



UNIVERSIDADE DE  
**COIMBRA**

Tomás Pires Barreto Resendes

**EFEITO DA PRESSÃO DE DEPOSIÇÃO NAS  
PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS COMPOSTOS  
DE CARBONO PRODUZIDOS POR DOMS PARA A  
INDÚSTRIA AUTOMÓVEL**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado de Engenharia Mecânica do ramo de Produção e Projeto orientada pelo Doutor João Carlos Barbas de Oliveira e Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019



1 2



9 0

FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

# **Efeito da pressão de deposição nas propriedades dos revestimentos compostos de carbono produzidos por DOMS para a indústria automóvel**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

## **Influence of deposition pressure on the properties of carbon films produced by DOMS for the automotive industry**

**Autor**

**Tomás Pires Barreto Resendes**

**Orientadores**

**Doutor João Carlos Barbas de Oliveira**

**Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira**

**Júri**

<b>Presidente</b>	<b>Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro</b> <b>Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra</b>
<b>Orientador</b>	<b>Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira</b> <b>Investigador da Universidade de Coimbra</b>
<b>Vogal</b>	<b>Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos</b> <b>Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra</b>

**Coimbra, setembro, 2019**



“We are what we repeatedly do. Excellence, then, is not an act, but a habit.”

Aristóteles



## **Agradecimentos**

O desenvolvimento desta dissertação só foi possível com o contributo de certas pessoas, às quais não posso deixar de agradecer.

Ao Doutor João Carlos Barbas de Oliveira e ao Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira pelos conhecimentos transmitidos e pelo acompanhamento constante, algo que foi imprescindível para a realização deste trabalho.

Ao Doutor Ricardo Gil Henriques Serra pelo apoio técnico em relação aos equipamentos que utilizei e ao Doutor Manuel Peralta Evaristo pela ajuda na caracterização de amostras.

Aos meus colegas do laboratório onde trabalhei, pelo excelente acolhimento e pelo auxílio que sempre prestaram quando foi necessário.

À minha Família e aos meus Amigos por todo o apoio que me deram não só durante este trabalho, mas também ao longo deste percurso académico.

A todos,  
Muito Obrigado!





## Resumo

Atualmente, a crescente necessidade de diminuir emissões provenientes dos motores de combustão interna (MCI) estimula a redução das suas dimensões e ao desenvolvimento de tecnologias, tais como o turbocompressor. No entanto, isso provoca um aumento das temperaturas de serviço e das densidades de carga no interior destes motores em funcionamento. Como tal, os revestimentos de componentes dos MCI de gerações futuras terão de manter o seu desempenho nessas condições.

Estudos recentes revelam que certos tipos de filmes *Diamond-like Carbon* (DLC) demonstram boas propriedades mecânicas e baixo coeficiente de atrito, com capacidade de preservá-las até cerca de temperaturas de 500°C. Estas características potencializam a sua aplicação em revestimentos de componentes de MCI, tais como os segmentos (ou anéis) de pistão.

Este trabalho consiste em avaliar o efeito da pressão de deposição nos filmes DLC através da técnica *High-Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS) em modo *Deep Oscillation Magnetron Sputtering* (DOMS). Estes filmes foram produzidos em duas séries com o valor do  $t_{off}$  do sinal emitido por DOMS de 124  $\mu s$  e 64  $\mu s$  com o substrato polarizado a -80V. Dentro dessas séries a pressão de deposição foi alterada desde 0.3 Pa a 0.9 Pa com o objetivo de estudar o efeito dessa variação nas propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de cada filme. As técnicas de caracterização SEM, AFM, XPS, Nanoindentação, *Pin-on-Disk* e Perfilometria foram aplicadas de forma a obter o valor dessas propriedades de forma a definir em que condições se obtêm filmes DLC com maior potencial para a aplicação em questão.

Em ambas as séries de filmes depositadas neste trabalho, os filmes de DLC demonstram uma microestrutura densa e compacta e morfologias de superfícies relativamente semelhantes. No entanto, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste específica apresentam variações significativas. A dureza dos filmes é de cerca de 17 GPa e 25 GPa para todos os filmes depositados com  $t_{off}$  de 124  $\mu s$  e com  $t_{off}$  de 64  $\mu s$ , respetivamente.

**Palavras-chave:** Motores de combustão interna, DLC, HiPIMS, DOMS, Carbono.



## Abstract

Nowadays, the growing demand to reduce emissions from internal combustion engines (ICE) stimulates the reduction of its dimensions and the development of technologies such as turbocharger. However, this causes an increase in operating temperatures and load densities within these running engines. Thus, future ICE component coatings must maintain their performance under these conditions.

Recent studies reveal that some kinds of Diamond-like Carbon (DLC) films show good mechanical properties and low coefficient of friction, with the ability to preserve them up to around 500°C. These features increase the possibility of their application in component coatings such as piston rings.

This work was developed to analyze the effect of deposition pressure on DLC films produced by the High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) technique in Deep Oscillation Magnetron Sputtering (DOMS) mode. These films were deposited in two series with the DOMS signal  $t_{\text{off}}$  value of 124  $\mu\text{s}$  and 64  $\mu\text{s}$  with the -80V polarized substrate. At these series, the deposition pressure was changed from 0.3 Pa to 0.9 Pa in order to study the effect of this variation on the structural, mechanical and tribological properties of each film. SEM, AFM, XPS, Nanoindentation, Pin-on-Disk and Profilometry characterization techniques were applied in order to obtain the value of these properties in order to define which DLC films have most potential for the mentioned application.

In both film series deposited in this work, DLC films display a dense and compact microstructure and similar surface morphologies. However, the coefficient of friction and the specific wear rate diverge significantly. The hardness of the films is about 17 GPa and 25 GPa for all 124  $\mu\text{s}$  and 64  $\mu\text{s}$   $t_{\text{off}}$  deposited films, respectively.

**Keywords** Internal combustion engines, DLC, HiPIMS, DOMS, Carbon,



## Índice

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xiii
Simbologia e Siglas .....	xv
Simbologia.....	xv
Siglas .....	xvi
1. Introdução.....	1
2. Estado da arte.....	3
2.1. Elemento Carbono .....	3
2.1.1. Carbono cristalino .....	3
2.1.2. Hibridização do carbono.....	5
2.1.3. Carbono amorfo .....	6
2.1.4. Propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes DLC .....	8
2.2. Filmes finos compostos por carbono .....	10
2.2.1. Filmes <i>Diamond-Like Carbon</i> em segmentos de pistão .....	10
2.2.2. Mecanismo de deposição PVD.....	11
2.2.3. Técnicas de deposição de filmes DLC por PVD .....	13
2.3. <i>High Power Impulse Magnetron Sputtering-Deep Oscillations Magnetron</i> <i>Sputtering</i> .....	17
2.3.1. HiPIMS .....	17
2.3.2. Variante DOMS .....	22
2.3.3. Deposição de DLC por DOMS.....	23
3. Procedimento experimental .....	25
3.1. Técnicas experimentais .....	25
3.1.1. Preparação de amostras .....	25
3.1.2. Preparação da câmara de deposição .....	25
3.1.3. Deposição dos filmes DLC.....	27
3.2. Caracterização dos filmes DLC .....	28
3.2.1. Microscópio eletrónico de varrimento (SEM).....	28
3.2.2. Microscópio de força atómica (AFM).....	29
3.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) .....	30
3.2.4. Nanoindentação .....	31
3.2.5. <i>Pin-on-Disk</i> .....	31
3.2.6. Perfilometria .....	32
4. Discussão de resultados .....	33
4.1. Filmes de DLC depositados com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ .....	33
4.1.1. Microestrutura e morfologia superficial ( $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ ).....	33
4.1.2. Análise preliminar por XPS ( $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ ).....	38
4.1.3. Propriedades mecânicas ( $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ ).....	39
4.1.4. Propriedades tribológicas ( $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ ) .....	42

4.2. Filmes DLC depositados com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ .....	46
4.2.1. Microestrutura e morfologia superficial ( $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ ).....	46
4.2.2. Propriedades mecânicas ( $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ ) .....	50
4.2.3. Propriedades tribológicas ( $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ ) .....	52
4.3. Análise comparativa dos filmes depositado com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ e $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ .....	55
5. Conclusões e trabalho futuro.....	59
5.1. Conclusões.....	59
5.2. Trabalho futuro .....	60
Referências bibliográficas .....	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Alotrópicos do carbono.....	4
Figura 2.2: Diagrama P-T de fases de equilíbrio do carbono. Adaptado de [5].....	5
Figura 2.3: Representação esquemática das orbitais híbridas $sp^1$ , $sp^2$ e $sp^3$ . Adaptado de [6]. .....	5
Figura 2.4: Diagrama de fases ternário de filmes a-C. Adaptado de [13]. .....	7
Figura 2.5: Variação das propriedades mecânicas dos filmes DLC em função da quantidade de ligações $sp^3$ . Adaptado de [14]. .....	9
Figura 2.6: Variação do CoF em diferentes materiais de revestimentos. Adaptado de [15]. .....	10
Figura 2.7: a) Esquema do conjunto pistão e cilindro; b) Tipos de segmentos de pistão; c) Função de cada segmento de pistão. Adaptado de [13]. .....	11
Figura 2.8: Relação entre a quantidade de ligações $sp^3$ com a energia dos iões de carbono, em duas técnicas de deposição de DLC realizadas por diversos autores. Valores calculados através da energia do plasma medido. Adaptado de [13]. .....	13
Figura 2.9: Diferentes tipos de deposição de filmes DLC. Adaptado de [6]. .....	16
Figura 2.10: Impulsos de tensão e corrente característicos de uma fonte HiPIMS. Adaptado de [24]. .....	17
Figura 2.11: Representação esquemática da câmara de deposição com fonte HiPIMS. O plasma é gerado na zona a azul da figura. Adaptado de [16]. .....	18
Figura 2.12: Circuito de carga e descarga típico de uma fonte HiPIMS. Adaptado de [23]. .....	19
Figura 2.13: Distribuição da energia de ionização do carbono para diferentes pressões de deposição e diferentes composições de gases de descarga. Adaptado de [25]. .....	20
Figura 2.14: Fração de diferentes materiais pulverizados em função da densidade eletrónica do plasma. Adaptado de [27]. .....	21
Figura 2.15: Dois estudos sobre a comparação entre a taxa de deposição em HiPIMS relativamente à taxa de deposição DCMS em função de diferentes materiais depositados. Adaptado de [28]. .....	22
Figura 2.16: Sinal típico DOMS: a) conjunto de oscilações de tensão, corrente e densidade de corrente no substrato num impulso de 2 ms; b) uma oscilação desse impulso em detalhe com $t_{on}= 8 \mu s$ e $t_{off}= 36 \mu s$ . Adaptado de [29]. .....	23
Figura 2.17: a) Rugosidade superficial dos filmes em função da sua espessura; b) Dureza e módulo de elasticidade dos filmes em função da sua espessura. [13]. .....	24
Figura 3.1: Câmara de deposição do DEM. ....	26

Figura 4.1: Micrografias SEM de topo e de secção transversal dos filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ e pressão a) 0.3 Pa; b) 0.5 Pa; c) 0.7 Pa; d) 0.9 Pa. ....	34
Figura 4.2: Taxa de deposição e espessura da camada de DLC em função da pressão de deposição para $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . ....	35
Figura 4.3: Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial dos filmes produzidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ e pressão de deposição de a) 0.3 Pa; b) 0.5 Pa; c) 0.7 Pa; d) 0.9 Pa. ....	37
Figura 4.4: Rugosidade superficial média dos filmes DLC em função da pressão de deposição para $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . ....	38
Figura 4.5: Espectro XPS dos filmes DLC depositados por DOMS com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ a pressão de deposição de 0.3 Pa e 0.9 Pa. ....	39
Figura 4.6: Dureza e módulo de elasticidade dos filmes DLC em função da pressão de deposição para $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . ....	40
Figura 4.7: Tensões residuais em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . ....	41
Figura 4.8: Coeficiente de atrito em função do número de ciclos em diferentes pressões de deposição de filmes DLC para $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . ....	42
Figura 4.9: Coeficiente de atrito médio em função da pressão de deposição de filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . ....	43
Figura 4.10: Taxa de desgaste específica em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . ....	44
Figura 4.11: Imagens das pistas de desgaste e dos vestígios das esferas resultantes do <i>Pin-on-Disk</i> nos filmes DLC correspondentes à série de $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ à pressão de deposição de a) 0.3 Pa; b) 0.5 Pa; c) 0.7 Pa; d) 0.9 Pa. ....	45
Figura 4.12: Micrografias SEM de topo e de secção transversal dos filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ e pressão a) 0.3 Pa; b) 0.5 Pa; c) 0.7 Pa; d) 0.9 Pa. ....	47
Figura 4.13: Taxa de deposição da e espessura camada de DLC em função da pressão para $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . ....	48
Figura 4.14: Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial dos filmes obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ e pressão a) 0.3 Pa; b) 0.5 Pa; c) 0.7 Pa; d) 0.9 Pa. ....	49
Figura 4.15: Rugosidade superficial média dos filmes DLC em função da pressão de deposição para $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . ....	50
Figura 4.16: Dureza e módulo de elasticidade dos filmes DLC em função da pressão de deposição para $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . ....	51
Figura 4.17: Tensões residuais em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . ....	51
Figura 4.18: Tensões residuais em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . ....	52
Figura 4.19: Coeficiente de atrito médio em função da pressão de deposição de filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . ....	53



---

Figura 4.20: Taxa de desgaste específica em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . .....	53
Figura 4.21: Imagens das pistas de desgaste e dos vestígios das esferas resultantes do <i>Pin-on-disk</i> nos filmes DLC correspondentes à série de $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ . e pressão a) 0.5 Pa; b) 0.7 Pa; c) 0.9 Pa. ....	54



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas de diamante, grafite, polietileno e diferentes tipos de DLC. Adaptado de [13].	8
Tabela 3.1: Parâmetros dos processos de limpeza.	27
Tabela 3.2: Parâmetros das duas séries deposição dos filmes DLC.	28
Tabela 3.3: Parâmetros utilizados no teste <i>Pin-on-Disk</i> .	32



---

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$\lambda_{min}$  – Livre percurso médio

$Ar$  – Árgon

$Ar^+$  – Ião de árgon

$a-C$  – Amorphous Carbon

$C$  – Carbono

$C^+$  – Ião de carbono

$C_s$  – Condensador

$Cr$  – Crómio

$CrN$  – Nitreto de crómio

$D_i$  – Duração do impulso

$E_i$  – Energia de ionização

$F$  – Frequência

$I_p$  – Corrente de pico

$I_{sub}$  – Densidade de corrente no substrato

$k_{miz}$  – Coeficiente de ionização

$L$  – Indutor

$Ne$  – Néon

$n_e$  – Densidade eletrónica de plasma

$P$  – Pressão

$P_p$  – Potência de pico

$Ra$  – Rugosidade superficial

$Si$  – Silício

$E$  – Módulo de Elasticidade

$ta-C$  – Carbono amorfo tetraédrico

$T_e$  – Temperatura eletrónica de plasma

$t_{off}$  – Tempo *OFF* de oscilação

$t_{on}$  – Tempo *ON* de oscilação

$V_p$  – Tensão de pico

$v_s$  – Velocidade das espécies pulverizadas

## **Siglas**

AFM – Atomic Force Microscopy

CAD – Cathodic Arc Deposition

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

DC – Direct Current

DCMS – Direct Current Magnetron Sputtering

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DLC – Diamond Like Carbon

DOMS – Deep Oscillation Magnetron Sputtering

ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

FCA – Filtered Cathodic Arc

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering

HPPMS - High Power Pulsed Magnetron Sputtering

PLD – Pulsed Laser Deposition

PVD – Physical Vapor Deposition

RFMS – Radio Frequency Magnetron Sputtering

SEM – Scanning Electron Microscopy

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy







## 1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, a indústria automóvel está sujeita ao cumprimento de diretivas Europeias (EC nº 443/2009) muito exigentes no que se refere à diminuição de emissões de CO<sub>2</sub> por veículos movidos por motores de combustão interna (MCI). Uma das tendências atuais para responder a este desafio consiste em reduzir as dimensões dos MCI e aumentar as taxas de compressão de forma a não comprometer a performance dos motores. Para esse efeito estão a ser desenvolvidos novos turbocompressores capazes de funcionar com taxas de compressão significativamente superiores aos atualmente em serviço. No entanto, a sua aplicação resulta num aumento de solicitações mecânicas em serviço, nomeadamente a temperatura de funcionamento e a densidade de carga sobre os seus componentes, aumentando o seu desgaste. Assim, é necessário desenvolver novas soluções para os componentes mecânicos dos MCI de forma a prolongar o seu tempo de vida útil.

O atrito excessivo entre os componentes é um dos fatores que mais contribui para a perda de eficiência dos MCI, aumentando o consumo de energia destes em operação. Isto resulta em maiores custos de combustível, além de elevados níveis de emissões de gases. Um dos componentes que tem uma maior influência no atrito gerado pelo motor e que está sujeito a elevado desgaste é o segmento, ou anel, de pistão. Estes segmentos situam-se em ranhuras localizadas no topo do pistão e estão em permanente contato com a superfície interior do cilindro, juntamente com o lubrificante. Têm como funcionalidade evitar fugas de gases da câmara de combustão para o exterior, o que reduziria a taxa de compressão e, conseqüentemente, diminuiria o desempenho do motor.

De forma a reduzir perdas energéticas e de melhorar o consumo eficiente de combustível, têm sido investigados tipos diferentes de materiais e revestimentos a aplicar nos segmentos de pistão, além do desenvolvimento de lubrificantes de baixa viscosidade. Revestimentos compostos por materiais cerâmicos duros como o nitreto de titânio (TiN) e o nitreto de cromo (CrN) têm sido utilizados nesta aplicação devido à sua elevada resistência ao desgaste. No entanto, este tipo de revestimentos apresenta um elevado coeficiente de atrito (cerca 0,6). Uma outra possibilidade que tem sido implementada na indústria automóvel nos últimos anos é o revestimento dos segmentos com filmes de carbono tipo

diamante, ou DLC (Diamond-Like Carbon). De uma forma geral, os DLC demonstram um bom compromisso entre as propriedades mecânicas e tribológicas, inclusivamente em temperaturas de serviço até 500°C.

Existem diversos tipos de DLC com diferentes microestruturas e composições químicas, no entanto, aqueles que apresentam melhores propriedades físicas com a capacidade de as preservar até elevadas temperaturas são os filmes de carbono amorfo com estrutura tetraédrica (ta-C). Estes filmes apenas podem ser produzidos com técnicas de deposição que envolvam elevadas taxas de ionização e que sejam adequadas para produção a nível industrial.

Este trabalho surgiu como continuação de um estudo preliminar sobre a produção de DLC através da técnica High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) em modo Deep Oscillation Magnetron Sputtering (DOMS), tendo em conta a influência de diferentes parâmetros de deposição. Esta técnica baseia-se no processo físico de deposição em vapor, nomeadamente na pulverização catódica com o substrato polarizado. Os filmes DLC são produzidos por DOMS neste trabalho a pressões de deposição diferentes com o objetivo de estudar o efeito dessa variação nas propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de cada filme. Diversas técnicas de caracterização foram aplicadas de forma a obter o valor dessas propriedades através da análise dos dados obtidos, de forma a definir em que condições se obtêm filmes DLC com maior potencial para a aplicação em questão.

O segundo capítulo deste relatório apresenta uma revisão bibliográfica acerca do elemento carbono e de diferentes técnicas de deposição de filmes DLC, com maior destaque ao HiPIMS em modo DOMS. No capítulo 3 é descrito todo o processo experimental desenvolvido ao longo deste trabalho relativamente à deposição dos filmes e à sua caracterização. Os resultados obtidos pelo processo experimental são analisados e discutidos no capítulo 4. Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões retiradas deste estudo, incluindo sugestões para trabalhos futuros dentro deste tema.

## 2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo é realizada uma revisão bibliográfica do elemento carbono, nomeadamente das suas formas alotrópicas e ligações químicas. As variadas técnicas de deposição por *Physical Vapor Deposition* (PVD) em filmes compostos por este elemento, assim como as características físicas destes são também abordadas, de forma a contextualizar o leitor. Além disso, refere-se também a utilidade da aplicação destes filmes na indústria automóvel, nomeadamente em segmentos de pistão. Finalmente, destaca-se a revisão particular da técnica utilizada para a obtenção dos filmes DLC durante este trabalho: HiPIMS-DOMS.

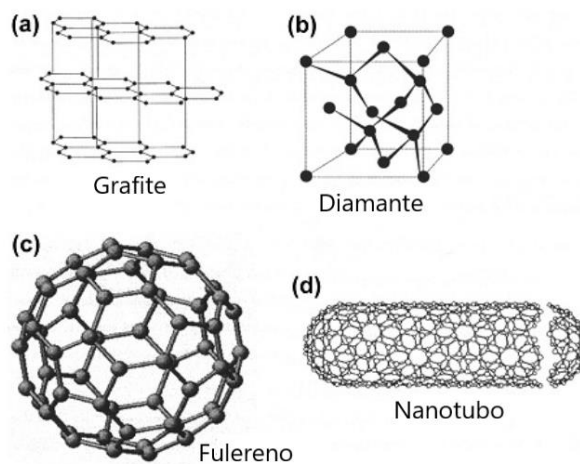
### 2.1. Elemento Carbono

O carbono é um elemento bastante versátil e abundante, sendo responsável por todos os compostos orgânicos existentes no meio ambiente devido à sua capacidade de ligar-se com quase todos os elementos [1]. O respetivo símbolo C situa-se no sexto lugar da tabela periódica, pertencendo ao grupo dos elementos não metálicos. Como tal, o átomo no estado fundamental contem seis prótons e neutrões no núcleo, correspondendo a seis eletrões à volta deste. Este elemento é ainda usado para determinar a unidade de massa atómica, que por definição é 1/12 da massa atómica do isótopo mais comum  $^{12}\text{C}$  [2].

#### 2.1.1. Carbono cristalino

Existem duas formas alotrópicas cristalinas naturais do carbono: o diamante e a grafite. Elas diferenciam-se fundamentalmente pela respetiva estrutura atómica, o que se reflete nas distintas propriedades físicas de cada uma [3]. Enquanto o diamante é o material mais duro conhecido, com extremas rigidez e resistência mecânica, transparente e isolante elétrico, a grafite é bastante macia, opaca e condutora elétrica. Termicamente, o diamante é um excelente condutor, sendo cinco vezes o do cobre, e está associado a um reduzido coeficiente de expansão térmica. No caso da grafite, é amplamente usada como material refratário [2], [5].

