



NANOCOMPÓSITOS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO DO TIPO
DIAMANTE COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

William Emanuel Silva Santos Viana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientador: Sérgio Alvaro de Souza Camargo
Junior

Rio de Janeiro
Novembro de 2018

NANOCOMPÓSITOS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO DO TIPO
DIAMANTE COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

William Emanuel Silva Santos Viana

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho, D.Sc.

Prof. Marcelo Huguenin Maia da Costa, D.Sc.

Profa. Luciana Spinelli Ferreira, D.Sc.

Prof. Emanuel Santos Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

Viana, William Emanuel Silva Santos

Nanocompósitos de carbono amorfo hidrogenado do tipo diamante com adição de nanopartículas de sílica/ William Emanuel Silva Santos Viana. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XX, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 104-113.

1. Filmes finos a-C:H. 2. Heptano. 3. Nanoindentação. I. Camargo Junior, Sérgio Alvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

A todos os pós-graduandos que têm
que abandonar o conforto de seus lares
para aventurar a sobrevivência em outra
cidade ou país apenas com uma bolsa.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Sérgio Camargo, pela orientação, paciência, por confiar à minha responsabilidade um laboratório com equipamentos muito caros e por toda ajuda concedida por meio do conhecimento transmitido.

Aos membros da banca por se disporem a julgar este trabalho.

À minha maravilhosa esposa e amiga Lorena Passos Andrade, que teve um papel imperativo no desenvolvimento deste trabalho, oferecendo desde o apoio moral e emocional até o suporte financeiro.

Aos colegas de trabalho e estudo do Laboratório de Recobrimentos Protetores da COPPE-UFRJ onde desenvolvi o projeto do doutorado.

À minha filha Yulle Vitória Castro Nery Viana e sua mãe Jéssica Azevedo Castro Nery, por compreenderem a minha ausência e tornar possível uma vivência saudável, mesmo que virtual.

Aos meus pais, Maria da Conceição e Filogênio, e meus irmãos, Wagner e Victor, que quase nunca lhes dou a felicidade de minha presença. Em especial a Victor (meu irmão mais novo), por quem tenho respeito e admiração pela garra com que desempenha cotidianamente a busca pela evolução pessoal e profissional e que teve a oportunidade de reconhecer que a Educação é a principal arma de transformação social.

Aos meus avôs, tios, tias e primos que sempre falam sobre quanto orgulhosos são pelo profissional que me tornei, e, principalmente, por ser o primeiro membro da família a possuir graduação, ser mestre e, agora, doutor.

À professora Ésoly Madeleine a qual realizou um estudo sobre a adição das nanopartículas de sílica nos filmes DLC depositados com metano, e que gentilmente ofereceu-se para me ajudar no início das atividades do meu projeto de doutorado.

À professora Luciana Spinelli que contribuiu de forma expressiva para o desentrelaçamento de uma das etapas críticas deste trabalho.

Aos professores, Renata Simão, Vera Salin, que serviram de exemplo tanto profissional quanto humano.

À grande equipe do curso de Licenciatura em Física modalidade Educação à Distância (EAD) da UFRJ-CEDERJ, da qual tive o grande prazer de trabalhar por três anos: Daniel, Guilherme, Jaqueline, Luís Pires, Josylane, Paulo Ortega, Valdecir e que sempre ofereceram ajuda.

Aos grandes amigos que tive a honra de ser apresentado, e fazem parte da pós-graduação Emanuel, Rafael, Juanes, Pedro, Meiga, Tatiane, Bianca, Caroline, Jennifer, Marcelle, Claudio, Marceli, Ângela e outros que compartilharam meu sofrimento durante os últimos anos durante desenvolvimento do doutorado.

A todos os amigos da Bahia e colegas: Joaquim, Yasmin, Lucas Brito, Tiago Franca, Michel Felipe, Eduardo Aragão, Flavio Sampaio, Nayara Santana, Maxwell Siqueira, que me apoiaram a tomar a decisão mais importante da minha vida ao sair da Bahia com uma vida estável e ir para o Rio de Janeiro viver com uma bolsa.

À CAPES pelo financiamento da bolsa de doutorado e ao programa de Engenharia da Nanotecnologia da COPPE-UFRJ.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

NANOCOMPÓSITOS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO DO TIPO
DIAMANTE COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

William Emanuel Silva Santos Viana

Novembro / 2018

Orientador: Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Neste trabalho, realizou-se um estudo investigativo e comparativo dos filmes finos de DLC (*Diamond-like Carbon*) puro e filmes de DLC nanocompósito (modificado com adição de nanopartículas). Esta comparação se deu a partir das possíveis modificações nas propriedades mecânicas, químicas e estruturais dos filmes depositados, tais quais: espessura, taxa de deposição, dureza, módulo de elasticidade, tensão interna, ligações químicas, estrutura e a resistência ao desgaste. A técnica utilizada para deposição dos filmes é conhecida como PECVD (do inglês, *plasma enhanced chemical vapour deposition*), assistida por RF - rádio frequência. Em particular, foram depositados filmes de carbono amorfo hidrogenado a-C:H sobre silício a partir de um precursor líquido (heptano – C₇H₁₆) como fonte de carbono. Após a otimização deste processo de deposição, foram adicionadas as nanopartículas de sílica juntamente ao precursor líquido, e assim, obteve-se, após a deposição, filmes a-C:H nanocompósito. Algumas técnicas de caracterização foram necessárias para a averiguação das propriedades dos filmes e para comprovação da presença das nanopartículas presentes, tais como: perfilometria, nanoindentação, espectroscopias no infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (AFM), além de outras técnicas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

NANOCOMPOSITES OF HYDROGENATED AMORPHOUS CARBON TYPE
DIAMOND WITH ADDITION OF SILICA NANOPARTICLES

William Emanuel Silva Santos Viana

November / 2018

Advisor: Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior

Department: Nanotechnology Engineering

In this work, we performed an investigative and comparative study of pure DLC (Diamond-like Carbon) thin films and nanocomposite DLC films (modified with nanoparticles addition). This comparison was executed from the possible modifications in the mechanical, chemical and structural properties of the deposited films, such as: thickness, deposition rate, hardness, modulus of elasticity, stress, chemical bonds, structure and wear resistance. The technique used for deposition of films is known as PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), assisted by RF-radio frequency. In particular, films of amorphous a-C:H amorphous carbon on the silicon were deposited from a liquid precursor (heptane-C₇H₁₆) as the carbon source. After optimization of this deposition process, the silica nanoparticles were added together with the liquid precursor, and nanocomposite a-C:H films were obtained after deposition. Some techniques of characterization were necessary for the investigation of the properties of the films as well as to verify the presence of the nanoparticles present in them, such as: profilometry, nanoindentation, infrared and Raman spectroscopies, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), and other techniques.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 DLC.....	4
2.1.1 Deposição dos filmes de DLC	8
2.1.2 Principais propriedades dos filmes de DLC	13
2.2 Filmes de carbono amorfo modificados	25
2.2.1 Filmes de DLC dopado.....	25
2.2.2 Filmes DLC nanocompósitos.....	30
2.3 Nanopartículas de sílica	33
2.3.1 Produção de sílica amorfa.....	33
2.4 Dispersão	35
2.4.1 Estabilidade das dispersões.....	36
2.5 Dispersão das nanopartículas de sílica	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Preparação dos substratos.....	41
3.2 Deposição de filmes de a-C:H por PECVD.....	42
3.2.1 Deposição de filmes de a-C:H sem nanopartículas.....	43
3.2.2 Deposição de filmes de a-C:H com nanopartículas.....	45
3.3 Dispersão de nanopartículas de sílica	46
3.3.1 Funcionalização de nanopartículas de sílica	47
3.4 Técnicas de caracterização.....	49
3.4.1 Perfilometria	49
3.4.2 Nanoindentação.....	50
3.4.3 Espectroscopia no infravermelho	56
3.4.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Filmes a-C:H sem nanopartículas.....	58
4.1.1 Taxa de deposição	59

4.1.2	Propriedades mecânicas.....	60
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho	69
4.1.4	Espectroscopia Raman	80
4.1.5	Discussão complementar	86
4.2	Dispersão e estabilização da nanopartículas de sílica.....	88
4.3	Filmes de a-C:H a partir de heptano com nanopartículas.	93
4.3.1	Presença das nanopartículas.....	93
4.3.2	Análise das propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos	96
4.3.3	Análise da microestrutura dos filmes nanocompósitos por espectroscopia Raman	98
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	102
6	REFERÊNCIAS	104
7	APÊNDICE.....	114
7.1	Riscos à saúde.....	114
7.2	Dados detalhados da espectroscopia de absorção no IV	115
7.3	Teste de dispersão das NPs de sílica em meios líquidos	118
7.4	Dureza e módulo de elasticidade.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ilustração dos diferentes tipos de hibridizações.	4
Figura 2.2 - Diagrama de fase ternário do carbono amorfo, com destaque para os DLCH, filmes de interesse desse trabalho. Adaptado de (CASIRAGHI <i>et al.</i> , 2007).....	5
Figura 2.3 - Variação da configuração sp^2 ao longo dos três estágios de amorfização. Adaptado de (CASIRAGHI <i>et al.</i> , 2007).....	7
Figura 2.4 - Simulação da escala atômica de um filme a-C:H altamente hidrogenado (> 40% H) mostrando estrutura de rede aleatória de carbono-hidrogênio. Adaptada de (ERDEMIR & ERYILMAZ, 2014).	7
Figura 2.5 – Esquema dos diferentes mecanismos associados ao crescimento de filmes de a-C:H. Adaptado de (ROBERTSON, 2002)	10
Figura 2.6 - Processo de densificação por subimplantação. Adaptada de (ROBERTSON, 1994)	11
Figura 2.7 - Modelos de subimplantação (a) penetração direta, (b) penetração indireta ou colisão com recuo (<i>knock-on</i>) dos átomos da superfície e (c) relaxação da região densificada. Adaptada de (ROBERTSON, 1994).....	12
Figura 2.8 - Variação da dureza do filme a-C:H depositados a partir de metano e benzeno em função da voltagem (ROBERTSON, 2002).	14
Figura 2.9 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais do módulo de elasticidade e dureza, normalizados pelo valor do diamante (ROBERTSON, 1992). ...	15
Figura 2.10 – Valores de dureza (●) e módulo de elasticidade (○) em função ao <i>self-bias</i> para filmes de a-C:H depositados por PECVD (DEKEMPENEER <i>et al.</i> , 1992).	16
Figura 2.11 – Dureza em função do <i>self-bias</i> para os filmes de a-C:H: (●) depositados por (MARQUES <i>et al.</i> , 1998) e (○) depositados por (JIANG <i>et al.</i> , 1989).	17
Figura 2.12 – Módulo de elasticidade em função do <i>self-bias</i> para os filmes de a-C:H: (●) depositados por (MARQUES <i>et al.</i> , 1998) e (○) depositados por (JIANG <i>et al.</i> , 1989).17	
Figura 2.13 – Tensão interna em função do <i>self-bias</i> para os filmes de a-C:H depositados por (MARQUES <i>et al.</i> , 1998).....	17
Figura 2.14 – (a) Tensões internas em função do <i>self-bias</i> em três diferentes casos de filmes a-C:H (adaptada de (TAMOR <i>et al.</i> , 1991); (b) Valores de dureza de filmes a-C:H em função do <i>self-bias</i> . Adaptada de (ROBERTSON & O'REILLY, 1987).....	18
Figura 2.15 – Representação da deconvolução das bandas de absorção do modo de flexão e estiramento para uma amostra de a-C:H polimérica ($V_b = -25$ V), uma amostra	

diamantada ($V_b = -400$ V) e uma amostra de carbono amorfo tetraédrico (RISTEIN <i>et al.</i> , 1998).	20
Figura 2.16 – Comparação entre os típicos espectros Raman de alguns materiais a base de carbono (ROBERTSON, 2002).	22
Figura 2.17 – Esquema dos fatores que afetam a posição e a altura dos picos Raman D e G de carbono não cristalino. Adaptado de (ROBERTSON, 2002).	23
Figura 2.18 - Tensão interna (a) e dureza em função da pressão parcial de N_2 no plasma (pressão total = 8 Pa, <i>self-bias</i> = -370 V) (FRANCESCHINI <i>et al.</i> , 1992).	26
Figura 2.19 - Tensão interna em <i>versus</i> (a) taxa de fluxo de gás R a $V_b = -400$ V e (b) <i>self-bias</i> , V_b com a taxa de fluxo de gás $R = 2$ (JEONG W <i>et al.</i> , 1998).	28
Figura 2.20- Dureza (\square) e tensão interna (\bullet) em função da concentração de silício nos filmes (BAIA NETO <i>et al.</i> , 1997).	29
Figura 2.21 – Micro dureza Vickers e tensão interna (subgráfico) em função da concentração de silano no plasma para a deposição dos filmes Si-DLC com <i>self-bias</i> de -800 V (DAMASCENO <i>et al.</i> , 2000).	29
Figura 2.22 – Tensão interna compressiva em função da composição (EVANS <i>et al.</i> , 2002).	30
Figura 2.23 - Exemplos de filmes de DLC com nanopartículas dispersas de TiO_2 (a) e Ag (b) (MARCIANO <i>et al.</i> , 2008a).	31
Figura 2.24 – Ilustração esquemática da distribuição e dispersão de partículas em uma matriz qualquer.	31
Figura 2.25 – Gráfico da tensão interna dos filmes em função da concentração de TiO_2 em hexano. O ponto zero corresponde ao filme de DLC produzido somente a partir do hexano.	32
Figura 2.26 – Processo de produção da sílica fumada por combustão. Imagem retirada de (BARTHEL <i>et al.</i> , 1994).	34
Figura 2.27 – Nanopartículas de sílica em água.	34
Figura 2.28 – Diagrama esquemático do diclorometilsilano reagindo com os grupos silanol sobre a superfície da nanopartícula: transição de hidrofílica para hidrofóbica. ..	35
Figura 2.29 – Mecanismo de estabilização estérica (a) e eletrostática (b) (MALVERN, 2006)	37
Figura 2.30 – Ilustração do esquema da dupla camada em uma superfície de carga positiva (HOTZA, 1997).	38

Figura 2.31 – Mecanismos de estabilização eletroestérico (MARKUS VOGEL <i>et al.</i> , 2016).	38
Figura 2.32 - Distribuições de tamanho das partículas em 5% em peso de suspensão de nanopós de sílica hidrofóbica em água (pH = 4) com uma taxa de dissipação de energia de 89,3 kW/m ³ : (●) 0 min, (▼) 10 min, (■) 60 min, (◆) 240 min. (DING & PACEK, 2008).	39
Figura 2.33 - Distribuições de tamanho transitório durante a desaglomeração de nanopós de sílica na presença de PEG a pH 4: (b) distribuições de tamanho transitório (DING & PACEK, 2008).	40
Figura 3.1 - Câmara de deposição do laboratório de recobrimento protetores.	42
Figura 3.2- Desenho do novo anodo com dimensões em milímetros.	45
Figura 3.3 – Imagem do novo anodo após fabricado.	45
Figura 3.4 – Recipiente contendo a mistura de heptano com as nanopartículas de sílica funcionalizadas com PLA dispersas.	46
Figura 3.5 – Ilustração da tensão interna compressiva e tensiva dos filmes [adaptado de http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/singulani/dissse17.html].	49
Figura 3.6 - Representação esquemática de um teste de indentação com indentador Berkovich em fase homogênea (SORELLI <i>et al.</i> , 2008).	51
Figura 3.7 - Curva típica carga versus profundidade de indentação (<i>P-h</i>) (SORELLI <i>et al.</i> , 2008).	51
Figura 3.8 - Princípio da nanoindentação em grade. Uma grande profundidade indentação leva a resposta da média homogeneizada (parte superior), enquanto pequena profundidade leva à determinação de propriedades de cada fase (parte inferior) (CONSTANTINIDES <i>et al.</i> , 2006).	55
Figura 4.1 - Taxa de deposição em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados com metano puro, a mistura de metano mais heptano e heptano puro. As linhas tracejadas representam a interpolação por uma função linear dos respectivos pontos.	60
Figura 4.2 – Gráfico de Tensão interna em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados com metano puro, a mistura de metano mais heptano e heptano puro. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	61
Figura 4.3 - Gráfico da dureza e módulo de elasticidade em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados com metano puro. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	64

Figura 4.4 - Gráfico da dureza e módulo de elasticidade em função do self-bias dos filmes depositados com heptano puro. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	65
Figura 4.5 - Gráfico da dureza e módulo de elasticidade em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados com metano e heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.....	65
Figura 4.6 - Gráficos da dureza em função da tensão interna dos filmes depositados com metano, heptano e a partir da mistura. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.....	68
Figura 4.7 - Gráficos da razão entre dureza e o módulo de elasticidade H/E em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados com metano, heptano e a partir da mistura. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	68
Figura 4.8 - Espectro de absorção no infravermelho na região das bandas CH _n entre 2800 até 3100 cm ⁻¹ , dos filmes depositados com metano puro.....	69
Figura 4.9- Espectro de absorção no infravermelho na região das bandas CH _n entre 2800 até 3100 cm ⁻¹ , dos filmes depositados com heptano puro.....	70
Figura 4.10 – Espectro de absorção no infravermelho na região das bandas CH _n entre 2800 até 3100 cm ⁻¹ , dos filmes depositados a partir da mistura de metano mais heptano (1:1).....	70
Figura 4.11 – Gráfico da área total integrada em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados com metano puro, heptano puro e com a mistura de metano mais heptano (1:1). As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	71
Figura 4.12 - Gráfico da razão $sp^3/(sp^3 + sp^2)$ em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados com metano puro ,heptano puro e com a mistura de metano mais heptano (1:1). As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	72
Figura 4.13 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de metano: (a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V.	73
Figura 4.14 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de heptano:(a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V.	73
Figura 4.15 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de Met+Hep:(a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V.	73
Figura 4.16 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de metano: (a) -400 V, (b) -500 V, (c) -600 V.	74

Figura 4.17 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de heptano:(a) -400 V, (b) -500 V, (c) -600 V.....	74
Figura 4.18 Espectro do absorção filmes depositados a partir de Met+Hep: (a) -400 V, (b) -500 V, (c) -600 V.....	74
Figura 4.19 - Espectro do absorção filmes depositados a partir de metano: (a) -700 V, (b) -800 V, (c) -900 V.....	75
Figura 4.20 - Espectro do absorção filmes depositados a partir de heptano: (a) -700 V, (b) -800 V, (c) -900 V.....	75
Figura 4.21 - Espectro do absorção filmes depositados a partir de Met+Hep: (a) -700 V, (b) -800 V, (c) -900 V.....	75
Figura 4.22 - Gráficos da dureza em função da área relativa do pico equivalente a ligação sp^3 C-H dos filmes depositados com metano, heptano e a partir da mistura. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	76
Figura 4.23 - Posição das bandas C-H do modo vibracionais de estiramento em função do <i>self-bias</i> , dos filmes depositados a partir de metano puro. As linhas horizontais representam os valores médios determinados na literatura.	77
Figura 4.24 – Posição das bandas C-H do modo vibracionais de estiramento em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados a partir de heptano puro. As linhas horizontais representam os valores médios determinados na literatura.	78
Figura 4.25 - Posição das bandas C-H do modo vibracionais de estiramento em função do <i>self-bias</i> dos filmes depositados a partir da mistura de metano mais heptano. As linhas horizontais representam os valores médios determinados na literatura.....	78
Figura 4.26 - Espectro Raman dos filmes depositado a partir do heptano, sem a subtração da inclinação da linha de base e normalizados em função do pico G.....	80
Figura 4.27 – Espectro Raman do filme de heptano depositado a -900 V com a deconvolução das bandas D e G utilizando um duplo pico gaussiano.	81
Figura 4.28 - Gráfico da razão ID/IG em função do <i>self-bias</i> para os três grupos de filmes depositados: a partir de heptano puro, metano puro e a mistura de metano mais heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.....	82
Figura 4.29 -Gráfico da largura total à meia altura em função do <i>self-bias</i> para os três grupos de filmes depositados: a partir de heptano puro, metano puro e a mistura de metano mais heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.	82

Figura 4.30 – Gráfico da posição do pico G em função do <i>self-bias</i> para os três grupos de filmes depositados: a partir de heptano puro, metano puro e a mistura de metano mais heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.....	83
Figura 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura: aglomerados de nanopartículas de sílica (A 200 hidrofílicas sem tratamento) sobre silício.....	89
Figura 4.32 - Microscopia eletrônica de varredura: aglomerados de nanopartículas de sílica (A 200 hidrofílicas sem tratamento) sobre silício.....	89
Figura 4.33 – Microscopia eletrônica de transmissão: Aglomerado de nanopartículas de sílica A200 (AEROSIL®) não funcionalizada.	90
Figura 4.34 – Mistura de heptano com nanopartículas de sílica hidrofílicas sem nenhum tratamento, sedimentadas no fundo do recipiente.....	91
Figura 4.35 – Dispersão coloidal de heptano com nanopartículas de sílica hidrofílicas em heptano após funcionalização, suspensão após 48 horas.	91
Figura 4.36 – Microscopia eletrônica de transmissão: Nanopartículas de sílica A200 após funcionalização.	92
Figura 4.37 - Microscopia eletrônica de transmissão: Imagem com maior aumento da região demarcada com um quadrado na imagem anterior Figura 4.36.	92
Figura 4.38- Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).	94
Figura 4.39 - Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).	94
Figura 4.40 – Imagem de topografia obtida por AFM, visão em 3D com escala 1x100 (5 x 5 μm).	94
Figura 4.41 – Imagem de topografia obtida por AFM em 3D destaque da região destacada com quadrado vermelho na figura anterior (4 x 4 μm).	94
Figura 4.42 – Imagem de topografia obtida por AFM, com as nanopartículas destacadas pelo programa utilizado para a contagem (5 x 5 μm).	94
Figura 4.43 – Gráfico de dispersão do diâmetro das NPs encontradas em porcentagem.	94
Figura 4.44 - Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).	95
Figura 4.45- Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).	95
Figura 4.46 - Imagem de topografia obtida por AFM, visão em 3D com escala 1x100 (5 x 5 μm).	95
Figura 4.47 - Imagem de topografia obtida por AFM, com as nanopartículas destacadas pelo programa utilizado para a contagem (5 x 5 μm).	95

Figura 4.48 - Gráfico de dispersão do diâmetro das NPs encontradas em porcentagem.	95
Figura 4.49 - Espectro Raman do filme depositado sem e com NPs a partir de heptano com self-bias de -800 V.	98
Figura 4.50 - Espectro Raman do filme depositado sem e com NPs a partir de heptano com self-bias de -600 V.	99
Figura 4.51 - Espectro de absorção no IV dos filmes depositados sem e com NPs com <i>self-bias</i> de -600 V.	100
Figura 4.52 – Espectro de absorção no IV na região da banda de estiramento CH _n do filme depositado sem NPs com <i>self-bias</i> de -600 V.	100
Figura 4.53 - Espectro de absorção no IV na região da banda de estiramento CH _n do filme depositado com NPs com <i>self-bias</i> de -600 V.	100
Figura 7.1 – Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano com self-bias de -600 V sem nanopartículas.	120
Figura 7.2 - Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com nanopartículas e com self-bias de -600 V.	121
Figura 7.3 - Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtida por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano sem nanopartículas e com self-bias de -800 V.	122
Figura 7.4 - Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtida por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com nanopartículas e com self-bias de -800 V.	122
Figura 7.5 - Mapeamento da dureza obtida por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano com self-bias de -600 V sem nanopartículas, com distância de 0,3 um entre as indentações que formam uma matriz 10 x 10.	123
Figura 7.6 – Mapeamento da dureza obtida por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com self-bias de -600 V, com nanopartículas de sílica após funcionalização com PLA, com distância de 0,3 um entre as indentações que formam uma matriz 20 x 20.	123
Figura 7.7 - Mapa de dureza obtido a partir dos dados da nanoindentação estatística do filme depositado a partir do heptano com self-bias de -800 V, com nanopartículas de sílica	

após funcionalização com PLA, com distância de 0,3 um entre as indentações que formam
uma matriz 20 x 20. 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estão apresentados os valores da porcentagem de ligação sp^3 e de hidrogênio, a dureza e módulo elástico, para diferentes materiais a base de carbono (ROBERTSON, 2002); (ERDEMIR & DONNET, 2001).	13
Tabela 2.2 – Dependência das propriedades dos filmes a-C:H com o tipo do gás de processo. (KOIDL <i>et al.</i> , 1990)	14
Tabela 2.3 – Frequências vibracionais em filmes a-C:H. Adaptado de (ROBERTSON, 2002)	21
Tabela 2.4- Posição do pico G em filmes DLC:SiO _x e a-C:H.	24
Tabela 2.5 - Dados Físico-químicos das nanopartículas utilizadas (EVONIK, 2015) ...	35
Tabela 3.1 - Filmes de DLC depositados com <i>self-bias</i> , tempo e proporção de gases diferentes.	43
Tabela 3.2 - Parâmetros utilizados na técnica de nanoindentação em filmes sem nanopartículas	53
Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados na técnica de nanoindentação estatística.	55
Tabela 4.1 - Amostras de a-C:H depositados a partir do metano puro	58
Tabela 4.2 - Amostras de a-C:H depositados a partir do heptano puro	58
Tabela 4.3 - Amostras de a-C:H depositados a partir da mistura de metano e heptano .	59
Tabela 4.4 – Espessura e tensão interna dos filmes depositados a partir de metano sem NPs.	62
Tabela 4.5 – Espessura e tensão interna dos filmes depositados a partir de heptano sem NPs.	62
Tabela 4.6 – Espessura e tensão interna dos filmes depositados a partir de metano + heptano sem NPs.	63
Tabela 4.7 – Valores de dureza e módulo de elasticidade filmes depositados a partir de metano puro, da mistura entre metano e heptano (MET+HEP) e do heptano puro.	66
Tabela 4.8 – Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras depositadas a partir de metano puro.	83
Tabela 4.9 - Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras depositadas a partir de heptano puro.	84
Tabela 4.10 - Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras depositadas a partir da mistura de metano mais heptano.	84

Tabela 4.11 – Valores da espessura, tensão interna e taxa de deposição dos filmes depositados a partir do heptano sem e com nanopartículas.	96
Tabela 4.12 -Valores da dureza e módulo de elasticidade dos filmes depositados a partir do heptano sem e com nanopartículas.....	97
Tabela 4.13 - Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras dos filmes sem e com a incorporação de nanopartículas de sílica.	99

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico. Neste contexto, existe uma infinidade de áreas onde a nanotecnologia pode oferecer uma contribuição significativa, algumas das quais, inclusive, já apresentam produtos sendo comercializados.

Após o surgimento da Nanotecnologia, com destaque para a última década, e por meio da observação e controle de estruturas em escala nanométrica, a sociedade científica passou a ter maior domínio sobre a miniaturização dos seus objetos de estudos, tornando assim possível o desenvolvimento de materiais com propriedades otimizadas ou até mesmo inéditas. Utilizando materiais nanoestruturados, torna-se possível, por exemplo, desenvolver recobrimentos superficiais com propriedades melhoradas, resolvendo alguns problemas tecnológicos atuais (BHUSHAN, 2010).

Os filmes finos de nanocompósitos atraíram recentemente um interesse crescente devido à possibilidade de síntese de materiais com propriedades únicas, por exemplo, elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste. Os filmes de carbono amorfo hidrogenado, especificamente o carbono do tipo diamante (*Diamond-like Carbon - DLC*), são de interesse significativo devido às propriedades, tais quais: a alta resistência ao desgaste e baixa fricção, inercia química, biocompatibilidade (ROBERTSON, 2002).

DLC é o nome atribuído para descrever uma variedade de filmes de carbono amorfo, de natureza metaestáveis e, dependendo da concentração de hidrogênio na sua composição e da razão relativa entre as hibridizações sp^3/sp^2 do carbono, podem ter propriedades semelhantes às do diamante. Essas características dependem diretamente da energia a qual os íons bombardeiam a superfície.

Esses filmes podem ser depositados por uma grande variedade de técnicas de deposição, as quais incluem técnicas do tipo PVD (*Physical Vapor Deposition*) do tipo CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Dentre as técnicas CVD, destaca-se a deposição química em fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD*). Os filmes de carbono amorfo são de grande interesse da comunidade científica devido a essas propriedades, bem como sua vasta área de aplicação (ROBERTSON, 2002).

Os filmes de carbono amorfo vêm sofrendo modificações a partir da incorporação/dopagem de elementos químicos, tais como: silício, nitrogênio, oxigênio, flúor,

boro, entre outros. Esse processo de dopagem propicia aos filmes melhoras em suas propriedades mecânicas, tribológicas, biológicas, térmicas, elétricas, entre outras (SÁNCHEZ-LÓPEZ & FERNÁNDEZ, 2008).

Um dos elementos mais incorporados nos filmes de DLC é o silício, nesse caso, o filme é denominado DLC:Si ou a-C:H:Si. O silício causa, principalmente, a redução da tensão interna compressiva do filme (DAMASCENO *et al.*, 2000); aumenta a força de adesão (WU *et al.*, 2017); aumenta a taxa de deposição (BAIA NETO *et al.*, 1997) (CAMARGO *et al.*, 2005); concede maior estabilidade térmica ao filme (CAMARGO *et al.*, 1998); reduz os defeitos e a rugosidade superficial do filme (ONG *et al.*, 2007); melhora as propriedades tribológicas do filme (GOMES *et al.*, 2007), entre outras vantagens.

Esta tese está dividida em sete capítulos. Inicia-se com uma breve introdução sobre a nanotecnologia e os filmes DLC e DLC nanocompósitos.

No segundo capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os filmes DLC e filmes DLC nanocompósitos, no que diz respeito ao processo de deposição e as principais propriedades. É realizado também a apresentação das nanopartículas de sílica e seus processos de fabricação e tratamentos de dispersão.

No capítulo 3, são apresentadas as características do sistema de deposição utilizado, os parâmetros para controlar as deposições dos filmes e o passo-a-passo da funcionalização das nanopartículas de sílica. Também são descritas as técnicas de caracterização utilizadas.

O quarto capítulo é dedicado aos resultados e discussões, que está dividido em três partes apresentados na seguinte ordem: Deposição de filmes de a-C:H a partir de metano puro, heptano puro e a da mistura entre metano e heptano sem nanopartículas; os resultados da dispersão das nanopartículas de sílica; filmes de a-C:H a partir de heptano com nanopartículas.

No quinto capítulo, são apresentadas as conclusões e possíveis trabalhos futuros. As referências bibliográficas consultadas são apresentadas no capítulo 6. Por último, no capítulo 7, é apresentado o apêndice.

Espera-se que esse trabalho abasteça resultados para essa linha de pesquisa, de modo a orientar futuros trabalhos na área de nanocompósitos a base de carbono amorfo e nanopartículas.

Perante o que foi exposto anteriormente, esta tese tem como objetivo desenvolver e otimizar um processo para incorporação de nanopartículas de sílica, em pó, dispersas no hidrocarboneto heptano (líquido) aos filmes, depositados pela técnica RF-PECVD e a

realização do estudo das propriedades desses filmes, utilizando como base um estudo anterior sobre os efeitos da adição de nanopartículas de sílica aos filmes DLC depositados a partir do metano (SANTOS & CAMARGO, 2014). Este processo visa prioritariamente identificar possíveis melhorias nas propriedades mecânicas destes filmes. No entanto, as propriedades químicas e estruturais também foram investigadas, a partir da análise comparativa entre os dados obtidos dos filmes depositados sem e com a presença de nanopartículas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DLC

O DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma parte significativa de ligações do tipo sp^3 . O carbono pode formar uma variedade de estruturas, cristalinas e/ou desordenadas, por possuir três hibridizações diferentes, sp^3 , sp^2 e sp^1 (ROBERTSON, 2002). Na configuração sp^3 , como no diamante, cada um dos quatro elétrons de valência do carbono assume um orbital, com direção tetragonal, ou seja, sp^3 , formando assim, uma forte ligação σ com o átomo adjacente. A configuração predominante na estrutura do grafite é a sp^2 , possui número de coordenação 3. Nesta, dos quatro elétrons de valências, três estão em orbitais sp^2 com direção trigonal, formando ligações σ com os átomos de carbono do mesmo plano. Já o quarto elétron encontra-se no orbital $p\pi$, normal ao plano das ligações σ . Este orbital, forma ligações fracas do tipo π com um ou mais orbitais π vizinhos Figura 2.1. Em outra configuração, a sp^1 dois elétrons de valência estão em orbitais σ , formando ligações tipo σ ao longo do eixo $x (\pm x)$ cada um.

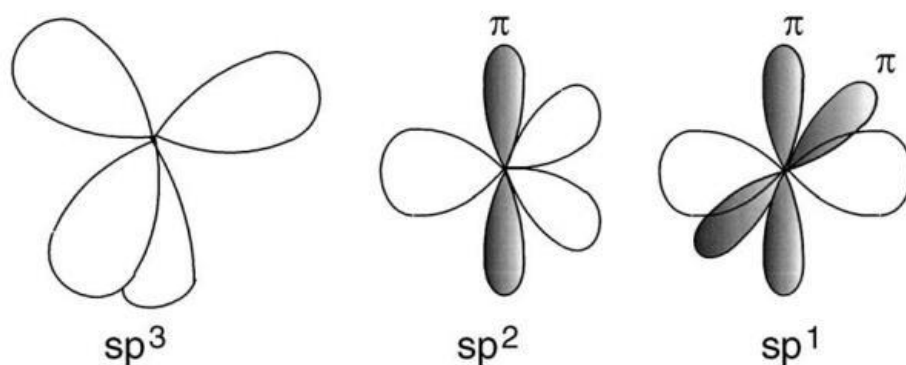


Figura 2.1 - Ilustração dos diferentes tipos de hibridizações.

Os primeiros filmes de carbono amorfo foram produzidos por Schmellenmeier, em 1953, e, em 1971, o termo “carbono do tipo diamante” foi utilizado pela primeira vez por Aisenberg e Chabot (AINSENBERG; CHABOT, 1971, SCHMELLENMEIER, 1973).

Os filmes de carbono amorfo contêm ligações do tipo sp^2 e sp^3 que permitem propriedades semelhantes às do grafite e do diamante. Quando um filme possui alto grau de hibridização sp^3 (superior a 70%), suas propriedades são semelhantes ao diamante, porém, como é um filme amorfo, chamamos de filme de carbono amorfo do tipo diamante (*Diamond-like Carbon – DLC*). Os filmes DLC não são compostos apenas por carbono puro amorfo (a-C), mas também

por estrutura de forma hydrogenada (a-C:H). Pode-se observar na Figura 2.2, a estrutura e composição por meio de um diagrama de fases ternário para diferentes concentrações de carbono nas hibridizações sp^2 , sp^3 e H.

Muitas vezes, filmes com propriedades completamente diferentes são chamados pelo mesmo nome genérico (DLC). Por esse motivo, existe uma classificação dos filmes a base de carbono amorfo, como pode ser visto na Figura 2.2. Os três cantos correspondem a diamante (superior), grafite (esquerdo) e hidrogênio (canto direito).

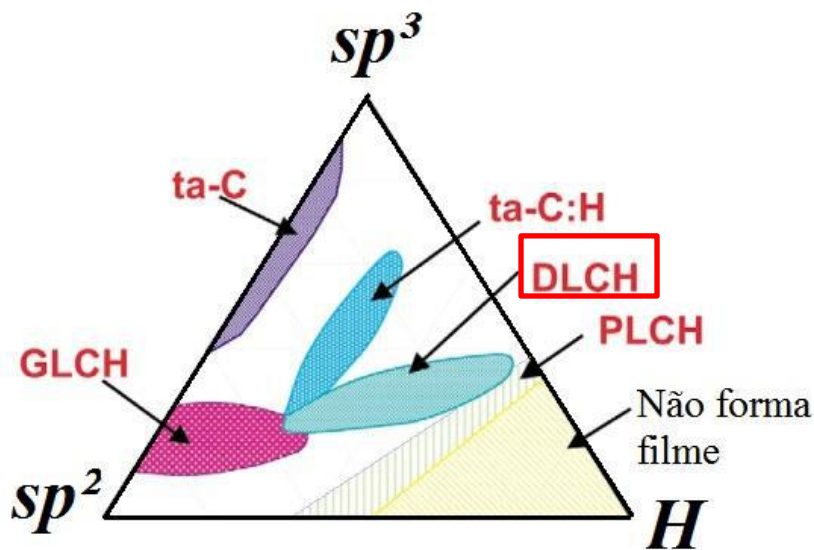


Figura 2.2 - Diagrama de fase ternário do carbono amorfo, com destaque para os DLCH, filmes de interesse desse trabalho. Adaptado de (CASIRAGHI *et al.*, 2007).

Os principais parâmetros utilizados para classificar os filmes de carbono amorfo são: (i) a proporção de sp^3 ; (ii) o agrupamento da fase sp^2 ; (iii) a orientação da fase sp^2 ; (iv) a nanoestrutura da seção transversal; e (v) a proporção de H (hidrogênio) (CASIRAGHI *et al.*, 2007).

O carbono amorfo tetraédrico (ta-C) é o DLC com o máximo teor de ligações C-C sp^3 (superior a 70%) e livre de hidrogênio. Este material apresenta maior densidade e dureza e pode ser desenvolvido com técnicas de deposição envolvendo íons energéticos, como por exemplo: arco catódico filtrado (*filtered cathodic vacuum arc* – FCVA), deposição de íons de massa selecionado (*mass-selected ionbeam deposition* – MSIBD) e a deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition* – PLD).

Os autores John Robertson, Andrea Ferrari e Cinzia Casiraghi classificaram os carbonos amorfos hydrogenados (a-C:H) em quatro tipos, como mostra a Figura 2.2.

1 - Filme a-C:H com alto teor de H (40-60 %). Esse filme pode ter fração de ligações sp^3 superior a 70%. Porém, como essas ligações são terminadas com H e o material possui baixas densidade e dureza (< 10 GPa), é chamado de filme polimérico de carbono amorfo hidrogenado (*Polymer-like a-C:H* – PLCH). Esse filme é geralmente depositado por PECVD com baixa voltagem.

2 - Filme a-C:H com teor de H intermediário (20-40 %). Mesmo que este filme tenha menor proporção total de sp^3 , ainda assim apresenta mais ligações C-C sp^3 do que os filmes PLCH, o que garante melhores propriedades mecânicas. Chamado de filme de carbono amorfo hidrogenado do tipo diamante (*Diamond-like a-C:H* – DLCH), são depositados basicamente por PECVD, *elétron cyclotron resonance* (ECR) ou *reactive sputtering* com tensões de *bias* moderadas.

3 - Filme de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) é uma classe específica de DLCH em que a proporção de ligações C-C sp^3 pode ser aumentada sem alterar o teor de H. Muitos filmes na literatura são definidos como ta-C:H, mas são apenas DLCHs. Entretanto, como possuem maior proporção de sp^3 (~70%) e apenas 25-30 % de H, os filmes apresentam elevada densidade (até 2,4 g/cm³) e módulo de Young (até 300 GPa). São geralmente depositados por técnicas de plasmas de alta densidade, como *elétron cyclotron wave resonance* (ECWR) e *plasma beam source* (PBS).

4 - Filme a-C:H com baixo teor de H (menos de 20%). Possui alta proporção de ligações sp^2 e cluster sp^2 . Chamado de filme de carbono amorfo hidrogenado do tipo grafite (*graphite-like a-C:H* – GLCH). São depositados por PECVD em alta polarização ou por *magnetron sputtering*.

A proporção de ligações do tipo sp^3 controla principalmente a constante elástica. Entretanto, filmes que possuem mesma quantidade de sp^3 e H podem apresentar diferentes propriedades óticas e eletrônicas, caso o agrupamento e a orientação da fração sp^2 ou a nanoestrutura sejam distintas.

Pode-se entender a variação da configuração sp^2 a partir da Figura 2.3, à medida que o material passa da fase de grafite ordenado (a) para a fase grafite nanocristalino (nc-G) (b) e posteriormente para carbono amorfo (a-C), os grupos sp^2 tornam-se cada vez menores, depois tornam-se desordenados e finalmente mudam da configuração de anel para cadeia. Essa evolução da configuração da fase sp^2 é conhecida como trajetória de amorfização.

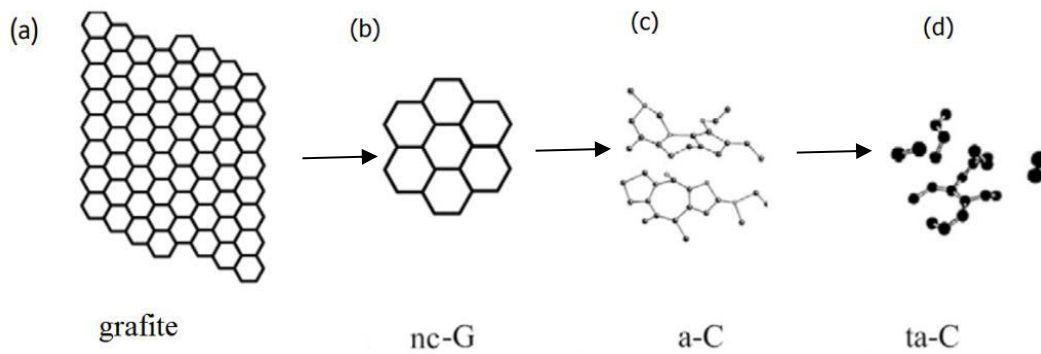


Figura 2.3 - Variação da configuração sp^2 ao longo dos três estágios de amorfização. Adaptado de (CASIRAGHI *et al.*, 2007).

