



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo preliminar da deposição de carbono por DOMS

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

Preliminary study of carbon deposition by DOMS

Autor

João Miguel Chambel Marques Ramos Leitão

Orientadores

Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro

Júri

| | |
|-------------------|--|
| Presidente | Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra |
| Vogal | Doutor Ricardo Gil Henriques Serra Investigador da Universidade de Coimbra |
| Orientador | Doutor João Carlos Barbas de Oliveira Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra |

Coimbra, Setembro, 2016

“Whatever your life’s work is, do it well. A man should do his job so well that
the living, the dead, and the unborn could do it no better.”

Martin Luther King Jr.

À minha família

Agradecimentos

No desenrolar deste trabalho a colaboração e apoio de certas pessoas foi imprescindível e como tal não posso deixar de prestar um agradecimento às mesmas

Ao Doutor João Carlos Barbas de Oliveira, por todo o apoio prestado e pelo conhecimento transmitido ao longo do desenrolar deste trabalho, sem os quais o mesmo não seria possível.

Ao Doutor Ricardo Gil Henriques Serra e ao Doutor Manuel Peralta Evaristo, pela ajuda essencial nos ensaios de caracterização das amostras e ensinamentos sobre os diversos equipamentos usados.

Ao Fábio Emanuel de Sousa Ferreira, cuja experiência e conhecimentos transmitidos foram imprescindíveis nos processos de deposição.

Ao Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho, pela oportunidade de trabalhar no CEMUC com os excelentes profissionais pertencentes ao mesmo.

À minha família e à Andreia pelo apoio e confiança depositada ao longo, não só deste trabalho, mas em todas as etapas da minha vida fazendo-me sempre seguir em frente.

Aos meus amigos que estiveram sempre presentes não só no desenrolar deste trabalho mas sim ao longo dos anos passados em Coimbra pelo apoio e companheirismo.

A todos,
Muito Obrigado

Resumo

O desenvolvimento deste trabalho surgiu como preparação para o projeto que será desenvolvido no centro de engenharia mecânica da universidade de Coimbra (CEMUC) e que consiste na produção de revestimentos em DLC (*Diamond like Carbon*), para segmentos de pistões de motores de combustão interna de alta compressão, através de HiPIMS (*High power impulse magnetron sputtering*) em modo DOMS (*Deep oscilation magnetron sputtering*). Com este trabalho pretende-se estudar a influência de certos parâmetros de deposição nas amostras depositadas de forma a delinear um plano a seguir no desenrolar do projeto.

A variação de espessura nos revestimentos mostrou que este parâmetro tem uma grande influência na microestrutura dos mesmos. O aumento da espessura provoca uma diminuição da densidade e um conseqüente aumento da rugosidade dos revestimentos, sendo a rugosidade mínima obtida neste trabalho de 1,07nm para uma espessura de cerca de 340nm. Relativo à dureza dos revestimentos conclui-se que existe um valor ótimo de espessura para o qual a dureza atinge um valor máximo, que neste trabalho foi de 23GPa para uma espessura de cerca de 650nm.

A utilização de uma polarização do substrato de – 50 V resultou numa melhoria apreciável das propriedades mecânicas dos filmes e uma diminuição significativa da sua rugosidade superficial. No entanto, a utilização de uma maior polarização do substrato resultou em todos os casos no descolamento dos filmes devido a uma adesão insuficiente.

As propriedades mecânicas dos filmes depositados com polarização do substrato sugerem que a descarga DOMS gera um maior número de iões de carbono do que seria de esperar para uma descarga HiPIMS. Este resultado pode estar relacionado com a maior tensão de deposição em DOMS ou com a geração de iões de C durante os micro-arcos que se desenvolvem na superfície do alvo durante as deposições.

As alterações causadas pela variação do valor de carga da fonte de HiPIMS-DOMS foram pouco pronunciadas apesar de ser possível observar o seu efeito. Um maior valor da tensão de carga (DC) leva a uma estrutura mais densa, com rugosidades inferiores, sendo que as alterações ao nível da dureza mostraram um aumento da mesma com o aumento do DC.