Alterando sinteticamente as ligações atômicas é possível obter outras estruturas alotrópicas. Até 1985, apenas se conheciam estes dois alótropos. Desde então, *Kroto* e outros observaram pela primeira vez os fulerenos. Esta descoberta abriu caminho para a obtenção de outras formas alotrópicas cristalinas: Em 1991 os nanotubos de carbono foram sintetizados e o grafeno foi redescoberto mais recentemente em 2004. A Figura 2.1 ilustra as diferentes formas alotrópicas encontradas até hoje. Tendo em conta as numerosas possibilidades de combinação do carbono, possivelmente haverá outras descobertas deste género no futuro [3].



**Figura 2.1: Alótropos do carbono.**

Os tipos de ligações químicas dependem das condições como estes materiais são formados, nomeadamente pela temperatura e pressão. Isto refletirá o modo como as moléculas irão associar-se, o que influenciará a estrutura do material e as suas propriedades [4], [5]. A Figura 2.2 contém o diagrama de fases do carbono. Verifica-se que a transformação da fase gráfitica para diamante é favorecida para altas pressões e temperaturas, em condições de equilíbrio termodinâmico.

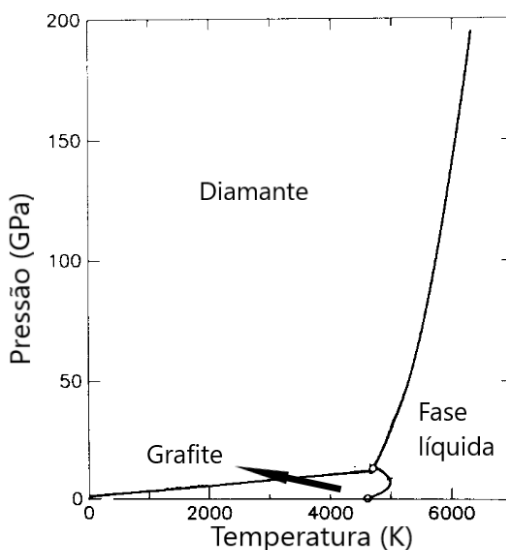


Figura 2.2: Diagrama P-T de fases de equilíbrio do carbono. Adaptado de [5].

### 2.1.2. Hibridização do carbono

No seu estado fundamental, o átomo carbono contém seis elétrons sendo a sua configuração eletrônica a seguinte:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Normalmente, os átomos de quase todos os elementos ligam-se pela junção de elétrons que partilham o tipo de orbital semelhante através de ligações covalentes. Excepcionalmente, os átomos de carbono reagem entre eles através de ligações hibridizadas, utilizando não dois, mas quatro elétrons de valência: dois provenientes da orbital 2p e dois da orbital 2s que irão formar quatro ligações distintas. Isto significa que estes elétrons irão pertencer aos dois tipos de orbitais simultaneamente após a ligação química, originando orbitais híbridas denominadas por “ $sp^1$ ”, “ $sp^2$ ” e “ $sp^3$ ”. Na Figura 2.3 está representada a geometria dessas orbitais que são constituídas por ligações  $\pi$  (pi) e  $\sigma$  (sigma). As ligações  $\sigma$  são covalentes, sendo consideravelmente mais fortes em relação às ligações  $\pi$ , sendo estas correspondentes a forças secundárias, também conhecidas por forças Van der Waals [2], [4].

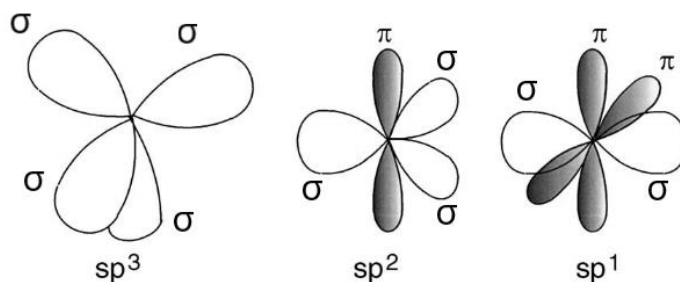


Figura 2.3: Representação esquemática das orbitais híbridas  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Adaptado de [6].

A orbital  $sp^1$ , ou digonal, é constituída por dois eletrões que formam uma ligação  $\sigma$  e os restantes dois formam duas ligações  $\pi$  inseridas no mesmo plano. Por sua vez, este plano é perpendicular à ligação  $\sigma$ .

No caso da orbital  $sp^2$ , ou trigonal, existe um plano que contem as ligações  $\sigma$  constituído por três eletrões que formam estruturas hexagonais. O outro eletrão de valência pertence à ligação  $\pi$ , cujo plano é perpendicular ao anterior. A estrutura atómica da grafite cristalina é caracterizada por este tipo de orbital. As estruturas hexagonais formam planos paralelos entre si, conectados através de ligações secundárias Van der Waals. Esta forma peculiar resulta numa anisotropia deste material, o que significa que as suas propriedades variam consideravelmente em diferentes direções.

O diamante é composto por orbitais  $sp^3$ , ou tetragonal, constituídas por ligações  $\sigma$ : os quatro eletrões de valência originam exclusivamente ligações  $\sigma$  com outros quatro eletrões do átomo adjacente, formando uma estrutura tetraédrica com um ângulo de  $109,28^\circ$  entre essas ligações. Isto resulta numa elevada densidade atómica, o que se traduz em excelentes propriedades mecânicas. Ao contrário da grafite, o diamante é isotrópico [2], [6].

### 2.1.3. Carbono amorfo

Os tipos de materiais referidos até agora contêm estruturas cristalinas, isto é, a respetiva célula unitária repete-se a longa distância. Por outro lado, existem também materiais compostos por carbono amorfo, cuja ordem de repetição da célula unitária é bastante limitada ou mesmo nula. Os filmes desenvolvidos neste trabalho estão inseridos na categoria denominada por *Diamond-like amorphous carbon* (DLC amorfo) ou simplesmente DLC. Também são conhecidos pela simbologia a-C (*amorphous carbon*).

Os primeiros estudos sobre o desenvolvimento deste tipo de material foram realizados em 1971 por Aisenberg e Chabot. Contém uma estrutura metaestável (porque é formado fora das condições de equilíbrio) à base de carbono utilizado como revestimentos finos com uma variável gama de estruturas (variação do rácio de ligações  $sp^3/sp^2$ ) e composições químicas (concentração variável de hidrogénio) [7].

O DLC é um conceito abrangente: não consiste apenas em carbono amorfo (a-C), mas também em ligas hidrogenadas, sendo a-C:H a simbologia destas. Ainda existem DLC contendo elementos metálicos na sua composição, como por exemplo o tungsténio (W:DLC). O a-C contém menos de 1% de hidrogénio, enquanto o a-C:H pode ter até 50% de hidrogénio na sua composição [8]. Relativamente à estrutura, considera-se carbono

amorfo tetraédrico (ta-C) aqueles filmes que tiverem mais de 70% de ligações  $sp^3$  [7]. McKenzie sugeriu adotar a expressão “ta-C” relativa ao carbono amorfo tetraédrico não hidrogenado, de forma a distinguir do a-C que tem um maior número de ligações  $sp^2$  [9]. Em 1993, Jacob e Moller usaram pela primeira vez um diagrama ternário de fases para representar as composições das diferentes formas de carbono amorfo, incluindo as ligas hidrogenadas [10]. Esse diagrama está ilustrado na Figura 2.4.

Além da grafite cristalina, também a fuligem, o carvão, o carbono vítreo e o a-C evaporado são alguns exemplos de materiais (nestes casos amorfos) compostos essencialmente por ligações  $sp^2$ , situando-se no vértice inferior esquerdo do diagrama. Os polímeros de hidrocarbonetos polietileno  $(CH_2)_n$  e o poliacetileno  $(CH)_n$  definem os limites no vértice inferior direito, após os quais a ligação C-C não se forma e, conseqüentemente não é possível obter filmes de elevada dureza. No vértice superior encontra-se o diamante, visto que é o único material conhecido composto exclusivamente por ligações  $sp^3$ . A região do ta-C, que é composto por uma significativa quantidade de ligações  $sp^3$ , é a fase que mais se aproxima ao diamante. No interior do diagrama situam-se as ligas de carbono amorfo hidrogenadas com e sem estrutura tetraédrica (ta-C:H e a-C:H). [6] Todas estas diferentes fases dependem essencialmente do modo de produção dos respetivos filmes, assunto aprofundado mais adiante.

A grande vantagem deste material em relação ao diamante cristalino é o facto de ser uma alternativa muito mais viável economicamente no que diz respeito á sua produção. Isto traduz-se em grandes vantagens para diferentes aplicações, tais como em lentes óticas, discos magnéticos de armazenamento, componentes de motores de automóvel, lubrificantes sólidos, próteses biomédicas e em sistemas micro-eletromecânicos [6], [8], [9], [11], [12].

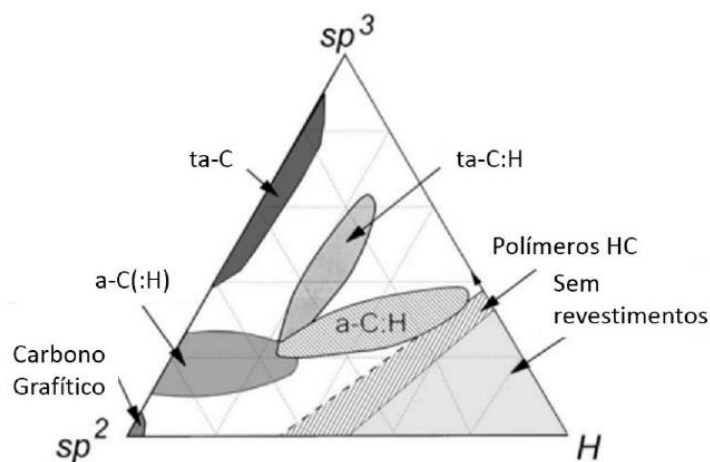


Figura 2.4: Diagrama de fases ternário de filmes a-C. Adaptado de [13].

### 2.1.4. Propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes DLC

O DLC é obtido através da deposição de filmes isotrópicos amorfos, não contendo fronteiras de grão [6]. É um semicondutor com elevadas dureza e módulo de elasticidade, inerte quimicamente e transparente.[2]

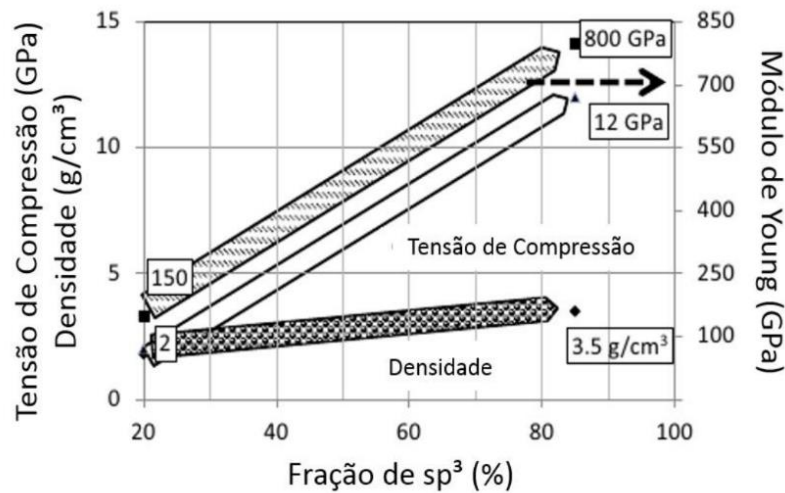
Na Tabela 2.1 são comparadas algumas propriedades de diferentes tipos de DLC com o diamante, grafite e polietileno. Os filmes ta-C são de maior interesse no contexto deste trabalho, visto que as suas propriedades se aproximam às do diamante, nomeadamente a densidade e a dureza, além da quantidade de ligações  $sp^3$ .

**Tabela 2.1: Propriedades mecânicas de diamante, grafite, polietileno e diferentes tipos de DLC. Adaptado de [13].**

	$sp^3$ (%)	$H$ (at. %)	Densidade ( $g/cm^3$ )	Gap (eV)	Dureza (GPa)
<i>Diamante</i>	100	0	3,515	5,5	100
<i>Grafite</i>	0	0	2,267	0	-
<i>ta-C</i>	80-88	0	3,1	2,5	80
<i>a-C:H hard</i>	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
<i>a-C:H soft</i>	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
<i>ta-C:H</i>	70	30	2,4	2,0-2,5	50
<i>Polietileno</i>	100	67	0,92	6	0,01

Existe uma relação praticamente linear entre as propriedades mecânicas dos filmes DLC e sua a respetiva quantidade de ligações  $sp^3$ , como está ilustrado no gráfico da Figura 2.5. No intervalo de 20% até cerca de 85% de ligações  $sp^3$ , a densidade dos filmes aumenta desde 2  $g/cm^3$  até cerca de 3,5  $g/cm^3$  e o módulo de elasticidade varia significamente até valores próximos de 800 GPa. No entanto, as tensões internas de compressão originadas durante a deposição também sofrem um aumento desde 2 GPa até 12 GPa, o que pode comprometer a adesão do filme ao substrato [14]. Este fenómeno é explicado com maior detalhe no subcapítulo relativo ao mecanismo de deposição dos filmes.





**Figura 2.5: Variação das propriedades mecânicas dos filmes DLC em função da quantidade de ligações  $sp^3$ . Adaptado de [14].**

A grande maioria dos filmes DLC são duros e têm baixos coeficiente de atrito (CoF) e taxa de desgaste, comparativamente a revestimentos convencionais, tais como TiN ou CrN [8]. Um estudo comparativo demonstrou a variação do CoF entre dois tipos de DLC, aço e revestimentos à base de titânio, cujos resultados estão expostos no gráfico da Figura 2.6. Verifica-se uma elevada discrepância entre os valores de CoF dos filmes de carbono (entre 0,1 e 0,2) com os restantes (acima de 0,45). Uma das particularidades dos DLC é o facto de manterem ou até melhorarem as propriedades tribológicas a elevadas temperaturas de operação. A essas temperaturas (cerca de  $500^{\circ}C$ ) acontece uma grafitação parcial do filme devido ao fornecimento de energia suficiente para transformarem algumas ligações  $sp^3$  em  $sp^2$  através do relaxamento de tensões. Isto implica que o filme manifeste propriedades tribológicas atraentes da grafite, enquanto mantém as propriedades mecânicas próximas do diamante [15].

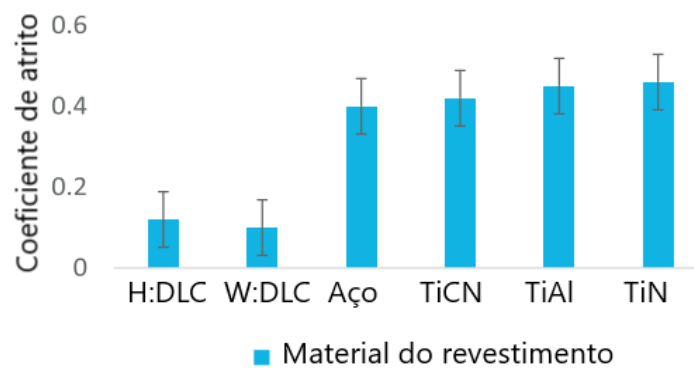


Figura 2.6: CoF em diferentes materiais de revestimentos. Adaptado de [15].

## 2.2. Filmes finos compostos por carbono

### 2.2.1. Filmes *Diamond-Like Carbon* em segmentos de pistão

Os segmentos ou anéis de pistão são componentes fundamentais nos motores de combustão interna. São colocados em ranhuras existentes no pistão, formando superfícies reduzidas de contato entre estes e o cilindro (Figura 2.7). Têm como objetivo reduzir o consumo de óleo do motor e diminuir perdas de energia por atrito e calor, o que é um aspeto comum neste tipo de motores. Isto é obtido pela colocação de um conjunto de três tipos de segmentos em torno do pistão com funções distintas:

Os segmentos de compressão são instalados no topo do pistão com o intuito de isolar os gases formados na câmara de combustão do motor, melhorando a sua eficiência. Têm também como função dissipar o calor gerado na câmara para o cilindro por condução térmica.

Os segmentos intermédios são utilizados para distribuir o lubrificante ao longo da superfície do cilindro durante cada movimento vertical do pistão. Têm também alguma contribuição na dissipação de calor.

O segmento situado mais longe da câmara de combustão serve para controlar a quantidade de lubrificante utilizado para evitar desperdícios e tornar o processo de distribuição de óleo mais económico.

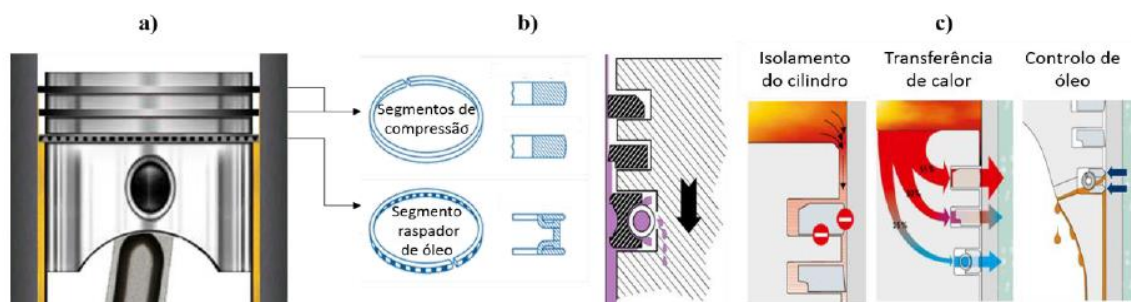


Figura 2.7: a) Esquema do conjunto pistão e cilindro; b) Tipos de segmentos de pistão; c) Função de cada segmento de pistão. Adaptado de [13].

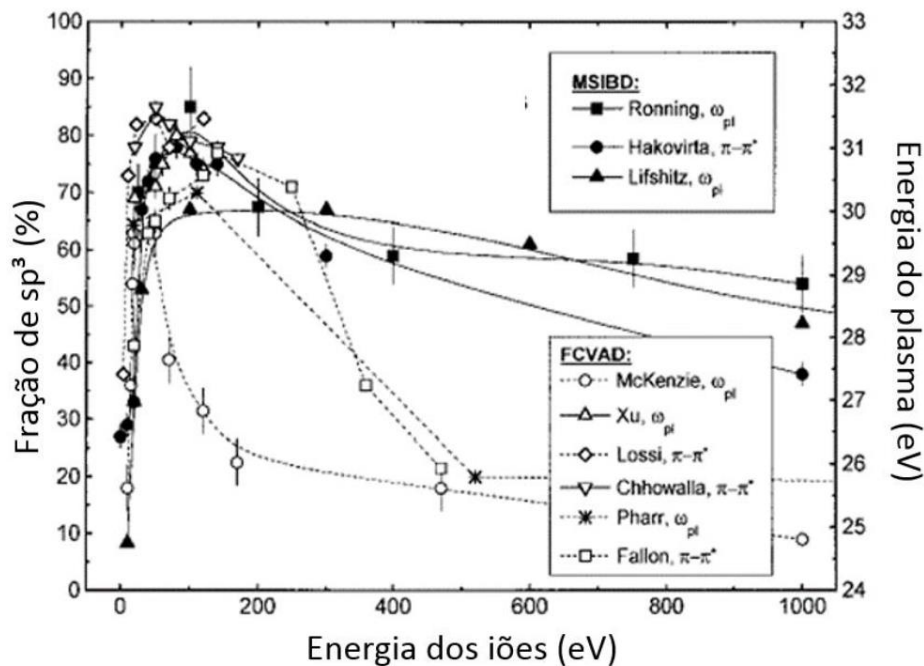
Os segmentos de pistão estão em contacto direto com a superfície do cilindro, o que provoca um elevado desgaste devido a solicitações mecânicas e térmicas, principalmente no segmento de compressão que se situa mais próximo da câmara de combustão. Este desgaste leva à perda de desempenho do motor e ao aumento do consumo de lubrificante. Normalmente utilizam-se materiais cerâmicos refratários ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) ou até compostos como revestimento deste componente de forma a aumentar a sua vida útil. Os DLC são promissores nesta aplicação, porque têm propriedades mecânicas compatíveis e o facto de se tornarem grafíticos a elevadas temperaturas leva a que tenham também boas propriedades tribológicas [13], [15], [16], [17].

### 2.2.2. Mecanismo de deposição PVD

A deposição de filmes finos de carbono, assim como outros vários tipos de revestimentos, baseia-se no princípio de transporte de material vaporizado em vácuo e a alta temperatura de um alvo até uma superfície, normalmente denominada por substrato. Durante a deposição no substrato, o feixe que contém as espécies vaporizadas é bombardeado e condensado sobre a superfície, formando filmes através de camadas finas sucessivas. Isto trata-se de processos físicos, nomeadamente *Physical Vapor Deposition* (PVD). [6], [15] Por outro lado, existe um tipo de método denominado *Chemical Vapor Deposition* (CVD), cujo procedimento envolve a aplicação de reações químicas de forma a estabilizar as ligações atómicas durante o filme em crescimento. Caso o leitor esteja interessado, o artigo contido na referência [18] pode ser consultado para mais informações sobre esta técnica. Neste trabalho é feita uma revisão apenas sobre PVD, visto que foi desenvolvido a partir de um desses processos.

Foi demonstrado que, entre todos os processos de criação de iões provenientes de um alvo, a ionização por impacto eletrónico é o fator que mais contribui para a geração do fluxo iónico. Isto consiste na colisão entre eletrões e átomos neutros de maneira a retirar eletrões das órbitas destes, alterando a sua carga e, conseqüentemente, formando iões [11]. É o impacto desses iões energéticos sobre o filme em crescimento no substrato que irá induzir a formação de ligações  $sp^3$  neste, através de mecanismos de penetração sob a superfície (suplantação) ou num deslocamento das ligações  $sp^2$ . Sendo assim, é pretendido maximizar a ionização do material a depositar de forma a melhorar a qualidade dos filmes obtidos. No entanto, elevados valores de energia cinética das espécies de carbono induzem tensões de compressão no filme, que resulta em falhas de adesão e possível delaminação do filme [19]. A diferença entre o coeficiente de dilatação térmica entre o substrato (considerando um metal) e o filme DLC poderá evidenciar ainda mais as tensões internas formadas na interface, devido às elevadas variações de temperatura durante a deposição.

