

ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE FILMES DE CARBONO TIPO DIAMANTE DOPADOS COM SILÍCIO

Guilherme Sales Henrique (IC) e Marcos Massi (Orientador)

Apoio: PIBIC Mackenzie

RESUMO

Filmes de carbono tipo diamante (Diamond-like-Carbon, DLC) se destacam por possuírem excelentes propriedades, como por exemplo alta dureza, resistência ao risco, excelente resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito. Logo, esse filme pode ser aplicado em diversos setores industriais, tais como automotivo, aeronáutico e saúde. No entanto, verifica-se o enfraquecimento das suas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas devido ao processo de grafitização do filme. Estudos apontam que estabilidade térmica em altas temperaturas melhora com a adição de silício no filme de DLC, uma vez que esse elemento reduz o crescimento das ilhas gráficas. Então, esta pesquisa pretende comparar as ligações químicas e as propriedades dos filmes de DLC puro e Si-DLC em diferentes temperaturas.

Palavras-chave: DLC; Si-DLC; Estabilidade Térmica

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) films present excellent properties, such as high hardness, scratch resistance, excellent corrosion resistance, and low friction coefficient. Thus, they can be applied in various industrial sectors, such as automotive, aeronautics, and health. However, they present a reduction in these characteristics due to the graphitization process of the film. There are studies that indicate that adding silicon in the film improves thermal stability at high temperatures because silicon reduces the growth of graphitic islands. Thus, this research aims to compare the chemical bonds and properties of pure DLC and Si-DLC films at different temperatures.

Keywords: DLC; Si-DLC; Thermal Stability

1. INTRODUÇÃO

Em 1971, Aisemberg e Chabot utilizaram um feixe de carbono de baixa energia para deposição de filmes carbonosos em substratos de silício, aço inoxidável e vidro (AISEMBERG; CHABOT, 1971). Assim, produziram um material de diamante microcristalino contendo uma “dura” fase amorfa, sendo que essa fase amorfa foi denominada, ao longo dos anos, de DLC (Diamond-like-carbon, ou no português carbono tipo diamante).

Estudos com esse material demonstraram excelentes características óticas, mecânicas, químicas e elétricas. As propriedades mais relevantes descobertas nesse material são: transparência óptica na região da infravermelho, inércia química, alto índice de refração, alta resistividade elétrica, alta dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa rugosidade, além de hemocompatibilidade e biocompatibilidade. Essas propriedades podem variar conforme o método e às condições de deposição do filme. (ROBERTSON, 2002)

As propriedades do DLC permitem que esse material seja utilizado em diversos ramos da indústria, como por exemplo a automotiva, aeronáutica, biomédica e microeletrônica (LIBARDI, 2004). Porém, um fator que limita sua aplicação é a temperatura, que acima de 350°C promovem a sua grafitização (GRILL; MEYERSON, 1994).

Alguns estudos apontam que é possível solucionar essa limitação incorporando-se silício ao filme de carbono tipo diamante, pois o silício incorporado reduz o crescimento de ilhas gráficas em altas temperaturas (CAMARGO et al, 1998; BAIA et al, 1997; CAMARGO, 1998).

Este artigo visa comparar filmes de carbono tipo diamante (DLC) dopados com diferentes concentrações de silício. Verificando a variação estrutural e as algumas propriedades das amostras, como por exemplo coeficiente de atrito, em diferentes temperaturas.

1.1. Problema de pesquisa

Os filmes de DLC (carbono tipo diamante) possuem excelentes características e aplicações diversos ramos da indústria, porém em temperaturas elevadas, a partir de 350°C, suas principais propriedades são afetadas, pois inicia-se um processo de grafitização. Com isso, sua dureza é diminuída, a resistência térmica é reduzida, ou seja, as propriedades oriundas das hibridizações sp^3 do carbono são reduzidas drasticamente pesquisas mostram que incorporando silício em filmes de DLC aumenta essa sua estabilidade térmica.

1.2. Justificativa

O aumento da estabilidade térmica do carbono tipo diamante ocasiona uma expansão de suas aplicações em diversas áreas, como por exemplo, na aeronáutica em que a liga de titânio Ti-6Al-4V tem limite térmico de 315°C e propriedades tribológicas pobres, e é possível o revestimento com filmes fino de DLC.

1.3. Objetivo geral

Comparar filmes finos de carbono tipo diamante dopados com diferentes concentrações de silício e seu comportamento em diferentes temperaturas.

1.3.1. Objetivo específicos

Estudar a variação estrutural dos filmes finos de carbono tipo diamante puro e dopado com silício em diferentes temperaturas.

2. DESENVOLVIMENTO DO ARGUMENTO

Apresenta-se nessa seção o embasamento teórico necessário para o início do desenvolvimento deste trabalho, que compreenderá os seguintes temas: filmes de carbono tipo diamante e métodos de deposição de filmes finos.

2.1. Carbono tipo Diamante

Em 1971 foi publicado o primeiro estudo sobre filmes finos de carbono tipo diamante (ou inglês, Diamond-like carbono, DLC), por Aisemberg e Chabot (AISEMBERG; CHABOT, 1971), onde foi utilizado um feixe de carbono de baixa energia para deposição em substratos de silício, aço inoxidável e vidro. Os filmes produzidos possuíam átomos de carbono ligados de maneira tetraédrica (própria do diamante) e trigonal plana (própria do grafite). O nome diamante tipo carbono se dá pelas semelhanças das propriedades físicas do filme de diamante, tendo como diferença apenas por sua não-cristalinidade e por sua baixíssima rugosidade. Diferente do diamante, o DLC só pode ser obtido sinteticamente e em processos a baixa pressão (RICHARDT; DURANT, 1993; PIERSON, 1993).

Na década de 80 foram intensificados os estudos sobre as suas propriedades físico-químicas, e revelaram excelentes características óticas, mecânicas, químicas e elétricas. As propriedades mais relevantes descobertas nesse material são: transparência óptica na região da infravermelho, inércia química, alto índice de refração, alta resistividade elétrica, alta dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa rugosidade, além de hemocompatibilidade e biocompatibilidade. Essas propriedades podem variar conforme o método e às condições de

deposição do filme. Os principais métodos utilizados para deposição são: deposição assistida por plasma, feixe de íons, evaporação térmica, *sputtering* e implantação iônica (ROBERTSON, 2002).

Em relação a temperatura de deposição, sabe-se que os filmes perdem as características de diamante a partir de 350°C, pois o aquecimento promove cristalização do grafite amorfo, gerando um auto recozimento do mesmo. (GRILL; MEYERSON, 1994; ROBERTSON, 2002).

Exemplos de comprovações experimentais dessa cristalização do filme, pode-se citar o trabalho de Meyeson e Smith o qual o aumento da temperatura provocava uma diminuição na transparência óptica do filme, sendo essa diminuição acentuada a partir de 250°C. Os mesmos autores também relataram uma diminuição na resistência elétrica e dureza dos filmes de DLC com o aumento da temperatura. (MEYESON; SMITH, 1980),

As vantagens do DLC citadas podem ser obtidas se próximas a temperatura ambiente, porém suas aplicações são limitadas para temperaturas abaixo de 350°C, pois temperaturas acima desse valor promovem sua grafitização.

