



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.23.21.13-TDI

**EFEITOS DA DIFERENÇA DE POTENCIAL DE  
SUBIMPLANTAÇÃO DA INTERCAMADA DE SILÍCIO  
NAS CARACTERÍSTICAS DE FILMES DE DLC  
DEPOSITADOS EM AÇO INOXIDÁVEL 316**

Douglas José Baquião Ribeiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi, aprovada em 03 de fevereiro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B8LMMS>>

INPE  
São José dos Campos  
2012

**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)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

**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:**

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.23.21.13-TDI

**EFEITOS DA DIFERENÇA DE POTENCIAL DE  
SUBIMPLANTAÇÃO DA INTERCAMADA DE SILÍCIO  
NAS CARACTERÍSTICAS DE FILMES DE DLC  
DEPOSITADOS EM AÇO INOXIDÁVEL 316**

Douglas José Baquião Ribeiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi, aprovada em 03 de fevereiro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B8LMMS>>

INPE  
São José dos Campos  
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

R354e Ribeiro, Douglas José Baquião Ribeiro.  
Efeitos da diferença de potencial de subimplantação da intercamada de silício nas características de filmes de DLC depositados em aço inoxidável 316 / Douglas José Baquião Ribeiro. – São José dos Campos : INPE, 2012.  
xviii + 51 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.23.21.13-TDI)

Dissertação (Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientador : Dr.Vladimir Jesus Trava Airoidi.

1. DLC. 2. aço inox. 3. intercamada de silício. 4. subimplantação. I.Título.

CDU 620.18

---


Copyright © 2012 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 © 2012 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 Airoldi



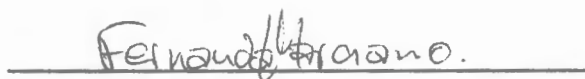
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Evaldo José Corat



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra. Fernanda Roberta Marciano



Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): Douglas José Baquião Ribeiro

São José dos Campos, 03 de fevereiro de 2012

*“Não acredite no que você ouviu;  
Não acredite em tradições porque elas existem há muitas gerações;  
Não acredite em algo porque é dito por muitos;  
Não acredite meramente em afirmações escritas de sábios antigos;  
Não acredite em conjecturas;  
Não acredite em algo como verdade por força do hábito;  
Não acredite meramente na autoridade de seus mestres e anciãos.  
Somente após a observação e análise, e quando for de acordo com a razão  
E condutivo para o bem e benefício de todos, somente então aceite  
e viva por isso.”*

*Siddharta Gautama*



Dedico este trabalho a todos que, de alguma forma,  
influenciaram minhas escolhas.





## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço por todas as oportunidades que a mim foram apresentadas, dando chances para que pudesse definir meus rumos.

À minha família por acreditar e incentivar minhas decisões, além de compartilhar as alegrias e apoiar sempre.

Aos meus amigos que definem muito do que sou hoje e continuam a me ensinar a progredir. Especialmente ao Luiz Gustavo, Anna Karina e Eduardo Aragão pelas divagações e aprendizado.

À Gislene Martins, Guilherme Faria, Diego Llopis, Divani Barbosa, Maria Lúcia e outros que me auxiliaram de alguma maneira a conseguir os resultados deste trabalho.

Ao meu orientador Vladimir Jesus Trava-Airoldi pela sua disposição em discutir diferentes ideias, sua experiência compartilhada e apoio.

Aos professores Maurício Fabbri, Paulo Rappl, Evaldo José Corat, Erasmo Andrada e Silva e Ram Kishore por apresentarem suas disciplinas de maneira aplicada e/ou instigante.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) por possibilitar esta oportunidade de desenvolvimento.

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) pelos investimentos na compra dos equipamentos utilizados no trabalho.



## RESUMO

O material carbonoso conhecido como DLC (*diamond-like carbon*) tem atraído grande atenção nos últimos tempos devido às suas propriedades diferenciadas, tais como alta dureza, inércia química, baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste. No entanto, a baixa adesão destes filmes a superfícies metálicas caracteriza seu maior entrave para as diversas aplicações possíveis. A fim de superar tal desafio, existe a possibilidade de implantar íons de silício no substrato, de modo a criar uma intercamada que garanta níveis mais altos de aderência. Este projeto, portanto, visa compreender, através de experimentos e simulação computacional, como a variação da diferença de potencial de subimplantação impacta na interface e no conjunto filme-intercamada-substrato. As ferramentas utilizadas neste intento foram o aplicativo de simulação SRIM 2011 e as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia Raman, riscamento, perfilometria óptica, EDX e BSE. Seus dados possibilitaram perceber a presença do elemento silício tanto no substrato quanto no filme de DLC, de forma a alterar a estrutura do filme. Além disso, notou-se que a diferença de potencial afeta a espessura da intercamada e a consequente adesão do filme ao substrato.



# **SILICON INTERLAYER VOLTAGE SUBIMPLANTATION EFFECTS ON THE CHARACTERISTICS OF DLC DEPOSITED IN 316 INOX STEEL**

## **ABSTRACT**

Carbonous material known as DLC (diamond-like carbon) has attracted great attention in recent times due to their outstanding properties such as high hardness, chemical inertness, low friction coefficient and high wear resistance. However, films low adhesion to metal surfaces appears as its biggest challenge for all possible applications. To overcome this barrier, there is the possibility of implanting ions in silicon substrate to create an interlayer to ensure higher levels of adherence. This project, therefore, aims to understand, through experiments and computer simulation, how subimplantation voltage variation affects interface and film-interlayer-substrate set. The tools used in this endeavor were simulation software SRIM 2011 and the following characterization technics: Raman spectroscopy, scratching, optical profilometry, EDX and BSE. What became apparent was that the presence of silicon element in both substrate and DLC film, in order to alter film structure. Moreover, it was noted that voltage affects thickness of the interlayer and subsequent adhesion of film to the substrate.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Orbitais híbridos (Fleming, 2010).....	4
Figura 2.2 – Ilustração contendo oito formas alotrópicas do carbono (diferentes configurações moleculares) que o carbono puro pode formar: a) Diamante, b) grafite, c) Lonsdaleíta, d) C60 (Buckminstefulereo), e) C540 (Fulereo), f) C70 (Fulereo), g) Carbono amorfo, h) Nanotubo de carbono de parede simples. (Ströck, 2006).....	5
Figura 2.3 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário das possíveis ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio (Robertson, 2002).....	6
Figura 2.4 – Representação esquemática do processo de densificação (Robertson, 2002).....	7
Figura 2.5 – Comparação da fração de $sp^3$ entre modelo e resultados laboratoriais (Weiler et al, 1994).....	8
Figura 2.6 – Representação das regiões de temperatura onde se encontram diferentes tipos de materiais carbonosos (Neuvill; Matthews 2007).....	9
Figura 2.7 – Microdureza superficial como função da concentração total de hidrogênio em filmes de a-C:H depositados em diferentes condições: (A) $CH_4 + H_2$ por rf (radio frequency) ou mwrf (microwave radio frequency); (B) rf $CH_4$ ; (C) mwrf $CH_4$ ; (D) rf $CH_4 + Ar$ ; (E) mwrf $CH_4 + Ar$ (Raveh et al,1993)...	12
Figura 2.8 – Representação de um teste de riscamento (STACHOWIAK et al, 2004)...	14
Figura 2.9 – Micrografia de BSE de basalto com uma camada condutora de ouro representando contraste dos materiais: cinza claro ( $Fe_3O_4$ , magnetita), cinza médio ( $MgFeSi_2O_6$ , piroxeno) e cinza escuro (vidro álcali-terro-álcali-aluminossilicato, em torno de 80% Si, 10% Al) (Reimer, 1998).....	16
Figura 3.1 – Tela inicial do aplicativo SRIM2011.....	19
Figura 3.2 – Tela de configuração.....	20
Figura 3.3 – Câmara de deposição de DLC (Silva, 2011).....	23



Figura 4.1 – Número de íons versus Distância.....	27
Figura 4.2 – Alcance médio versus diferença de potencial incidente.....	28
Figura 4.3 – Criação de vacâncias versus Distância.....	29
Figura 4.4 – Número de íons retroespalhados versus Diferença de potencial.....	30
Figura 4.5 – Número Vacâncias/Íon versus Diferença de potencial.....	30
Figura 4.6 – Elemento versus Eficiência de sputtering.....	32
Figura 4.7 – Elemento versus Energia média.....	33
Figura 4.8 – <i>Linescan</i> da amostra de 6 kV (C – rosa, Si – amarelo, Fe – verde).....	35
Figura 4.9 – Fotomicrografia obtida por BSE.....	36
Figura 4.10 – Relação entre Espessura média e diferença de potencial.....	36
Figura 4.11 – Criação de vacâncias versus Distância.....	38
Figura 4.12 – Força e tempo de ruptura versus diferença de potencial de subimplantação.....	38
Figura 4.13 – Dados do ensaio de riscamento em função da diferença de potencial (menos o resultado para 7 kV) e as curvas de regressão geométrica relacionadas.....	39
Figura 4.14 – Resultado do ensaio de perfilometria óptica para a amostra de 5 kV.....	40
Figura 4.15 – Rugosidade média versus diferença de potencial de subimplantação.....	41
Figura 4.16 – Espectro Raman com os picos das bandas D (próximo a 1300) e G (próximo a 1550) da amostra de 3 kV.....	42
Figura 4.17 – Id/Ig versus diferença de potencial de subimplantação.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Etapas da deposição.....	23
Tabela 4.1 – Efeito da variação do número de íons no alcance médio e razão vacância/íon.....	26
Tabela 4.2 – Diferentes alcances gerados pela variação na diferença de potencial incidente.....	28
Tabela 4.3 – Relação entre diferença de potencial incidente, número de íons retroespalhados e razão vacância/íon.....	29
Tabela 4.4 – Relações entre elementos e <i>sputtering</i> .....	31



# Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Carbono e materiais carbonosos.....	3
2.2 Diamond-like Carbon (DLC).....	5
2.2.1 Deposição.....	9
2.2.2 Aplicações.....	10
2.2.3 Propriedades tribológicas.....	10
2.3 Técnicas de caracterização.....	12
2.3.1 Espectroscopia Raman.....	12
2.3.2 Riscamento.....	13
2.3.3 Perfilometria óptica.....	14
2.3.4 <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (EDX) e <i>Backscattered electrons</i> (BSE).....	15
2.4 Simulação.....	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Simulação.....	19
3.2 Produção dos filmes.....	21
3.2.1 Preparação das amostras.....	21
3.2.2 Deposição de DLC via PECVD.....	22
3.3 Caracterização.....	23
3.3.1 EDX e BSE.....	24
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	24
3.3.3 Riscamento.....	24
3.3.4 Perfilometria óptica.....	25
4 RESULTADOS.....	27
4.1 Resultados teóricos.....	27
4.1.1 Pré-simulação.....	27
4.1.2 Simulação.....	28
4.1.3 Resumo dos resultados teóricos.....	35
4.2 Resultados experimentais.....	36
4.2.1 EDX e BSE.....	36
4.2.2 Riscamento.....	38
4.2.3 Perfilometria óptica.....	41
4.2.4 Raman.....	42
4.2.5 Resumo dos resultados práticos.....	44
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	45
5.1 Conclusões.....	45
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	46
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

## 1 INTRODUÇÃO

O trabalho em questão trata do estudo dos efeitos da variação da diferença de potencial de subimplantação de silício em substratos de aço inox para posterior deposição de filmes finos de DLC (*diamond-like carbon*).

Pode-se explicar a necessidade de tal trabalho pela vasta utilização de materiais revestidos por DLC. Desde campos estratégicos, como a área espacial, até as indústrias de ferramentas de corte e equipamentos biomédicos conseguem justificar a necessidade de compreensão deste fenômeno. A fim de atender as demandas destes campos, entender como se comporta a intercamada de silício e que impactos ela sofre por variações na diferença de potencial incidente são pontos-chave. Com estes desenvolvimentos em mãos, pode-se para garantir níveis satisfatórios de aderência do filme.

Após a definição dos referenciais teóricos e da exposição dos materiais e métodos utilizados, os efeitos advindos da alteração no parâmetro diferença de potencial serão analisados em duas frentes: uma teórica e outra prática. Na esfera teórica, o problema será tratado a partir de simulação computacional dos dados, com a coleta de seus resultados e análise das implicações destes. Em termos práticos, será feita a interpretação dos dados obtidos via experimentos laboratoriais, com consequente caracterização das amostras produzidas. Por fim, serão feitas correlações 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 concernentes aos principais tópicos discutidos ao longo do trabalho;
- Capítulo 3: Descrição dos procedimentos utilizados para obtenção dos resultados a serem discutidos;
- Capítulo 4: Exposição e discussão dos resultados obtidos, via simulação e caracterização;

- Capítulo 5: Conclusão e proposta para trabalhos futuros;
- Capítulo 6: Bibliografia utilizada.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão abordados os conceitos básicos pertinentes a este trabalho. Iniciando com a definição de DLC e materiais carbonosos, passando pela análise de suas propriedades e finalizando com as técnicas de caracterização e simulação.

### **2.1 Carbono e materiais carbonosos**

Apesar de ocupar a sexta posição entre os elementos com maior abundância na crosta terrestre, o carbono é essencial para a formação da matéria orgânica. Além disso, sua capacidade de combinação tanto com elementos eletropositivos quanto eletronegativos somada a diversidade de ligações às quais é capaz de estabelecer, o colocam em posição de destaque nas pesquisas científicas (KRÜGER, 2010). Materiais carbonosos, como o carvão, têm feito parte da história da humanidade desde muito tempo atrás: há relatos da utilização de aproximadamente 800 toneladas de carvão para a construção de uma grande imagem de Buddha em Nara, Japão entre os anos 747 e 750 (INAGAKI; KANG, 2006).

