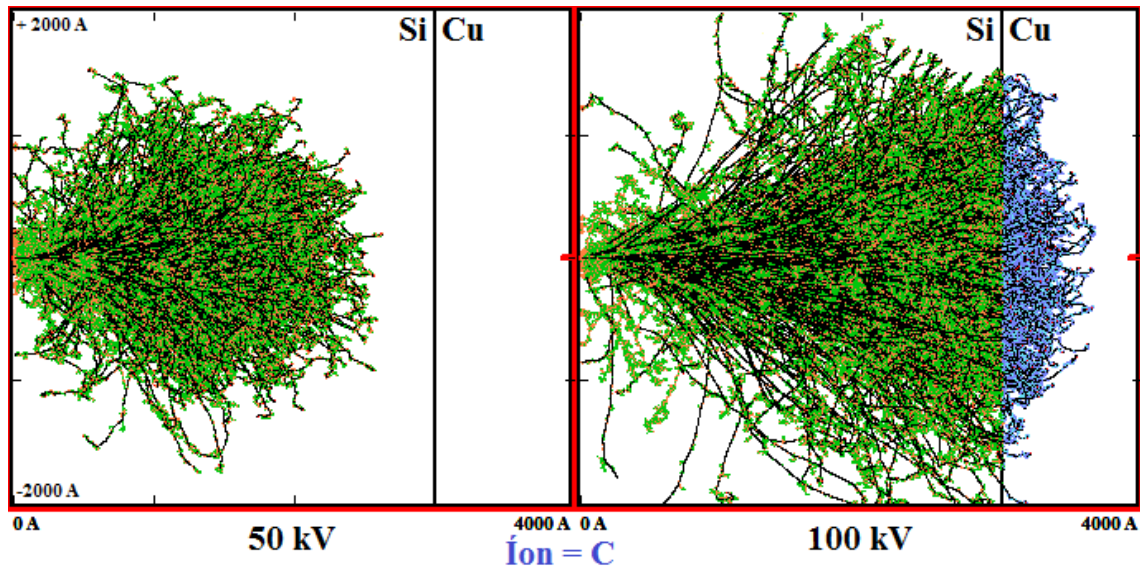


Figura 4.8 - Representação gráfica da distribuição dos íons de C no plano x simulados em substratos de Cu com filme de Si, variando a energia em: -50 keV e -100 keV.

Observa-se na Figura 4.8 que a maior parte dos átomos de silício deslocados pela colisão com os íons de carbono incidentes permanece dentro do filme e poucos são implantados no cobre. Nos átomos do substrato de cobre ocorre da mesma maneira, formando uma estreita camada de mistura de átomos de silício, carbono e cobre. Isso é claro, com uma tensão superior a uma ordem de grandeza, -100 kV, em relação aos experimentos realizados no laboratório que atingem no máximo -8 kV.

#### 4.1.1 Síntese dos resultados teóricos

Com as informações das simulações foi possível inferir:

- Simulações com número de íons incidente superior a 10.000 íons, não se faz necessário, já que não há variação no alcance médio;
- O substrato de cobre provê maior dificuldade para penetração dos íons de silício, quando se comparado às ligas mais usadas para deposição de filmes finos;
- Quando íons de silício são acelerados contra o cobre alcançam a menor inserção do que nos outros materiais estudados;

- Maior energia de aceleração dos íons gera maior alcance na direção longitudinal;
- Os átomos de cobre ejetados por *sputtering* apresentaram aumento gradual com acréscimo da energia de incidência dos íons;
- Há tendência linear de acréscimo na energia média de acordo com o aumento de energia de incidência dos íons;
- Criação de mais vacâncias/íon no substrato são observadas, quando a diferença de potencial aumenta;
- Uma maior energia de aceleração dos íons fornece um menor número de íons retroespalhados, exceto para os íons de argônio, que o menor número é encontrado em -0,7 kV, para em seguida retornar a tendência apresentada pelos outros íons;
- Íons de carbono não atingem o substrato em condições utilizadas nos experimentos desse trabalho.

## 4.2 Resultados experimentais

Nessa etapa os resultados foram divididos para melhor explanação das caracterizações realizadas.

### 4.2.1 Espectroscopia Raman

Na Tabela 4.4 estão resumidos os parâmetros obtidos a partir dos espectros Raman, como posição das bandas D e G, largura à meia altura (FWHM) da banda G, razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) e taxa de hidrogenação de acordo com a tensão de aceleração aplicada na formação da intercamada de silício.

Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman de acordo com a diferença de potencial.

| Energia (kV) | Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ ) | FWHM - G ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $I_D/I_G$ | [H] (%) |
|--------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------|---------|
| 0,8          | 1345,78                      | 1541,29                      | 174,23                        | 0,35      | 23,64   |
| 2            | 1368,09                      | 1544,26                      | 169,14                        | 0,40      | 25,49   |
| 4            | 1364,05                      | 1543,85                      | 169,69                        | 0,40      | 22,72   |
| 6            | 1365,87                      | 1544,40                      | 170,14                        | 0,41      | 25,19   |
| 8            | 1366,38                      | 1545,40                      | 170,14                        | 0,41      | 22,51   |

Segundo Wang et al. (2013), a posição da banda G desloca-se para frequências menores com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes de DLC. Observa-se nesse estudo que os resultados convergem para a mesma direção, pois a porcentagem de H segue uma tendência de queda, deslocando a banda G para frequências maiores.

Nota-se, observando a razão  $I_D/I_G$  (Figura 4.9), que os filmes sofreram pequenas alterações demonstrando uma pequena tendência de desorganização estrutural do filme de DLC em termos das hibridizações  $sp^2$  e do tamanho dos aglomerados (CASIRAGHI et al., 2005a).

Os valores da razão  $I_D/I_G$  apresentam uma pequena tendência de crescimento com o aumento da energia de incidência dos íons de silício. A diferença observada nas amostras com tensões de -0,8 kV ocorreu, provavelmente, pois essas amostras foram produzidas com uma única fonte de energia desde o início da deposição; as demais amostras que utilizaram outra fonte, com frequência de pulso diferente, no início do crescimento da intercamada de silício.

As porcentagens de hidrogênio dos filmes se mostram muito próximas uma das outras, variando entre 22 e 25 %. Esses dados mostram que a intercamada de silício foi uma excelente escolha, pois não houve grande modificação estrutural no filme.

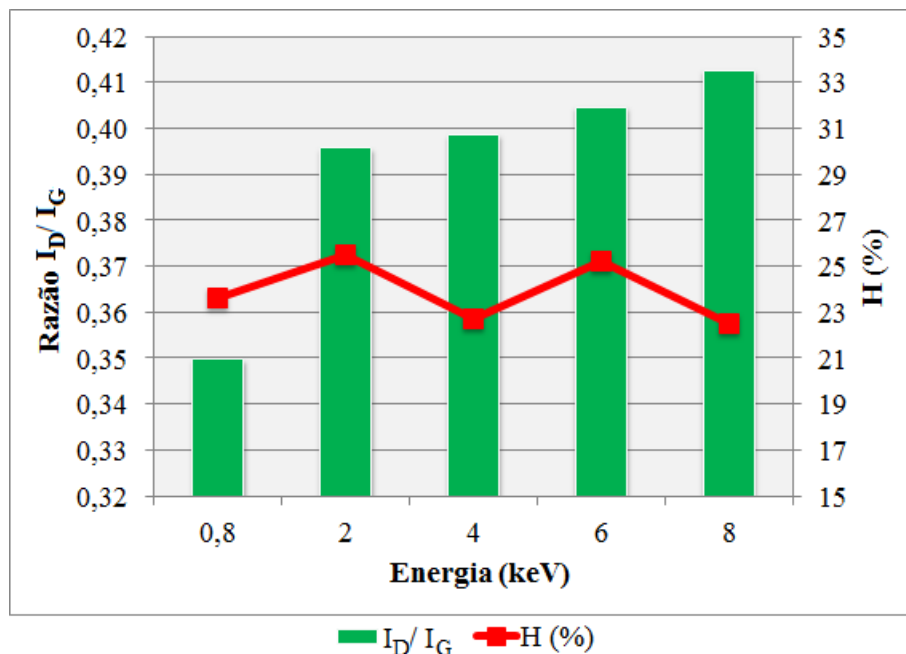


Figura 4.9 - Representação gráfica da razão  $I_D/I_G$  dos espectros Raman e da % de hidrogênio dos filmes de DLC, variando a energia de incidência dos íons.

As posições das bandas D e G (Figura 4.10) também são usadas como indicadores das propriedades dos filmes de DLC (ROBERTSON, 2002). A pouca variação no deslocamento na posição da banda G, demonstra um comportamento indicativo da conservação da proporção de hibridizações de carbono  $sp^3$  e  $sp^2$ .