Outro fator que limita sua aplicação é o seu elevado valor de tensão interna total, que acaba limitando a espessura do mesmo, porque a partir de alguns micrometros a tensão total fica tão alta que o filme se desprende do substrato. Um dos motivos disso é o bombardeamento que o filme sofre durante seu crescimento (PENG; CLYNE, 1998).

Estudos mostram que é possível solucionar essas limitações incorporando-se silício ao filme de carbono tipo diamante (CAMARGO et al, 1998; BAIA et al, 1997; CAMARGO, 1998). Os resultados desses estudos mostram uma redução na tensão interna do DLC e um aumento na estabilidade térmica, pois o silício reduz o crescimento de ilhas gráficas em altas temperaturas (CAMARGO et al, 1998).

2.1.1. Hibridização do carbono

O átomo de carbono possui seis elétrons que orbitam ao redor do núcleo. A distribuição desses elétrons no estado fundamental do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$, sendo representado pela tabela 1.a, onde pode-se notar que esse átomo só poderia fazer duas ligações covalentes (uma em cada subnível onde já existe elétron). Porém quando o átomo de carbono recebe uma determinada quantidade de energia, um elétron da orbita do subnível 2s salta para a orbita do subnível 2p. Essa transição gera um orbital híbrido, representado pela tabela 1.b, esse evento é conhecido como hibridização.

TABELA 1 – Representação da distribuição dos elétrons de um átomo de carbono a) no estado fundamental, b) após a hibridização sp^3 .

a)

Camada eletrônica K	Camada eletrônica L			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↑	↑	

b)

Camada eletrônica K	Camada eletrônica L			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑	↑	↑	↑

Desse jeito, como surgiram quatro elétrons desemparelhados, o átomo de carbono é capaz de fazer quatro ligações covalentes. O átomo de carbono pode sofrer três tipos de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp .

A hibridização sp^3 , que é própria do diamante, o carbono possui quatro ligações σ com outros átomos. Devido a esse tipo de ligação ser extremamente forte e estável, pode-se admitir que esse tipo de hibridização nos filmes de carbono tipo diamante conduz os valores das suas propriedades mecânicas (BENLAHSEN et al, 1998; ROBERTSON, 1992). A hibridização sp^2 , que é própria do grafite, há apenas três ligações do tipo σ . O quarto elétron tem a ligação tipo π , que está fracamente ligado a ambos átomos. Por causa dessa ligação tipo π , o grafite tem baixa resistividade.

Há pesquisas para utilização do carbono tipo diamante em diversos ramos da indústria, como por exemplo a automotiva, aeronáutica, biomédica e microeletrônica (LIBARDI, 2004). Entre os estudos mais recentes pode ser citado o trabalho de Leandro Lameirão Ferreira, que estuda o recobrimento de peças usadas em dispositivos do setor aeroespacial com filmes de DLC puro, DLC com nanopartículas de diamante e DLC puro recoberto com fina camada rica em silício. Os resultados de seus experimentos demonstraram que os filmes de SiOx-DLC apresentaram taxa de corrosão com duas ordens de grandeza menor que o DLC puro. (FERREIRA, 2016)

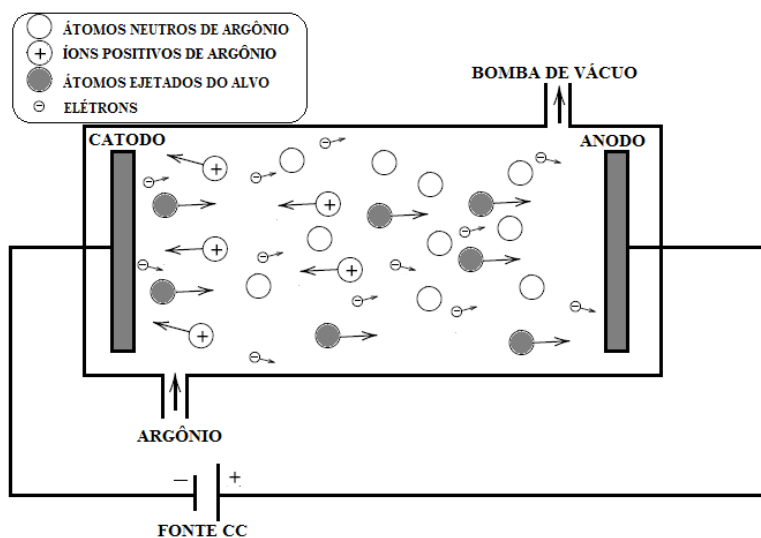
2.2. Métodos de deposição

As formas de deposição de DLC podem ser separadas em dois grupos, que podem ser caracterizados pela natureza da fonte de carbono empregado na formação do filme. Há o grupo das fontes sólidas do carbono, nesse grupo os átomos de carbono são ejetados do alvo (fonte sólida de carbono) e espalhados na câmara, de forma que esses átomos se condensam em cima do substrato e o grupo das fontes gasosas do carbono, já o grupo das fontes gasosas, dissocia os gases que contém carbono no estado gasoso utilizando descargas elétricas a baixa pressão.

2.2.1. *Sputtering* convencional

O método de sputtering convencional mais rudimentar é composto por duas placas paralelas dentro de uma câmara (figura 1). Há um sistema de vácuo para expelir as partículas contidas dentro da câmara. Injeta-se um gás inerte, usualmente argônio por causa do seu alto valor de peso atômico, baixo custo e ser inerte quimicamente.

Figura 1 - Sistema de sputtering convencional.



Fonte: PETROSKI, 2018.

Utilizando uma fonte de tensão externa, aplica-se uma diferença de potencial entre as placas, tornando uma das placas o ânodo, o qual pode ser colocado o substrato, e a outra o cátodo (alvo) do sistema. Na câmara há alguns íons e elétrons que provém das colisões entre partículas ou radiação cósmica (CHEN, 1984). Por causada da tensão aplicada entre as duas placas, gera-se um campo elétrico que exerce uma força nas partículas carregadas (íons e/ou elétrons) que estão dentro da câmara. Ao acelerar essas partículas ocorrem colisões que podem gerar novos íons e elétrons livres. Tal descarga gera um plasma (CHEN, 1984; NASSER, 1971).

Com o plasma formado, os íons positivos serão atraídos para o cátodo, e dependendo de sua energia, esses íons podem:

- 1- Ser neutralizados: após a colisão, esses íons são neutralizados e refletidos;
- 2- Ser implantados: os íons podem penetrar a estrutura do alvo, sendo implantados;
- 3- Implantar um átomo adsorvido na superfície pelo efeito de *knock-on*: Esses íons colidindo com os átomos adsorvido na superfície do alvo, é transferido sua energia para esses átomos, e acabam sendo implantados;
- 4- Gerar elétrons secundários: podem arrancar elétrons da superfície do alvo. Esses elétrons retirados do alvo são importantes para a manutenção da descarga em corrente contínua;
- 5- Arrancar átomos da superfície do alvo: íons ao colidirem podem arrancar átomos e moléculas do alvo. Esse é o fenômeno de *sputtering*. Ao colidir, os íons transferem sua energia para átomos do alvo que gera colisões em cadeia e, conseqüentemente, resulta na ejeção de átomos do alvo para a câmara. Esses átomos expelidos podem colidir com partículas do gás e voltar para o alvo, processo denominado de redeposição, podem se espalhar por toda parede da câmara e no substrato (CHAPMAN, 1980; BERG; SÄRHAMMAR; NYBERG, 2014).