Tamanho interesse no carbono se deve a fatores estruturais do elemento, como a hibridização. A teoria da hibridização partiu da ideia de Linus Pauling de que orbitais atômicos podem se juntar para criar um novo orbital com características intermediárias, antes que ocorra a ligação (FLEMING, 2010). Na Figura 2.1 são apresentadas diversas possíveis combinações de orbitais:

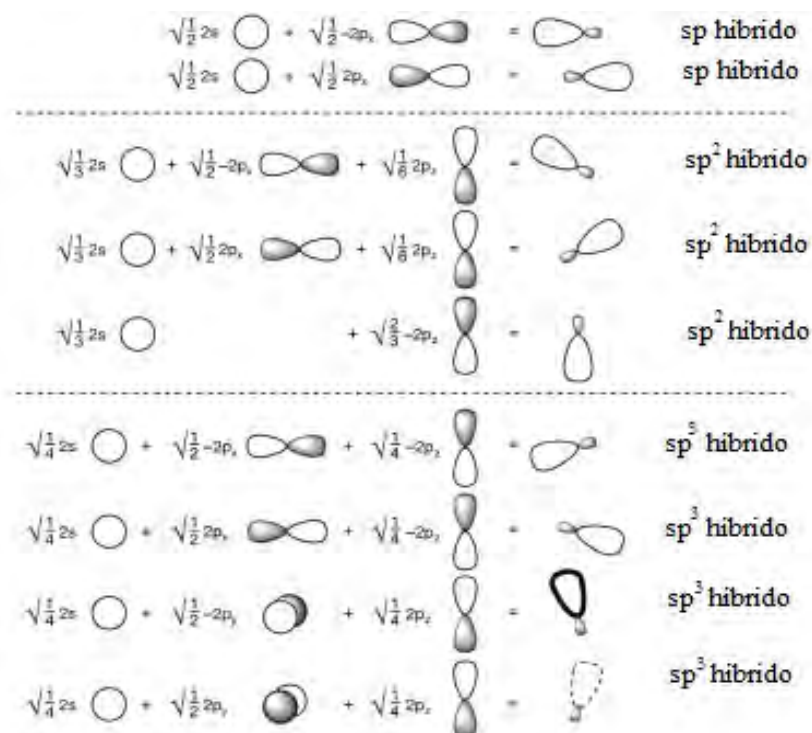


Figura 2.1 – Orbitais híbridos.

Fonte: Adaptado de Fleming (2010)

Os orbitais híbridos  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  possibilitam ao carbono a formação de estruturas tão diferentes quanto exposto na Figura 2.2: a configuração  $sp^3$ , representada pelo diamante, é caracterizada por quatro fortes ligações  $\sigma$ ; no caso da  $sp^2$ , uma das ligações  $\sigma$  é substituída por outra  $\pi$  fraca (em um plano perpendicular), enquanto as restantes são mantidas, como verificado no grafite; já para a  $sp^1$ , presente no acetileno, existem duas ligações  $\pi$  e duas  $\sigma$ , apresentando a menor coesão entre as configurações (ROBERTSON, 1991). Os outros materiais apresentados possuem estruturas semelhantes ou uma mistura das hibridizações citadas.



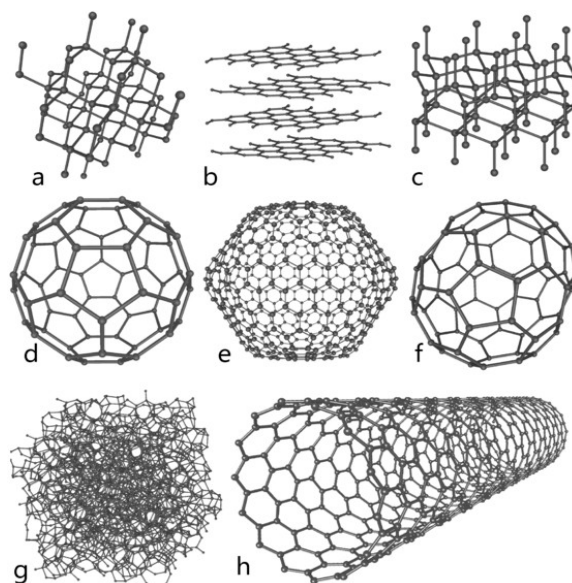


Figura 2.2 – Ilustração contendo oito formas alotrópicas do carbono (diferentes configurações moleculares) que o carbono puro pode formar: a) Diamante, b) grafite, c) Lonsdaleíta, d) C60 (Buckminstefulereo), e) C540 (Fulereno), f) C70 (Fulereno), g) Carbono amorfo, h) Nanotubo de carbono de parede simples.  
 Fonte: Ströck (2006)

Assim, é possível perceber grande versatilidade nos materiais carbonosos, devido a suas diferenças de ligações e configurações: ao mesmo tempo, o material mais duro conhecido (diamante) e um famoso lubrificante (grafite) (WEI; NARAYAN, 2000).

## 2.2 *Diamond-like Carbon (DLC)*

O material conhecido como *Diamond-like Carbon (DLC)* é uma forma metaestável de carbono amorfo o qual contém uma fração significativa de ligações  $sp^3$ . A abundância de tais ligações possibilita o surgimento de propriedades que assemelham o DLC ao diamante, tais como dureza e módulo elástico elevados além de inércia química e amplo gap óptico. No entanto, a porcentagem de ligações  $sp^2$  e sua estrutura amorfa fazem com que os filmes não possuam contornos de grão e sua produção seja menos dispendiosa (ROBERTSON, 2002).

Há dois tipos principais de DLC: carbono amorfo (a-C) e carbono amorfo hidrogenado

(a-C:H). Como se tornou costume, as diferentes combinações estruturais de ligas carbonosas são representadas em um diagrama de equilíbrio de fases ternário (Figura 2.3). Entre as configurações de carbonos amorfos ricos em ligações  $sp^2$ , é possível citar carbono vítreo, fuligem e carvão vegetal. No outro extremo, se encontram os tipos de DLC mais ricos em ligações  $sp^3$ , conhecidos como carbonos amorfos tetraédricos (ta-C). Próximo ao terceiro vértice estão aqueles materiais mais ricos em hidrogênio, tais como polietileno  $(CH_2)_n$  e poliacetileno  $(CH)_n$ . Para atingir pontos mais interiores do triângulo, foram desenvolvidas diferentes técnicas as quais produzem estruturas com proporções intermediárias de  $sp^2$ ,  $sp^3$  e H (ROBERTSON, 2002).

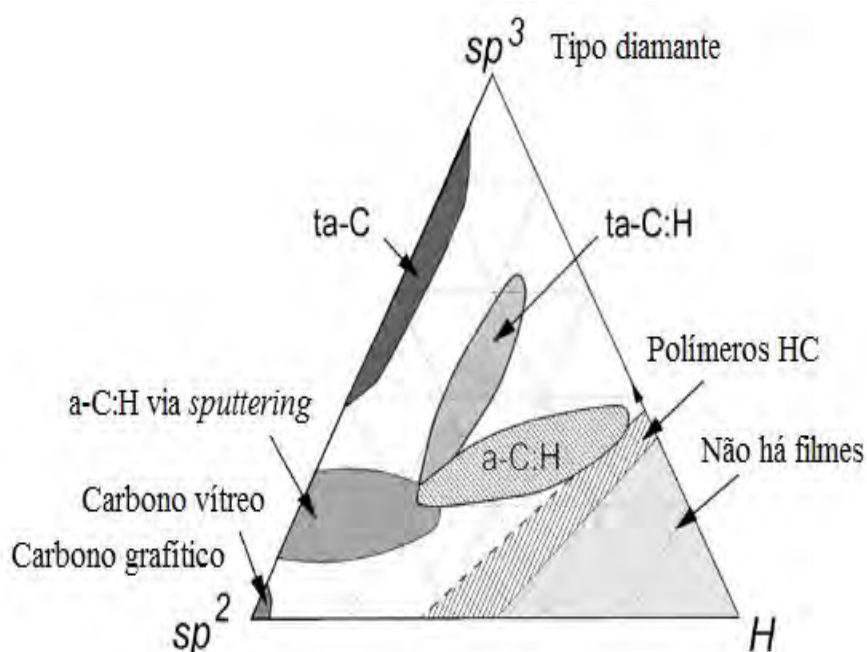


Figura 2.3 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário das possíveis ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Robertson (2002)

Para a obtenção do filme de DLC, existe uma diferença de potencial (ddp) mínima a ser dada aos íons. Caso a ddp empregada seja inferior, é provável que seja produzido um filme grafitico em seu lugar. Uma vez ultrapassada, dá-se início ao processo de deposição de DLC, conhecido por acontecer segundo um mecanismo de subimplantação (LIFSHITZ et al, 1995). O radical “sub” é acrescido já que este processo ocorre através de baixas ddps nas primeiras camadas da superfície. Como se trata de íons de carbono

com ddps até dezenas milhares de elétron-volts, é esperado que o carbono atinja distâncias de poucos nanômetros, principalmente pela sua perda durante as colisões elásticas com os átomos do alvo (ROBERTSON, 2002).

O processo é composto, basicamente, pela chegada de íons de baixa energia na superfície do alvo, se organizando na forma de menor energia, ou seja, em ligações  $sp^2$ . Em seguida, para se acomodar na estrutura do alvo a partir da chegada de novos átomos de carbono (anteriormente íons), a versatilidade da hibridização se mostra útil e auxilia no rearranjo, dando origem às ligações  $sp^3$  (Figura 2.4). Este processo de rearranjo e compactação é chamado de densificação. Como se trata de um processo plástico, não há necessidade de dopar ou aquecer o substrato para que as ligações  $sp^3$  sejam mantidas estáveis (FERRARI et al, 2002). Percebeu-se também que maiores índices de ligações  $sp^3$  garantem um aspecto menos rugoso à superfície, comportamento oposto ocorre nas maiores concentrações de  $sp^2$  (LIFSHITZ et al, 1995).

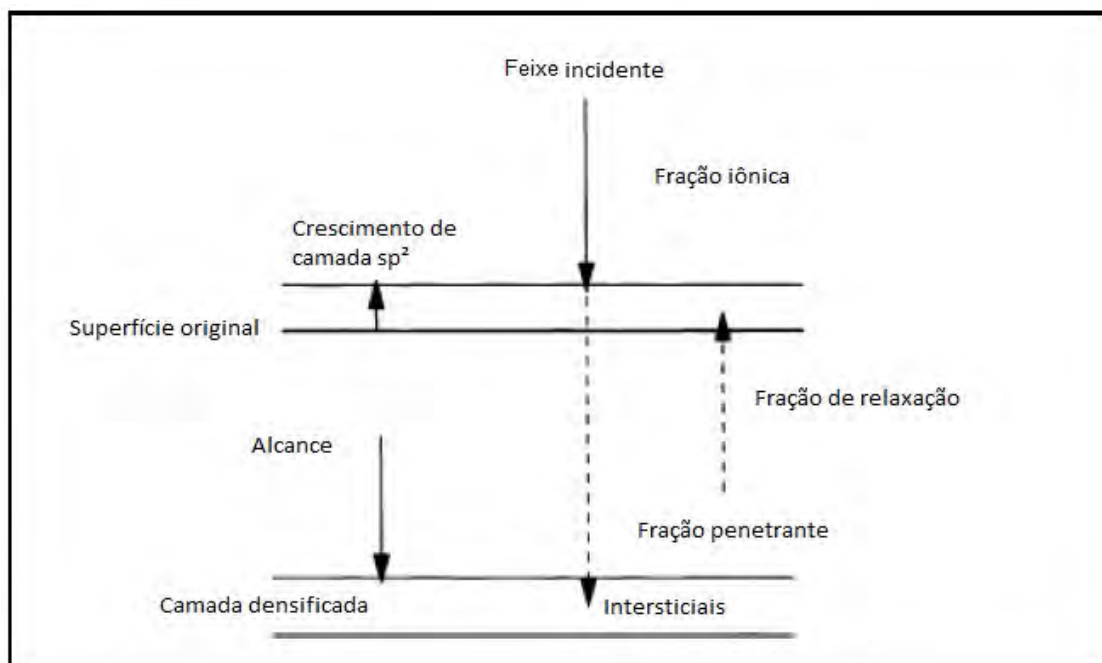


Figura 2.4 – Representação esquemática do processo de densificação  
Fonte: Adaptado de Robertson (2002).

Além da densificação, ocorrem outros fenômenos, e o processo como um todo pode ser descrito em três etapas: a) colisão (10-13 s); b) estabilização térmica (10-12 s); c)

relaxação (10-10 s). Em altas energias, as etapas b) e c) possibilitam que a densidade excessiva diminua, reduzindo também as concentrações de  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002).

No caso do tipo a-C:H, existem outros mecanismos oriundos da presença de hidrogênio. Pela vastidão de métodos de deposição, é possível se obter este tipo de filme por diversos precursores e cada um deles apresenta particularidades em seu mecanismo de deposição. Ainda assim, trata-se de um processo de subimplantação (ROBERTSON, 2002).

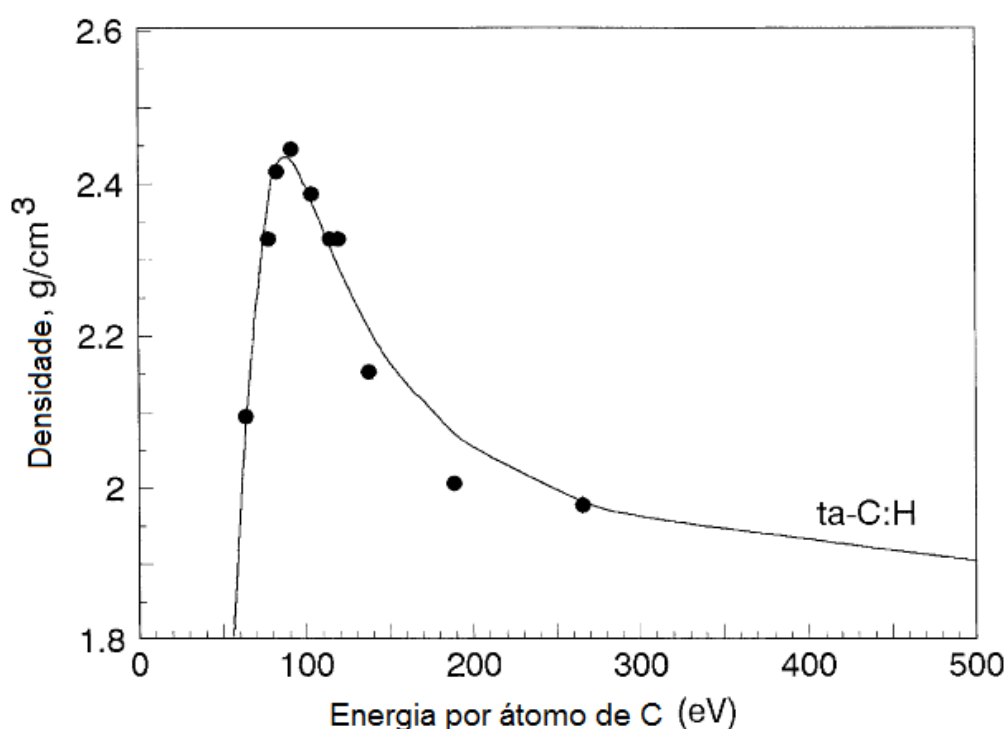


Figura 2.5 – Comparação da fração de  $sp^3$  entre modelo e resultados laboratoriais.  
Fonte: Adaptado de Weiler et al (1994)

A figura 2.5 mostra que o ta-C:H tende a aumentar sua densidade, com conseqüente aumento de hibridizações  $sp^3$ , assim que a energia dos átomos é elevada. Depois de certo ponto, percebe-se que ele se comporta como previsto na teoria e comprovado em experimentos, ou seja, em energias mais altas há relaxação das ligações e diminuição da fração de  $sp^3$ .