Estudos anteriores revelaram que energias de impacto entre 80-100 eV levam a que haja um maior aprofundamento das espécies no interior do filme, deixando-o num estado de tensão [20]. Este estado desenvolve-se devido a picos térmicos locais na zona de impacto: inicialmente há fusão de material nessa zona, seguido de um arrefecimento brusco, o que favorece a formação de ligações  $sp^3$ . Valores superiores de energia das espécies aumentam a temperatura dessa zona, o que permite um arrefecimento mais lento, havendo uma maior mobilidade dessas espécies após o impacto e originando um relaxamento de tensões no filme. Esta situação não é benéfica para a produção de ta-C, porque acontece um recozimento dinâmico devido a esse excesso de energia. Isto permite a formação de ligações  $sp^2$  a partir de ligações  $sp^3$  inicialmente formadas, o que se traduz em piores propriedades mecânicas do filme.[21] Como tal, através da convergência de resultados desses autores, ficou estabelecido que a energia iónica do carbono ótima que maximiza a quantidade de ligações  $sp^3$  é de cerca de 100 eV, como está demonstrado no gráfico da Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Relação entre a quantidade de ligações  $sp^3$  com a energia dos íons de carbono, em duas técnicas de deposição de DLC (arco catódico filtrado e feixe de íons) realizadas por diversos autores. Valores calculados através da energia do plasma medido. Adaptado de [13].

O valor de pressão na câmara de deposição é um parâmetro fundamental em deposições de filmes por PVD. Está diretamente relacionado com a quantidade de matéria gasosa que se encontra no interior dela. Normalmente requer-se um grande nível de vácuo durante a deposição, obtido por bombas de vácuo de elevada capacidade e pela garantia de uma boa vedação da câmara de forma a evitar fugas. Quanto menor for a pressão, menor será a quantidade de átomos de diversos elementos contaminantes e maior será o vácuo obtido. Isto permite que o transporte de íons e átomos a depositar no filme não seja obstruído pela matéria do interior da câmara, evitando perdas de energias e dispersões da direção do feixe incidente no filme. Além disso, reduz-se a possibilidade de contaminação desse feixe que posteriormente poderá transmitir-se ao filme. Estes fatores poderão influenciar significativamente a qualidade dos filmes obtidos, daí a importância de um alto nível de vácuo e a sua monitorização em deposições por PVD.

### 2.2.3. Técnicas de deposição de filmes DLC por PVD

Diferentes métodos de deposição de carbono ilustrados na Figura 2.9 têm sido desenvolvidos com o intuito de obter filmes DLC com maiores valores de ligações  $sp^3$ , com

as propriedades anteriormente mencionadas. Estas técnicas podem ser caracterizadas pelo facto de serem mais adequadas para estudos laboratoriais ou para produção a nível industrial.

As primeiras deposições de DLC foram executadas utilizando a técnica de feixe de iões (Figura 2.9 a)). Esta técnica envolve a produção de iões de carbono através da incidência de um plasma num alvo de grafite. Este plasma irá provocar uma pulverização dos átomos de carbono contidos no alvo, ionizando-os posteriormente. A fonte de iões é composta por este sistema. Alternativamente, um gás contendo hidrocarbonetos, como o metano, poderá ser ionizado num plasma de forma a obter iões de carbono [22]. Após a produção de iões na fonte, o feixe que os contém é separado do plasma que o conduz através de uma rede, na qual está a ser aplicada uma tensão de polarização. Isto implica que o feixe acelere em direcção ao substrato no interior da câmara de deposição, que se encontra em alto vácuo, formando assim o filme. A grande vantagem deste equipamento é o elevado rácio entre a quantidade de iões e átomos produzidos e transportados desde a fonte até ao substrato, no entanto não é adequado para produção de filmes a escala industrial.

Num contexto laboratorial é conveniente obter deposições controladas por uma única espécie iónica associada a uma energia bem definida. Para tal, é conveniente utilizar a técnica *Mass Selected Ion Beam* (MSIB). Neste caso, os iões de carbono são obtidos por uma fonte emissora de iões através de um alvo de grafite, mas com uma distribuição de energias muito limitada, num intervalo entre 1 a 10 eV. Posteriormente, estes iões são acelerados até valores de dezenas de kV e atravessam um filtro magnético. Apesar do vantajoso controlo do processo de deposição e da possibilidade de escolha de espécies iónicas para o filme, esta técnica tem alguns inconvenientes: baixa taxa de deposição ( $0.001 \text{ Angstrom.s}^{-1}$ ) e exige um equipamento volumoso e dispendioso [6].

Outra forma de promover a formação de ligações  $sp^3$  e densificar o filme é através de uma fonte de iões de árgon independente. Direciona-se o feixe para o alvo de grafite para criar o fluxo iónico de carbono que irá ser depositado. Ainda se pode usar um segundo feixe de iões de árgon directamente no substrato para favorecer a densificação do filme. Esta técnica chama-se *Ion Beam Assisted Deposition* (IBAD) ou *Ion Plating* (Figura 2.9 b)).

Uma técnica de deposição de DLC amplamente utilizada na indústria é a pulverização catódica (*Sputtering*) [19], sendo uma variante dela aplicada no desenvolvimento deste trabalho. Uma fonte DC (corrente contínua) ou RF (rádio-frequência) está ligada a um eléctrodo de grafite (usado como alvo) e a pulverização é feita através de um

---

plasma de um gás inerte (árgon, por exemplo) projetado no alvo. No entanto, a taxa de pulverização (rácio entre as partículas ejetadas por partícula incidente no alvo) da grafite é baixa. Logo, o grau de ionização do plasma é reduzido por não haver eletrões suficientes para ionizar os átomos do gás. Para aumentar a eficiência deste processo é utilizado um conjunto de ímanes situado atrás do alvo, sendo esta técnica denominada por *Magnetron Sputtering* (DCMS ou RFMS) que está ilustrada na Figura 2.9 c). Desta maneira, o campo magnético gerado tem forma de espirais em torno do alvo, e a sua ação irá induzir o transporte dos eletrões mais próximos deste ao longo dessas trajetórias. Isto aumenta caminho percorrido por esses eletrões, o que eleva a possibilidade de colidirem com átomos do gás, ionizando-os. Para variar a energia das espécies pulverizadas é aplicada uma polarização negativa no substrato (BIAS), desta forma os iões com a sua carga positiva inerente são atraídos com mais intensidade.

O *Sputtering* é preferencialmente utilizado em aplicações industriais pela sua versatilidade, pela variedade de materiais que podem ser sujeitos a esta técnica e pela possibilidade de ser usado em produção em grande escala. Atualmente é a técnica mais utilizada na produção de filmes finos [11]. As condições de deposição podem ser controladas através da potência do plasma e da pressão e composição do gás no interior da câmara, algo que não inibe a utilização de substratos com geometria relativamente complexa. No entanto, a grande desvantagem desta técnica passa pelo relativo baixo rácio entre os iões energéticos e as espécies neutras, o que dificulta a produção de filmes DLC duros. Para elevar a taxa de ionização do processo recorre-se a uma variante deste processo, explicada detalhadamente mais adiante.

A técnica denominada por arco catódico (Figura 2.9 d)) pode ser usada em laboratório ou industrialmente, inclusivamente na deposição de materiais duros. Um arco elétrico é formado em alto vácuo através do toque de um pequeno eletrodo de carbono no alvo de grafite e de seguida esse eletrodo é retirado. Isto produz um plasma energético com uma densidade iónica até  $10^{13}$  iões/cm<sup>3</sup>. As partículas que compõem o plasma poderão ser filtradas num tubo contendo um filtro magnético toroidal em torno deste. Isto é conhecido como *Filtered Cathodic Vacuum Arc* (FCVA). Este processo permite um aumento da ionização do plasma desde 30% até cerca de 100% á saída do filtro. O feixe de plasma é então condensado no substrato, formando filmes compostos por ta-C devido a essa forte ionização. No entanto, a filtragem pode não ser suficiente para algumas aplicações, porque

as macro partículas ejetadas do cátodo poderão induzir a uma elevada rugosidade do filme final, o que pode não ser compatível em determinadas aplicações.

É também utilizada a técnica de laser pulsado (Figura 9 f)), ou *Pulsed Laser Deposition* (PLD) para deposição de filmes ta-C. Baseia-se numa fonte de laser que fornece pulsos de energia intensos, que pode ser utilizado para vaporizar o material de um alvo e formar um plasma. Esse plasma é então expandido na direção do substrato, depositando o filme sobre este. A grande vantagem do PLD é a sua versatilidade numa escala a nível laboratorial, em que podem ser depositados vários tipos diferentes de materiais: desde supercondutores até revestimentos duros. No entanto, como acontece no processo de arco catódico, podem ser pulverizadas macropartículas do alvo em direção ao substrato [6].

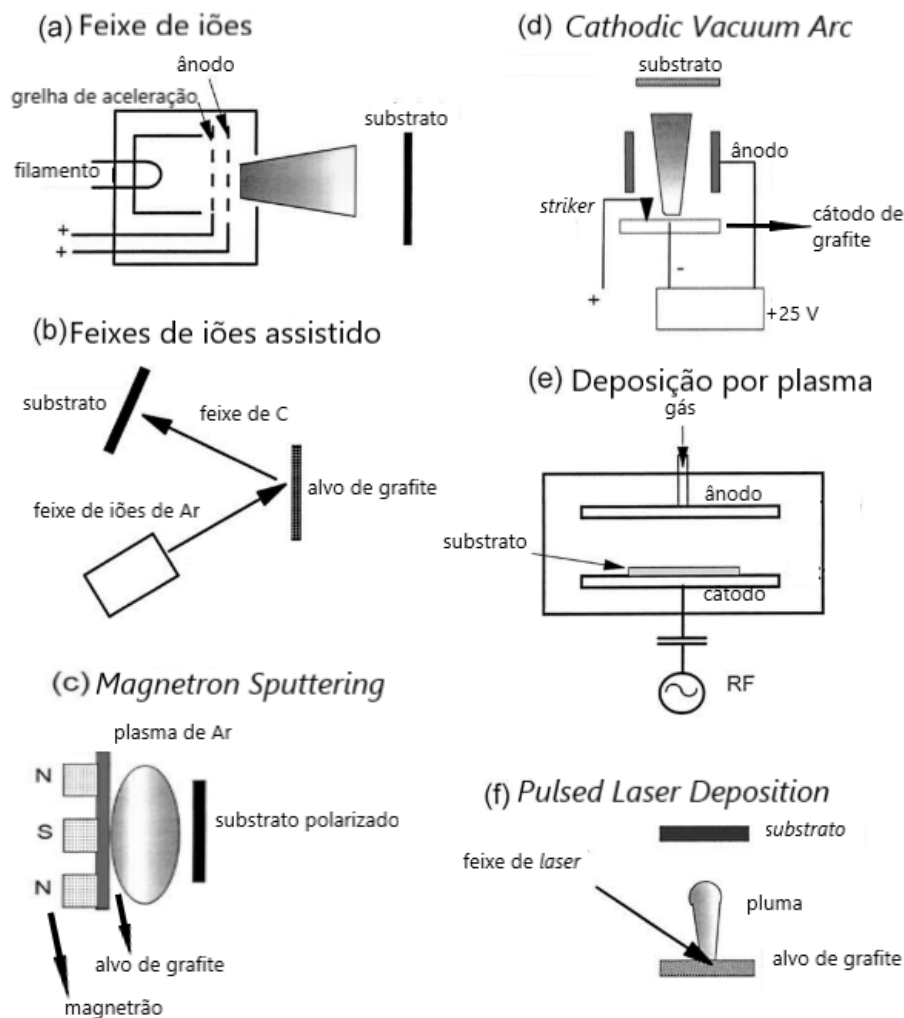


Figura 2.9: Diferentes tipos de deposição de filmes DLC. Adaptado de [6].



## 2.3. High Power Impulse Magnetron Sputtering- Deep Oscillations Magnetron Sputtering

### 2.3.1. HiPIMS

Atualmente tem havido uma maior exigência na qualidade e desempenho de filmes finos para diferentes aplicações, com maior destaque para aquelas em que os filmes estão sujeitos a condições de elevado desgaste. Isso leva ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas inovadoras de deposição. A técnica HiPIMS baseia-se no princípio da pulverização catódica com o objetivo de aumentar a taxa de ionização do material pulverizado, melhorando as propriedades dos filmes obtidos.

A eficiência da deposição de filmes DLC por DCMS aumenta com a densidade do plasma que, por sua vez, aumenta com a potência aplicada no alvo. No entanto, se a potência for muito elevada existem limitações relativas à temperatura de fusão do alvo e à capacidade de arrefecimento do sistema. De forma a contornar este problema, é possível fornecer grandes quantidades de energia em forma de impulsos de tensão e respetiva corrente espaçados no tempo (Figura 2.10), sem que ocorra um aumento da potência média. Como tal, os valores máximos de tensão são muito superiores em relação aos valores típicos por DCMS, sendo a frequência dos impulsos tipicamente até 500 Hz. Esta técnica denomina-se por HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*), ou também conhecida por HPPMS (*High Power Pulsed Magnetron Sputtering*) [23]. Esta variante da técnica de pulverização catódica foi introduzida inicialmente por Kouznetov e outros em 1999 e tem tido um crescente interesse até aos dias de hoje [24].

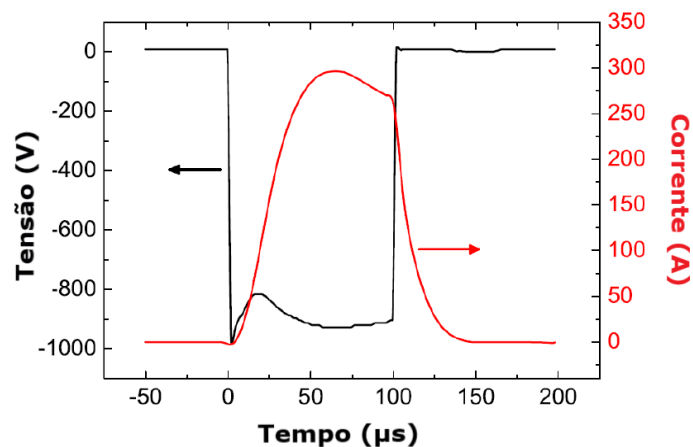
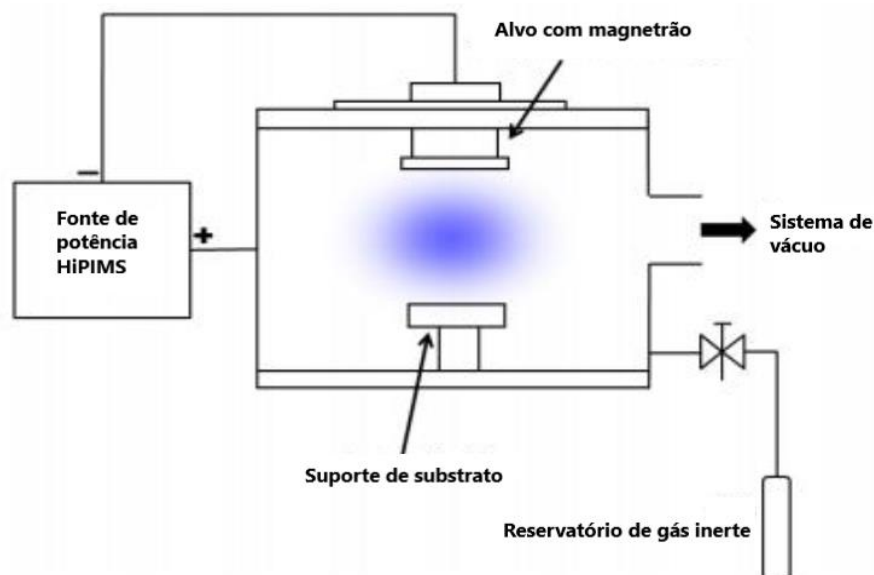


Figura 2.10: Impulsos de tensão e corrente característicos de uma fonte HiPIMS. Adaptado de [24].

Por definição o plasma é descrito como um estado da matéria altamente ionizado, em que o número de partículas com cargas positivas, negativas e neutras (íões, eletrões e átomos ou moléculas) é praticamente igual. Se estiver presente um grande número de íões na sua composição, diz-se que o plasma tem um elevado grau de ionização [17].

No HiPIMS o plasma é gerado através de uma descarga elétrica aplicada a um gás inerte (normalmente argon) que é introduzido na câmara de deposição em vácuo, como está esquematizado na Figura 2.11. Após a descarga esse gás é então decomposto num conjunto de íões positivos e eletrões livres. Os eletrões servem para a manutenção do plasma ao colidirem com partículas neutras, ionizando-as. O cátodo do sistema (alvo com magnetrão) é mantido com polarização negativa com o objetivo de atrair os íões de argon na sua direção e pulverizando átomos ou moléculas do material do alvo. Também são ejetados eletrões secundários do alvo que irão aumentar a eficiência de ionização na sua vizinhança através da influência do magnetrão, contribuindo também para a manutenção do plasma nessa zona. Uma fração do material pulverizado é ionizado pela ação do plasma, indo em direção ao suporte do substrato (ânodo do sistema), realizando o crescimento do filme sobre este.



**Figura 2.11:** Representação esquemática da câmara de deposição com fonte HiPIMS. O plasma é gerado na zona a azul da figura. Adaptado de [16].

A fonte de potência HiPIMS é constituída por um circuito de carga e de descarga representado na Figura 2.12. O circuito de carga é composto por uma fonte DC ( $DC_{int}$ ) que carrega repetitivamente um banco de condensadores com capacidade entre 1-50  $\mu F$  ( $C_s$ )

através de um interruptor semiconductor. Essa energia acumulada é então descarregada no plasma sob a forma de impulsos definidos com uma determinada frequência. É também utilizado um indutor com 20-50  $\mu\text{H}$  (L) no circuito de descarga com o objetivo de atenuar o efeito de variações bruscas de corrente que possam ocorrer e danificar os restantes componentes [23], [13].

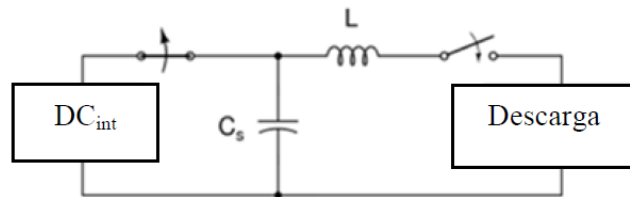


Figura 2.12: Circuito de carga e descarga típico de uma fonte HiPIMS. Adaptado de [23].

A probabilidade de ionização aumenta com a diminuição do trajeto médio de ionização  $\lambda_{miz}$ , que é determinado pela velocidade das espécies pulverizadas  $v_s$ , a densidade do plasma  $n_e$ , e o coeficiente de taxa de ionização  $k_{miz}$  através das Equações 2.1 e 2.2:[11]

$$\lambda_{miz} = v_s / (k_{miz} \cdot n_e) \quad (2.1)$$

$$k_{miz}(T_e) = k_0 \exp(-E_0/T_e) \quad (2.2)$$

O termo  $T_e$  corresponde a temperatura de eletrão no plasma e os termos  $k_0$  e  $E_0$  são constantes inerentes do material. Conclui-se então que aumentando a densidade do plasma, promove-se a ionização por impacto eletrónico. Alternativamente, o aumento da temperatura de eletrão contribui para o aumento da probabilidade de ionização. Isto pode ser obtido pela utilização de gases inertes compostos por elementos com energia de ionização ( $E_i$ ) superior ao argón ( $E_{i,Ar} = 15,60$  eV), como o hélio ( $E_{i,He} = 24,58$  eV) e o néon ( $E_{i,Ne} = 21,56$  eV). Aijaz e outros realizaram um estudo sobre deposição de carbono por HiPIMS, utilizando diferentes concentrações de Ne no plasma. O gráfico da Figura 2.13 demonstra que a ionização do carbono é favorecida em condições de alta pressão de gás de descarga e com maior percentagem de Ne na sua composição [25].

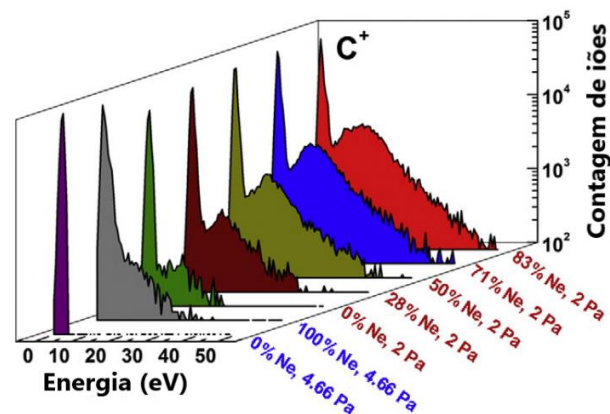


Figura 2.13: Distribuição da energia de ionização do carbono para diferentes pressões de deposição e diferentes composições de gases de descarga. Adaptado de [25].

A elevada potência na ordem dos  $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  fornecida ao alvo permite a geração de plasmas de grandes densidades eletrônicas ( $10^{19}$  até  $10^{20}$  elétrons. $\text{m}^{-3}$ ), o que irá facilitar a ionização do material pulverizado do alvo [26]. No entanto, a taxa de ionização está também relacionada com o material a ser pulverizado, variando consideravelmente em diferentes materiais. O gráfico da Figura 2.14 indica que a taxa de ionização do carbono é bastante inferior em relação a elementos metálicos como o titânio, o alumínio e o cobre, não excedendo os 20% para elevadas densidades de plasma. Como o carbono é um elemento relativamente leve com baixo número atômico, a dimensão da nuvem eletrônica em torno do seu núcleo (correspondente à secção de ionização) é reduzida. Além disso, este elemento tem uma elevada energia de ionização inerente. Estes fatores levam à diminuição da probabilidade de os elétrons provenientes do plasma colidirem e ionizarem os átomos de carbono, o que pode explicar a sua baixa taxa de ionização [13]. No entanto, aplicando curtos impulsos de grandes tensões (típicos de HiPIMS) a fração de ligações  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$  irá aumentar durante a deposição de filmes DLC [17].