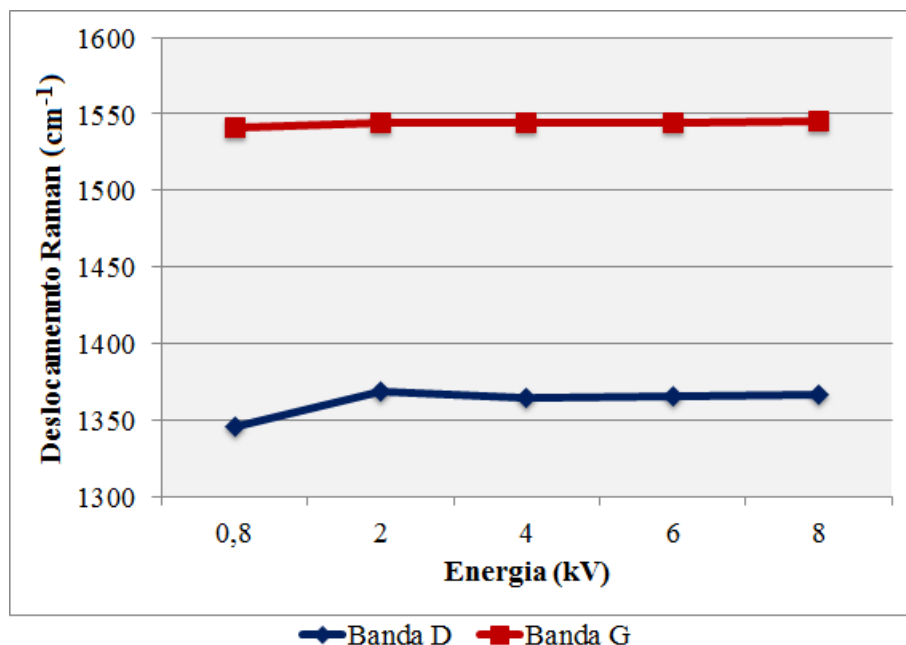


Figura 4.10 - Representação gráfica comparativa das bandas D e G, variando a diferença de potencial.

Tanto FWHM(G) como a posição da banda D medem a desordem do material. Entretanto, FWHM(G) é proporcional à desordem no ângulo de ligação das hibridizações  $sp^2$ , enquanto que a posição da banda D diminui com o aumento da desordem relacionada à distribuição dos aglomerados (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

A porcentagem de hidrogênio no filme foi obtida observando a mudança na inclinação da linha de base do espectro Raman, e relacionando a fotoluminescência com o aumento da % de hidrogênio, como pode ser visto na Figura 4.11.

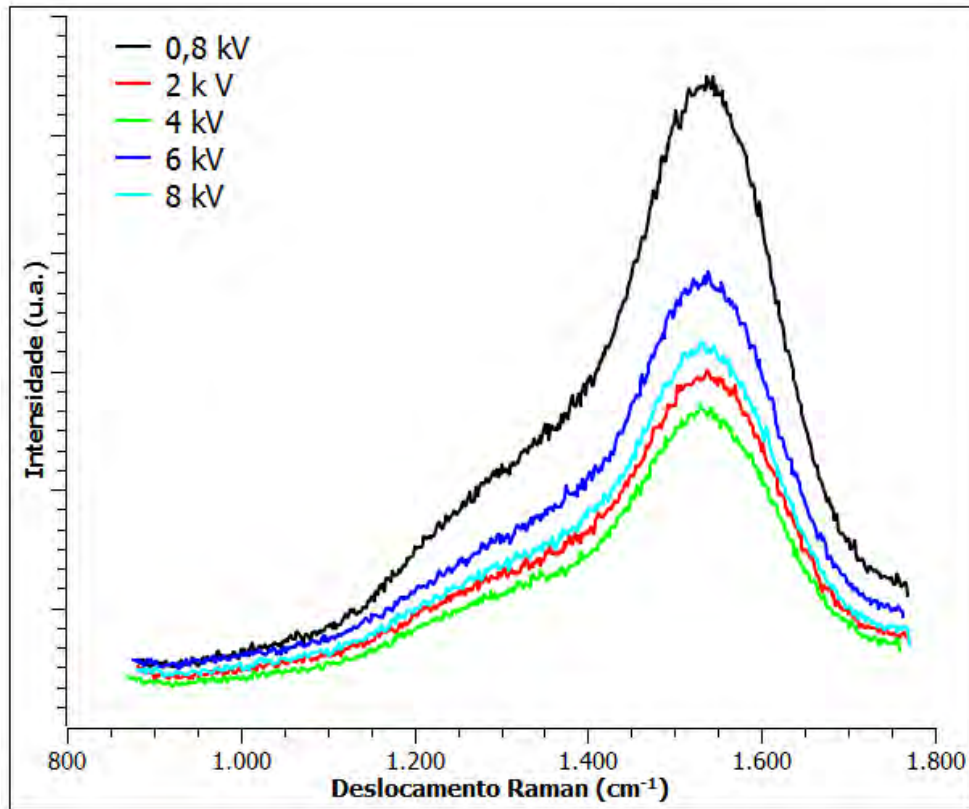


Figura 4.11 - Representação gráfica dos espectros Raman das amostras produzidas com diferentes energias.

O ajuste mais simples (Fit) consiste em duas Lorentzianas ou duas Gaussianas. Um ajuste Lorentziano é comumente utilizado para o grafite desordenado (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Nos filmes estudados foram utilizados ajustes com duas Gaussianas (Figura 4.12), nas quais a curva se encaixa corretamente nos espectros Raman adquiridos, com picos próximos de  $1360$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos ao grafite desordenado (pico D) e grafite puro (pico G), respectivamente (AHMED et al., 2012).

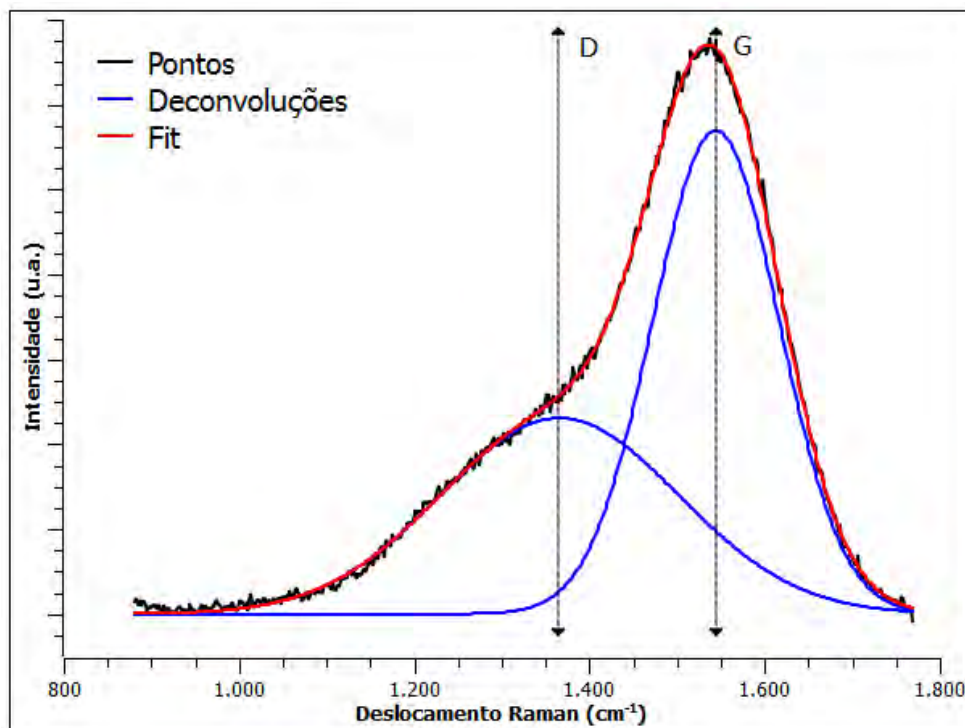


Figura 4.12 - Representação gráfica do espectro Raman, suas deconvoluções e o Fit para amostra de 8 kV.

Supõe-se que as condições de crescimento da intercamada de silício podem afetar a aderência do filme, mas não estrutura final dos filmes de DLC, e poderá ser confirmado após análise dos próximos resultados.

#### 4.2.2 Perfilometria

As rugosidades foram avaliadas antes e após a deposição dos filmes de DLC. Na tabela 4.5 observa-se as rugosidades médias das amostras antes da deposição dos filmes. Nota-se que as amostras que foram apenas lixadas com lixas com granulometria 80 (L80) e 320 (L320), apresentam a superfície muito grosseira, por esse motivo essas amostras não foram utilizadas nas análises posteriores.

Tabela 4.5 - Rugosidades médias das amostras antes da deposição.

| Amostra | Rugosidades médias (nm) |
|---------|-------------------------|
| L80     | 1610                    |
| L320    | 540                     |
| L600    | 290                     |
| Polida  | 43                      |

Na Figura 4.13 pode-se ver a diferença das rugosidades dos substratos. Amostras L80, L320 e L600 são amostras que foram produzidas com auxílio das lixas de granulometria 80 , 320 e 600, respectivamente.