## 2.2.1 Deposição

Como já mencionado, a existência das ligações  $sp^2$  facilita a produção de filmes de DLC, o que é demonstrado pela variedade de técnicas de deposição, tanto CVD (*Chemical Vapor Deposition*) quanto PVD (*Physical Vapor Deposition*). Como exemplo, é possível citar *plasma-enhanced CVD*, *sputtering*, *ion plating* (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009), *pulsed layer evaporation* (SATO et al, 1988), entre outras técnicas utilizadas com sucesso. Na maioria das vezes, a temperatura do substrato não ultrapassa 200 °C (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). Pode-se perceber isso pela análise da representação gráfica a seguir, a qual confronta temperatura com concentração de ligações  $sp^3$ :

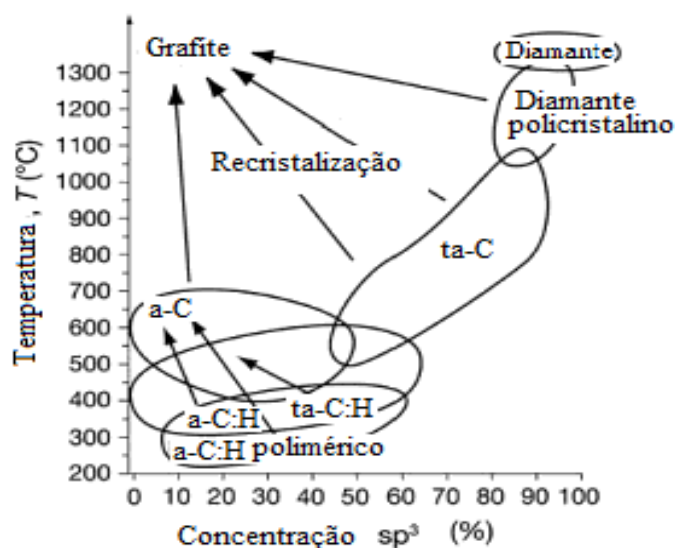


Figura 2.6 – Representação das regiões de temperatura onde se encontram diferentes tipos de materiais carbonosos

Fonte: Adaptado de Neuvill e Matthews (2007)

Um método eficiente para depositar filmes finos de a-C:H é pela técnica de DC pulsado PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Isto é possível através de uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma e deposição dos filmes de DLC nos substratos (CAPOTE et al, 2006).

Filmes produzidos por CVD frequentemente necessitam de uma intercamada para que seja atingida uma boa adesão. No caso do DLC, Si, Ti, TiN, TiC, Ni e Cr foram utilizados de maneira bem sucedida como intercamadas. Além de garantir a possibilidade de deposição de camadas mais espessas de DLC, a utilização de uma intercamada de silício é útil para melhorar aderência, diminuir a tensão compressiva e manter níveis elevados de dureza. O que, como mencionado por CAPOTE et al (2006), provavelmente se deve à formação de SiC na interface entre o filme de DLC e o de silício.

### **2.2.2 Aplicações**

Existem diversos relatos de aplicações de DLC, entre eles é possível citar: sensores, telas planas, fotodiodos e outros equipamentos das indústrias eletrônica e biomédica, por exemplo, (WEI; NARAYAN, 2000). Talvez a aplicação mais extensamente utilizada seja como proteção ao desgaste em sistemas multicamadas. As aplicações, em geral, privilegiam as vantagens da baixa fricção e boa resistência ao desgaste (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Diversos sistemas críticos em satélites ou tecnologias de vácuo necessitam de relativo movimento entre superfícies de contato e, para a maioria das aplicações, requerem um coeficiente de atrito baixo e estável e baixas taxas de desgaste (DONNET et al, 1999). Outro ponto importante é que esses sistemas permanecem no espaço por longos períodos (entre 10 a 30 anos), expostos ao oxigênio atômico, radiação solar, partículas energéticas e temperaturas cíclicas (VOEVODIN et al, 2005).

### **2.2.3 Propriedades tribológicas**

A tribologia estuda a interação de superfícies, submetidas a cargas e movimentos relativos. O DLC é conhecido por sua capacidade de resistir mais ao desgaste e possuir menor coeficiente de atrito que outros materiais bastante utilizados na indústria

aeroespacial (RADI et al, 2006). Uma das explicações dadas para o baixo coeficiente de atrito é a formação de polímeros no DLC do tipo a-C:H (FUKUI et al, 2001). Uma outra explicação é de que a estrutura do DLC, devido a coexistência de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , possibilita a criação de planos de cisalhamento com baixa tensão interfacial entre as duas superfícies que se movem. A baixa tensão seria devida à grafitação em microcontatos (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Há também evidências de que a adição de hidrogênio contribui para a redução do coeficiente de atrito em ambientes de ultra-alto vácuo, sendo justificado, de acordo com DONNET et al (2000), pelo fato de a rede de carbono se comportar como uma reserva de hidrogênio. Portanto, ao diminuir a reserva de hidrogênio, o atrito tende a aumentar.

A intercamada de Si, como já citado, contribui para as propriedades tribológicas de modo a possuir basicamente duas funções: aumentar a força da ligação entre substrato e filme; e diminuir o stress intrínseco interfacial (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Outro ponto já considerado na análise tribológica dos filmes de DLC é a influência da umidade. Como relatado por ENKE et al (1980), a durabilidade destes filmes pode ser afetada por diferentes níveis de umidade. Já a adição de água pode diminuir o coeficiente de atrito dos filmes de DLC não hidrogenado. E, no caso dos filmes hidrogenados, pode tanto aumentar o atrito quanto levá-lo a índices bastante baixos (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Além disso, a concentração de hidrogênio é fator determinante dos níveis de dureza do filme. Como é possível ver no gráfico da Figura 2.7, filmes com maiores níveis de hidrogenação são, tipicamente, menos duros que aqueles com percentagens inferiores deste elemento:

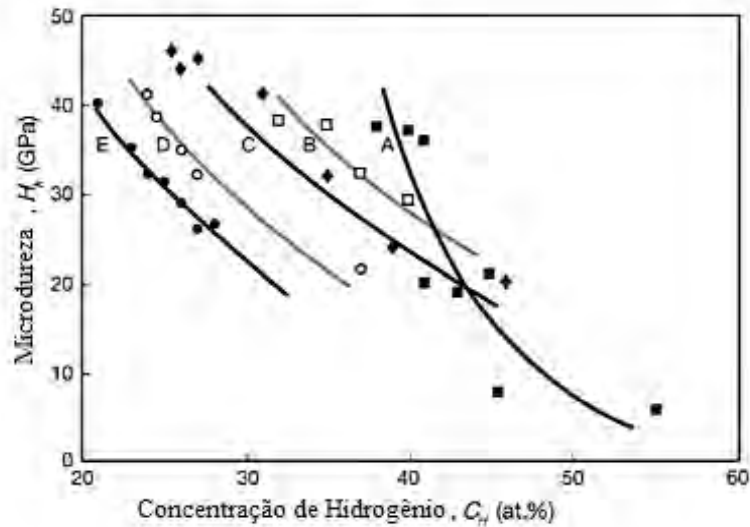


Figura 2.7 – Microdureza superficial como função da concentração total de hidrogênio em filmes de a-C:H depositados em diferentes condições: (A) CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> por rf (*radio frequency*) ou mwrf (*microwave radio frequency*); (B) rf CH<sub>4</sub>; (C) mwrf CH<sub>4</sub>; (D) rf CH<sub>4</sub> + Ar; (E) mwrf CH<sub>4</sub> + Ar. Fonte: Adaptado de Raveh et al (1993).

Diversos autores argumentam que durante o processo de desgaste por fadiga há formação de finos filmes de grafite na interface do DLC. Tal fato seria justificado pela ruptura das ligações características de filmes duros de carbono, permitindo que a camada superficial se adequasse às condições de menor energia, ou seja, o arranjo em forma de grafite (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

## 2.3 Técnicas de caracterização

A seguir são apresentados os fundamentos e aplicações das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras deste trabalho. Sua escolha levou em conta propriedades de interesse e disponibilidade e/ou viabilidade de equipamentos.

### 2.3.1 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é bastante usada para fornecer informações tanto de



estrutura química quanto física, identificando substâncias a partir de seus padrões espectrais característicos e determinando qualitativa ou semiquantitativamente a quantidade de uma substância em determinada amostra (SMITH; DENT, 2005).

O padrão espectral característico do diamante é a banda centrada em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o cristal de grafite tem sua banda com centro em  $1580\text{ cm}^{-1}$  (banda G). Já o grafite amorfo, tem uma segunda banda próxima de  $1350$ , conhecida como banda “D”, por sua característica desordenada. (ROBERTSON, 2002).

Associar as duas bandas, D e G, através de uma razão ( $I_D/I_G$ ) leva a afirmações a respeito da quantidade e estrutura dos aglomerados atômicos, inferindo porcentagens de concentração de ligações  $sp^2$  nos materiais (MARCIANO, 2008). A partir de experimentos (TAMOR; VASSEL, 1994), comprovou-se que, por diferentes técnicas, há um decréscimo da posição da banda G e na razão  $I_D/I_G$  com o aumento da fração de átomos com ligações  $sp^3$ .

### **2.3.2 Riscamento**

A necessidade de criação de testes capazes de medir a resistência mecânica ao desgaste têm ganhado mais importância a medida que os filmes expandem suas aplicações. Um dos testes mais comuns para este fim é o teste de riscamento. Os fatores principais para a definição da resistência mecânica dos filmes estão relacionados à sua fragilidade, coesão e adesão ao substrato. O teste consiste basicamente em um indentador de diamante incidindo sobre a superfície do filme (Figura 2.8). Para a avaliação, a carga do indentador é aumentada progressivamente até que ocorra a ruptura do filme, detectada por emissão acústica (STACHOWIAK et al, 2004).

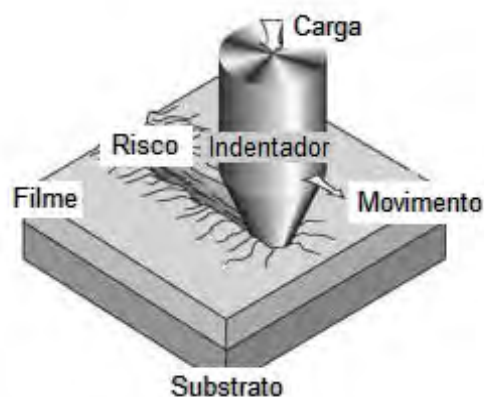


Figura 2.8 – Representação de um teste de riscamento  
Fonte: Adaptado de STACHOWIAK et al (2004)

Durante o ensaio, há a medição do coeficiente de atrito e a carga na qual o coeficiente de atrito aumenta rapidamente é conhecida como carga crítica. O ensaio de riscamento pode ser usado para medir carga e tempo de ruptura, assim como perceber padrões de ruptura, inferindo se o material tem comportamento frágil ou dúctil e também realizar uma avaliação adesiva qualitativa (SANTOS et al, 2006).

### 2.3.3 Perfilometria óptica

Esta é uma técnica não destrutiva de medida sem contato, através de interferometria, possuindo resolução subnanométrica verticalmente e submicrométrica lateralmente. A recombinação do feixe refletido da superfície do material com um outro refletido por um espelho de referência são capazes de produzir a imagem de interferência. A tradução da posição das lentes, da amostra e do espelho de referência é feita por um piezotradutor (BERG, 2009).

A perfilometria óptica é capaz de fornecer informações sobre a topografia da superfície, indicando dados de rugosidade e espessura de filmes finos (SILVA, 2011).

### **2.3.4 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) e Backscattered electrons (BSE)**

Acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é possível realizar medidas de composição atômica através de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) que fornecem importantes respostas sobre a variação do perfil químico elementar de uma superfície (SILVA, 2011). Jia et al (2009), por exemplo, conseguiram demonstrar alta presença de ferro sobre uma superfície desgastada de DLC após a realização de um teste de riscamento.

A detecção do EDX se baseia no seguinte princípio: um feixe de elétrons ou fótons é direcionado ao alvo e pode excitar um elétron de camadas internas de determinado átomo, fazendo com que este elétron seja ejetado; assim que este processo ocorre, um outro elétron, vindo de camadas superiores, ocupa o lugar vago, o excesso de energia é emitido na forma de raios-X que são detectados pelo EDX (LI, 2008).

Os BSEs (elétrons retroespalhados) também podem ser analisados a partir de um MEV devidamente equipado. Estes elétrons, diferente dos espalhados (SE – *Scattered Electrons*), se movem em trajetórias retas e não são afetados por campos eletrostáticos de coleta. A vantagem das trajetórias retilíneas é sua melhor capacidade de imageamento a menores ampliações, juntamente com o efeito de sombra. No entanto, o mecanismo de maior interesse nos BSEs é a dependência do coeficiente de retroespalhamento com o número atômico médio, permitindo que fases com diferentes números atômicos sejam reconhecidas visualmente (Figura 2.9) (REIMER, 1998).

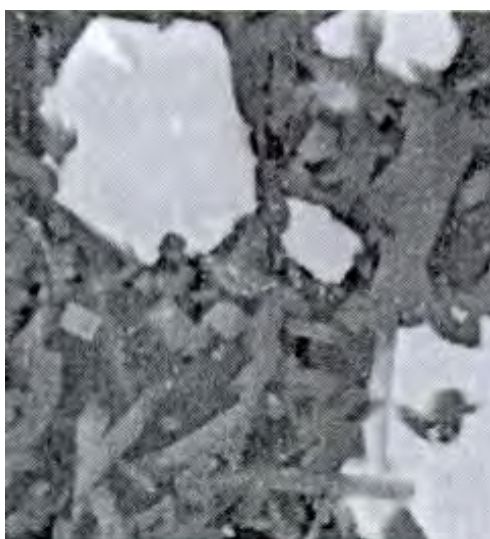


Figura 2.9 – Micrografia de BSE de basalto com uma camada condutora de ouro representando contraste dos materiais: cinza claro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetita), cinza médio ( $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$ , piroxeno) e cinza escuro (vidro álcali-terro-álcali-aluminossilicato, em torno de 80% Si, 10% Al)  
Fonte: Adaptado de Reimer (1998)

## 2.4 Simulação

O programa SRIM (*Stopping Range of Ions in Matter*) (ZIEGLER et al, 2009) é um aplicativo de simulação baseado em aproximação de colisões binárias. Na teoria, parte-se da simples noção de impacto de dois corpos rígidos macroscópicos, passando por sucessivas novas considerações a fim de chegar a um nível de simulação confiável e próximo da realidade. A seguir são enunciadas algumas das principais considerações feitas no programa:

- Em materiais metálicos, o gás de elétrons livres consiste em elétrons a temperatura zero em um fundo fixo de carga positiva e uniforme com carga total neutra;
- O gás de elétrons inicial possui densidade constante;
- A interação de partículas carregadas em um gás de elétrons homogêneo é uma pequena perturbação;
- Todas as partículas são não-relativísticas;
- Não há mudança (reconfiguração) da estrutura atômica;

- O número de elétrons não muda quando os átomos se chocam (para qualquer volume);
- Haverá um volume de sobreposição dos átomos onde o número de elétrons pode mudar;
- Este volume de sobreposição possuirá elétrons de ambos os átomos, tratados como um gás de elétrons, capazes de absorver energia.