Os elétrons secundários são acelerados para fora da região próxima do cátodo, ao serem acelerados ganham energia e ao colidir podem ionizar átomos/moléculas do gás. Conforme maior a energia do elétron, maior a probabilidade de causar ionização, porque a seção de choque aumenta com a energia. A eficiência do sistema está em aproveitar a energia dos elétrons secundários, porque aumentando a seção de choque de ionização gera numa maior formação de pares elétron-íon. Porém, alguns elétrons antes de utilizarem sua energia disponível para ionizar, eles são perdidos para as paredes da câmara ou para o ânodo (MARTIN, 2010). Uma forma de aumentar a eficiência do sistema é através do uso de campos magnéticos, que prendem os elétrons.

2.3.2. Magnetron Sputtering

O magnetron sputtering é o mesmo procedimento que o sputtering convencional, mas com a adição de ímãs atrás do alvo.

O campo magnético age sobre as partículas carregadas. Por causa da diferença de massa entre o elétron e um íon, pode-se aplicar uma intensidade de campo magnético de

forma que atue de forma efetiva apenas nos elétrons (THORNTON, 1978; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

O formato do campo magnético aprisiona os elétrons secundários próximo ao alvo, o que aumenta a probabilidade de ionização causada por esses elétrons. Penning foi o primeiro a utilizar campos magnéticos como armadilhas para os elétrons, ele registrou um aumento na corrente de quatro ordens de grandeza em comparação ao sistema anterior (sputtering convencional). (PENNING, 1936)

Com o aumento da quantidade de íons, consequente, sucede em um aumento da taxa de sputtering. Nota-se o efeito de uma maior taxa de deposição com as mesmas condições de tensão e pressão do sistema convencional. De maneira que a densidade do plasma aumenta, é possível manusear a descarga numa pressão mais baixa (MARTIN, 2010). Em consequência da pressão reduzida, o livre caminho médio dos átomos que sofreram sputtering aumenta. Portanto, esses colidem menos com outros átomos e perdem menos energia até chegarem ao substrato. Isso gera filmes mais compactos e o perfil de deposição menos disperso (ROHDE; MÜNZ, 1991).

2.4. Filmes finos de carbono tipo diamante dopado com silício

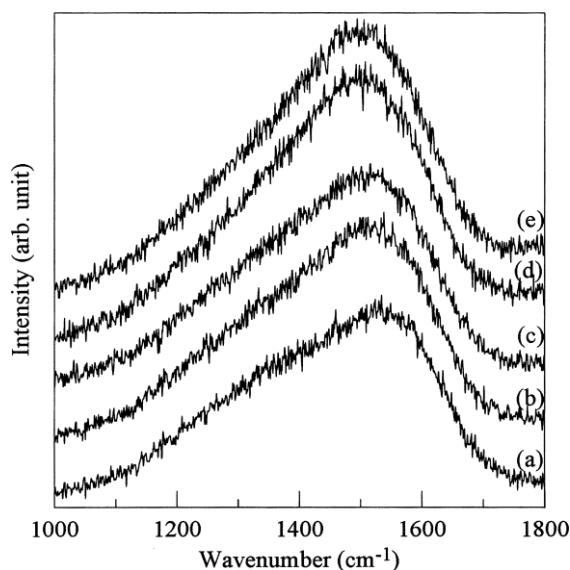
Ao se adicionar silício nos filmes finos de DLC, ocorre o aumento na proporção de sp^3 para sp^2 e reduz o tamanho das ilhas de grafite no filme fino. Isso ocorre porque o silício não forma ligação π que é responsável pela grafitação do filme fino (Demichelis; Pirri; Tagliaferro, 1992).

Weng-JinWu e Min-Hsiung Hon realizaram um estudo onde depositaram filmes finos de carbono tipo diamante dopados com silício utilizando a técnica de rádio frequência PECVD, sobre um substrato de silício e um disco de KBr. O sistema foi alimentado com SiH_4 , CH_4 e Ar e monitorado por um controlador de vazão mássica e a pressão por um manômetro.

O fluxo de CH_4 e Ar foram fixados em 60 e 80 sccm, respectivamente, e o SiH_4 com uma variação de 0 a 3.0 sccm. A densidade de potência do rádio frequência foi mantida em 2.0 W cm^{-2} e a temperatura do substrato em 200°C para a deposição dos filmes contendo de 0 a 19.2% de silício, a espessura dos filmes foi de $2 \mu\text{m}$. Depois, esses filmes foram recozidos até 600°C em atmosfera ambiente por 1 hora. Foram realizadas análises por meio de FTIR, Raman e XPS nas amostras.

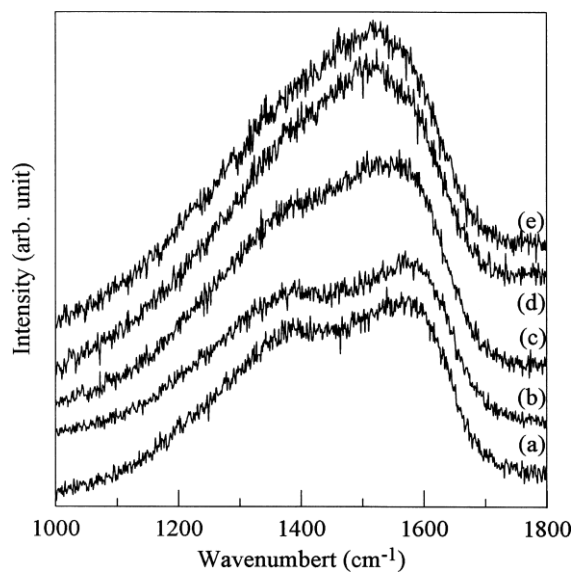
A análise Raman dos filmes finos contendo diferentes quantidade de silício recozidos a baixas temperatura ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) demonstrou um pico centralizado em $1540 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, como demonstra a figura 2. Alguns estudos, como por exemplo Rosenblatt e Veirs, apontam essa faixa de frequência como uma estrutura de filmes finos tipo DLC. Em temperaturas maiores ($\geq 400^{\circ}\text{C}$), a banda D se torna mais acentuada para amostras com baixo teor de silício ($\leq 5,4\%$). Em contra partida, os filmes contendo um maior teor de silício ($\geq 12,8\%$) esse pico permaneceu na posição de carbono tipo diamante até o recozimento de 400°C , como representa a figura 3. É notório que filmes contendo um teor de silício acima de 12,8% manteve sua estrutura inalterada no recozimento com temperatura de 400°C , diferente dos filmes contendo um menor teor ou até mesmo sem o silício aonde formou o pico da banda D no recozimento acima dessa temperatura.

Figura 2: Espectroscopia Raman dos filmes finos de diamante tipo carbono com diferentes quantidade de silício e recozidos em temperatura de 200°C sendo (a) DLC puro, (b) contendo 5,4% de silício adicionado, (c) contendo 9,2% de silício adicionado, (d) contendo 12,8% de silício adicionado e (e) contendo 19,2% de silício adicionado.