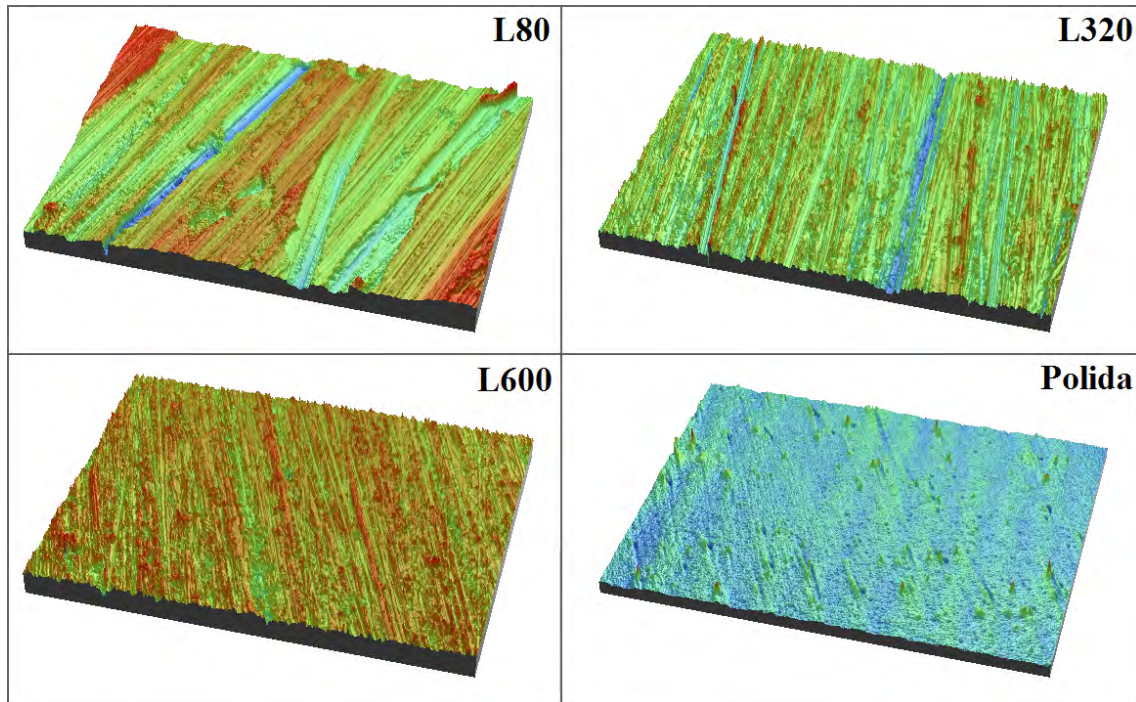


Figura 4.13 - Imagem de perfilometria óptica mostrando as diferenças nas rugosidades das amostras.

Após as deposições dos filmes de DLC as rugosidades foram medidas novamente. Na Figura 4.14 observa-se que após a deposição, os filmes seguiram as características superficiais de cada tipo de amostra. As amostras apresentaram uma pequena diminuição no valor da rugosidade média, sendo portanto inviável a caracterização de riscamento para amostras com superfície muito áspera.

Para se determinar a espessura dos filmes de DLC uma região do substrato foi coberta com tinta antes do crescimento do filme, e removida com acetona após a deposição. Com perfilômetro pode-se medir o degrau formado entre as regiões do substrato com e sem o filme, como visto na Figura 4.15.

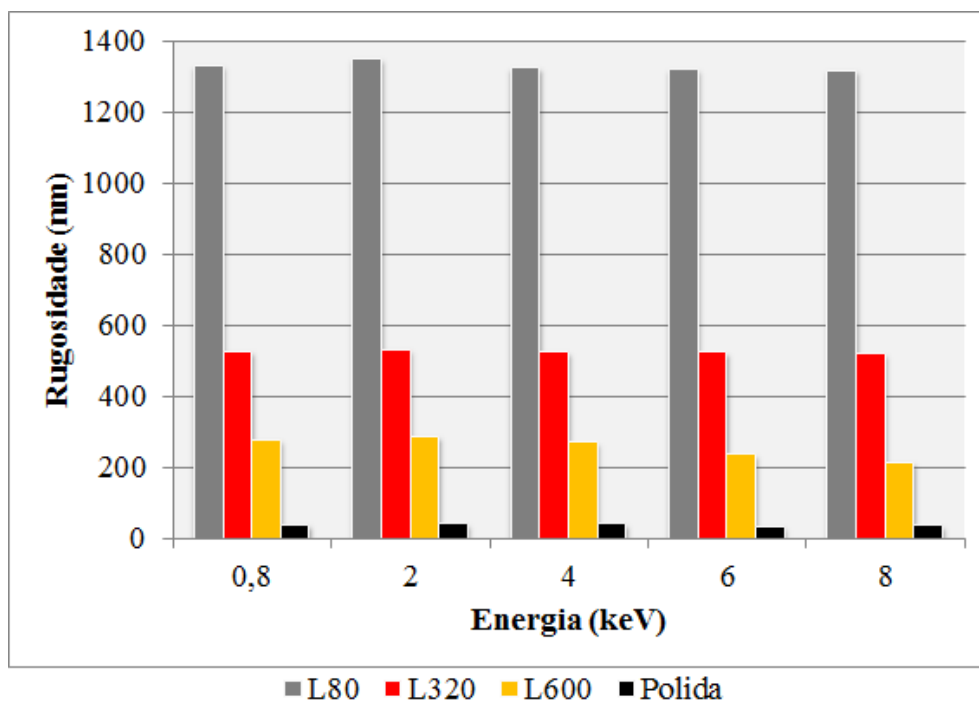


Figura 4.14 - Representação gráfica das diferentes rugosidades após o crescimento dos filmes.

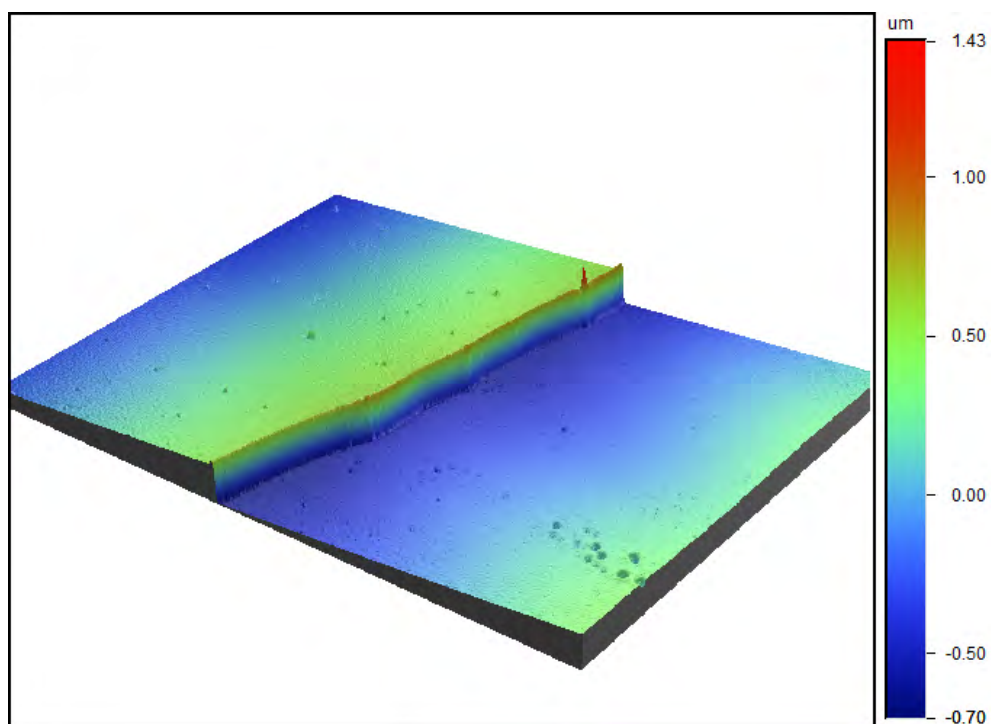


Figura 4.15 - Imagem de perfilometria óptica do degrau evidenciando a espessura do filme.

A tensão residual total (tensão interna e externa) foi obtida mediante a medida da deflexão do substrato antes e após a deposição do filme. Na Figura 4.16 observa-se as espessuras de cada filme juntamente com a tensão residual, que varia entre 0,53 e 0,76 GPa, bem abaixo dos valores encontrados por Karaseov et al. (2010), que variou entre 1 e 1,5 GPa.

Pode-se observar o aumento na espessura dos filmes com o aumento da tensão aplicada na deposição da intercamada de silício, exceto para tensões de -0,8 kV, na qual os valores das espessuras se aproximam dos valores das amostras com tensões de -8 kV. Essa variação possivelmente decorre da utilização de diferentes fontes de tensão durante o crescimento dos filmes, no qual as amostras crescidas com -0,8 kV utilizam uma única fonte do início ao fim do processo, com frequência de 20 kHz, e as demais amostras com energias de -2, -4, -6 e -8 kV utilizaram um segunda fonte, de alta tensão com frequência de pulso de 2 kHz.