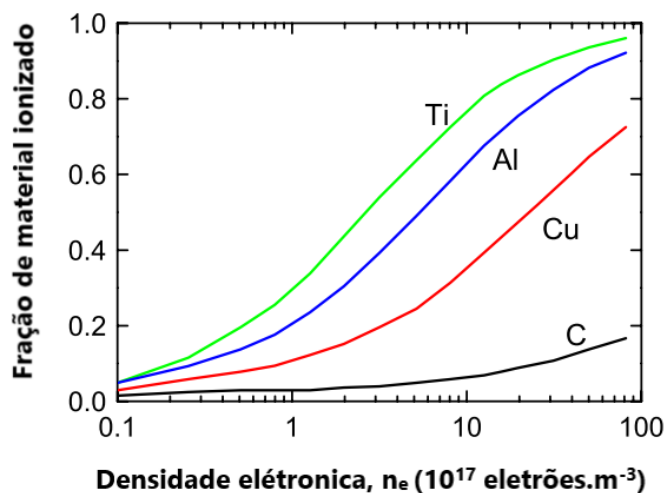


Figura 2.14: Fração de diferentes materiais pulverizados em função da densidade eletrônica do plasma. Adaptado de [27].

Outra vantagem do HiPIMS é a produção de filmes com maiores valores de densidade em relação a DCMS, nomeadamente entre 10% a 30% superiores, o que normalmente se traduz em melhores propriedades mecânicas. Isto acontece devido ao maior impacto das espécies energéticas que irão suplantar com maior intensidade no substrato, o que leva a redução da porosidade do filme através do aumento da mobilidade dos adátomos (espécies que ainda não fixaram a sua posição) na sua superfície.[28]

No entanto, a grande desvantagem desta técnica é a reduzida taxa de deposição relativamente a DCMS. Samuelsson e outros e Helmersson e outros observaram diferenças significativas neste aspeto entre as duas técnicas. Verifica-se no gráfico da Figura 2.15 que a taxa de deposição do HiPIMS pode variar entre cerca de 20% a 80% em diferentes materiais comparativamente aos valores absolutos da taxa de deposição por DCMS. Os autores justificam esta redução através do fenómeno da auto pulverização no HiPIMS: a configuração do campo magnético gerado no alvo pode atrair de novo o material pulverizado e ionizado na direção dele se as espécies não forem suficientemente energéticas para ultrapassar essa barreira. Outro motivo que explica a reduzida taxa de deposição é o facto de os filmes produzidos serem mais densos, logo com menos espessura. Existem algumas discrepâncias nos resultados de cada autor, o que é explicado através das diferentes condições de deposição em cada estudo. Ainda assim, é notória a inferioridade da taxa de deposição em HiPIMS em relação a DCMS [28].

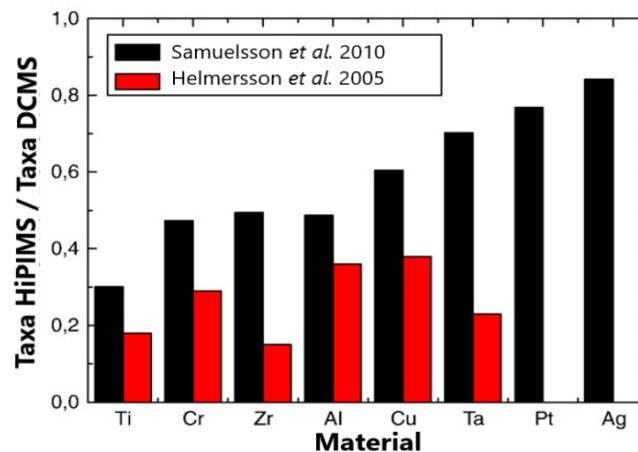
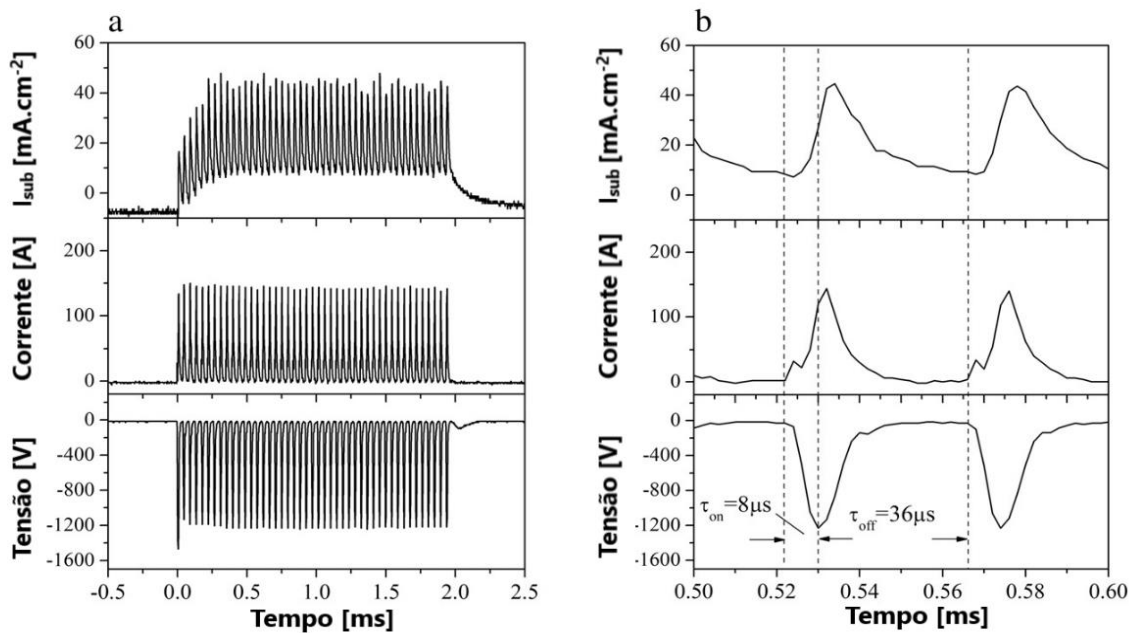


Figura 2.15: Dois estudos sobre a comparação entre a taxa de deposição em HiPIMS relativamente à taxa de deposição DCMS em função de diferentes materiais depositados. Adaptado de [28].

### 2.3.2. Variante DOMS

Recentemente tem havido esforços no sentido de melhorar a eficiência de deposição de filmes DLC, nomeadamente aumentar o rácio entre as ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  na sua estrutura. A técnica HiPIMS é vantajosa neste aspeto devido às características anteriormente mencionadas. No entanto, existe uma quantidade significativa de arcos elétricos no alvo durante a deposição, o que levará a um reduzido controlo do fluxo de material pulverizado. Esta situação altera a microestrutura dos filmes em crescimento, podendo comprometer as suas qualidades. Para ir ao encontro da necessidade de diminuir ou anular esses arcos foi desenvolvida uma variante do HiPIMS: *Deep Oscillation Magnetron Sputtering* (DOMS).

Os impulsos de tensão e corrente originados por DOMS são constituídos por um conjunto de oscilações contínuas de elevada frequência, contrariamente aos impulsos relativamente constantes típicos de HiPIMS. Deste modo evitam-se mudanças repentinas de tensão, reduzindo a probabilidade de ocorrência de arcos. Esta particularidade contribui para o desenvolvimento de filmes sujeitos a um plasma bastante ionizado sem a interferência de arcos, aumentando a sua qualidade. Para manipular o sinal fornecido pela fonte DOMS é necessário estabelecer duas configurações: a frequência, o *duty cycle* (percentagem de tempo em que o sinal é aplicado), e a duração do impulso longo; e a frequência e o *duty cycle* das oscilações em cada impulso ( $t_{on}$  e  $t_{off}$ ). Desta forma o sinal fica totalmente definido, tendo uma aparência semelhante ao sinal ilustrado na Figura 2.16 em que estão representados a tensão, a corrente e a densidade de corrente medida no substrato ( $I_{sub}$ ) em função do tempo [13], [23], [29].



**Figura 2.16: Sinal típico DOMS: a) conjunto de oscilações de tensão, corrente e densidade de corrente no substrato num impulso de 2 ms; b) uma oscilação desse impulso em detalhe com  $\tau_{\text{on}} = 8 \mu\text{s}$  e  $\tau_{\text{off}} = 36 \mu\text{s}$ . Adaptado de [29].**

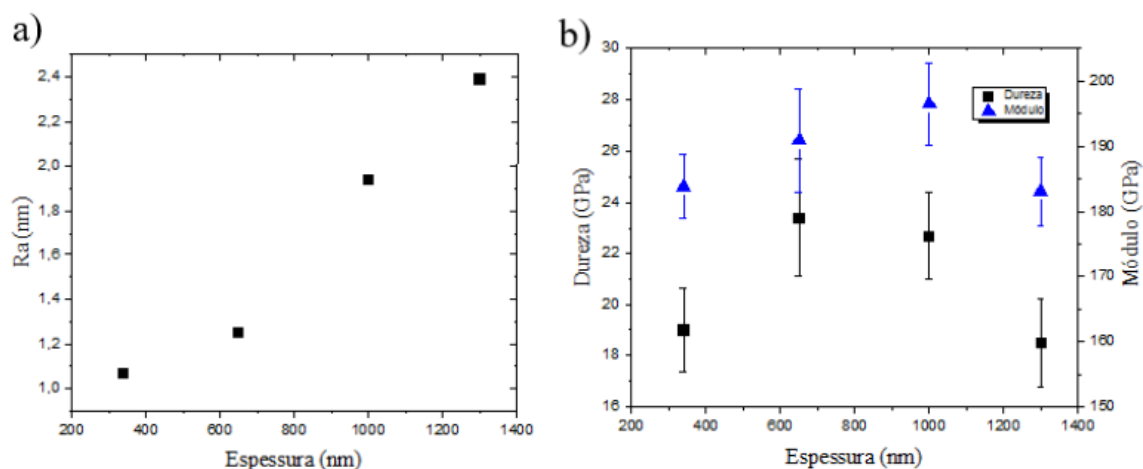
À semelhança do que acontece no HiPIMS, a taxa de ionização do material pulverizado depende desse material e aumenta com a potência fornecida pela fonte. Neste caso considera-se a potência de pico ( $P_p$ ) devido à natureza oscilatória do sinal, que pode ser calculada pela da tensão de pico ( $V_p$ ) e corrente de pico ( $I_p$ ) através da Equação 2.3 [13]:

$$P_p = V_p \cdot I_p \quad (2.3)$$

### 2.3.3. Deposição de DLC por DOMS

O estudo preliminar sobre este tema realizado por João Leitão [13] revelou propriedades interessantes dos filmes DLC depositados por DOMS. O autor refere que a microestrutura é influenciada significativamente pela variação de espessura: a diminuição desta traduz-se numa densidade elevada e, conseqüentemente, uma reduzida rugosidade na superfície dos filmes (Figura 2.17 a)). Os filmes com espessuras superiores a 650 nm apresentaram uma estrutura colunar porosa devido ao efeito de sombra que se manifestou durante a deposição. Isto levou a uma redução da homogeneidade e densidade dos filmes,

além do aumento da rugosidade superficial. Apesar disso, a dureza máxima medida foi de 23 GPa num filme com cerca de 600 nm de espessura (Figura 17 b)).



**Figura 2.17: a) Rugosidade superficial dos filmes em função da sua espessura; b) Dureza e módulo de elasticidade dos filmes em função da sua espessura. [13].**

Os melhores valores de dureza e do módulo de elasticidade dos filmes e as respetivas reduzidas espessuras foram obtidos com o aumento da potência fornecida pela fonte e com substrato polarizado a -50V, no entanto verificaram-se problemas de adesão do filme utilizando polarizações superiores, devido às tensões internas. Essas tensões internas tiveram origem no forte impacto das espécies energéticas no filme, que por sua vez aumentou com a polarização do substrato.

Como seria expectável, a descarga DOMS gerou uma maior ionização do carbono em relação à descarga somente HiPIMS. O autor presume que as tensões superiores geradas na fonte DOMS durante a deposição e o desenvolvimento de micro-arcos na superfície do alvo estão na origem no aumento dos iões de carbono [13].

Mohammad Siddiqui realizou um estudo acerca das propriedades tribológicas de filmes DLC depositados por esta técnica, nomeadamente o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste específica. O autor concluiu que a taxa de desgaste específica dos filmes diminuiu cerca de duas ordens de grandeza com o aumento da polarização para valores inferiores a -60V relativamente a valores de polarização de -40V ou inferiores. O CoF dos filmes obtidos durante o estudo variou entre 0,10 e 0,18, e a taxa de desgaste específica mínima medida foi de  $4 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  [17].



### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Neste capítulo é descrito todo o processo experimental desenvolvido ao longo deste trabalho, nomeadamente os materiais e equipamentos utilizados. Inicialmente foi feita uma preparação das amostras que serviram de substratos e de seguida procedeu-se às deposições dos filmes DLC sobre estes, variando parâmetros de deposição. Finalmente realizou-se a caracterização de cada filme por diversas técnicas de forma a avaliar as suas propriedades físicas, mecânicas e tribológicas.

#### **3.1. Técnicas experimentais**

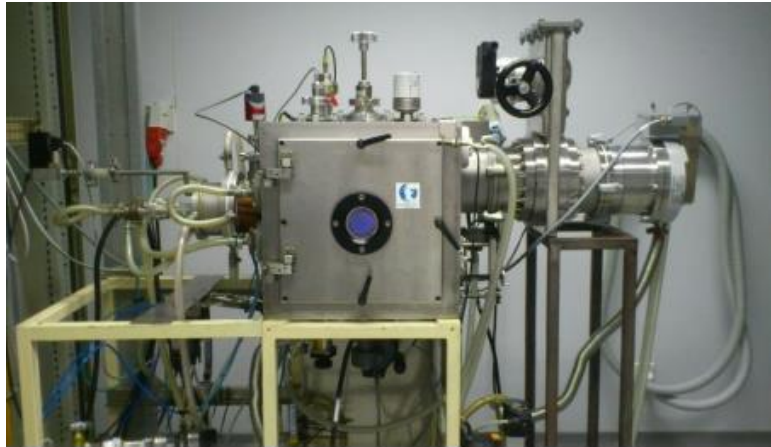
##### **3.1.1. Preparação de amostras**

Durante este trabalho foram utilizados dois tipos de amostras: discos de aço rápido com 2,5 cm de diâmetro e bolachas de silício [100] que foram cortados em quadrados de 2 cm de lado. As amostras de aço foram polidas progressivamente com lixa e posteriormente com pasta de diamante de 6 e 3  $\mu\text{m}$  com um pano adequado, de forma a obter uma superfície espelhada. Ambos os tipos de amostras foram sujeitos a um banho de ultrassons de acetona e de seguida em etanol durante 10 minutos em cada processo. Após o polimento e a limpeza, os substratos foram colados com cola de prata (99,9% de pureza) no porta-substratos que irá ser acoplado no centro da câmara de deposição. Este tipo de cola é um bom condutor térmico, o que permite dissipar o calor acumulado no substrato durante a deposição.

##### **3.1.2. Preparação da câmara de deposição**

A câmara de deposição utilizada neste trabalho situa-se no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC) e está ilustrada na Figura 3.1. É feita de aço inoxidável de elevada resistência e tem uma forma cúbica com 400 mm de aresta. No seu interior encontram-se dois cátodos em paredes adjacentes, sendo um deles fixo e o outro removível. Ambos os cátodos são refrigerados por água através de um conjunto de tubos. Existe também um

*shutter* dentro da câmara: uma barreira móvel que serve para bloquear a passagem do material pulverizado do alvo para o substrato. É um componente que é utilizado no processo de limpeza dos alvos e também durante a deposição dos filmes.



**Figura 3.1:** Câmara de deposição do DEM.

Dois alvos com as mesmas dimensões (150x150x10 mm) foram utilizados neste trabalho. Um deles é de carbono (99,95% de pureza) e o outro de crómio (99,99% de pureza) que foram acoplados nos cátodos fixo e removível, respetivamente. O alvo de crómio tem como finalidade depositar uma intercâmara entre o substrato e o filme DLC, com o objetivo de melhorar a adesão deste. Em todas as deposições efetuadas ambos os alvos se situaram a 8 cm de distância do porta-substratos e foi utilizado argón (99,9999% de pureza) como gás de descarga através de um dispositivo de controlo de fluxo. De forma a obter uma pressão de base mínima de  $8,1 \times 10^{-4}$  Pa antes das deposições, foram utilizadas duas bombas de vácuo: uma bomba rotativa para obter vácuo primário e outra bomba turbomolecular de alto vácuo. Para monitorizar a pressão no interior da câmara usaram-se dois sensores com intervalos de pressão medida diferentes.

Foi utilizado um conjunto de quatro fontes durante o processo de limpeza, deposição das intercâmaras e do filme DLC. A fonte DOMS (HiPIMS Cyprium TM *Plasma Generator*) foi ligada ao cátodo do alvo de carbono; a fonte ZPulser Vesta serviu para polarizar o porta-substratos; uma fonte DC e outra fonte de potência pulsada foram usadas no cátodo do alvo de crómio alternadamente. Um computador foi usado como controlador das duas primeiras fontes e um osciloscópio serviu para monitorizar o sinal transmitido por elas durante as deposições.

### 3.1.3. Deposição dos filmes DLC

Após a preparação da câmara, introduziu-se o porta-substratos devidamente preparado com uma rotação de 23,5 rotações/minuto em torno do seu eixo central. Isto permite uma uniformização do filme sobre ele durante a deposição. Depois procedeu-se ao vácuo até obter o valor da pressão base. Após o vácuo, introduziu-se controladamente Ar na câmara até uma concentração de 21,9%.

O processo de limpeza consistiu em remover eficazmente impurezas das superfícies dos alvos e dos substratos através da descarga das fontes de potência, num determinado intervalo de tempo. O impacto dos iões nas superfícies dos componentes promove a limpeza destas. Colocou-se o *shutter* entre o alvo a limpar e os substratos de forma a evitar transporte de matéria entre eles. As fontes DC e pulsada foram usadas na limpeza do alvo de Cr e dos substratos respetivamente, e a fonte DOMS no alvo de C. Os parâmetros do processo de limpeza estão expostos na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1: Parâmetros dos processos de limpeza.**

Processo de limpeza					
Componente	Fonte de potência	Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (kW)
Alvo de C	DOMS	5	1407,0	59,43	83,60
Alvo de Cr	DC	60	340,0	0,80	0,27
Substratos de aço e Si	Pulsada	60	367,7	0,13	0,05

Após o processo de limpeza, foram depositadas duas camadas intermédias sobre o substrato (Cr e CrN) e por último a camada principal de DLC. A primeira camada de Cr foi depositada durante 10 minutos através do alvo de Cr. De seguida foi introduzido azoto gasoso ( $N_2$ ) progressivamente até formar CrN durante 5 minutos de forma a criar um gradiente e promover a adesão. Por fim, a camada de DLC foi depositada aumentando progressivamente a tensão da fonte DOMS ( $DC_{int}$ ) até 400V, que está ligada ao alvo de C. Atingido esse valor, a deposição final continuou por mais 60 minutos. Os substratos foram polarizados a -80V em todas as deposições, apesar do valor medido ter sido um pouco inferior.

De forma a avaliar o efeito da pressão nas propriedades dos filmes DLC foram realizados vários ensaios divididos em duas séries de deposições. Cada série foi realizada com um valor respetivo de  $t_{off}$  do sinal da fonte DOMS: 124  $\mu$ s e 64 $\mu$ s. Depois variou-se o valor da pressão de deposição da mesma forma em ambas as séries: 0,3 Pa, 0,5 Pa, 0,7Pa e 0,9Pa. Na tabela 3 são apresentados os parâmetros de deposição da camada de DLC de todos os ensaios realizados. A potência de pico foi calculada através da Equação 2.3.

**Tabela 3.2: Parâmetros das duas séries deposição dos filmes DLC.**

Série 1: $t_{off} = 124 \mu$ s						Série 2: $t_{off} = 64 \mu$ s					
<b>P (Pa)</b>	Vp (V)	Ip (A)	Pp (kW)	F (Hz)	BIAS (V)	<b>P (Pa)</b>	Vp (V)	Ip (A)	Pp (kW)	F (Hz)	BIAS (V)
<b>0,3</b>	1145	18,7	21,4	266	-74	<b>0,3</b>	1148	19,0	21,8	257	-73
<b>0,5</b>	1406	32,0	45,0	266	-74	<b>0,5</b>	1383	31,0	42,9	197	-74
<b>0,7</b>	1415	47,4	67,0	251	-74	<b>0,7</b>	1405	51,9	72,9	164	-74
<b>0,9</b>	1407	52,5	73,9	251	-74	<b>0,9</b>	1392	56,5	78,6	133	-74

Os valores de  $t_{off}$  e de pressão foram semelhantes durante o processo de limpeza e a deposição da intercamada para todos os ensaios. Para evitar pausar o processo na deposição final, programou-se o *software* da fonte DOMS de forma a aplicar os parâmetros respetivos de cada ensaio automaticamente.

## **3.2. Caracterização dos filmes DLC**

### **3.2.1. Microscópio eletrónico de varrimento (SEM)**

O microscópio SEM é um equipamento que fornece imagens de grande resolução da microestrutura e morfologia de materiais a escalas nano e micrométrica. As imagens das amostras são geradas através de um feixe de eletrões incidente nelas, em alto vácuo. Após a incidência do feixe são emitidos fotões e eletrões da superfície da amostra. Um conjunto de sensores sofisticados adquirem o sinal produzido pelos eletrões emitidos de forma a criar uma imagem da região de incidência na amostra. Este processo é repetido sucessivamente até ser gerada uma imagem completa com uma determinada ampliação [30].

Outra funcionalidade deste equipamento é a capacidade de fornecer informação relativa à composição química da superfície da amostra. Durante a incidência do feixe

existem elétrons provenientes da amostra que são retirados das orbitais dos átomos que a compõem. De forma a restabelecer o equilíbrio atômico, elétrons livres irão ocupar as posições dos elétrons que foram retirados. Esta interação leva a que haja emissão de energia em forma de raios X. O sinal emitido por essa radiação permite determinar os elementos químicos que compõem a amostra, aplicando o método de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) [31].

O equipamento SEM utilizado neste trabalho foi o Zeiss (Merlin-61-50) equipado com FEG (*Field Emission Gun*). As imagens da superfície das amostras foram obtidas com uma ampliação de 1 000X, 25 000X e 50 000X em diferentes locais de forma a estudar a morfologia e densidade dos revestimentos. Para determinar as espessuras das diferentes camadas dos filmes foram adquiridas imagens de secção transversal destes com uma ampliação de 30 000X. A composição química foi obtida através da análise por EDS. Estes procedimentos foram realizados em vários locais diferentes dos filmes de forma a determinar a sua uniformidade.