Fonte: WU, WJ., HON, MH, 1998.

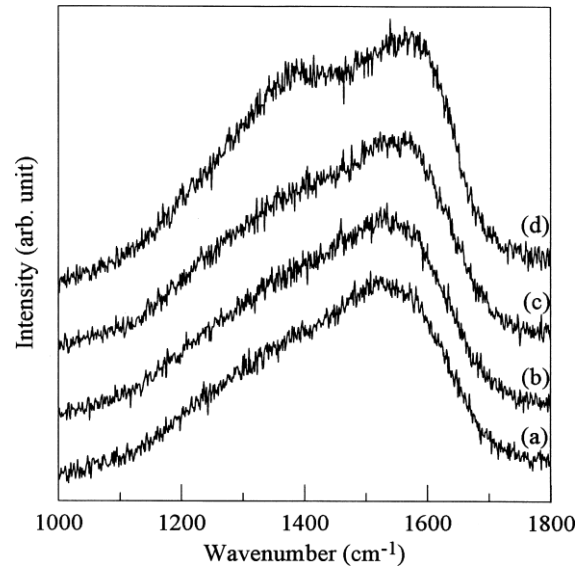
Figura 3: Espectroscopia Raman dos filmes finos de diamante tipo carbono com diferentes quantidade de silício e recozidos em temperatura de 400°C sendo (a) DLC puro, (b) contendo 5,4% de silício adicionado, (c) contendo 9,2% de silício adicionado, (d) contendo 12,8% de silício adicionado e (e) contendo 19,2% de silício adicionado.



Fonte: WU, WJ., HON, MH, 1998.

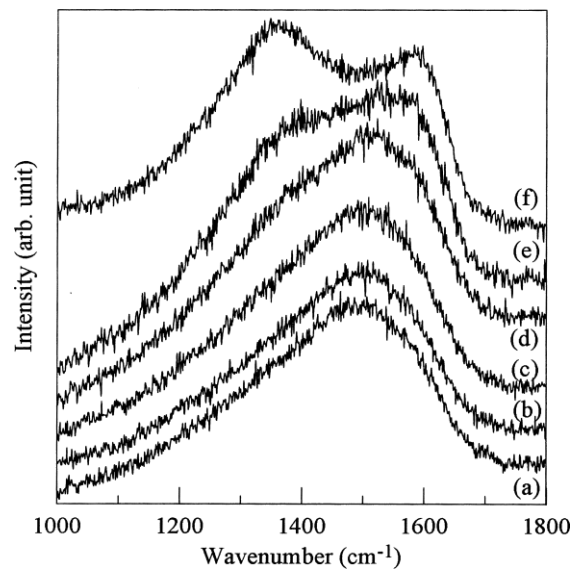
Ao comparar o resultado das análises Ramans dos diferentes filmes com silício e sem silício em diferentes temperaturas de recozimento é possível notar a estabilidade térmica desses filmes. Para o filme sem silício é perceptível que a intensidade da banda D se torna mais intensa em recozimentos acima de 300°C, como demonstra a figura 4, o qual indica a conversão da ligação do carbono sp^3 para sp^2 ocorre nesta temperatura e o pico da banda D se torna mais visível na temperatura de 400°C. Isso é similar a outros estudos, como por exemplo do Tallant et al, em que eles utilizaram espectroscopia Auger para confirmar a conversão da ligação do carbono sp^3 para sp^2 em temperaturas acima de 300°C. Para amostras com recozimentos acima de 500°C em ar ambiente, o filme oxidou e desapareceu. Todavia, para o filme com 12.8% de silício a banda D não alterou até o recozimento de 400°C e sua intensidade se tornou observável em temperaturas acima de 500°C, como demonstra a figura 5.

Figura 4: Espectroscopia Raman do filme fino de diamante tipo carbono puro, recozido a (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C.



Fonte: WU, WJ., HON, MH, 1998.

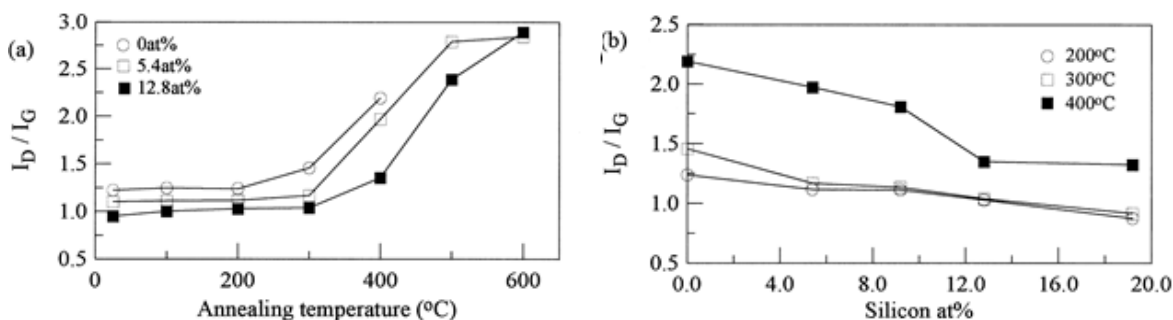
Figura 5: Espectroscopia Raman do filme fino de diamante tipo carbono com 12.8% de silício, recozido a (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C e (f) 600°C.



Fonte: WU, WJ., HON, MH, 1998.

A relação entre a intensidade da banda D e G (I_D/I_G), a banda G é centralizada em 1540 cm^{-1} e a banda D é centralizada em 1350 cm^{-1} , a relação entre as intensidades das amostras está plotado na figura 6. A figura 6(a) apresenta a proporção entre intensidades dos filmes com diferentes quantidades de silício e em diferentes temperaturas, é possível notar que o filme fino de DLC puro alterou sua relação entre bandas na temperatura de 300°C enquanto os filmes finos de DLC dopados silício alterou na temperatura de 400°C. A figura 6(b) demonstra que a relação I_D/I_G decai com o aumento de silício nas amostras nas mesmas temperaturas.

Figura 6: Relação entre I_D/I_G com (a) diferentes percentuais de silício, e (b) diferentes temperaturas de recozimento.



Fonte: WU, WJ., HON, MH, 1998.

A posição da banda G das amostras mudam para valores maiores que $1542\text{--}1572\text{ cm}^{-1}$ com o aumento da temperatura em $100\text{--}400^\circ\text{C}$ para DLC puro e $1518\text{--}1579\text{ cm}^{-1}$ em $100\text{--}600^\circ\text{C}$, respectivamente, para amostra de DLC dopada com 12.8% de silício. Em um estudo, Beeman descreve que o aumento do número de ligações sp^3 em carbono amorfo resulta em uma mudança na banda G para uma posição de menor frequência. Usando essa ideia para ambos os filmes, a mudança da posição da banda G para uma maior frequência com o aumento da temperatura indica a diminuição da proporção de sp^3/sp^2 .