Dessa forma, é possível descrever como principais limitações deste aplicativo:

- Potenciais atômicos inferiores a poucos elétron-volts não podem ser descritos com precisão sem incluir adequados cálculos orbitais;
- São incluídos apenas átomos neutros;
- Efeitos de polarização entre dois átomos são negligenciados;
- Não existem processos inelásticos durante a colisão;

No entanto, diversos artigos validaram a precisão dos potenciais interatômicos calculados por teoria de perturbação de primeira ordem, considerando átomos não polarizados sem distorção (ZIEGLER et al, 2009).

O módulo TRIM (*Transport of Ions in Matter*) do aplicativo é empregado há tempos no meio científico (BIERSACK; HAGGMARK, 1980) para analisar, entre outros parâmetros, perfil de profundidade do(s) átomo(s) implantado(s) (TAT-KUN KWOK, 2007).

O programa utilizado não considera efeitos provenientes da temperatura, deixando de lado, portanto, os efeitos da difusão. Kröger et al (2003) afirmam que, para o ta-C, a difusão do hidrogênio se inicia entre 600 e 800 °C e a do nitrogênio a 700 °C. Apesar da diferença entre os tipos de DLC do trabalho citado e deste em questão, não é esperado que haja difusão na faixa dos 100 °C, a qual será utilizada neste trabalho.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos adotados neste trabalho se dividem basicamente entre teoria e prática, ou seja, simulação e experimentos laboratoriais (produção e caracterização). Cabe explicar que, a partir deste capítulo, os conceitos tensão e diferença de potencial são, em sua maioria utilizados como sinônimos. Isso não ocorrerá apenas quando tensão estiver relacionado a aspectos mecânicos, o que será explicado no contexto.

#### 3.1 Simulação

As simulações foram realizadas através do aplicativo SRIM 2011 e seu módulo TRIM, cuja tela inicial é apresentada na Figura 3.1. Uma vez escolhido o programa que executaria os cálculos foi necessário estipular os parâmetros a variar durante os diferentes testes para, então, relacioná-los com a contraparte experimental a ser desenvolvida.

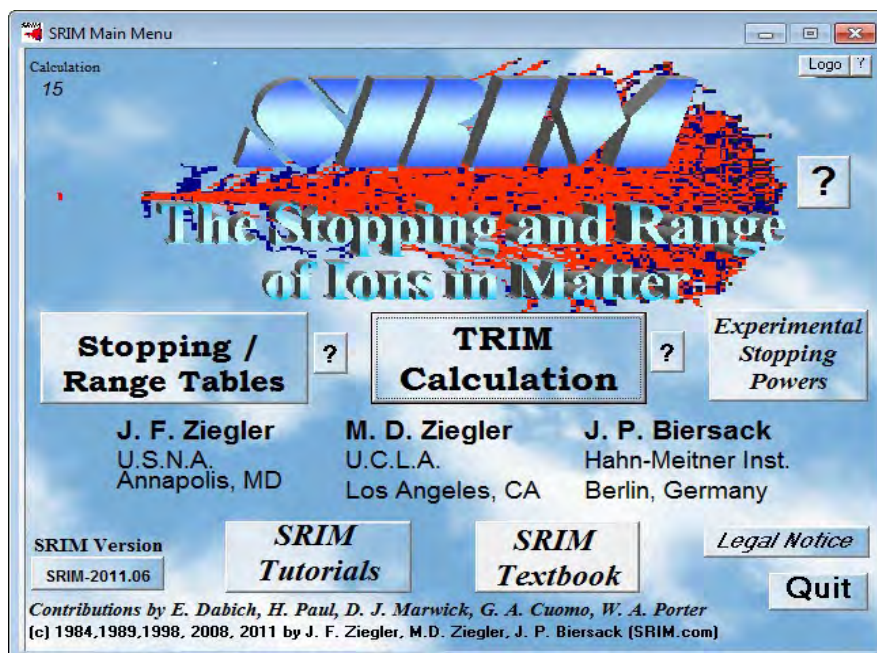


Figura 3.1 – Tela inicial do aplicativo SRIM2011

Como exposto na teoria, é de grande importância a existência da intercamada de silício

no processo de produção de um filme de DLC com características satisfatórias de aderência. Sendo assim, o parâmetro escolhido foi a diferença de potencial de subimplantação dos íons de silício incididos no substrato. Devido aos equipamentos a serem utilizados na etapa experimental, a diferença de potencial teve limite superior estipulado em 7 kV. E graças à experiência da equipe, sabia-se que tensões inferiores a 3 kV eram de difícil visualização do plasma, sendo este o limite inferior. Dessa forma, utilizou-se intervalo de 1 kV a cada simulação, fornecendo as seguintes tensões: 3, 4, 5, 6 e 7 kV.

A figura 3.2 mostra a tela de configuração da simulação:

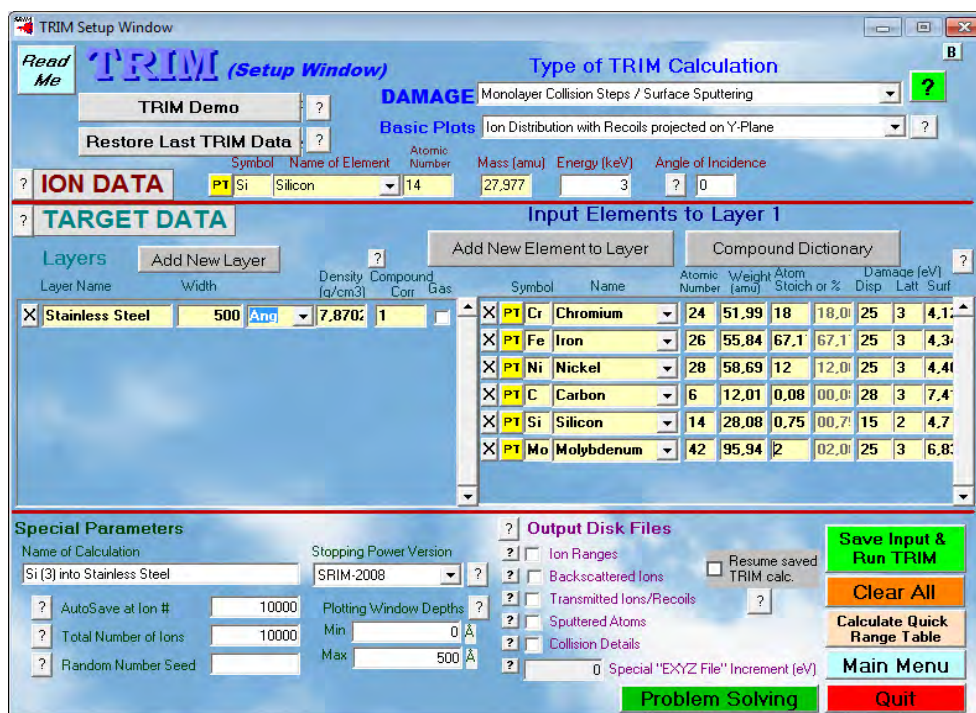


Figura 3.2 – Tela de configuração

Seguindo a sequência de opções expostas na Figura 3.2, foram feitas as seguintes escolhas:

- *Damage* (Dano): *Monolayer Collision Steps/Surface Sputtering* (Colisão monocamada/*Sputtering* superficial). Análise mais precisa, que considera



- individualmente cada íon. Recomendada para substratos até 500 Å;
- *Basic Plots* (Gráficos padrão): *Ion Distribution with Recoils Projected on Y-plane* (Distribuição de íons com átomos recuados projetados no plano Y). Configuração padrão e sem efeito nos dados finais;
  - *Ion Data* (Dados do íon): Nestes espaços foram preenchidas as diferentes tensões a serem simuladas para o íon de silício com valores padrão de massa e número atômico. Além disso, o ângulo de incidência foi definido como 0° considerando uma situação ideal;
  - *Target Data* (Dados do alvo): Como seria realizada em seguida a parte experimental, optou-se por utilizar dados de um material usado frequentemente como substrato para DLC e também disponível no laboratório. No caso, a escolha foi pelo aço inox 316 que possui a seguinte composição média (%): Fe 67,17, C 0,08, Si 0,75, Cr 18, Mo 2, Ni 12;

Os outros pontos foram definidos ao longo da obtenção de resultados e detalhados no capítulo específico.

## **3.2 Produção dos filmes**

Para que fossem obtidos os filmes de DLC, fez-se necessária a seguinte sequência de procedimentos.

### **3.2.1 Preparação das amostras**

As amostras nas quais seriam depositados os filmes necessitaram, primeiramente, ser cortadas pois se encontravam em forma de tarugo. Após o corte, as amostras adquiriram dimensão adequada à deposição e mais fácil manuseio (20 x 10 x 2,5 mm). Foi escolhida que as faces tivessem o formato retangular para garantir maior facilidade de operação durante as próximas etapas: polimento e lixamento.

O passo seguinte foi realizar o lixamento, a fim de diminuir as irregularidades

superficiais produzidas durante o corte. Para isso, foram utilizadas lixas d'água de diferentes tamanhos de grão. Assim que era observado o alinhamento dos riscos em uma mesma direção, passava-se à próxima lixa, partindo da 100 à 2000.

Findado o lixamento na lixa 2000, seguiu-se ao polimento para que se atingisse uma superfície especular, garantindo possibilidade de deposição homogênea por toda superfície da amostra. Tal procedimento foi realizado através de uma politriz com auxílio de OPS (Oxide Polishing Suspension), uma solução coloidal de sílica capaz de diminuir o tempo de polimento.

No entanto, após esta etapa ainda era necessário realizar a limpeza destas amostras. Este é considerado um passo de grande importância, já que resquícios de contato podem ser responsáveis por prejudicar a deposição, diminuindo sua eficiência. O processo de limpeza contou com três etapas para todas as amostras:

- Imersão em solução de água e detergente por 5 minutos em ultrassom;
- Imersão em água por 5 minutos em ultrassom;
- Imersão em solução de acetona PA por 10 minutos em ultrassom;
- Plasma de H<sub>2</sub> e Ar (50/50) por 30 minutos.

Feito isso, as amostras foram secas com jato de ar comprimido.

### **3.2.2 Deposição de DLC via PECVD**

Para realizar a deposição dos filmes de DLC utilizando a técnica de PECVD, foi utilizada uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com volume interno de 130 L (Figura 3.3). A etapa de limpeza em plasma de H<sub>2</sub> e Ar usou a mesma câmara citada.

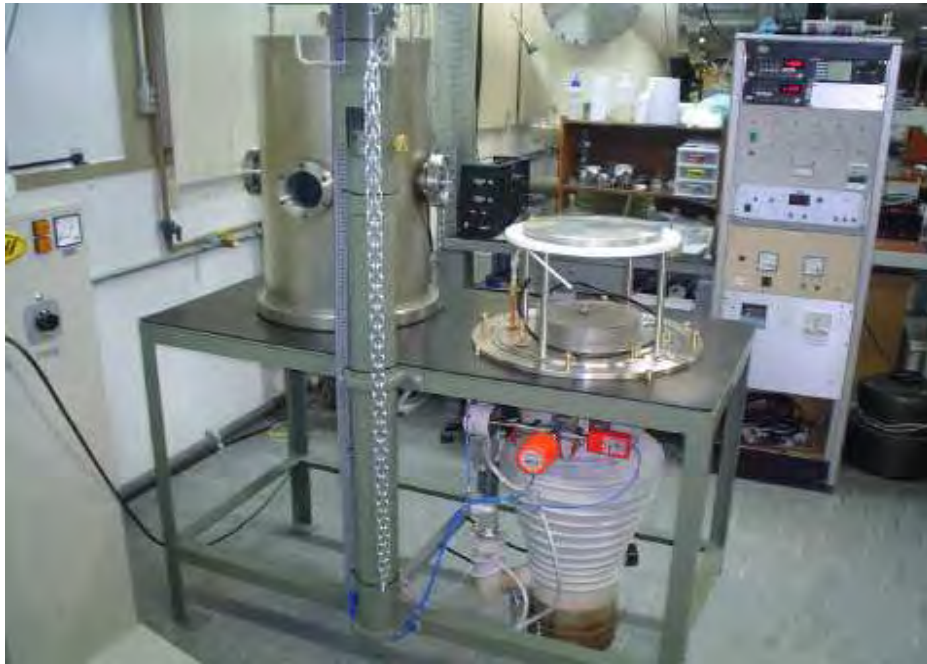


Figura 3.3 – Câmara de deposição de DLC.  
Fonte: Silva (2011).

A deposição envolveu algumas etapas, como é detalhado na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Etapas da deposição

Processo	Tempo (minutos)	Gases	Proporção (%)	Fluxo (sccm)	Diferença de Potencial (V)
Intercamada de Si	30	SiH <sub>4</sub>	100	1,5	variável
Filme de DLC	65	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100	1,5	4000

### 3.3 Caracterização

Toda a caracterização foi realizada dentro das instalações do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, a partir de equipamentos do Laboratório Associado de Materiais e

Sensores (LAS).

### **3.3.1 EDX e BSE**

Com auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi possível realizar o *linescan* (usando a técnica de EDX) das amostras para que fossem percebidos os limites e intersecções entre as diferentes camadas existentes após a etapa de deposição. Esta análise também foi capaz de apresentar a composição das camadas em questão.

Os resultados de BSE foram responsáveis pela diferenciação visual das camadas e sua consequente mensuração para posterior comparação entre as amostras. A mensuração foi possível graças à utilização do aplicativo Image J (RASBAND, 1997).

O equipamento utilizado nestes procedimentos foi o MEV JEOL.

### **3.3.2 Espectroscopia Raman**

Este tipo de espectroscopia foi utilizado a fim de identificar questões estruturais relativas ao filme de DLC, principalmente em termos de proporção entre as bandas D e G e estudar sua variação devido à mudança na diferença de potencial de subimplantação de silício.