### **3.2.2. Microscópio de força atômica (AFM)**

O AFM é um tipo de microscópio cujo funcionamento se baseia na deteção das diferentes forças intermoleculares da superfície do material de forma a obter informação sobre a topografia destas, numa resolução à escala nanométrica [32]. O mecanismo de deteção é composto por uma haste flexível cuja extremidade livre está praticamente em contato com a superfície do material. Essa extremidade contém uma ponta afiada, normalmente feita em Si ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que faz o varrimento sobre a superfície numa área predefinida. À medida que o varrimento ocorre, a interação das forças repulsivas geradas pela elevada proximidade da ponta e a superfície provocam deflexões na haste que são medidas num sensor de posição. Um feixe de *laser* é direcionado para a haste e depois refletido para um fotodetector que fornece um sinal de resposta para um *scanner* piezoelétrico, de forma a manter a resultante das forças entre a superfície e a ponta constante. Assim é possível detetar movimentos nanométricos através de sinais gerados pela deflexão da haste. Esses sinais são processados por computador, que posteriormente são convertidos em imagens topográficas da superfície do material.

A análise por AFM pode ser realizada em três modos: modo por contato; modo por não-contato; e modo por contato intermitente. No caso deste trabalho utilizou-se o modo de contato, sendo constante a distância de poucos angströms entre a superfície e a ponta da haste. Inicialmente foi feito um varrimento em todas as amostras numa secção quadrada de 10  $\mu\text{m}$  de lado, e dentro dessa secção foram feitas outras duas com 3  $\mu\text{m}$  de lado.

### 3.2.3. Espectroscopia de fotoeletrões por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoeletrões por raios X (XPS), ou espectroscopia eletrónica para análise química (ESCA), é uma técnica que consiste em avaliar a composição química de um material, cuja medição é feita a 10 nm sob a sua superfície. É também utilizada para determinar as ligações atómicas do material em estudo [33].

Nesta técnica, as amostras são atingidas por um feixe de raios X em alto vácuo com uma energia definida. Esta radiação energética tem capacidade de interagir e retirar eletrões situados nas orbitais mais próximas do núcleo de vários átomos pertencentes ao material da amostra. Os eletrões são então emitidos com uma energia cinética inerente bem definida ( $E_k$ ), que é calculada através da Equação 3.1:

$$E_k = h\nu - E_b - \emptyset \quad (3.1)$$

O termo  $h\nu$  corresponde à energia dos fotões do raio X;  $E_b$  é a energia de ligação interatómica do material; e  $\emptyset$  é a energia necessária para retirar o eletrão da superfície do material. A energia cinética dos fotoeletrões (eletrão libertado de uma superfície por ação de radiação) que são emitidos de diferentes átomos ou orbitais do mesmo átomo depende das energias de ligação destes. Como tal, é possível identificar os diferentes elementos atómicos e as respetivas concentrações relativas existentes na superfície da amostra, diferenciando os eletrões com energias cinéticas distintas. Estes valores são expostos num espectro que relaciona a intensidade fotoelétrica em função da energia cinética respetiva [34]. Tipicamente é utilizado a energia de raios X originado por decaimento de elementos como o magnésio (1253,6 eV) ou alumínio (1486,6 eV) na aplicação desta técnica. A energia cinética dos fotoeletrões ejetados é determinada por um componente denominado por *Cylindrical Mirror Analyzer* (CMA) que mede a velocidade dessas espécies. Os fotoeletrões

podem ser emitidos a partir de todas as orbitais do átomo, no entanto aqueles que se situam nas orbitais mais externas são mais sensíveis na formação de ligações químicas. A informação relativa às ligações químicas existentes no material em análise pode ser comparada através de desvios de posição no espectro em relação a posições fixas de energia de cada elemento, sendo estes valores disponíveis para consulta em catálogos [35]. O equipamento de XPS utilizado neste trabalho situa-se no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

### **3.2.4. Nanoindentação**

O teste de nanoindentação consiste em obter valores de dureza dos filmes obtidos em substratos de Si. Um indentador de dimensões à escala nanométrica é pressionado na superfície da amostra com uma determinada carga. Os valores de dureza são determinados pela medida da profundidade de indentação. O equipamento MicroMaterials NanoTester foi utilizado para obter a dureza média de cada amostra. Foi aplicada uma carga de 5 mN num indentador Berkovich em todos os testes em séries de indentações em duas zonas distintas, com a finalidade de obter valores médios de dureza.

### **3.2.5. Pin-on-Disk**

Os valores do CoF e da taxa de desgaste específica dos filmes produzidos neste trabalho foram obtidos usando o instrumento *Pin-on-Disk* situado no DEM. Uma esfera composta pela liga metálica 100Cr6 de 10 mm de diâmetro foi acoplada na extremidade de um braço rígido que está apoiado sobre o seu centro e nivelado na horizontal. Entretanto, a amostra cujo substrato é aço foi colada no centro de uma base de carga que está ligada a um computador. Deste modo, a esfera fica pousada na superfície da amostra numa área de contacto reduzida, sendo colocado um peso definido sobre o braço nessa zona. De seguida, definiu-se uma velocidade de rotação da amostra. O valor da força de atrito gerada por essa rotação foi medido pela célula de carga e transferido para o computador. O valor do CoF é obtido pela medida da variação de binário durante o teste, através de um sensor que está situado no apoio do braço. A taxa de desgaste dos filmes foi calculada através do volume de material retirado ao longo do teste [36]. No fim de cada teste foi possível verificar pistas circulares de desgaste nas amostras originadas pelo contacto da esfera com a superfície do

filme. Todos os testes foram realizados em condições controladas de temperatura e humidade. Os parâmetros deste teste estão expostos na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3: Parâmetros utilizados no teste *Pin-on-Disk*.**

<b>Carga (N)</b>	<b>Velocidade de rotação (rot/min)</b>	<b>Raio de rotação (mm)</b>	<b>Número de ciclos</b>	<b>Tempo total (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Humidade relativa (%)</b>
5	159,2	6	160 200	60 377	25	65

### **3.2.6. Perfilometria**

A perfilometria é uma técnica que é tipicamente usada para medir a topografia de filmes finos. Este equipamento contém uma ponta adequada que percorre a superfície da amostra de uma extremidade a outra. O deslocamento vertical da ponta é convertido num sinal que, por sua vez, é convertido num valor de altura através de um computador. Neste trabalho foram obtidas imagens de duas dimensões do perfil dos filmes DLC com substrato de Si através desta técnica, com o objetivo de medir a curvatura das amostras que traduz o efeito das tensões de compressão geradas nas deposições. O teste foi realizado em duas direções perpendiculares entre si, para efeitos estatísticos. O cálculo da taxa de desgaste gerada pelo teste *Pin-on-Disk* também foi obtido pela observação das pistas em perfil.



---

## 4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Após a recolha de dados obtidos durante o processo experimental relativamente às deposições dos filmes e às técnicas de caracterização realizou-se uma análise dos mesmos com a finalidade de quantificar as propriedades físicas dos filmes. Neste capítulo são expostos e analisados esses resultados divididos entre as duas séries de deposição, estabelecendo comparações entre eles com base nas informações do estado da arte. Toda esta análise é realizada sob o ponto de vista da microestrutura e das propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes produzidos neste trabalho.

### 4.1. Filmes de DLC depositados com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados da caracterização experimental dos filmes de DLC depositados com  $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$  no intervalo de pressões de trabalho entre 0,3 e 0,9 Pa.

#### 4.1.1. Microestrutura e morfologia superficial ( $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ )

Na Figura 4.1 estão ilustradas as imagens de topo e da secção transversal obtidas pela técnica de SEM dos filmes depositados com  $t_{\text{off}}$  de 124  $\mu\text{s}$  a diferentes pressões. As primeiras representam a morfologia da superfície dos filmes, enquanto que nas restantes é possível verificar a micrografia da secção transversal dos mesmos, evidenciando a interface entre a intercamada composta por Cr e CrN e a camada superior de DLC. Todas as intercamadas apresentam uma espessura de cerca de 1  $\mu\text{m}$  tal com era esperado, já que os parâmetros de deposição desta foram escolhidos para esse efeito. No entanto, observa-se uma pequena diminuição com a diminuição da pressão (de cerca de 1,25 para cerca de 1  $\mu\text{m}$ ). Em todos os casos a intercamada apresenta uma estrutura colunar, característica que está associada à geração de tensões internas de tração nessa zona[37]. Esta situação é benéfica neste caso, porque as tensões de compressão geradas na formação da camada de DLC são contrariadas por essas tensões originadas na intercamada, o que permite melhorar a adesão do filme ao substrato.

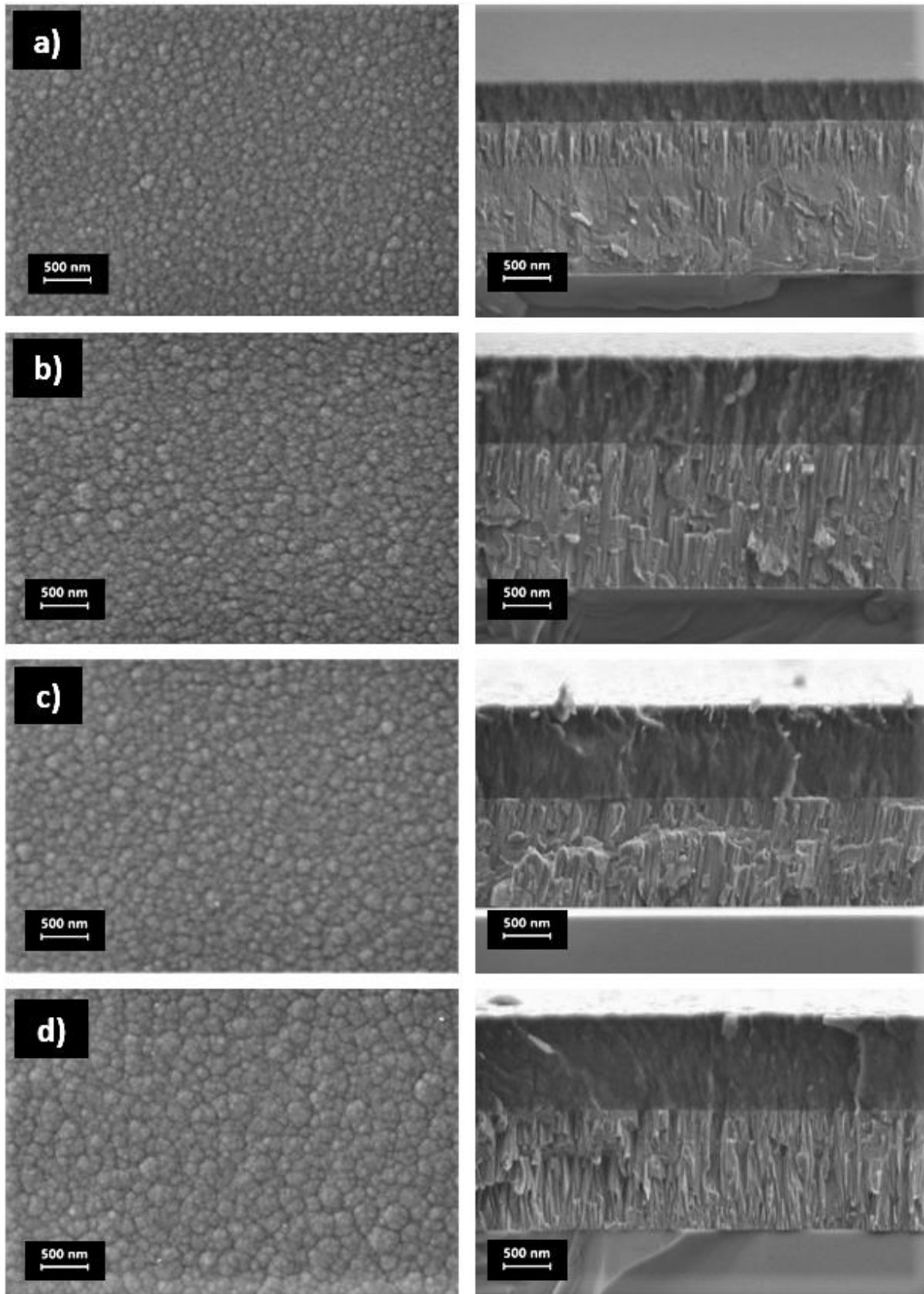
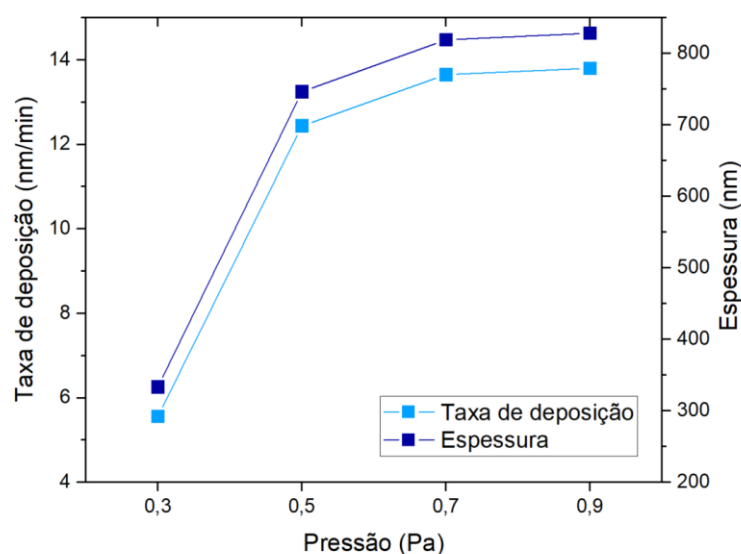


Figura 4.1: Micrografias SEM de topo e de secção transversal dos filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{off}=124 \mu s$  e pressão a) 0,3 Pa; b) 0,5 Pa; c) 0,7 Pa; d) 0,9 Pa.

Apesar das morfologias superficiais dos filmes serem relativamente semelhantes, observam-se algumas alterações com a variação da pressão de deposição. A morfologia superficial dos filmes depositados entre 0,3 e 0,7 Pa é construída por pequenas protuberâncias isotrópicas uniformemente distribuídas por toda a superfície dos filmes. Observa-se, no entanto, que as dimensões características dessas protuberâncias são significativamente inferiores no caso do filme depositado a 0,3 Pa. No caso do filme depositado a 0,9 Pa as protuberâncias formam agregados de maiores dimensões, o que resulta numa morfologia superficial semelhante à de uma couve flor. Independente do valor da pressão de deposição, a secção transversal da camada de DLC revela uma microestrutura densa e homogénea. A utilização de uma polarização do substrato de  $-80$  V assegura sempre um bombardeamento efetivo do filme em crescimento, independentemente da pressão de deposição.

Tal como se pode observar na Figura 4.1, o filme de DLC depositado à pressão mais baixa (0,3 Pa) apresenta uma espessura significativamente inferior à dos filmes depositados a pressões mais elevadas. A espessura dos filmes de DLC assim como a sua taxa de deposição, que é diretamente proporcional a espessura dos filmes já que foram utilizados tempos de deposição idênticos, estão apresentadas na Figura 4.2. O filme depositado a 0,3 Pa apresenta uma taxa de deposição de menos de metade da espessura dos filmes depositadas a pressões superiores.

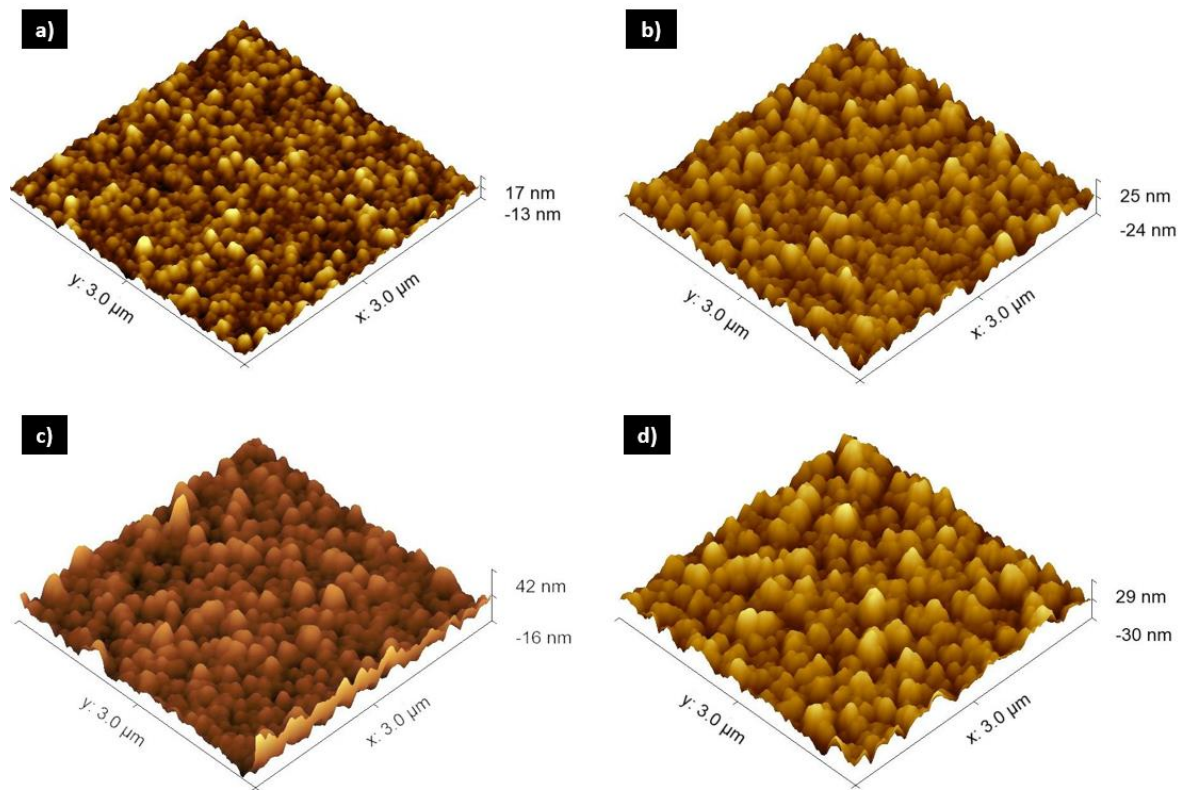


**Figura 4.2:** Taxa de deposição e espessura da camada de DLC em função da pressão de deposição para  $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ .

Tal como se pode observar na Tabela 3.2, o valor de  $V_p$  durante as deposições é substancialmente menor no caso do filme depositado a 0,3 Pa (1145 V) em comparação com o mesmo valor durante as deposições efetuadas a pressões mais elevadas (cerca de 1400 V). Este resultado parece indicar uma mudança qualitativa no plasma obtido por DOMS a 0,3 Pa, que poderá originar uma menor eficiência de ionização e resultar numa diminuição substancial da taxa de deposição. Observa-se ainda um pequeno crescimento da espessura dos filmes com o aumento da pressão de deposição acima de 0,5 Pa. O máximo valor da taxa de deposição calculado foi cerca de 14 nm/min para a pressão de 0,9 Pa, enquanto o mínimo foi ligeiramente inferior a 6 nm/min para a pressão de 0,3 Pa.

Para além das condições de bombardeamento, tanto a morfologia superficial dos filmes de DLC como a sua microestrutura dependem da natureza do efeito de sombra à escala atómica (“*Shadowing effect*”). Em deposições por pulverização catódica, este promove a deposição de microestruturas mais abertas e/ou menos compactas quer com o aumento da pressão de deposição quer com o aumento da espessura dos filmes. Assim, as menores dimensões das protuberâncias superficiais observadas no filme de DLC depositado a 0,3 Pa devem-se à menor espessura deste filme, já que o efeito de sombra é menor durante as fases iniciais da deposição. Por outro lado, a agregação das protuberâncias observadas na superfície do filme depositado a 0,9 Pa resulta de um efeito de sombra mais intenso, devido à maior pressão de deposição.

A rugosidade superficial dos filmes de DLC depositados neste trabalho foi avaliada por AFM. As imagens obtidas por AFM dos revestimentos DLC produzidos durante este trabalho na série correspondente ao  $t_{off}$  de 124  $\mu$ s estão ilustradas na Figura 4.3. As amostras obtidas às pressões entre 0,3 e 0,7 Pa apresentam morfologias superficiais semelhantes, mas com menores dimensões características das estruturas superficiais no caso do filme depositado a 0,3 Pa, tal como tinha já sido concluído com base nas micrografias superficiais obtidas por SEM. O filme depositado a 0,9 Pa revela uma morfologia superficial mais irregular e com estruturas de maiores dimensões que correspondem aos agregados observados por SEM. De uma forma geral os resultados obtidos por AFM corroboram as conclusões inferidas a partir das análises das micrografias obtidas por SEM.



**Figura 4.3:** Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial dos filmes produzidos por DOMS com  $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$  e pressão de deposição de a) 0,3 Pa; b) 0,5 Pa; c) 0,7 Pa; d) 0,9 Pa.

A rugosidade superficial média dos filmes DLC correspondentes à série de  $t_{\text{off}}$  de 124  $\mu\text{s}$  está representado na Figura 4.4 em função da pressão de deposição. Estes valores foram calculados numericamente através dos dados adquiridos pela técnica AFM. De uma forma geral, verifica-se que o aumento de pressão está associado ao aumento da rugosidade, apesar de se verificar uma ligeira diminuição da rugosidade com o aumento da pressão de 0,5 para 0,7 Pa. A evolução da rugosidade superficial com a pressão esta de acordo com a morfologia superficial dos filmes de DLC. O filme depositado à menor pressão (0,3 Pa) apresenta a menor rugosidade (2,9 nm) enquanto que o filme depositado à maior pressão apresenta a maior rugosidade (6,4 nm).

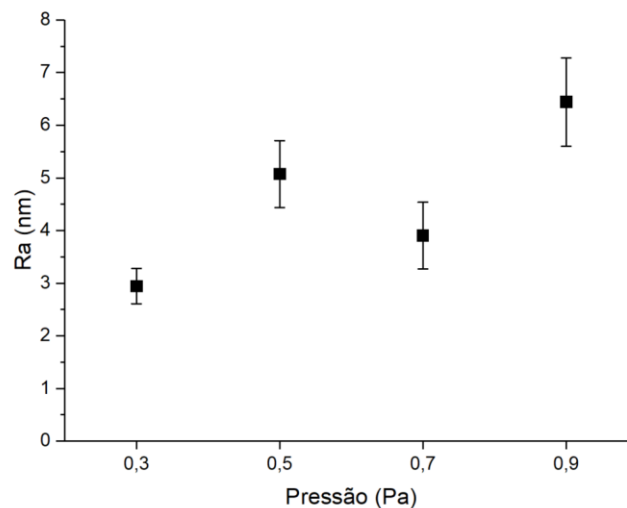


Figura 4.4: Rugosidade superficial média dos filmes DLC em função da pressão de deposição para  $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ .

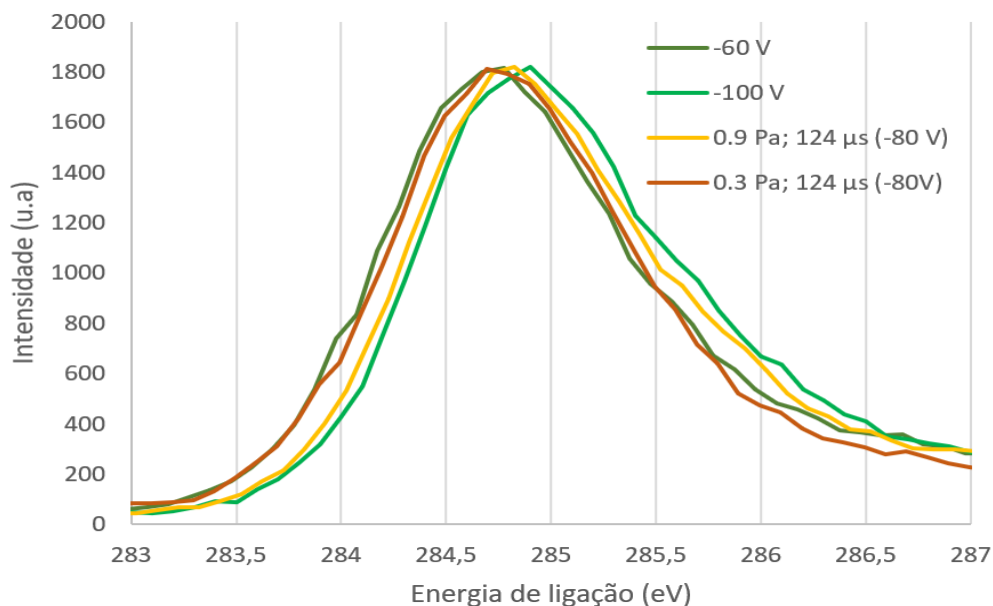
#### 4.1.2. Análise preliminar por XPS ( $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ )

Foi realizada uma avaliação preliminar por XPS de duas das amostras depositadas com  $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ . Uma vez que não existia experiência prévia na caracterização por XPS dos filmes de DLC depositados por DOMS o principal objetivo desta análise preliminar consistiu em avaliar a possibilidade de quantificar a razão  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  nos filmes. Foram analisadas as amostras depositadas as pressões de 0,3 e 0,9 Pa. Adicionalmente, foram também analisadas duas amostras depositadas num estudo anterior com uma polarização de substrato de - 60V e de - 100V à pressão de 0,8 Pa para efeitos comparativos. De modo a não correr o risco de alterar a estrutura dos filmes de DLC, as amostras foram caracterizadas sem recorrer a um bombardeamento iónico prévio usualmente utilizado para limpeza das superfícies das amostras em análise.

No gráfico da Figura 4.5 são apresentados os espectros de carbono C1s correspondentes às amostras de análise e de comparação. Todas as curvas encontram-se centradas no valor de energia de ligação de aproximadamente de 285 eV, com os seus respetivos picos ligeiramente desviados dessa posição. Foi efetuada uma normalização das curvas, multiplicando os resultados por um determinado fator de forma para cada curva a posicioná-las praticamente à mesma altura para facilitar a sua comparação.

Em estudos anteriores, foi revelado que a tensão de polarização do substrato é um parâmetro que influencia significativamente a quantidade de ligações  $\text{sp}^3$  dos filmes DLC. Como tal, é provável que o filme com o valor de polarização do substrato de -100 V contenha uma maior fração de ligações  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  em relação ao filme sujeito ao valor de polarização do

substrato de -60 V. As correspondentes curvas dos espectros situam-se à direita e à esquerda do gráfico respetivamente, estabelecendo referências para uma análise qualitativa em relação às duas amostras produzidas neste estudo. Verifica-se que a curva pertencente à amostra obtida a 0,9 Pa está mais próxima da curva cuja amostra foi sujeita a um valor de polarização de -100V em relação à curva correspondente à amostra obtida a 0,3 Pa. Como tal, pode deduzir-se que o filme DLC produzido à pressão de deposição 0,9 Pa deva conter uma maior fração de ligações  $sp^3/sp^2$  em relação ao filme DLC produzido à pressão de deposição de 0,3 Pa.



**Figura 4.5:** Espectro XPS dos filmes DLC depositados por DOMS com  $t_{off} = 124 \mu s$  a pressão de deposição de 0,3 Pa e 0,9 Pa.

De realçar que esta análise tem um carácter preliminar, e que é necessário um estudo mais aprofundado utilizando esta técnica para determinar com maior precisão os valores de fração de ligações  $sp^3/sp^2$  dos filmes DLC.

#### 4.1.3. Propriedades mecânicas ( $t_{off} = 124 \mu s$ )

A dureza e o módulo de elasticidade dos filmes desenvolvidos neste trabalho foram medidos através da técnica de Nanoindentação pelo equipamento MicroMaterials NanoTester em que foi utilizado um indentador de diamante. Como foi referido na parte experimental, a carga de indentação aplicada foi de 5 mN em duas zonas diferentes de todos os filmes produzidos. Ambas as propriedades estão representadas na Figura 4.6 em função

da pressão de deposição. Os valores de dureza medidos para os filmes de DLC variam entre 15,1 e 18,3 GPa para os filmes depositados a 0,5 e 0,7 Pa, respetivamente. No entanto, tendo em conta os intervalos de erros apresentados na Figura 4.6 não é possível descortinar uma tendência significativa para a variação da dureza dos filmes em função da pressão. O mesmo se pode concluir para o módulo de elasticidade que varia entre 177 e 207 GPa para os filmes depositados a 0,5 e 0,3 Pa, respetivamente.

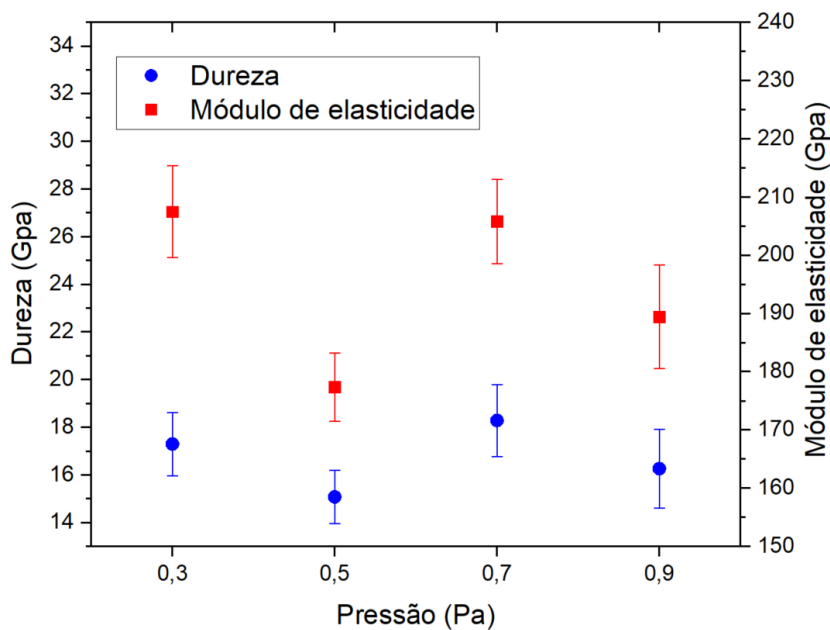


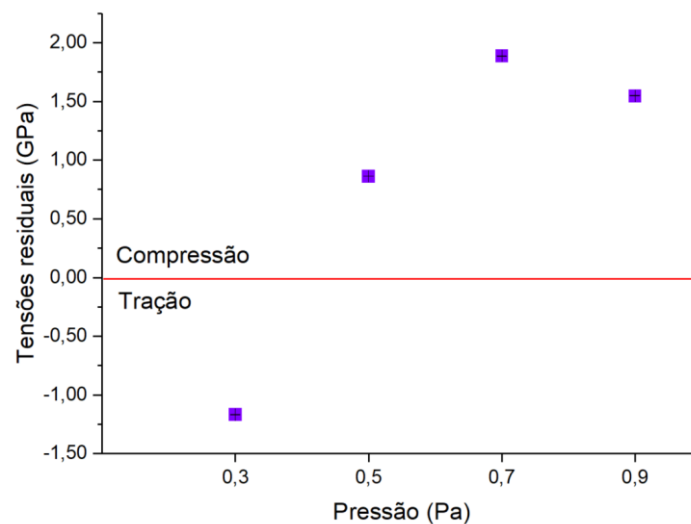
Figura 4.6: Dureza e módulo de elasticidade dos filmes DLC em função da pressão de deposição para  $t_{off}=124 \mu s$ .

Como foi referido no estado da arte, no caso de deposições por pulverização catódica de magnetron, o principal fator que influencia o valor de dureza dos filmes DLC é a quantidade de ligações  $sp^3$ . Estas ligações fortes e direcionais entre os átomos de carbono aumentam a dureza dos filmes. Além da fração de ligações  $sp^3/sp^2$ , a microestrutura e a densidade dos filmes são fatores que influenciam significativamente as propriedades mecânicas destes. A polarização do substrato durante as deposições é o parâmetro experimental que mais influencia tanto a fração de ligações  $sp^3/sp^2$  como a microestrutura dos filmes de DLC depositados por pulverização catódica de magnetron e, portanto, em DOMS. Neste estudo foi utilizada uma polarização do substrato de  $-80 V$  em todas as deposições. Este valor foi otimizado num estudo anterior realizado por Fábio Ferreira e outros [38]. Polarizações inferiores promovem mais ligações  $sp^2$  devido à baixa energia de impacto das espécies, no entanto se forem superiores acontece recozimento dinâmico, o que



leva a transformação de ligações  $sp^3$  em  $sp^2$ . Neste trabalho presente, a variação da pressão de trabalho não acarretou diferenças significativas quer na dureza dos filmes de DLC depositados com  $t_{off}$  de 124  $\mu s$ , quer no seu módulo de elasticidade.

Os valores das tensões residuais dos filmes de DLC correspondentes à série de 124  $\mu s$  estão representados no gráfico da Figura 4.7 em função da pressão de deposição. O filme de DLC depositado à pressão mais baixa (0,3 Pa) apresenta tensões de tração um pouco superiores a 1 GPa. Pelo contrário, os restantes filmes apresentam tensões residuais de compressão que aumentam de cerca de 0,8 GPa à pressão de 0,5 Pa para cerca de 1,8 GPa a pressões mais elevadas.



**Figura 4.7:** Tensões residuais em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{off} = 124 \mu s$ .

Tal como foi observado na análise por SEM, a intercamada de Cr e CrN utilizada neste trabalho apresenta uma estrutura colunar aberta que resulta tipicamente na formação de tensões residuais de tração. Durante a deposição dos filmes DLC, o bombardeamento da superfície do filme em crescimento por iões de carbono e de árgon resulta na geração de tensões de compressão. As tensões de compressão geradas nos filmes DLC aumentam com a sua espessura, logo as tensões residuais do conjunto filme/intercamada passam de tração para compressão à medida que a espessura do filme aumenta. As tensões residuais de tração medidas no filme depositado a 0,3 Pa resultam da sua reduzida espessura, i.e., as tensões de compressão geradas no filme de DLC são inferiores em módulo às tensões de tração geradas na intercamada de Cr/CrN. Pelo contrário, as tensões residuais de compressão geradas nos

filmes depositados a pressões mais altas são suficientes para superar as tensões de tração induzidas na intercamada. O aumento das tensões residuais de compressão a pressões superiores 0,5 Pa denota uma maior intensidade de bombardeamento durante o crescimento dos filmes de DLC, algo que pode ser devido a uma maior ionização das espécies de carbono pulverizadas no plasma.

#### 4.1.4. Propriedades tribológicas ( $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ )

As propriedades tribológicas dos filmes depositados neste trabalho, nomeadamente o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste específica foram avaliadas recorrendo à técnica *Pin-on-disk*. A evolução do CoF com o número de ciclos realizados durante os ensaios está apresentada na Figura 4.8 para as diferentes pressões de deposição utilizadas. Todos os testes foram realizados em condições de temperatura e humidade ambiente e no mesmo intervalo de tempo (cerca de 17 horas). Normalmente este tipo de curva é caracterizado por um período inicial denominado por rodagem, cujo valor do coeficiente de atrito é elevado devido à adaptação entre as superfícies de contacto da esfera e da amostra. De seguida, esse valor tende a estabilizar até um certo valor médio, sendo este o que se considera para o CoF. No entanto, esta estabilização não se verificou durante o teste para os filmes pertencentes à série de  $t_{\text{off}}$  de 124  $\mu\text{s}$ , à exceção do filme obtido a 0,9 Pa.

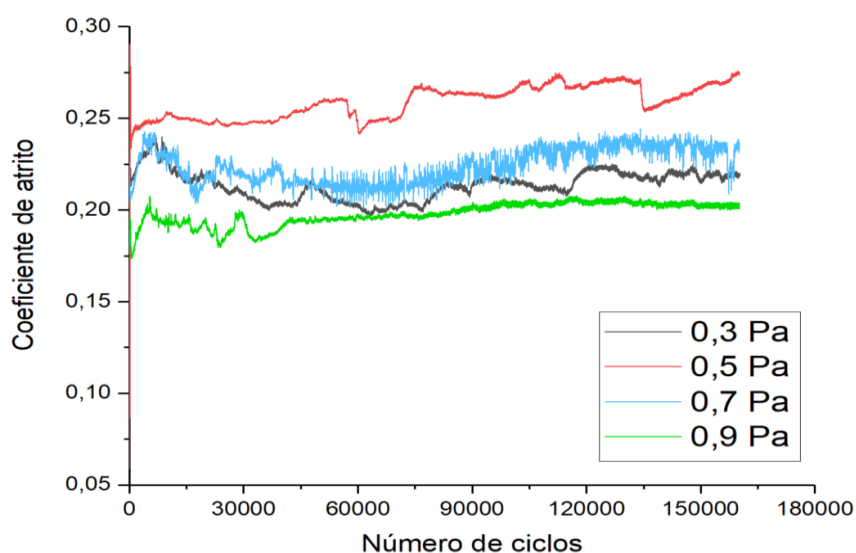
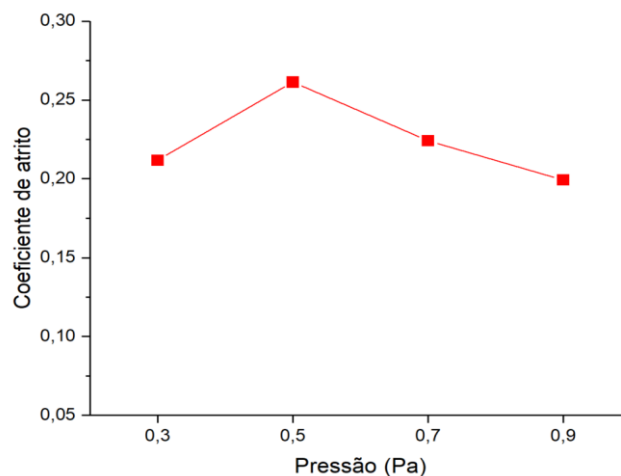


Figura 4.8: Coeficiente de atrito em função do número de ciclos em diferentes pressões de deposição de filmes DLC para  $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ .

O gráfico da Figura 4.9 mostra os valores médios de CoF calculados a partir da informação da Figura 4.8. Verifica-se um intervalo de valores entre aproximadamente 0,2 e

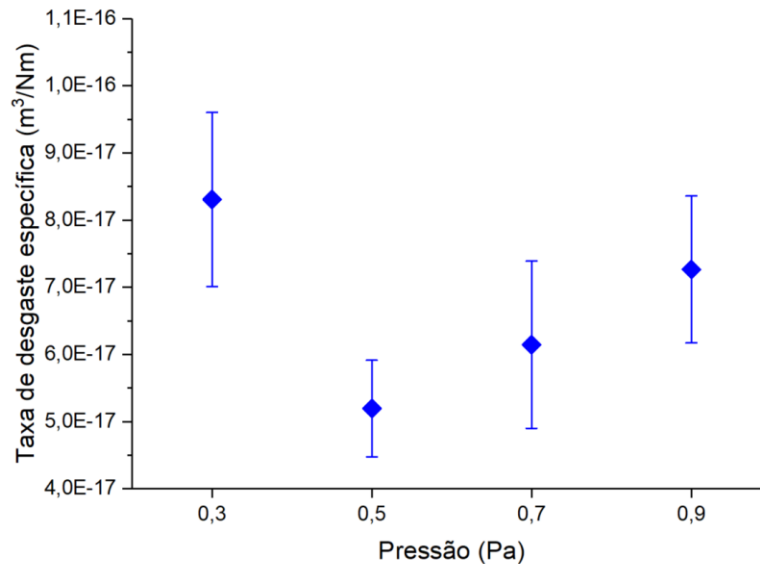
0,26 nesta série de deposições correspondente às pressões de 0,9 e 0,5 Pa, respetivamente. O fator mais importante na diminuição do atrito é o fenómeno de grafitização, que consiste na geração de grafite durante o movimento repetitivo de deslizamento entre a esfera e a superfície do filme DLC. Isto origina a formação de uma tribocamada na superfície de desgaste da esfera que desliza contra a fina camada de grafite situada no filme. Esta tribocamada é quimicamente estável e previne o contacto direto entre a esfera e a grafite. O desempenho tribológico dos filmes DLC é intrínseco à natureza química e física da tribocamada. Em condições secas, a tribocamada é constituída maioritariamente por carbono com baixa resistência ao corte, o que contribui para baixos valores de atrito e de taxas de desgaste entre as superfícies em contacto [39]. Os valores obtidos para o CoF dos filmes de DLC depositados com  $t_{off}$  de 124  $\mu$ s encontram-se ligeiramente acima dos valores típicos de filmes de DLC não hidrogenados depositados em meios ambientes húmidos, que geralmente variam entre 0,1 e 0,2.



**Figura 4.9:** Coeficiente de atrito médio em função da pressão de deposição de filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{off}$  = 124  $\mu$ s.

Na Figura 4.10 é mostrado o gráfico relativo à taxa de desgaste específica dos revestimentos pertencentes à serie de  $t_{off}$  de 124  $\mu$ s em função da pressão de deposição. Este fator foi calculado através do perfil de desgaste das amostras após o *Pin-on-disk*, utilizando um perfilómetro. Verifica-se que a maior taxa foi  $8,3 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  obtida à pressão de 0,3 Pa e a mais baixa foi de  $5,2 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  correspondente à pressão de 0,5 Pa. Com o aumento do valor de pressão até 0,9 Pa, observou-se também um nível maior de desgaste. Normalmente os filmes que apresentam maior dureza estão associados a valores de desgaste

inferiores devido à maior fração de ligações  $sp^3$  na sua composição. No entanto, esta tendência não se verificou neste caso, nomeadamente no filme obtido à pressão de 0,5 Pa que apresentou os valores mais baixos de dureza e de taxa de desgaste específica simultaneamente.



**Figura 4.10: Taxa de desgaste específica em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{off} = 124 \mu s$ .**

A técnica SEM também foi utilizada para avaliar as pistas de desgaste na superfície dos filmes com o intuito de fazer um estudo mais aprofundado das suas propriedades tribológicas. A Figura 4.11 contém as imagens obtidas por SEM no lado esquerdo e as imagens do vestígio de desgaste na zona de contato de cada esfera utilizada nos ensaios *Pin-on-disk*, obtidas por microscopia ótica. No caso das pressões de 0,3 e 0,9 Pa observa-se a transferência de grafite proveniente do filme para a esfera, algo que pode ser associado aos elevados níveis de desgaste obtidos. De uma forma geral, as pistas de desgaste não apresentam riscos com grande profundidade. Através da observação destas imagens e tendo em consideração os valores relativos às taxas de desgaste específico, pode-se deduzir que os filmes produzidos nesta série têm boas propriedades tribológicas.