O modelo mais aceito para explicar a estrutura molecular dos filmes de a-C:H foi proposto por Robertson e O'Reilly. Esse modelo, chamado de modelo de aglomerados (*clusters*), descreve a estrutura do a-C:H como sendo uma matriz de átomos de carbono com hibridização sp^3 , ligados aos *clusters* grafíticos com hibridização sp^2 , a anéis aromáticos distorcidos e grafíticos (ROBERTSON & O'REILLY, 1987), formando assim uma rede interconectada de carbono, como mostra a Figura 2.4.

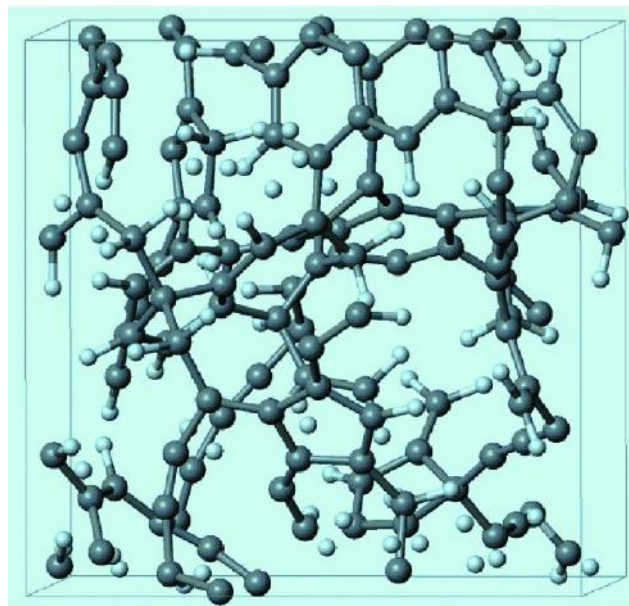


Figura 2.4 - Simulação da escala atômica de um filme a-C:H altamente hidrogenado (> 40% H) mostrando estrutura de rede aleatória de carbono-hidrogênio. Adaptada de (ERDEMIR & ERYILMAZ, 2014).

A criação dos filmes de DLC pode ser realizada por uma série de métodos de deposição, sendo estes por processos físicos ou químicos. Em um processo físico, por exemplo, o filme de DLC pode ser condensado a partir de um feixe de íons de carbono ou de hidrocarbonetos. A colisão destes íons durante o crescimento do filme induz as ligações sp^3 (FOONG *et al.*, 2012).

Já utilizando o processo químico, o PECVD por exemplo, podem ser obtidos filmes do tipo a-C:H e ta-C:H. Nesse tipo de deposição, a estrutura dos filmes é composta pelos aglomerados de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 . A explicação mais aceita pela literatura é que a adsorção química da superfície dos radicais CH_3 é a forma principal para o crescimento destes tipos de filmes (SIMONE TOD DECHANDT, 2005) (BONETTI *et al.*, 2008).

Após diversos estudos no Grupo de Recobrimentos Protetores da UFRJ, percebe-se que o sistema de deposição do laboratório que utilizada a técnica PECVD continua sendo a melhor opção para a deposição de diversos filmes, dentre eles os de DLC, devido às boas taxas de deposição, a possibilidade de depositar filmes a partir de diferentes tipos precursores e das suas misturas.

2.1.1 Deposição dos filmes de DLC

Há diferentes processos envolvidos na deposição dos filmes de a-C:H, do tipo PVD e CVD. Pode-se destacar as seguintes técnicas PVD: deposição por arco catódico filtrado (*Filtered cathodic arc deposition*), *magnetron sputtering*, feixe de íons (*Ion Beam*) e deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD) (HARSHA, 2006). Na classe das técnicas CVD, a que mais se destaca é a deposição química em fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - PECVD) (BEWILOGUA & HOFMANN, 2014).

Nas técnicas PVD, a deposição é realizada a partir de mecanismos puramente físicos. Já nas técnicas do tipo CVD, ocorrem uma série de reações químicas entre as espécies utilizadas como precursores. Dentre essas reações, se enquadram processos de: oxidação, redução, dissociações térmicas de gases (pirólise) e hidrólise. Em geral, filmes de a-C:H são depositados utilizando a técnica PECVD que pode ser com assistida por uma fonte rf (rádio frequência), fonte dc (*direct current*) ou ECR (*electron cyclotron resonance*) (ZHANG *et al.*, 1998). Encontra-se também na literatura, alguns trabalhos que utilizam *magnetron sputtering* reativo para o mesmo fim (CZYZNIEWSKI, 2003).

2.1.1.1 Deposição química em fase vapor assistida por plasma

A técnica de deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) é uma das técnicas mais utilizadas para a deposição de filmes de carbono amorfo que não necessitam de elevadas temperaturas para a sua formação.

Essa técnica é baseada na decomposição química de gases hidrocarbonetos (acetileno metano, metileno, entre outros) que são introduzidos sob baixa pressão no reator. O sistema de deposição é composto por uma câmara de deposição formada por dois eletrodos (cátodo e anodo). O cátodo está ligado a um casador de impedância, que por sua vez está conectado a uma fonte de rádio frequência (13,56MHz), e o anodo está aterrado juntamente com as paredes da câmara. Após a introdução do gás no reator, ocorre a ignição do plasma mediante a aplicação da rádio frequência, gerando assim espécies neutras e íons que irão bombardear o substrato e contribuir para a formação do filme.

Em deposição de filmes de carbono, normalmente são utilizadas fontes de rádio frequência, pois o filme formado é isolante. E, dessa forma, é possível garantir que não haja acúmulo de cargas, o que poderia cessar o plasma.

O campo elétrico gerado através da diferença de potencial, aplicado pela fonte rf, acelera as espécies carregadas em direção aos eletrodos. Durante esse percurso, alguns elétrons livres colidem com espécies neutras, ionizando-as, formando (e mantendo) o plasma. O livre caminho médio dos elétrons no interior do reator indica se durante esse trajeto haverá colisão entre os elétrons e as espécies neutras. Se o livre caminho médio dos elétrons não for suficientemente grande, ao colidir com as espécies neutras, os elétrons não terão energia cinética suficiente para ionizá-las, fato que prejudica a manutenção do plasma.

O substrato sofre um bombardeamento devido a formação de um potencial negativo no cátodo denominado de potencial de auto polarização ou *self-bias*. A formação desse potencial é consequência de os elétrons possuírem uma velocidade maior que os íons na faixa de rádio frequência e, portanto, com aplicação do sinal rf no cátodo, para a metade positiva do ciclo, grande quantidade de elétrons é atraída. Uma vez que somente uma pequena corrente iônica flui na outra metade do ciclo, tal fato faria com que a corrente média durante o ciclo completo fosse não nula. Entretanto, isso não seria consistente, pois o sistema rf e o cátodo estão ligados por um capacitor e não há passagem de cargas através do mesmo. Para contornar essa situação, os elétrons que se acumulam sobre o cátodo durante a primeira metade do ciclo polarizam negativamente o substrato, fazendo com que a corrente líquida total seja nula.

À medida que o cátodo fica polarizado negativamente, forma-se uma região livre de elétrons, processo conhecido com blindagem iônica. Ao atingir essa região, os íons são acelerados em direção ao substrato, acarretando o bombardeamento do mesmo e, conseqüentemente, o crescimento do filme.

O potencial de auto polarização é um importante parâmetro e está diretamente relacionado com a energia que os íons são acelerados em direção ao substrato.

Para melhor compreender o modelo de crescimento dos filmes de a-C:H, é necessário a descrição dos dois processos fundamentais: o processo físico de subimplantação iônica e o processo químico de camada adsorvida envolvendo as espécies neutras e de hidrogenação.

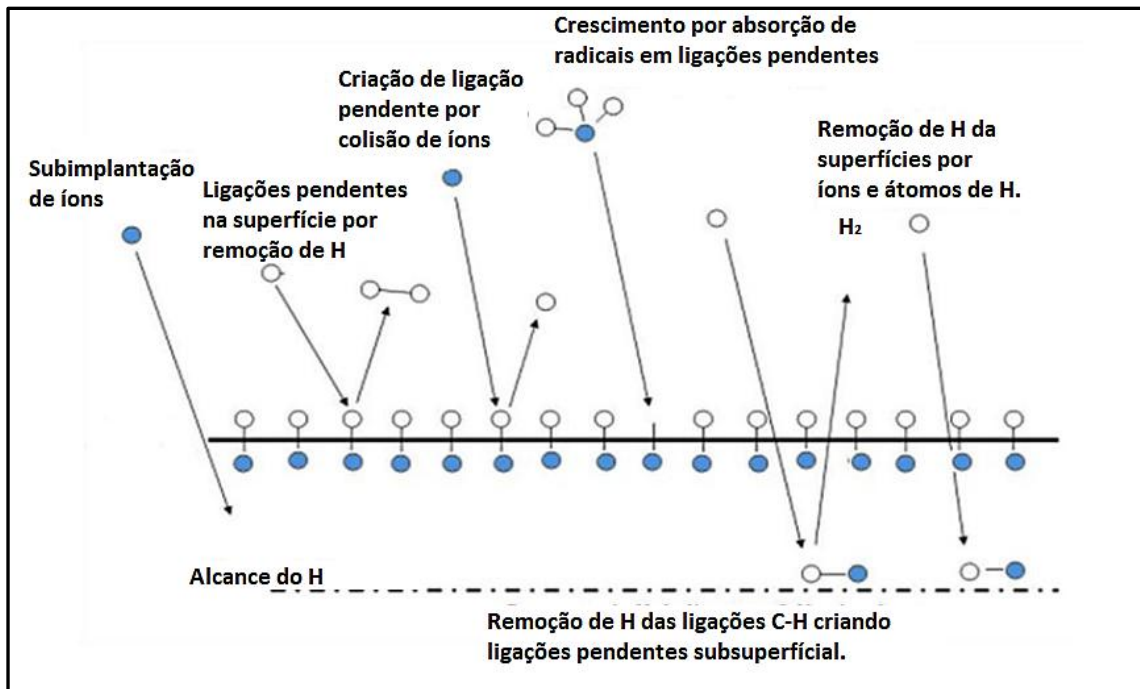


Figura 2.5 – Esquema dos diferentes mecanismos associados ao crescimento de filmes de a-C:H. Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

A Figura 2.5 ilustra de maneira esquemática os diferentes mecanismos associados ao crescimento de filmes a-C:H.

2.1.1.1.1 Mecanismo de subimplantação iônica

O mecanismo de subimplantação iônica está associado ao bombardeamento da superfície do filme pelos íons gerados no plasma. Segundo Lifshitz, o bombardeamento com íons de carbono acontece de forma subsuperficial, por esse motivo o termo subimplantação (*low energy subsurface implantations*) e propõe que as ligações sp^3 são acumuladas por um deslocamento preferencial dos átomos de carbono com ligações sp^2 (LIFSHITZ *et al.*, 1990).

Como proposto por Moller, os átomos sp^2 e sp^3 podem ser deslocados para posições intersticiais. A fração de átomos sp^3 aumentaria se houvesse um deslocamento preferências dos átomos sp^2 . No entanto, essa teoria não está correta (MÖLLER, 1991).

Robertson, em 1994, propôs que o aumento metaestável na massa específica dos filmes a-C e a-C:H é ocasionado pelo processo de subimplantação que favorece a formação de ligações sp^3 (ROBERTSON, 1994).



Figura 2.6 - Processo de densificação por subimplantação. Adaptada de (ROBERTSON, 1994)

A Figura 2.6 apresenta de forma esquematizada o processo de densificação por subimplantação. Os átomos com ligações sp^2 são formados pelos íons que não têm energia suficientemente alta para penetrar no filme. Os íons que têm uma energia superior à energia limiar de penetração (E_p) podem entrar nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica local, o que favorece a formação de ligações sp^3 . Já os íons com energia menor a E_p , que não ajudam na densificação, contribuem para o crescimento do filme mediante um processo de relaxação. Pode-se observar na Figura 2.7, as bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, a penetração indireta ou colisão com recuo (*knock-on*) dos átomos da superfície e a relaxação da região densificada (ROBERTSON, 2002).

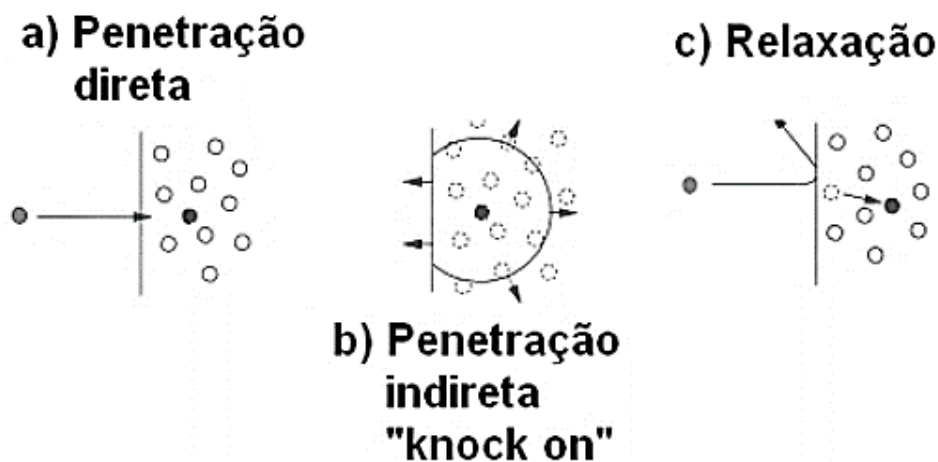


Figura 2.7 - Modelos de subimplantação (a) penetração direta, (b) penetração indireta ou colisão com recuo (*knock-on*) dos átomos da superfície e (c) relaxação da região densificada. Adaptada de (ROBERTSON, 1994)

2.1.1.1.2 Mecanismo de camada absorvida

Durante o processo de formação dos filmes, há a absorção de radicais neutros, produzidos pelas reações que acontecem no plasma (dissociação, ionização, etc.), que está diretamente relacionado à nucleação e ao crescimento do filme (MÖLLER, 1993). Cada espécie neutra contribui, de forma particular, para o crescimento do mesmo, dependendo do seu coeficiente de adesão. A superfície dos filmes de a-C:H é fundamentalmente coberta por ligações C-H, porém é quimicamente passiva. Dessa maneira, radicais não ativos podem ser inseridos diretamente sobre a superfície com subvenção das ligações C-C ou C-H. No entanto, os monorradicais não podem ser inseridos diretamente na ligação, eles só reagem com o filme por ligações pendentes na superfície (ROBERTSON, 2002). Essa ligação pendente pode ser criada, por exemplo, pela remoção de um átomo de hidrogênio de uma ligação C-H da superfície, como demonstrado anteriormente na seção 2.1.1.1.1.

As espécies neutras de hidrocarbonetos podem reagir somente na superfície, não podendo penetrar no filme. Devido a sua pequena dimensão, apenas os átomos de hidrogênio podem penetrar aproximadamente 20 angstroms (SCHWARZ-SELINGER *et al.*, 2001). Após penetrar no filme, estes podem interagir com o hidrogênio das ligações C-H e criar ligação pendentes e moléculas de H₂. De outro modo, o hidrogênio atômico presente no ambiente do plasma pode saturar algumas dessas ligações pendentes.

No caso partículas dos filmes a-C:H, as ligações pendentes estão associadas a átomos de carbono, uma vez que o hidrogênio, por fazer apenas uma ligação, cria ligações terminais

(terminador de cadeias). Em atmosferas ricas em hidrogênio, a quantidade de ligações pendentes na superfície do filme em crescimento será reduzida, efeito ocasionado pela passivação do hidrogênio. No entanto, novas ligações pendentes na superfície do filme são geradas a partir do bombardeamento iônico, mesmo com energias relativamente baixas, já que a quebra de ligações químicas, acarretada pelas colisões na superfície, provocam a formação de novos sítios para a absorção de radicais (JACOB & MÖLLER, 1993).

2.1.2 Principais propriedades dos filmes de DLC

2.1.2.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes de DLC estão diretamente relacionadas com a fração de hibridização sp^3/sp^2 e a quantidade de H nos filmes, as quais estão correlacionadas com os parâmetros e a técnica de deposição utilizada.

Pode-se encontrar na literatura valores de dureza e módulo de elasticidade para os filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados por PECVD de 10 a 45 GPa e de 60 a 300 GPa, respectivamente (ROBERTSON, 2008). Ao passo que o módulo de elasticidade e a dureza do diamante são de 1144 GPa e de 100 GPa, respectivamente. Na

Tabela 2.1, são apresentados os valores da porcentagem de ligação sp^3 e de hidrogênio, a dureza e módulo de elasticidade, para diferentes materiais a base de carbono.

Tabela 2.1 – Estão apresentados os valores da porcentagem de ligação sp^3 e de hidrogênio, a dureza e módulo elástico, para diferentes materiais a base de carbono (ROBERTSON, 2002); (ERDEMIR & DONNET, 2001).

Material	sp^3 (%)	H (%)	Dureza (GPa)	E (GPa)
Diamante	100	0	100	1144
Grafite	0	0	< 5	---
ta-C	80-88	0	50-80	757
ta-C:H	70	25-30	50	300
	40-60	20-40	10-45	60-210

Tamor e Vassell, comparam os valores de dureza de filmes a-C:H, depositados por RF-PECVD, a partir do benzeno (C_6H_6) e a partir de metano (CH_4) (Figura 2.8). Percebe-se que, para o metano, existe um máximo de dureza de aproximadamente 17 GPa, quando depositado a -200 V de *self-bias*, e a diminuição da dureza com o aumento do *self-bias*, atingindo valores de dureza característicos de filmes tipo grafítico. Já para o benzeno, a dureza aumenta com o

incremento do *self-bias* até atingir seu máximo, aproximadamente 10 GPa próximo quando depositado a -1000 V (TAMOR *et al.*, 1991).

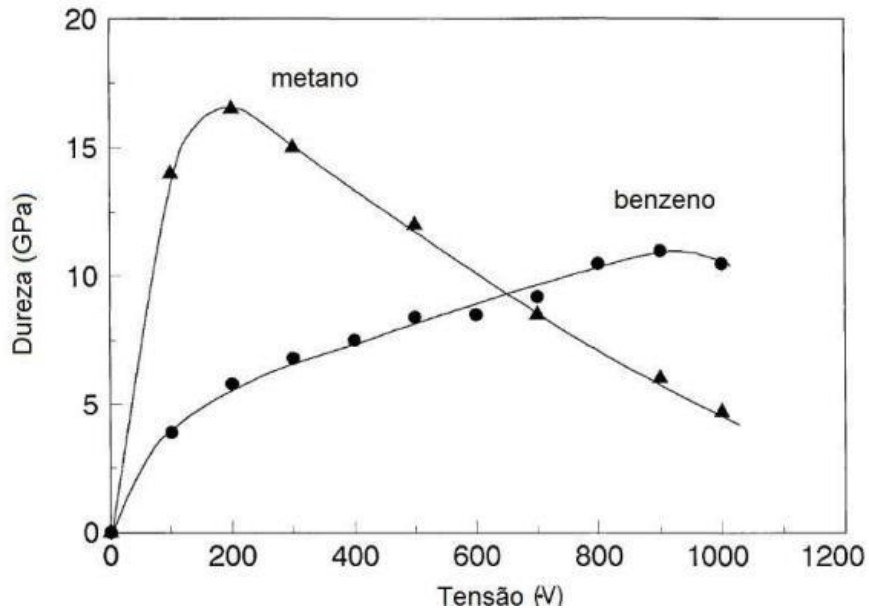


Figura 2.8 - Variação da dureza do filme a-C:H depositados a partir de metano e benzeno em função da voltagem (ROBERTSON, 2002).

O benzeno e o hexano possuem ambos seis carbonos, porém, mesmo tendo o hexano o dobro do número de hidrogênio, os dois apresentam comportamentos relativamente semelhantes no que diz respeito à fragmentação desses hidrocarbonetos que formam os filmes, quando submetidos a $V_b = -400$ V. Na tabela a seguir, observa-se que praticamente não há variação nas propriedades dos filmes depositados a partir dos diferentes precursores (KOIDL *et al.*, 1990).

Tabela 2.2 – Dependência das propriedades dos filmes a-C:H com o tipo do gás de processo. (KOIDL *et al.*, 1990)

Process Gas	n	E_{opt} (eV)	[H] (at.%)	$sp^3:sp^2$
Benzene	2.00	1.39	31.9	71:29
Cyclo-Hexane	2.02	1.44	31.0	72:28
n-Hexane	2.04	1.41	31.7	72:28
Methane	2.08	1.36	30.3	72:28

$$U_B = 400 \text{ V}, P = 3 \text{ Pa}$$

Os valores teóricos para o módulo de elasticidade (E), obtidos através do modelo de sítios sp^2 aglomerados e dispersos na matriz sp^3 , foram comparados por Robertson com os valores

experimentais dos filmes depositados a partir do metano obtidos por Jiang et al (JIANG *et al.*, 1989), como apresentado na Figura 2.9. Nota-se que os valores experimentais expõem um comportamento similar àqueles calculados pelo modelo. Este mostra também que os valores do módulo de elasticidade são baixos para pequenos valores de *self-bias* devido à predominância de grupos poliméricos e decrescente para elevados valores de *self-bias*, devido ao aumento na quantidade de sítios sp^2 . Isso ocorre pois os aglomerados sp^2 , em filmes a-C:H, devem ser isolados e portanto não podem se inter cruzar, contribuindo para o relaxamento da rede (ROBERTSON, 1992).

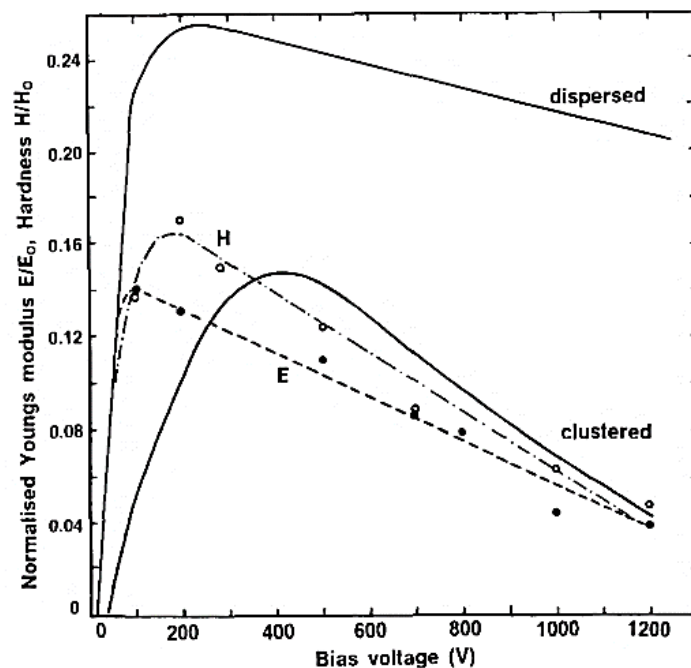


Figura 2.9 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais do módulo de elasticidade e dureza, normalizados pelo valor do diamante (ROBERTSON, 1992).

Dekempeneer et al apresentam resultados de dureza e módulo de elasticidade medidos por nanoindentação dos filmes depositados por PECVD a partir do metano (Figura 2.10) e exibem comportamento análogo aos apresentados na Figura 2.9, por Robertson (ROBERTSON, 1992).

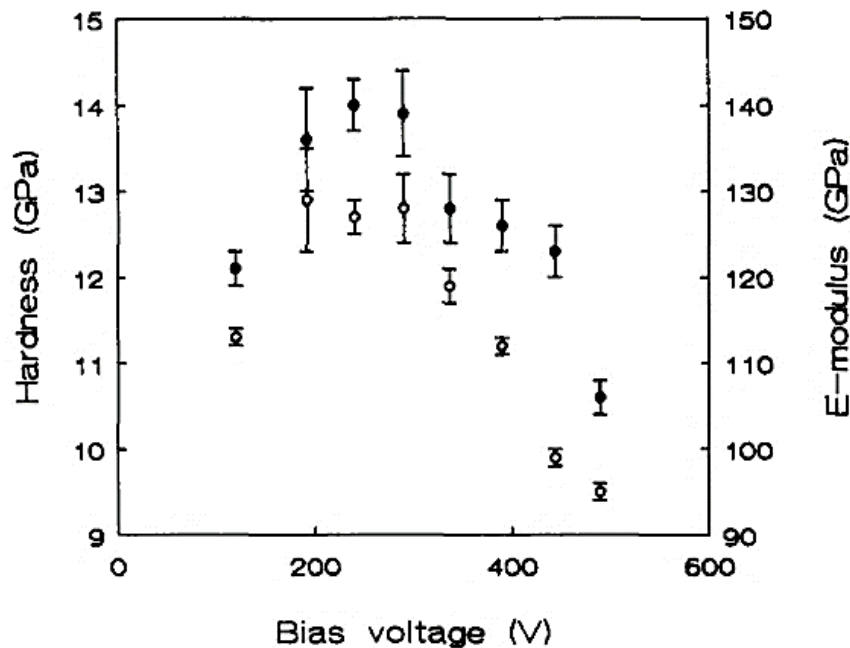


Figura 2.10 – Valores de dureza (●) e módulo de elasticidade (○) em função ao *self-bias* para filmes de a-C:H depositados por PECVD (DEKEMPENEER *et al.*, 1992).

Os resultados apresentados por Marques e colaboradores, que mediram as propriedades de filmes depositados por PECVD a partir do metano, mostram que apesar da dureza e o módulo de elasticidade também diminuam à medida que os filmes são depositados em valores de *self-bias* mais elevados, esse decréscimo é moderado até $V_b = -800$ V (os filmes não se tornam grafíticos), como mostra a Figura 2.11 e Figura 2.12 (LACERDA & MARQUES, 1998, LACERDA *et al.*, 2002, MARQUES *et al.*, 1998, LACERDA *et al.*, 1999). Na mesma imagem, também estão apresentados os resultados obtidos por Jiang *et al.* (JIANG *et al.*, 1989), cujo os valores de dureza estão em concordância com o modelo, proposto por Robertson (ROBERTSON, 2002), de aglomerados sp^2 dispersos em uma matriz sp^3 .

Os filmes produzidos por Lacerda e colaboradores também apresentam um aumento na quantidade de sítios sp^2 à medida que o *self-bias* aumenta. Desta forma, esses resultados indicam que é possível obter filmes com valores de dureza relativamente elevados para altos valores de *self-bias* ($V_b = -800$ V), mesmo com elevada quantidade de sítios sp^2 . Os autores sugerem então que a quantidade de sítios sp^3 não é o único fator determinante para dureza dos filmes, que seria então explicada pela existência de estruturas de sítios sp^2 inter cruzados (ROBERTSON, 1992). Os sítios sp^3 teriam nesse caso o papel principal de tensionar a estrutura, ou seja, são responsáveis pelo aumento da tensão interna dos filmes (pode-se observar na Figura 2.13) e possui uma contribuição secundária para a dureza dos mesmos.

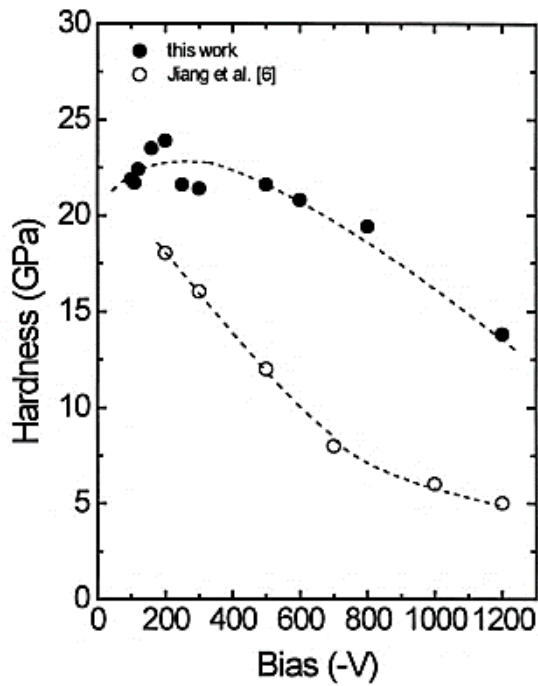


Figura 2.11 – Dureza em função do self-bias para os filmes de a-C:H: (●) depositados por (MARQUES *et al.*, 1998) e (○) depositados por (JIANG *et al.*, 1989).

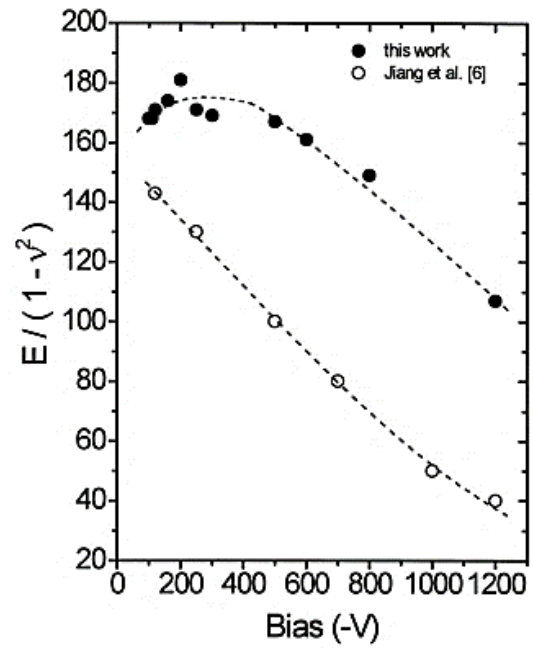


Figura 2.12 – Módulo de elasticidade em função do self-bias para os filmes de a-C:H: (●) depositados por (MARQUES *et al.*, 1998) e (○) depositados por (JIANG *et al.*, 1989).

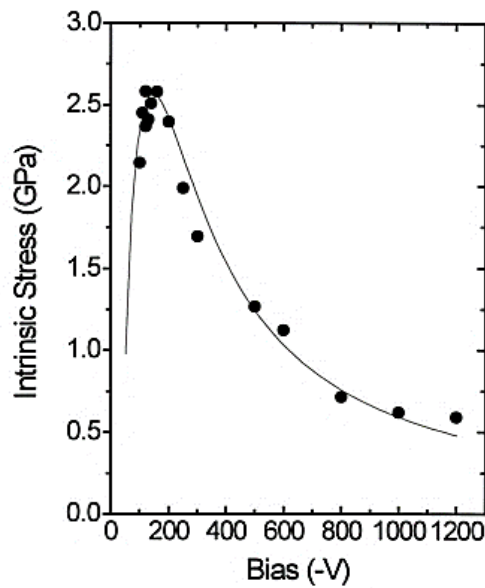


Figura 2.13 – Tensão interna em função do self-bias para os filmes de a-C:H depositados por (MARQUES *et al.*, 1998).

2.1.2.1.1 Tensão interna

São diversos os motivos que podem gerar tensões internas nos filmes finos, tais como: a diferença de coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato (tensões térmicas), a presença de impurezas na interface entre o filme e o substrato, a composição química, a energia dos íons envolvidos no crescimento do mesmo.

Como já mencionado, os filmes DLC possuem elevadas tensões intrínsecas que estão relacionadas à quantidade de carbonos com hibridizações sp^3 (TAMOR *et al.*, 1991), que tem como base o modelo de redes de ligações covalentes (ANGUS & JANSEN, 1988).

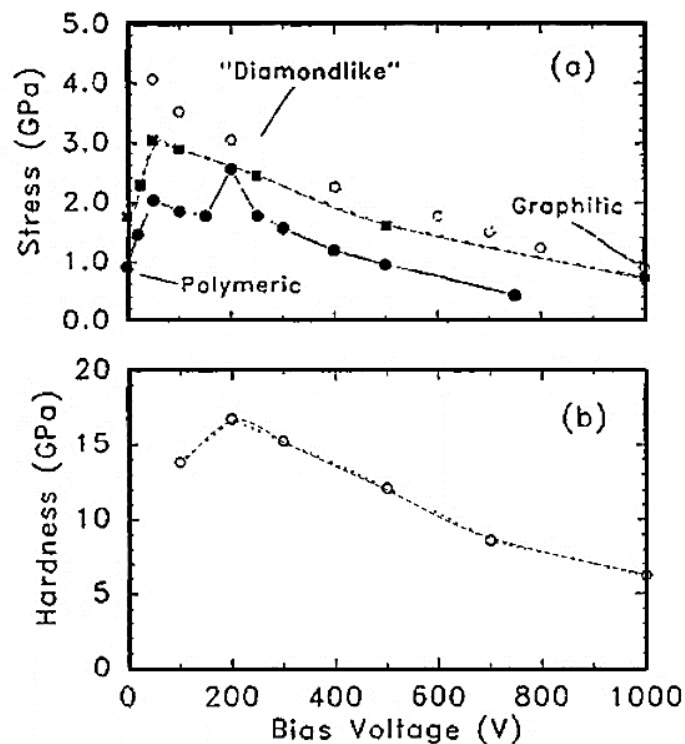


Figura 2.14 – (a) Tensões internas em função do *self-bias* em três diferentes casos de filmes a-C:H (adaptada de (TAMOR *et al.*, 1991); (b) Valores de dureza de filmes a-C:H em função do *self-bias*. Adaptada de (ROBERTSON & O'REILLY, 1987).

Segundo resultados apresentados por Tamor e colaboradores, a tensão interna dos filmes a-C:H depositados por PECVD a partir de metano, apresenta baixos valores para menores (próximo a zero) valores de *self-bias* (filmes poliméricos), atinge o seu valor máximo quando depositados a aproximadamente -50 V e diminui gradativamente com o aumento do *self-bias* (TAMOR *et al.*, 1991).

Os valores de tensão interna desses filmes podem estar relacionados com processo de densificação causado pelo bombardeamento iônico, o qual apresenta comportamento análogo. Robertson explica esse fenômeno a partir do modelo de subimplantação (já discutido na seção 2.1.1.1.1). Entretanto, para valores de *self-bias* bastante elevados, o que proporciona energia de bombardeamento suficientemente alta para que o excesso dessa energia não utilizada no processo de penetração gere um fenômeno chamado de “*thermal spike*”. Esse fenômeno causa um aquecimento local (com pequena área de irradiação, aproximadamente 10 Å) suficiente para que haja um relaxamento da estrutura, favorecendo a formação de ligações sp^2 , diminuindo a densidade dos filmes e tornando-os grafiticos (ROBERTSON, 1994).

A Figura 2.14 (b) mostra os valores da dureza dos filmes depositados a partir do metano em função do *self-bias*. Assim como os valores máximos da dureza, do módulo de elasticidade e a tensão interna, a quantidade de carbonos com hibridizações sp^3 (não hidrogenado) também apresenta o máximo para os mesmos valores de *self-bias*. Concluíram então que há uma forte correlação entre a quantidade de carbono sp^3 não hidrogenado com a dureza e a tensão. Conseqüentemente, neste caso, tanto a tensão interna quanto a dureza são afetadas pela quantidade de sítios sp^3 (ROBERTSON & O'REILLY, 1987).

A Figura 2.13, conforme apresentado pelos resultados de Marques e colaboradores, sustenta a relação de que os filmes com maiores quantidades de sítios sp^3 apresentam maiores valores de tensão interna (LACERDA & MARQUES, 1998).

2.1.2.1 Propriedades químicas e estruturais

2.1.2.1.1 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode também ser usada para caracterizar qualitativamente as diferentes ligações que compõem a estrutura dos filmes de carbono amorfo.

No caso particular da análise dos filmes de a-C:H, os principais espectros de absorção no infravermelho consistem em dois modos vibracionais: modo de estiramento (*stretching*) das ligações C-H entre 2800-3300 cm^{-1} , e do modo de oscilação (*bending*) das ligações C-C e C-H na região entre 1300-1550 cm^{-1} , como mostrado na

Tabela 2.3.

Os modos vibracionais de estiramento das ligações C-H podem ser divididos em três regiões: os modos $sp^1 \equiv C-H$ centram-se em 3300 cm^{-1} , os modos $sp^2 = CH_n$ encontram-se entre 2975 – 3085 cm^{-1} e os modos $sp^3 -CH_n$, situam-se entre 2850 e 2955 cm^{-1} . É um procedimento

comum realizar a deconvolução das bandas C-H com funções gaussianas para obter informação sobre essas ligações (RISTEIN *et al.*, 1998).

Ristein *et al.* estudaram os espectros de absorção de infravermelho em filmes de a-C:H depositados por rf-PECVD a partir de CH₄ em função da variação do *self-bias* (RISTEIN *et al.*, 1998). Seus resultados mostram um decréscimo na intensidade dos picos associados ao modo de estiramento das ligações CH_n (2800-3100 cm⁻¹) com o aumento do *self-bias* (Figura 2.15). Os autores demonstram que é possível obter a quantidade de hidrogênio ligada no filme através de uma relação de direta proporcionalidade com a área total integrada da banda CH_n.

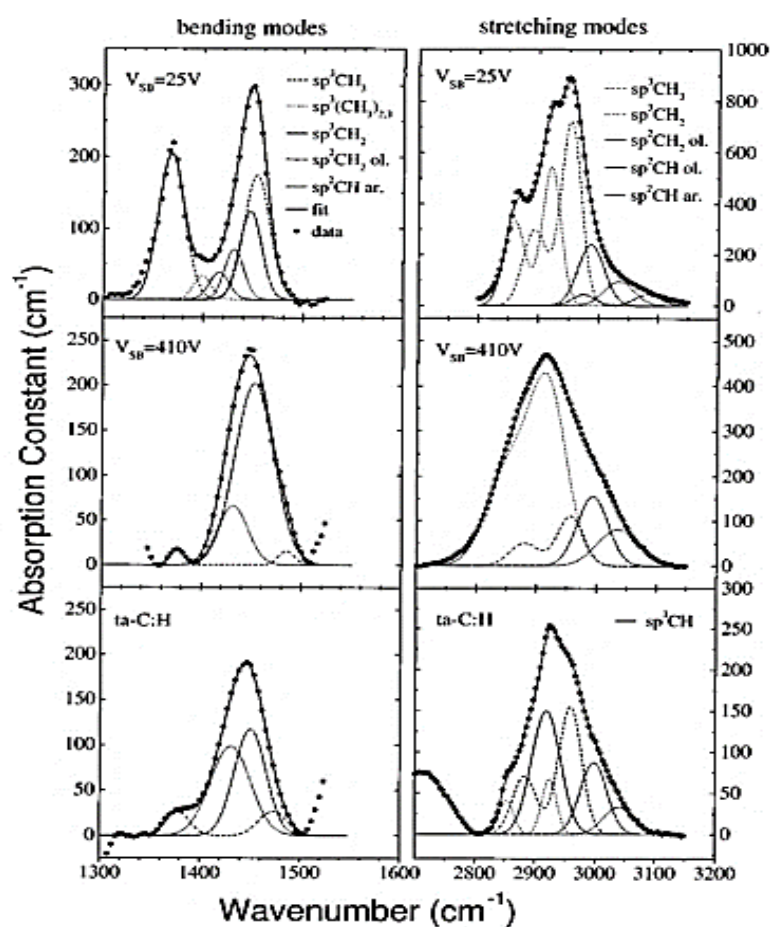


Figura 2.15 – Representação da deconvolução das bandas de absorção do modo de flexão e estiramento para uma amostra de a-C:H polimérica ($V_b = -25$ V), uma amostra diamantada ($V_b = -400$ V) e uma amostra de carbono amorfo tetraédrico (RISTEIN *et al.*, 1998).

Benlahsen *et al.* também obtiveram resultados semelhantes para filmes do mesmo tipo. A análise dos espectros obtidos indicou que em filmes produzidos a partir de baixos valores de *self-bias* (-40V) o hidrogênio encontra-se predominantemente ligado aos carbonos do tipo sp^3 (picos na região abaixo de 3000 cm⁻¹), enquanto que uma grande fração do hidrogênio se

encontra ligado a carbono sp^2 (picos na região acima de 3000 cm^{-1}) para filmes depositados a partir de valores elevador de *self-bias* (-600V) (BENLAHSEN *et al.*, 1998).

Tabela 2.3 – Frequências vibracionais em filmes a-C:H. Adaptado de (ROBERTSON, 2002)

Número de ondas	Configuração		Olefínico ou Aromático	Simetria ou Antissimetria
C-H				
3300	sp^1			
3085	sp^2	CH ₂	olefínico	A
3035	sp^2	CH	aromático	
2990-3000	sp^2	CH	olefínico	S
2975	sp^2	CH ₂	olefínico	S
2955	sp^3	CH ₃		A
2920	sp^3	CH ₂		A
2920	sp^3	CH		
2885	sp^3	CH ₃		S
2855	sp^3	CH ₂		S
1480	sp^3	CH ₃		
1450	sp^3	CH ₂		A
1430	sp^2	CH	aromático	A
1415	sp^2	CH ₂	olefínico	
1398	sp^3	(CH ₃) ₃		
1375	sp^3	CH ₃		S
C-C				
2180	sp^1			
1640	sp^2			
1580	sp^2	olefínico		
1515	sp^2/sp^3	aromático		
1300-1270	sp^2/sp^3			
1245	sp^2/sp^3			

2.1.2.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica essencial para obter informações sobre a microestrutura e o grau de desordem do DLC (TUINSTRA & KOENIG, 1970). O diamante tem uma única banda característica, um pico bem definido em 1332 cm^{-1} e o grafite apresenta um pico único centrado em 1580 cm^{-1} , denominada de banda “G” (ROBERTSON, 2002). O grafite desordenado apresenta uma segunda banda em torno de 1350 cm^{-1} , denominada banda “D” (*disordered*), que está associada ao grau de desordem do material.