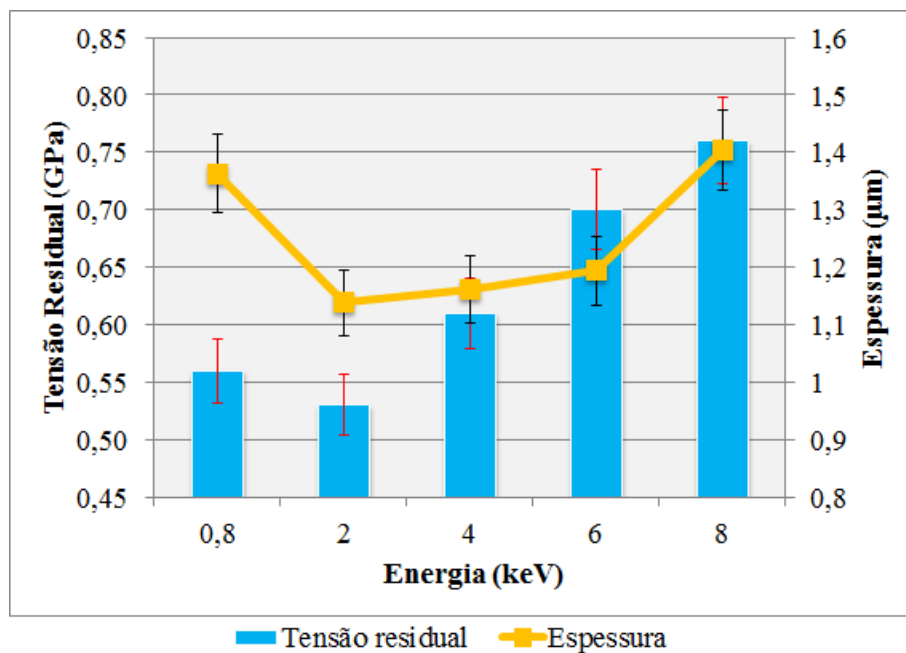


Figura 4.16 - Representação gráfica da tensão residual e da espessura do filme em função da energia de incidência dos íons.

#### 4.2.3 Riscamento

O ensaio de riscamento forneceu dados importantes relacionados com os materiais estudados. Munido com os COF dos testes, verificou-se uma faixa intermediária entre o filme e o substrato, indicando claramente a presença da intercamada de silício. Na

Figura 4.17 podem-se verificar os degraus formados pelos diferentes COF, assim como as cargas de rompimento dos filmes de DLC e de silício.

Observa-se na linha amarela a mudança do COF do DLC para o Si e na linha verde a mudança do COF do Si para o Cu. Nota-se que o íon de silício penetrou mais no cobre que o íon de carbono penetrou no filme de silício, pois o degrau do Si para o Cu é maior e mais largo que o degrau relacionado com o filme de DLC no Si.

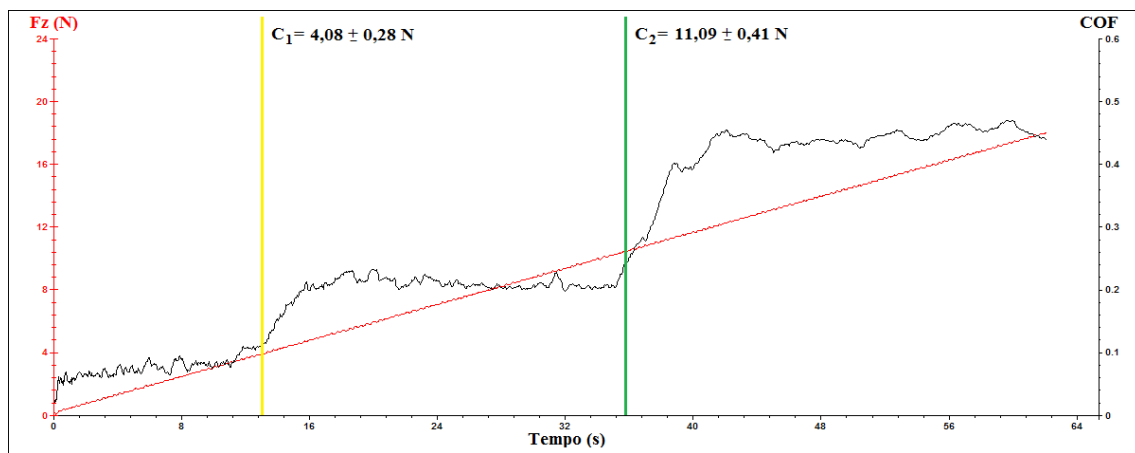


Figura 4.17 - Representação gráfica dos valores de carga crítica ( $F_z$ ) e coeficientes de atrito (COF) no ensaio de riscamento da amostra de 0,8 kV crescida com  $CH_4$ .

A carga crítica, que é uma medida semiquantitativa da aderência do filme no substrato, foi realizada pelo monitoramento da região onde ocorreu a variação do COF. Os ensaios foram realizados tanto nas amostras polidas quanto nas amostras que foram lixadas até a lixa de granulometria 600. Os ensaios não foram realizados nas amostras com granulometrias 80 e 320, pois apresentavam alta rugosidade superficial, impossibilitando a utilização do equipamento.

A Figura 4.18 mostra que a carga crítica obtida para os dois tipos de amostras, crescidas nas mesmas condições, apresentou uma tendência crescente, quando variado a energia de aceleração dos íons. As amostras polidas exibiram um desempenho inferior nos valores de carga crítica, em relação às amostras apenas lixadas.

Os valores de COF ficaram muito próximos, quando se compara amostras do mesmo tipo, sugerindo que a rugosidade não foi alterada com a variação da energia de incidência dos íons. Nota-se uma pequena tendência linear ascendente em relação à energia de aceleração dos íons.

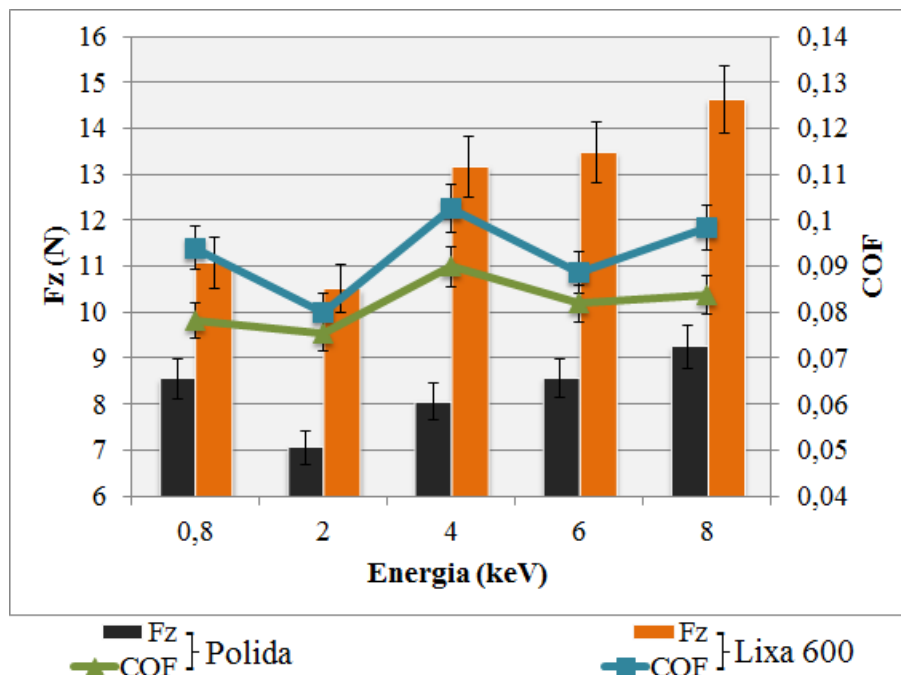


Figura 4.18 - Representação gráfica da carga crítica ( $F_z$ ) e coeficiente de atrito (COF) em amostras crescidas com  $CH_4$ , após polimento e apenas com lixa 600.

Nos trabalhos de Jia et al. (2010) e Hu et al. (2012), os valores do COF variaram entre 0,12 e 0,19, ambos trabalhos estudaram filmes de DLC depositados em aço. No presente trabalho os valores de COF não passaram de 0,09 para os filmes de DLC depositados sob a superfície polida e 0,11 para os filmes depositados em amostras apenas lixadas.

Mesmo com essa diferença pode-se afirmar que o aumento da energia de aceleração dos íons de Si ajudou na melhora da aderência, ainda que se isole cada precursor de carbono. Na Figura 4.19 pode-se observar essa tendência geral de aumento do valor de carga crítica com o aumento da diferença de potencial.