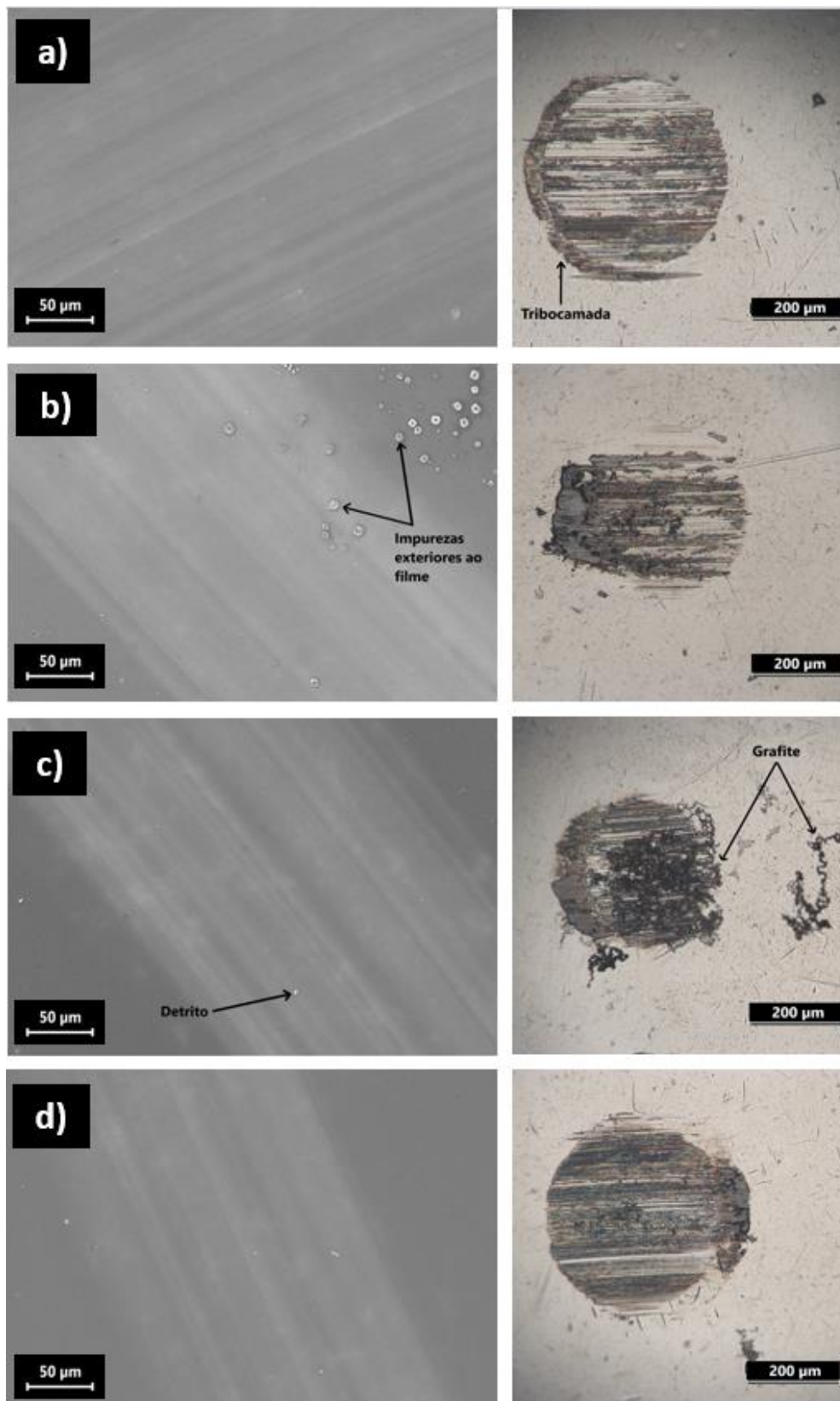


Figura 4.11: Imagens das pistas de desgaste e dos vestígios das esferas resultantes do *Pin-on-Disk* nos filmes DLC correspondentes à série de toff= 124  $\mu$ s à pressão de deposição de a) 0,3 Pa; b) 0,5 Pa; c) 0,7 Pa; d) 0,9 Pa.

## 4.2. Filmes DLC depositados com $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados da caracterização experimental dos filmes de DLC depositados com  $t_{\text{off}}$  de  $64 \mu\text{s}$  no intervalo de pressões de trabalho entre 0,3 e 0,9 Pa.

### 4.2.1. Microestrutura e morfologia superficial ( $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ )

A morfologia da superfície e a secção transversal dos filmes DLC produzidos por DOMS com  $t_{\text{off}}$  de  $64 \mu\text{s}$  a diferentes pressões de deposição estão ilustradas na Figura 4.12. À semelhança do que foi observado para a primeira série de deposições com  $t_{\text{off}}$  de  $124 \mu\text{s}$ , a secção transversal da intercamada composta por Cr e CrN apresenta uma microestrutura colunar para todos os valores de pressão. Tal como referido anteriormente, este tipo de microestrutura foi depositado intencionalmente de forma a atenuar o efeito das tensões de compressão geradas durante a deposição dos filmes de DLC. A espessura das intercamadas é de cerca de  $1 \mu\text{m}$  à exceção da intercamada do filme depositado com uma pressão de 0,3 Pa que é notoriamente inferior (cerca de  $700 \text{ nm}$ ).

Os filmes de DLC apresentam morfologias muito finas semelhantes. Em todos os casos observam-se pequenas protuberâncias isotrópicas uniformemente distribuídas por toda a superfície dos filmes. Mais uma vez, as dimensões características dessas protuberâncias são significativamente menores no caso do filme depositado a 0,3 Pa. É também notória a diferença entre a espessura dessa camada (cerca de  $450 \text{ nm}$ ) em relação às camadas homólogas dos filmes obtidos a pressões superiores, sendo que estas últimas apresentam espessuras de aproximadamente  $800 \text{ nm}$ . As micrografias da secção transversal dos filmes de DLC depositado às pressões de 0,3 e 0,5 Pa revelam uma microestrutura uniforme e densa semelhante à observada no caso dos filmes de DLC depositados com um maior valor de  $t_{\text{off}}$ . Já os filmes depositados a maiores pressões (0,7 e 0,9 Pa) apresentam uma secção transversal claramente distintas das observadas anteriormente. Este resultado é uma consequência do tipo de fratura que ocorreu durante a fase de preparação da amostra, resultando numa superfície fraturada irregular que não é representativa da microestrutura dos filmes.

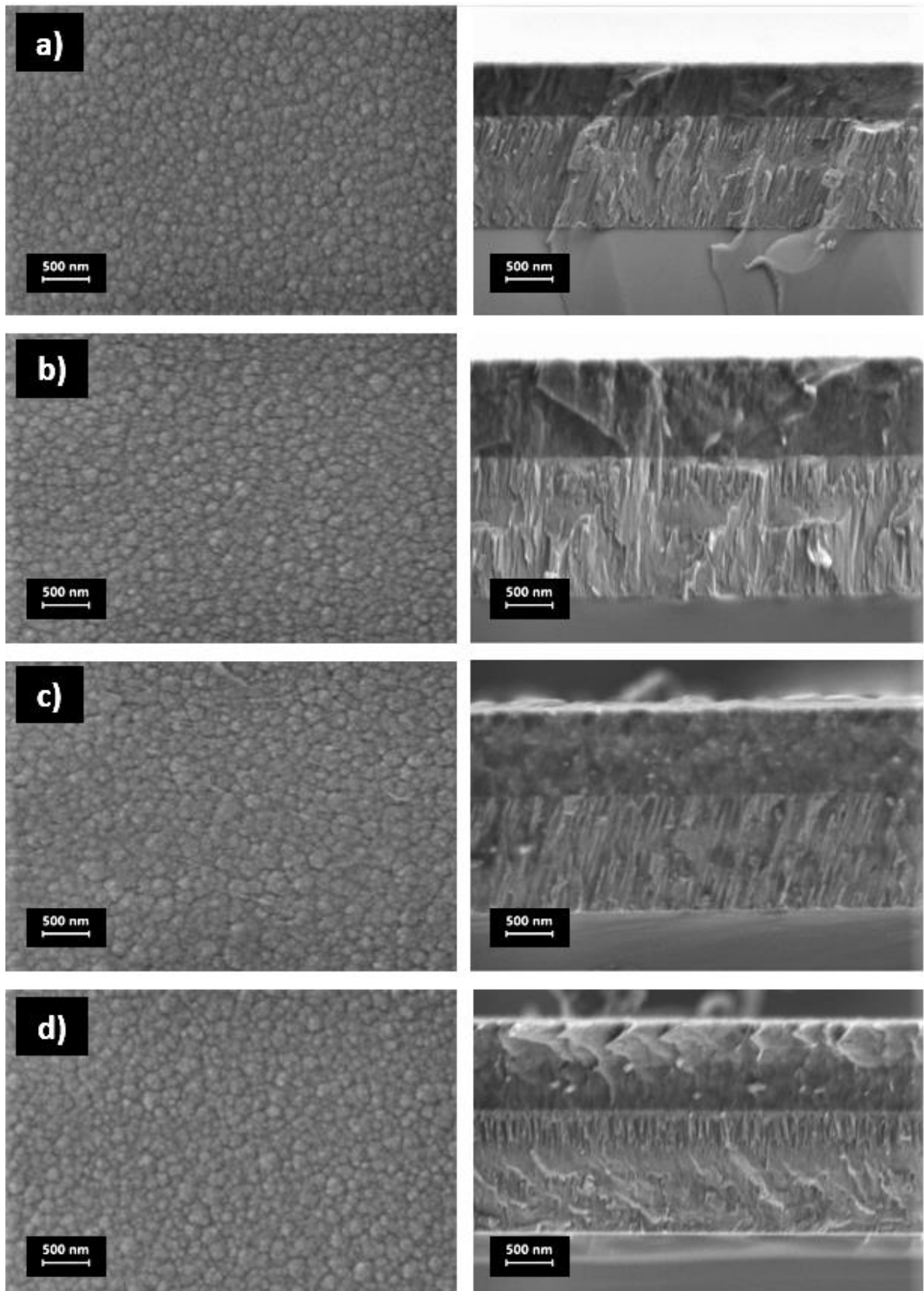


Figura 4.12: Micrografias SEM de topo e de secção transversal dos filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$  e pressão de a) 0,3 Pa; b) 0,5 Pa; c) 0,7 Pa; d) 0,9 Pa.

A diferença do valor de espessura medida na camada de DLC do filme obtido à pressão de 0,3 Pa em relação às restantes é evidenciada pelo cálculo da taxa de deposição dessas camadas pertencentes aos filmes produzidos com o valor de  $t_{off}$  de 64  $\mu$ s. Através da análise do gráfico da Figura 4.13, verifica-se que para o valor de pressão de 0,5 Pa a taxa de deposição é a máxima obtida (cerca de 14 nm/min), sendo quase duas vezes superior em relação ao valor calculado para a pressão de 0,3 Pa. Para as pressões de 0,7 e 0,9 Pa, os valores da taxa de deposição são semelhantes e ligeiramente inferiores comparativamente à pressão de 0,5 Pa.

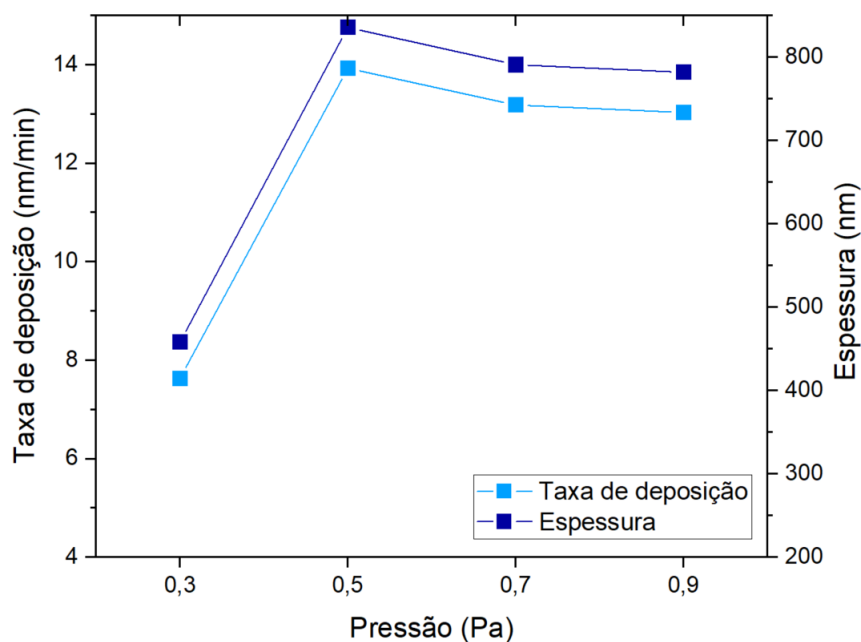
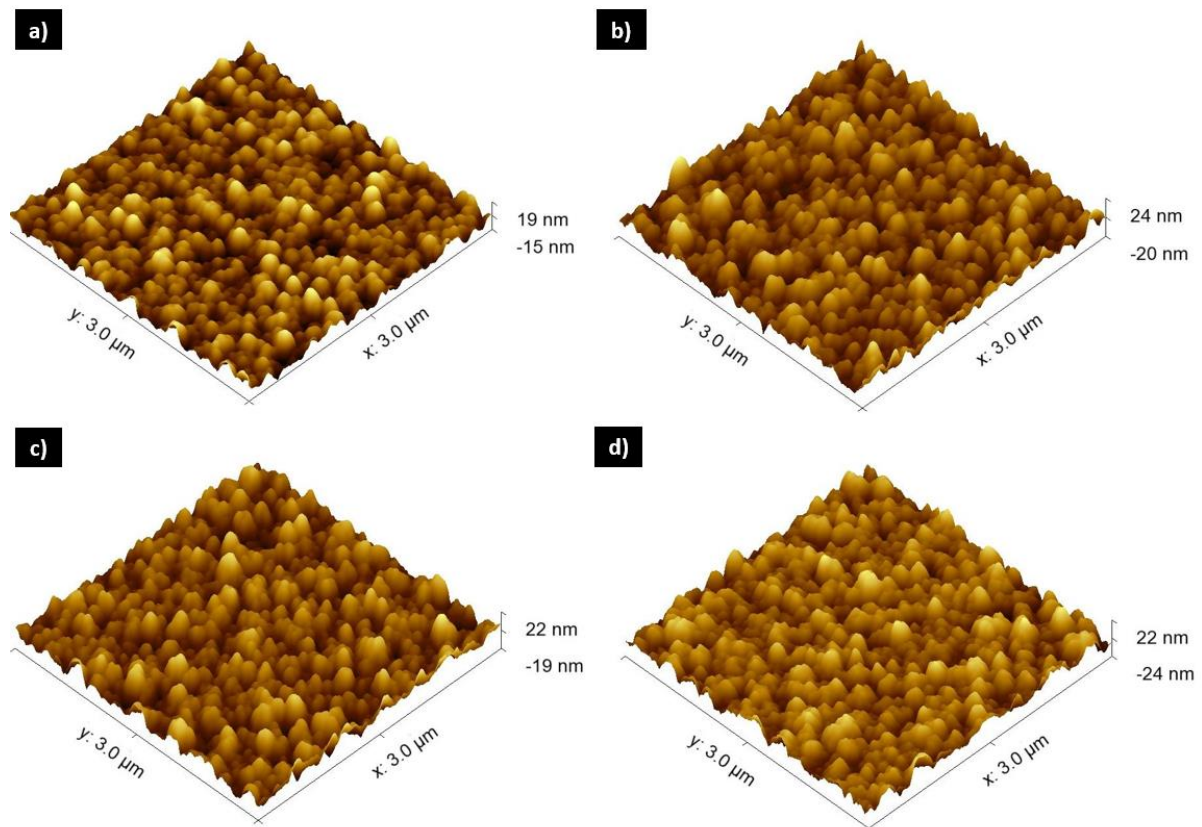


Figura 4.13: Taxa de deposição da e espessura camada de DLC em função da pressão para  $t_{off} = 64 \mu$ s.

As imagens adquiridas pela técnica AFM dos filmes DLC produzidos por DOMS com  $t_{off}$  de 64  $\mu$ s para diferentes pressões de deposição estão ilustradas na Figura 4.14. Através da análise dessas imagens, conclui-se que existe uma elevada semelhança na topografia dos filmes nos valores independentemente do valor de pressão, verificando-se apenas pequenas variações nas dimensões das protuberâncias. Esta observação em detalhe confirma os resultados adquiridos pela técnica SEM, onde a morfologia de topo dos filmes correspondentes a esta série de deposição apresenta uma aparência idêntica em todos os casos.





**Figura 4.14:** Imagens obtidas por AFM da rugosidade superficial dos filmes obtidos por DOMS com  $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$  e pressão de a) 0,3 Pa; b) 0,5 Pa; c) 0,7 Pa; d) 0,9 Pa.

O gráfico da Figura 4.15 apresenta a rugosidade média calculada numericamente da superfície dos filmes DLC produzidos por DOMS com  $t_{\text{off}}$  de  $64 \mu\text{s}$  em função da pressão de deposição. Apesar de os valores de rugosidade indicarem uma tendência de aumento da rugosidade superficial com a pressão de deposição, os valores medidos apresentam apenas pequenas variações no intervalo entre 3,9 a 4,9 nm. Assim, tendo em conta os intervalos de erro indicados na Figura 4.15, não é possível descortinar uma tendência significativa para a variação da rugosidade com a pressão de trabalho. Isto significa que a influência da pressão de deposição é inferior na alteração dos valores de rugosidade média no caso do  $t_{\text{off}}$  de  $64 \mu\text{s}$  relativamente ao  $t_{\text{off}}$  de  $124 \mu\text{s}$ .

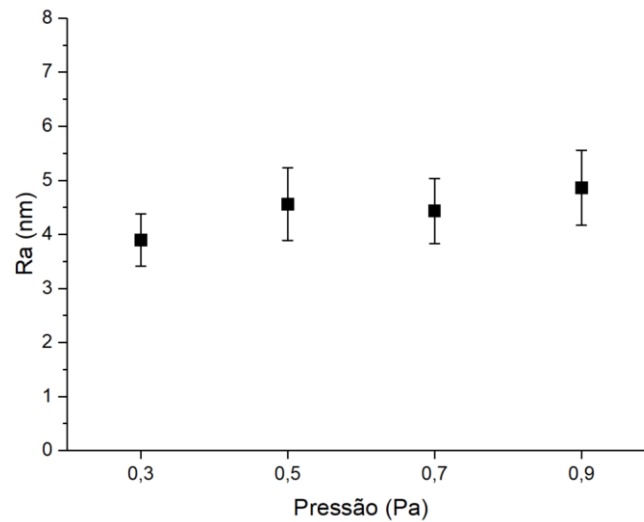
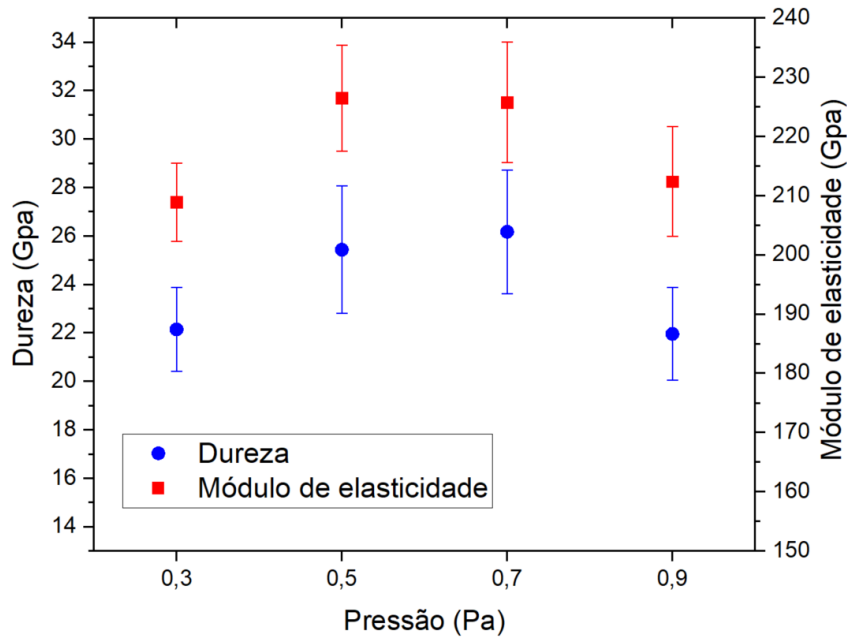


Figura 4.15: Rugosidade superficial média dos filmes DLC em função da pressão de deposição para  $t_{off} = 64 \mu s$ .

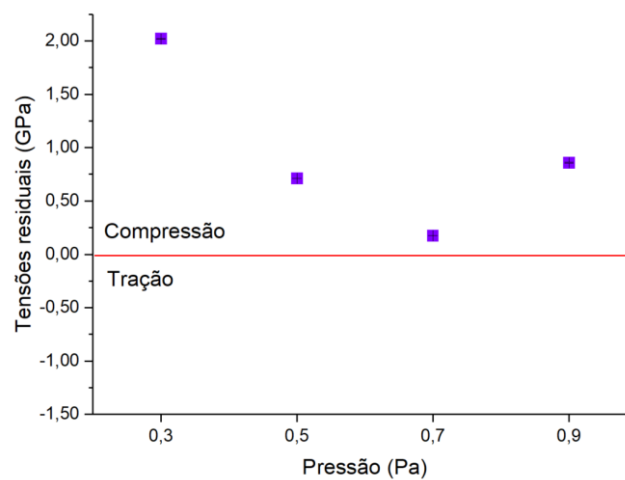
#### 4.2.2. Propriedades mecânicas ( $t_{off} = 64 \mu s$ )

A dureza e o módulo de elasticidade medidos por nanoindentação nos filmes correspondentes à série de  $64 \mu s$  estão representados no gráfico da Figura 4.16 em função da pressão de deposição. Os maiores valores dessas propriedades mecânicas foram obtidos às pressões de 0,5 e 0,7 Pa, mais precisamente 226 GPa de módulo de elasticidade e 26 GPa de dureza, respetivamente. Neste intervalo de valores de pressão verificaram-se valores de ambas as propriedades semelhantes, algo que é correlacionado com as microestruturas e topografias dos respetivos filmes idênticas observadas nas imagens adquiridas pelas técnicas SEM e AFM. Esta análise confirma mais uma vez a influência destes fatores na dureza e no módulo de elasticidade dos filmes em estudo. De uma forma geral, a dureza dos filmes de DLC depositados com um  $t_{off}$  de  $64 \mu s$  é significativamente superior à dos filmes depositados com um  $t_{off}$  de  $124 \mu s$ .



**Figura 4.16:** Dureza e módulo de elasticidade dos filmes DLC em função da pressão de deposição para  $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ .

Ao contrário do que se verifica na primeira série de deposições, todos os filmes obtidos com  $t_{\text{off}}$  de  $64 \mu\text{s}$  demonstraram tensões resultantes residuais de compressão, como é possível verificar no gráfico da Figura 4.17. Os valores destas tensões variaram entre cerca de 0,17 e 2 GPa para as pressões de 0,7 e 0,3 Pa, respetivamente. De uma forma geral, estes valores são inferiores em comparação com os referidos na literatura e, como tal, estes filmes não devem comprometer o seu desempenho em serviço.



**Figura 4.17:** Tensões residuais em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$ .

### 4.2.3. Propriedades tribológicas ( $t_{off} = 64 \mu s$ )

O coeficiente de atrito dos filmes correspondentes à série de deposição de  $t_{off}$  de  $64 \mu s$  em função do número de ciclos efetuados no ensaio *Pin-on-disk* está representado no gráfico da Figura 4.18. Para efeitos de análise, apenas se considerou três valores de pressão visto que a o filme da amostra correspondente à pressão de 0,3 Pa descolou do substrato durante o ensaio. Como tal, esse filme ficou excluído da avaliação de propriedades tribológicas. Ao contrário do que sucedeu na primeira série, é possível distinguir com mais definição a transição entre o período de rodagem e o período de regime permanente devido à maior estabilidade do valor do CoF ao longo do ensaio.