Já em materiais de carbono amorfo, hidrogenado ou não, nota-se a presença das duas bandas alargadas, *D* e *G*, centradas por volta de 1350 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} (ROBERTSON, 2002) respectivamente, como mostra a Figura 2.16.

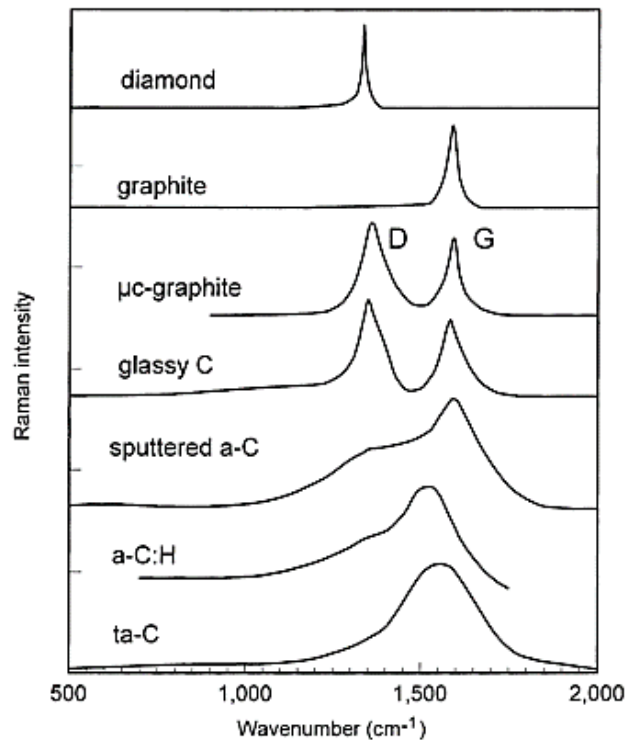


Figura 2.16 – Comparação entre os típicos espectros Raman de alguns materiais a base de carbono (ROBERTSON, 2002).

Após estudar materiais gráfiticos, Tuinstra e Koenig observaram que os espectros Raman das amostras de grafite microcristalino apresentavam duas bandas, centradas por volta de 1355 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} . Observaram que havia uma variação nas intensidades das banda *D* e *G* e que é possível estabelecer uma relação de inversa proporcionalidade da razão destas I_D/I_G com o tamanho de grão do cristal de grafite, L_a , determinado por difração de raios-X, conforme mostra a equação a seguir (TUINSTRA & KOENIG, 1970):

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad \text{Equação 1}$$

Em 1994, Tamor e Vassell analisaram cerca de 100 filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados por técnicas distintas e a relação dos espectros Raman com algumas propriedades. Por exemplo, notaram que há um decréscimo da posição da banda G e na razão I_D/I_G com o aumento da fração de ligações sp^3 .

Na Figura 2.17, vemos um esquema dos fatores que afetam a posição e a altura dos picos Raman, criado a partir de estudos mais detalhados sobre o uso da espectroscopia Raman. Esses apontam uma relação de dependência da posição e da largura das bandas D e G e também da razão das suas intensidades, com as propriedades mecânicas, óticas e estruturais dos filmes de carbono amorfo (TUINSTRA & KOENIG, 1970); (FERRARI & ROBERTSON, 2000).

Algumas relações apresentadas por Schwan et al. explicam o alargamento da banda G nos filmes, são estas: a influência da tensão interna, o tamanho dos *clusters* sp^2 da fase grafítica, a distribuição desses *clusters* e a natureza das ligações químicas (SCHWAN et al., 1996a).

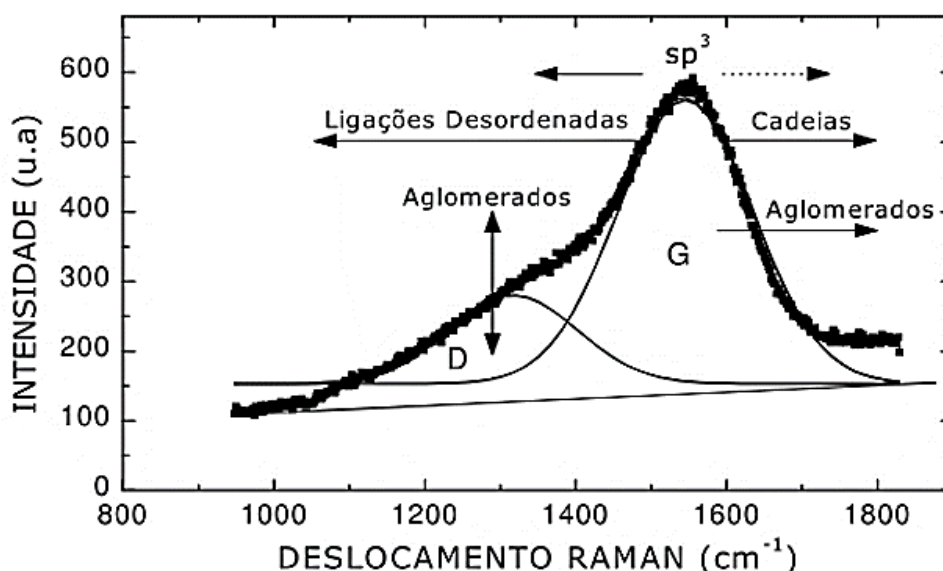


Figura 2.17 – Esquema dos fatores que afetam a posição e a altura dos picos Raman D e G de carbono não cristalino. Adaptado de (ROBERTSON, 2002).

A razão de intensidade dos picos D e G e a posição do pico G tem sido largamente utilizada para estimar qualitativamente a fração de carbono sp^3 em a-C:H. A correlação entre a

razão I(D)/I(G) e a fração sp^3 não é linear. A razão I(D)/I(G) diminui com o aumento de sp^3 e se aproxima de zero quando a fração sp^3 se aproxima de 40% em a-C:H.

A posição do pico G também tem uma relação não linear com a fração sp^3 , mas não é indicada para amostras que possuem fração sp^3 em quantidades superiores a 50% (FERRARI & ROBERTSON, 2000). A Tabela 2.4 mostra os valores da posição (G) obtidos por diferentes autores.

Tabela 2.4- Posição do pico G em filmes DLC:SiO_x e a-C:H.

	Pico G (cm ⁻¹)		Referência
	DLC:SiO _x	a-C:H	
PECVD TEOS/CH ₄	~1510		YANG et al, 2005
CCP PECVD TEOS/CH ₄	~1525	~1525–1530	YANG et al, 2003
	~1530		YANG et al, 2004
DC-PECVD TEOS/Ar	1530 –1540	~1570	RANDENIY et al, 2009
CCP PECVD TEOS/H ₂ /Ar	1524	1533	CHEN and HONG, 2001
	1526	1534	
	1545	1538	
PECVD	1500	1572–1590	YANG et al, 2003
ICP PECVD	1528		GUO; HONG, 2003
PECVD	1544		SANTRA et al, 2010
PECVD	1577	1582	YAN et al, 2004
CDIBS	1476	1529	MEŠKINIS et al, 2008

Como pode ser visto na Tabela 2.4, a posição do pico G pode apresentar variação de resultados (1455 - 1544) cm⁻¹. Em alguns estudos, o deslocamento da posição do pico G foi significativo, enquanto em outros casos, a mudança foi insignificante. Em alguns casos, esse deslocamento é devido aos diferentes comprimento de onda utilizados na caracterização Raman como explicado por Cui et al (CUI *et al.*, 2010).

2.2 Filmes de carbono amorfo modificados

A partir da década de 1990, pesquisas começaram a ser realizadas na tentativa de melhorar algumas das propriedades dos filmes de carbono amorfo sem alterar a sua natureza amorfa. Assim, diferentes propriedades dos filmes, como estabilidade térmica, dureza, módulo de elasticidade, tensão interna, propriedades tribológicas, condutividade elétrica, energia de superfície e biocompatibilidade, podem ser continuamente adaptadas até obter-se os valores desejados para cada aplicação específica.

Os filmes de DLC modificados (também chamado de DLC dopado) são depositados pelas mesmas técnicas que os filmes normais, porém, durante a deposição adiciona-se espécies que contêm os elementos modificadores. Essas modificações ou dopagens podem ser realizadas com diferentes elementos como o Si, N, O, F, B e com metais (também com as combinações) (SÁNCHEZ-LÓPEZ & FERNÁNDEZ, 2008).

Segundo Dorfman, todos filmes de DLC modificados podem pertencer a duas classes de filmes compósitos. (i) O filme de DLC dopado (Me-DLC), aqueles que recebem elementos químicos como dopantes ou ligantes (Me é utilizado quando este elemento é metálico); e (ii) os filmes DLC nanocompósitos, aqueles que recebem a adição de nanopartículas (DORFMAN, 1992). Para serem considerados nanocompósitos, esses materiais devem ter ao menos em uma dimensão uma fase de tamanho nanométrico (entre 1 e 100 nm) e que apresentem alguma de suas propriedades alteradas quando comparadas com os compósitos macro e micro (SEZER, 2008).

2.2.1 Filmes de DLC dopado

Os filmes de DLC dopados foram, a princípio, compostos por uma rede de carbono e sílica. Nestes sólidos amorfos, a rede de carbono é estabilizada por hidrogênio, a rede de silício é estabilizada por oxigênio, e ambas estabilizam uma à outra. Assim, esta estrutura auto estabilizada forma uma matriz ideal para introduzir metais de transição que são distribuídos como átomos ou como rede (DORFMAN, 1992).

A incorporação de outros elementos aos filmes de DLC tem sido empregada como forma de melhorar as propriedades desses recobrimentos, tais como: as propriedades tribológicas, condutividade elétrica, energia de superfície e biocompatibilidade. Dentre os elementos

químicos que são incorporados aos filmes pode-se citar: oxigênio, titânio, nitrogênio, silício, flúor, tungstênio etc. (INKIN *et al.*, 2000). A quantidade desses elementos que é inserida deve ser controlada para evitar a alteração da sua fase amorfa (HAUERT, 2003). Os filmes de a-C:H tendem a apresentar um aumento do coeficiente de atrito devido ao aumento da rugosidade provocada pela adição dos elementos. Esse efeito pode ser minimizado com a adição do silício (EVANS *et al.*, 2002).

Franceschini *et al.* apresentaram resultados de um estudo sobre a tensão interna, a dureza, e a microestrutura dos filmes de a-C:H dopado com nitrogênio, depositados por PECVD a partir da mistura gasosa de metano e nitrogênio (N₂) sobre o substrato de silício. Observou-se que tensão interna diminui consideravelmente com o aumento da concentração de nitrogênio no plasma, em contraste com dureza, a estrutura, e o teor de hidrogênio, que permaneceram inalterados (FRANCESCHINI *et al.*, 1992).

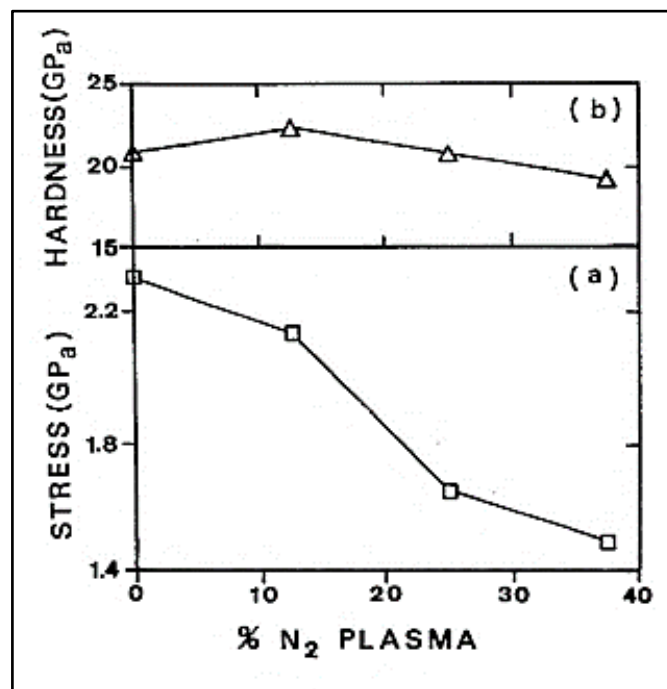


Figura 2.18 - Tensão interna (a) e dureza em função da pressão parcial de N₂ no plasma (pressão total = 8 Pa, *self-bias* = -370 V) (FRANCESCHINI *et al.*, 1992).

Em 1996, Jung H. Lee e Young H. Lee estudaram os efeitos do fluxo de gás e da tensão de polarização (*self-bias*) na estrutura e nas propriedades dos filmes finos nanoestruturado formados a partir de a-C:H e SiO₂. As deposições dos filmes foram realizadas em um reator de plasma assimétrico acionado por 13,56 MHz, com uma mistura de estireno (C₈H₇) como o gás precursor para a parte a-C:H, o tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor para SiO₂ e

hidrogênio como diluente. Eles notaram que à medida que a fração do fluxo TEOS aumentava, o índice de refração, a tensão interna e a grafitização do filme diminuem, enquanto a transparência do filme na região visível aumenta. À medida que o *self-bias* aumenta, o índice de refração, a tensão interna e a grafitização aumentam, enquanto a taxa de crescimento e o teor de hidrogênio do filme diminuem (LEE *et al.*, 1996). Em 1998, Jeong W. Yi junto ao mesmo grupo utilizaram a mesma metodologia substituindo os precursores. Utilizaram benzeno (C₆H₆) misturado com tetrametilsilano (TMS) diluído com hidrogênio. Concluíram que à medida que a fração de TMS aumenta, a taxa de deposição, a transparência e o *band gap optico* do filme sofreram aumentos, enquanto que o índice de refração, a tensão interna (Figura 2.19 a) e a grafitização do filme diminuíram. Já à medida que o *self-bias* aumenta o *band gap* diminui, mas a tensão interna (Figura 2.19 b) e a grafitização do filme aumentam (JEONG W *et al.*, 1998).

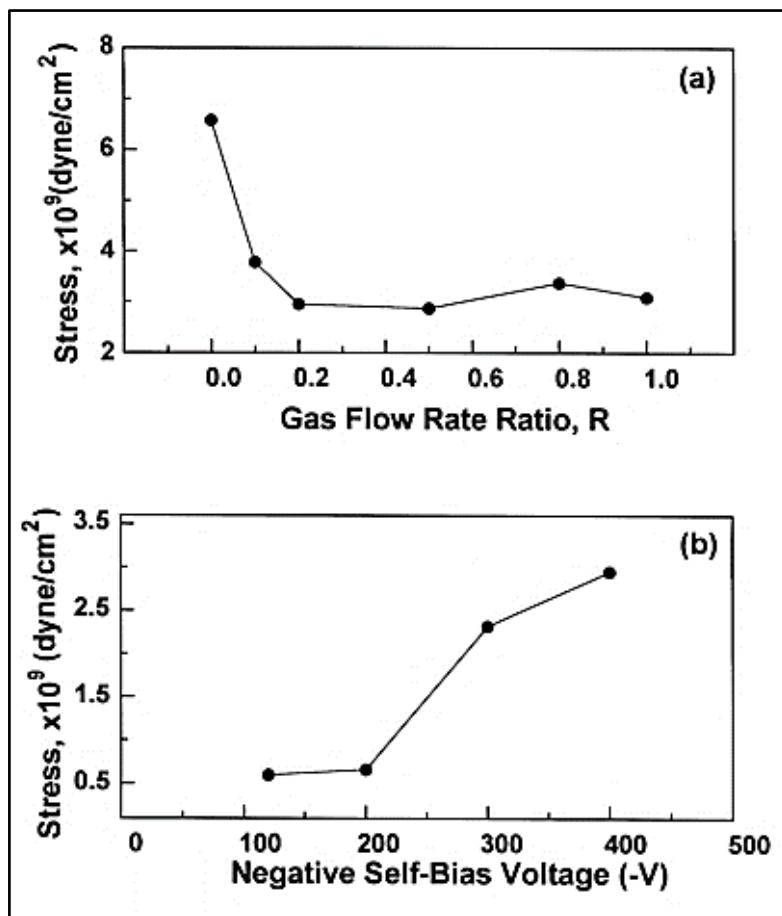


Figura 2.19 - Tensão interna em *versus* (a) taxa de fluxo de gás R a $V_b = -400$ V e (b) *self-bias*, V_b com a taxa de fluxo de gás R = 2 (JEONG W *et al.*, 1998).

Em 1997, foram reportados por Baia Neto e colaboradores os resultados da investigação da relação entre as propriedades mecânicas e estruturais dos filmes de carbono amorfo hidrogenado com a incorporação de silício. A deposição foi realizada por PECVD a partir da mistura gasosa entre metano e silano (SiH_4). Como conclusão, os autores relataram que a redução da tensão interna causada pela incorporação do silício é atribuída ao aumento da densidade de vazios presentes no material. Mencionam ainda que, embora os resultados de Raman indiquem um aumento do caráter sp^3 dos filmes com silício incorporado, a dureza mecânica não sofre aumento, provavelmente devido ao fato de que é obtido um material menos compacto e/ou porque as ligações C-C são substituídas pelas ligações Si-C (mais fraca) durante o processo de formação da rede amorfa (BAIA NETO *et al.*, 1997).

A incorporação do elemento silício ganha destaque também por outras vantagens que apresenta: redução da tensão interna compressiva sem reduzir a dureza, aumento da taxa de deposição e aumento da estabilidade térmica. Caso seja adicionado também o elemento oxigênio, há a alteração na nanoestrutura dos filmes, apesar da dureza sofrer uma pequena

redução, o material apresenta boas propriedades tribológicas e de molhabilidade (CAMARGO *et al.*, 1998) (DAMASCENO *et al.*, 2000).

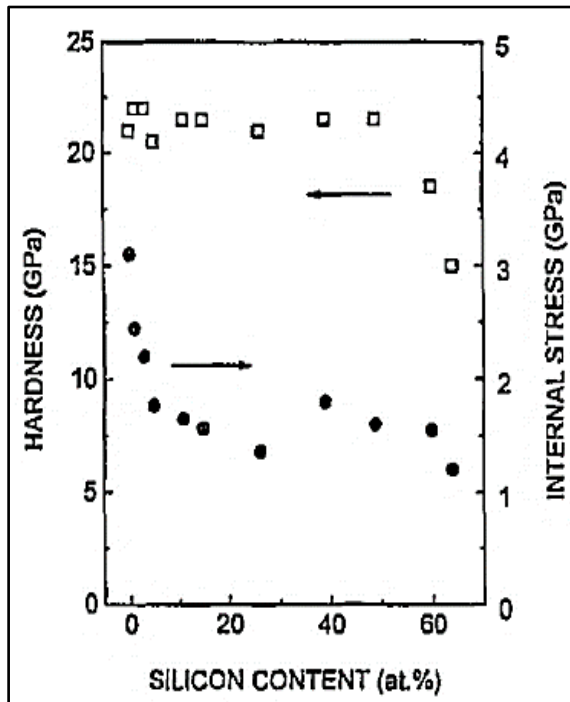


Figura 2.20- Dureza (□) e tensão interna (●) em função da concentração de silício nos filmes (BAIA NETO *et al.*, 1997).

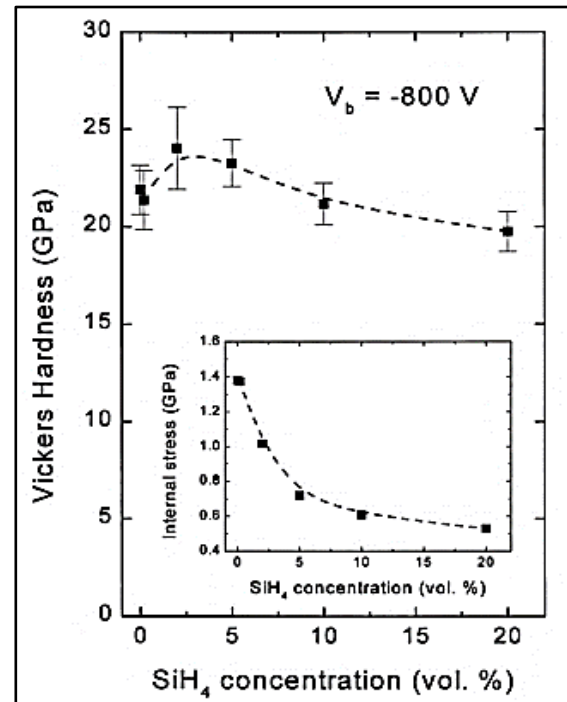


Figura 2.21 – Micro dureza Vickers e tensão interna (subgrafico) em função da concentração de silano no plasma para a deposição dos filmes Si-DLC com self-bias de -800 V (DAMASCENO *et al.*, 2000).

Liang-Yih Chen e Franklin C. Hong, em 2001, estudaram os efeitos da mistura entre metano (CH₄) e hexametilsiloxano (HMDSO) sobre a adesão e as propriedades tribológicas dos filmes DLC depositados diretamente em substratos de aço e Cr, utilizando um sistema de deposição de plasma indutivamente acoplado (ICP – *inductively coupled plasma*). No trabalho, eles concluíram que, ao depositar filmes a-C:H, a tensão interna pode ser reduzida e a adesão aos substratos de aço pode ser melhorada através do crescimento de um filme de nanocompósito contendo partículas de SiO_x. Os espectros de XPS mostraram que os filmes consistem em hibridizações *sp*², *sp*³ e apenas de ligações de C-C e Si-O sem a detecção de ligações Si-C. Os resultados de XRD e TEM confirmaram que o SiO_x é na forma de nanocompósito dispersos na matriz a-C:H. Os espectros Raman dos filmes sugerem que as partículas de SiO_x tendem a suprimir a grafitação da rede a-C:H. Os filmes de nanocompósitos têm tensões internas mais baixas do que as dos filmes de a-C:H (CHEN & CHAU-NAN HONG, 2001).

Ryan D. Evans e colaboradores, em 2002, publicaram um estudo onde correlacionaram as propriedades mecânicas com as estruturais e químicas dos filmes de hidrocarboneto amorfo

incorporado com silício (Si-a-C:H ou Si-DLC), depositados por sputtering reativo e por PECVD. Os filmes foram depositados a partir do alvo de carbono como precursor da parte a-C:H e da mistura gasosa de argônio (Ar) com tetrametilsilano (TMS) como fonte de silício. A taxa do fluxo de TMS foi ajustada para variar a concentração de silício dos filmes. As propriedades mecânicas, como a dureza, o módulo de elasticidade e a tensão interna diminuíram com o aumento da relação Si/C e o teor de hidrogênio nos filmes. No entanto, os autores não afirmam se essa diminuição nas propriedades investigadas se dá pelo aumento do teor Si ou de H (EVANS *et al.*, 2002).

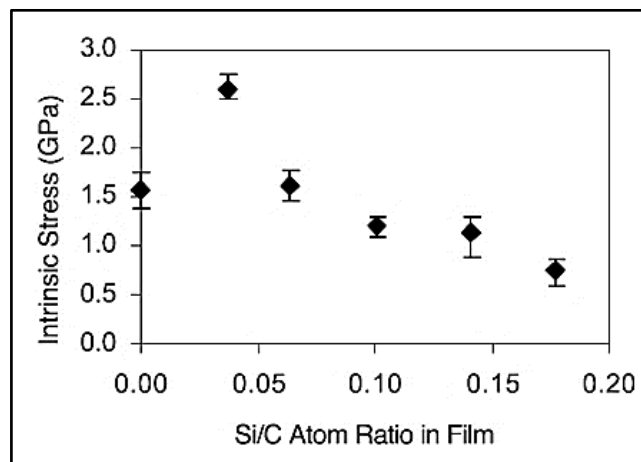


Figura 2.22 – Tensão interna compressiva em função da composição (EVANS *et al.*, 2002).

2.2.2 Filmes DLC nanocompósitos

Já os filmes DLC nanocompósitos, são compostos por uma matriz de carbono amorfo onde são adicionadas nanopartículas (NPs) e distribuídas em sua matriz. Como exemplo de partículas temos: SiC, Si₃N₄, SiO₂, TiO₂, Ag (MARCIANO *et al.*, 2008a) e diamante (WANG *et al.*, 2013).

A Figura 2.23 apresenta exemplos de dois nanocompósitos. Ambos inseriram nanopartículas na matriz de DLC fazendo uso de técnicas que possibilitaram manter as NPs dispersas e de forma aleatória em seus filmes (BAN & HASEGAWA, 2012) (MARCIANO *et al.*, 2008a).

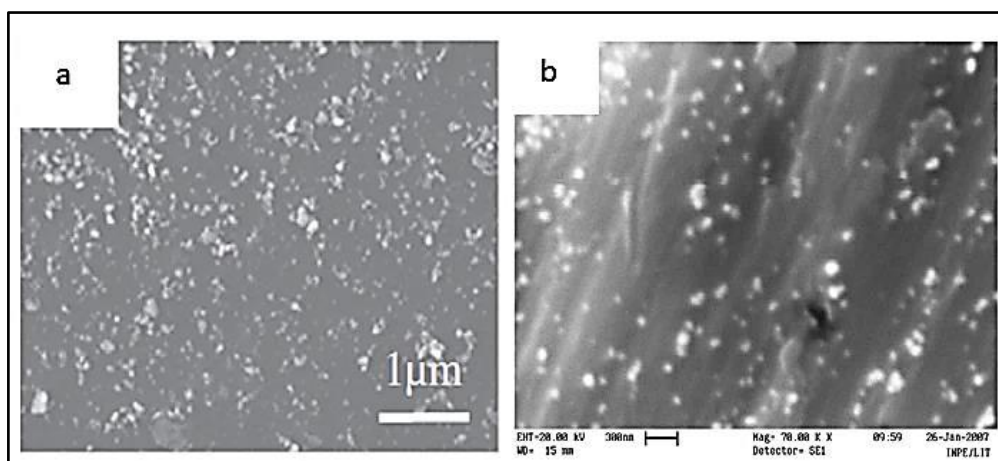


Figura 2.23 - Exemplos de filmes de DLC com nanopartículas dispersas de TiO₂ (a) e Ag (b) (MARCIANO *et al.*, 2008a).

Dependendo da técnica que é utilizada para inserir as nanopartículas na determinada matriz, geralmente há necessidade da preparação prévia de uma dispersão.

Existe grande dificuldade em distribuir as nanopartículas uniformemente dispersas na matriz, pois a formação de aglomerados e agregados são bem comuns. Para esse tipo de trabalho, o ideal é que as nanopartículas fiquem bem distribuídas e bem dispersas ao longo de toda a mostra, como ilustrado na Figura 2.24 (d).

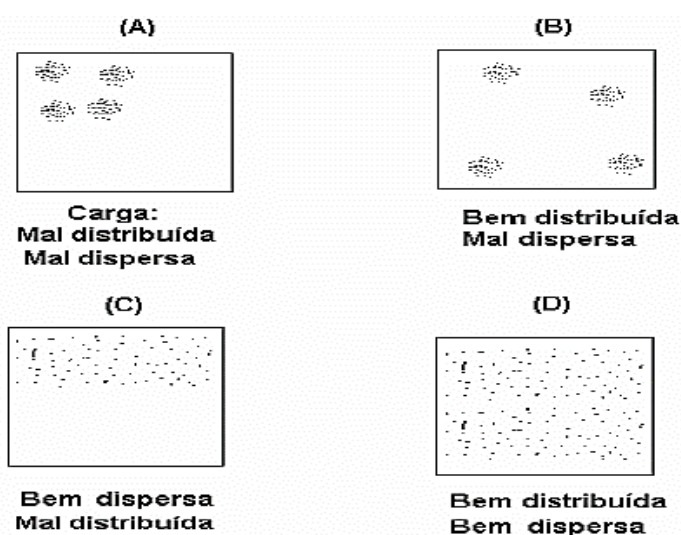


Figura 2.24 – Ilustração esquemática da distribuição e dispersão de partículas em uma matriz qualquer.

A Figura 2.25 mostra a redução da tensão interna com o aumento da concentração de TiO₂ dispersas em hexano, sendo assim, essas nanopartículas adicionadas a estes filmes finos aliviam a tensão entre o substrato e o filme. Os menores valores de tensão interna são

observados quanto mais nanopartículas estão presentes, o que pode estar relacionado com os surgimento de defeitos na estrutura dos filmes (MARCIANO, 2011).

Amin e colaboradores também reportam a redução do valor da tensão interna com o aumento da concentração de TiO_2 nos filmes de carbono amorfo e atribuem esse fato ao aumento das ligações sp^2 e à hidrogenação dos filmes (FERRARI *et al.*, 1999); (AMIN *et al.*, 2009).

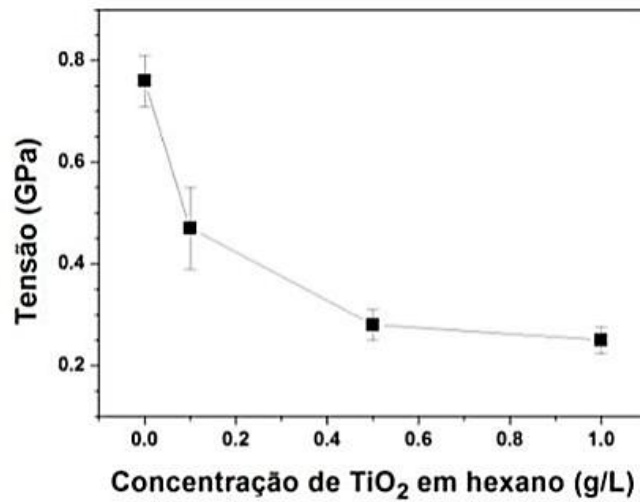


Figura 2.25 – Gráfico da tensão interna dos filmes em função da concentração de TiO_2 em hexano. O ponto zero corresponde ao filme de DLC produzido somente a partir do hexano.

2.3 Nanopartículas de sílica

A maioria das sílicas ou dióxido de silício (SiO_2) pertence a duas variedades: a cristalina e a amorfa e podem ser naturais ou sintéticas (PAPIRER, 2000). A exposição dos humanos à sílicas cristalinas (outro tipo que não amorfo) foi associada a uma variedade de problemas de saúde, incluindo a silicose (CASTRO *et al.*, 2003) e à possibilidade de câncer (MCLAUGHLIN *et al.*, 1997).

A nanopartícula de sílica amorfa chamada também de sílica fumada (*fumed sílica*), é também conhecida como sílica pirogênica, devido ao seu processo de fabricação. Desde a sua primeira produção, por volta de 1940, tem-se encontrado diversas aplicações industriais para este tipo de sílica: espessante universal, aditivo em cosméticos e medicamentos, abrasivo em pasta de dente e, principalmente, como aditivo para controle da viscosidade em tintas, revestimentos, borrachas de silicone, adesivos e colas e até mesmo na indústria alimentícia (BARTHEL *et al.*, 1994).

2.3.1 Produção de sílica amorfa

Existem diferentes tipos de nanopartículas de sílica amorfa que possuem propriedades físico-químicas particulares e são classificadas de acordo com seu processo de obtenção. São exemplos: a sílica pirogênica ou sílicas térmicas (sílica fumada, utilizada nesse trabalho), a sílica vítrea (sílica fundida, vidro de sílica) e as sílicas produzidas por meios úmidos (sílica coloidal, sílica precipitada e a sílica gel) (ULRICH, 1984).

A produção da sílica fumada se dá a partir da queima de silanos voláteis, como o tetracloreto de silício (SiCl_4), em uma chama de oxigênio e hidrogênio. Logo nos instantes iniciais da queima, ocorre a dissociação entre os átomos de silício e os átomos de cloro. O oxigênio presente na reação reage facilmente oxidando o silício atômico, formando moléculas de dióxido de silício (SiO_2), que, por processo de nucleação, formam protopartículas. Elevadas temperaturas da chama e colisões favorecem à formação de partículas primárias, à medida que estas se colidem, evoluem para agregados, que, em sequência, formam os aglomerados, como exemplificado na Figura 2.26 (BARTHEL *et al.*, 1994).

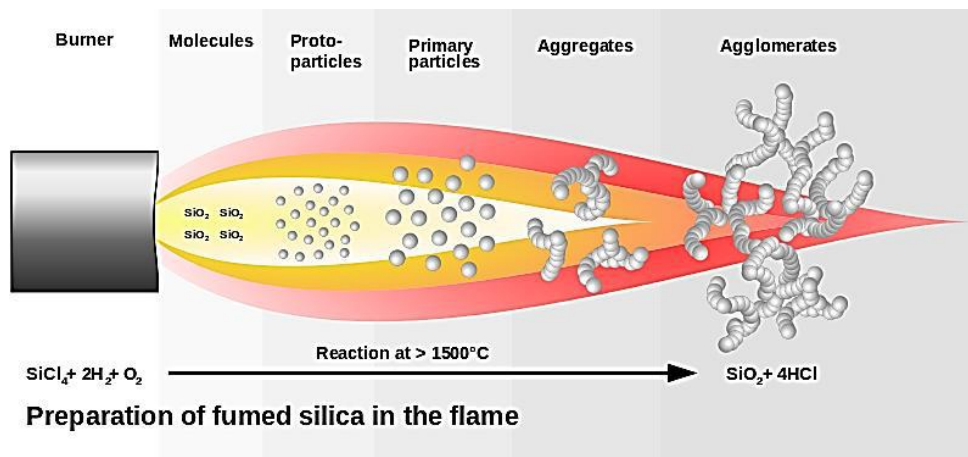


Figura 2.26 – Processo de produção da sílica fumada por combustão. Imagem retirada de (BARTHEL *et al.*, 1994)

As nanopartículas de sílica amorfa mais utilizadas pela indústria (principalmente pela de tintas) e, por consequência, encontrada com maior facilidade são: a hidrofílica (A 200) com tamanho médio de 12 nm e a hidrofóbica (R 972) com tamanho médio de 16 nm (Figura 2.27).



Figura 2.27 – Nanopartículas de sílica em água.

Utilizando o processo convencional de produção de sílica pirogênica, tem-se como resultado nanopartículas originalmente hidrofílicas. Na superfície dessas NPs, há apenas grupos silanol OH. Para mudar a hidrofobicidade, é necessário fazer com que outros grupos radicais fiquem ancorados à sua superfície (processo conhecido como funcionalização). Em particular, para as NPs classificadas como R 972, é utilizada o diclorometilsilano ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$) que reage com a superfície (reação ilustrada na Figura 2.28), mudando assim não apenas a hidrofobicidade, mas também o tamanho e outras propriedades. Os dados de ambas nanopartículas estão especificados na Tabela 2.5 (EVONIK, 2015).

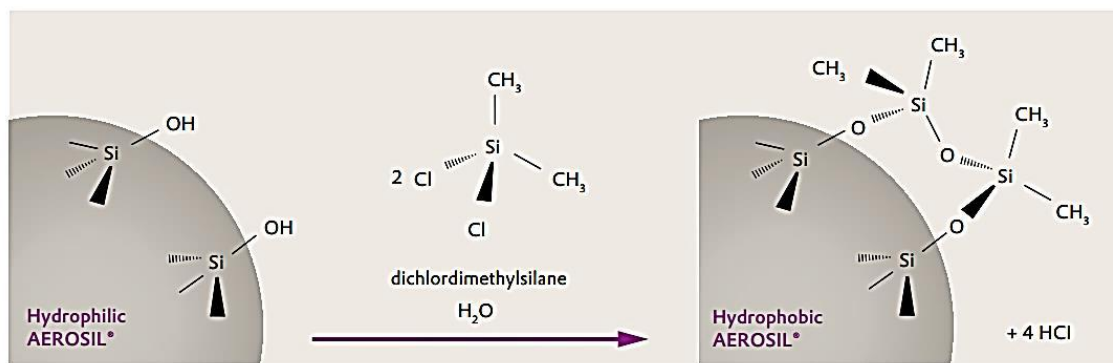


Figura 2.28 – Diagrama esquemático do diclorometilsilano reagindo com os grupos silanol sobre a superfície da nanopartícula: transição de hidrofílica para hidrofóbica.

Tabela 2.5 - Dados Físico-químicos das nanopartículas utilizadas (EVONIK, 2015)

Sílica Hidrofílica			Sílica Hidrofóbica		
Dados Físico-Químicos			Dados Físico-Químicos		
Propriedades	Unidade	Valor Típico	Propriedades	Unidade	Valor Típico
Área superficial (BET)	m ² /g	200 ± 25	Área superficial (BET)	m ² /g	110 ± 20
Densidade aparente (ISO 787/11)	g/L	aprox. 50	Densidade aparente (ISO 787/11)	g/L	aprox. 50
Umidade (2 horas a 105 °C)	% em peso	≤ 1,5	Umidade (2 horas a 105 °C)	% em peso	≤ 0,5
Perda por ignição (2 horas a 1000 °C)	% em peso	≤ 1,0	Perda por ignição (2 horas a 1000 °C)	% em peso	≤ 2,0
pH (Em dispersão 4%)		3,7 – 4,5	pH (Em dispersão 4%)		3,7 – 4,5
Teor de SiO ₂	% em peso	> 99,8	Teor de SiO ₂	% em peso	> 99,8
			Teor de Carbono	% em peso	0,6 -1,2

2.4 Dispersão

Na química, dispersão é, de forma genérica, qualquer disseminação de uma substância ao longo de todo o volume de outra. Ou seja, pode ser entendida como a combinação de uma dispersante (água, por exemplo) com um disperso (soluto).

Há uma classificação para os tipos de dispersão de acordo com o tamanho das partículas. As dispersões são classificadas em:

- 1- Solução: quando as partículas dispersas têm até 1 nm de diâmetro. Não é possível ver estas partículas, nem com microscopia eletrônica, e a separação das substâncias (disperso e o dispersante) é realizada por destilação.
- 2- Coloide (dispersão coloidal): quando as partículas dispersas têm entre 1 nm e 1000 nm de diâmetro. São misturas que aparentam ser homogêneas a olho nu, mas não são. A separação entre o disperso e o dispersante pode ser realizada por centrifugação.
- 3- Suspensão: quando as partículas dispersas são maiores que 1000 nm e são vistas a olho nu. Geralmente, usa-se decantação ou filtração para separar as substâncias.

2.4.1 Estabilidade das dispersões

Para compreender a estabilidade da dispersão de nanopartículas utiliza-se como base a teoria DVLO. Nessa teoria, a estabilidade é alcançada pela soma das forças atrativas de van der Waals e das forças repulsivas das duplas camadas elétricas, que existem entre as partículas à medida que se aproximam (KAMIYA *et al.*, 2008). Haja vista a dificuldade de estabilizar nanopartículas em meio líquido, torna-se imperativo a adoção de um dos dois métodos: a utilização de polímeros dispersantes ou a modificação da superfície da nanopartícula para gerarem uma maior repulsão.

Quando ocorre a utilização de dispersantes, a estabilização é chamada de estérica, que é a consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa que são adsorvidas pelas partículas. Este mecanismo de estabilização é mais simples e está ilustrado Figura 2.29 (a).

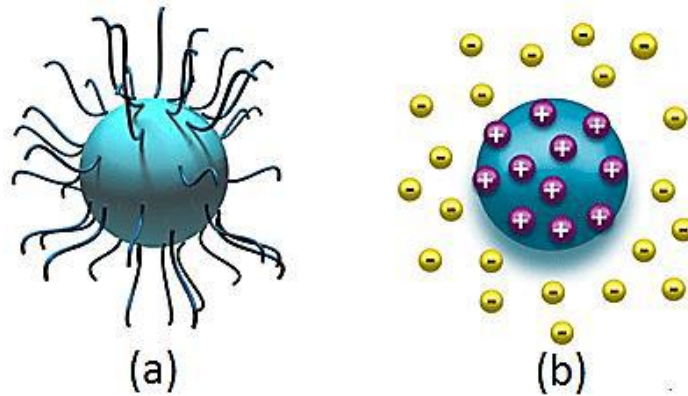


Figura 2.29 – Mecanismo de estabilização estérica (a) e eletrostática (b) (MALVERN, 2006)

Já o mecanismo de estabilização é a eletrostática, ilustrada na Figura 2.29 (b). Este mecanismo de estabilização é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos à partícula carregada eletricamente. Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de carga contrária à da superfície da partícula, denominada camada de Stern, e uma camada móvel de íons denominada camada difusa.

A Figura 2.30 mostra esquematicamente a dupla camada em uma superfície de carga positiva. Pode-se determinar experimentalmente a diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra (potencial Zeta, ζ) (SHAW, 1992)

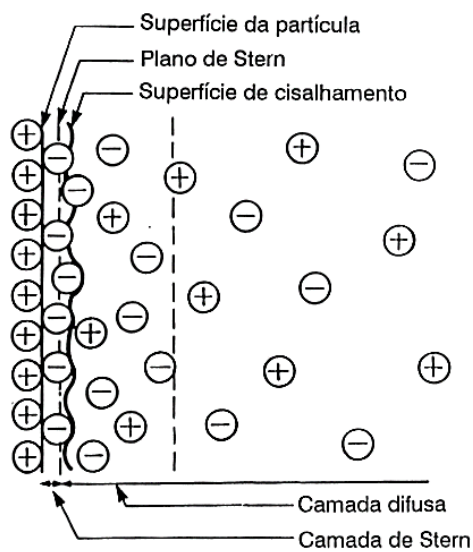


Figura 2.30 – Ilustração do esquema da dupla camada em uma superfície de carga positiva (HOTZA, 1997).

Uma combinação dos dois mecanismos eletrostático e estérico pode resultar em uma melhor estabilização. Essa combinação se denomina estabilização eletroestérica. O componente eletrostático pode ser originado de uma carga sobre a superfície da partícula dispersa e/ou por cargas associadas ao polímero adsorvido (SHAW, 1992), como na Figura 2.31.