Ao adicionar silício é possível aumentar a proporção de sp^3/sp^2 e reduzir as ilhas de grafite no filme (Demichelis; Pirri; Tagliaferro, 1992) isso ocorre porque o silício não forma ligação π . Com o aumento do teor de silício no filme mais ligações entre o silício e o carbono é formado e portanto mais ligações sp^3 é formada, de modo que estabiliza a estrutura em temperaturas mais elevadas do que o DLC puro.

Um outro estudo realizado por Teng Fei Zhanga et al, eles utilizam a técnica HiPIMS para a deposição do filme fino no substrato de silício e SUS 304, o gás é uma mistura de argônio e C_2H_2 (5% da relação de volume), a pressão é de 5×10^{-3} torr e a temperatura de 200°C . A potência do alvo de grafite foi fixada em 600 W, a concentração de silício foi controlada utilizando a potência do alvo de silício variando de 0W a 90W, e com o HiPIMS pulsando a $1500\mu\text{s}$ e uma frequência de 140 Hz.

O filme foi caracterizado utilizando a espectroscopia Raman para conhecer a hibridização do carbono e para a análise das ligações químicas foi utilizado o XPS. As propriedades mecânicas do filme foram investigadas usando nano indentação. Quinze indentação foram realizadas em cada amostra para determinar a média da dureza e do módulo de elasticidade. O teste das propriedades tribológicas em altas temperaturas foi

realizado por TE77 tribometer em ar. Com carga de 10N, deslizando a 200 r/min e por um período de 900 segundos, as temperaturas de teste foram 20°C, 300°C e 450°C.

Foi utilizado a técnica de Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) para mensurar a composição química dos filmes. É possível notar que com o aumento da potência no alvo de silício houve um aumento na taxa no teor de silício nos filmes, conforme a tabela 2. A taxa de crescimento começou em aproximadamente 800nm/h quando a potência no alvo de silício era 0W e foi para 1100 nm/h quando a potência alcançou os 90W. As variações dos teores de carbono e hidrogênio foram de 75.4 a 79.4% e 22.9 a 11.1%, respectivamente. O teor de silício variou de 0 a 7.7% conforme a variação da potência no alvo de silício. A concentração de oxigênio durante a deposição do filme foi relativamente baixa, sendo menor que 2%.

TABELA 2 – Composição química e a taxa de crescimentos nos filmes de DLC hidrogenado dopado com silício.

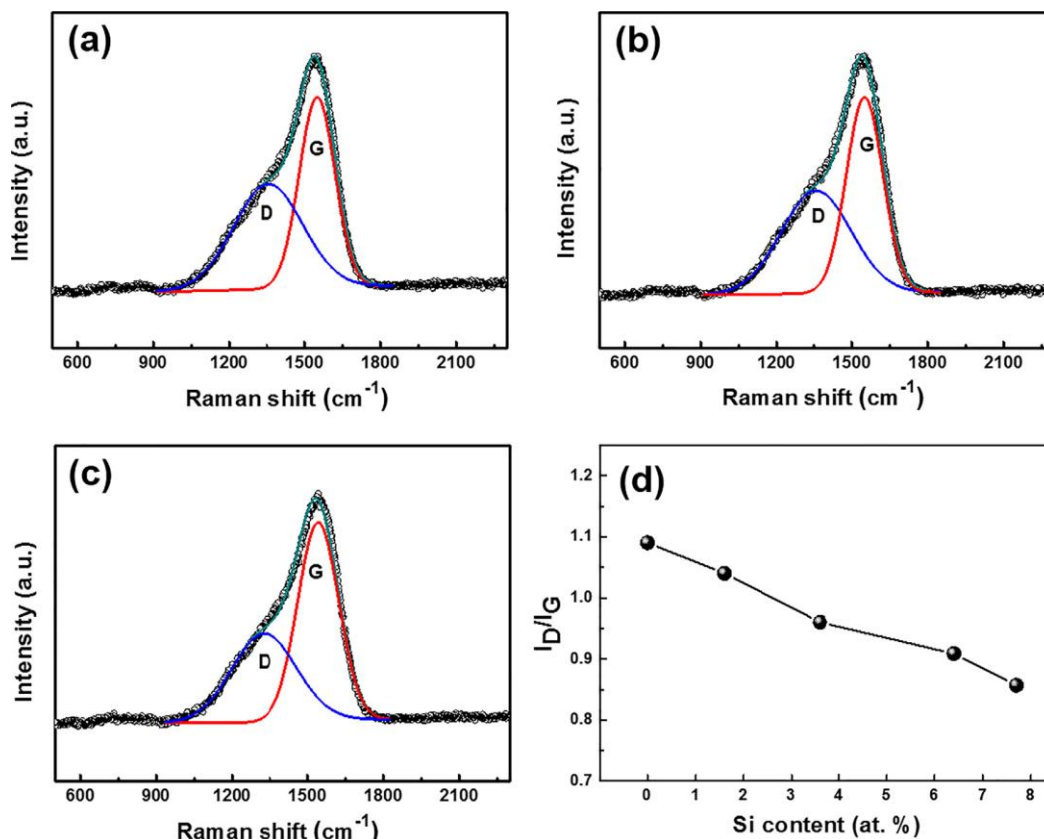
Potência no alvo de silício (W)	Taxa de crescimento (nm/h)	Composição			
		C (%)	H (%)	O (%)	Si (%)
0	816	75.4	22.9	1.7	0
15	914	77.7	19.2	1.5	1.6
30	979	78	16.9	1.5	3.6
60	1079	78.1	13.5	2	6.4
90	1100	79.4	11.1	1.8	7.7

Fonte: ZHANG, Teng Fei at al, 2017.

Como já mencionado, a espectroscopia Raman é um teste importante para distinguir a hibridização dos filmes de DLC. Normalmente, o espectro Raman é composto por dois picos chamado D e G, o pico G é centralizado próximo a 1580 cm^{-1} e está relacionado a vibrações de alongamento que é a aproximação e distância dos pares de sp^2 e o pico D centralizado em 1350 cm^{-1} está relacionado ao modo de “respirar” das ligações sp^2 dos anéis aromáticos. A figura 7 apresenta os espectros Raman dos filmes Si-DLC. É perceptível que todos esses filmes têm a característica típica de um filme de DLC. A figura 7 (d) apresenta a relação entre as intensidade dos picos D e G (I_D/I_G), nota-se que o há um decaimento contínuo dessa relação que começa com 1.09 e decai para 0.86 com o aumento do teor de silício que começa em 0

e vai até 7.7%, indicando um aumento do número de ligações sp^3 e pequenos domínios de diamante.

Fig. 7. Espectro Raman dos filmes de Si-DLC contendo silício em (a) 0%, (b) 3.6%, e (c) 7.7%, e (d) a relação I_D/I_G em função do teor de silício.