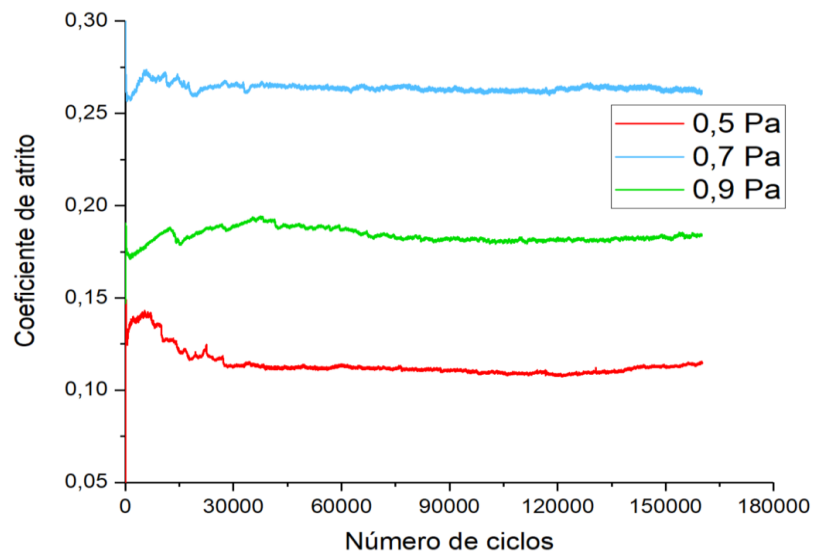


Figura 4.18: Tensões residuais em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{off} = 64 \mu s$ .

Os valores médios calculados dos coeficientes de atrito para as três pressões de deposição em análise estão expostos no gráfico da Figura 4.19. Neste caso houve uma maior discrepância entre os valores de CoF obtidos em relação à série anterior. No entanto, o menor valor obtido neste estudo foi de 0,11 para a pressão de 0,5 Pa. O valor intermédio calculado foi cerca de 0,18 para a pressão de 0,7 Pa e o mais elevado (0,26) corresponde à pressão de 0,9 Pa.

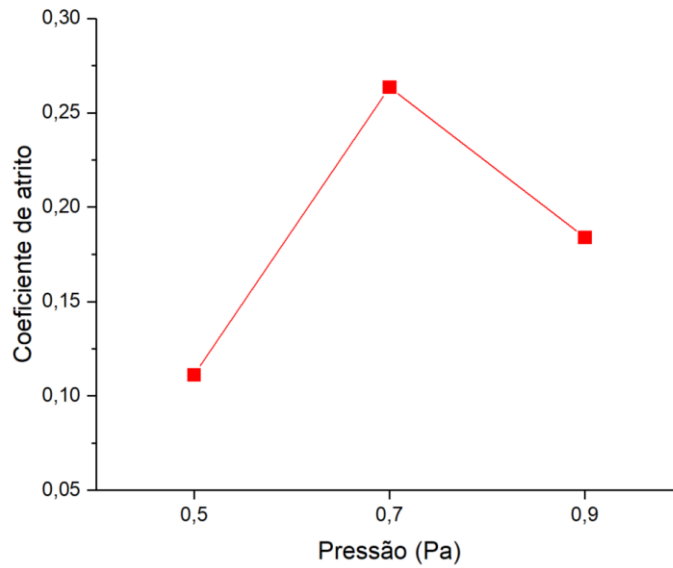


Figura 4.19: Coeficiente de atrito médio em função da pressão de deposição de filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{off} = 64 \mu s$ .

Os valores da taxa de desgaste específica dos filmes pertencentes à série  $t_{off}$  de  $64 \mu s$  calculada através dos dados obtidos pelo perfilômetro estão expostos no gráfico da Figura 4.20. O menor valor calculado foi de  $5,2 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  para a pressão de  $0,9 \text{ Pa}$ , enquanto que para pressões mais baixas os valores das taxas foram semelhantes, cerca de  $9,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ . Neste caso não foi possível estabelecer uma relação entre a tendência de variação entre estes valores com os de dureza e de CoF.

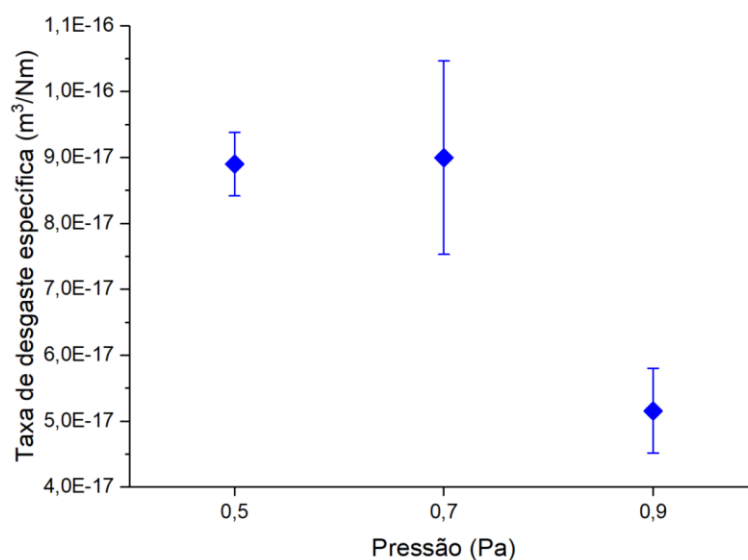


Figura 4.20: Taxa de desgaste específica em função da pressão de deposição dos filmes DLC obtidos por DOMS com  $t_{off} = 64 \mu s$ .

As imagens relativas às pistas de desgaste dos filmes pertencentes a esta série obtidas por SEM e aos vestígios das esferas após o *Pin-on-disk* estão ilustradas na Figura 4.21. Para as pressões de 0,5 e 0,7 Pa observam-se riscos mais profundos nas pistas em relação à pista correspondente à pressão de 0,9 Pa. Isto entra em concordância com os valores respetivos de taxa de desgaste específica. No entanto existe a presença de grafite na superfície da esfera que esteve em contacto com a amostra relativa à pressão de 0,9 Pa que apresentou menor nível de desgaste.

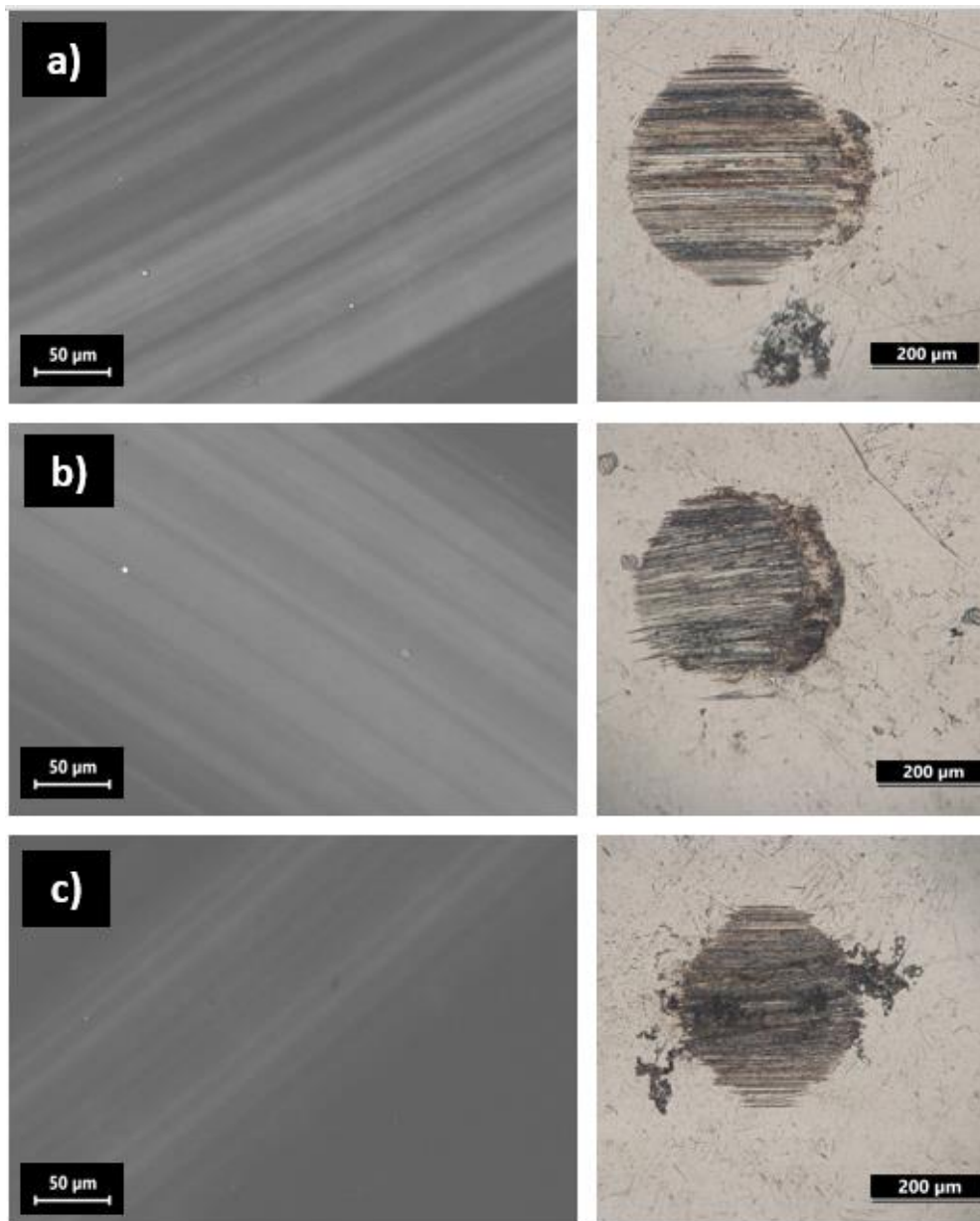


Figura 4.21: Imagens das pistas de desgaste e dos vestígios das esferas resultantes do *Pin-on-disk* nos filmes DLC correspondentes à série de  $t_{off} = 64 \mu s$  e pressão a) 0,5 Pa; b) 0,7 Pa; c) 0,9 Pa.

### 4.3. Análise comparativa dos filmes depositado com $t_{\text{off}} = 124 \mu\text{s}$ e $t_{\text{off}} = 64 \mu\text{s}$

Até este ponto foi realizada a análise e discussão sobre o efeito da variação de pressão de cada série relativa ao valor de  $t_{\text{off}}$  correspondente. No entanto, é necessário estabelecer uma comparação de caráter global entre as propriedades dos filmes obtidos em ambas as séries, de forma a selecionar aqueles com maior potencial de serem aplicados na indústria automóvel.

De uma forma geral, a segunda série de deposições relativa ao  $t_{\text{off}}$  de 64  $\mu\text{s}$  apresenta melhores resultados comparativamente à primeira. Verificou-se que a microestrutura dos filmes DLC da primeira série sofreu uma alteração com o aumento da pressão de deposição desde 0,5 Pa a 0,9 Pa até demonstrar uma estrutura típica de couve flor, devido ao efeito de sombra atômica. Este fenómeno leva a uma diminuição da densidade dos filmes, além do aumento da rugosidade superficial. No caso da segunda série, esta variação da microestrutura não se manifestou no mesmo intervalo de pressões, o que leva a crer que o efeito de sombra atômica durante o crescimento do filme foi menos pronunciado com o aumento da pressão de deposição. Isto permitiu a deposição de filmes uniformes e compactos com reduzida rugosidade superficial, cujas dimensões de espessura são semelhantes em relação aos filmes análogos da primeira série.

Sob o ponto de vista das propriedades mecânicas, é evidenciada uma subida significativa dos valores médios de dureza medidos nos filmes pertencentes à segunda série em relação à primeira. Na primeira série o máximo valor obtido de dureza ronda os 20 GPa, enquanto que na segunda série a dureza dos filmes chegou a níveis próximos de 29 GPa, tendo estes valores mencionados em consideração o erro de medição. Os valores do módulo de elasticidade apresentaram a mesma tendência em relação aos de dureza na série de deposição respetiva.

O maior valor do CoF médio dos filmes depositados na primeira série é idêntico em relação à segunda (cerca de 0.26). No entanto esta última apresentou filmes com valores de CoF inferiores a 0,20, algo que não aconteceu na série de filmes com  $t_{\text{off}}$  de 124  $\mu\text{s}$ . Ainda assim, a variação do valor da taxa de desgaste específica foi semelhante em ambas as séries.

As tensões residuais desenvolvidas na produção dos filmes da segunda série são compressivas em todos os casos, no entanto um dos filmes pertencentes à primeira série de deposição apresentou tensões de tração, o que pode indicar o efeito da intercamada no nível

de tensões residuais. Em ambas as séries, o valor máximo obtido de tensões de compressão foi de cerca de 2 GPa.

Analisando particularmente a série de  $t_{\text{off}}$  de 64  $\mu\text{s}$ , é possível deduzir que o filme obtido à pressão de deposição de 0,5 Pa apresenta melhores propriedades para fazer face a solicitações mecânicas exigentes. A espessura medida neste filme é semelhante às espessuras dos filmes correspondentes às pressões de 0,7 e 0,9 Pa, apresentando também uma microestrutura e rugosidade superficial semelhantes a estes. No entanto, a taxa de deposição do filme produzido a 0,5 Pa foi a mais elevada desta série, o que se torna numa vantagem a nível de produção em escala. Os valores médios de dureza e de módulo de elasticidade medidos são relativamente elevados, sendo aproximadamente 26 GPa e 227 GPa, respetivamente. A taxa de desgaste específica média para este filme é de  $9,0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$ , valor semelhante ao filme produzido a 0,7 Pa e o nível de tensões de compressão (cerca de 0,75 GPa) é ligeiramente inferior em relação ao filme correspondente à pressão de 0,9 Pa. No entanto, a característica de maior interesse deste filme é o seu reduzido CoF médio, cerca de 0,11. Este valor indica que este revestimento depositado por DOMS com  $t_{\text{off}}$  de 64  $\mu\text{s}$  a uma pressão de deposição de 0,5 Pa tem uma excelente capacidade de realizar baixo atrito em contacto com outras superfícies. Isto traduz-se em baixa perdas energéticas e, conseqüentemente uma melhor eficiência de consumo de combustível de motores de combustão interna.







---

## 5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

### 5.1. Conclusões

De uma forma geral a variação da pressão de deposição durante a deposição dos filmes de DLC por DOMS só acarreta pequenas variações da microestrutura e das propriedades mecânicas dos mesmos. Quer na série correspondente ao  $t_{\text{off}}$  de 124  $\mu\text{s}$ , quer na série depositada com  $t_{\text{off}}$  de 64  $\mu\text{s}$ , os filmes de DLC apresentam uma microestrutura densa e compacta e morfologias de superfícies relativamente semelhantes. As variações observadas das propriedades mecânicas dos filmes não são estatisticamente significativas tendo em conta os intervalos de erro associados às medidas. A dureza dos filmes é de cerca de 17 GPa para todos os filmes depositados com  $t_{\text{off}}$  de 124  $\mu\text{s}$ , enquanto que os filmes depositados com  $t_{\text{off}}$  de 64  $\mu\text{s}$  apresentam valores de dureza de cerca de 25 GPa. Esta situação era esperada já que todos os filmes foram depositados com a mesma polarização do substrato de - 80 V, tendo este parâmetro uma influência crítica nas propriedades dos filmes de DLC depositados por técnicas baseadas na pulverização catódica. No entanto, a pressão de deposição tem um efeito significativo nas propriedades tribológicas dos filmes. Em ambas as séries de filmes depositadas neste trabalho, quer o CoF quer a taxa de desgaste específica apresentam variação estatisticamente significativa, que em alguns casos ultrapassam mesmo os 50 %.

Todos os filmes de DLC depositados neste trabalho apresentam uma taxa específica de desgaste inferior a  $10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ , estes valores encontram-se dentro do intervalo usualmente referido na literatura para filmes do tipo ta-C, i.e, filmes amorfos de C com altos teores de  $\text{sp}^3$ . Os filmes de DLC depositados neste trabalho apresentam baixos coeficientes de atrito, dentro do intervalo entre 0,11 e 0,26, em concordância com os valores esperados para este tipo de filmes quando solicitados em ambientes relativamente húmidos. O filme de DLC depositado com  $t_{\text{off}}$  de 64  $\mu\text{s}$  a uma pressão de deposição de 0,5 Pa apresenta o menor CoF medido neste trabalho, pelo que se afigura como o de maior potencial tendo em vista a sua aplicação em anéis de pistões de motores de combustão interna.

## 5.2. Trabalho futuro

- Neste trabalho foi realizado um estudo preliminar por XPS com vista a avaliar a possibilidade de quantificar a relação  $sp^3/sp^2$  nos filmes de DLC em que só foram analisados dois filmes. Uma vez que esta relação tem uma influência fundamental no desempenho dos filmes, de futuro seria necessário realizar um estudo mais completo utilizando condições de caracterização com maior resolução.
- Apesar de terem sido identificadas algumas correlações entre as propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes e a sua microestrutura, os resultados obtidos neste trabalho não permitiram identificar os mecanismos de formação dos filmes. Assim, de futuro, seria necessário realizar análises complementares recorrendo a técnicas de caracterização mais avançadas, como a microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e a espectroscopia eletrónica de perda de energia (EELS), de forma a obter informação adicional.
- Uma vez que os filmes depositados neste trabalho se destinam a aplicação em anéis de pistões de motores de combustão interna, seria necessário desenvolver um estudo de forma a avaliar as propriedades dos filmes e, nomeadamente, as suas propriedades tribológicas, em função da temperatura.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Jablonski, “Scientific American, a division of Nature America, Inc.,” *Sci. Am.*, vol. 248, no. 2, pp. 121–131, 2010.
- [2] H. O. Pierson, “Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes,” 1994.
- [3] A. Hirsch, “The era of carbon allotropes,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 868–871, 2010.
- [4] G. Peschel, “Carbon-Carbon bonds: Hybridization Peschel Carbon-Carbon bonds: Hybridization,” vol. 2, pp. 1–6, 2011.
- [5] F. P. Bundy, “Physica A 156 (1989) 169-178 North-Holland, Amsterdam,” *Physica A*, vol. 156, pp. 169–178, 1989.
- [6] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002.
- [7] A. Grill, “Diamond-like carbon: state of the art,” vol. 8, no. July 1998, pp. 428–434, 1999.
- [8] S. K. Field, M. Jarratt, and D. G. Teer, “Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings,” *Tribol. Int.*, vol. 37, no. 11-12 SPEC.ISS., pp. 949–956, 2004.
- [9] D. R. McKenzie, “Tetrahedral bonding in amorphous carbon,” 1996.
- [10] W. Jacob and W. Möller, “On the structure of thin hydrocarbon films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 13, pp. 1771–1773, 1993.
- [11] A. Wiatrowski, W. Kijaszek, W. M. Posadowski, W. Oleszkiewicz, J. Jadczyk, and P. Kunicki, “Deposition of diamond-like carbon thin films by the high power impulse magnetron sputtering method,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 72, pp. 71–76, 2017.
- [12] R. Michalczewski, W. Piekoszewski, M. Szczerek, and W. Tuszynski, “Scuffing resistance of DLC-coated gears lubricated with ecological oil,” *Est. J. Eng.*, vol. 15, no. 4, p. 367, 2009.
- [13] João Leitão, “Estudo preliminar da deposição de carbono por DOMS.” Tese de mestrado, Universidade de Coimbra, 2016.
- [14] J. Vetter, “60years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 213–240, 2014.
- [15] A. Tyagi, R. S. Walia, Q. Murtaza, S. M. Pandey, P. K. Tyagi, and B. Bajaj, “A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 78, pp. 107–122, 2018.

- [16] H. D. Jooneghani, “Effect of Ne addition and substrate Bias on deposition of hard Hydrogen free DLC coating by High Pulse Magnetron Sputtering,” 2017.
- [17] M. Shoaib and N. Siddiqui, “Tribological Characterization of DLC coatings deposited by using HiPIMS Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master in Tribological Characterization of DLC coatings deposited by using HiPIMS,” no. July, 2018.
- [18] B. J. E. Celii F. G., “Diamond Chemical Vapor Deposition,” no. 7, 1991.
- [19] W. Tillmann *et al.*, “Interaction effects of cathode power, bias voltage, and mid-frequency on the structural and mechanical properties of sputtered amorphous carbon films,” *Appl. Surf. Sci.*, 2019.
- [20] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, and C. Ronning, “Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 66, no. 2, pp. 153–181, 1998.
- [21] D. R. McKenzie, D. Muller, and B. A. Pailthorpe, “Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, no. 6, pp. 773–776, 1991.
- [22] H. R. Kaufman, “Technology of ion beam sources used in sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 272–276, 2002.
- [23] F. Ferreira, “Pulverização catódica magnetrão com impulsos de alta potência (HiPIMS) em modo DOMS,” Tese de mestrado, Universidade de Coimbra, 2013.
- [24] D. Lundin and K. Sarakinos, “An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 5, pp. 780–792, 2012.
- [25] A. Aijaz, K. Sarakinos, D. Lundin, N. Brenning, and U. Helmersson, “A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 23, pp. 1–4, 2012.
- [26] A. P. Ehiasarian, R. New, W. D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, and V. Kouznetsov, “Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas,” *Vacuum*, vol. 65, no. 2, pp. 147–154, 2002.
- [27] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, and J. T. Gudmundsson, “Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications,” *Thin Solid Films*, vol. 513, no. 1–2, pp. 1–24, 2006.
- [28] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, and U. Helmersson, “On the film density using high power impulse magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 2, pp. 591–596, 2010.
- [29] J. Lin, W. D. Sproul, R. Wei, and R. Chistyakov, “Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 1212–1222, 2014.
- [34] Andrew Fogden Per M. Claesson, *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces.*, 2007

- [35] Donald M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, 2010.
- [36] Laurence W. McKeen, "Introduction to the Tribology of Plastics and Elastomers," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers (Second Edition)*., pp. 25-38.
- [37] R. Serra, A. Cavaleiro, J. Oliveira F. Ferreira, "Additional control of bombardment by deep oscillation magnetron sputtering: effect on the microstructure and topography Cr thin films", *Thin Solid Films*, no. 619, pp. 250-260, 2016.
- [38] Assim Aijaz, Tomas Kubart, Tomas Kubart, Albano Cavaleiroa, João Oliveira, Fábio Ferreira, "Hard and dense diamond like carbon coatings deposited by deep oscillations," *Surface & Coatings technology*, 2017
- [39] Erdemir A, Meletis EI Liu Y, "DLC coatings for mechanical applications" *Surf Coat Techno*, vol. 82, 1996