Os experimentos foram repetidos, com as mesmas condições, mudando apenas o precursor de carbono, de  $CH_4$  para  $C_6H_{14}$ . Nos testes pode-se verificar uma alteração na força necessária para o rompimento dos filmes nas diferentes amostras com a mesma energia de crescimento do filme de silício. Apesar do filme de DLC crescido com  $C_6H_{14}$  demonstrar características mecânicas inferiores aos filmes de metano, resultados significativos são apresentados nos valores de carga crítica, no qual foi encontrado valores acima de 9 N.

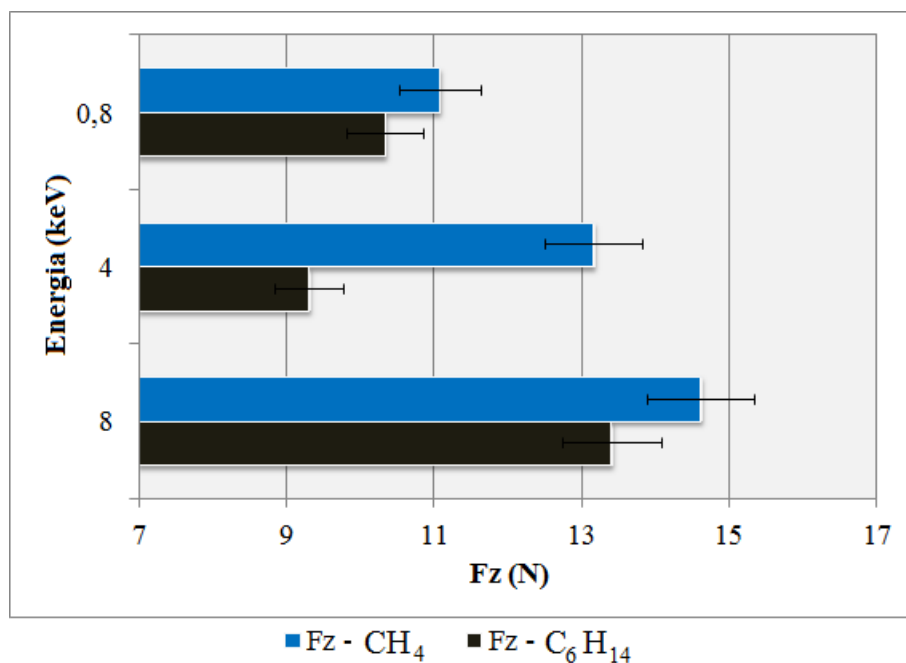


Figura 4.19 - Representação gráfica da carga crítica ( $F_z$ ) variando o precursor de carbono.

A Figura 4.20 mostra o perfil da trilha obtida para o filme de DLC, em que a intercâmara de silício foi crescida a -4 kV. Observa-se o comportamento do filme logo no início do teste de riscamento e após o rompimento do filme. Nota-se a deformação do material no final do teste, demonstrando que a ponta de diamante delaminou o filme e deformou o substrato de cobre.

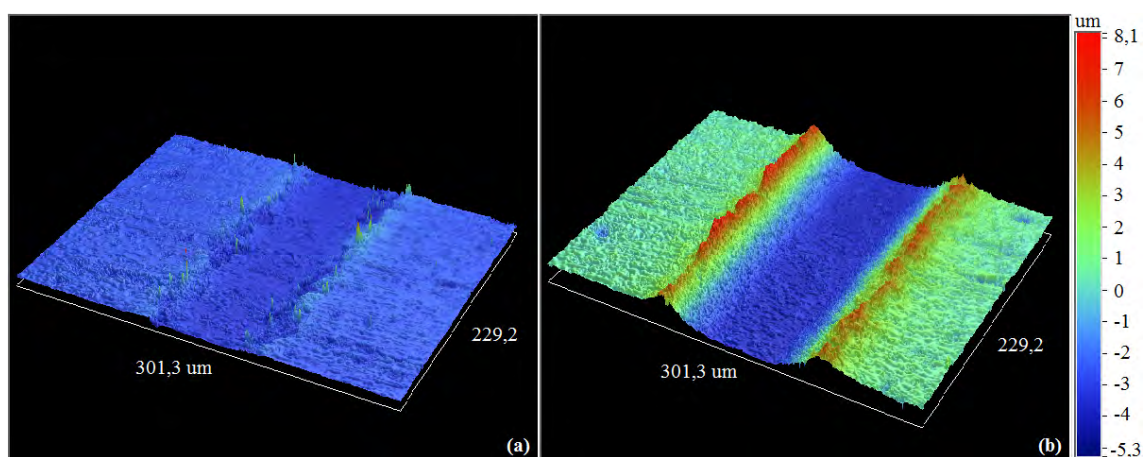


Figura 4.20 - Imagem de perfilometria óptica da trilha formada sob o filme pelo riscamento (a) no início e (b) no fim do teste.

#### 4.2.4 Microscopia

Os crescimentos dos filmes de DLC no cobre foram muito desafiadores, pois inicialmente foram empregados os mesmos métodos utilizados nos experimentos com outros materiais como o aço e ligas de titânio.

Após análise das simulações e algumas discussões foi possível enfim obter o filme sem delaminação. Isso ocorreu provavelmente pelo aumento considerável da espessura da camada de silício, que agiu em benefício do alívio das tensões residuais.

Todos os filmes analisados durante a exposição dos resultados apresentam essa mesma característica, filmes de silício com espessuras até três vezes maiores que o filme de DLC. Utilizando essa nova metodologia foi possível desenvolver o crescimento dos filmes. O tempo de deposição para os filmes de silício crescidos antes e após o estudo variou entre 30 e 90 minutos, respectivamente.

A mensuração das espessuras com o auxílio das micrografias dos filmes de DLC, confirmou as medidas realizadas na perfilometria óptica, quando houve divergências em relação aos valores o que prevaleceu foi o valor medido com o microscópio.

Na Figura 4.21 pode-se verificar a diferença nas espessuras dos filmes de DLC e da intercamada de silício, (a) antes e (b) após adoção do novo método de crescimento.

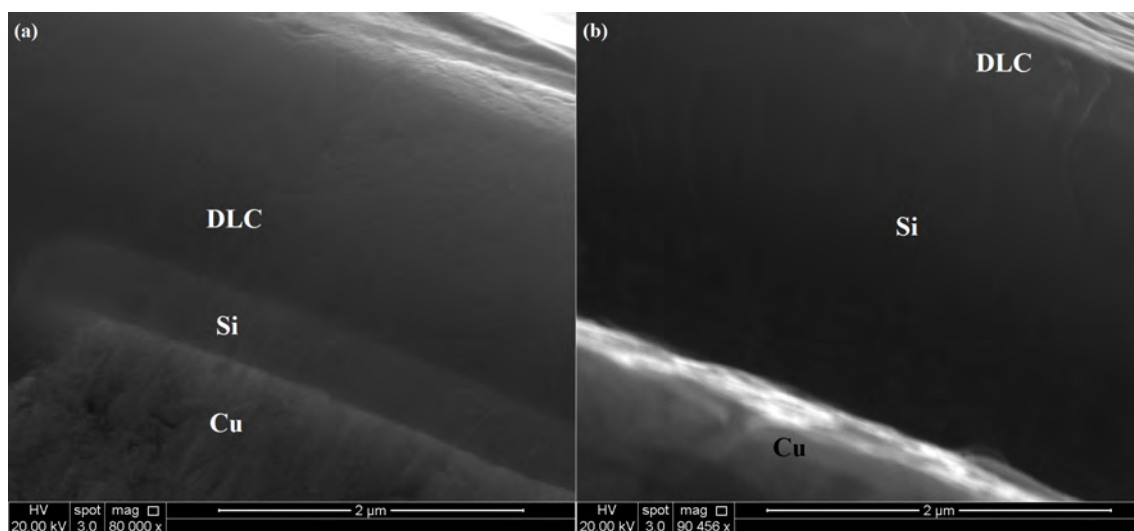


Figura 4.21 - Micrografia mostrando as espessuras de (a) DLC mais espesso que o filme de Si e (b) filme de Si mais espesso que o DLC.

Na Figura 4.22 as micrografias mostram a interface entre o filme de silício e o cobre com diferentes ampliações. Observa-se a formação da interface entre os materiais, com preenchimento dos sulcos de rugosidade do cobre pelo filme de silício.