Estabilização eletroestérica

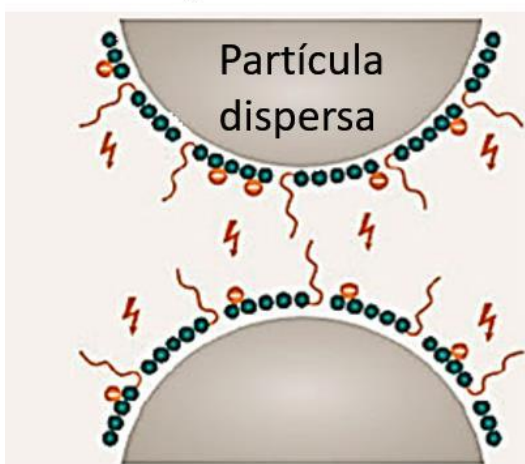


Figura 2.31 – Mecanismos de estabilização eletroestérica (MARKUS VOGEL *et al.*, 2016).

2.5 Dispersão das nanopartículas de sílica

Na maioria das aplicações, as nanopartículas têm de ser dispersas em diferentes soluções para dar uma suspensão homogênea e estável. Durante a dispersão, é essencial que os grandes agregados, sempre presentes em nanopós secos, sejam quebrados em nanopartículas primárias

ou em micro agregados do tamanho requerido. A cinética da desaglomeração é afetada pelas condições hidrodinâmicas, bem como pelas propriedades físicas das nanopartículas, pela composição química e pelo pH do líquido.

Alguns tensoativos são utilizados em dispersões líquido-líquido para melhorar a quebra das grandes gotas por redução da tensão interfacial e para evitar a coalescência, introduzindo uma carga sobre a superfície das gotas, sugerindo que também podem aumentar a dispersão de nanopartículas sólidas e melhorar a estabilidade de suspensões sólido-líquido. Em princípio, deve ser possível controlar a estabilidade da suspensão de nanopartículas controlando a atividade de tensoativos (PACEK *et al.*, 2007).

Segundo Ding e Pacek, é possível desaglomerar nanopós de sílica em água, tanto as hidrofílicas quanto as hidrofóbicas, através da combinação dos seguintes parâmetros (Figura 2.32): energia de agitação, concentração de sólido e o pH do meio (DING *et al.*, 2009a) (PACEK *et al.*, 2007).

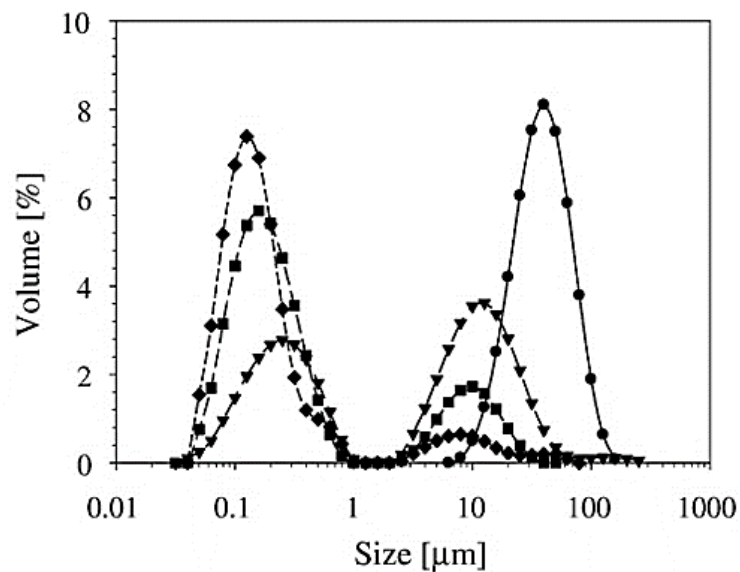


Figura 2.32 - Distribuições de tamanho das partículas em 5% em peso de suspensão de nanopós de sílica hidrofóbica em água (pH = 4) com uma taxa de dissipação de energia de $89,3 \text{ kW/m}^3$: (●) 0 min, (▼) 10 min, (■) 60 min, (◆) 240 min. (DING & PACEK, 2008).

O efeito de tensoativos sobre a cinética de desaglomeração de nanopós não é relatado na literatura aberta e, em muitos casos, a composição das misturas tensoativo/polímero que estabiliza uma suspensão de um certo tipo de nanopartícula é um produto com segredo industrial.

Ding e Pacek investigaram também o efeito de dodecilsulfato de sódio (SDS), Poli vinil pirrolidona (PVP) e polietileno glicol (PEG), bem como a energia e o pH na cinética de desaglomeração de nanopó de sílica em um misturador de alto cisalhamento Silverson® (DING & PACEK, 2008). A Figura 2.33 apresenta a distribuição de tamanhos das nanopartículas de sílica na presença de polietileno glicol para diferentes tempos de agitação. Para quatro horas de agitação, foi alcançado uma maior contagem de partículas com tamanho médio de 100 nm.

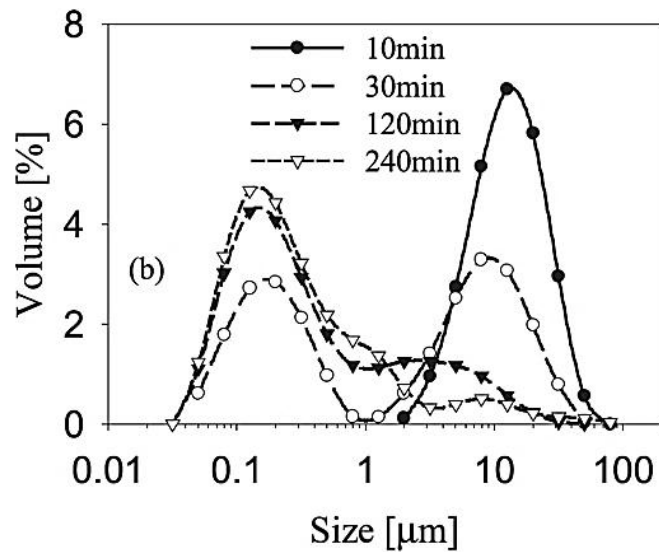


Figura 2.33 - Distribuições de tamanho transitório durante a desaglomeração de nanopós de sílica na presença de PEG a pH 4: (b) distribuições de tamanho transitório (DING & PACEK, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, as metodologias utilizadas e os testes realizados neste trabalho. Este estudo procurou inicialmente desenvolver uma metodologia para introduzir as nanopartículas de sílica no filme DLC durante o processo de deposição.

Não há na literatura dados de filmes de DLC depositados a partir do precursor heptano. Logo, para compreender as possíveis alterações nas propriedades dos filmes de DLC (seja depositado com heptano ou metano) causadas pela presença das nanopartículas de sílica, se faz necessária a deposição e caracterização das diversas propriedades destes precursores puros, ou seja, sem a presença das nanopartículas.

3.1 Preparação dos substratos

O substrato escolhido para a deposição foi o silício polido com orientação cristalina (100).

A preparação e limpeza dos substratos é um processo de essencial importância para o processo de deposição e aderência do filme sobre a sua superfície. Durante o processo de limpeza são removidas impurezas, como poeira, óxidos, óleos, entre outras, que possam comprometer a aderência dos filmes ao substrato.

Os mesmos foram recortados com dimensões de 3 cm x 1 cm e limpos em banho ultrassom com álcool isopropílico por 10 minutos, logo após imersos por alguns segundos em solução de ácido fluorídrico – HF e água destilada na concentração de 1:10 e, posteriormente, secos utilizando jato de nitrogênio seco.

Esta etapa foi realizada para as amostras independentemente do método posteriormente adotado. Vale ressaltar que estas passam pelo processo de limpeza logo antes de serem levadas para a câmara de deposição.

3.2 Deposição de filmes de a-C:H por PECVD

A metodologia empregada na síntese das amostras deste trabalho é constituída por duas partes:

1- Deposição de filmes de a-C:H sem nanopartículas. Este por sua vez está separado em três grupos independentes: Filmes depositados a partir de metano puro; Filmes depositados a partir de heptano puro; e Filmes depositados a partir da mistura entre metano e heptano.

2- Deposição de filmes de a-C:H a partir de heptano com nanopartículas.

Todas as amostras de filmes foram produzidas pela técnica de PECVD assistido por rádio frequência de 13,56 MHz, o eletrodo inferior (cátodo) serve como suporte do substrato, com diâmetro de 80 mm, a distância entre os eletrodos foi fixada em 3 cm, a Figura 3.1 ilustra esquematicamente o sistema de deposição do Laboratório de Recobrimentos Protetores da UFRJ utilizado.

Após a limpeza, os substratos foram colocados sobre o cátodo e foi realizado vácuo na câmara até que se atingisse uma pressão mínima igual ou inferior à 1×10^{-5} mbar.

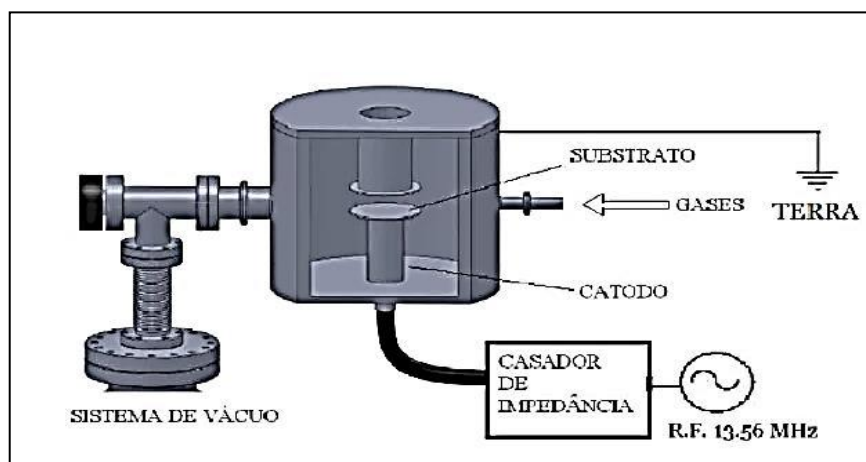


Figura 3.1 - Câmara de deposição do laboratório de recobrimento protetores.

A Tabela 3.1 exemplifica a nomenclatura utilizada para as amostras em função do precursor e *self-bias* escolhidos para a preparação das mesmas.

Tabela 3.1 - Filmes de DLC depositados com *self-bias*, tempo e proporção de gases diferentes.

<i>Self-bias</i>	Proporção de metano na deposição (%)		
	0	50	100
-300	H300	MH300	M300
-600	H600	MH600	M600

O primeiro código a letra (H – heptano, M – metano ou MH – metano + heptano) representa o(s) precursor(es) utilizado(s), o segundo código, o numeral (3 – 300 volts ou 6 – 600 volts), representa qual tensão de *self-bias* foi utilizado.

3.2.1 Deposição de filmes de a-C:H sem nanopartículas.

Neste método, foram depositadas um total de 27 (vinte e sete) amostras, divididas em três grupos de nove, sendo cada grupo referente à fonte precursora utilizada na deposição e nove valores de *self-bias* utilizados de -100 até -900 V variando em -100 V. Os filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados a partir de metano são os mais comuns encontrados na literatura e já produzidos em nosso laboratório por muitos anos. Mesmo assim, houve a necessidade de reproduzir novas amostras para a realização das medidas novamente. O sistema de deposição foi utilizado sem nenhuma alteração nas condições mencionadas e, para o controle do fluxo de metano, foi utilizado o sistema de controlador de fluxo mássico.

Para os filmes depositados a partir do heptano foi necessária uma mudança no sistema de deposição. Foi adicionado um recipiente, para armazenar este precursor líquido, devidamente conectado à câmara de deposição. A introdução do heptano no reator, já no estado gasoso, ocorre espontaneamente devido à diferença da pressão entre o reservatório e a câmara de deposição, e o fluxo do gás é controlado por uma válvula manual até atingir a pressão de processo igual a $1,0 \times 10^{-2}$ mbar.

Na deposição dos filmes a partir da mistura gasosa entre metano e heptano, o processo ocorre a partir da liberação simultânea dos dois precursores. Entretanto, há o cuidado de manter a pressão total dentro da câmara estável ($1,0 \times 10^{-2}$ mbar) através da regulação individual de

cada controlador de fluxo (seja pela válvula manual para o heptano, ou pelo controlador de fluxo mássico para o metano).

Inicialmente o sistema fica em vácuo com a pressão mínima de $1,0 \times 10^{-5}$ mbar, logo após é acionado o controlador de fluxo mássico, liberando a passagem do metano, o fluxo é controlado até se atingir uma pressão de $0,5 \times 10^{-2}$ mbar. Posteriormente, o mesmo procedimento é repetido, porém acionando apenas a válvula manual que controla a entrada do heptano, e assim, o fluxo é controlado manualmente até atingir uma pressão também igual $0,5 \times 10^{-2}$ mbar. Somente após a verificação da pressão dentro da câmara com cada precursor isoladamente, é que ocorre a liberação de ambos, de forma simultânea, e verifica-se então que a pressão total dentro do sistema é igual a $1,0 \times 10^{-2}$ mbar (pressão de processo desejada).

3.2.2 Deposição de filmes de a-C:H com nanopartículas.

A seguir está descrito o método no qual foi feita uma adaptação do sistema de deposição para permitir a injeção de nanopartículas diretamente sobre o substrato durante o processo de deposição. A escolha deste método se dá pela possibilidade das nanopartículas serem arrastadas para a câmara de deposição pelo precursor (MARCIANO, 2008).

Para o desenvolvimento, foram necessárias algumas alterações no sistema de deposição:

- 1- Foi projetada e construída uma peça para a câmara que funciona como eletrodo superior (anodo), por onde são inseridas as NPs diretamente sobre o substrato (Figura 3.2 e Figura 3.3).
- 2- Foi instalada uma válvula manual para controlar o fluxo de entrada da dispersão (Figura 3.4)

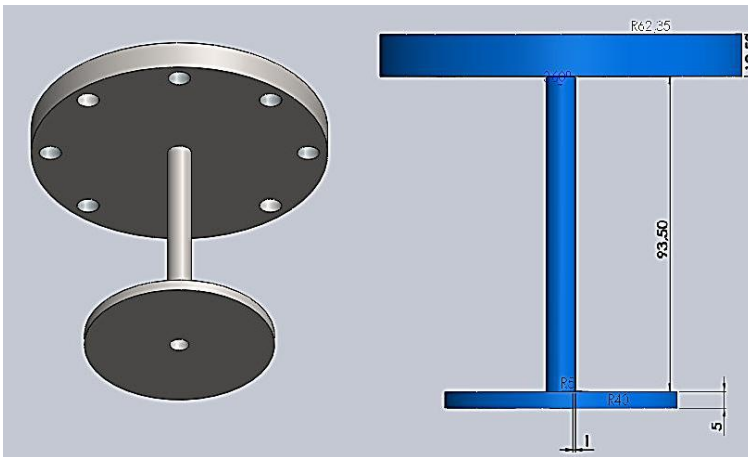


Figura 3.2- Desenho do novo anodo com dimensões em milímetros.

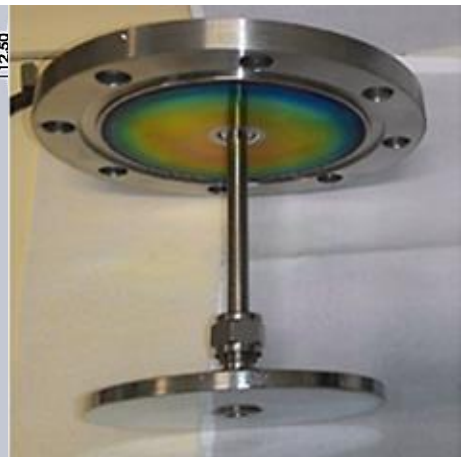


Figura 3.3 – Imagem do novo anodo após fabricado.



Figura 3.4 – Recipiente contendo a mistura de heptano com as nanopartículas de sílica funcionalizadas com PLA dispersas.

Foram executados os seguintes passos:

1 - Foram preparadas três distintas soluções coloidais a partir da mistura de 20 ml de heptano com nanopartículas de sílica previamente funcionalizadas com poliácido lático (PLA) nas concentrações: 1 g/litro, 10 g/litro e 50 g/litro (o passo-a-passo deste procedimento é descrito na seção 3.3.1)

2 - Transferência da mistura para um recipiente de vidro, uma por vez, e posteriormente conectado ao sistema de deposição.

3 - Realização da deposição dos filmes utilizando como precursor a dispersão (heptano+SiO₂).

3.3 Dispersão de nanopartículas de sílica

Para esse trabalho, é necessário que as nanopartículas de sílica hidrofílica A-200 sejam previamente dispersas em um solvente orgânico específico, o heptano (que é apolar), porém essa combinação não é algo simples. Estas nanopartículas inorgânicas não possuem em sua superfície grupos funcionais terminados em CH_n, por consequência, quando misturadas ao

heptano tendem a se sedimentar rapidamente, pois o meio não oferece interação suficiente para se obter uma dispersão.

3.3.1 Funcionalização de nanopartículas de sílica

Uma metodologia de dispersão e estabilização das nanopartículas de sílica foi elaborada a partir da adaptação do processo apresentado do Oliveira et al (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Nesse procedimento, foi realizada a tentativa de encapsular as nanopartículas de sílica com o poliácido láctico (PLA) com o intuito de mudar a característica da superfície da NPs, forçando assim uma interação química com o heptano e mantendo suas dimensões nanométricas. Este processo está descrito na passo-a-passo a seguir:

I. Preparo das soluções

- Solução A – Solubilização de poliácido láctico (PLA) em clorofórmio (CHCl_3) a 10 %;
 - A mistura foi agitada manualmente, devido a elevada proporção de PLA que torna a mistura muito viscosa, por aproximadamente 1 hora.
- Solução B - Acetato de Polivinil (PVA) em água deionizada a 0,5%;
- Solução C – Surfactante Tween-80 em água deionizada a 0,5%;

II. Procedimentos

- a) Foi adicionado 15 mg das nanopartículas de sílica hidrofílica (A 200) em 15 ml da solução C e misturada no Turrax -T10 a 20000 rpm por 20 minutos, para reduzir o tamanho dos agregados;
 - a.1) Efeito: O Tween, por ser um surfactante, reduz a tensão superficial da água e, conseqüentemente, auxilia na redução do tamanho médio dos aglomerados e dos agregados, entretanto as partículas se reagrupam novamente quando a agitação é cessada.
- b) A mistura anterior (15 ml da solução C contendo nanopartículas) foi adicionada, logo após preparada, em 35 ml da solução A, e foram novamente misturadas no Turrax a 20000 rpm por 30 minutos;
- c) A mistura anterior foi adicionada (50 ml) a 450 ml da solução B, novamente levada ao misturador Turrax com a mesma velocidade e tempo do procedimento anterior;

- d) A solução B foi diluída de 0,5% até a concentração de 0,1% em 2000 ml, desta foram adicionadas as 500 ml da mistura anterior. Todo o volume foi posto no misturador de pá meia cônica à 600 rpm por 18 horas.
- e) Todo o volume foi lavado e centrifugado, até que todo o PVA fosse retirado e o particulado pudesse ser separado.
- f) Após esses passos, tem-se aproximadamente 50 ml de água contendo as nanopartículas de sílica envolvidas pelo PLA. Foram colocadas para congelar por 48 horas e depois levada ao liofilizador por 24 horas até restar apenas o pó.

Após a realização deste experimento, foram feitas imagens por microscopia eletrônica de transmissão - MET para avaliar o tamanho das nanopartículas.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica amplamente utilizada para medir diretamente com grande precisão propriedades como rugosidade e espessura de recobrimentos, além de possibilitar a medida indireta de outras propriedades, como, por exemplo, a tensão interna. As medidas de espessuras de cada filme foram realizadas seis vezes e em posições diferentes. Todas medidas foram realizadas utilizando um perfilômetro Bruker Dektak-XT do Laboratório de Recobrimentos.

Durante o processo de crescimento dos filmes DLC, a tensão interna se desenvolve devido às tensões intrínsecas causadas pelas ligações entre os átomos de carbono. Muitas vezes, tensões internas elevadas podem provocar o descolamento do filme do substrato devido à baixa adesão entre a interface filme-substrato. A perfilometria permite a determinação da tensão interna do filme a partir da alteração de curvatura do substrato sobre o qual é depositado o filme. Essa mudança na curvatura é induzida por esta tensão do filme, que pode ser tensiva ou compressiva (Figura 3.5).

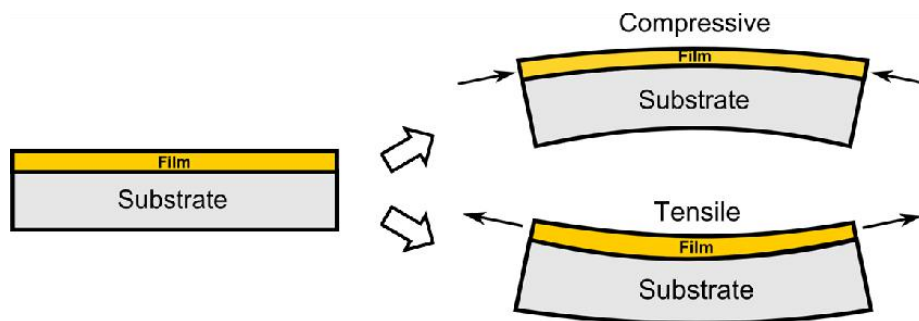


Figura 3.5 – Ilustração da tensão interna compressiva e tensiva dos filmes [adaptado de <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/singulani/dissse17.html>].

A tensão interna foi determinada medindo a curvatura antes e depois da deposição, utilizando o perfilômetro Dektak-XT da Bruker, por meio da equação de Stoney (STONE, 1909). Para a obtenção dos valores de tensão interna, foram realizadas quatro medidas em cada filme, considerando apenas os dados da curvatura dos filmes em torno de 4 mm do centro do filme (de 8 mm até 12 mm) de um total de 20 mm percorridos.

$$\sigma \text{ (GPa)} = \frac{4}{3} \cdot \left[\frac{E_s \cdot t_s^2}{T \cdot L^2 (1 - \nu)} \right] \cdot (h - h_0) \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

- E_s é o módulo de Young;
- ν é a razão de Poisson do substrato ($E/I - \nu = 1,805$ (BRANTLEY, 1973));
- t_s é a espessura do substrato;
- T é a espessura do filme;
- h e h_0 as curvaturas final e inicial do filme/substrato
- L é o comprimento da varredura.

3.4.2 Nanoindentação

Neste trabalho, as medidas de nanoindentação foram analisadas usando um nanoindentador modelo Agilent G200 com uma ponta Berkovich de diamante com raio de 20 nm, seguindo a norma ISO 14577 Standard (ISO 14577, 2015). Os ciclos de carga-descarga e os cálculos seguem o método desenvolvido por Oliver e Pharr (OLIVER & PHARR, 1992). A dureza e o módulo de Young foram calculados a partir da média de 36 pontos indentados com cargas e profundidades diferentes, variando de 1 mN até a carga máxima de 30 mN, dependendo da espessura do filme. Além disso, outra condição para a confiabilidade dos valores medidos em filmes finos é que a profundidade das indentações não devem ultrapassar 10% da sua espessura total (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1989), para que não haja influência ocasionada pelas propriedades mecânicas do substrato (silício).

Como ilustrado na Figura 3.6, uma superfície de um material penetrado por uma ponta carregada com uma força P resulta numa profundidade de penetração h . Nessa profundidade, ocorre deformação elástica e plástica levando à formação de uma figura de impressão, que tem a forma do penetrador para qualquer profundidade de contato, h_c . Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada (LEPIENSKI & FOERSTER, 2004).

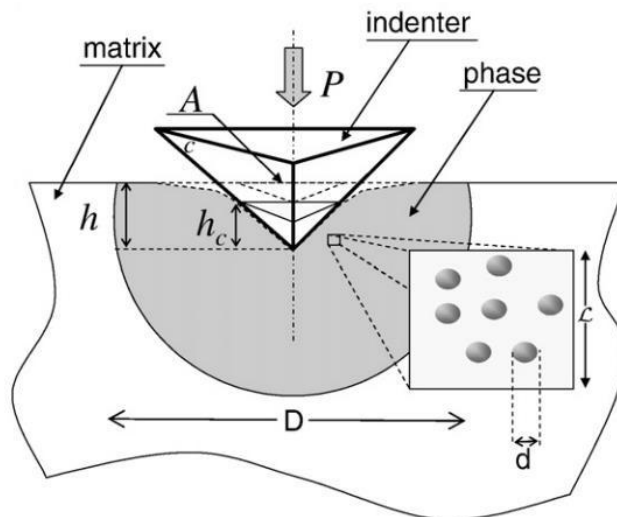


Figura 3.6 - Representa o esquemática de um teste de indenta o com indentedor Berkovich em fase homogênea (SORELLI et al, 2008).

Um registro de experimento da indenta o geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando a amostra   carregada a uma carga máxima P_{max} , a profundidade da indenta o aumenta até um máximo h . Se ocorrer deforma o plástica, uma curva diferente   seguida até o final do descarregamento e a profundidade final não será zero, mas algum valor finito h_f , devido   deforma o plástica do material durante a indenta o. A Figura 3.7 apresenta uma curva típica carregamento-descarregamento obtida nos ensaios de indenta o.

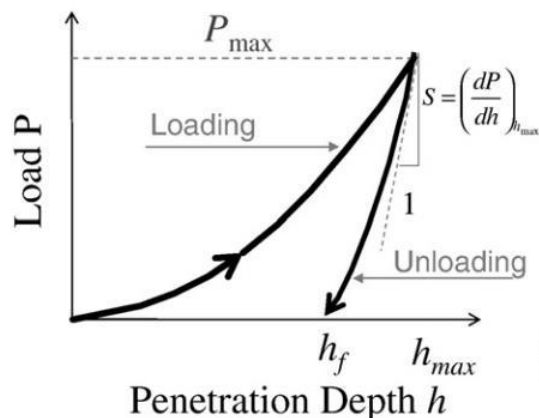


Figura 3.7 - Curva típica carga versus profundidade de indenta o ($P-h$) (SORELLI et al., 2008).

Além da carga (P) do indentedor, outros três parâmetros são necessários para a obten o do módulo de elasticidade e da dureza do material: a tenacidade de contato (S) entre o

indentador e o material, a profundidade de contato corrigida (h_c) e a área de contato projetada (A). A tenacidade S pode ser determinada pela curvatura inicial da curva de descarregamento:

$$S = \frac{1}{P_{m\acute{a}x}} \left(\frac{dP}{dh} \right) \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 3}$$

onde $P_{m\acute{a}x}$ é a força máxima aplicada (OLIVER & PHARR, 1992).

A profundidade de contato h_c é menor que a profundidade de penetração total (h) do indentador e a profundidade corrigida é obtida a partir da seguinte relação:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 4}$$

onde ε é a constante geométrica associada à forma do indentador. Para a ponta tipo Berkovich piramidal de três lados $\varepsilon = 0,75$.

A dureza H é obtida da relação:

$$H = \frac{P}{A} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 5}$$

onde a área projetada A é expressa como uma função da forma:

$$A = 24,5h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{(1/2^i)} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 6}$$

O coeficiente C_i é determinado experimentalmente para cada tipo de ponta de diamante. O módulo de elasticidade do material (E_s) pode ser calculado como segue:

$$E_r = \left[\frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right] \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 7}$$

onde: E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson para o indentador de diamante (i) e E_s e ν_s são os coeficientes do material de ensaio. Como o módulo de elasticidade

é determinado diretamente da curva força versus profundidade de contato, é um módulo misto (E_r), composto pelo indentador e material testado. Esta variável pode ser calculada pela fórmula a seguir:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad \text{Equação 8}$$

Para a medida da dureza (H) e o módulo de Young (E) dos filmes depositados sem nanopartículas, a metodologia adotada foi mais simples, foram calculados a partir da média de 10 indentações. Entretanto, anteriormente foram realizadas 36 indentações em diferentes pontos com cargas e profundidades diferentes, variando de 1 mN até a carga máxima de 30 mN, com objetivo de identificar o valor da carga na qual se obtêm uma profundidade de aproximadamente 10% do valor total da espessura do filme como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros utilizados na técnica de nanoindentação em filmes sem nanopartículas

Número de indentações	36
Matriz	6 x 6
Ponta	Berkovich (20 nm)
Carga Máxima	30 mN
Número de carregamentos	1
Distância entre indentações	50 μm

Para obter informações quantitativas e qualitativas sobre as propriedades mecânicas das fases individuais de compósitos multifásicos foi utilizada a técnica de nanoindentação em grade (do inglês, *grid nanoindentations*) (CONSTANTINIDES *et al.*, 2006). Esta técnica parte da premissa que duas ou mais fases com propriedades suficientemente diferentes podem ser separadas pelo teste de nanoindentação (TRTIK *et al.*, 2009).

Segundo Constantinides et al (CONSTANTINIDES *et al.*, 2006), para a utilização da técnica em questão, deve-se considerar um material composto por duas fases com diferentes propriedades e caracterizado por um comprimento de escala (D). Há um relação de

proporcionalidade entre a profundidade de penetração (h) com a largura da indentação (l), quando utilizada uma ponta do tipo Berkovich essa relação é $3h=l$. Se a profundidade de penetração h é muito menor do que o tamanho característico das fases, $h \ll D$, um único teste de nanoindentação, nos fornece as propriedades das fases do material individualmente. Se, além disso, muitos testes forem realizados, $N \gg 1$, definido por uma matriz (ou grade), a localização da indentação não terá nenhuma tendência estatística em relação à distribuição espacial das duas fases, a probabilidade de encontrar uma ou a outra fase é igual à fração da superfície ocupada pelas duas fases sob a superfície da indentação. A matriz de indentação deve, no entanto, possuir um espaçamento (L) muito maior do que o tamanho característico das duas fases (D), e maior que o tamanho característico da indentação (l), de modo a evitar interferências entre as indentações individuais.

Por outro lado, um teste de indentação realizado a uma profundidade de penetração máxima, que é muito maior do que o tamanho característico das fases individuais, $h \gg D$, tem-se a resposta média do material compósito, e as propriedades extraídas do ensaio de nanoindentação são representativas no sentido estatístico das propriedades médias do composto material, conforme apresentado na Figura 3.8 (CONSTANTINIDES *et al.*, 2006).

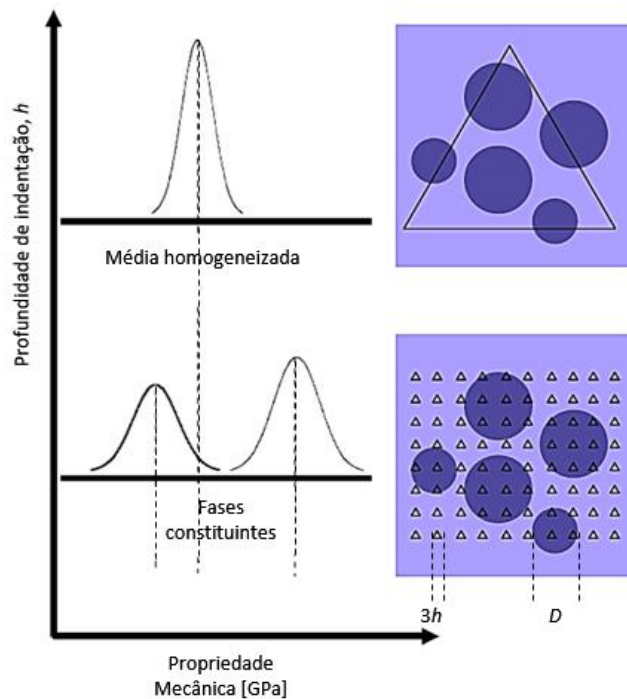


Figura 3.8 - Princípio da nanoindentação em grade. Uma grande profundidade indentação leva a resposta da média homogeneizada (parte superior), enquanto pequena profundidade leva à determinação de propriedades de cada fase (parte inferior) (CONSTANTINIDES *et al.*, 2006).

Quando analisados os filmes nanocompósitos (contendo nanopartículas), os parâmetros foram escolhidos de maneira que a profundidade máxima (35 nm) e a largura (100 nm) da indentação fossem menores que o diâmetro dos aglomerados (de 200 até 1000 nm) de nanopartículas. A distância (300 nm) entre cada uma das indentações foi três vezes maior que a largura causada por estas. Na Tabela 3.3, estão os parâmetros utilizados no ensaio.

Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados na técnica de nanoindentação estatística.

Número de indentações	400 ou 100
Matriz	20 x 20 ou 10x10
Ponta	Berkovich (20 nm)
Carga Máxima	1 mN
Distância entre indentações	300 nm

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar as ligações em a-C:H. Esta técnica foi utilizada para identificar as ligações químicas presentes nos filmes e quantificar a densidade de ligações do tipo C-H (ȚUCUREANU *et al.*, 2016). Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Spectrum 100 da marca Perkin Elmer, equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na resolução de 4 cm^{-1} , com 64 *scans*. A deconvolução gaussiana das bandas C-H_n foram realizadas para obter as informações de cada modo vibracional.

A concentração de hidrogênio foi calculada a partir da área total integrada das banda C-H dos filmes depositados neste trabalho e dos valores de hidrogênio de amostra previamente calibradas. Segundo Ristein *et al.*, a concentração de hidrogênio ligado presente no filme pode ser calculada a partir da área total integrada das bandas de absorção correspondentes aos modos de estiramento C-H.

3.4.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada capaz de determinar as características estruturais de materiais sólidos ou líquidos, por meio de uma medida não destrutiva. Dentre os possíveis materiais que podem ser analisados, estão os materiais carbonosos, onde obtém-se informações sobre os estados vibracionais das ligações e a presença das diversas fases.

As características estruturais dos filmes foram analisadas pela espectroscopia Raman (sistema Raman Confocal - configuração *upright*) NTEGRA SPECTRA da NT-MDT, $\lambda = 473\text{ nm}$ (azul), spot-size = $500\text{ }\mu\text{m}$, potência = $0,5\text{ mW}$, instalado na PUC-RIO. O deslocamento Raman foi calibrado em relação ao pico do diamante em 1332 cm^{-1} . Os espectros foram ajustados com curvas gaussianas com subtração da linha de base (*background*). A intensidade, largura e posição dos picos obtidos pelo ajuste foram utilizados para caracterizar os filmes.

O teor de hidrogênio presente em filmes DLC pode estimado pela equação empírica encontrada no trabalho da Casiraghi (CASIRAGHI *et al.*, 2005). Nesse, os autores propõem utilizar a inclinação da linha da base (*m*) do espectro Raman, causada pelo efeito de

fotoluminescência, quando utilizado comprimento de onda na faixa do visível, utilizando a Equação 9. Entretanto, para a obtenção dos valores do teor de hidrogênio dos filmes estudados neste trabalho, através do mesmo método apresentado por Casiraghi, é necessário determinar novas constantes para a Equação 9. Essas constantes foram determinadas a partir dos dados da espectroscopia no IV de uma amostra calibrada.

$$H (\text{at. \%}) = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\} \quad \text{Equação 9}$$

Onde m é a inclinação da linha de base do espectro Raman entre 700 e 1900 cm^{-1} e $I(G)$ é a intensidade da banda G após a deconvolução, essa razão deve ter unidade de micrometros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido em três partes: 1: filmes de a-C:H sem nanopartículas; 2: resultados dos testes de dispersão das nanopartículas de sílica; 3: filmes de a-C:H com nanopartículas.

4.1 Filmes a-C:H sem nanopartículas

Nas Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3, estão apresentados os nomes das amostras de filmes de a-C:H depositados sem nanopartículas.

Tabela 4.1 - Amostras de a-C:H depositados a partir do metano puro

AMOSTRAS METANO	<i>Self-bias</i> (-V)	Tempo de deposição (min)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
M100	100	120	190	1,6
M200	200	300	820	2,7
M300	300	340	1700	5,0
M400	400	350	2350	6,7
M500	500	260	2090	8,0
M600	600	255	2500	9,8
M700	700	170	1960	11,3
M800	800	190	2420	12,7
M900	900	170	2560	15,1

Tabela 4.2 - Amostras de a-C:H depositados a partir do heptano puro

AMOSTRAS HEPTANO	<i>Self-bias</i> (-V)	Tempo de deposição (min)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
H100	100	30	170	5,7
H200	200	26	290	11,2
H300	300	95	2450	25,8
H400	400	75	2160	28,8
H500	500	65	2300	35,4
H600	600	50	2350	47,0
H700	700	45	2160	48,0
H800	800	40	2140	53,5
H900	900	40	2500	62,5

Tabela 4.3 - Amostras de a-C:H depositados a partir da mistura de metano e heptano

AMOSTRAS				
METANO + HEPTANO	<i>Self-bias</i> (-V)	Tempo de deposição (min)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
MH100	100	22	110	4,3
MH200	200	30	240	8,0
MH300	300	180	2080	11,5
MH400	400	150	2750	17,4
MH500	500	100	1940	19,4
MH600	600	100	2480	24,8
MH700	700	65	2220	29,6
MH800	800	50	1550	31,0
MH900	900	60	2050	34,2

4.1.1 Taxa de deposição

Pode-se observar na Figura 4.1 que a taxa de deposição para os filmes produzidos a partir do heptano aumenta mais do que uma ordem de grandeza, de 5,7 para 62,5 nm/min, à medida que o *self-bias* aumenta de -100 V para -900 V. Comparando os valores medidos de taxa deposição dos filmes depositados a partir de metano, percebe-se que a taxa obtida com o precursor heptano é cinco vezes superior, aproximadamente. Este efeito pode ser atribuído ao menor potencial de ionização da molécula de heptano comparado com o do metano. Como apresentado por Robertson, a taxa de deposição aumenta quase que exponencialmente com a diminuição do potencial de ionização (ROBERTSON, 2002). A média aritmética calculada entre os valores das taxas de deposição do metano e do heptano foi plotada juntamente na Figura 4.1 e indica que filmes depositados a partir da mistura gasosa entre os dois precursores, na proporção (1:1), possuem taxas de deposição aproximadamente igual à média calculada. Este fato indica que os processos de injeção dos gases e de deposição foram bem controlados e comprovam que a lei da mistura entre os gases é válida aproximadamente.

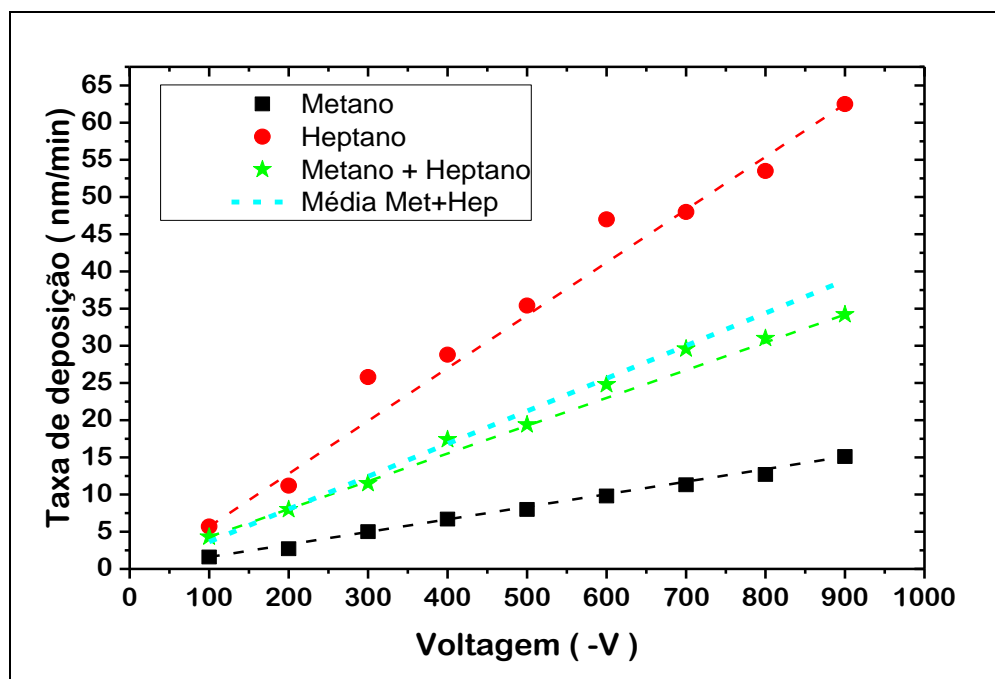


Figura 4.1 - Taxa de deposição em função do *self-bias* dos filmes depositados com metano puro, a mistura de metano mais heptano e heptano puro. As linhas tracejadas representam a interpolação por uma função linear dos respectivos pontos.

4.1.2 Propriedades mecânicas

4.1.2.1 Tensão interna

A Figura 4.2 mostra que, para os filmes depositados com heptano, a tensão interna compressiva atinge seu máximo 4,2 GPa quando os filmes são depositados com baixos valores de *self-bias* -100 V e diminui em função do aumento do *self-bias*. Os filmes depositados com -100 V e -200 V começam a delaminar do substrato quando atingem entorno de 200 a 300 nanômetros de espessura durante o processo de deposição. Devido a esse fato, estes filmes possuem espessura inferior aos demais. Por outro lado, para um *self-bias* de -900 V, essa tensão interna do filme sofreu uma redução percentual de cerca de 25 %, de 4,2 para 3,2 GPa.

Ainda na Figura 4.2, observa-se a semelhança entre os comportamentos das curvas dos valores de tensão interna dos filmes depositados a partir do metano e da mistura entre metano e heptano. No entanto, os filmes depositados com a mistura dos precursores apresentam uma tensão interna sempre superior aos filmes de metano. Para o metano, há uma redução de 60 % de 4,6 para 1,8 GPa, e para os filmes depositados a partir da mistura entre os dois precursores,

há uma redução também de 60 % (de 5,4 para 2,3 GPa), quando há o aumento do *self-bias* de -100 V para -900 V.