Palavras-chave: DLC, HiPIMS, DOMS, Pulverização catódica, Carbono.

Abstract

The development of this work arose as a preparation for a future project of CEMUC that consists in the production of DLC thin films for piston rings of high compression internal combustion engines deposited by HiPIMS in DOMS mode. The objective of this work is to study the influence of certain deposition parameters in the samples, in order to obtain a guideline to follow in the project.

The thickness variation showed that it has a great influence on the microstructure of the films. Higher thicknesses led to lower densities and an increment of the surface roughness of the films, being the minimum value of the roughness 1,07nm for a thickness of about 340nm. It also showed that the best values of the hardness of the films is obtained with a specific value of thickness, being the highest hardness of 23GPa for a thickness of about 650nm.

The use of a -50V BIAS voltage as result in a clear improvement of the mechanical proprieties of the films and a decrease of the superficial roughness. However, the use of a higher voltage of BIAS has result in a total detachment of the film due to the poor adhesion.

The mechanical proprieties of the films deposited with the use of BIAS suggest that the DOMS discharge generates a higher number of carbon ions that a HiPIMS discharge. This result can be related with the higher deposition voltage in DOMS or with the generation of carbon ions during the micro-arcs that occur in the target surface during deposition.

The changes made by the variation of the DC value of the HiPIMS-DOMS source were slightly notable despite it was possible to notice their effect. A higher DC led to a denser structure, with lower roughness, and higher values of hardness.

Keywords DLC, HiPIMS, DOMS, Sputtering, Carbon.