Para esta análise foi empregado o equipamento Renishaw 2000 também do LAS – INPE. E para a análise gráfica necessária para o cálculo da razão  $I_D/I_G$ , foi empregado o programa Fityk (WOJDYR, 2011).

### **3.3.3 Riscamento**

Esta caracterização levou em conta a necessidade de se ter meios de comparar níveis de adesão entre as diferentes amostras. Para tanto, foram analisados tempo e força necessários para a ruptura do filme de DLC.

Neste trabalho foi empregado um equipamento modelo *Scratch test Micro Materials* acoplado de uma ponta do tipo *Berkovich* com raio de curvatura de 8,8  $\mu\text{m}$ .

### **3.3.4 Perfilometria óptica**

Em termos de caracterização da superfície do filme de DLC optou-se por empregar a técnica de perfilometria óptica, já que era importante conhecer dados como homogeneidade e rugosidade encontradas nas amostras.

O perfilômetro empregado neste estudo foi Veeco NT 1100.



## **4 RESULTADOS**

Este capítulo está agrupado segundo a perspectiva de aspectos teóricos e práticos (experimentais), sendo que cada um deles possui uma exposição detalhada de suas contribuições, com um resumo final destas. A junção de tudo isso ocorrerá no capítulo seguinte, a conclusão.

### **4.1 Resultados teóricos**

#### **4.1.1 Pré-simulação**

O primeiro passo da análise consistiu em realizar diferentes simulações das situações que seriam realizadas em laboratório. Antes de encontrar os melhores parâmetros para tais simulações, foram realizados alguns testes em relação à espessura e número de íons.

Devido à questão de escala, foi definido que seria utilizado apenas um valor de espessura para todas as simulações, já que assim não haveria problemas de visualização e comparação gráficas, apesar de os resultados dependerem da variação desta espessura. O único ponto sensível poderia ser a escolha de uma espessura reduzida o suficiente para que parte dos íons fosse transmitida, no entanto, este cuidado foi tomado de modo que todos íons possuíssem alcance inferior a extremidade oposta do substrato simulado (500 Å).

Já o número de íons foi definido tendo em vista tanto praticidade quanto necessidade efetiva. Para encontrar um número razoável, testou-se a variação dos resultados de alcance médio dos íons e número de vacâncias/íon. No teste, a fim de evitar algum efeito causado por elementos leves, foram empregados elementos aplicados neste trabalho; no caso, íons de carbono incidindo sobre uma superfície de silício a partir de uma diferença de potencial de 4 kV. A Tabela 4.1 mostra as variações de acordo com o número de íons utilizado:

Tabela 4.1 – Efeito da variação do número de íons no alcance médio e razão vacância/ion

Número de íons	Alcance médio (Angstrom)	Vacância/ion
10.00	160	87
10.000	164	86
50.000	164	86
75.000	165	86

Através desta comparação, nota-se mínima variação a partir de 10.000 íons, sendo, portanto, esta a quantia mais indicada para as simulações a serem realizadas.

#### 4.1.2 Simulação

Uma vez estabelecidos estes parâmetros, procedeu-se à coleta dos dados da simulação de íons de silício incidindo em uma matriz de aço 316.

Os primeiros dados obtidos se relacionaram à distância percorrida pelos átomos incidentes dentro do alvo. A demonstração gráfica de uma das simulações realizadas é apresentada na sequência:

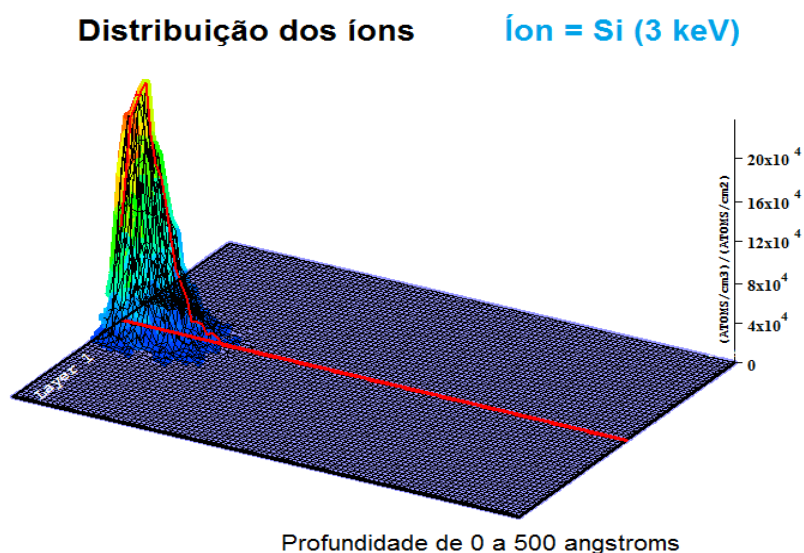


Figura 4.1 Número de íons versus Distância



O mesmo gráfico foi obtido para as outras tensões, possibilitando a criação da tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Diferentes alcances gerados pela variação na diferença de potencial incidente

Diferença de potencial (kV)	Longitudinal (Å)	Lateral (Å)	Radial (Å)
3	33	15	24
4	41	18	29
5	47	21	33
6	54	24	38
7	60	27	42

Por sua vez, a Tabela 4.2 forneceu dados suficientes para que pudesse ser produzido um gráfico de correlação entre as tensões:

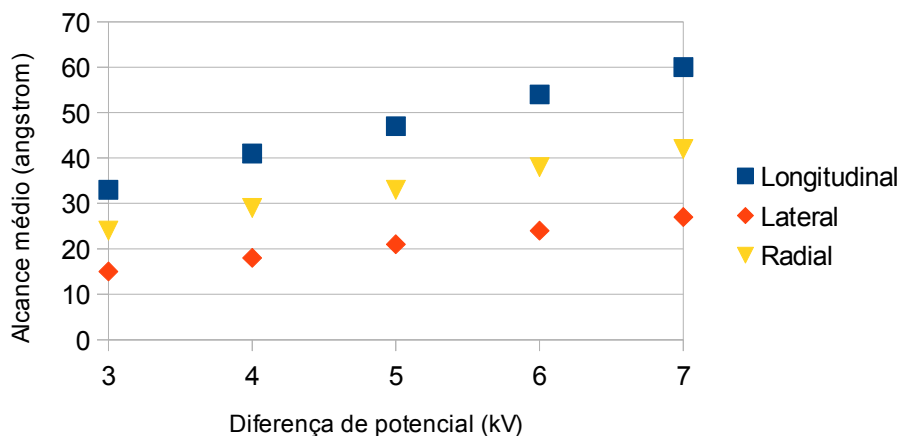


Figura 4.2 - Alcance médio versus diferença de potencial incidente

Como seria lógico inferir, a Figura 4.2 indica que o aumento da ddp do feixe promove maior aprofundamento do íon, independente da direção analisada: longitude, lateral e radialmente. A maior penetração na direção longitudinal (seguida de lateral e radial) pode ser explicada pela característica do aplicativo de considerar a incidência a partir de um feixe concentrado e não uma distribuição normal, fato mais próximo de circunstâncias reais.

O próximo passo foi analisar os efeitos de tal incidência. Um dos efeitos é a produção

de vacâncias devido ao impacto, ou seja, átomos (C, Fe, Si, Ni, Mo e/ou Cr) podem ser deslocados ao serem alvo de algum dos íons (Si).

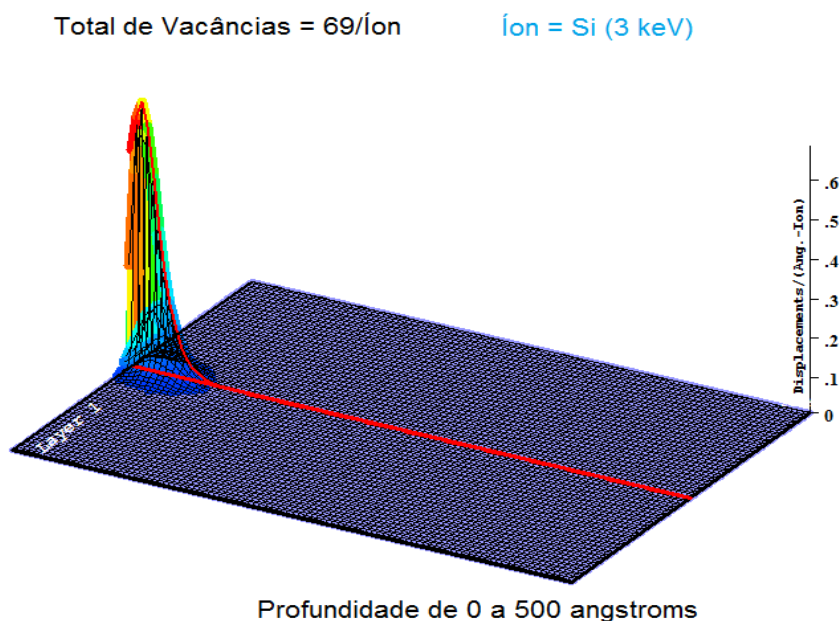


Figura 4.3 - Criação de vacâncias versus Distância

Através do mesmo procedimento, teve-se acesso aos resultados das outras tensões. Com a adição do número de íons retroespalhados foi criada a tabela 4.3:

Tabela 4.3 - Relação entre diferença de potencial incidente, número de íons retroespalhados e razão vacância/íon

Diferença de potencial (kV)	Retroespalhados	Vacância/íon
3	721	68,6
4	690	90,4
5	725	112
6	631	132,9
7	635	153,6

Os gráficos das Figuras 4.4 e 4.5 são úteis para melhor visualização do progresso dos resultados da Tabela 4.3:

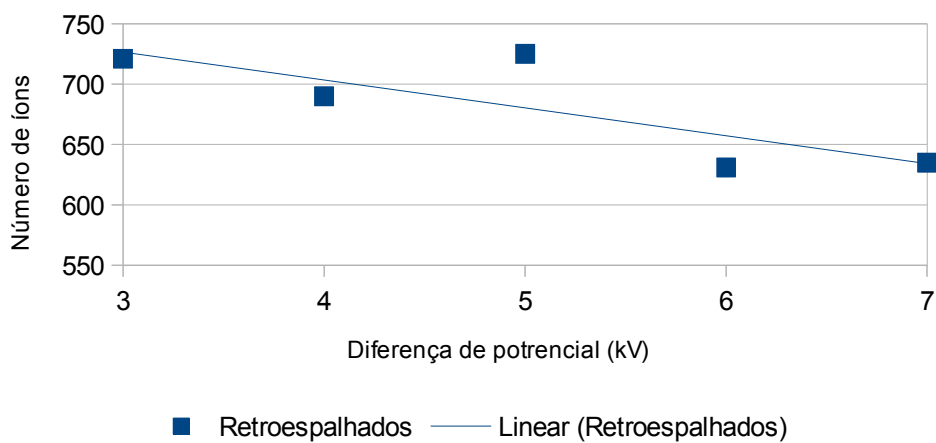


Figura 4.4 – Número de íons retroespalhados versus Diferença de potencial

É possível notar, através da Figura 4.4, que há tendência de declínio linear do número de íons retroespalhados com o aumento da diferença de potencial, apesar de certo desvio nos resultados. Tal padrão pode ser entendido como resultado da maior capacidade de penetração que os íons adquirem com o aumento da diferença de potencial. Dessa forma, seria menor o número daqueles que voltariam após entrar em contato com a superfície do substrato (retroespalhados). Um ponto de destaque é a grande queda no número de retroespalhados na transição de 5 para 6 kV.

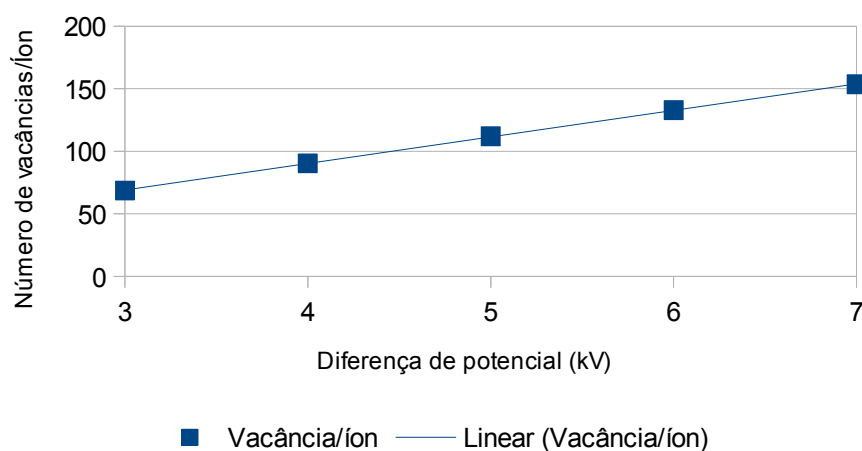


Figura 4.5 – Número Vacâncias/Íon versus Diferença de potencial

No caso da representação da Figura 4.5, a tendência linear é muito mais clara e indica que o número de vacâncias/ion tem aspecto ascendente com o acréscimo da diferença de potencial. O número de sítios vazios a cada íon incidido no substrato é crescente de acordo com a diferença de potencial provavelmente devido ao maior poder de remoção dos átomos que antes se encontravam em tais pontos.