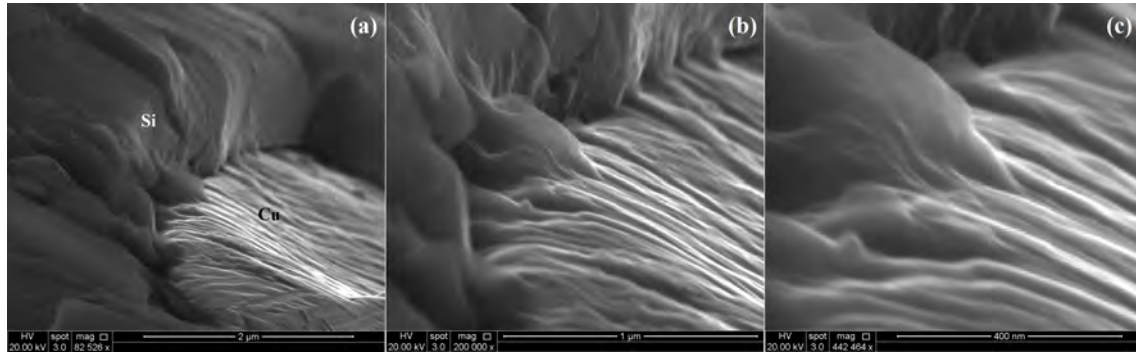


Figura 4.22 - Micrografia mostrando a interface entre o cobre e o filme de silício crescido em -4 kV com ampliação de (a) 82.000 ,(b) 200.000 e (c) 442.000 vezes.

Após a efetivação dos ensaios de riscamento e tendo em vista a importância desses resultados, foram feitas micrografias das trilhas deixadas pelo riscamento nas amostras. Na Figura 4.23 pode-se ver uma série de riscos realizados durante os ensaios, nas amostras que foram crescidas com energia de aceleração dos íons de silício de -4 kV.

Foi analisado durante a realização das imagens que passados poucos segundos do teste de riscamento o indentador deformava o filme de DLC, e após certo ponto é possível ver o aparecimento do filme de silício. A Figura 4.24 mostra (a) o início e (b) o fim do teste de riscamento. No final do ensaio observa-se inclusive a deformação plástica do cobre, com alguns vestígios dos filmes depositados.

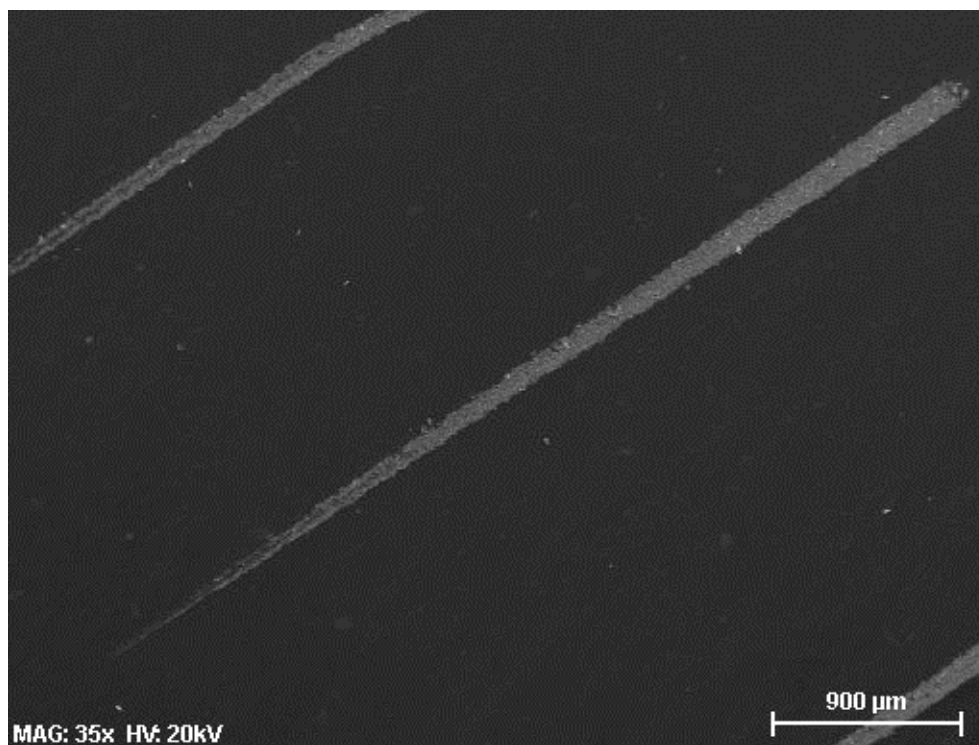


Figura 4.23 - Micrografia das trilhas formadas sob o filme pelo riscamento, com comprimento de 5 mm cada.

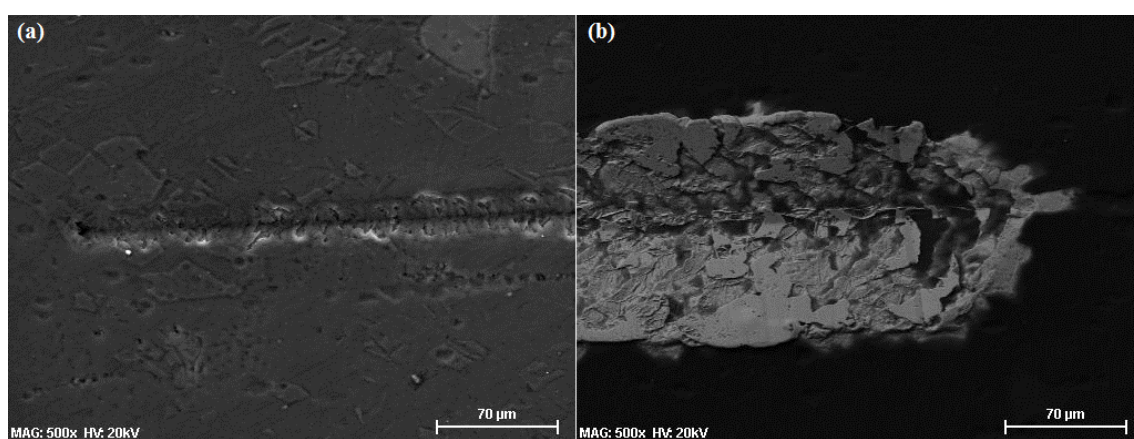


Figura 4.24 - Micrografia da trilha formada sob o filme pelo riscamento (a) no início e (b) no fim do teste.

#### 4.2.5 Síntese dos resultados experimentais

Após as análises, pode-se resumir que:

- O aumento da energia de aceleração dos íons de silício mantém a razão  $I_D/I_G$  com valores próximos;
- O aumento da energia de subimplantação dos íons de silício gera crescimento na espessura média do filme;
- A tensão residual segue a tendência ascendente de acordo com o aumento da energia de impacto do íons;
- Os valores de carga crítica das amostras apenas lixadas são maiores que as verificadas para amostras polidas, possivelmente devido ao travamento mecânico que os filmes recebem pela diferença superficial;
- Coeficientes de atrito do DLC, silício e cobre foram bem definidos, com valores próximos de 0,08, 0,2 e 0,4, respectivamente;
- Filmes crescidos com metano tem melhores propriedades tribológicas que os filmes crescidos com hexano.



## 5 CONCLUSÕES

Foi possível constatar que o aumento da energia de incidência dos íons de silício correspondeu ao aumento da aderência, isso pode ser explicado pelo aumento no alcance dos íons subimplantados que está relacionado com a espessura dessa intercamada, o que foi previsto durante as simulações.

Quando é aplicado mais energia para penetração dos íons, menos íons retroespalhados são gerados e mais vacâncias/íon são criadas. O esclarecimento para esse fato possivelmente está relacionado com a alta energia em que os átomos de cobre recebem o impacto, gerando uma reorganização da rede cristalina e possibilitando a criação de defeitos substitucionais. Isso explicaria a ascensão da aderência quando se aumenta a tensão.

O aumento da energia de incidência dos íons demonstrou que a proporção das hibridizações  $sp^3/sp^2$  e da porcentagem de hidrogênio no filme se manteve muito próxima umas das outras, confirmando a camada de silício como uma ótima alternativa para o aumento da aderência sem modificar a qualidade do filme.

Verificaram-se faixas bem definidas dos coeficientes de atrito, possibilitando a análise específica de cada camada do filme de acordo com a mudança durante o ensaio de riscamento.

A partir de todos os resultados apresentados para os filmes de DLC, é possível dizer que a energia de incidência dos íons de silício com -8 kV se sobressaiu, pois as amostras com esse filme exibiram bons resultados em todas as caracterizações. As amostras com rugosidade próxima de 250 nm obtiveram resultado melhor se comparado com as amostras polidas, com rugosidade próxima de 40 nm.