Índice

| | |
|--|------|
| Índice de Figuras | xi |
| Índice de Tabelas | xiii |
| Simbologia e Siglas | xv |
| Simbologia..... | xv |
| Siglas | xvi |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. Estado da arte..... | 3 |
| 2.1. Filmes finos à base de carbono | 3 |
| 2.1.1. Carbono | 3 |
| 2.1.2. Hibridização do Carbono..... | 4 |
| 2.1.3. Filmes finos de C depositados por PVD..... | 6 |
| 2.1.4. Filmes finos PVD para segmentos de motores de combustão..... | 10 |
| 2.1.5. Deposição de ta-C por técnicas PVD | 12 |
| 2.2. HiPIMS-DOMS | 14 |
| 2.2.1. Deposição IPVD | 14 |
| 2.2.2. HiPIMS | 14 |
| 2.2.3. Ionização do carbono em HiPIMS..... | 17 |
| 2.2.4. Propriedades físicas e mecânicas dos filmes de ta-C depositados por métodos PVD | 18 |
| 2.2.5. HiPIMS em modo DOMS | 20 |
| 2.2.6. Deposição de DLC por DOMS..... | 21 |
| 3. Técnicas e procedimentos..... | 25 |
| 3.1. Equipamentos..... | 25 |
| 3.1.1. Câmaras de deposição | 25 |
| 3.1.2. HiPIMS-DOMS | 27 |
| 3.2. Procedimentos experimentais | 29 |
| 3.2.1. Preparação dos substratos..... | 29 |
| 3.2.2. Preparação da câmara | 29 |
| 3.2.3. Deposição dos filmes..... | 29 |
| 3.3. Parâmetros de deposição..... | 30 |
| 3.4. Técnicas de caracterização..... | 32 |
| 3.4.1. Perfilometria | 32 |
| 3.4.2. Nanoidentação | 32 |
| 3.4.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM) | 33 |
| 3.4.4. Microscopia de força atómica (AFM) | 33 |
| 4. Resultados..... | 35 |
| 4.1. Deposições preliminares | 35 |
| 4.1.1. Otimização dos impulsos DOMS | 35 |
| 4.1.2. Estudo preliminar da polarização do substrato..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 4.1.3. Estudo preliminar da adesão dos filmes..... | 37 |
| 4.2. Efeito da espessura dos filmes na câmara do DEM..... | 38 |
| 4.3. Efeito da espessura dos filmes na câmara do IPN..... | 45 |
| 4.4. Efeito da variação de DC na câmara do IPN..... | 50 |
| 5. Discussão dos resultados..... | 57 |
| 5.1. Efeito da polarização do substrato..... | 57 |
| 5.2. Adesão dos filmes..... | 58 |
| 5.3. Comparação entre as câmaras de deposição..... | 58 |
| 5.4. Propriedades mecânicas..... | 59 |
| 5.5. Microestrutura dos filmes..... | 60 |
| 6. Conclusões..... | 61 |
| 6.1. Conclusões..... | 61 |
| 6.2. Trabalho Futuro..... | 62 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 63 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Diagrama de fases termodinâmico do carbono (adaptado de [3])..... | 4 |
| Figura 2.2. Hibridização do carbono | 5 |
| Figura 2.3. Diferentes estados de hibridização do carbono [3]. | 5 |
| Figura 2.4. Diagrama de fases ternário para filmes de carbono depositados por PVD (adaptado de [3]). | 7 |
| Figura 2.5. Mapa dureza/coeficiente de fricção das principais classes de filmes utilizados em aplicações tribológicas..... | 9 |
| Figura 2.6. Distribuição das perdas de energia em motores de combustão interna a gasolina (adaptado de [10]). | 10 |
| Figura 2.7. Pistão (a), Segmentos (b), Funções dos segmentos (c). | 11 |
| Figura 2.8. Deposição por laser pulsado (a) e por arco catódico filtrado (b). | 12 |
| Figura 2.9. Fração de sp^3 em filmes depositados por PVD em função da energia dos iões de C incidentes nos filmes durante o crescimento (adaptado de [13])..... | 13 |
| Figura 2.10. Impulsos típicos de tensão e de corrente de uma fonte de HiPIMS (adaptado de [17]). | 15 |
| Figura 2.11. Circuito de carga de uma fonte de HiPIMS (adaptado de [16])..... | 15 |
| Figura 2.12. Fração de ionização do material pulverizado em HiPIMS (adaptado de [15]). | 16 |
| Figura 2.13. Taxa de deposição relativa em HiPIMS em comparação com a taxa em DCMS (adaptado de [18]). | 17 |