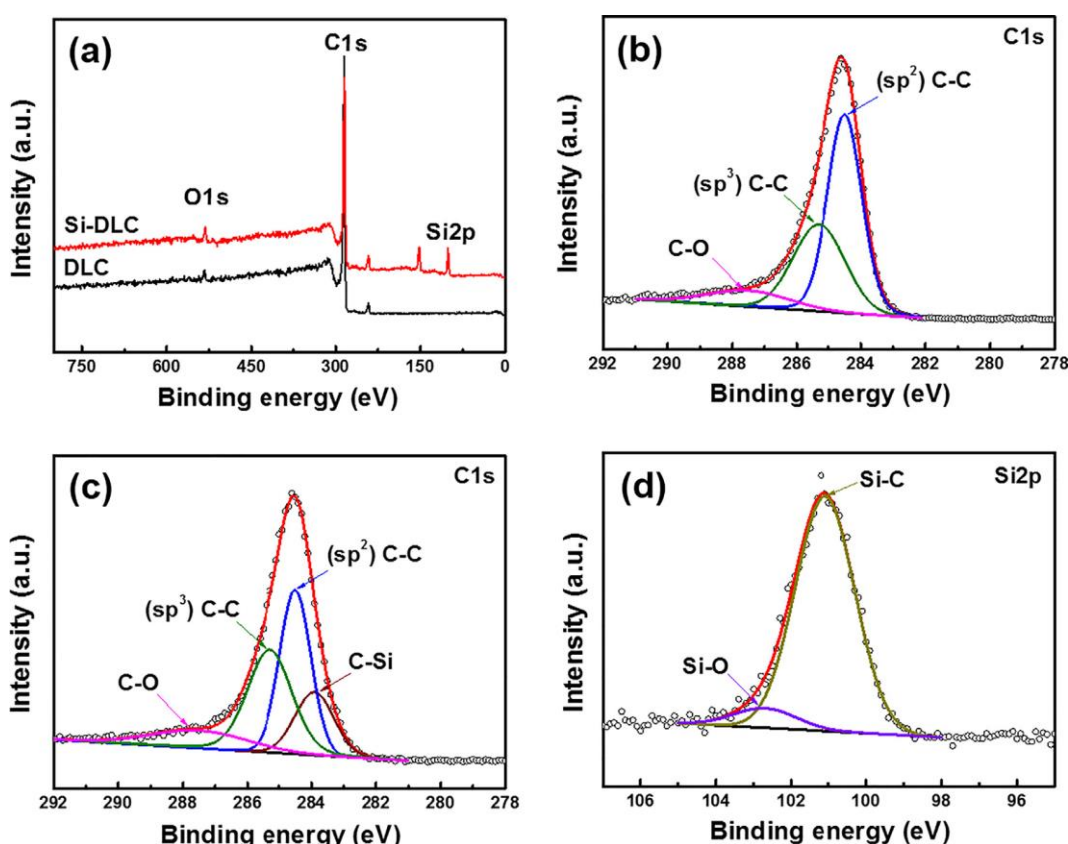


Fonte: ZHANG, Teng Fei et al, 2017.

Para obter mais conhecimento sobre a ligação atômica dos filmes foi realizado a caracterização por XPS. A figura 8 (a) mostra os espectros XPS dos filmes de DLC e Si-DLC (7% de silício) depois de terem sido condicionados a Ar^+ durante 180 s. Os picos C1s e O1s podem ser identificados em ambas as amostras. O pequeno pico de O1s é devido a impureza de oxigênio introduzido no processo de deposição dos filmes finos. Um pico de Si2p é encontrado nas amostras Si-DLC e não é detectado no DLC puro, conforme o esperado. O espectro C1 na amostra de DLC puro é possível notar três pequenos picos em 284.5 eV, 285.3 eV e 286.6 eV, os quais são assinatura das ligações sp^2 C-C, sp^3 C-C e C-O, respectivamente, conforme é demonstrado na imagem 8 (b). A figura 8 (c) do filme de Si-DLC já demonstra 4 pequenos picos, os três anteriores e mais um localizado em 283.9 eV que é referente a ligação C-Si. A figura 8 (d) demonstra dois picos, que são correspondente a ligação dos átomos de silício aos átomos de carbono e a ligação dos átomos de silício aos átomos de oxigênio. No espectro C1s, a área de relação entre os dois picos (285.3 eV e 284.5 eV) estão diretamente

ligados a relação de sp^3/sp^2 nos filmes. Essa relação de sp^3/sp^2 aumenta de 0.4 para o filme de DLC puro e depois da dopagem com silício (7.7%) vai para 0.9. O que confirma com os resultados do Raman. Para ambas análises, podemos concluir que o aumento do teor de silício produz um aumento da relação sp^3/sp^2 nos filmes de DLC, isso ocorre porque os átomos de silício tendem a substituir as ligações sp^2 de carbono durante o processo de formação do filme. Conforme o aumento da formação C-Si, há um aumento nos números de C- sp^3 e aonde ocorre a diminuição das ligações C- sp^2 .

Fig. 8. (a) Espectro XPS para os filmes de DLC puro e Si-DLC com 7.7% de silício, e (b) análise C1s para o filme de DLC puro, (c) análise de C1s para o filme de Si-DLC (7.7%) e análise de Si2p para o filmes de Si-DLC (7.7%).

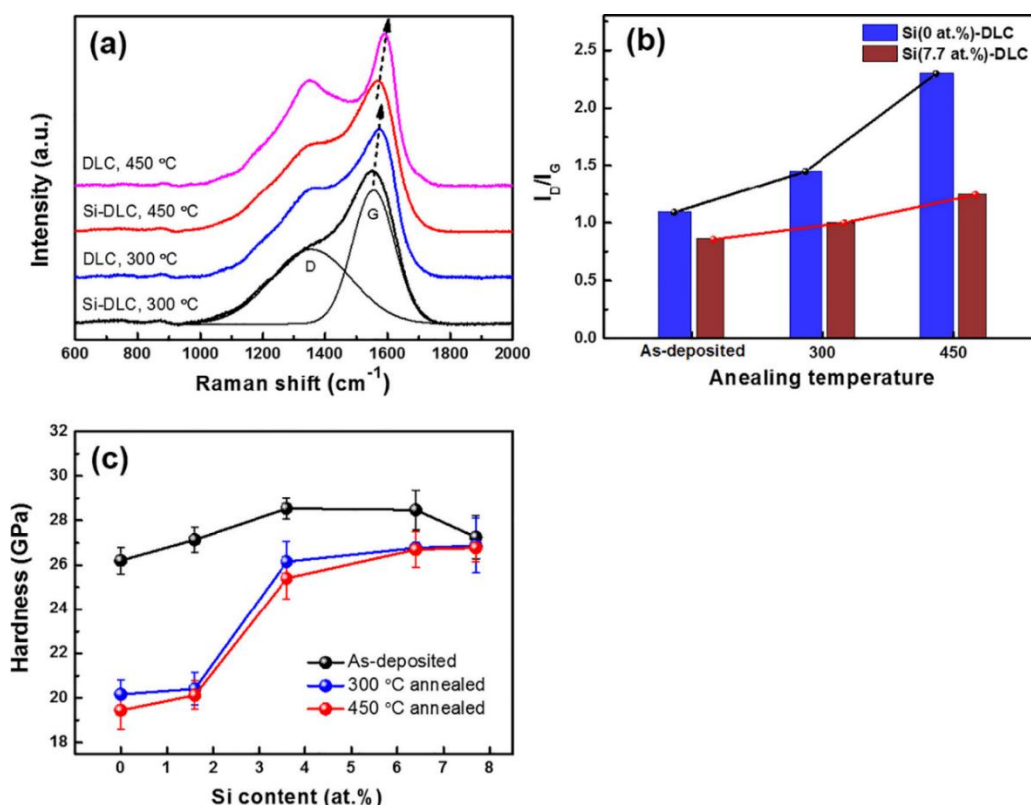


Fonte: ZHANG, Teng Fei et al, 2017.