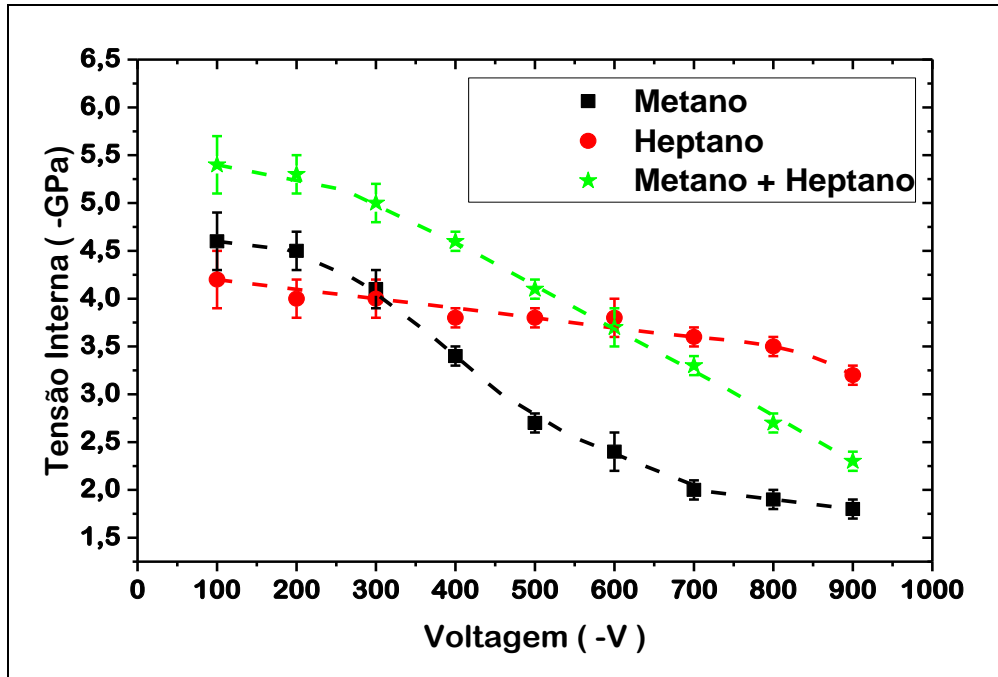


Figura 4.2 – Gráfico de Tensão interna em função do *self-bias* dos filmes depositados com metano puro, a mistura de metano mais heptano e heptano puro. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

Para baixos valores de *self-bias* ($V_B < -300$ V), a tensão interna dos filmes de metano é superior à dos filmes de heptano, porém, a partir de -300 V o comportamento é o contrário. Comparando os dados, nota-se que, em todos casos, há redução da tensão interna em função do aumento do *self-bias*. Embora os íons que atingem a superfície não sejam monoenergéticos, percebe-se que o comportamento da tensão interna em função do *self-bias* segue a mesma tendência que a dos filmes a-C:H e ta-C:H apresentados por Fallon (FALLON *et al.*, 1993) e, pelo modelo de subimplantação proposto por Robertson (ROBERTSON, 1993), no qual mostra que o aumento da energia dos íons, consequência do aumento do *self-bias*, leva à redução da tensão interna.

Tabela 4.4 – Espessura e tensão interna dos filmes depositados a partir de metano sem NPs.

<i>Self-bias</i> (-V)	Espessura (nm)	Tensão Interna (- GPa)
METANO		
100	190	4,6
200	820	4,5
300	1700	4,1
400	2350	3,4
500	2090	2,7
600	2500	2,4
700	1960	2,0
800	2420	1,9
900	2560	1,8

Tabela 4.5 – Espessura e tensão interna dos filmes depositados a partir de heptano sem NPs.

<i>Self-bias</i> (-V)	Espessura (nm)	Tensão Interna (- GPa)
HEPTANO		
100	170	4,2
200	290	4,0
300	2450	4,0
400	2160	3,8
500	2300	3,8
600	2350	3,8
700	2160	3,6
800	2140	3,5
900	2500	3,2

Tabela 4.6 – Espessura e tensão interna dos filmes depositados a partir de metano + heptano sem NPs.

<i>Self-bias</i> (-V)	Espessura (nm)	Tensão Interna (- GPa)
<u>METANO +</u>		
<u>HEPTANO</u>		
100	110	5,4
200	240	5,3
300	2080	5,0
400	2750	4,6
500	1940	4,1
600	2480	3,7
700	2220	3,3
800	1550	2,7
900	2050	2,3

4.1.2.2 Dureza e módulo de elasticidade

Os valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos pela técnica de nanoindentação dos filmes depositados sem nanopartículas a partir do metano, heptano e da mistura entre os dois precursores são apresentados a seguir:

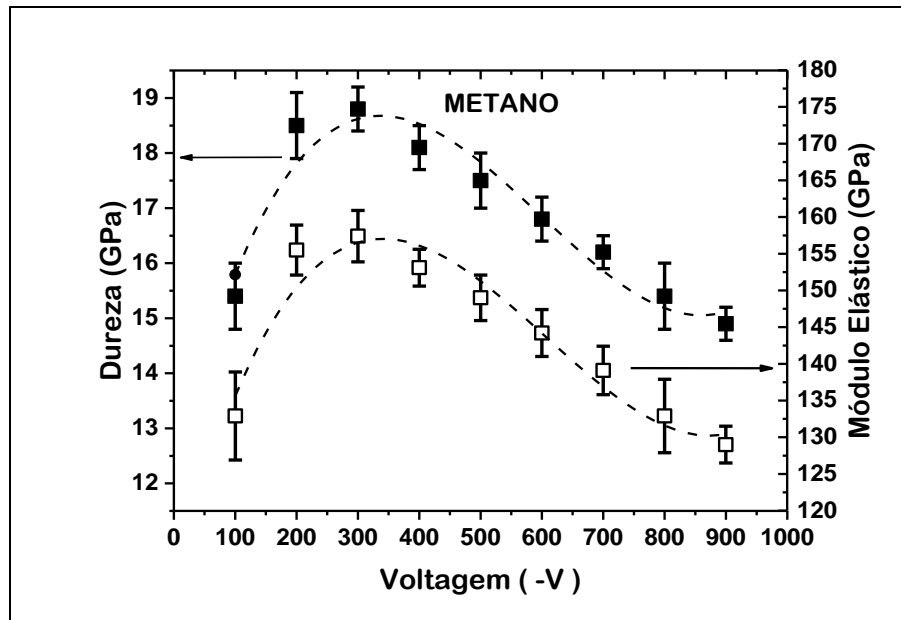


Figura 4.3 - Gráfico da dureza e módulo de elasticidade em função do *self-bias* dos filmes depositados com metano puro. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

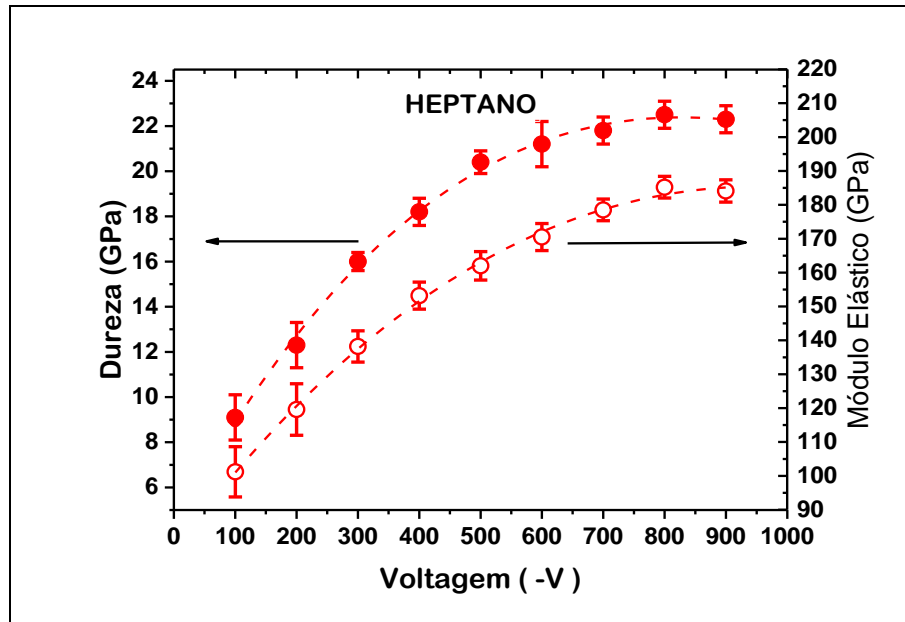


Figura 4.4 - Gráfico da dureza e módulo de elasticidade em função do self-bias dos filmes depositados com heptano puro. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

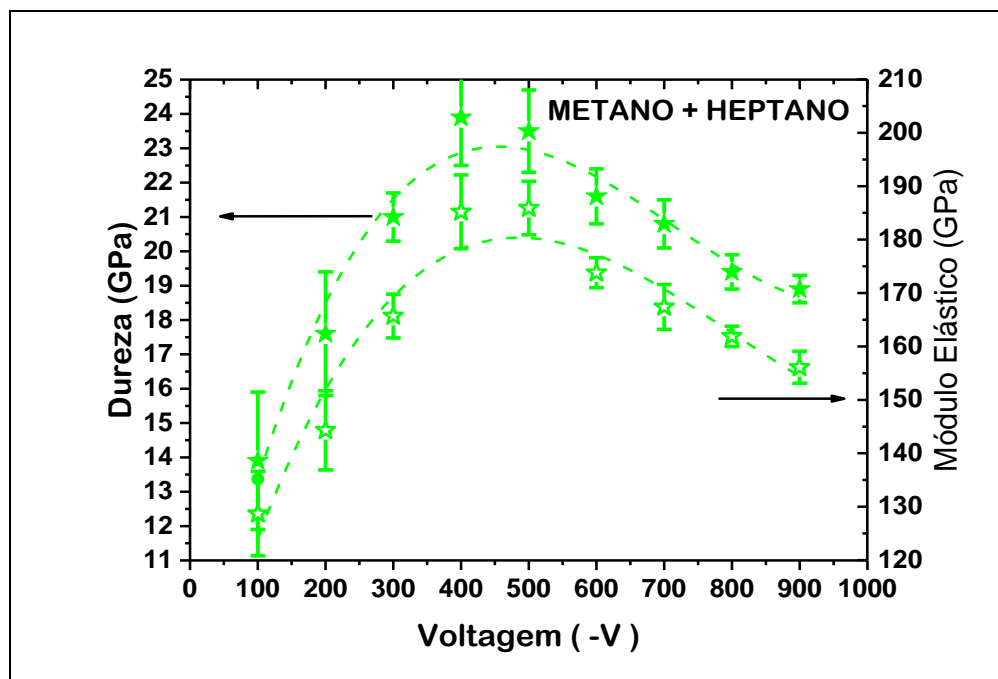


Figura 4.5 - Gráfico da dureza e módulo de elasticidade em função do self-bias dos filmes depositados com metano e heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

Tabela 4.7 – Valores de dureza e módulo de elasticidade filmes depositados a partir de metano puro, da mistura entre metano e heptano (MET+HEP) e do heptano puro.

<i>Self-bias</i> (-V)	METANO		HEPTANO		MET+HEP	
	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)
100	15,4	132,9	9,1	101,2	13,9	128,7
200	18,5	155,5	12,3	119,6	17,6	144,3
300	18,8	157,4	16,0	138,2	21,0	165,7
400	18,1	153,1	18,2	153,2	23,9	185,2
500	17,5	149	20,4	162,0	23,5	185,9
600	16,8	144,2	21,2	170,5	21,6	173,8
700	16,2	139,1	21,8	178,5	20,8	167,4
800	15,4	132,9	22,5	185,2	19,4	161,9
900	14,9	129,0	22,3	184,1	18,9	156,1

Para os filmes produzidos a partir do heptano, ambas as propriedades, dureza e o módulo de elasticidade, aumentam monotonamente apresentando valores máximos 23 GPa e 185 GPa respectivamente, quando depositados com *self-bias* em torno de -800 V, e apresentam uma tendência de redução destes valores para $V_B = -900$ V. Os filmes depositados com metano apresentam os valores máximos 19 GPa e 160 GPa, quando depositados com *self-bias* de aproximadamente -300 V, e decrescem fortemente com o aumento de V_B . Já os filmes depositados a partir da mistura entre os dois precursores atingem os valores máximos 24 GPa e 185 GPa de dureza e módulo de elasticidade respectivamente, quando depositados com *self-bias* entre -400 V e -500 V, e decrescem com o aumento de V_B .

A partir da análise dos gráficos (Figura 4.3, Figura 4.4 e Figura 4.5), pode-se notar que a posição dos máximos de dureza e módulo de elasticidade mudam em função do hidrocarboneto utilizado.

A redução observada nos valores de dureza nos filmes depositados a partir de metano com maiores *self-bias* (-400 V até -900 V) sugere uma grafitização progressiva. Entretanto, para os filmes depositados a partir de heptano há uma evolução na qualidade dos filmes em função do aumento do *self-bias* deixando de ser poliméricos (-100 V e -200 V) e passando a ser tipo DLC quando depositados entre -300 V a -800 V. Esse mesmo efeito é observado nos

filmes depositados a partir da mistura entre os precursores, no entanto, possui o máximo em outro valor de *self-bias* como já mencionado.

Como a elevada dureza dos filmes DLC está, em geral, relacionada a uma tensão interna também muito alta, é interessante comparar essas propriedades dos três grupos de filmes. A Figura 4.6 mostra a relação entre dureza e tensão interna residual dos filmes depositados a partir de metano e heptano e da mistura entre estes. É interessante observar que os filmes com valores máximos de dureza depositados a partir do heptano, de fato, apresentam menor tensão interna que os obtidos a partir do metano ou a partir da mistura.

Com o objetivo de prever a resistência ao desgaste desses filmes, a Figura 4.7 mostra a relação entre a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes depositados a partir de metano e heptano e da mistura entre estes. Em princípio, um bom material resistente ao desgaste seria capaz de suportar as maiores deformações elásticas possíveis (baixo E) em combinação com a menor deformação permanente (alta H) sob uma certa carga. Isto significa que uma grande relação H/E é desejável para um bom material resistente ao desgaste (LEYLAND & MATTHEWS, 2000)

Como podemos ver na Figura 4.7, os filmes depositados a partir de metano apresentam aproximadamente a mesma relação H/E, independentemente do *self-bias* $H/E=0,12$, valor muito próximo dos apresentados por Marques et al (0,13) (MARQUES *et al.*, 1998) e por Jiang et al (0,12) (JIANG *et al.*, 1989), valores estes que revelam o caráter amorfo dos materiais estudados (HILL, 1998). No entanto, os filmes obtidos a partir de heptano apresentam baixos valores de H/E para baixos valores de *self-bias*, mas para $|V_B| > 400$ V a razão H/E aumenta e é maior que a dos filmes de metano. Observa-se um comportamento análogo para os filmes depositados a partir da mistura entre os precursores, porém, a razão H/E para estes filmes é ainda levemente superior aos filmes depositados com heptano para $|V_B| = 400$ V. Esta é uma característica promissora desses filmes em relação à sua aplicação tribológica. Deve-se observar que o teor de hidrogênio desses filmes é baixo (como apresentado na Figura 4.11) e o hidrogênio desempenha um papel fundamental nas propriedades tribológicas dos filmes de DLC (ERDEMIR & DONNET, 2006). É importante destacar que esses resultados apresentados devem ser completados com a medida de resistência ao desgaste afim de uma avaliação concluinte.

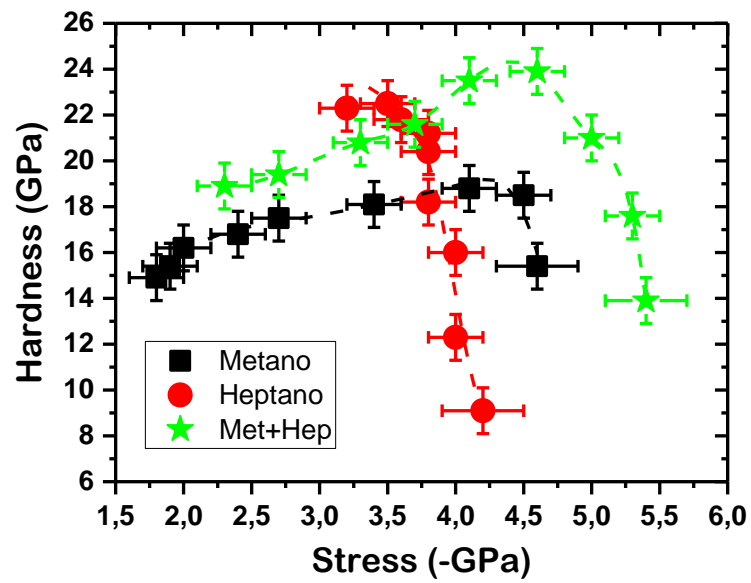


Figura 4.6 - Gráficos da dureza em função da tensão interna dos filmes depositados com metano, heptano e a partir da mistura. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

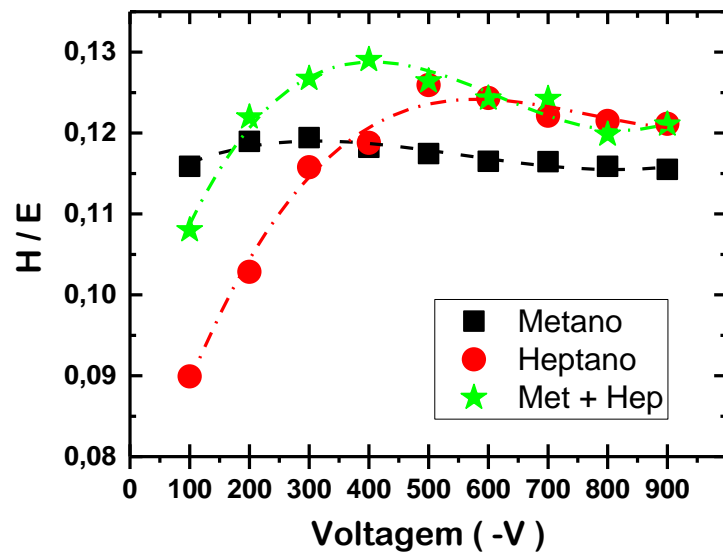


Figura 4.7 - Gráficos da razão entre dureza e o módulo de elasticidade H/E em função do *self-bias* dos filmes depositados com metano, heptano e a partir da mistura. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho

A análise da espectroscopia no infravermelho revela informações importantes em relação às ligações químicas do material. Nesta seção são apresentados os resultados dos espectros de absorção no infravermelho para os filmes obtidos a partir das deposições dos diferentes precursores: metano, heptano e a partir da mistura entre os dois precursores.

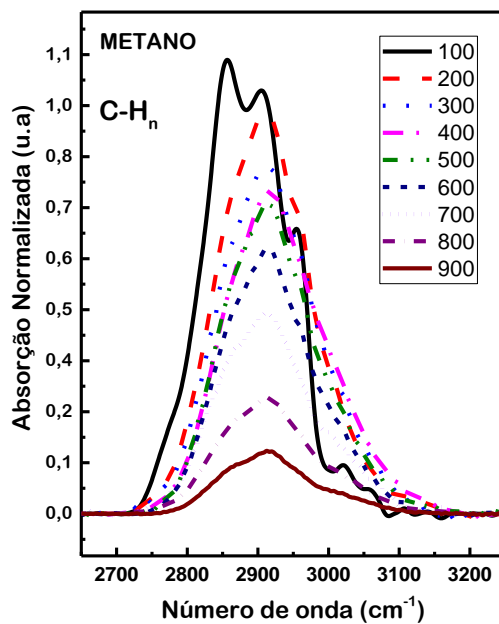


Figura 4.8 - Espectro de absorção no infravermelho na região das bandas CH_n entre 2800 até 3100 cm^{-1} , dos filmes depositados com metano puro.

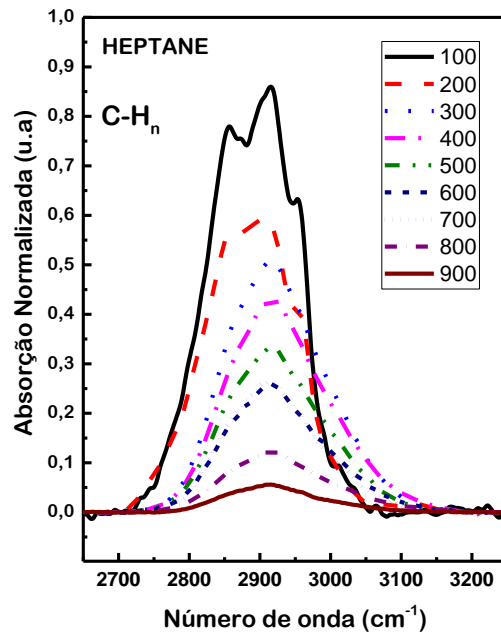


Figura 4.9- Espectro de absorção no infravermelho na região das bandas CH_n entre 2800 até 3100 cm^{-1} , dos filmes depositados com heptano puro.

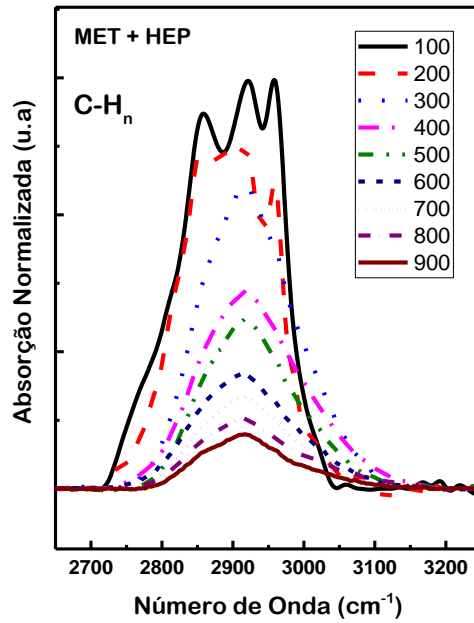


Figura 4.10 – Espectro de absorção no infravermelho na região das bandas CH_n entre 2800 até 3100 cm^{-1} , dos filmes depositados a partir da mistura de metano mais heptano (1:1).

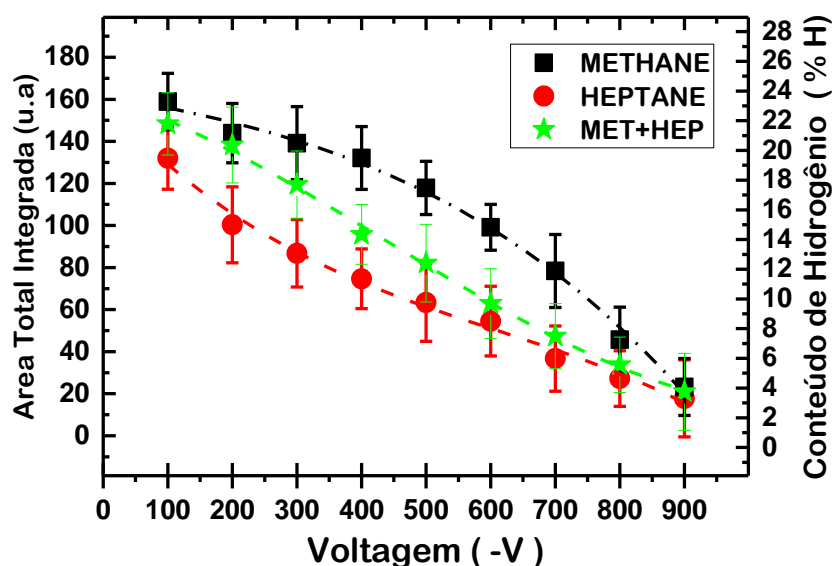


Figura 4.11 – Gráfico da área total integrada em função do *self-bias* dos filmes depositados com metano puro, heptano puro e com a mistura de metano mais heptano (1:1). As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

Observa-se nas Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10 que a intensidade dos picos na região correspondente ao modo de estiramento das ligações CH_n ($\sim 2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) diminuem com o aumento do *self-bias*, indicando que há uma redução na densidade dessas ligações. A Figura 4.11 mostra a área total integrada dessas bandas de absorção. Segundo Ristein et al., isso pode ser tomado como uma medida do conteúdo de hidrogênio ligado dos filmes a-C:H, desde que estes não sejam de estrutura polimérica (RISTEIN *et al.*, 1998). Este fato reforça o indicativo que há uma forte redução do conteúdo de hidrogênio presente nos filmes em função do aumento do *self-bias* de deposição para todos os três grupos de filmes, como apresentado também por (KOIDL *et al.*, 1990);(DAMASCENO *et al.*, 2000). Os dados indicam que talvez, exceto pelos valores mais baixos e mais altos de *self-bias*, os filmes depositados a partir do metano são mais hidrogenados que os depositados a partir do heptano e também dos filmes depositados a partir da mistura.

Como dissemos antes, a absorção de infravermelho pode produzir valores errados de conteúdo de hidrogênio para filmes a-C:H poliméricos, então os filmes depositados com os menores valores de *self-bias* podem ser descartados. Portanto, concluímos que todos os filmes depositados com metano, exceto apenas os filmes depositados com a maior voltagem de *self-bias*, apresentam maior conteúdo de hidrogênio que os filmes depositados a partir do heptano. Acredita-se que este resultado seja uma consequência da maior proporção de hidrogênio por

carbono da molécula de metano $H/C=4$ do que da molécula de heptano ($H/C=2,29$) e também do bombardeio de íons reduzidos no caso do plasma de metano.

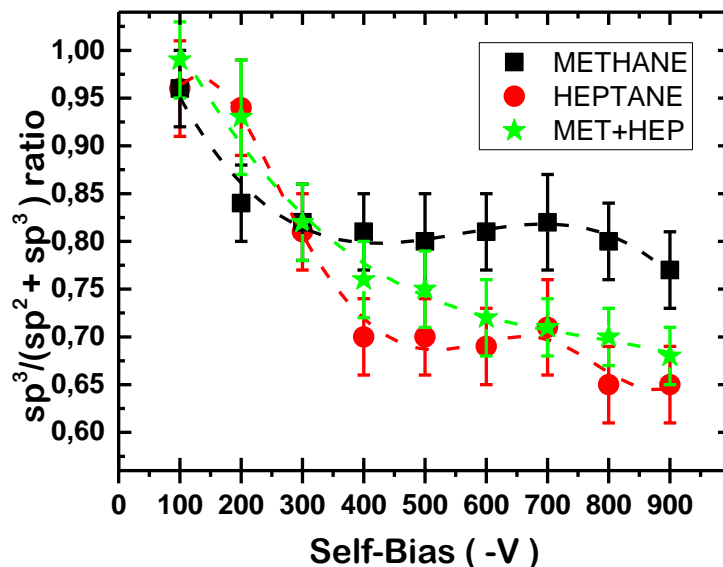


Figura 4.12 - Gráfico da razão $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ em função do *self-bias* dos filmes depositados com metano puro, heptano puro e com a mistura de metano mais heptano (1:1). As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

A Figura 4.12 mostra o gráfico da razão $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ das bandas de estiramento CH em função do *self-bias*. Fica claro que, em todos os casos, a densidade de ligações sp^3CH_x está inicialmente próxima de 1,0, diminui até $V_B = 400$ V, depois mantém-se aproximadamente inalterada entre 400 V e 700 V e depois disso diminui muito ligeiramente, exceto pelos valores dos filmes depositados a partir da mistura dos dois precursores que diminuem exponencialmente com o aumento de V_B , e têm seus valores, entre 400 V e 900 V, aproximadamente iguais às médias entre os valores determinados para os filmes de metano puro e heptano puro. Mesmo para os mais elevados valores de *self-bias*, a densidade de ligações sp^3CH_x (CH, CH_2 e CH_3) ainda é de 60-70% do total de ligações CH, apesar do maior caráter sp^2 dos filmes, que resultam do bombardeamento iônico, como já discutido. A razão $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ das ligações CH é ligeiramente (~ 10%) maior para filmes depositados a partir de metano quando comparados àqueles depositados a partir de heptano com o mesmo *self-bias*, o que provavelmente está relacionado ao maior conteúdo de hidrogênio.

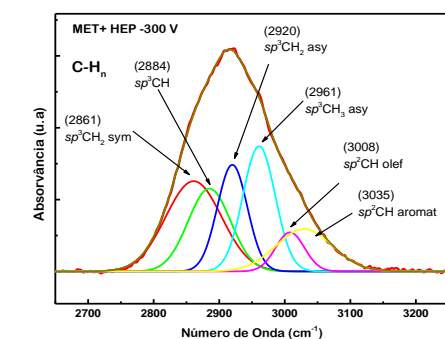
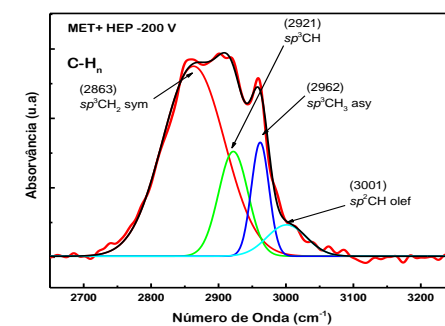
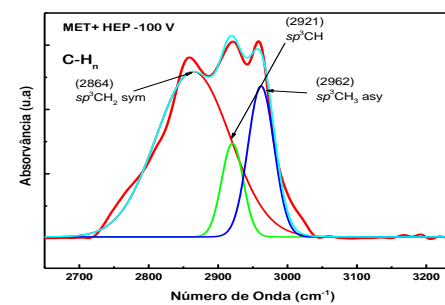
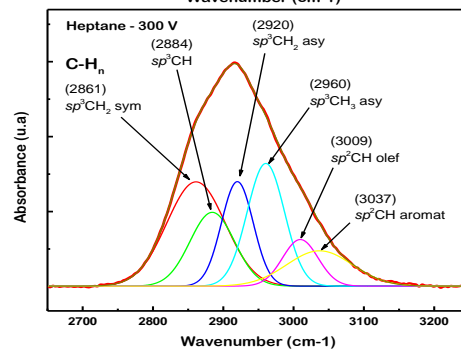
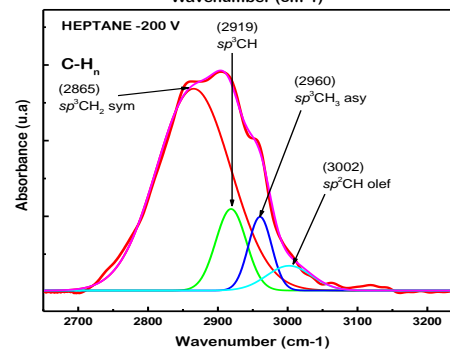
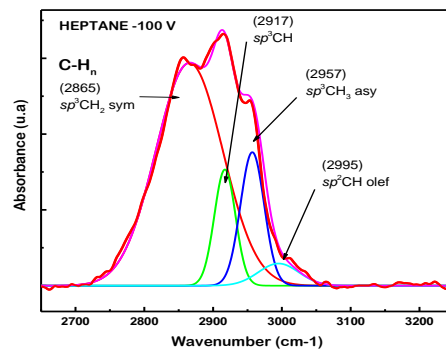
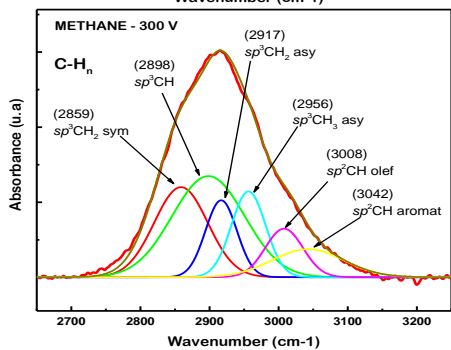
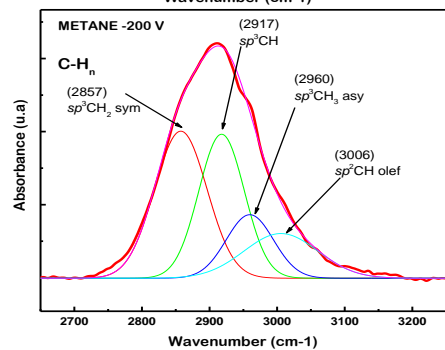
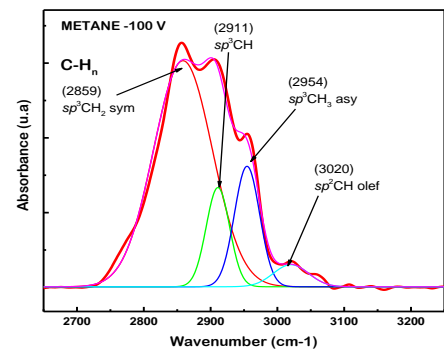


Figura 4.13 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de metano: (a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V.

Figura 4.14 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de heptano:(a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V.

Figura 4.15 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de Met+Hep:(a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V.

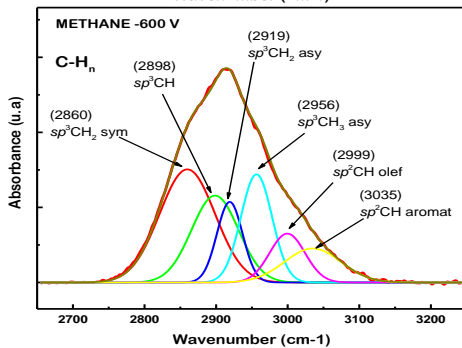
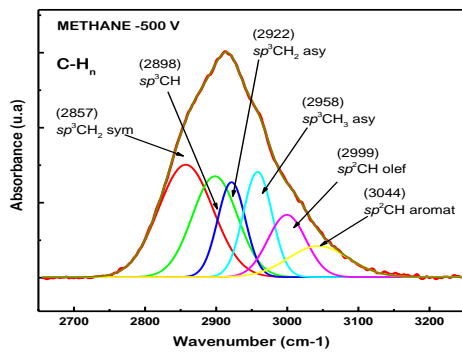
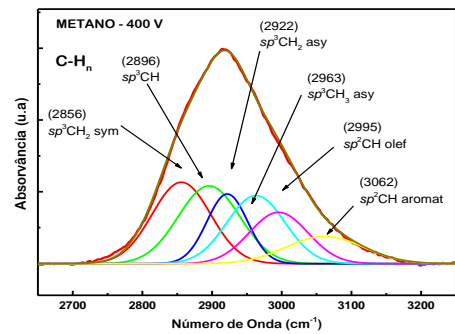


Figura 4.16 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de metano: (a) -400 V, (b) -500 V, (c) -600 V.

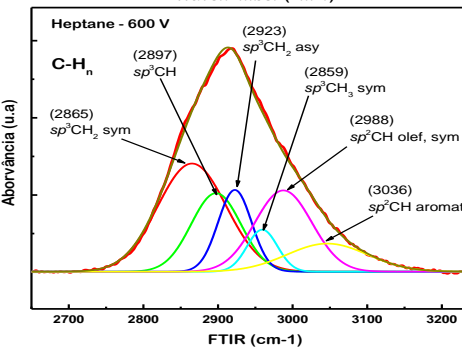
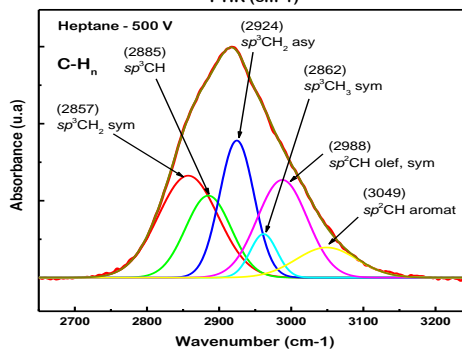
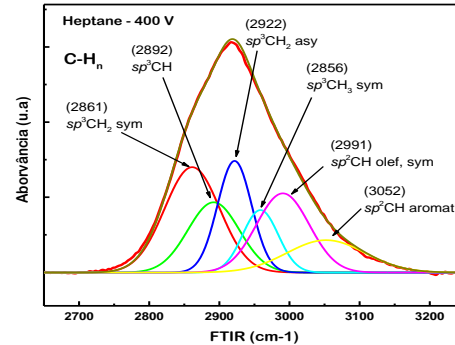


Figura 4.17 Espectro de absorção dos filmes depositados a partir de heptano:(a) -400 V, (b) -500 V, (c) -600 V.

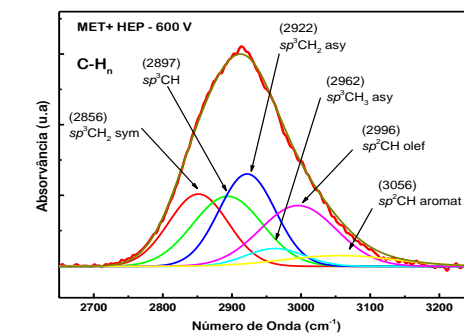
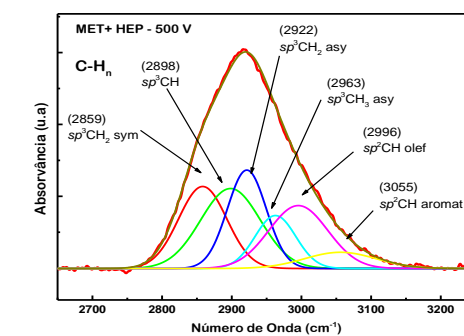
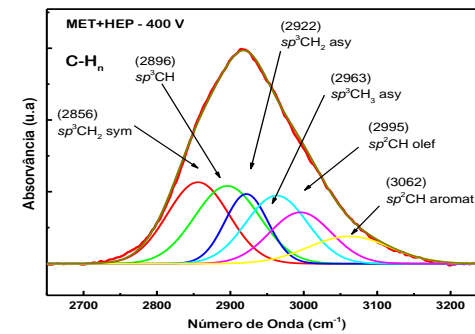


Figura 4.18 Espectro do absorção filmes depositados a partir de Met+Hep: (a) -400 V, (b) -500 V, (c) -600 V.

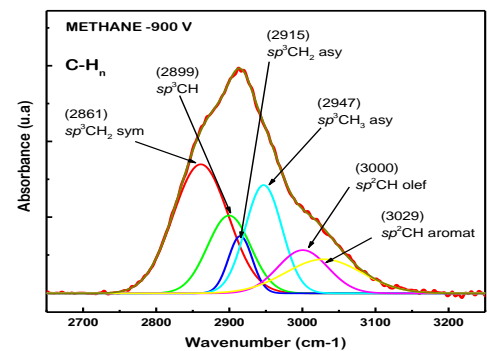
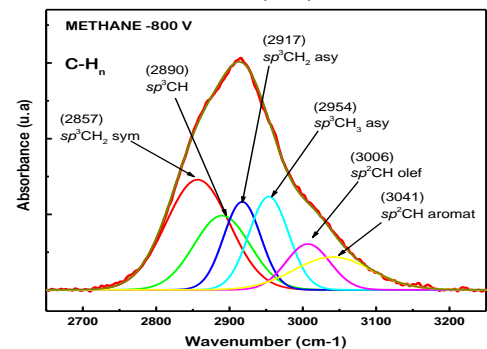
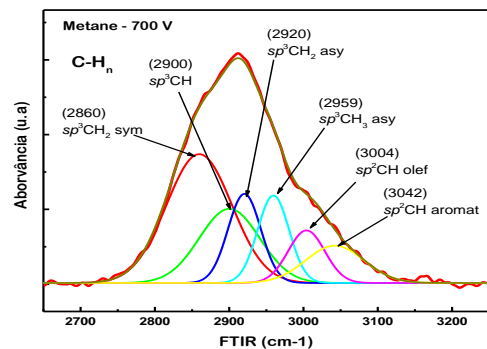


Figura 4.19 - Espectro do absorção filmes depositados a partir de metano: (a) -700 V, (b) -800 V, (c) -900 V.

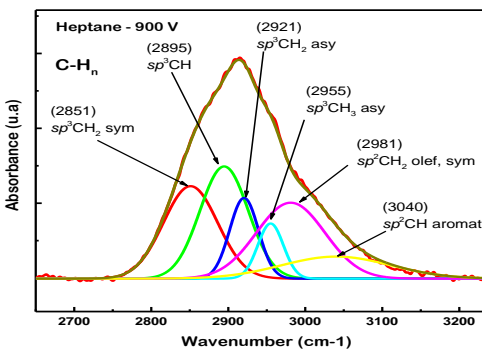
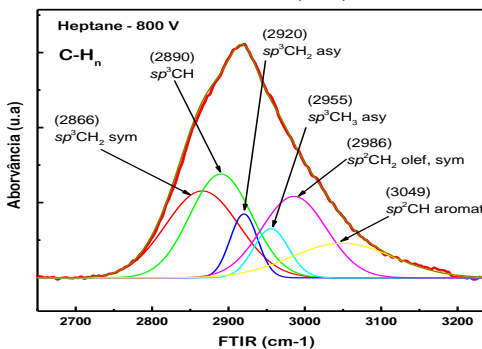
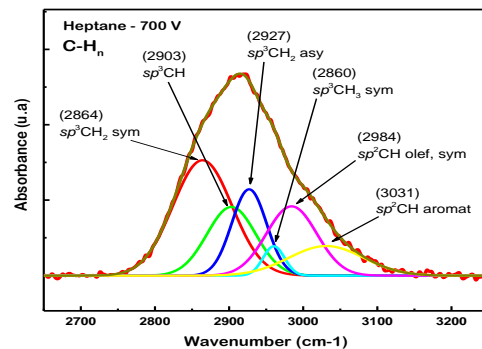


Figura 4.20 - Espectro do absorção filmes depositados a partir de heptano: (a) -700 V, (b) -800 V, (c) -900 V.