Durante análise dos espectros Raman as amostras de -8 kV apresentaram as mesmas características para a razão  $I_D/I_G$  e a porcentagem de hidrogênio, em relação com as demais energias. Apesar de ter o maior nível de tensão residual entre as outras amostras, essa série obteve a maior espessura média. A carga crítica dessas amostras se sobressaiu dentre as demais, e manteve o COF bem próximo das amostras crescidas com diferentes energias, mesmo utilizando um precursor de carbono diferente.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São apresentados alguns pontos levantados para prosseguimento dos trabalhos, em face aos resultados já obtidos:

Necessidade de um estudo mais aprofundado dos degraus formados durante o ensaio de riscamento, para possibilidade em se relacionar as espessuras dos filmes com o tempo que cada faixa de coeficiente de atrito se mantém estável;

Obter filmes com energias intermediárias aos filmes crescidos nesse trabalho, para verificar se há sequência nas tendências apresentadas;

Realizar análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) para determinação dos tipos de ligações formadas entre o substrato e a intercamada de silício e o filme de DLC;

Verificar por meio de caracterizações de tribocorrosão como os mecanismos de corrosão e desgaste atuam nos filmes de DLC.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, M. H.; BYRNE, J. A.; MCLAUGHLIN, J. Evaluation of glycine adsorption on diamond like carbon (dlc) and fluorinated dlc deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition (pecvd). **Surface and Coatings Technology**, v. 209, n. 0, p. 8–14, 2012. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721200686X>>. 46

AISENBERG, S.; CHABOT, R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 42, n. 7, p. 2953–2958, 1971. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JAP/42/2953/1>>. 5

AKONO, A.-T.; ULM, F.-J. Scratch test model for the determination of fracture toughness. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 78, n. 2, p. 334–342, 2011. ISSN 0013-7944. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794410004212>>.

ASTM. Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. In: **C1624-05**. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2010. 32

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Atkins' physical chemistry**. 8. ed. Oxford: University Press, 2006. 4

BERG, J. **Introduction to interfaces and colloids**. [S.l.]: World Scientific Publishing Company Incorporated, 2009. 10, 19, 21

BIEHL, S.; LÜTHJE, H.; BANDORF, R.; SICK, J.-H. Multifunctional thin film sensors based on amorphous diamond-like carbon for use in tribological applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 3, p. 1171–1175, 2006. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609006009655>>. 16

BIERSACK, J.; HAGGMARK, L. A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 174, n. 1-2, p. 257–269, 1980. ISSN 0029-554X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X80904401>>. 22

BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando**

**aplicações espaciais e industriais.** Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2008. Disponível em: <[http://www.bd.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista\\_resumo.php?num\\_tese=000549071](http://www.bd.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista_resumo.php?num_tese=000549071)>. 9, 11, 28, 29

BULL, S.; BERASETEGUI, E. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99–114, 2006. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X05001386>>. 21

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering - an introduction**. 7. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2006. 3, 34, 36, 39

CAPOTE, G.; BONETTI, L.; SANTOS, L.; CORAT, E.; TRAVA-AIROLDI, V. Influência da intercamada de silício amorfo na tensão total e na aderência de filmes de dlc em substratos de ti6al4v. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 1, p. 5–10, 2006. 11

CAPOTE, G. R. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado, depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres.** Tese (Doutorado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro., Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <[http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/biblioteca/php/mostrateses.php?open=1&arqttese=9924963\\_03\\_Indice.html](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/biblioteca/php/mostrateses.php?open=1&arqttese=9924963_03_Indice.html)>. 1

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 72, p. 085401, Aug 2005a. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.085401>>. 44

CASIRAGHI, C.; PIAZZA, F.; FERRARI, A.; GRAMBOLE, D.; ROBERTSON, J. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 1098–1102, 2005b. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963504003991>>. 18

CHEN, C.-C.; HONG, F. C.-N. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 242, n. 3-4, p. 261–269, 2005. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433204012887>>.

CHEN, M.; GAO, J. The adhesion of copper films coated on silicon and glass substrates. **Modern Physics Letters B**, v. 14, n. 03, p. 103–108, 2000.

Disponível em:

<<http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984900000161>>. 11

CLAPA, M.; MITURA, S.; NIEDZIELSKI, P.; KARCZEMSKA, A.; HASSARD, J. Colour carbon coatings. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 3-7, p. 1121–1124, 2001. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963500005458>>. 17

DAVIS, J. R. **Copper and copper alloys**. [S.l.]: ASM International, 2001. 3

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**. [S.l.]: Springer, 2007. 14, 15

DWIVEDI, N.; KUMAR, S.; MALIK, H. K.; SREEKUMAR, C.; DAYAL, S.; RAUTHAN, C.; PANWAR, O. Investigation of properties of cu containing dlc films produced by pecvd process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 2, p. 308–316, 2012. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369711003362>>. 6, 10

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 61, p. 14095–14107, 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.14095>>. 18, 45, 46

FOONG, Y.; KOH, A.; LIM, S.; CHUA, D.; NG, H. Properties of laser fabricated nanostructured cu/diamond-like carbon composite. **Journal of Materials Research**, v. 26, p. 2761–2771, 10 2011. ISSN 2044-5326. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2011.318>>. 18, 30

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2003. 21

GONG, Y.; SCHEPONIK, K. S. **Corrosion resistant coating for copper substrate**. [S.l.]: Google Patents, mar. 2009. US Patent App. 12/415,815. 1

GRILL, A. Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, n. 0, p. 507–513, 1997. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297004581>>.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Science Limited, 2009. 576 p. 12

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.; RONKAINEN, H. Coatings tribology-contact mechanisms and surface design. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 107–120, 1998. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X98000139>>. 13, 14

HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; WALLIN, K.; HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; WIKLUND, U.; SOUZA, R. M.; STAHL, P. Residual stresses in tin, dlc and mos2 coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour. **Wear**, v. 267, n. 12, p. 2142–2156, 2009. ISSN 0043-1648. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164809000064>>. 12, 14, 18, 31

HOSSEN, J. T. M. D.; CARVALHO, N. J. M.; PEI, Y.; GALVAN, D. **Electron microscopy characterization of nanostructured coatings**. Springer New York, 2006. 143-215 p. (Nanostructure Science and Technology). ISBN 978-0-387-25642-9. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4\\_5](http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4_5)>. 22

HU, Z.; SCHUBNOV, A.; VOLLERTSEN, F. Tribological behaviour of dlc-films and their application in micro deep drawing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, n. 3, p. 647–652, 2012. ISSN 0924-0136. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013611003013>>. 52

JIA, Z.; XIA, Y.; LI, J.; PANG, X.; SHAO, X. Friction and wear behavior of diamond-like carbon coating on plasma nitrided mild steel under boundary lubrication. **Tribology International**, v. 43, n. 1-2, p. 474 – 482, 2010. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X09002412>>. 52

KARASEOV, P. A.; PODSVIROV, O. A.; KARABESHKIN, K. V.; VINOGRADOV, A. Y.; AZAROV, A. Y.; KARASEV, N. N.; TITOV, A. I.; SMIRNOV, A. S. Influence of ion irradiation on internal residual stress in dlc films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 19, p. 3107–3110, 2010.

ISSN 0168-583X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10004982>>. 50

KIM, D.-W.; KIM, K.-W. Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (dlc) coating prepared by reactive sputtering. **Wear**, v. 297, n. 1-2, p. 722–730, 2013. ISSN 0043-1648. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164812003183>>. 13

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2004.

Kralik, T.; Katsir, D. Black surfaces for infrared, aerospace, and cryogenic applications. In: **Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series**. [S.l.: s.n.], 2009. (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, v. 7298). 1

KROGER, H.; RONNING, C.; HOFSSASS, H.; NEUMAIER, P.; BERGMAIER, A.; GORGENS, L.; DOLLINGER, G. Diffusion in diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10-11, p. 2042–2050, 2003. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963503002188>>. 6

LETTINGTON, A. H. Applications of diamond-like carbon thin films. **Carbon**, v. 36, n. 5-6, p. 555–560, 1998. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398000621>>. 17

LI, W.-Z. A monte carlo simulation of range and damage distributions for energetic ions in amorphous solids. **Vacuum**, v. 39, n. 2-4, p. 339–341, 1989. ISSN 0042-207X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X89902364>>. 22

LIFSHITZ, Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties. **Diamond and Related Materials**, v. 5, n. 3-5, p. 388–400, 1996. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925963595004459>>. 5

LIFSHITZ, Y.; LEMPET, G.; GROSSMAN, E.; AVIGAL, I.; UZAN-SAGUY, C.; KALISH, R.; KULIK, J.; MARTON, D.; RABALAIS, J. Growth mechanisms of dlc films from  $c^+$  ions: experimental studies. **Diamond and Related Materials**,

v. 4, n. 4, p. 318–323, 1995. ISSN 0925-9635. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925963594052050>>.

8

LIMA-OLIVEIRA, D. A.; COSTA, R. P. C.; MARTINS, G. V.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LOBO, A. O.; MARCIANO, F. R. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on ti6al4v alloy after carbonitriding. **Open Journal of Metal**, v. 2, n. 1, p. 1–7, 2012. ISSN 2164-2761 and 2164-277X.