Outro efeito de grande importância é o *sputtering*. Para a interpretação de como este processo ocorreria nos experimentos, primeiro partiu-se para a compreensão da energia necessária para que ele ocorresse e da eficiência do processo. Os dados relacionados ao *sputtering*, obtidos através da simulação seguem na tabela 4.4:

Tabela 4.4 - Relações entre elementos e *sputtering*

Elemento	Energia (kV)									
	3		4		5		6		7	
	Átomos/ion	eV/átomo	Átomos/ion	eV/átomo	Átomos/ion	eV/átomo	Átomos/ion	eV/átomo	Átomos/ion	eV/átomo
Cr	0,6843	40,53	0,7107	50,18	0,7471	53,26	0,765	65,17	0,7661	66,73
Fe	2,33	46,42	2,52	50,6	2,63	56,87	2,6	62,07	2,74	72,44
Ni	0,407	45,06	0,4334	53,49	0,4503	52,43	0,454	66,41	0,4843	72,24
C	0,0006	48,54	0,0007	211,14	0,0006	26,31	0,0005	58,79	0,0009	69,5
Mo	0,039	70,56	0,0387	78,77	0,0416	97,89	0,0441	76,93	0,0426	83,05
Si	0,0175	44,97	0,02	56,1	0,0206	32,26	0,0228	50,08	0,0231	41,81

Na tabela anterior (Tabela 4.4) foram relacionados nas categorias eficiência de *sputtering* (átomos/ion) e energia média (eV/átomo). Para que seja mais clara, a progressão destas variáveis é apresentada na Figura 4.6:

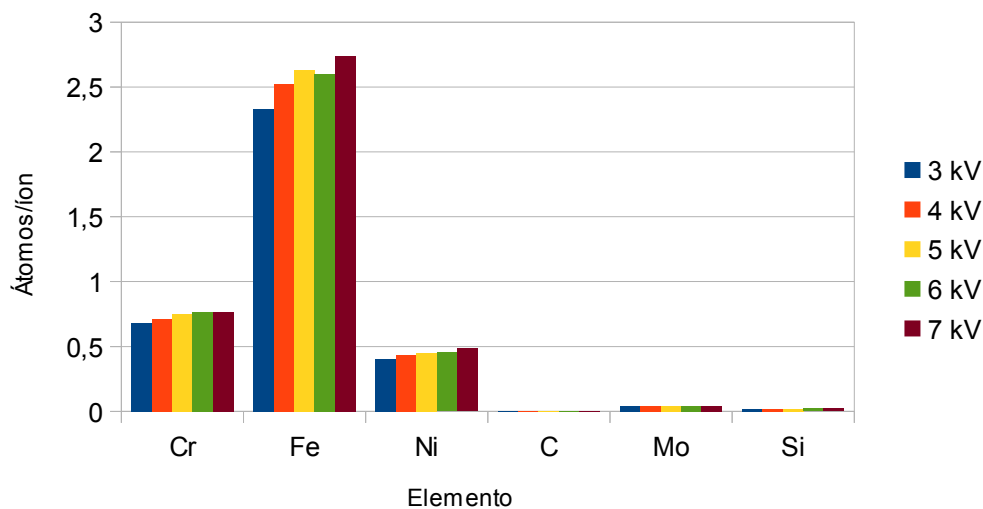


Figura 4.6 - Elemento versus Eficiência de *sputtering*

Devido às baixas concentrações C, Mo e Si não possuem progressões claras. Já os elementos Cr, Fe e Ni seguem a seguinte tendência: aumento com a adição de diferença de potencial. Um fenômeno a destacar é a diminuição na eficiência de *sputtering* do Fe na diferença de potencial de 6 kV, de modo a se mostrar inferior àquela apresentada pela diferença de potencial de 5 kV. Neste caso, houve menor número de átomos arremessados fora da superfície apesar de a diferença de potencial ter sido maior que a anterior. Além desta situação, há a estabilização na eficiência de *sputtering* do Cr nas tensões de 6 e 7 kV e do Ni nas tensões de 5 e 6 kV. Espera-se, porém, que o maior impacto seja em relação ao Fe, devido à sua maior concentração.

A tendência geral, no entanto, foi de maior expulsão de elementos através da superfície assim que a diferença de potencial do íon incidente foi aumentada.

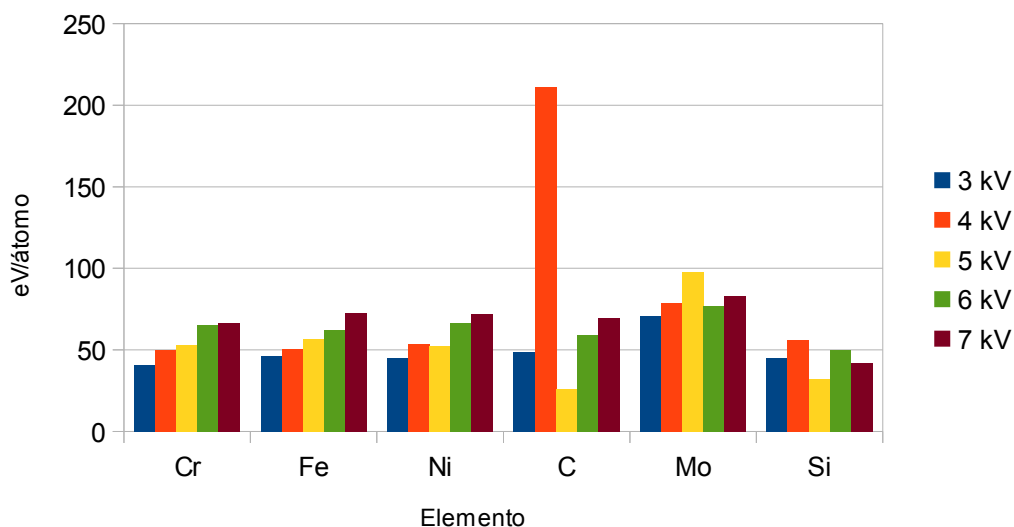


Figura 4.7 - Elemento versus Energia *média*

A Figura 4.7 indica que a energia média dos átomos “sputterados” mostrou crescer linearmente com acréscimo de diferença de potencial no íon incidente no caso do Fe. Cr também apresentou padrão de crescimento, mas dividido em três níveis: 3, 4/5 e 6/7 kV. Ni, apesar de também mostrar tendência de aumento, demonstra pequena queda em 5 kV. Mo indica valor final maior que o inicial, mas com oscilação entre as tensões intermediárias: pico em 5 kV e valores próximos para 4 kV e 6 kV.

O maior destaque é em relação ao C, que indicou aumento entre as tensões inicial e final, porém 4 kV teve uma energia média mais de quatro vezes a indicada na diferença de potencial anterior; 5 kV atingiu índice próximo à metade do de 3 kV, enquanto 6 kV e 7 kV apresentaram crescimento mais próximo ao do Fe. Isso mostra que, na diferença de potencial de 4 kV, há necessidade de maior energia para produção de *sputtering* de C. Efeito oposto a 5 kV, com relativamente baixa energia média dos íons.

Por fim, Si não mostrou regularidade, sendo a energia média da diferença de potencial de 7 kV foi menor que a de 3 kV, com aumento em 4 kV, queda em 5 kV (menor que 4 kV), novo aumento em 6 kV. É possível indicar, então, maior facilidade de retirada de

átomos de Si na energia de 5 kV.

Mais uma vez, de acordo com a percentagem composicional, os efeitos causados nos elementos C, Mo e Si não devem ser considerados de grande impacto final. Além disso, Ni e Cr não mostraram grandes oscilações. Há, no entanto, a inferência de que aplicações com necessidade de preservação dos átomos de carbono e/ou silício devem ser feitas com diferença de potencial de 4 kV, devido à necessidade de maior energia para sua retirada. Semelhante afirmação pode ser feita para a ddp de 5 kV em relação aos átomos de Mo.

#### **4.1.3 Resumo dos resultados teóricos**

As informações da simulação foram suficientes para as seguintes inferências:

- Maior diferença de potencial de subimplantação garante maior aprofundamento dos íons, principalmente na direção longitudinal;
- Maior diferença de potencial de subimplantação gera menor número de íons retroespalhados;
- Ao adicionar mais energia, foram criadas mais vacâncias por íon direcionado ao alvo;
- A tendência geral foi de maior expulsão de elementos através da superfície assim que a diferença de potencial do íon incidente foi aumentada. Apesar disso, o Fe mostrou eficiência de *sputtering* menor em 6 kV em relação a 5 kV;
- Os átomos “sputterados” de Fe apresentaram aumento linear na energia média devido ao acréscimo de diferença de potencial.
- C, Si e Mo mostraram que em determinadas ddps inferiores a 7kV, é necessária adição de energias mais elevadas para que sejam retirados do substrato.

## 4.2 Resultados experimentais

### 4.2.1 EDX e BSE

Após a realização dos experimentos, procedeu-se à obtenção de perfis de composição através do *linescan* das amostras, utilizando o EDX, como mostrado na Figura 4.8:

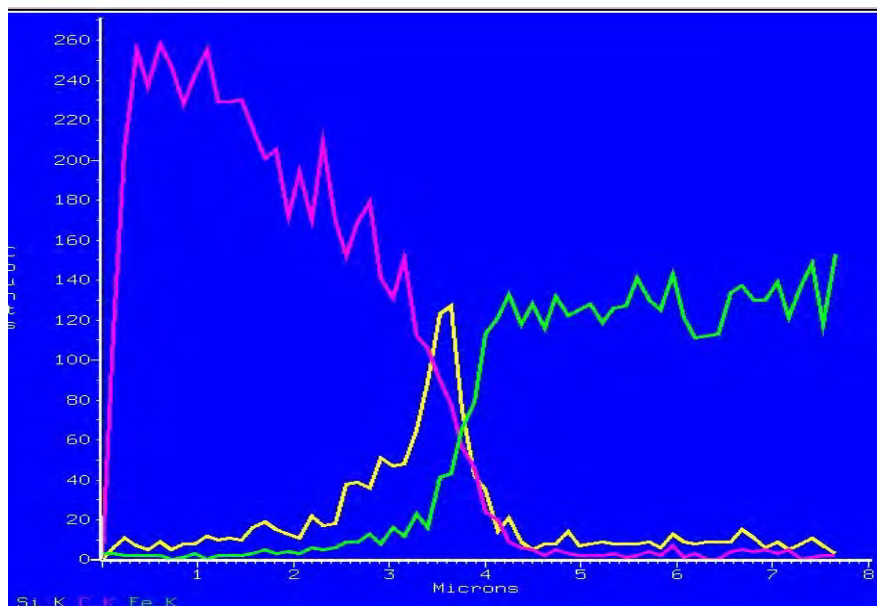


Figura 4.8 - *Linescan* da amostra de 6 kV (C – rosa, Si – amarelo, Fe – verde)

Em todas as imagens obtidas foi perceptível a existência de regiões de intersecção dos elementos, tanto entre C e Si, quanto entre Si e Fe. Isso demonstra a existência de subimplantação nos dois casos e, portanto, regiões mistas. Não houve, porém, meio de medir exatamente o tamanho destas regiões, já que o método de EDX não é considerado de validade quantitativa. Um exemplo disso foi o ruído presente em todas as análises, explicado, de certa forma, pela necessidade de rugosidade inferior a que foi obtida pelo lixamento e polimento.

A partir das imagens obtidas por BSE (*Backscattering electrons*) foi possível diferenciar as três principais camadas presentes nas amostras do trabalho. Cada tom de cinza se refere a uma destas camadas, como é visto na Figura 4.9, sendo: cinza escuro – carbono;



cinza médio – silício; cinza claro – aço inox. Tal categorização leva em conta a teoria por trás desta técnica, explicada anteriormente.

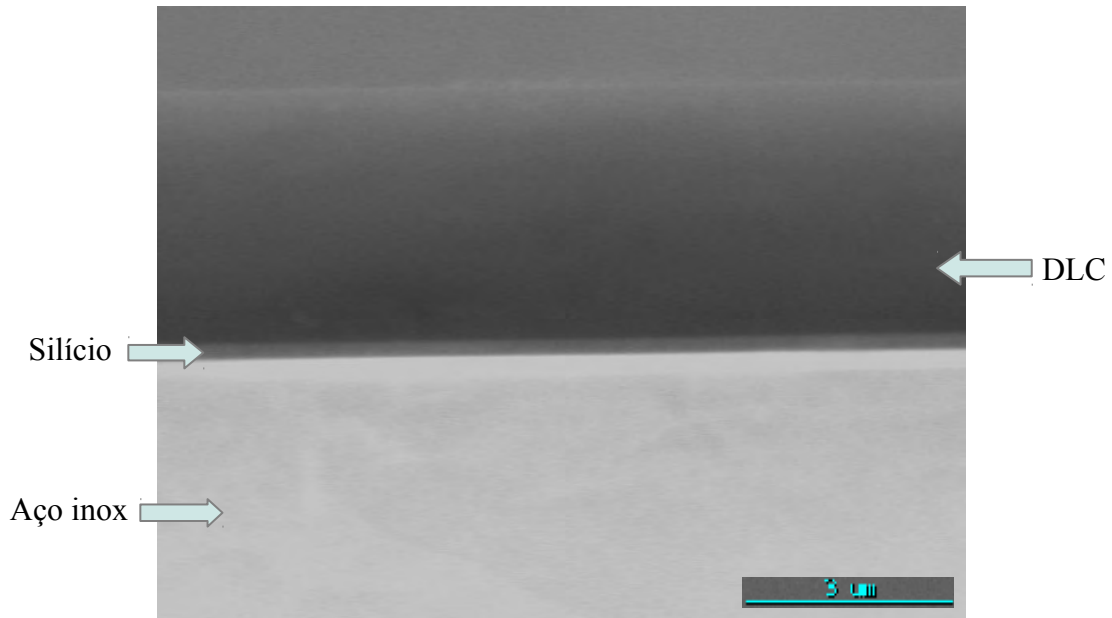


Figura 4.9 – Fotomicrografia obtida por BSE

O gráfico da Figura 4.10 representa a variação das espessuras médias da intercamada de silício em função da diferença de potencial de subimplantação:

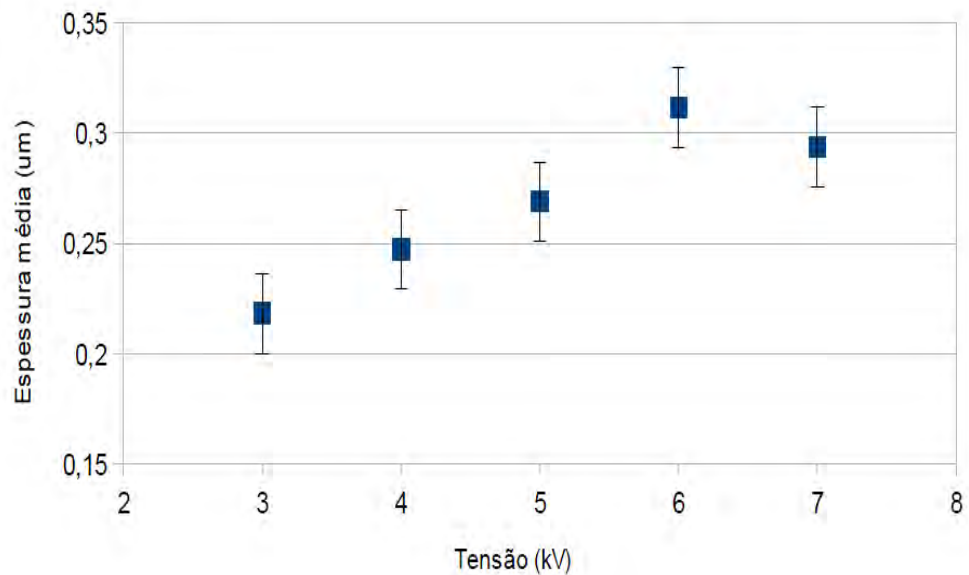


Figura 4.10 – Relação entre Espessura média e diferença de potencial

Com auxílio gráfico (figura 4.10), pode-se afirmar que o aumento na diferença de potencial de subimplantação foi responsável pelo aumento na espessura da intercamada até o valor de 6 kV, diminuindo na diferença de potencial seguinte, 7 kV. Além disso, também foi observada alta porcentagem de desvio (acima de 10%) no caso da amostra de 3 kV. O segundo valor em porcentagem de desvio cabe a amostra de 4 kV, enquanto as outras três amostras apresentaram níveis de desvio semelhantes, sendo todos inferiores a 6%.