| Figura 2.14. Distribuição da energia dos iões C^+ gerados numa descarga HiPIMS em Ne e Ar (adaptado de [20]). | 18 |
| Figura 2.15. Fração de sp^3 em filmes de ta-C depositados por diferentes processos PVD (adaptado de [21]). | 19 |
| Figura 2.16. Tendência geral das propriedades dos ta-C em função da fração de sp^3 (adaptado de [22]). | 20 |
| Figura 2.17. Forma típica dos sinais de tensão e corrente induzidos no alvo durante a deposição de C por DOMS em Argon..... | 21 |
| Figura 2.18. Variação da dureza dos filmes com a polarização do substrato (adaptado de [23])..... | 22 |
| Figura 2.19. Variação da dureza dos filmes com a pressão de deposição (adaptado de [23]). | 23 |
| Figura 2.20. Variação da dureza dos filmes com a densidade de corrente (adaptado de [23])..... | 23 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Câmara de deposição do DEM. | 26 |
| Figura 3.2. Câmara de deposição do IPN. | 27 |
| Figura 3.3. Sistema de fontes e controladores de HiPIMS. | 28 |
| Figura 4.1. Micrografias SEM de topo da série de adesão a) Sem qualquer tentativa de melhoramento b) Implantação de iões na superfície; c) Com camada inicial de sp^2 | 38 |
| Figura 4.2. Espessura em função da duração, série de espessura no DEM. | 40 |
| Figura 4.3. Micrografias SEM de topo da série de espessura no DEM a) 340nm; b) 650nm; c) 1000nm; d) 1300nm. | 41 |
| Figura 4.4. Micrografias SEM transversais da série de espessura no DEM a) 340nm; b) 650nm; c) 1000nm; d) 1300nm. | 42 |
| Figura 4.5. Imagens AFM da série de espessura no DEM a) 340nm; b) 650nm; c) 1000nm; d) 1300nm. | 43 |
| Figura 4.6. Rugosidade em função da espessura, série espessura no DEM. | 44 |
| Figura 4.7. Dureza e módulo de Young da série de espessura no DEM. | 45 |
| Figura 4.8. Espessura em função da duração, série de espessura no IPN. | 46 |
| Figura 4.9. Micrografias SEM de topo da série de espessura no IPN a) 350nm; b) 700nm; c) 1100nm. | 47 |
| Figura 4.10. Micrografias SEM transversais da série de espessura no IPN a) 350nm; b) 700nm; c) 1100nm. | 48 |
| Figura 4.11. Imagens AFM da série de espessura no IPN a) 350nm; b) 700nm; c) 1100nm. | 48 |
| Figura 4.12. Rugosidade em função da espessura, série espessura no IPN. | 49 |
| Figura 4.13. Dureza e módulo de Young da série de espessura no IPN. | 50 |
| Figura 4.14. Espessura em função do DC, série de DC no IPN. | 52 |
| Figura 4.15. Micrografias SEM de topo da série de DC no IPN a) 350V; b) 375V; c) 400V. | 53 |
| Figura 4.16. Micrografias SEM transversais da série de DC no IPN a) 350V; b) 375V; c) 400V. | 53 |
| Figura 4.17. Imagens AFM da série de DC no IPN a) 350V; b) 375V; c) 400V. | 54 |
| Figura 4.18. Rugosidade em função da espessura, série DC no IPN. | 55 |
| Figura 4.19. Dureza e módulo de Young da série de DC no IPN. | 56 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Propriedades dos diferentes tipos de filmes de carbono, do diamante e da grafite (adaptado de [2]). | 8 |
| Tabela 3.1. Parâmetros de limpeza do alvo. | 30 |
| Tabela 3.2. Parâmetros de deposição. | 31 |
| Tabela 3.3. Técnicas de caracterização. | 32 |
| Tabela 4.1. Parâmetros dos impulsos usados nas deposições. | 36 |
| Tabela 4.2. Resultados das deposições, série de BIAS (P=0,7Pa; P _m =1,3kW; Duração=2h). | 37 |
| Tabela 4.3. Parâmetros de deposição (P=0,7Pa; P _m =1,3kW; BIAS=-50V; t _{on} =6s; T=130s). | 39 |
| Tabela 4.4. Parâmetros de deposição (P=0,4Pa; P _m =0,9kW; BIAS=0V; t _{on} =6s; T=64s). .. | 46 |
| Tabela 4.5. Parâmetros de deposição (P=0,4Pa; P _m =0,9kW; BIAS=0V; t _{on} =6s; T=64s). .. | 51 |
| Tabela 5.1. Comparação de resultados (Duração=2h; DC=400V). | 59 |