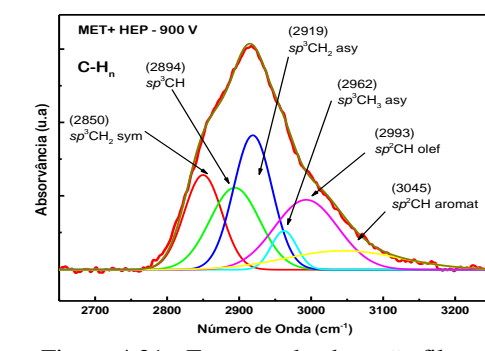
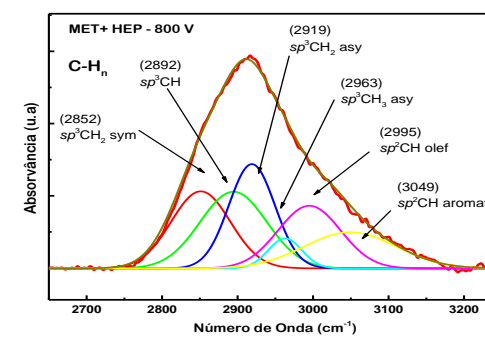
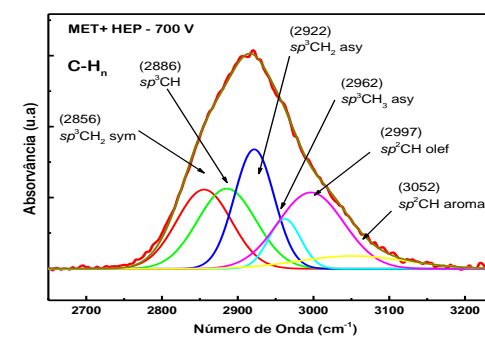


Figura 4.21 - Espectro do absorção filmes depositados a partir de Met+Hep: (a) -700 V, (b) -800 V, (c) -900 V.

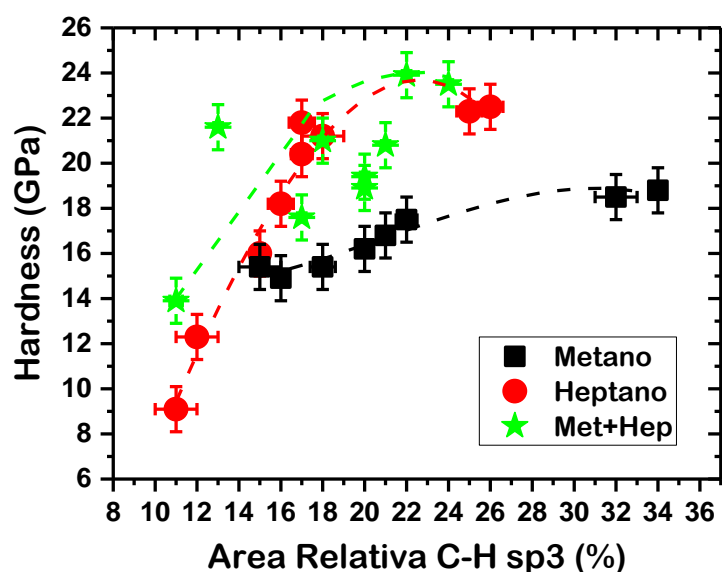


Figura 4.22 - Gráficos da dureza em função da área relativa do pico equivalente a ligação sp^3 C-H dos filmes depositados com metano, heptano e a partir da mistura. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

Analisando mais detalhadamente a região das bandas C-H dos espectros de absorvância no IV, pode-se identificar quais as hibridizações dos carbonos aos quais os átomos de hidrogênio estão ligados. Para isto, foi realizado o processo de deconvolução utilizando a função gaussiana para o melhor ajuste, os gráficos de absorvância com a deconvolução realizada são apresentados nas Figura 4.13 até Figura 4.21.

Analisando estas pode-se extrair as seguintes informações:

- 1- Os três grupos de filmes, depositados com metano, heptano e a partir da mistura de metano mais heptano com *self-bias* de -100 V não apresentam nenhum pico característico ao tipo de ligação sp^2 e apenas as ligações sp^3 o que indica o caráter polimérico dos filmes.
- 2- Nota-se que quando depositado a partir de metano com *self-bias* de -300 V o filme apresenta a maior densidade de ligações do sp^3 C-H, assim como o filme depositado a partir de heptano com *self-bias* de -800 V e para o filmes depositado a partir da mistura apresenta a maior densidade dessas ligações com *self-bias* de -500 V. Esses resultados, juntamente com Figura 4.22, comprovam a relação de direta proporcionalidade entre a densidade de ligações do tipo sp^3 C-H com a dureza, como mencionado por Ristein et al (RISTEIN *et al.*, 1998).

- 3- Nota-se também que com o aumento do *self-bias*, após o valor no qual se atinge a máxima dureza, há o aumento da densidade de ligações tipo sp^2 CH_x , efeito já muito bem explicado por outros autores, conhecido como processo de grafitação.

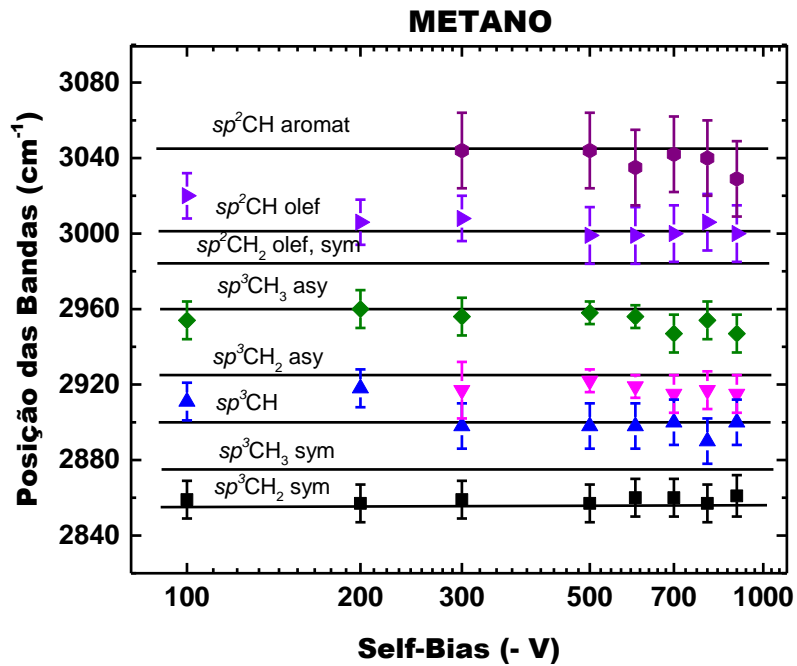


Figura 4.23 - Posição das bandas C-H do modo vibracionais de estiramento em função do *self-bias*, dos filmes depositados a partir de metano puro. As linhas horizontais representam os valores médios determinados na literatura.

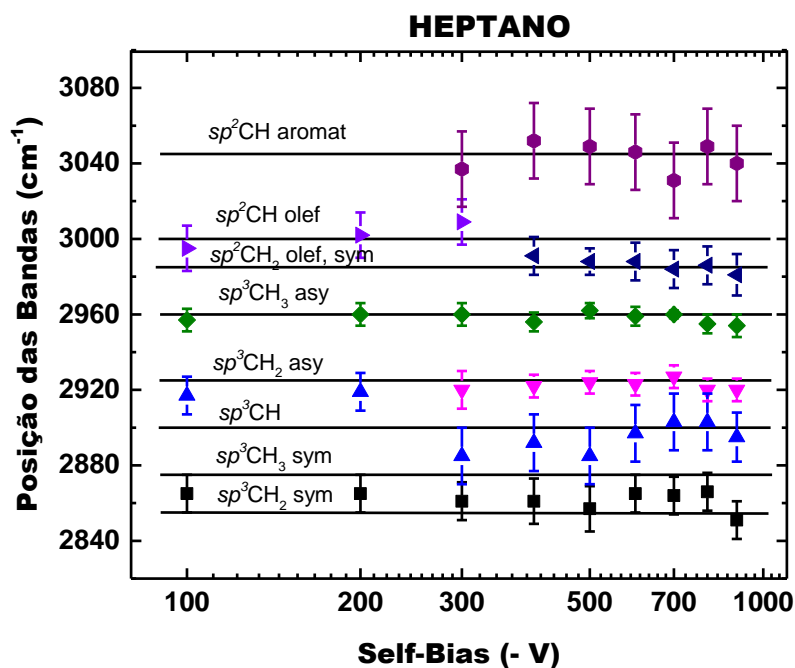


Figura 4.24 – Posição das bandas C-H do modo vibracionais de estiramento em função do *self-bias* dos filmes depositados a partir de heptano puro. As linhas horizontais representam os valores médios determinados na literatura.

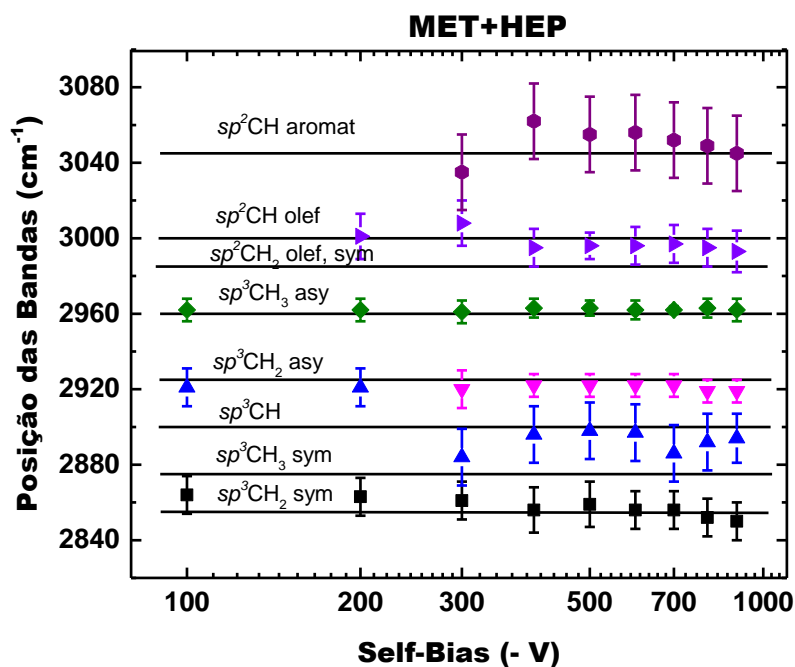


Figura 4.25 - Posição das bandas C-H do modo vibracionais de estiramento em função do *self-bias* dos filmes depositados a partir da mistura de metano mais heptano. As linhas horizontais representam os valores médios determinados na literatura.

As Figura 4.23, Figura 4.24 e a Figura 4.25 mostram a posição das bandas C-H do modo vibracionais de estiramento equivalentes as ligações: sp^3CH_2 simétrico, sp^3CH_3 simétrico, sp^3CH , sp^3CH_2 assimétrico, sp^3CH_3 assimétrico, sp^2CH_2 olefínico simétrico, sp^2CH olefínico, sp^2CH aromático e seus respectivos valores de erro para os três grupos de filmes depositados em função do self-bias. As linhas na horizontal foram inseridas intencionalmente e servem como guia para os olhos, estas representam os valores médios referentes a cada uma das bandas e já foram apresentados (Tabela 2.3). Pode-se observar que as posições das bandas estão de acordo com os valores médios encontrados na literatura. E ainda, como apresentado por Ristein et al, observa-se que algumas das bandas sofrem pequenos deslocamentos para maiores ou menores frequências em função do aumento do *self-bias* no qual o filme foi depositado. Com elevados valores de *self-bias*, há o aumento da quantidade de ligações cruzadas (*cross-linking*) da rede amorfa, e, conseqüentemente, alteram as frequências vibracionais dos modo C-H dos seus valores médios (RISTEIN *et al.*, 1998).

4.1.4 Espetroscopia Raman

Os espectros Raman do filme de carbono amorfo depositados a partir dos precursores metano, heptano e da mistura de ambos são apresentados nesta seção. A Figura 4.26 apresenta o espectro Raman com luz visível e a inclinação do espectro causada pelo efeito de fotoluminescência, que pode ser correlacionada com o teor de hidrogênio presente em cada filme, como apresentado por Casiraghi (CASIRAGHI *et al.*, 2005). Para obter os parâmetros das bandas D e G é necessário realizar a deconvolução em dois picos gaussianos do espectro Raman após a subtração das linhas de base (Figura 4.27) e assim é possível mensurar as seguintes grandezas: as intensidades das bandas D (I_D) e G (I_G); a posição das bandas D e G, e a largura à meia altura (FWHM) das bandas, esses valores são apresentados na Tabela 4.8, Tabela 4.9 e Tabela 4.10, respectivamente para cada grupo.

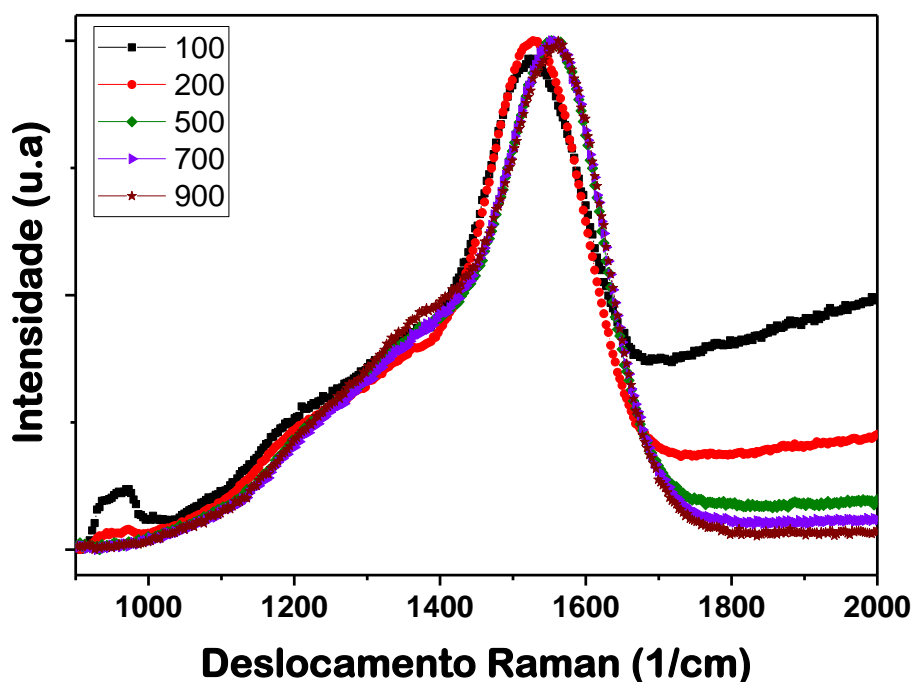


Figura 4.26 - Espectro Raman dos filmes depositado a partir do heptano, sem a subtração da inclinação da linha de base e normalizados em função do pico G.

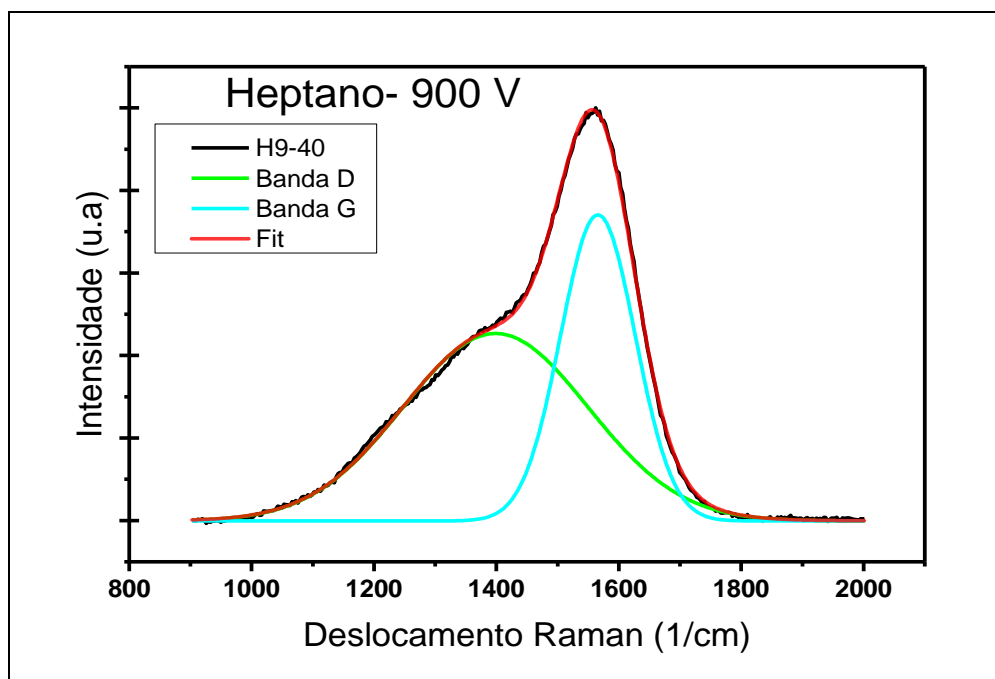


Figura 4.27 – Espectro Raman do filme de heptano depositado a -900 V com a deconvolução das bandas D e G utilizando um duplo pico gaussiano.

Através do mesmo método apresentado por Casiraghi, para a obtenção dos valores do conteúdo de hidrogênio dos filmes foram determinadas novas constantes que são apresentadas a seguir.

Casiraghi, 2005	$H (at. \%) = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [um] \right\}$	<i>Equação 10</i>
-----------------	--	-------------------

Metano	$H (at. \%) = 14,7 + 11,4 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [um] \right\}$	<i>Equação 11</i>
--------	--	-------------------

Heptano	$H (at. \%) = 10,1 + 17,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [um] \right\}$	<i>Equação 12</i>
---------	--	-------------------

Met+Hep	$H (at. \%) = 8,1 + 22,1 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [um] \right\}$	<i>Equação 13</i>
---------	---	-------------------

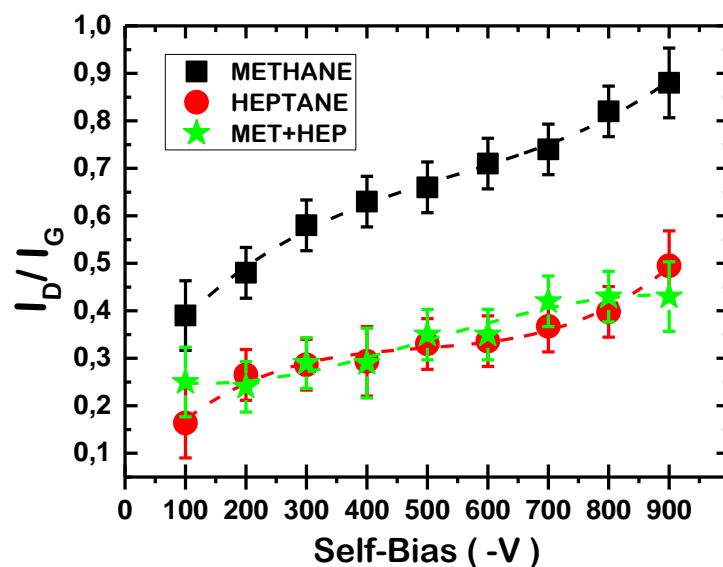


Figura 4.28 - Gráfico da razão I_D/I_G em função do *self-bias* para os três grupos de filmes depositados: a partir de heptano puro, metano puro e a mistura de metano mais heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

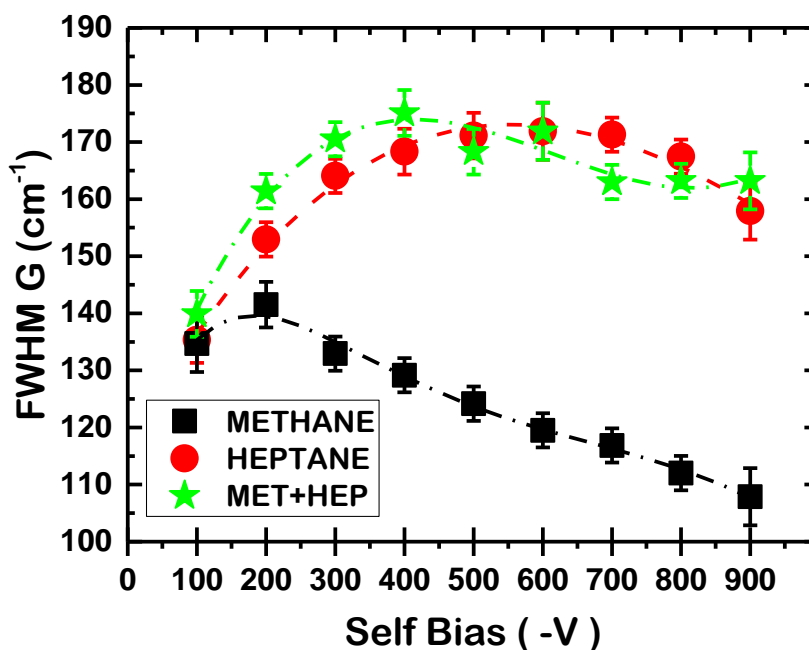


Figura 4.29 - Gráfico da largura total à meia altura em função do *self-bias* para os três grupos de filmes depositados: a partir de heptano puro, metano puro e a mistura de metano mais heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

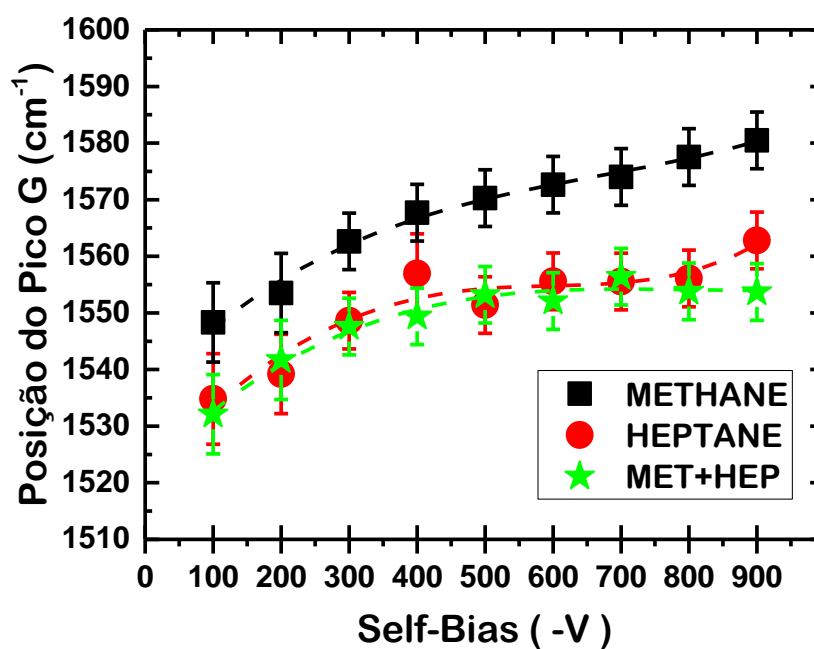


Figura 4.30 – Gráfico da posição do pico G em função do *self-bias* para os três grupos de filmes depositados: a partir de heptano puro, metano puro e a mistura de metano mais heptano. As linhas tracejadas servem apenas como guia para os olhos.

Tabela 4.8 – Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras depositadas a partir de metano puro.

AMOSTRAS	Posição da banda D (cm-1)	Posição da banda G (cm-1)	I(D)/I(G)	FWHM (D)	FWHM (G)	[H] (%)
METANO						
34,02875	1398,7	1548,3	0,39	356,0	134,7	23,2
M2-300	1397,6	1553,5	0,48	355,2	141,5	18,2
M3-340	1397,3	1562,6	0,58	354,4	132,9	16,6
M4-350	1397,2	1567,7	0,63	354,1	129,1	15,1
M5-260	1396,9	1570,3	0,66	353,6	124,2	14,3
M6-255	1396,8	1572,6	0,71	352,6	119,5	13,5
M7-170	1395,7	1574,0	0,74	351,1	116,8	11,9
M8-190	1393,4	1577,5	0,82	349,7	112,0	7,7
M9-170	1392,1	1580,5	0,88	349,6	107,9	3,8

Tabela 4.9 - Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras depositadas a partir de heptano puro.

AMOSTRAS HEPTANO	Posição da banda D (cm-1)	Posição da banda G (cm-1)	I(D)/I(G)	FWHM (D)	FWHM (G)	[H] (%)
H1-30	1366,6	1534,7	0,16	222,1	135,3	23,1
H2-26	1334,1	1539,2	0,27	302,9	152,9	19,6
H3-95	1355,2	1548,6	0,30	343,3	164,1	16,1
H4-75	1355,1	1556,9	0,30	326,0	168,3	12,5
H5-65	1361,7	1551,4	0,33	340,6	171,1	10,5
H6-50	1371,4	1555,6	0,35	329,8	171,9	9,9
H7-45	1366,7	1555,5	0,36	335,5	171,3	8,2
H8-40	1376,6	1556,0	0,40	352,8	167,4	7,9
H9-40	1391,9	1562,8	0,49	351,6	157,9	3,1

Tabela 4.10 - Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras depositadas a partir da mistura de metano mais heptano.

AMOSTRAS METANO + HEPTANO	Posição da banda D (cm-1)	Posição da banda G (cm-1)	I(D)/I(G)	FWHM (D)	FWHM (G)	[H] (%)
MH1-22	1347,3	1532,1	0,25	321,1	139,9	27,9
MH2-30	1330,5	1541,7	0,24	259,6	161,4	20,9
MH3-180	1342,8	1547,6	0,29	307,7	170,5	21,4
MH4-150	1339,5	1549,4	0,29	308,0	175,1	9,7
MH5-100	1370,8	1553,2	0,35	351,2	168,3	8,8
MH6-100	1362,7	1552,1	0,35	367,1	171,9	9,8
MH7-65	1382,9	1556,4	0,42	358,0	163,0	6,8
MH8-50	1381,5	1553,8	0,43	355,4	163,2	2,9
MH9-60	1380,9	1553,7	0,43	356,5	163,2	3,6

A Figura 4.28 mostra que os valores da razão relativa entre as intensidades das bandas I_D/I_G aumentam em função do aumento do *self-bias* para todos os três grupos de filmes. O aumento da razão I_D/I_G , ou seja, o aumento da intensidade da banda D em relação a banda G, assim como o deslocamento da posição da banda G para valores maiores, indicam que há um

crescimento da desordem associada aos aglomerados grafíticos, ao passo que o seu declínio sugere um aumento no grau de ordenação dos filmes.

Os valores de I_D/I_G dos filmes depositados a partir do metano são bem superiores aos valores dos filmes depositados com heptano e a partir da mistura entre os dois precursores. A razão I_D/I_G dos filmes depositados com heptano e a partir da mistura entre os dois precursores são maiores para valores mais elevados de *self-bias* ($|V_B| = 800 - 900$ V) e são comparáveis aos valores da razão I_D/I_G dos filmes depositados a partir do metano nos valores de *self-bias* mais baixos ($|V_B| = 100 - 200$ V). Esse comportamento é um indicativo de que o caráter sp^3 é mais pronunciado para os filmes depositados com metano do que os demais. Essa imagem é consistente com bombardeamento iônico mais forte do plasma de metano em comparação com o plasma de heptano e a mistura, o que resulta em um menor grau de grafitação destes filmes (depositados com heptano e a partir da mistura). No entanto, em todos os três casos, há aumento semelhantemente constante da razão I_D/I_G por um fator de aproximadamente 2,5 com o aumento do *self-bias*. Quando maior é a voltagem de *self-bias*, maiores serão a corrente e a energia dos íons resultantes, resultando no aumento da grafitação dos filmes.

O aumento da razão I_D/I_G dos filmes a-C:H, tem sido associado ao aumento no tamanho e na quantidade de ilhas de carbono sp^2 e, conseqüentemente, uma redução da razão sp^3/sp^2 (FERRARI & ROBERTSON, 2000), ocorrendo o feito de grafitação progressiva dos filmes em função do aumento do *self-bias* (SCHWAN *et al.*, 1996b); (TAMOR & VASSELL, 1994); (PRAWER *et al.*, 1996).

A Figura 4.29 mostra o gráfico da largura total à meia altura (FWHM) do pico *G* do Raman em função do *self-bias* para os três grupos de filmes. Observa-se que os filmes depositados a partir do heptano, inicialmente, apresentam um aumento do FWHM *G* atingindo um máximo em $V_B = -600$ V e decrescendo para *self-bias* mais altos. Igualmente ocorre para os filmes depositados a partir da mistura entre os precursores, no entanto, este grupo atinge um máximo em $V_B = -400$ V e depois decresce com o aumento de V_B . Já os filmes depositados a partir do metano, apresentam um máximo em $V_B = -200$ V e depois uma diminuição constante do FWHM do pico *G* com o aumento do *self-bias*.

A Figura 4.30 mostra o gráfico da posição do pico *G* do Raman em função do *self-bias*, para os três grupos de filmes. Observa-se o mesmo comportamento para os três grupos, há um descolamento do pico *G* para maiores valores de frequência com o aumento do *self-bias*.

Segundo Tamor e Vassel, a posição da banda G desloca-se para frequências maiores com a diminuição do conteúdo de hidrogênio (TAMOR & VASSELL, 1994).

Tanto os valores de FWHM(G) como a posição da banda G medem a desordem do material. Entretanto, FWHM(G) é mais sensível à desordem estrutural, enquanto que a posição da banda G é mais sensível à desordem topológica (CASIRAGHI *et al.*, 2005). A desordem estrutural aumenta com o ângulo da ligação e comprimento das distorções, enquanto que a desordem topológica aumenta com o tamanho e a forma da distribuição dos aglomerados de sp^2 .

4.1.5 Discussão complementar

O comportamento observado sugere que os filmes depositados a partir do heptano e da mistura entre os precursores mudam da estrutura mais polimérica (PLC) para estrutura semelhante ao diamante (DLC) à medida que aumenta o V_B , enquanto os filmes depositados a partir do metano apresentam transição da estrutura PLC para DLC e depois para a estrutura tipo grafite (GLC), como documentado na literatura (ROBERTSON, 2002). Para compreender o que ocorre, duas explicações são necessárias: primeiro, no que diz respeito ao potencial de ionização (IE) do precursor e, segundo, a energia aparente (AE).

Já é conhecido que a dureza do filme é consequência direta da sua densificação causada pelo bombardeamento iônico e filmes que apresentam elevado valor de dureza são formados preferencialmente por íons CH_3^+ que colidem com a superfície com um valor ótimo de energia, como explicado pelo modelo de subimplantação de Robertson (ROBERTSON, 1993), e que a taxa de deposição, que é devida às espécies neutras, já mencionada na seção 4.1.1, está diretamente relacionada com o potencial de ionização do precursor,.

O potencial de ionização do heptano é menor (IE = 9,9 eV) do que o metano (IE = 12,6 eV) (NIST, 2017), logo a taxa de deposição do heptano é maior, como mostram os resultados. Entretanto, o potencial de ionização por si só não explica a diferença apresentada entre a relação dos valores máximos de dureza, dos filmes de heptano e metano, com os valores de self-bias. Pode-se explicar esse processo através da energia aparente, também conhecida como potencial de aparência - AE (energia mínima que deve ser fornecida a um átomo ou molécula de fase gasosa para produzir um íon, com unidade de elétron volts). Essa energia dos íons depende do hidrocarboneto precursor que é utilizado, por exemplo, a fragmentação do metano, causada pelo

plasma, pode formar íons CH_3^+ , CH_2^+ e CH^+ além dos radicais neutros. Já a fragmentação do heptano pode formar uma grande variedade de íons, por exemplo: C_6H_x^+ ; C_5H_x^+ ; C_4H_x^+ ; C_3H_x^+ ; C_2H_x^+ ; entre outros (NIST, 2017).

O potencial de aparição da molécula de metano para formar um íon CH_3^+ é $\text{AE} = 14,2 \text{ eV}$ (WILLIAMS & HAMILL, 1968), já para a formação do mesmo íon CH_3^+ a partir da molécula de heptano $\text{AE} = 27,9 \text{ eV}$ (OLMSTED *et al.*, 1964). Esses valores mostram que as moléculas de heptano necessitam de mais energia para a formação do íon CH_3^+ , mesmo tendo um potencial de ionização menor. Portanto, como o bombardeamento iônico pelos íons CH_3^+ é um fator chave necessário para a densificação da rede amorfa, é razoável concluir que os filmes depositados a partir do heptano atinjam a estrutura DLC em valores mais elevados de V_B . Koidl *et al.* apresentam um elaborado estudo sobre a fragmentação do plasma para diferentes hidrocarbonetos (KOIDL *et al.*, 1990).

Segundo Robertson, ao passo que baixos valores de energia de bombardeamento não são capazes de induzir a formação de carbonos com hibridização sp^3 , elevados valores dessa energia promovem a geração de defeitos na matriz de carbono tornando o material semelhante ao grafite (ROBERTSON, 2002); (TAMOR & VASSELL, 1994); (LIFSHITZ *et al.*, 1990). Conseqüentemente, apenas uma estreita janela de valores de energia é capaz de promover a deposição de filmes a-C:H com elevada dureza (ROBERTSON, 1991), o que explica o máximo de dureza para *self-bias* diferentes em função do precursor.

4.2 Dispersão e estabilização da nanopartículas de sílica

Para a obtenção dos filmes DLC nanocompósitos se faz necessário que as nanopartículas de sílica utilizadas no processo estejam realmente dispersas. A dispersão e caracterização morfológica dessas nanopartículas é parte essencial deste trabalho.

A metodologia empregada para a dispersão e estabilização das nanopartículas de sílica foi a nanoencapsulação, que pode ser também chamado de funcionalização da superfície da nanopartícula, todos detalhes do procedimento estão descritos na seção 3.3.1.

4.2.1.1 Tamanho das nanopartículas de sílica

A medida do diâmetro das nanopartículas de sílica foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão de forma a confirmar a efetividade de processo de nanoencapsulação e a dispersão das mesmas.. Foram realizadas imagens antes e depois do processo de funcionalização.

A Figura 4.31 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostra a superfície de uma amostra de silício após ser mergulhada na mistura de heptano com nanopartículas de sílica (A 200 hidrofílicas) sem que houvesse nenhum tratamento nestas NPs. Podemos observar os aglomerados de diversos tamanhos de 1 μm até 10 μm , o que seria entre 100 a 1000 vezes o tamanho original da partícula (12 nm). Este alto grau de aglomeração dificulta uma distribuição homogênea das nanopartículas, prejudicando assim a obtenção do nanocompósito.

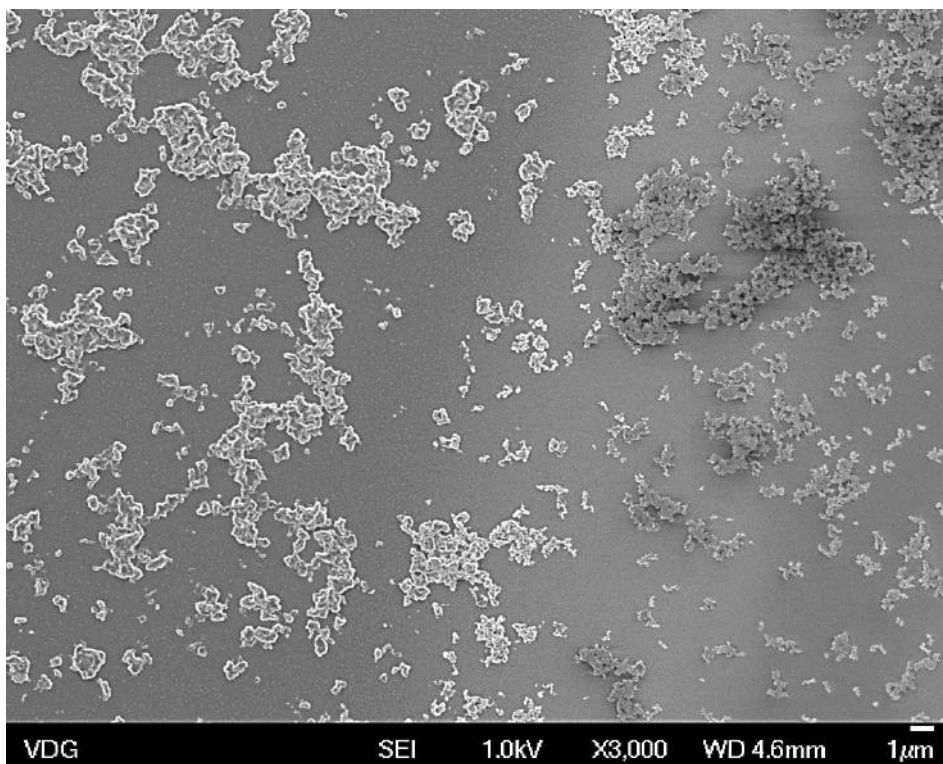


Figura 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura: aglomerados de nanopartículas de sílica (A 200 hidrofílicas sem tratamento) sobre silício.

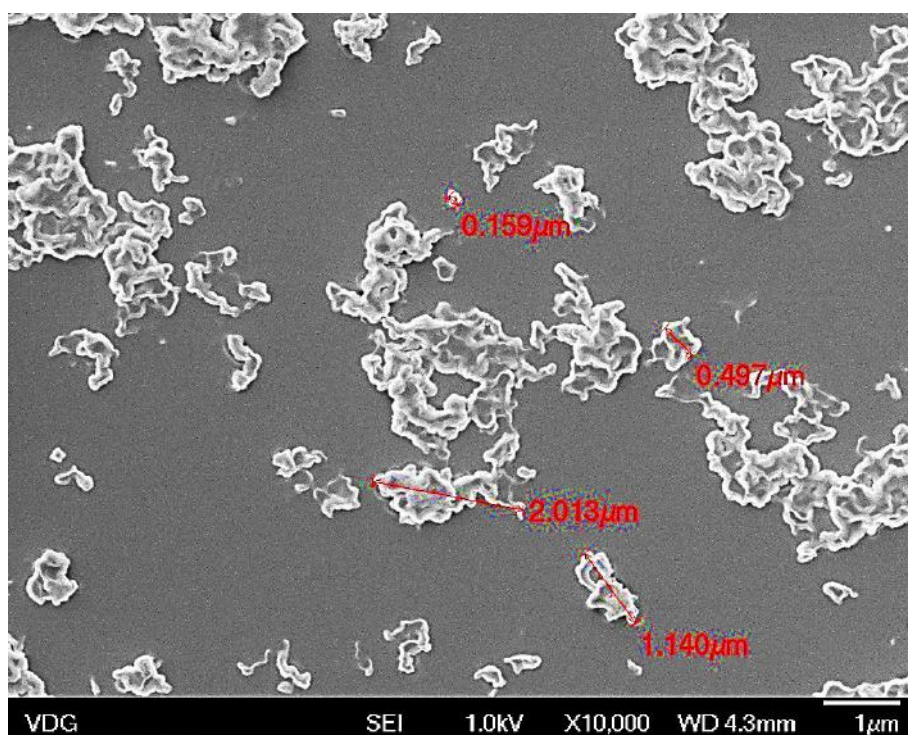


Figura 4.32 - Microscopia eletrônica de varredura: aglomerados de nanopartículas de sílica (A 200 hidrofílicas sem tratamento) sobre silício.

As NPs de sílica (A 200) hidrofílicas sem tratamento prévio foram colocadas em 10 ml de heptano na concentração de 1 g/L e agitadas. Após 12 horas foi coletado uma alíquota, e colocado uma única gota sobre a grade utilizada como porta amostra da microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 4.33 mostra como as NPs de sílica permanecem com grandes aglomerados.

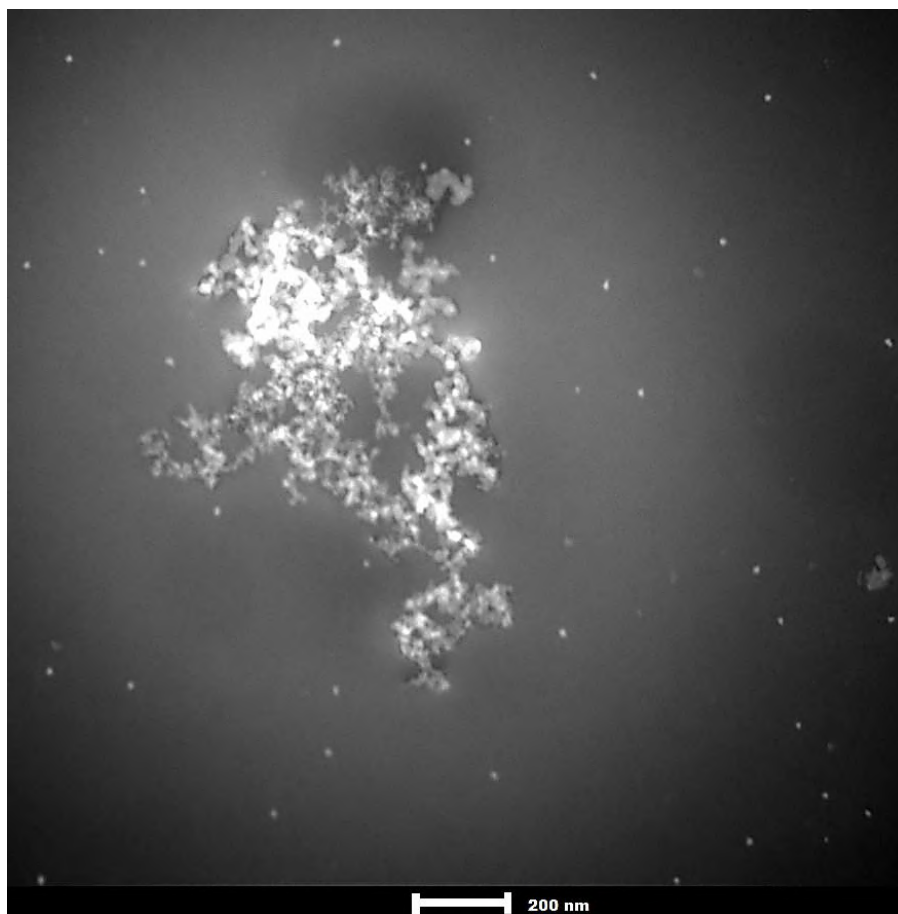


Figura 4.33 – Microscopia eletrônica de transmissão: Aglomerado de nanopartículas de sílica A200 (AEROSIL[®]) não funcionalizada.