A estabilidade térmica dos filmes de DLC puro e Si-DLC (7.7%) foram estudadas por meio de um teste de recozimento, hibridização da estrutura e dureza utilizando a espectroscopia Raman e nanoindentação. A figuração 9 (a) mostra o espectro Raman das amostras de DLC e Si-DLC depois dos recozimentos em 300°C e 450°C. Em ambas os filmes a banda D se torna mais evidente conforme o aumento da temperatura de 300°C para 450°C. As curvas das bandas D e G se tornam visíveis nos filmes de DLC puro com a temperatura de 300°C. Enquanto esse fenômeno só ocorre na amostra de Si-DLC na temperatura acima de 450°C. As posições bandas D e G da amostra de DLC puro mudam para uma wavenumber

maior comparado com a amostra de Si-DLC. A relação entre das bandas é apresentado na figura 9 (b) e é perceptível que com o aumento da temperatura os filmes de DLC puro e Si-DLC tem um aumento nessa relação, isso demonstra um aumento das ligações sp^2 nos filmes, porém o filme de DLC puro aumenta mais rápido que o filme Si-DLC. A dureza antes do recozimento e depois nos filmes em função do teor de silício é apresentado na figura 9 (c). Comparando o recozimento anteriormente e o recozimento posteriormente do filme de DLC puro nota-se uma considerável diminuição de sua dureza. Embora o mesmo ocorra com as amostras de DLC-Si, é evidente que essa variação é menor com o acréscimo de silício nos filmes e chegando a ter, em temperaturas elevadas, uma dureza maior que os filmes com menor teor de silício. Assim, podemos concluir que incorporar silício em filmes de DLC aumenta a estabilidade térmica e melhora as propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Fig. 9 (a) Espectro Raman e (b) relação I_D/I_G do filme de DLC puro e Si-DLC (7.7%) antes e depois do recozimento; (c) Valores de dureza do filme de DLC e Si-DLC antes e depois do recozimento e em função do teor de silício.

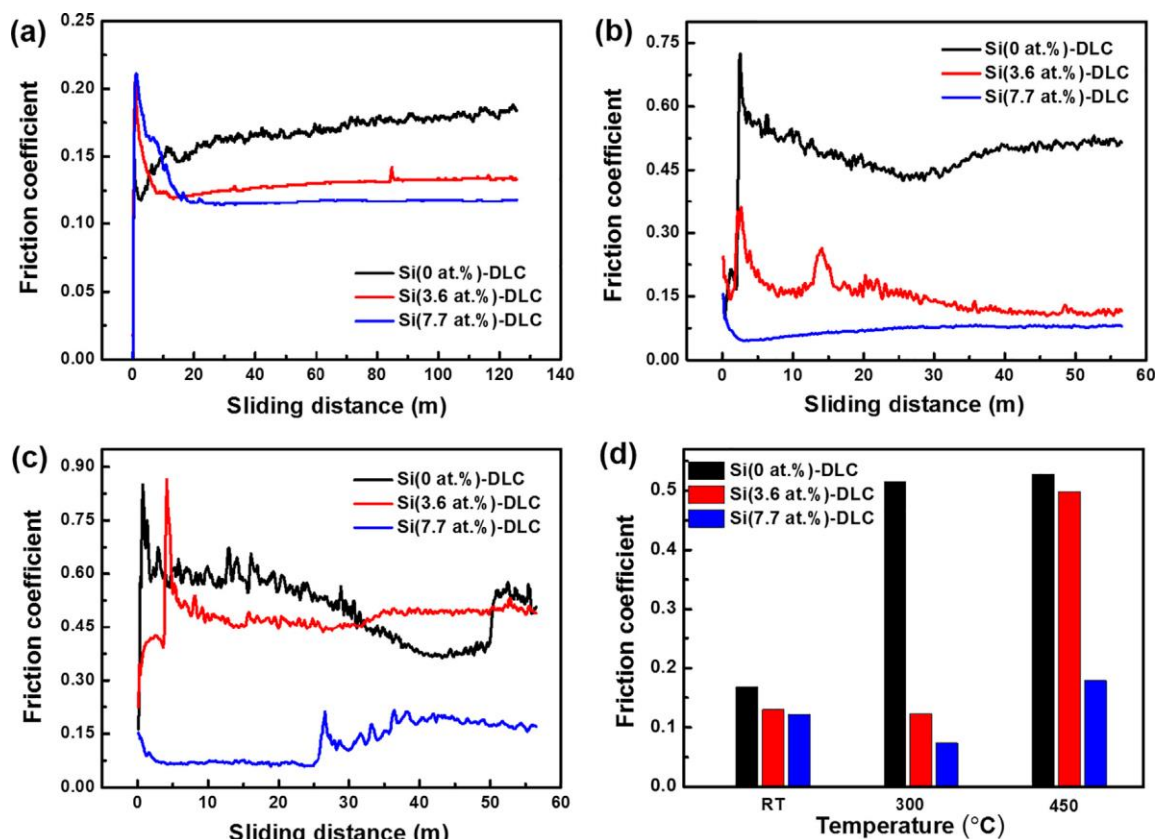


Fonte: ZHANG, Teng Fei at al, 2017.

As figuras 10 (a – c) demonstram os coeficientes de atrito em função da distância deslizada por um teste de ball-on-disk em temperatura ambiente, 300°C e 450°C, respectivamente. As figuras mostram uma forte relação entre o teor de silício e o coeficiente de atrito dos filmes. A figura 10 (a) apresenta que o coeficiente de atrito da amostra de DLC

puro ultrapassa o valor de 0.15 e aumenta continuamente conforme a distância percorrida. Entretanto, as amostras contendo silício apresentam um significativo decaimento do coeficiente de atrito. Depois de percorrer cerca de 15 m, o coeficiente de atrito da amostra de Si-DLC (7.7%) foi de 0.12 e não houve variações significativas desde então. Já na temperatura de 300°C (Fig 10 (b)) o filme de DLC puro desgastado em 1.9 m, resultando no contato direto com o substrato e gerou um coeficiente de atrito de 0.52. Enquanto os filmes de DLC dopados com silício obtiveram um baixo coeficiente de atrito e a amostra com o filme com 7.7% de silício apresentou um coeficiente de 0.08 depois de um tempo de teste. No teste com a temperatura de 450°C (figura 10 (c)) o filme de DLC puro falhou mediamente, gerando um coeficiente de atrito que excedia 0.5, o filme contendo 3.6% de silício se desgastou com 3.6 metros. Enquanto a amostra contendo 7.7% de silício teve um coeficiente de atrito no início de 0.07 e aumentou para 0.18 depois de 25 metros, isso é devido a carga de 10N e o desgaste oxidativo. A figura 10 (d) apresenta os valores dos coeficientes de atrito das amostras contendo diferentes percentuais de silício, em função da temperatura. Nota-se que ao adicionar silício nos filmes de DLC resultou em coeficientes de atrito menores em todas as temperaturas, especialmente em altas temperaturas que as amostras contendo silício demonstrou uma maior estabilidade e melhora nas propriedades tribológicas.