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

λ_{min} – Livre percurso médio

Ar – Argon

Ar^+ – Ião de argon

$a - C$ – 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

I_p – Corrente de pico

I_{pm} – Corrente de pico média

J – Densidade de corrente

k_{miz} – Coeficiente de ionização

L – Indutor

Ne – Neon

n_e – Densidade eletrónica de plasma

P – Pressão

P_m – Potência média

P_p – Potência de pico

Ra – Rugosidade superficial

Si – Silício

T – Período

Ta – Tântalo

$ta - C$ – Tetrahedral Amorphous Carbon

T_e – Temperatura eletrónica de plasma

Ti – Titânio

t_{off} – Tempo *OFF* de oscilação

t_{on} – Tempo *ON* de oscilação

V_p – Tensão de pico

V_{pm} – Tensão de pico média

v_s – Velocidade

Siglas

AFM – Atomic Force Microscopy

CAD – Cathodic Arc Deposition

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

DC – Tensão de carga

DCMS – Direct Current Magnetron Sputtering

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DLC – Diamond Like Carbon

DOMS – Deep Oscillation Magnetron Sputtering

FCA – Filtered Cathodic Arc

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering

IPN – Instituto Pedro Nunes

IPVD – Ionized Physical Vapor Deposition

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

PLD – Pulsed Laser Deposition

PVD – Physical Vapor Deposition

RFMS – Radio Frequency Magnetron Sputtering

SEM – Scanning Electron Microscopy

TANDEM – Thick adherent stress free DLC coatings for demanding applications

1. INTRODUÇÃO

De forma a cumprir com as novas diretivas Europeias (EC nº 443/2009), a indústria automóvel procura continuamente avanços tecnológicos para o processo produtivo. A redução do tamanho dos motores de combustão interna é hoje uma das principais tendências de desenvolvimento nesta indústria. Para manter a performance em motores reduzidos será necessário usar maiores taxas de compressão, isto pode ser conseguido pela aplicação de um turbo que fornece ao motor a massa de ar necessária para garantir uma combustão eficiente e limpa mantendo a mesma ou maior performance. No entanto, esta solução acarreta um aumento das solicitações mecânicas assim como das temperaturas de funcionamento dos futuros motores de combustão pelo que implica o desenvolvimento de novas soluções para os componentes mecânicos.

Os segmentos dos pistons são responsáveis por 24% das perdas por fricção num motor de combustão interna devido ao compromisso necessário para uma boa selagem e longo tempo de vida. Atualmente a solução é a deposição de um revestimento resistente ao desgaste. Por exemplo, filmes finos de CrN com elevada resistência ao desgaste são usados pela Mahle, Lda., um dos maiores produtores mundiais de segmentos, que tem um centro de produção na região centro de Portugal. Contudo, tal como todos os intervenientes da indústria automóvel, este grupo procura novas soluções de modo a superar os requisitos futuros para motores turbo reduzidos, uma vez que os filmes CrN em uso atualmente têm um coeficiente de atrito elevado (acima de 0,6). Uma possível alternativa é a utilização de revestimentos de carbono tipo diamante (DLC - Diamond-Like Carbon), que têm na última década sido implementados na indústria automóvel devido às suas excelentes propriedades. No entanto, revestimentos de DLC com elevada dureza só são obtidos com a utilização de técnicas de deposição de elevada taxa de ionização como a deposição por arco catódico e por laser pulsado. No entanto, estas apresentam severas limitações para a sua implementação industrial não sendo adequadas para produzir a necessária futura geração de DLC. Na última década, surgiram novos desenvolvimentos na pulverização catódica que permitem um maior controlo do bombardeamento com espécies energéticas. A que teve maior sucesso foi a pulverização catódica com impulsos de alta potência (HiPIMS - High Power Impulse

Magnetron Sputtering). Mais recentemente foi desenvolvida uma nova variante de HiPIMS, que é baseada em pacotes de oscilações espaçadas por curtos períodos (DOMS - Deep Oscillation Magnetron Sputtering). Com tal configuração demonstrou ser possível obter um processo livre de arcos quando em deposição reativa de filmes isoladores.

O principal objetivo deste trabalho consistiu na realização de um estudo inicial acerca da deposição de filmes de DLC por DOMS. Este trabalho é o ponto de partida de um projeto de investigação internacional (TANDEM - Thick, adherent stress-free DLC coatings for demanding applications) que visa a deposição de uma nova geração de filmes de DLC para diversas aplicações e, em particular, para o revestimento de segmentos de motores de combustão interna. Tendo em conta a completa ausência de experiência no CEMUC no que diz respeito à deposição de filmes de DLC por HiPIMS-DOMS, pretendeu-se neste trabalho adquirir algum conhecimento inicial com vista à definição das estratégias futuras de deposição de DLC a utilizar no projeto TANDEM. Mais do que realizar um estudo sistemático acerca da deposição de DLC por DOMS, pretendeu-se produzir e caracterizar filmes de DLC depositados em condições muito díspares e comparar os resultados obtidos em duas câmaras de deposição com diferentes geometrias.