Na Figura 4.34 vemos que o simples fato de misturar as NPs sem nenhum tratamento ao heptano, não causa efeito algum, todas as nanopartículas, devido à aglomeração, se sedimentam.

Após o processo de funcionalização (nanoencapsulação), já explicado, obtemos uma dispersão coloidal de heptano e nanopartículas de sílica funcionalizadas. Na Figura 4.35, podemos visualizar, com auxílio do efeito Tyndall (efeito ótico de espalhamento ou dispersão da luz provocado por partículas de uma dispersão coloidal), as nanopartículas de sílica que sem mantêm dispersas e estabilizadas mesmo após alguns 48 horas.



Figura 4.34 – Mistura de heptano com nanopartículas de sílica hidrofílicas sem nenhum tratamento, sedimentadas no fundo do recipiente.



Figura 4.35 – Dispersão coloidal de heptano com nanopartículas de sílica hidrofílicas em heptano após funcionalização, suspensão após 48 horas.

Após 24 horas do preparo da dispersão coloidal, foram realizadas imagens por MET, seguindo o mesmo procedimento utilizado para as NPs não funcionalizadas.

Na Figura 4.36 pode-se observar a presença das NPs de sílica funcionalizadas isoladas (identificadas na imagem com o número 1) assim como a presença de agregados (identificados na imagem com o número 2), sobre a superfície da grade, nesta imagem não foram encontrados aglomerados, comprovando assim a eficiência do método de funcionalização no que diz respeito a quebra dos aglomerados, tornando esta mistura apropriada para a deposição dos filmes nanocompósitos. No entanto, destaca-se a necessidade de realizar futuramente a análise de distribuição de tamanhos destas NPs dentro do heptano.

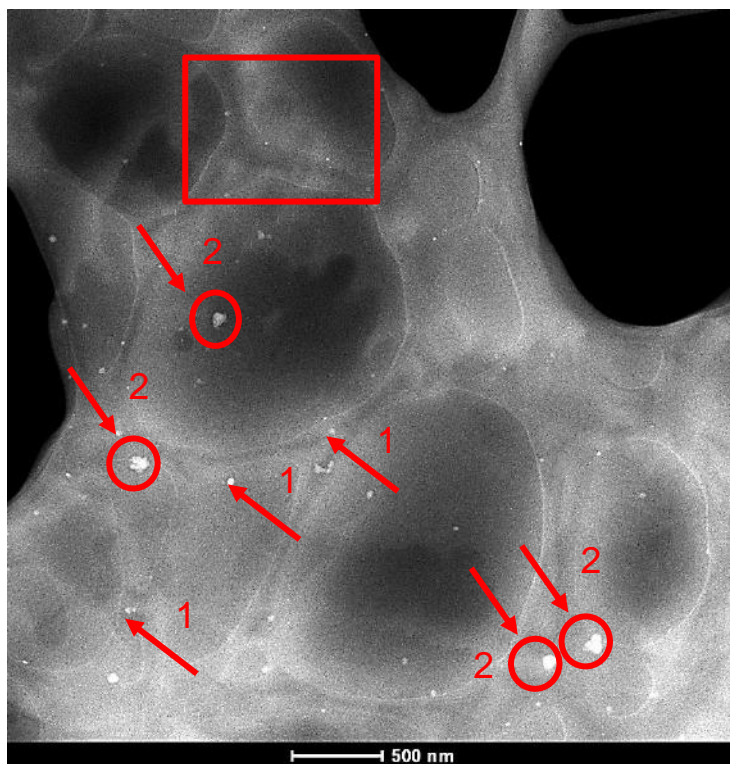


Figura 4.36 – Microscopia eletrônica de transmissão: Nanopartículas de sílica A200 após funcionalização.

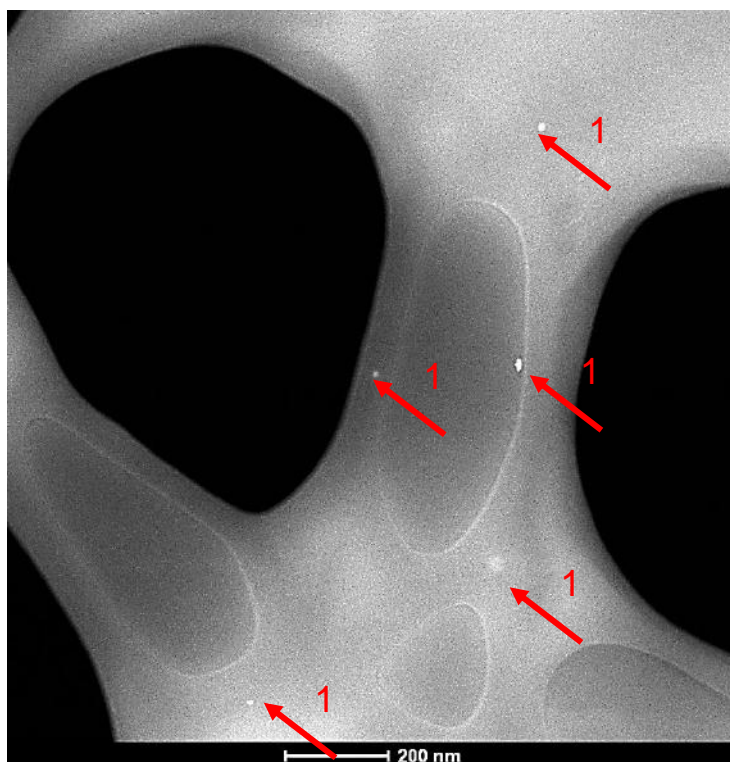


Figura 4.37 - Microscopia eletrônica de transmissão: Imagem com maior aumento da região demarcada com um quadrado na imagem anterior Figura 4.36.

4.3 Filmes de a-C:H a partir de heptano com nanopartículas.

Nessa seção são apresentados, os resultados obtidos dos filmes depositados a partir de heptano com nanopartículas de sílica.

4.3.1 Presença das nanopartículas

Assim como é importante mostrar se há, de fato, alterações nas propriedades dos filmes, causadas pela introdução das NPs, é imperativo comprovar a presença das nanopartículas dentro dos filmes, esta é uma etapa essencial do trabalho.

Os filmes de a-C:H nanocompósitos depositados a partir dispersão coloidal de heptano com nanopartículas de sílica foram obtidos conforme a metodologia descrita na seção 3.2.2.

As mostram as imagens obtidas por microscopia de força atômica (sigla em inglês - AFM) dos filmes depositados a partir dispersão coloidal, observa-se pontos que indicam, pelo tamanho, a presença de agregados e de nanopartículas isoladas presentes no filme.

As figuras da Figura 4.38 até Figura 4.43 são referentes a amostra de filme depositado com *self-bias* de -600 V a partir do heptano com concentração de 10 g/litro de NPs de sílica. Nesta imagem de 5 x 5 μm , foram identificada um total de 31 NPs, observa-se presença: de um agregado com diâmetro de aproximadamente 380 nm e altura de 39 nm; as demais NPs com diâmetros que variam entre 20 a 100 nm e apresentam diâmetro médio de 51 nm, e altura média de 3 nm. Essa altura média se deve à imersão das NPs no filme.

As figuras da Figura 4.44 até Figura 4.48 são referentes a amostra de filme depositado com *self-bias* de -800 V a partir do heptano com concentração de 50 g/litro de NPs de sílica. Nesta imagem de 5 x 5 μm , foram identificada um total de 126 NPs, observa-se presença: de ao menos nove agregados com diâmetros que variam de 130 até 320 nm e altura máxima de 66 nm; as demais NPs com diâmetros que variam entre 20 a 100 nm e apresentam diâmetro médio de 54 nm, e altura média de 3 nm.

Nota-se que os valores médios de diâmetro e altura não mudam em função da concentração da dispersão utilizada.

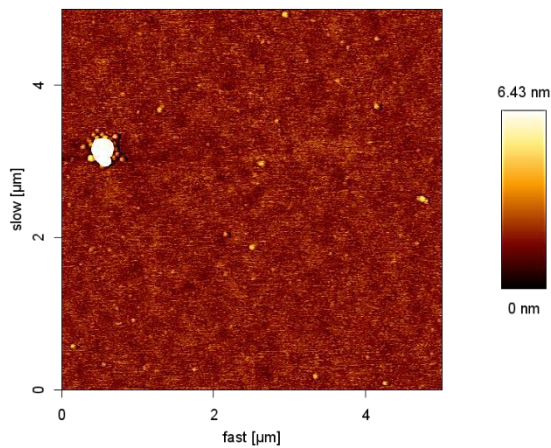


Figura 4.38- Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).

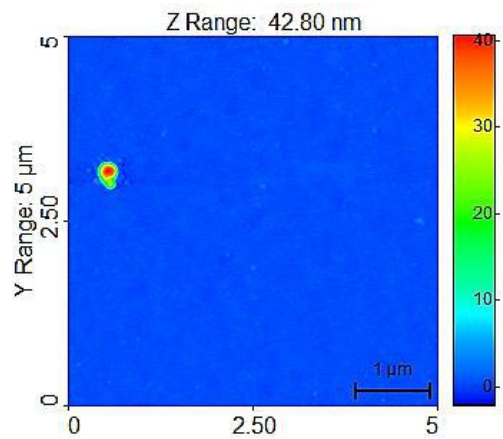


Figura 4.39 - Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).

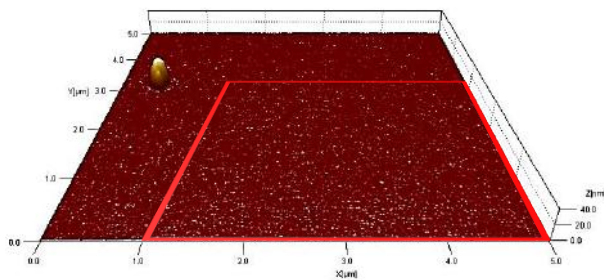


Figura 4.40 – Imagem de topografia obtida por AFM, visão em 3D com escala 1x100 (5 x 5 μm).

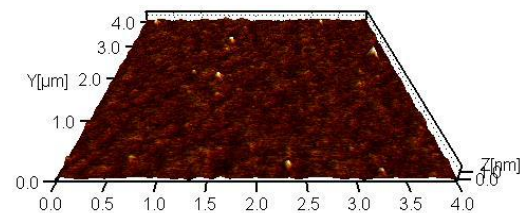


Figura 4.41 – Imagem de topografia obtida por AFM em 3D destaque da região destacada com quadrado vermelho na figura anterior (4 x 4 μm).

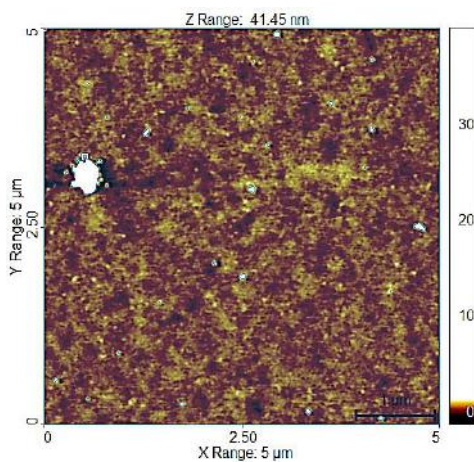


Figura 4.42 – Imagem de topografia obtida por AFM, com as nanopartículas destacadas pelo programa utilizado para a contagem (5 x 5 μm).

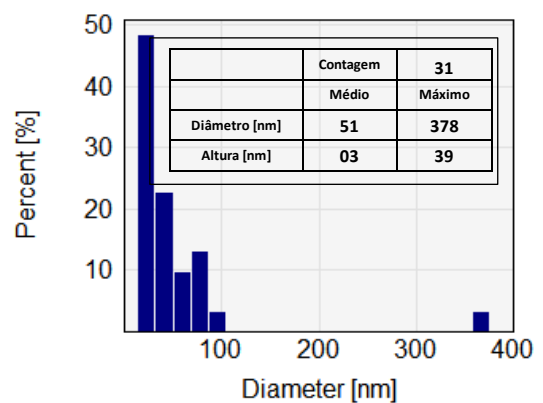


Figura 4.43 – Gráfico de dispersão do diâmetro das NPs encontradas em porcentagem.

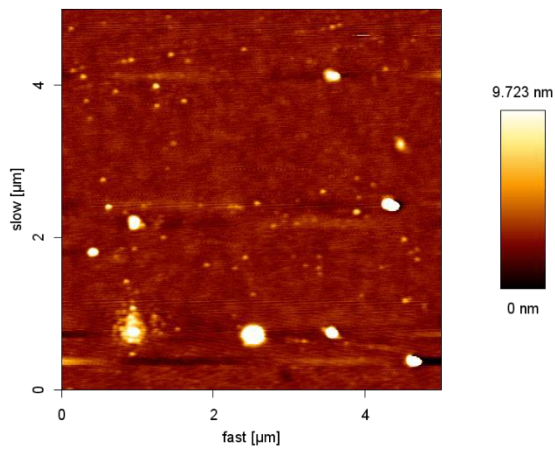


Figura 4.44 - Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).

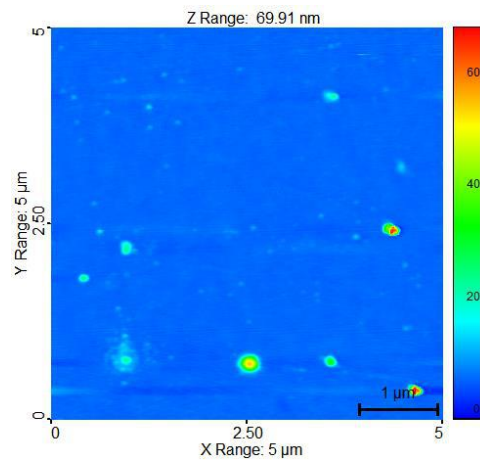


Figura 4.45- Imagem de topografia obtida por AFM (5 x 5 μm).

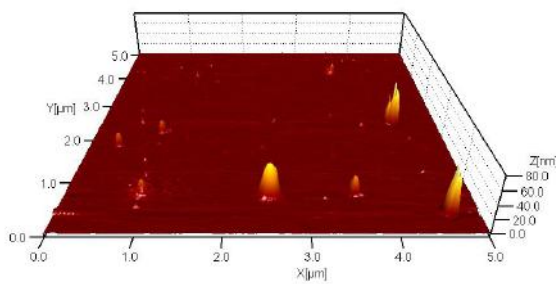


Figura 4.46 - Imagem de topografia obtida por AFM, visão em 3D com escala 1x100 (5 x 5 μm).

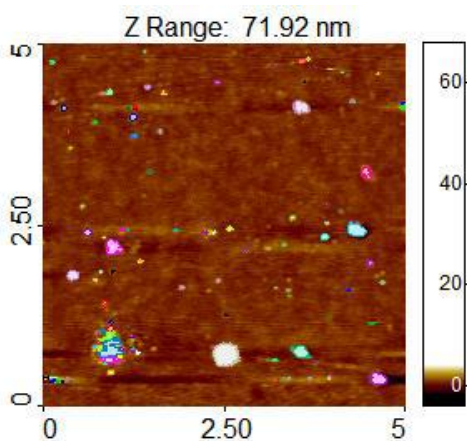


Figura 4.47 - Imagem de topografia obtida por AFM, com as nanopartículas destacadas pelo programa utilizado para a contagem (5 x 5 μm).

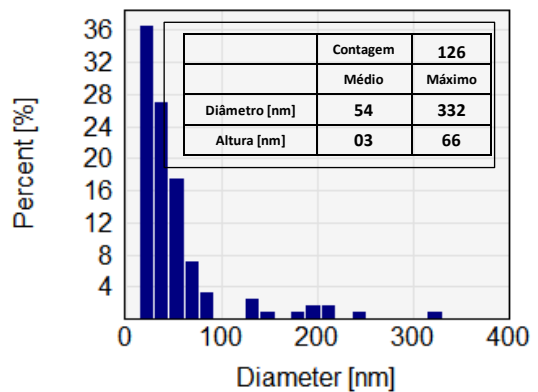


Figura 4.48 - Gráfico de dispersão do diâmetro das NPs encontradas em porcentagem.

Analisando as imagens obtidas por AFM, fica evidente que as nanopartículas de sílica, de diferentes tamanhos, estão incorporadas no filme, além disso pode-se notar que o aumento da concentração das NPs na dispersão coloidal de 10 g/L para 50 g/L, leva um aumento na quantidade de NPs efetivamente incorporadas ao filme.

4.3.2 Análise das propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos

Após comprovar a presença das nanopartículas nos filmes nanocompósitos, foram selecionados, para efeito comparativo com os filmes depositados sem nanopartículas, os filmes depositados a partir na dispersão coloidal preparada na concentração de 50 g/L, que conseqüentemente proporciona uma maior concentração de NPs no filme depositado e os filmes depositados com heptano puro.

4.3.2.1 Tensão interna

A Tabela 4.11 apresenta os valores de tensão interna e taxa de deposição dos filmes depositados a partir do heptano sem e com a incorporação das nanopartículas de sílica. Nota-se que os filmes depositados com heptano puro e com a dispersão coloidal (heptano mais NPs de sílica) não apresentam diferença na taxa de deposição em função do uso da fonte precursora, ou seja, as nanopartículas não alteram a taxa de deposição. Analisando os valores na mesma tabela, e tendo em vista a incerteza, observa-se que a tensão interna também não sofre variação quando os filmes são depositados com a incorporação das nanopartículas.

Tabela 4.11 – Valores da espessura, tensão interna e taxa de deposição dos filmes depositados a partir do heptano sem e com nanopartículas.

Amostra	Espessura (nm)	Tensão Interna (GPa)	Taxa de deposição (nm/min)
H600 sem NPs	2350 ± 40	3,8 ± 0,3	47,0
H600 com NPs	2370 ± 40	3,7 ± 0,3	47,4
H800 sem NPs	2140 ± 40	3,5 ± 0,3	53,5
H800 com NPs	1000 ± 40	3,4 ± 0,3	54,0

4.3.2.2 Dureza e módulo de elasticidade

Na Tabela 4.12, são apresentados os valores da dureza e do módulo de elasticidade, obtidos pela técnica de nanoindentação dos filmes depositados a partir do heptano sem e com a incorporação das nanopartículas de sílica. Nota-se que esses valores apresentam um comportamento semelhante aos valores da tensão interna. Tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade não apresentam diferença significativa devido a incorporação das nanopartículas, entretanto, curiosamente o erro associado a estas medidas sofre um aumento.

Tabela 4.12 -Valores da dureza e módulo de elasticidade dos filmes depositados a partir do heptano sem e com nanopartículas.

Amostra	Dureza (GPa)	Módulo elástico (GPa)
H600 sem NPs	21,2 ± 0,9	170,5 ± 4,0
H600 com NPs	20,4 ± 2,1	163,5 ± 5,3
H800 sem NPs	22,5 ± 0,6	185,2 ± 3,2
H800 com NPs	22,1 ± 1,9	179,8 ± 4,1

No entanto, há a possibilidade de que os filmes depositados com NPs apresentarem valores médios diferentes, assim como materiais multifásicos, sendo assim a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes depositados a partir do heptano com nanopartículas, não devem ser avaliados da mesma maneira que se avalia de um material homogêneo, ou seja, estes podem não apresentar um único valor médio associado a essas propriedades. Com o propósito de identificar a influência causada pela presença das NPs sobre a matriz amorfa dos filmes a-C:H depositados a partir do heptano, foi utilizada a técnica de nanoindentação para compósitos multifásicos, como descrito na seção 3.4.2, utilizando a técnica e a análise da nanoindentação estatística apresentadas por Constantinides et al. (CONSTANTINIDES *et al.*, 2006) (SORELLI *et al.*, 2008) (ULM *et al.*, 2010).

A análise dos resultados da nanoindentação estatística, infelizmente, não foram conclusivos.

4.3.3 Análise da microestrutura dos filmes nanocompósitos por espectroscopia Raman

É conhecido que mudanças na posição, na largura e nas intensidades nas bandas Raman D e G podem estar relacionadas a variações estruturais dos filmes. Com o objetivo de verificar se a incorporação das nanopartículas de sílica nos filmes causou alguma alteração estrutural, foram comparados os espectros e os parâmetros obtidos da deconvolução dessas bandas. A Figura 4.49 apresenta os espectros Raman dos de filmes de DLC com e sem nanopartículas depositados com *self-bias* $V_B = -800V$.

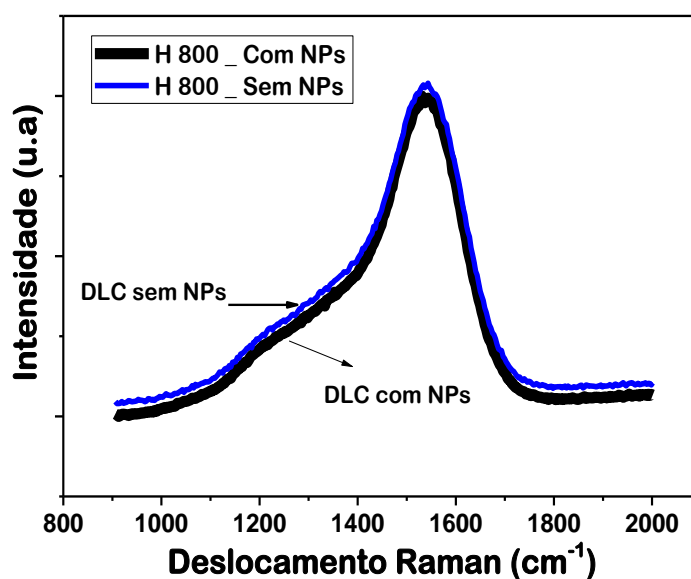


Figura 4.49 - Espectro Raman do filme depositado sem e com NPs a partir de heptano com self-bias de -800 V.

Observando-se a Figura 4.49, nota-se que os espectros dos dois filmes são muito similares, havendo uma sobreposição de 100% das bandas D e G de ambos, para facilitar a visualização o espectro do DLC sem NPs foi de intencionalmente deslocado verticalmente com um fator 5%.

A Figura 4.50 apresenta os espectros Raman dos dois filmes de DLC com e sem nanopartículas depositados com self-bias $V_B = -600V$, onde nota-se uma leve diferença., A partir da análise da Tabela 4.13, observa-se essa diferença com mais detalhes. Pode-se observar que ocorre o aumento da intensidade do pico da banda D, ou seja, há o aumento da razão I_D/I_G ; o deslocamento do pico das bandas D e G para maiores valores de frequência; e a diminuição de FWHM de ambas as bandas. Essas variações dos valores permitem concluir que a presença das NPs de sílica na matriz de a-C:H depositada a partir do heptano com *self-bias* de -600 V

favorece a grafitação do filme, embora seja pequeno este efeito. Estes resultados indicam que a incorporação de nanopartículas resulta em um crescimento das ilhas sp^2 na matriz de caráter sp^3 dos filmes, em conformidade com a literatura (AMIN *et al.*, 2009) (MARCIANO *et al.*, 2008b).

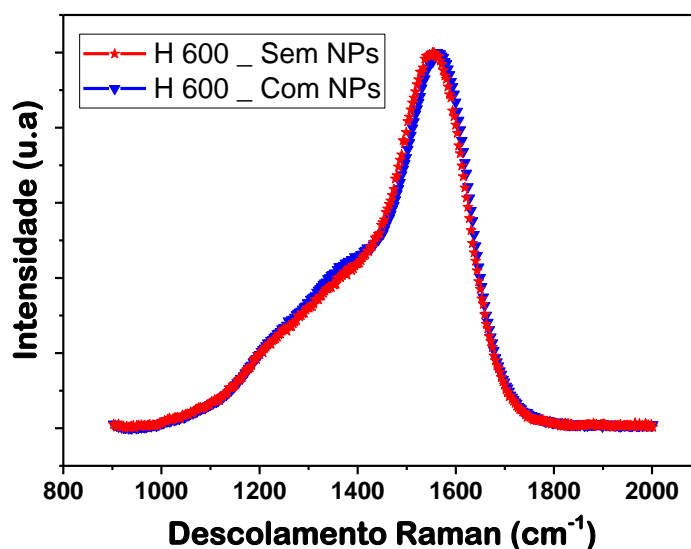


Figura 4.50 - Espectro Raman do filme depositado sem e com NPs a partir de heptano com self-bias de -600 V.

Tabela 4.13 - Resumo das principais características dos espectros Raman das amostras dos filmes sem e com a incorporação de nanopartículas de sílica.

Amostra	Posição da banda D (cm-1)	Posição da banda G (cm-1)	I_D/I_G	FWHM (D)	FWHM (G)
H600 sem NPs	1392,1	1560,4	0,51	358,0	146,7
H600 com NPs	1401,7	1569,9	0,58	353,8	136,8
H800 sem NPs	1373,2	1547,4	0,44	354,6	161,8
H800 com NPs	1369,7	1546,0	0,44	359,6	160,0

A partir da análise dos dados, fica claro que os filmes depositados sem ou com a incorporação das nanopartículas, com *self-bias* de 800 V, não sofrem alteração alguma. Assim, para a análise por espectroscopia de absorção no IV, foram selecionados apenas os filmes depositados com *self-bias* de 600 V.

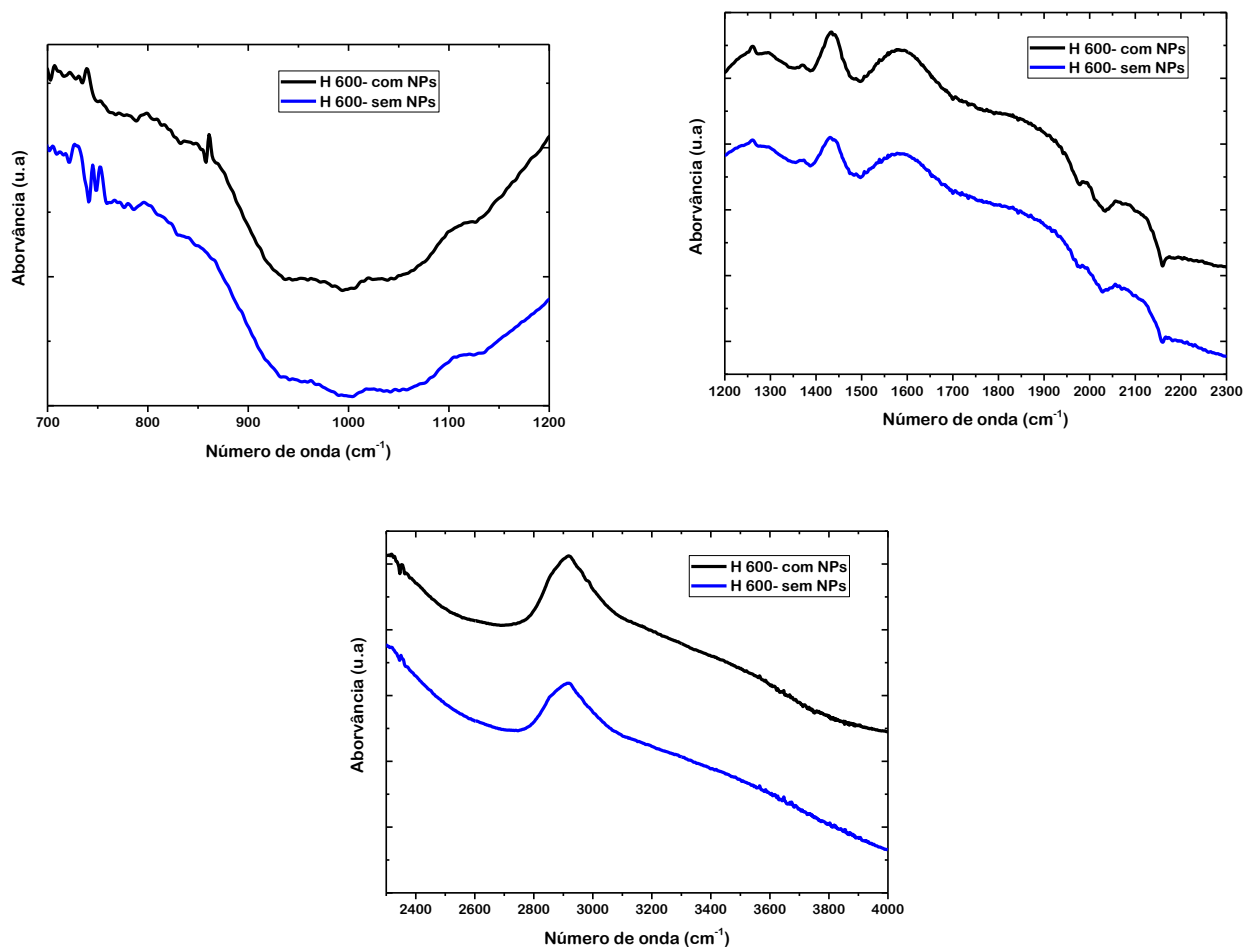


Figura 4.51 - Espectro de absorção no IV dos filmes depositados sem e com NPs com *self-bias* de -600 V.

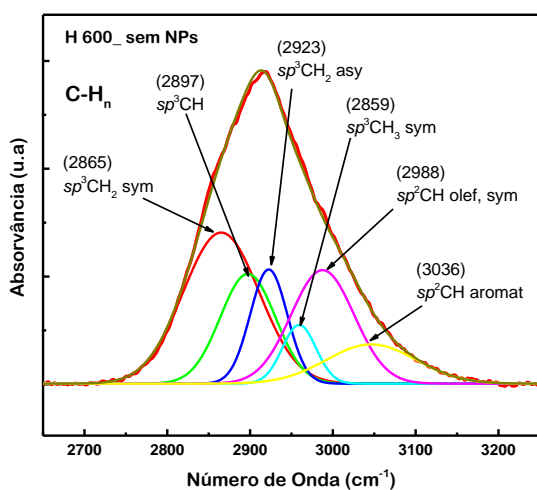


Figura 4.52 – Espectro de absorção no IV na região da banda de estiramento CH_n do filme depositado sem NPs com *self-bias* de -600 V.

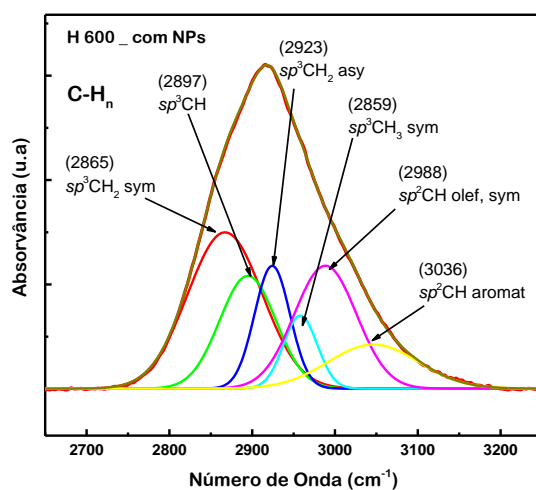


Figura 4.53 - Espectro de absorção no IV na região da banda de estiramento CH_n do filme depositado com NPs com *self-bias* de -600 V.

As Figura 4.51 (a), (b) e (c) apresentam os espectros de absorção no IV dos filmes depositado a partir de heptano, sem e com nanopartículas (organizados no mesmo gráfico para efeito comparativo) com *self-bias* de -600 V. Nota-se que, para toda a faixa do espectro de 700 até 4000 cm^{-1} , os espectros de ambos os filmes são idênticos, ou seja, todos os picos aparentes no filmes sem NPs são também encontrados no filmes depositados com as nanopartículas (os espetros foram separado em três gráficos para aumentar os detalhes e facilitar a visualização por parte do leitor).

Afim de analisar detalhadamente os espectros de absorção dos filmes, na tentativa de identificar alguma alteração microestrutural, foi realizada a deconvolução das bandas correspondente ao modo de estiramento das ligações CH_n ($\sim 2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$). Analisando as áreas relativas destes modos, nota-se que não é possível identificar alterações nestas áreas devido a adição das nanopartículas aos filmes.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As propriedades mecânicas, químicas e estruturais dos filmes a-C:H depositados pela técnica PECVD utilizando o heptano, metano e a mistura entre os dois precursores, variando a voltagem de self-bias de 100 até 900 V e adicionando nanopartículas de sílica foram estudados.

Como conclusões finais, os resultados até aqui apresentados mostram que:

O heptano apresenta uma elevada taxa de deposição (aproximadamente 62 nm/min) cerca de quatro vezes superior à do metano (aproximadamente 15 nm/min) e cerca de duas vezes superior à da mistura de metano mais heptano (aproximadamente 34 nm/min) para o self-bias de -900 V, e indica que filmes depositados a partir da mistura gasosa entre os dois precursores, na proporção (1:1), possuem taxas de deposição aproximadamente igual a média calculada. Este fato indica que os processos de controle da injeção dos gases e de deposição foram bem controlados e comprovam que a lei da mistura entre os gases é válida aproximadamente e que os filmes são formados por aproximadamente 50% de cada um dos dois precursores.

Filmes depositados a partir da mistura metano mais heptano mostram uma relação H/E superior, sugerindo que eles podem apresentar melhor resistência ao desgaste em comparação com filmes depositados a partir do metano e do heptano puros. No entanto, o menor teor de hidrogênio desses filmes, em relação aos de metano, pode comprometer suas propriedades tribológicas.

Os dados da espectroscopia de absorção no IV e a Raman, nos permite concluir que para todos os filmes, independente do precursor utilizado, o conteúdo de hidrogênio presente diminui com o aumento do *self-bias*. Os filmes depositados a partir do metano são mais hidrogenados que os depositados a partir do heptano e também dos filmes depositados a partir da mistura.

A razão $sp^3 / (sp^3 + sp^2)$ das ligações CH é ligeiramente (~ 10%) maior para filmes depositados a partir de metano quando comparados àqueles depositados a partir de heptano e cerca de 5% maior do que os filmes depositados com a mistura entre os precursores, o que provavelmente está relacionado ao maior conteúdo de hidrogênio.

Todos os filmes obedecem a relação de direta proporcionalidade entre a densidade de ligações do tipo sp^3 C-H com a dureza.

Os filmes depositados a partir do heptano e da mistura entre os precursores mudam da estrutura mais polimérica (PLC) para estrutura semelhante ao diamante (DLC) à medida que aumenta o V_B , enquanto os filmes depositados a partir do metano apresentam transição da

estrutura PLC para DLC e depois para a estrutura tipo grafite (GLC), como documentado na literatura (ROBERTSON, 2002).

O método de funcionalização das nanopartículas de sílica com poli ácido láctico se mostrou eficaz, no que diz respeito dispersão e estabilização desta dentro do heptano.

Todas as propriedades analisadas confirmam o fato de não haver alterações significativas nas propriedades investigadas, ocasionadas pela presença das nanopartículas, nos filmes depositados com 600 V e 800 V. Porém, como ficou comprovada a presença das NPs pelas imagens de AFM e além disso que aumento da concentração na dispersão promove o aumento na quantidade destas NPs presentes nos filmes, isso nos permite levantar duas hipóteses:

- 1- A incorporação das NPs é muito pequena que através das técnicas utilizadas não é possível observar quase nenhum fenômeno;
- 2- Quanto maior o valor de dureza do filme, menor será o efeito causado pela incorporação das nanopartículas de sílica.

Como possibilidade de trabalhos futuros, são relacionados os seguintes tópicos:

- 1- Realizar as medidas da taxa de desgaste e coeficiente de atrito dos filmes sem e com NPs.
- 2- Estudar a influências das nanopartículas de sílicas em filmes depositados com heptano para *self-bias* mais baixos (100 V e 200 V) quando se obtém os menores valores de dureza, ou aumentar a concentração das NPs na dispersão.
- 3- Realizar um estudo mais elaborado sobre a funcionalização das nanopartículas de sílica para realizar o pedido de patente do método e do produto.

6 REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1989. "Standard Test for Microhardness of Materials". In: *Annual Book of Standards 3.01*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. pp. 469.
- AMIN, M.S., RANDENIYA, L.K., BENDAVID, A., et al., 2009, "Amorphous carbonated apatite formation on diamond-like carbon containing titanium oxide". In: *Diamond and Related Materials*. v. 18, pp. 1139–1144.
- ANGUS, J.C., JANSEN, F., 1988, "Dense “diamondlike” hydrocarbons as random covalent networks". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. v. 6, pp. 1778–1782.
- BAIA NETO, A.L., SANTOS, R.A., FREIRE, F.L., et al., 1997, "Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H films". In: *Thin Solid Films*. v. 293, pp. 206–211.
- BAN, M., HASEGAWA, N., 2012, "Deposition of diamond-like carbon thin films containing photocatalytic titanium dioxide nanoparticles". In: *Diamond and Related Materials*. v. 25, pp. 92–97.
- BARTHEL, H., RSCH, L., WEIS, J., 1994. "Fumed Silica - Production, Properties, and Applications". In: AUNER, Norbert; & WEIS, Johann (eds.), *Organosilicon Chemistry From Molecules to Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH. pp. 761–778.
- BENLAHSEN, M., BRANGER, V., HENOCQUE, J., et al., 1998, "The effect of hydrogen evolution on the mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon". In: *Diamond and Related Materials*. v. 7, pp. 769–773.
- BEWILOGUA, K., HOFMANN, D., 2014, "History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications". In: *Surface and Coatings Technology*. v. 242, pp. 214–225.
- BHUSHAN, B., 2010. "Introduction to Nanotechnology". In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. pp. 1–13.
- BONETTI, L.F., CAPOTE, G., TRAVA-AIRODI, V.J., et al., 2008, "ADHERENT aC: H

- FILMS DEPOSITED BY IBAD METHOD". In: *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. v. 25, pp. 227–231.
- BRANTLEY, W.A., 1973, "Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices". In: *Journal of Applied Physics*. v. 44, pp. 534–535.
- CAMARGO, S., BAIA NETO, A., SANTOS, R., et al., 1998, "Improved high-temperature stability of Si incorporated a-C:H films". In: *Diamond and Related Materials*. v. 7, pp. 1155–1162.
- CAMARGO, S.S., GOMES, J.R., CARRAPICHANO, J.M., et al., 2005. "Silicon-incorporated diamond-like coatings for Si₃N₄ mechanical seals". In: *Thin Solid Films*. S.l.: s.n. Junho 2005. pp. 221–225.
- CASIRAGHI, C., FERRARI, A.C., ROBERTSON, J., 2005, "Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons". In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. v. 72, pp. 085401.
- CASIRAGHI, C., ROBERTSON, J., FERRARI, A.C., 2007, "Diamond-like carbon for data and beer storage". In: *Materials Today*. v. 10, pp. 44–53.
- CASTRO, S.H., DO, M., ALMEIDA, S.T.M., et al., 2003, "Associação de silicose e lúpus eritematoso sistêmico * Silicosis associated with systemic lupus erythematosus". In: *J Pneumol*. v. 29.
- CHEN, L.-Y., CHAU-NAN HONG, F., 2001, "Effects of SiO_x-incorporation hydrocarbons on the tribological properties of DLC films". In: *Diamond and Related Materials*. v. 10, pp. 1058–1062.
- CONSTANTINIDES, G., RAVI CHANDRAN, K.S., ULM, F.J., et al., 2006, "Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation". In: *Materials Science and Engineering A*. v. 430, pp. 189–202.
- CUI, W.G., LAI, Q.B., ZHANG, L., et al., 2010, "Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy". In: *Surface and Coatings Technology*. v. 205, pp. 1995–1999.
- CZYZNIEWSKI, A., 2003, "Deposition and some properties of nanocrystalline WC and nanocomposite WC/a-C:H coatings". In: *Thin Solid Films*. v. 433, pp. 180–185.

- DAMASCENO, J.C., CAMARGO, S.S., FREIRE, F.L., et al., 2000, "Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates". In: *Surface and Coatings Technology*. v. 133–134, pp. 247–252.
- DEKEMPENEER, E.H.A., JACOBS, R., SMEETS, J., et al., 1992, "R.f. plasma-assisted chemical vapour deposition of diamond-like carbon: physical and mechanical properties". In: *Thin Solid Films*. v. 217, pp. 56–61.
- DING, P., ORWA, M.G., PACEK, A.W., 2009a, "De-agglomeration of hydrophobic and hydrophilic silica nano-powders in a high shear mixer". In: *Powder Technology*. v. 195, pp. 221–226.
- DING, P., ORWA, M.G., PACEK, A.W., 2009b, "De-agglomeration of hydrophobic and hydrophilic silica nano-powders in a high shear mixer". In: *Powder Technology*. v. 195, pp. 221–226.
- DING, P., PACEK, A.W., 2008, "Journal of Dispersion Science and Technology De - agglomeration of Silica Nanoparticles in the Presence of Surfactants De-agglomeration of Silica Nanoparticles in the Presence of Surfactants". In: . pp. 37–41.
- DORFMAN, V.F., 1992, "Diamond-like nanocomposites (DLN)". In: *Thin Solid Films*. v. 212, pp. 267–273.
- ERDEMIR, A., DONNET, C., 2001. "Tribology of Diamond, Diamond-Like Carbon, and Related Films". In: *Handbook of Modern Tribology*. S.l.: s.n. pp. 787–818.
- ERDEMIR, A., DONNET, C., 2006, "Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects". In: *Journal of Physics D: Applied Physics*. v. 39.
- ERDEMIR, A., ERYILMAZ, O., 2014, "Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry". In: *Friction*. v. 2, pp. 140–155.
- EVANS, R.D., DOLL, G.L., MORRISON, P.W., et al., 2002, "The effects of structure , composition , and chemical bonding on the mechanical properties of Si-aC : H thin films". In: *Surface and Coatings Technology*. v. 157, pp. 197–206.
- EVONIK, I., 2015. Disponível em: <<https://www.aerosil.com/sites/lists/IM/Documents/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf>>. Acessado em: 27 Julho 2016.