Fig 10 – Curvas dos coeficientes de atrito (a-c) e os valores médio (d) dos filmes com diferentes percentuais de silício nos testes tribológicos em diferentes temperaturas em ambiente com ar, na (a) temperatura ambiente, (b) 300°C e (c) 450°C.



Fonte: ZHANG, Teng Fei et al, 2017.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como podemos observar no artigo publicado por Weng-JinWu e Min-Hsiung Hon, a relação entre I_D/I_G começa aumentar na temperatura de 300°C para DLC puro e 400°C para os filmes contendo silício, a banda D se torna visível em 400°C no DLC puro e 500°C para o DLC dopado com silício.

O estudo publicado por Teng Fei Zhang et al demonstrou que ao adicionar silício no filme de DLC diminui a relação I_D/I_G e o aumento da relação sp^3/sp^2 porque os átomos de silício preferencialmente substituem os átomos de carbono hibridizados sp^2 e aumentam o número de ligações sp^3 . Ao adicionar silício também melhora a estabilidade térmica e mecânica porque os átomos de silício estabilizam as ligações sp^3 e inibem a grafitação do filme em altas temperaturas. Melhoras nas propriedades tribológicas e, também, mecânicas foram observadas em altas temperaturas nos filmes de Si-DLC.

4. REFERÊNCIAS

AISEMBERG, S.; CHABOT, R. **Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon**, J.Appl.Phys., 42(7), pp.2953-2958, 1971.

BAIA, A.L.; SANTOS, R.A.; FREIRE, F.L.; CAMARGO, S.S.; CARIUS, R.; FINGER, F.; BEYER, W, **Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H**, *Thin Solid Films*, 293, pp.206-211, (1997).

BENLAHSEN, M.; BRANGER, V.; HENOCQUE, J.; BADAWI, F.; ZELLAMA, K., **The effect of hydrogen Evolution on the mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon**, *Diamond and Related Materials*, 7, pp. 769-773, 1998.

BERG, S.; SÄRRHAMMAR, E; NYBERG, T. **Upgrading the “Berg-model” for reactive sputtering processes**. *Thin Solid Films*, 2014.

LEE, C.S.; LEE, K.R.; EUN, K.Y.; YOON, K.H.; HAN, J.H. **Structure and properties of Si-incorporated tetrahedral amorphous carbon films prepared by hybrid filtered vacuum arc process**, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 198–203.

LEE, C.S.; LEE, K.R., SUH, S.H., **Mechanical property optimisation of materials by nanostructuring: reduction of residual compressive stress in ta-C film**, *Mater.Sci. Technol.* 20 (2004) 993–995.

CAMARGO, S.S.; SANTOS, R.A.; BAIA, A.L.; CARIUS, R.; FINGER, F., **Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated Diamond-like a-C:H films**, *Thin Solid Films*, (1998).

CAMARGO, S.S.; SANTOS, R.A.; BAIA, A.L.; CARIUS, R.; FINGER, F., **Improved high-temperature stability of Si incorporated a-C:H films**, *Diamond and Related Materials*, 7, pp. 1155-1162, (1998).

CHAPMAN, B. **Glow discharges process**. New York, John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, F. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion**. Volume 1: Plasma Physics, 2nd ed. Plenum, 1984.

BEEMAN, D.; SILVERMAN, J.; LYND, R.; ANDERSON, M.R.. **Phys. Rev. B** **30** (1984) 870.

TALLANT, D.R.; PARMETER, J.E.; SIEGAL, M.P.; SIMPSON, R.L. **Diamond Relat. Mater.** **4** (1995) 191–199.

DEMICHELIS, F.; PERRI, C.F., A. Tagliaferro, Mater. **Sci. Eng. B** **11** (1992) 313–316.

FERREIRA, Leandro Lameirão. **Influência da camada superficial de SiO_x e da incorporação de nanopartículas de diamante nas propriedades de filmes de DLC**. Tese de doutorado em Física – Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos. 2016.

GRILL, A.; MEYERSON, B.S., **Synthetic Diamond: emerging CVD Science and technology – Development and status of diamondlike carbon**, 1994, cap.5, edited by K.E.Spear and J.P.Dismukes, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, p. 663.

LIBARDI, Juliano. **Estudos Comparativos dos Efeitos da Composição do Gás de Alimentação nas características dos filmes DLC depositados por magnetron sputtering**. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. Campinas. 2004.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing**. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 2005.

MARTIN, P.M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. 2nd ed. Elsevier, 2010.

MEYERSON, B.; SMITH, F, **Electrical and optical properties of hydrogenated amorphous carbon films**, *J.Non-Cryst.Solids*, 35/36, pp. 435-440, (1980).

NASSER, E, **Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics**. Wiley-Interscience, New York, 1971.

Huong, P.V., **Diamond Relat. Mater.** **1** (1991) 33–41.

PARKER, T.L.; PARKER, K.L.; MACCOLL, I.R.; GRANT, D.M.; WOOD, J.V., **The biocompatibility of low temperature Diamond-like carbon films: a transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and cytotoxicity study**, *Diamond and Related Materials*, **3**, pp. 1120-1123, 1994.

PENG, X.L.; CLYNE, T.W., **Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I – Film structure and residual stress level**, *Thin Solid Films*, **312**, pp. 207-218, (1998).

PENNING, F.M., **Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld**. Physica, Volume 3, Issue 9, 873-894, 1936.

PETROSKI, K. A. **Efeitos do ânodo em uma descarga magnetron sputtering: mudanças nas curvas de histerese e na relação corrente-tensão**. Tese de Mestrado. UFSC – Joinville – SC. 2018.

PIERSON, H.O., **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes**, 1993, Noyes Publication, p. 399.

RICHARDT, A.; DURANT, e A.M., **Le Vide- les couches minces, les couches dures**, 1993, Ed. In Fine. P. 471.

ROBERTSON, J., **Diamond-like Amorphous Carbon**, *Materials Science and Engineering R37*, pp.129-281, 2002

ROBERTSON, J., **Properties of Diamond-like carbono**, *Surface and Coatings Technology*, 50, pp. 185-203, 1992.

ROHDE, S.L.; MÜNZ, W.D.; **Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering**. Blackie and Son Limited. London, 1991.

THORNTON, J.A., **Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons**, *Journal of Vacuum Science & Technology*, pg. 171-177, 15 (2), 1978.

WU, WJ., HON, MH, **Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon**, Department of Materials Science and Engineering (62932), National Cheng Kung University, Tainan, 70101, Taiwan, 25 September 1998.

LI, X.W.; JOE, M.W.; WANG, A.Y.; LEE, K.R., **Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study**, *Surf. Coat. Technol.* 228 (2013) S190–S193.

ZHANG, Teng Fei; WAN, Zhi; Ding, Ji; ZHANG, Shihong; WANG, Q.M.; KIM, Kwang. (2017). **Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films**. *Applied Surface Science*. 435. 10.1016/j.apsusc.2017.11.194.

Contatos: guilhermesales95@gmail.com e marcos.massi@mackenzie.br