A revisão bibliográfica apresentada no capítulo 2 encontra-se dividida em duas grandes secções. A primeira secção apresenta de uma forma resumida o “*background*” acerca do elemento carbono e da deposição de filmes de DLC e ta-C por técnicas PVD. Nesta secção é também abordada a problemática acerca do desenvolvimento de filmes para segmentos de motores de combustão interna. Na segunda secção são apresentados os princípios de funcionamento do processo de deposição HiPIMS assim como do processo DOMS, a variante do HiPIMS que foi utilizada para depositar os filmes de DLC neste trabalho. Nesta secção são ainda abordados os problemas associados à ionização do Carbono e à deposição de filmes de carbono em HiPIMS. No capítulo 3 são descritos os principais métodos experimentais utilizados neste trabalho tanto para a deposição dos filmes de DLC como para a sua caracterização. Os resultados obtidos neste trabalho são descritos e discutidos no capítulo 4. Este capítulo está dividido em quatro secções, deposições preliminares (4.1), efeito da espessura no DEM (4.2) e no IPN (4.3) e variação do DC (4.4). No quinto capítulo é feita uma discussão dos resultados obtidos e por último, as principais conclusões obtidas neste trabalho são apresentadas no capítulo 6.

2. ESTADO DA ARTE

Na primeira parte desta revisão bibliográfica é feita uma breve revisão acerca do elemento carbono, das ligações químicas que este elemento estabelece e da deposição de filmes finos de carbono por técnicas de PVD. Na segunda parte apresenta-se uma breve introdução à técnica de deposição utilizada neste trabalho (DOMS) assim como da deposição de filmes à base de carbono por HiPIMS.

2.1. Filmes finos à base de carbono

2.1.1. Carbono

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica. É um elemento não metálico e tetravalente, i.e., possui 4 eletrões da camada mais exterior que estão disponíveis para a formação de ligações covalentes. O carbono é o quarto elemento mais abundante no universo em massa e o segundo mais abundante no corpo humano [1]. A sua abundância, a grande diversidade de compostos orgânicos que forma e a sua capacidade para formar polímeros às temperaturas encontradas na superfície da terra fazem com que este elemento seja comum a toda a vida conhecida. Os átomos de carbono podem formar ligações de formas diferentes dando origem a vários alótropos com propriedades significativamente diferentes, dos quais o diamante e a grafite são os mais conhecidos. A grafite apresenta uma baixa dureza, uma boa condutividade elétrica e é opaca, enquanto o diamante é o material mais duro conhecido, é mau condutor de eletricidade e é transparente [2]. A grafite é o alótropo do carbono mais estável do ponto de vista termodinâmico em condições de pressão e temperatura ambientes (Figura 2.1).

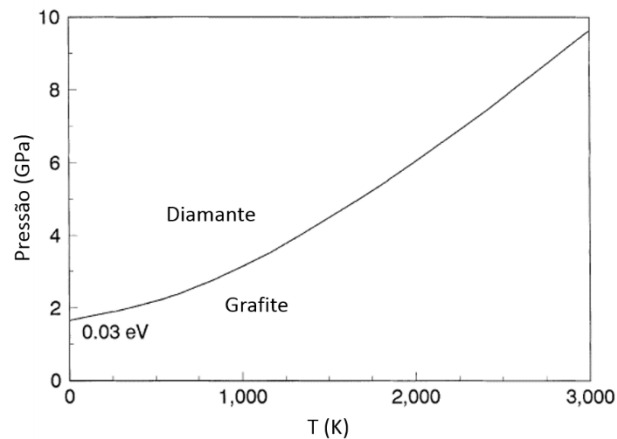


Figura 2.1. Diagrama de fases termodinâmico do carbono (adaptado de [3]).