- FALLON, P.J., VEERASAMY, V.S., DAVIS, C.A., et al., 1993, "Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy". In: *Physical Review B*. v. 48, pp. 4777–4782.
- FERRARI, A.C., KLEINSORGE, B., MORRISON, N.A., et al., 1999, "Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon". In: *Journal of Applied Physics*. v. 85, pp. 7191–7197.
- FERRARI, A.C., ROBERTSON, J., 2000, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon". In: *Physical Review B*. v. 61, pp. 14095–14107.
- FOONG, Y.M., KOH, A. T.T., LIM, S.R., et al., 2012, "Materials properties of ZnO/diamond-like carbon (DLC) nanocomposite fabricated with different source of targets". In: *Diamond and Related Materials*. v. 25, pp. 103–110.
- FRANCESCHINI, D.F., ACHETE, C.A., FREIRE, F.L., 1992, "Internal stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous carbon thin films". In: *Applied Physics Letters*. v. 60, pp. 3229–3231.
- GOMES, J.R., CAMARGO, S.S., SIMÃO, R.A., et al., 2007, "Tribological properties of silicon nitride ceramics coated with DLC and DLC-Si against 316L stainless steel". In: *Vacuum*. v. 81, pp. 1448–1452.
- GUO, C., YANG, M., JING, L., et al., 2016, "Amorphous silica nanoparticles trigger vascular endothelial cell injury through apoptosis and autophagy via reactive oxygen species-mediated MAPK/Bcl-2 and PI3K/Akt/mTOR signaling". In: *International Journal of Nanomedicine*. v. Volume 11, pp. 5257–5276.
- HARSHA, K.S.S., 2006, *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*. . 1. S.l., s.n.
- HAUERT, R., 2003, "A review of modified DLC coatings for biological applications". In: *Diamond and Related Materials*. v. 12, pp. 583–589.
- HILL, R., 1998, *The mathematical Theory of Plasticity*. . S.l., Clarendon Press.
- HOTZA, D., 1997, "Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas". In: *Cerâmica*. v. 43, pp. 159–166.
- INKIN, V.N., KIRPILENKO, G.G., DEMENTJEV, A.A., et al., 2000, "A superhard diamond-like carbon film". In: *Diamond and Related Materials*. v. 9, pp. 715–721.

- ISO 14577, 2015. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/56626.html>>. Acessado em: 21 Agosto 2017.
- JACOB, W., MÖLLER, W., 1993, "On the structure of thin hydrocarbon films On the structure of thin hydrocarbon films". In: *Applied Physics Letters*. v. 63, pp. 1771–1773.
- JEONG W, LEE, Y.H., FAROUK, B., 1998, "Effects of gas composition and r.F. power on properties of a-C : H/SiC : H composite films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition". In: *Thin Solid Films*. v. 326, pp. 154–159.
- JIANG, X., REICHELT, K., STRITZKER, B., 1989, "The hardness and Young's modulus of amorphous hydrogenated carbon and silicon films measured with an ultralow load indenter". In: *Journal of Applied Physics*. v. 66, pp. 5805–5808.
- KAMIYA, H., GOTON, K., SHIMADA, M., et al., 2008. "Characteristics and behavior of nanoparticles and its dispersion systems". In: *Nanoparticle Technology Handbook*. 2. S.l.: Elsevier. pp. 115–176.
- KOIDL, P., WILD, C., DISCHLER, B., et al., 1990, "Plasma Deposition, Properties and Structure of Amorphous Hydrogenated Carbon Films". In: *Materials Science Forum*. v. 52–53, pp. 41–70.
- LACERDA, R.G., MARQUES, F.C., 1998, "Hard hydrogenated carbon films with low stress". In: *Applied Physics Letters*. v. 73, pp. 617–619.
- LACERDA, R.G., MARQUES, F.C., FREIRE, F.L., 1999, "The subimplantation model for diamond-like carbon films deposited by methane gas decomposition". In: *Diamond and Related Materials*. v. 8, pp. 495–499.
- LACERDA, R.G., STOLOJAN, V., COX, D.C., et al., 2002, "Structural characterization of hard a-C:H films as a function of the methane pressure". In: *Diamond and Related Materials*. v. 11, pp. 980–984.
- LEE, J.H., LEE, Y.H., FAROUK, B., 1996, "Effect of gas composition and bias voltage on the structure and properties of a -C:H/SiO₂ nanocomposite thin films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. v. 14, pp. 2702–2708.
- LEPIENSKI, C.M., FOERSTER, C.E., 2004. "Nanomechanical properties by

- nanoindentation". In: NALWA, Hari Singh (ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. S.l.: American Scientific Publishers. pp. 1–20.
- LEYLAND, A., MATTHEWS, A., 2000, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour". In: *Wear*. v. 246, pp. 1–11.
- LI, Z., ZHU, Y., 2003, "Surface-modification of SiO₂ nanoparticles with oleic acid". In: *Applied Surface Science*. v. 211, pp. 315–320.
- LIFSHITZ, Y., KASI, S.R., RABALAIS, J.W., et al., 1990, "Subplantation model for film growth from hyperthermal species". In: *Physical Review B*. v. 41, pp. 10468–10480.
- MALVERN, 2006. Disponível em: <http://www.malvern.com/labeng/industry/colloids/dlvo_theory.htm>. Acessado em: 4 Setembro 2017.
- MARCIANO, F.R., 2008. *Estudo de crescimentos de filmes de DLC com nanopartículas de prata para aplicações espaciais e biomedicas*. . S.l.: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE.
- MARCIANO, F.R., 2011. *Estudo de crescimento de filmes de DLC com nanocristais de diamante para aplicações tecnológicas e industriais*. . S.l.: Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
- MARCIANO, F.R., BONETTI, L.F., PESSOA, R.S., et al., 2008a, "Diamond & Related Materials The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices". In: . v. 17, pp. 1674–1679.
- MARCIANO, F.R., BONETTI, L.F., PESSOA, R.S., et al., 2008b, "The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices". In: *Diamond and Related Materials*. v. 17, pp. 1674–1679.
- MARKUS VOGEL, FRANK KLEINSTEINBERG, NIKOLINA MILANOVIC, 2016. PCI MAGAZINE. Disponível em: <<http://www.pcimag.com/articles/102134-dispersant-technology-for-red-and-yellow-iron-oxides>>. Acessado em: 9 Abril 2017.
- MARQUES, F.C., LACERDA, R.G., ODO, G.Y., et al., 1998, "On the hardness of a-C:H films

- prepared by methane plasma decomposition". In: *Thin Solid Films*. v. 332, pp. 113–117.
- MCLAUGHLIN, J.K., CHOW, W., LEVY, L.S., 1997, "Amorphous silica: A review of health effects from inhalation exposure with particular reference to cancer". In: *Journal of Toxicology and Environmental Health*. v. 50, pp. 553–566.
- MERGET, R., BAUER, T., KÜPPER, H., et al., 2002, "Health hazards due to the inhalation of amorphous silica". In: *Archives of Toxicology*. v. 75, pp. 625–634.
- MÖLLER, W., 1991, "Modeling of the sp³/sp² ratio in ion beam and plasma-deposited carbon films". In: *Applied Physics Letters*. v. 59, pp. 2391–2393.
- MÖLLER, W., 1993, "Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas". In: *Applied Physics A Solids and Surfaces*. v. 56, pp. 527–546.
- NIST, 2017. "Livro de Química na Web, SRD 69". . 2017. S.l.: s.n.
- OLIVEIRA, A.M., GAVIOLI, R.R., CERIZE, N.N.P., et al., 2015. "Método de nanoencapsulação de ativos em dupla emulsão inversa e produtos resultantes". . 2015. S.l.: Google Patents.
- OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 1992, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". In: *Journal of Materials Research*. v. 7, pp. 1564–1583.
- OLMSTED, J., STREET, K., NEWTON, A.S., et al., 1964, "Excess-Kinetic-Energy Ions in Organic Mass Spectra". In: *The Journal of Chemical Physics*. v. 40, pp. 2114–15.
- ONG, S.-E., ZHANG, S., DU, H., et al., 2007, "Relationship between bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon containing silicon". In: *Diamond and Related Materials*. v. 16, pp. 1628–1635.
- PACEK, A.W., DING, P., UTOMO, A.T., 2007, "Effect of energy density, pH and temperature on de-aggregation in nano-particles/water suspensions in high shear mixer". In: *Powder Technology*. v. 173, pp. 203–210.
- PAPIRER, E., 2000. "Adsorption on silica surfaces.". In: *Surfactant Science Series*. S.l.: s.n. pp. 690–739.

- PRAWER, S., NUGENT, K.W., LIFSHITZ, Y., et al., 1996, "Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp²:sp³ composition". In: *Diamond and Related Materials*. v. 5, pp. 433–438.
- RISTEIN, J., STIEF, R.T., LEY, L., et al., 1998, "A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion". In: *Journal of Applied Physics*. v. 84, pp. 3836–3847.
- ROBERTSON, J., 1991. *HARD AMORPHOUS (DIAMOND-LIKE) CARBONS*. S.l.
- ROBERTSON, J., 1992, "Mechanical properties and structure of diamond-like carbon". In: *Diamond and Related Materials*. v. 1, pp. 397–406.
- ROBERTSON, J., 1993, "Deposition mechanisms for promoting sp³ bonding in diamond-like carbon". In: *Diamond and Related Materials*. v. 2, pp. 984–989.
- ROBERTSON, J., 1994, "The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H". In: *Diamond and Related Materials*. v. 3, pp. 361–368.
- ROBERTSON, J., 2002, "Diamond-like amorphous carbon". In: *Materials Science and Engineering: R: Reports*. v. 37, pp. 129–281.
- ROBERTSON, J., 2008, "Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications". In: *physica status solidi(a)*. v. 205, pp. 2233–2244.
- ROBERTSON, J., O'REILLY, E., 1987, "Electronic and atomic structure of amorphous carbon". In: *Physical Review B*. v. 35, pp. 2946–2957.
- SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.C., FERNÁNDEZ, A., 2008. "Doping and Alloying Effects on DLC Coatings". In: DONNET, C. & A. ERDEMIR (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. 1. S.l.: Springer US. pp. 311–338.
- SANTOS, É.M.B., CAMARGO, S.S., 2014. "Increased hardness of diamond like carbon-silica nanocomposite films". In: *13th European Vacuum Conference & 9th Iberian Vacuum Meeting & European Topical Conference on Hard Coatings*. S.l.: s.n. 2014.
- SCHWAN, J., ULRICH, S., BATORI, V., et al., 1996a, "Raman spectroscopy on amorphous carbon films". In: *Journal of Applied Physics*. v. 80, pp. 440–447.
- SCHWAN, J., ULRICH, S., BATORI, V., et al., 1996b, "Raman spectroscopy on amorphous carbon films". In: *Journal of Applied Physics*. v. 80, pp. 440–447.

- SCHWARZ-SELINGER, T., DOSE, V., JACOB, W., et al., 2001, "Quantification of a radical beam source for methyl radicals". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. v. 19, pp. 101–107.
- SEZER, E., 2008. "Conducting nanocomposite systems". In: EROKHIN, Victor., KUMAR RAM, Manoj. & YAVUZ, Ozlem. (eds.), *The New Frontiers of Organic and Composite Nanotechnology*. volume 1. S.l.: Elsevier. pp. 143–235.
- SHAW, D.J., 1992, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. . S.l., Butterworth-Heinemann.
- SIMONE TOD DECHANDT, 2005. *Caracterização de filme duros de carbono amorfo DLC depositado em pelietileno de peso molecular ultra-alto empregado em próteses ortopédicas*. . S.l.: UFPR.
- SORELLI, L., CONSTANTINIDES, G., ULM, F.J., et al., 2008, "The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques". In: *Cement and Concrete Research*. v. 38, pp. 1447–1456.
- STONEY, G.G., 1909, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis". In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. v. 82, pp. 172–175.
- TAMOR, M.A., VASSELL, W.C., 1994, "Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films". In: *Journal of Applied Physics*. v. 76, pp. 3823–3830.
- TAMOR, M.A., VASSELL, W.C., CARDUNER, K.R., 1991, "Atomic constraint in hydrogenated “diamond-like” carbon". In: *Applied Physics Letters*. v. 58, pp. 592–594.
- TRTIK, P., MÜNCH, B., LURA, P., 2009, "A critical examination of statistical nanoindentation on model materials and hardened cement pastes based on virtual experiments". In: *Cement and Concrete Composites*. v. 31, pp. 705–714.
- ȚUCUREANU, V., MATEI, A., AVRAM, A.M., 2016, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study". In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. v. 46, pp. 502–520.
- TUINSTRA, F., KOENIG, J.L., 1970, "Raman Spectrum of Graphite". In: *The Journal of Chemical Physics*. v. 53, pp. 1126–1130.

- ULM, F.J., VANDAMME, M., JENNINGS, H.M., et al., 2010, "Does microstructure matter for statistical nanoindentation techniques?". In: *Cement and Concrete Composites*. v. 32, pp. 92–99.
- ULRICH, G.D., 1984, "Flame synthesis of fine particles". In: *Chemical & Engineering News*. v. 62, pp. 22–29.
- WANG, Y., WANG, L., LI, J., et al., 2013, "Tribological properties of graphite-like carbon coatings coupling with different metals in ambient air and water". In: *Tribology International*. v. 60, pp. 147–155.
- WILLIAMS, J.M., HAMILL, W.H., 1968, "Ionization Potentials of Molecules and Free Radicals and Appearance Potentials by Electron Impact in the Mass Spectrometer". In: *The Journal of Chemical Physics*. v. 49, pp. 4467–4477.
- WU, W., ZHU, Z., MIN, J., et al., 2017, "Adhesion behavior of diamond-like carbon films with F and Si co-doping prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering". In: *Thin Solid Films*. v. 622, pp. 89–94.
- ZHANG, Q., YOON, S.F., RUSLI, et al., 1998, "Deposition of hydrogenated diamond-like carbon films under the impact of energetic hydrocarbon ions". In: *Journal of Applied Physics*. v. 84, pp. 5538–5542.

7 APÊNDICE

7.1 Riscos à saúde

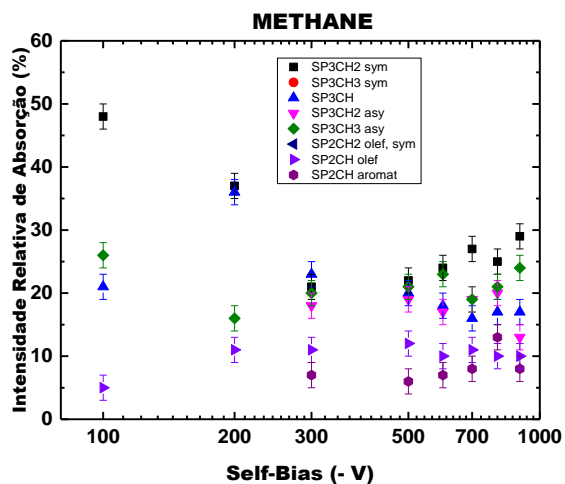
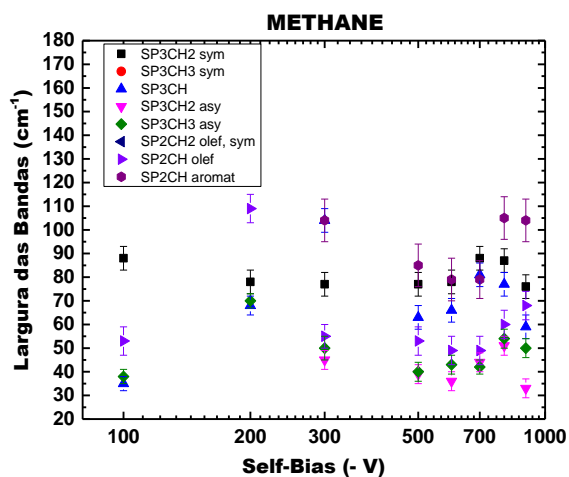
Segundo Merget, que estudou os perigos para a saúde devido à inalação de sílica amorfa pura (que não contem contaminação com sílica cristalina), a inalação pode ocasionar inflamações reversíveis, formação de granuloma e enfisema, mas sem fibrose progressiva dos pulmões. Estudos epidemiológicos não suportam a hipótese de que as sílicas, na forma amorfa, têm qualquer potencial relevante para induzir fibrose em trabalhadores com alta exposição ocupacional a essa substância. Não há estudos que permita a classificação de sílica amorfa em relação a sua carcinogenicidade em seres humanos (MERGET *et al.*, 2002).

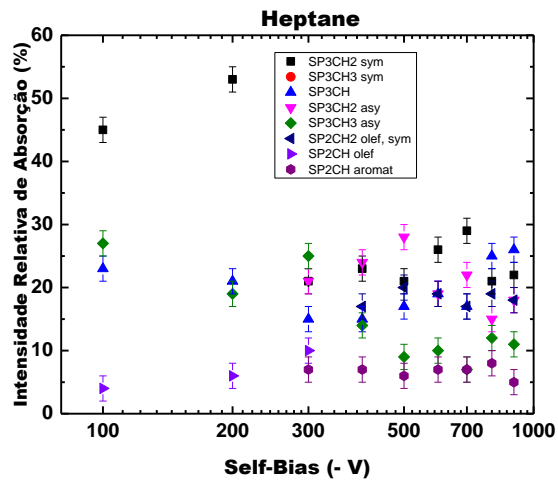
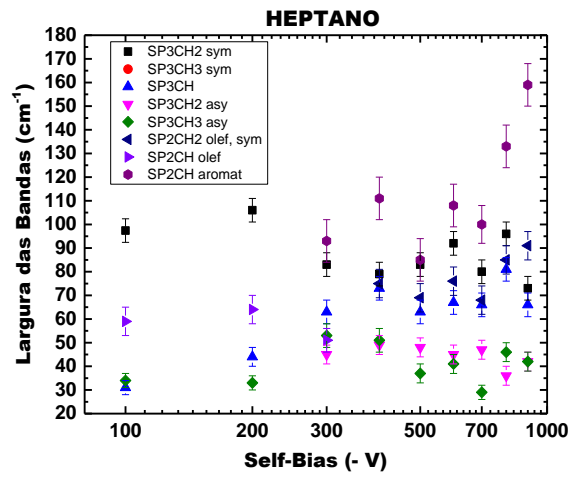
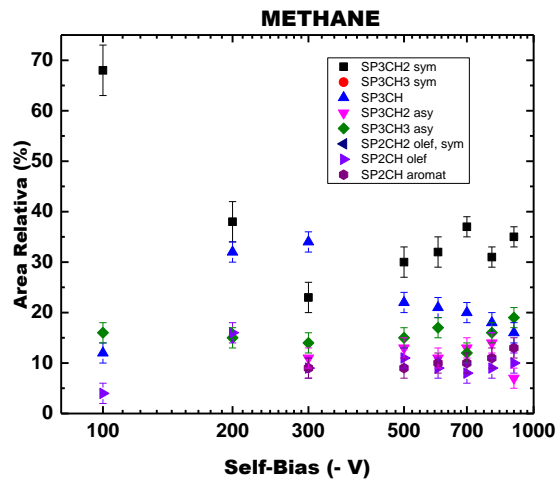
Segundo Caixia Guo, que estudou a influência das nanopartículas de sílica amorfa (SiNPs) no aparecimento de lesão celular, essas NPs podem desencadear autofagia e apoptose em células endoteliais¹ e, subsequentemente causar a perturbação da homeostase endotelial, comprometendo assim o endotélio. Com esse estudo, fornecem evidências experimentais e explicação para o surgimento de doenças cardiovasculares desencadeadas por SiNPs. Além disso, os resultados sugerem que a aplicação de antioxidantes pode fornecer uma maneira mais segura do uso de nanomateriais (GUO *et al.*, 2016).

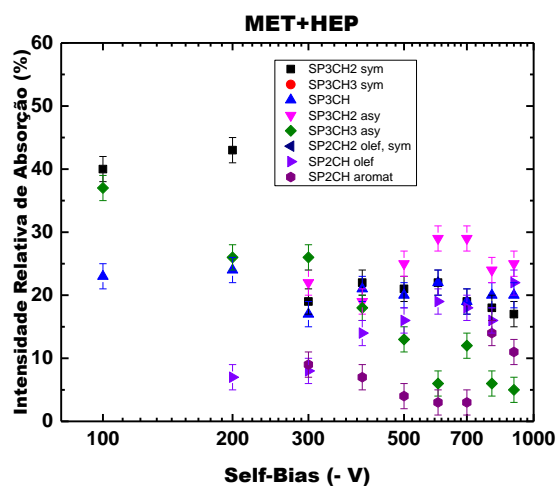
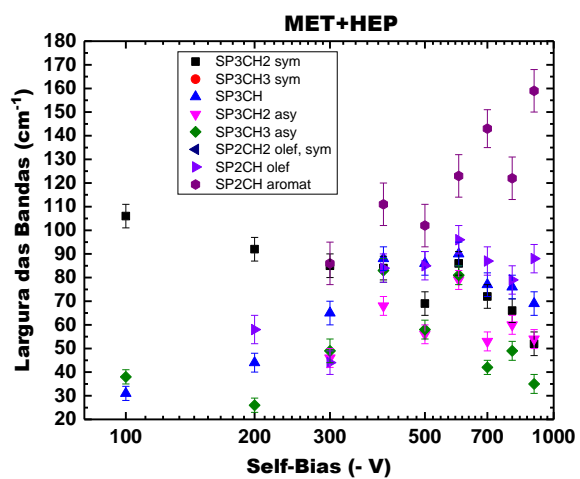
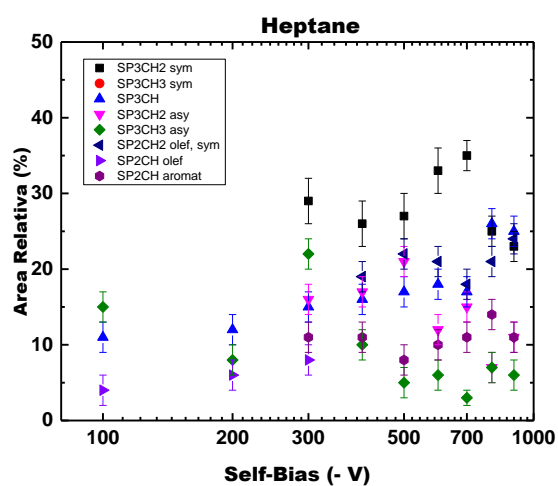
¹ Células endoteliais é um tipo de célula achatada de espessura variável que recobre o interior dos vasos sanguíneos, especialmente os capilares sanguíneos, formando assim parte da sua parede.

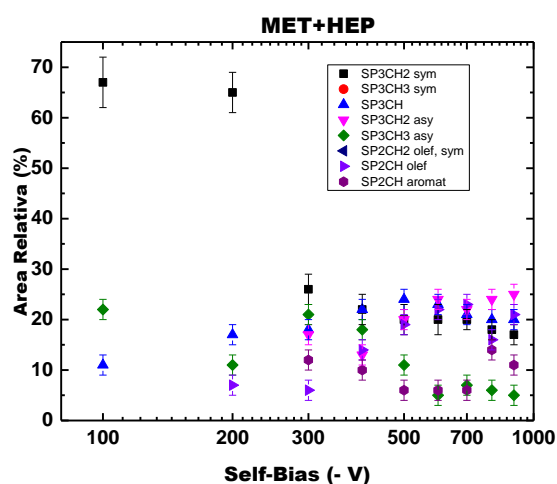
7.2 Dados detalhados da espectroscopia de absorção no IV

A seguir estão os gráficos detalhados das bandas vibracionais de estiramento equivalentes as ligações: sp^3CH_2 simétrico, sp^3CH_3 simétrico, sp^3CH , sp^3CH_2 assimétrico, sp^3CH_3 assimétrico, sp^2CH_2 olefínico simétrico, sp^2CH olefínico, sp^2CH aromático.









7.3 Teste de dispersão das NPs de sílica em meios líquidos

Inicialmente, foram realizados testes para alterar o meio (solvente) onde se pretende deixar as nanopartículas de sílica dispersas e estabilizadas.

Foi testado mudar o pH do solvente orgânico (heptano) adicionando um ácido carboxílico (DING *et al.*, 2009b), a fim de obter-se uma estabilização estérica alterando o meio. Foram testadas as combinações:

- 1- Heptano + ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) (LI & ZHU, 2003)
- 2- Heptano + ácido láctico ($C_3H_6O_3$)
- 3- Heptano + tetrametilsilano
- 4- Heptano + trietilsilano

Nas misturas foram utilizadas diferentes proporções (1% e 10%), do composto adicionado ao heptano, onde posteriormente foram adicionadas as NPs de sílica. Tanto as NPs hidrofílicas quanto hidrofóbicas foram adicionadas em duas concentrações diferentes (1 g/L e 10 g/L) e levadas ao Turrax com diferentes tempos de agitação (10, 30 e 60 minutos).

Os resultados obtidos para os testes de dispersão não foram satisfatórios, pois em todas as amostras testadas as nanopartículas se aglomeravam e sedimentavam-se logo após o processo de agitação no Turrax, independente da mistura ou dos parâmetros de agitação utilizados. Esses insucessos nos resultados iniciais, nos direcionou a adotar outra metodologia para a dispersão e estabilização das nanopartículas.

7.4 Dureza e módulo de elasticidade

São apresentados os valores da dureza e do módulo de elasticidade, obtidos pela técnica de nanoindentação dos filmes depositados a partir do heptano sem e com a incorporação das nanopartículas de sílica.

No entanto, há a possibilidade de a dureza e o módulo de elasticidade, dos filmes depositados a partir do heptano com nanopartículas, não devem ser avaliados como sendo um material homogêneo, ou seja, estes não apresentam um único valor médio associado a essas propriedades. Com o propósito de identificar a influência causada pela presença das NPs sobre a matriz amorfa dos filmes a-C:H depositados a partir do heptano, se faz necessário a utilização da técnica de nanoindentação para compósitos multifásicos, como descrito na seção 3.4.2, utilizando a técnica apresentada por Constantinides et al. (CONSTANTINIDES *et al.*, 2006) (SORELLI *et al.*, 2008) (ULM *et al.*, 2010).

A Figura 7.1 mostra o gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano sem nanopartículas com *self-bias* de -600 V. Como pode ser observado, a análise estatística mostrou a presença de duas populações de valores de dureza, a primeira com dureza média de 20,0 GPa e a segunda com dureza média de 27,6 GPa. No entanto, o valor médio total obtido pela nanoindentação estatística ($21,5 \pm 4,1$ GPa) é igual ao valor médio encontrado quando realizada a nanoindentação não estatística ($21,2 \pm 0,9$ GPa), exceto pelo erro associado à medida, o que é claramente aceitável por si tratar de uma análise estatística.

A Figura 7.2 mostra o gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com nanopartículas com *self-bias* de -600 V. Como pode ser observado, a análise estatística mostrou a presença de duas populações de valores de dureza, a primeira com dureza média de 16,0 GPa e a segunda com dureza média de 21,6 GPa. No entanto, o valor médio total obtido pela nanoindentação estatística ($18,4 \pm 4,8$ GPa) difere significativamente do valor médio encontrado quando realizada a nanoindentação não estatística ($20,4 \pm 2,1$ GPa). Essa redução do valor médio total da dureza dos filmes depositados com a adição das nanopartículas é mais coerente, pois como relatado por Marciano, as nanopartículas proporcionam o surgimento de defeitos na estrutura dos filmes (MARCIANO, 2008).

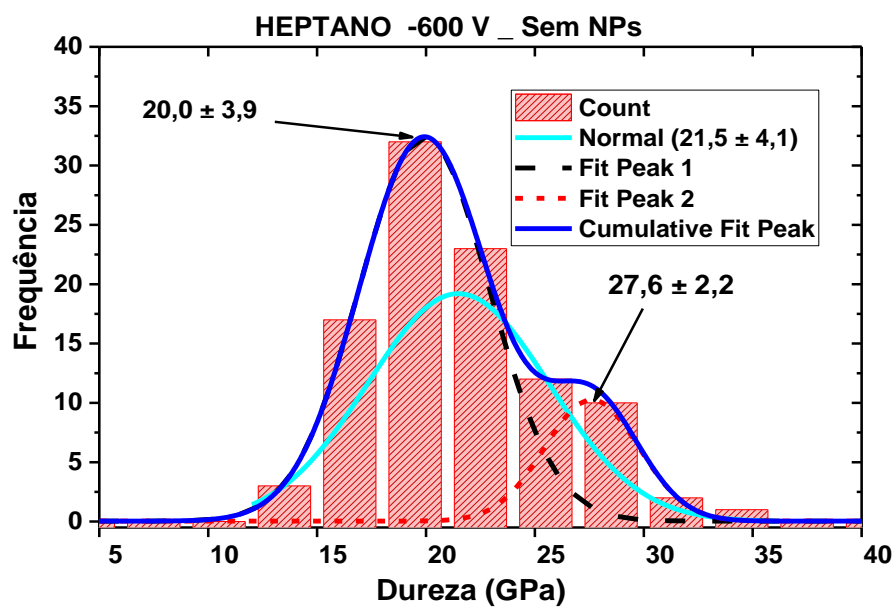


Figura 7.1 – Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano com self-bias de -600 V sem nanopartículas.

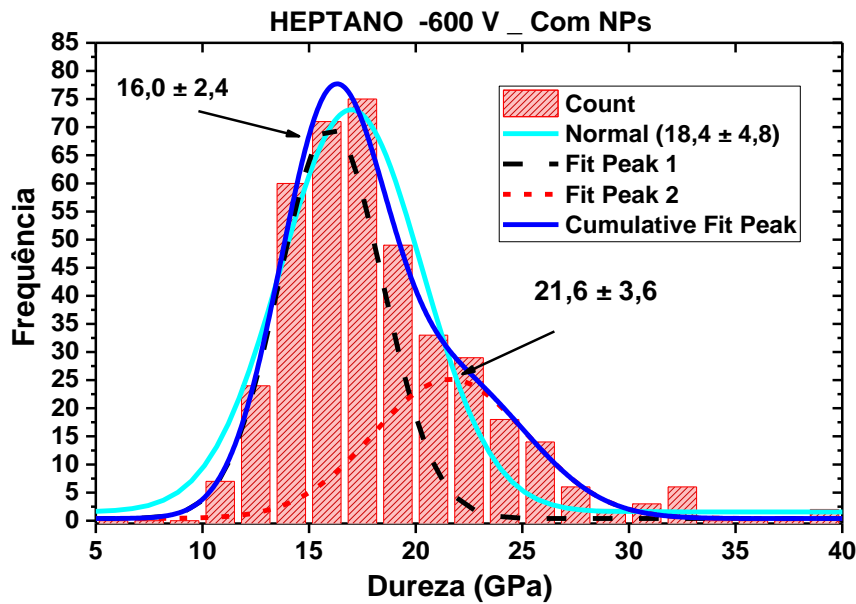


Figura 7.2 - Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com nanopartículas e com self-bias de -600 V.

A Figura 7.3 mostra o gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano sem nanopartículas e com *self-bias* de -800 V. Como pode ser observado, a análise estatística mostrou a presença de apenas uma população de valor de dureza, com média de 21,4 GPa. No entanto, o valor médio total obtido pela nanoindentação estatística ($22,4 \pm 5,1$ GPa) é igual ao valor médio encontrado quando realizada a nanoindentação não estatística ($22,5 \pm 0,6$ GPa), exceto pelo erro associado à medida, o que é claramente aceitável por si tratar de uma análise estatística.

A Figura 7.4 mostra o gráfico da frequência dos resultados de dureza obtidos por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com nanopartículas e com *self-bias* de -800 V. Como pode ser observado, a análise estatística mostrou a presença de três populações de valores de dureza, a primeira com dureza média de 11,0 GPa, a segunda com dureza média de 19,4 GPa e a terceira com dureza média de 32,5 GPa. No entanto, o valor médio total obtido pela nanoindentação estatística ($22,4 \pm 8,7$ GPa) não difere do valor médio encontrado quando realizada a nanoindentação não estatística ($22,1 \pm 1,9$ GPa), exceto pelo erro associado à medida, o que é claramente aceitável por si tratar de uma análise estatística.

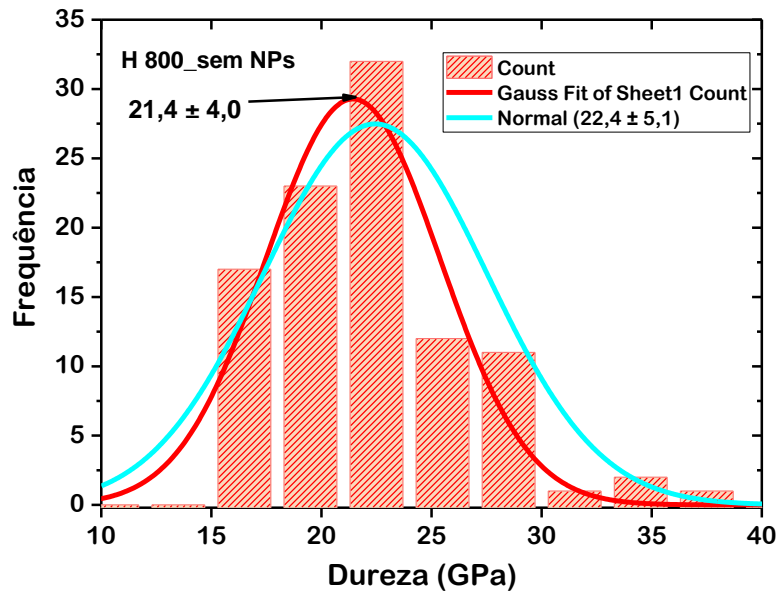


Figura 7.3 - Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtida por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano sem nanopartículas e com self-bias de -800 V

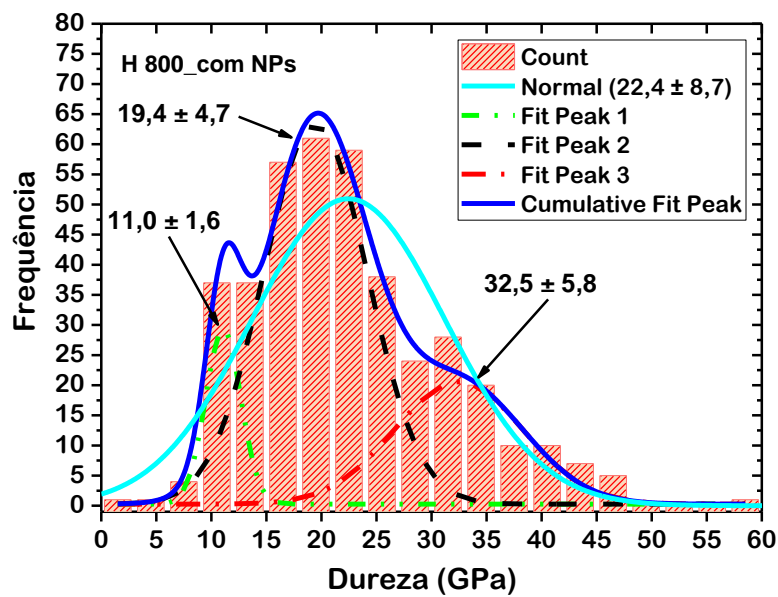


Figura 7.4 - Gráfico da frequência dos resultados de dureza obtida por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com nanopartículas e com self-bias de -800 V

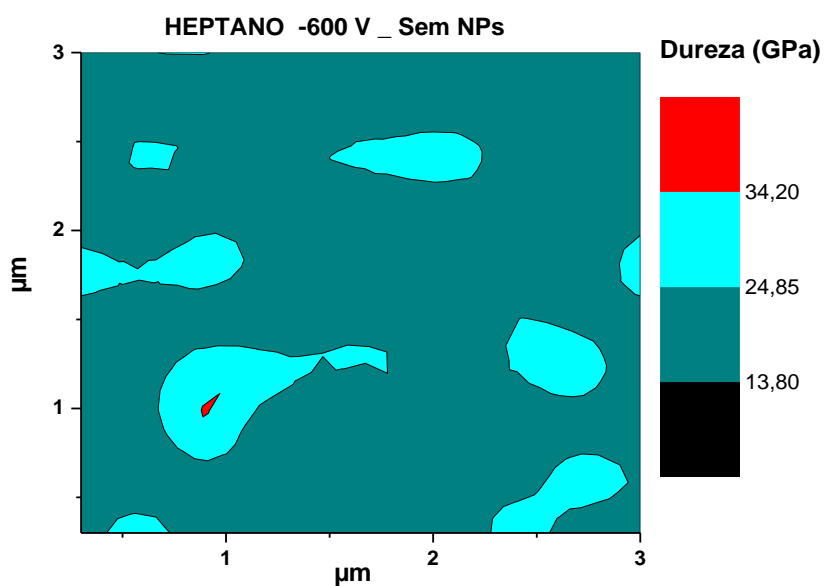


Figura 7.5 - Mapeamento da dureza obtida por nanoindentação estatística (100 indentações) do filme depositado a partir de heptano com self-bias de -600 V sem nanopartículas, com distância de 0,3 μm entre as indentações que formam uma matriz 10 x 10.

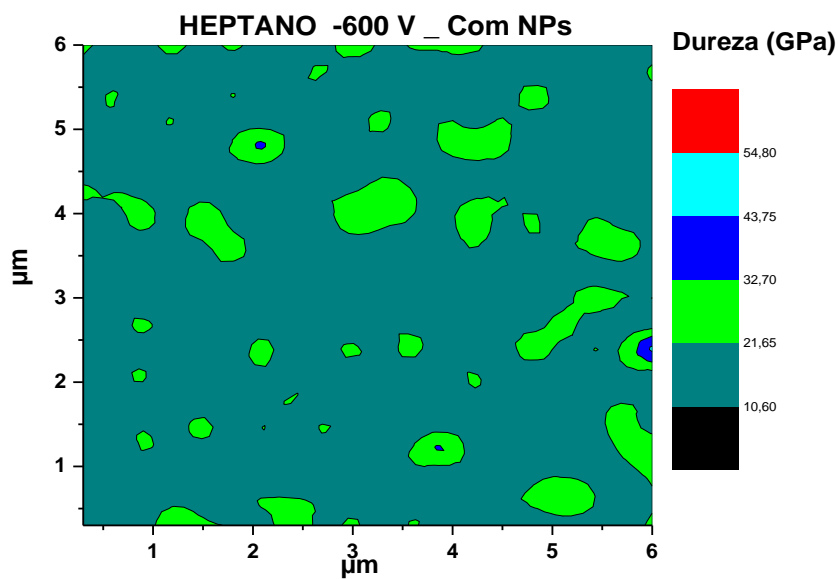


Figura 7.6 – Mapeamento da dureza obtida por nanoindentação estatística (400 indentações) do filme depositado a partir de heptano com self-bias de -600 V, com nanopartículas de sílica após funcionalização com PLA, com distância de 0,3 μm entre as indentações que formam uma matriz 20 x 20.

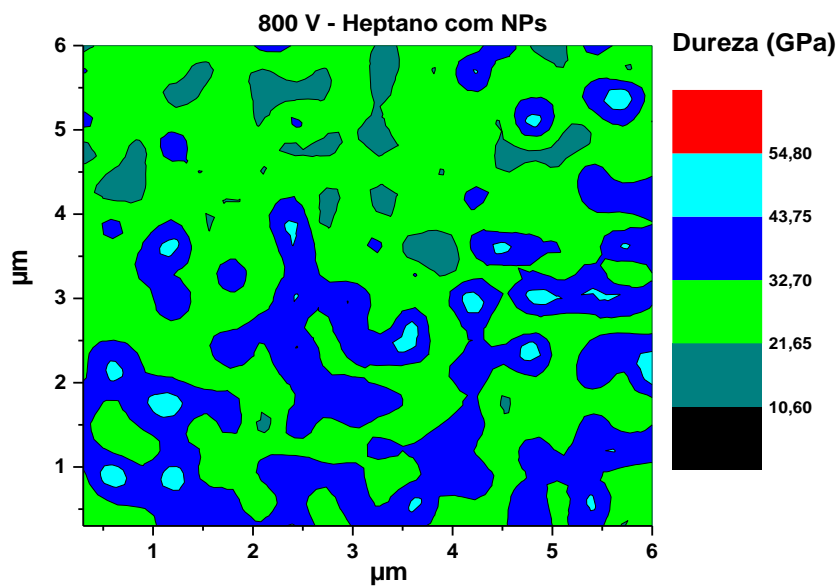


Figura 7.7 - Mapa de dureza obtido a partir dos dados da nanoindentação estatística do filme depositado a partir do heptano com self-bias de -800 V, com nanopartículas de sílica após funcionalização com PLA, com distância de 0,3 μm entre as indentações que formam uma matriz 20 x 20.