No entanto, cabe destacar que, por se encontrar na região da barra de incerteza, a amostra de 7 kV não necessariamente apresenta tendência de que os próximos valores de diferença de potencial tenham camadas menos espessas. Para esta afirmação seria necessária a obtenção de equipamentos capazes de atingir as tensões superiores e comprovar a tendência experimentalmente.

#### **4.2.2 Riscamento**

O ensaio de riscamento forneceu dados relativos ao tempo necessário para que o coeficiente de atrito tivesse grandes oscilações, ou seja, o tempo considerado para que o filme fosse rompido. O gráfico representativo de tal fenômeno é apresentado na Figura 4.11. Além disso, através de uma correlação com os dados, obteve-se o respectivo valor da intensidade da força de ruptura.

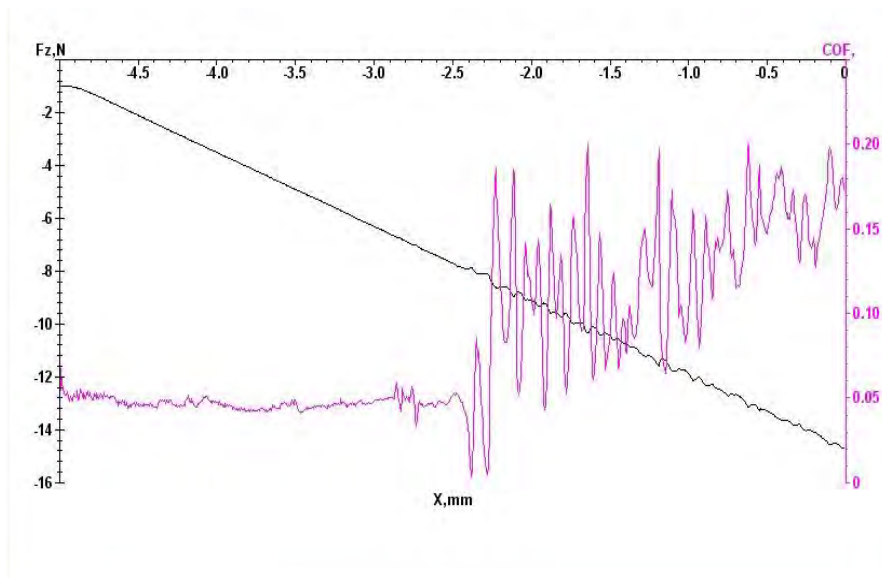


Figura 4.11 - Gráfico representativo do teste de riscamento para a amostra de 6 kV

Comparando os valores de força e ruptura para as diferentes tensões de subimplantação foi possível obter o seguinte gráfico da Figura 4.12:

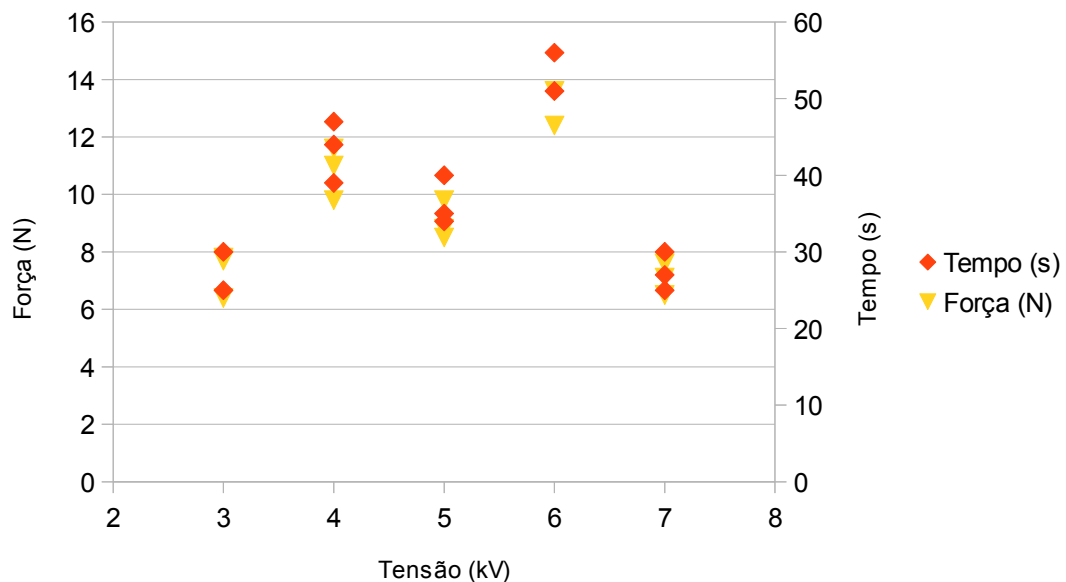


Figura 4.12 - Força e tempo de ruptura versus diferença de potencial de subimplantação

Tanto para o tempo como para a força percebe-se uma tendência de aumento progressivo até a diferença de potencial de 6 kV, com conseqüente queda. Dessa forma,

optou-se por isolar o último ponto e testar a proximidade dos pontos à determinada curva de tendência existente entre os pontos anteriores, o resultado segue na Figura 4.13:

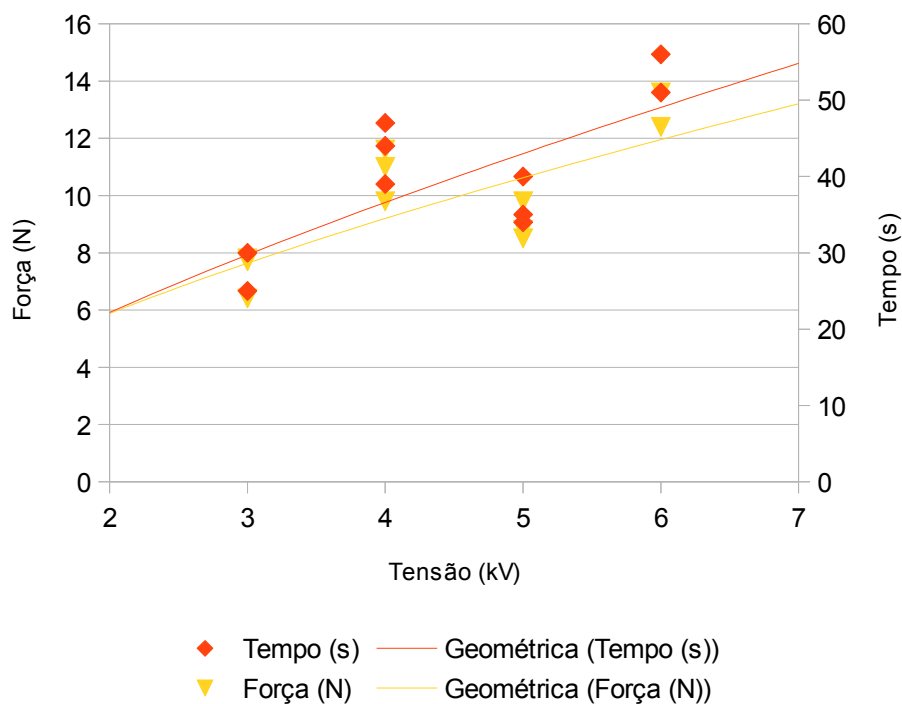


Figura 4.13 - Dados do ensaio de riscamento em função da diferença de potencial (menos o resultado para 7 kV) e as curvas de regressão geométrica relacionadas

Tendo em vista a considerável precisão dos dados com as curvas de regressão geométrica, pode-se afirmar que há uma tendência de crescimento do tempo de riscamento e da força necessária para que ocorra a ruptura. Isto leva à afirmação de que o aumento da diferença de potencial de subimplantação de Si ajudou na melhoria da aderência do filme até a diferença de potencial de 6 kV, enquanto que em 7 kV a diferença de potencial fez com que a aderência retornasse a níveis próximos aos de 3 kV. Capote et al (2006) observaram tendência semelhante no caso da diferença de potencial de deposição de DLC versus dureza do filme. Apesar de as intensidades das tensões e o elemento de deposição serem diferentes, houve comportamento ascendente

até certo ponto, com conseqüente queda.

### 4.2.3 Perfilometria óptica

Os ensaios de perfilometria realizados nas amostras foram responsáveis por fornecer dados ligados às características superficiais, como é possível observar nas figuras representativas dos dados de saída (Fig. 4.14).

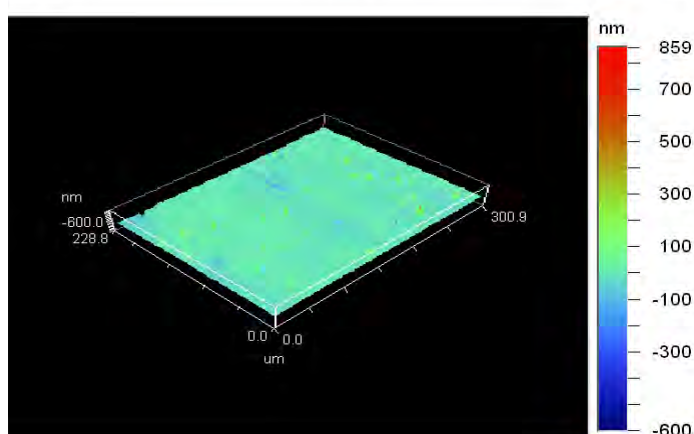


Figura 4.14 - Resultado do ensaio de perfilometria óptica para a amostra de 5 kV

Com tais dados em mãos, o passo seguinte foi relacionar a rugosidade média fornecida e buscar um padrão. O padrão encontrado está presente no gráfico da Figura 4.15:

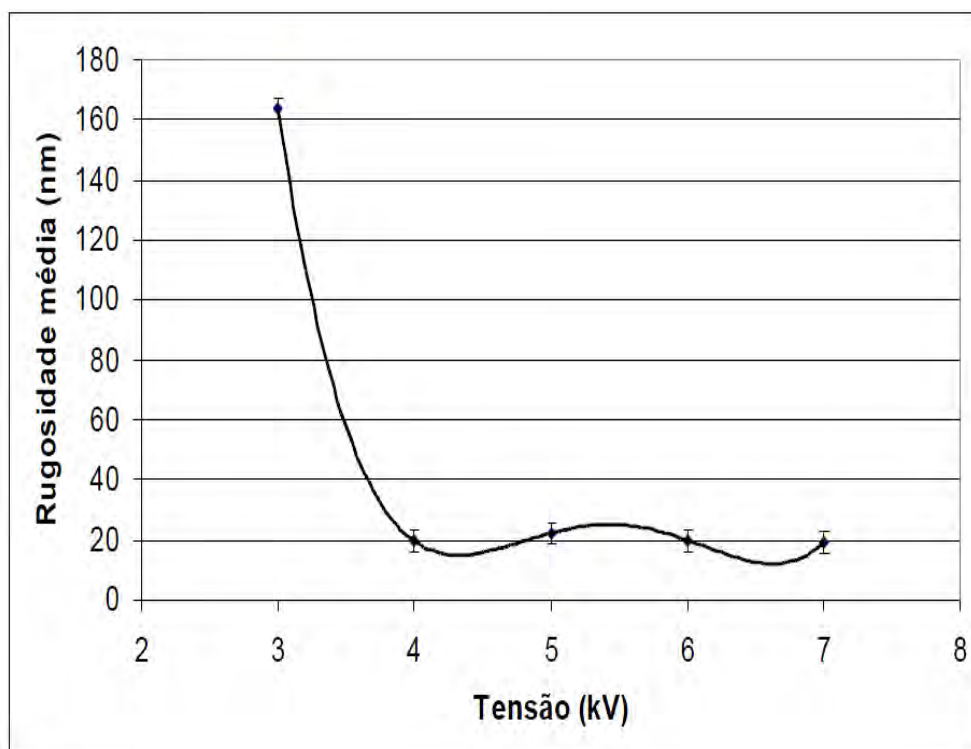


Figura 4.15 - Rugosidade média versus diferença de potencial de subimplantação

O que se nota na curva acima é a forte queda de rugosidade entre as tensões de 3 e 4 kV e relativa manutenção da rugosidade média para os valores seguintes. Como a coloração da superfície da amostra de 3 kV foi a única a apresentar brilho fosco e não especular, esperava-se tal resultado. Apesar de este comportamento parecer fruto de algum erro de processo, uma amostra de mesma diferença de potencial foi preparada, mas seus resultados se mostraram os mesmos da produzida anteriormente. Sendo assim, algum fenômeno, *a priori* inesperado, ocorreu na diferença de potencial específica de 3 kV, não se repetindo nas amostras que se seguiram, o que indica algo que merece maior atenção em trabalhos futuros. A propriedade de alta rugosidade deste filme de DLC pode possuir relevância em alguma área específica.

#### 4.2.4 Raman

Os gráficos fornecidos pelo ensaio de espectroscopia Raman se mostraram importantes na correlação da quantidade de ligações  $sp^2$  e, conseqüentemente,  $sp^3$  no filme de DLC.

Isto foi possível pela razão  $I_d/I_g$ , obtida através da divisão das áreas abaixo das curvas D e G, como representadas na Figura 4.16:

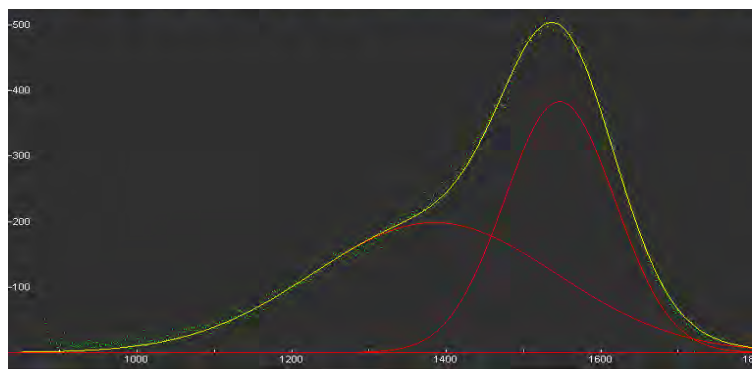


Figura 4.16 - Espectro Raman com os picos das bandas D (próximo a 1300) e G (próximo a 1550) da amostra de 3 kV.