Disponível em: <[http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?](http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?FileName=OJMetal20120100006_76502490.pdf&paperID=18313)

[FileName=OJMetal20120100006\\_76502490.pdf&paperID=18313](http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?FileName=OJMetal20120100006_76502490.pdf&paperID=18313)>. 11

LOIR, A.-S.; GARRELIE, F.; DONNET, C.; BELIN, M.; FOREST, B.; ROGEMOND, F.; LAPORTE, P. Deposition of tetrahedral diamond-like carbon thin films by femtosecond laser ablation for applications of hip joints. **Thin Solid Films**, v. 453-454, n. 0, p. 531–536, 2004. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609003017401>>. 16

LU, P.; GOMEZ, H.; XIAO, X.; LUKITSCH, M.; DURHAM, D.; SACHDEVE, A.; KUMAR, A.; CHOU, K. Coating thickness and interlayer effects on cvd-diamond film adhesion to cobalt-cemented tungsten carbides. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, n. 0, p. 272–279, 2013. ISSN 0257-8972. Disponível em:

<[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897212010924)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897212010924](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897212010924)>. 20

LU, P.; XIAO, X.; LUKITSCH, M.; SACHDEV, A.; CHOU, Y. Interface characterizations of diamond-coated tools by scratch testing and simulations. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 7, p. 1860–1866, 2011. ISSN 0257-8972. Disponível em: <[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721100822X)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721100822X](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721100822X)>. 19

MARCIANO, F. R. **Estudo de crescimento de filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações tecnológicas e industriais**. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2011. Disponível em:

<[http://www.bd.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista\\_resumo.php?num\\_tese=000567581](http://www.bd.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista_resumo.php?num_tese=000567581)>. 1

MOLLER, W. Modeling of the  $sp^3/sp^2$  ratio in ion beam and plasma-deposited carbon films. **Applied physics letters**, AIP, v. 59, n. 19, p. 2391–2393, 1991.

Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/59/2391/1>>. 8

MORI, H.; TACHIKAWA, H. Increased adhesion of diamond-like carbon - si coatings and its tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, n. 2-3, p. 224–229, 2002. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201014499>>. 8

NAKAO, S.; YUKIMURA, K.; OGISO, H.; NAKANO, S.; SONODA, T. Effects of ar gas pressure on microstructure of dlc films deposited by high-power pulsed magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 89, n. 0, p. 261–266, 2013. ISSN 0042-207X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X12003454>>. 6, 9

NEUVILLE, S.; MATTHEWS, A. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6619–6653, 2007. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007001599>>. 18

OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, n. 1-2, p. 86–102, 1999. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897298008275>>.

PERRY, A. Scratch adhesion testing of hard coatings. **Thin Solid Films**, v. 107, n. 2, p. 167–180, 1983. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609083900196>>. 20

PRAWER, S.; NUGENT, K.; LIFSHITZ, Y.; LEMPERT, G.; GROSSMAN, E.; KULIK, J.; AVIGAL, I.; KALISH, R. Systematic variation of the raman spectra of dlc films as a function of  $sp^2$  :  $sp^3$  composition. **Diamond and Related Materials**, v. 5, n. 3-5, p. 433–438, 1996. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925963595003630>>. 17

RIBEIRO, D. J. B. Efeitos da diferença de potencial de subimplantação da intercamada de silício nas características de filmes de DLC depositados em aço inoxidável 316. 69 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012-02-03 2012. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.23.21.13>>. 26

RIZZO, V. Z.; MANSANO, R. D. Electro-optically sensitive diamond-like carbon thin films deposited by reactive magnetron sputtering for electronic device

applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 365–368, 2011. ISSN 0300-9440. Disponível em: <[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944010003395)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944010003395](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944010003395)>. 15, 16

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, n. 4-6, p. 129–281, 2002. ISSN 0927-796X.

Disponível em: <[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X02000050)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X02000050](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X02000050)>. 5, 6, 7, 8, 9, 30, 45

ROBERTSON, J.; O'REILLY, E. P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 35, p. 2946–2957, Feb 1987.

Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.2946>>. 6, 7

ROMERO, C.; VALLADARES, A. A.; VALLADARES, R.; VALLADARES, A.

Electronic and vibrational densities of states of ab initio generated nanoporous carbons. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 362, n. 0, p. 14–19, 2013. ISSN 0022-3093. Disponível em: <[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309312006680)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309312006680](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309312006680)>. 7

RYEOL, K. W.; SUK, P. M.; WHAN, K. Y.; CHANG, J. U.; SUB, C. W. Effect of voltage on diamond-like carbon thin film using linear ion source. **Procedia Engineering**, v. 10, n. 0, p. 2833–2838, 2011. ISSN 1877-7058. Disponível em:

<[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187770581100659X)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187770581100659X](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187770581100659X)>. 4, 8

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. Nih image to imagej: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 7, p. 671–675, jun. 2012. ISSN 1548-7091. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089>>. 32

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 6. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2004.

STONEY, G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis.

**Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 82, n. 553, p. 172–175, 1909. Disponível em:

<<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/82/553/172.short>>. 31

THOMPSON, C. V.; CAREL, R. Stress and grain growth in thin films. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 44, n. 5, p. 657–673, 1996. ISSN

0022-5096. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509696000221>>. 12

TRAVA-AIROLDI, V.; BONETTI, L.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.; CORAT, E. A comparison of dlc film properties obtained by r.f. pacvd, ibad, and enhanced pulsed-dc pacvd. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 549–554, 2007. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789720700672X>>. 1, 8

UDDIN, M. A.; CHOUDHURY, M. S. H.; HASAN, M. M.; MOMINUZZAMAN, S. M. An experimental approach of dlc film deposition on metal substrates. **Journal of Electrical Engineering**, v. 37, n. 2, p. 35–38, 2012. 1

UMRATH, W. **Fundamentals of vacuum technology**. 2. ed. [S.l.]: Oerlikon Leybold Vacuum, 2007.

VALLI, J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. **Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 4, n. 6, p. 3007–3014, nov 1986. ISSN 0734-2101. 19

VARMA, A.; PALSHIN, V.; MELETIS, E. Structure - property relationship of si-dlc films. **Surface and Coatings Technology**, v. 148, n. 2-3, p. 305–314, 2001. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201013500>>. 12

WANG, C.; GUO, B.; SHAN, D.; BAI, X. Tribological behaviors of dlc film deposited on female die used in strip drawing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 3, p. 323–329, 2013. ISSN 0924-0136. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013612003081>>. 12, 44

WEI, Q.; NARAYAN, J. Superhard diamondlike carbon: preparation, theory, and properties. **International Materials Reviews**, v. 45, n. 4, p. 133–164, 2000. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/maney/imr/2000/00000045/00000004/art00001>>. 4, 5

WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5 Part 1, p. 1126–1128, Oct 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889810030499>>. 31

XU, Z.; ZHENG, Y.; JIANG, F.; LENG, Y.; SUN, H.; HUANG, N. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios. **Applied Surface Science**, v. 264, n. 0, p. 207 – 212, 2013. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212017205>>. 12

YIN, Y.; HANG, L.; XU, J.; MCKENZIE, D.; BILEK, M. Surface adsorption and wetting properties of amorphous diamond-like carbon thin films for biomedical applications. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p. 5157–5161, 2008. ISSN 0040-6090. <ce:title>Thin Films 2006, Singapore</ce:title>. Disponível em:

<[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007011376)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007011376](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007011376)>. 15

ZAKI-DIZAJI, H.; SHAHRIARI, M.; ETAATI, G. Monte carlo calculation of cr-39 efficiency for fast neutron detection using a combination of mcnp and srim codes, and comparison with experimental results. **Radiation Measurements**, v. 42, n. 8, p. 1332 – 1334, 2007. ISSN 1350-4487. Disponível em: <[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448707003745)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448707003745](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448707003745)>. 22

ZIEGLER, J.; BIRSACK, J.; ZIEGLER, M. **SRIM - The stopping and range of ions in matter**. [S.l.]: James Ziegler, 2008. 23, 26

ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M.; BIRSACK, J. Srim - the stopping and range of ions in matter (2010). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 11-12, p. 1818–1823, 2010. ISSN 0168-583X. Disponível em: <[http:](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862)

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862)>. 22, 23

## APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### A.1 Artigos publicados em periódicos

- 1) D.J.B. Ribeiro, **G.F. Silva**, L.F. Bonetti, P.A. Radi, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, “Adhesion of the DLC film on iron based materials as a function of gradient interlayer properties”. (in press), 2013.
- 2) **G.F. Silva**, P. Silva, G.V. Martins, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, “Adhesion mechanisms of DLC on copper surface”. (in press), 2013.

### A.2 Trabalhos apresentados em congressos científicos

- 1) **G.F. Silva**, J.R. Moro, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, “Adesão do filme de DLC em substratos de cobre como função do gradiente de subimplantação da intercamada de silício”. XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo, São José dos Campos/SP, 2012.
- 2) V.C. Corcuera, A. Bepe, G.V. Martins, **G.F. Silva**, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, “Deposição de filmes de DLC (Diamond Like Carbon) sobre liga de titânio para aplicações espaciais”. XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo, São José dos Campos/SP, 2012.



## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programas de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a sequência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. Aceitam-se tanto programas fonte quanto os executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.