Plotando as razões entres estes picos para todas as amostras chegou-se ao gráfico da Figura 4.17:

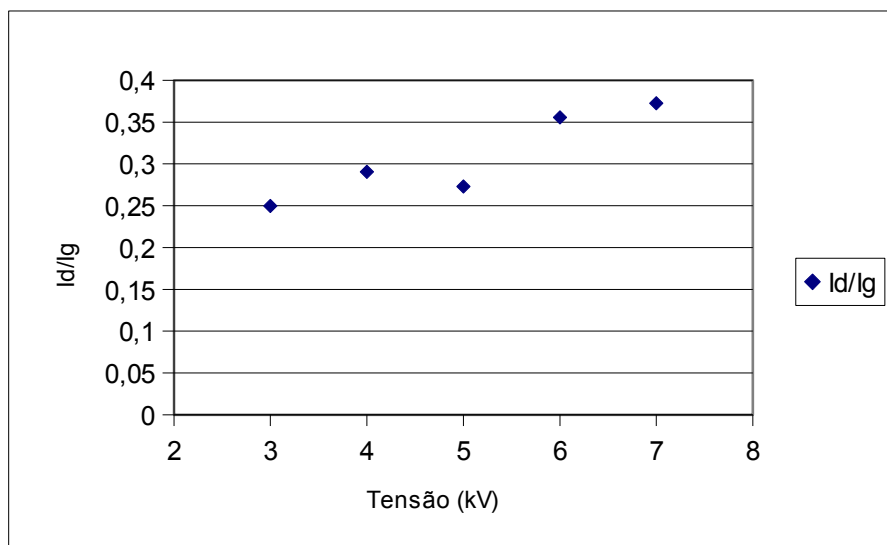


Figura 4.17 -  $I_d/I_g$  versus diferença de potencial de subimplantação

Visto que os valores da razão crescem com o aumento da diferença de potencial de subimplantação, a área ocupada pelo pico D também sofreu aumento. Sendo assim, a desordem e aumento das ligações  $sp^2$  se mostram como consequência da adição de diferença de potencial. Ou seja, a alteração das condições da intercamada afeta a estrutura final dos filmes de DLC. Espera-se, portanto, que em voltagens mais elevadas,

a porcentagem progressiva de  $sp^2$  impacte em propriedades mecânicas inferiores.

#### **4.2.5 Resumo dos resultados práticos**

A partir das caracterizações realizadas, pode-se dizer que:

- É notável a existência de regiões de composição mista entre C/Si e Si/aço inox;
- O processo possibilitou a formação de uma camada de Si entre o filme de DLC e o substrato de aço inox;
- O aumento da diferença de potencial de subimplantação de Si gera crescimento da espessura média do filme;
- Rugosidade aparentemente inalterada pela diferença de potencial de subimplantação de Si. A não ser no caso de 3 kV que houve elevados resultados de rugosidade, inclusive com alteração de brilho;
- Há influência da mudança de diferença de potencial de subimplantação na estrutura final dos filmes de DLC, através do aumento progressivo na quantidade de ligações  $sp^2$ .



## **5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

### **5.1 Conclusões**

A série de dados experimentais e teóricos produzidos neste trabalho foi suficiente para que se chegasse às seguintes conclusões:

- Aumentar progressivamente a diferença de potencial de subimplantação de silício correspondeu ao aumento da aderência, que pode ser justificado pelo aumento na espessura da intercamada, como previsto pelas simulações.
- Maior diferença de potencial de subimplantação gera menor número de íons retroespalhados. Ao adicionar mais energia, foram criadas mais vacâncias por íon direcionado ao alvo. A maior criação de vacâncias no aço inox pode estar relacionada a menor tensão mecânica no substrato, o que possibilitaria uma aderência mais efetiva tanto da intercamada quanto do filme de DLC;
- O aumento da diferença de potencial de subimplantação de silício impacta em maior proporção de ligações  $sp^2$  na estrutura do filme de DLC, sendo esperado que, se continuada a tendência para tensões maiores, as propriedades mecânicas do filme sejam afetadas negativamente. Deste tópico surgiriam resultados importantes tanto no campo teórico quanto aplicado;
- A diferença de potencial de subimplantação altera o processo de crescimento do filme de DLC, mas pouco influi na sua rugosidade, desde que seja diferente de 3 kV;
- Existem regiões de composição mista: C/Si e Si/Fe;
- C, Si e Mo mostraram que em determinadas ddps inferiores a 7kV, é necessária adição de energias mais elevadas para que sejam retirados do substrato.

### **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Abaixo, encontram-se alguns pontos levantados para possíveis investigações futuras:

- A diferença de potencial de 7 kV se mostrou como referência para a queda da tendência de aumento na aderência, sinal de que é necessário que se investigue o fenômeno em tensões mais elevadas;
- É importante que se investigue os efeitos da maior rugosidade da amostra de 3 kV e sejam repetidos os experimentos para tensões inferiores, com o desenvolvimento de metodologia adequada para identificação da existência de plasma nestas faixas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERG, J. C. **An introduction to interfaces & colloids: the bridge to nanoscience**. World Scientific, 2009. p. 785. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=x-XZBJngdM4C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=x-XZBJngdM4C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 26 nov 2011.
- BIERSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. **Nuclear instruments and methods**, v. 174, n. 1-2, p. 257-69, 1980. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X80904401>>. Acesso em: 26 nov 2011.
- BUSHAN, B. **Introduction to tribology**, Ilustrada. John Wiley and Sons, 2002. p. 732. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=U9er18cvVeEC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=U9er18cvVeEC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 26 nov 2011.
- CAPOTE, G.; BONETTI, L. F.; SANTOS, L. V.; CORAT, E. J.; 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. Disponível: <<http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article/viewFile/81/82>>. Acesso em: 14 nov 2011.
- DONNET, C.; FONTAINE, J.; GRILL, A.; LE MOGNE, T. The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon film. **Tribology Letters**, v. 9, n. 3-4, p. 137-142, 2000. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/x1436137360182k5/>>. Acesso em 17 nov 2011.
- DONNET, C.; FONTAINE, J.; LE MOGNE, T.; BELIN, M.; HÉAU, C.; TERRAT, J.P.; VAUX, F.; PONT, G. Diamond-like carbon-based functionally gradient coatings for space tribology. **Surface and Coatings Technology**, v. 120-121, p. 548-554, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897299004326>>. Acesso em: 25 nov 2011.
- ENKE, K.; DIMIGEN, H.; HÜBSCH, H. Frictional properties of diamondlike carbon layers. **Applied Physics Letters**, v. 36, n. 4, p. 291-292, 1980. Disponível em: <[http://pdfserv.aip.org/APPLAB/vol\\_36/iss\\_4/291\\_1.pdf](http://pdfserv.aip.org/APPLAB/vol_36/iss_4/291_1.pdf)>. Acesso em: 17 nov 2011.
- FERRARI, A. C.; RODIL, S. E.; ROBERTSON, J.; MILNE, W. I. Is stress necessary to stabilize sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like carbon? **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 994-999, 2002. Disponível em: <[http://www-eng.cam.ac.uk/nms/publications/pdf/Ferrari\\_DRM2002.pdf](http://www-eng.cam.ac.uk/nms/publications/pdf/Ferrari_DRM2002.pdf)>. Acesso em: 14 nov

2011.

FLEMING, IAN. **Molecular orbitals and organic chemical reactions**: Reference Edition. 2 ed. Chichester, UK: John Wiley and Sons, 2010. p. 526. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=rVCCogRq9UUC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb](http://books.google.com.br/books?id=rVCCogRq9UUC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb)>. Acesso em: 17 nov 2011.

FUKUI, H.; IRIE, M.; UTSUMI, Y.; ODA, K.; OHARA, H. An investigation of the wear track on DLC (a-C:H) film by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 378-383, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201014220>>. Acesso em: 18 ago 2011.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings tribology**: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering, Volume 10. 2 ed. Ilustrada. Elsevier, 2009. p. 560. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=SuTrD-AHpyUC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb](http://books.google.com.br/books?id=SuTrD-AHpyUC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb)>. Acesso em: 17 nov 2011.

INAGAKI, M.; KANG, F. **Carbon materials science and engineering**: From Fundamentals to Applications. Beijing: Tsinghua University Press, 2006. p. 610. ISBN: 9787302133018. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=qSq1Kg0-q-oC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=qSq1Kg0-q-oC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 15 ago 2011.

JIA, Z. F.; WANG, P., XIA, Y., Q.; ZHANG, H., B.; PANG, X. J.; LI, B. Tribological behaviors of diamond-like carbon coatings on plasma nitrided steel using three BN-containing lubricants. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 6666 – 6674, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209002293>>. Acesso em: 26 nov 2011.

KRÖGER, H.; RONNING, C.; HOFSSÄSS, H.; NEUMAIER, P.; BERGMAIER, A.; GÖRGENS, L.; DOLLINGER, G. Diffusion in diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10-11, p. 2042-2050, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963503002188>>. Acesso em: 18 ago 2011.

KRÜGER, A. **Carbon materials and nanotechnology**. John Wiley & Sons, 2010. p. 475. ISBN: 9783527629619. Disponível em: <[http://books.google.com/books?id=J9kGnWrvf\\_kC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com/books?id=J9kGnWrvf_kC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 15 ago 2011.

LI, Y. **Microelectronic applications of chemical mechanical planarization**. Ilustrada. John Wiley & Sons, 2008. p. 734. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=7yUmgIbk5OkC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=7yUmgIbk5OkC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 26 nov 2011.

LIFSHITZ, Y.; LEMPERT, G. D.; GROSSMAN, E.; AVIGAL, I.; UZAN-SAGUY, C.; KALISH, R.; KULIK, J.; MARTON, D.; RABALAIS, J. W. Growth mechanism os DLC films from C<sup>+</sup> ions: experimental studies. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 318-323, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925963594052050>>. Acesso em: 18 nov 2011.

MARCIANO, F. R. **Estudo de crescimentos de filmes de DLC com nanopartículas de prata para aplicações espaciais e biomédicas**. 2008. p. 113. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – INPE, São José dos Campos, 2008. Disponível em: <<http://mtc-m17.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/02.12.13.27/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 26 nov 2011.

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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007001599>>. Acesso em: 17 nov 2011.

RADI, P. A.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; CAPOTE, G. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Estudo do coeficiente de atrito e do desgaste de titânio e de filme de DLC. Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/xiiencita/FUND%20021.pdf>>. Acesso em: 14 nov 2011.

RASBAND, W. S. **ImageJ** 1.45, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997. Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 16 nov 2011.

RAVEH, A.; MARTINU, L.; HAWTHORNE, H. M.; WERTHEIMER, M. R. Mechanical and tribological properties of dual-frequency plasma-deposited diamond-like carbon. **Surface and Coatings Technology**, v. 58, n. 1, p. 45-55, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/025789729390173L>>. Acesso em: 17 nov 2011.

REIMER, L. **Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis**. Springer, 1998. p. 527.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering**, v. 37, 129-281, 2002. Disponível em: <[http://carbon.utsi.edu/downloads/JRobertson\\_MSER.pdf](http://carbon.utsi.edu/downloads/JRobertson_MSER.pdf)>. Acesso em: 25 set 2010.

ROBERTSON, J. Hard amorphous (Diamond-like) Carbons. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 21, p. 199-333, 1991. Disponível em: <[http://carbon.utsi.edu/downloads/JRobertson\\_PSSC.pdf](http://carbon.utsi.edu/downloads/JRobertson_PSSC.pdf)>. Acesso em: 15 ago 2011.

ROBERTSON, J. Mechanism of sp<sup>3</sup> bond formation in the growth of diamond-like

carbon. **Diamond and Related Materials**. v. 14, n. 3-7, p. 942-948, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963504004194>>. Acesso em: 14 jun 2010.

SANTOS, L. V.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. V.; NOGUEIRA, J.; LEITE, N. F. DLC cold welding prevention films on a Ti6Al4V alloy for space applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2587-2593, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897205010662>>. Acesso em: 26 nov 2011.

SATO, T.; FURUNO, S.; IGUCHI, S.; HANBUSA, M. Diamond-like carbon films prepared by pulsed-laser evaporation. **Applied Physics A**, v. 45, p. 355-360, 1988. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/q56872w885273873/fulltext.pdf>>. Acesso em: 17 nov 2011.

SCHWAN, J.; ULRICH, S.; BATORI, V.; EHRHARDT, H.; SILVA, S.R.P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 440-447, 1996. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/doi/10.1063/1.362745>>. Acesso em: 26 nov 2011.

SILVA, W. M. **Modificação da superfície do aço para melhorias na aderência de filmes de DLC**. 2011. p. 123. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – INPE, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP7W/396CU8E?languagebutton=pt-BR>>. Acesso em: 26 nov 2011.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern raman spectroscopy: a practical approach**, Ilustrada, reimpressão. John Wiley and Sons, 2005. p. 210. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=7H9YatRPEXoC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=7H9YatRPEXoC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 26 nov 2011.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W.; STACHOWIAK, G. **Experimental methods in tribology**, Ilustrada, v. 44. Elsevier, 2004. p. 354. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=xfuAD1iSQ\\_0C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=xfuAD1iSQ_0C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false)>. Acesso em: 26 nov 2011.

STRÖCK, M. **Allotropes of carbon**. 7 fev 2006, 1,762 × 1,895 pixels. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png)>. Acesso em: 18 ago 2011.

TAMOR, M.A.; VASSELL, W.C. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 6, p. 3823-3830, 1994. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/doi/10.1063/1.357385>>. Acesso em: 26 nov 2011.

TAT- KUN KWOK, D. Numerical simulation of plasma immersion ion implantation and

diffusion. **Ieee Transactions On Plasma Science**, v. 35, n. 3, p. 670-674, 2007. Disponível em: <[http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs\\_all.jsp?arnumber=4237269](http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=4237269)>. Acesso em: 14 ago 2011.

VOEVODIN, A.A.; ZABINSKI, J.S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 741-748, 2005. Disponível em: <<ftp://pt.bme.hu/HAJNI/legnezettebb%20Comp%20Sci%20Techn%20cikkek%20nanocomposit%20temakorben/nanocomposites%20for%20space%20application%20Comp%20Sci%20Technol%2065%20%282005%29%20741-48.pdf>>. Acesso em: 25 nov 2011.

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://mees.uncc.edu/~qwei/Publications.htm/IMR45%284%292000-133.htm.pdf>>. Acesso em: 02 abr 2011.

WEILER, M.; SATTEL, S.; JUNG, K.; EHRHARDT, H.; VEERASAMY, V. S.; ROBERTSON, J. Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 21, p. 2797-2799, 1994. Disponível em: <[apl.aip.org/resource/1/applab/v64/i21/p2797](http://apl.aip.org/resource/1/applab/v64/i21/p2797)>. Acesso em: 25 nov 2011.

WOJDYR M. **Fityk** 1.1.1, 2011. Disponível em: <<http://fityk.nieto.pl/>>. Acesso em: 12 jul 2011.

ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D. **SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter**. James Ziegler, 2009. p. 398.