2.1.2. Hibridização do Carbono

A hibridização do carbono consiste na combinação de duas ou mais orbitais da sua camada exterior (orbitais 2s e 2p) dando origem a orbitais híbridas que participam nas ligações químicas. Este processo ocorre no carbono devido à semelhança entre as energias e dimensões das orbitais 2s e 2p. Tal como se pode observar na Figura 2.2, no estado fundamental o carbono possui dois elétrons em cada uma das camadas s e dois elétrons distribuídos pelas orbitais 2p. A hibridização do carbono consiste na combinação da orbital 2s com uma das orbitais 2p (hibridização sp), com duas das orbitais 2p (hibridização sp²) ou com as três orbitais 2p (hibridização sp³) formando assim uma, duas ou três orbitais híbridas, respetivamente. Em qualquer dos casos resultam quatro orbitais disponíveis para participar em ligações químicas (Figura 2.3), orientadas no espaço de forma a minimizar a sua energia total, ou seja, com ângulos entre as orbitais híbridas de 180° no caso do hibridização sp, 120° na hibridização sp² e 109,5° na hibridização sp³ [4]

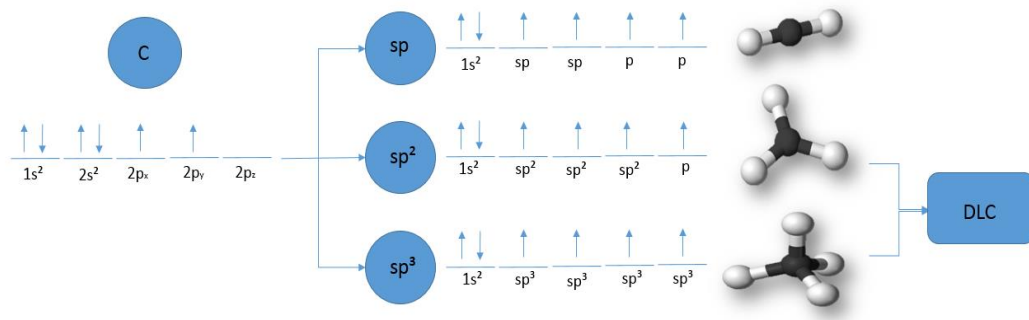


Figura 2.2. Hibridização do carbono

As diferentes propriedades do diamante e da grafite resultam dos diferentes estados de hibridização do carbono nestes materiais. No caso do diamante, todos os átomos de carbono estão hibridizados em sp^3 pelo que as ligações entre eles resultam sempre da sobreposição de orbitais hibridizadas, sendo referidas como ligações σ . As ligações entre átomos de carbono no plano basal da grafite também são ligações σ , ou seja, também resultam da sobreposição de orbitais hibridizadas, apesar de o carbono estar hibridizado em sp^2 . No entanto, as ligações entre os átomos situados em planos basais vizinhos são estabelecidas entre as orbitais não hibridizadas, ou seja, entre as orbitais $2p$ do carbono. Estas ligações são mais fracas e denominam-se de ligações π . A elevada dureza e o elevado módulo de Young do diamante resultam da elevada energia das ligações σ e das reduzidas dimensões do próprio átomo de carbono. Apesar das ligações σ na grafite serem até ligeiramente mais energéticas que no diamante, as ligações π estabelecidas entre os planos basais são substancialmente menos energéticas, o que resulta num material frágil com baixa dureza [5].

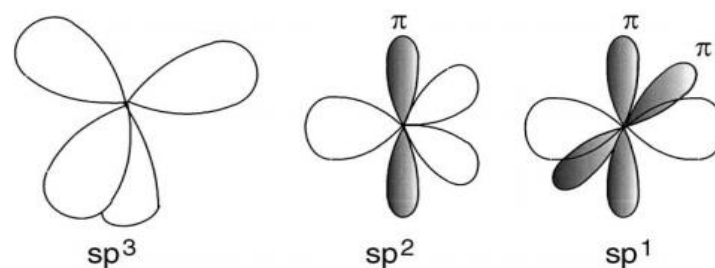


Figura 2.3. Diferentes estados de hibridização do carbono [3].

2.1.3. Filmes finos de C depositados por PVD

Os filmes finos de carbono depositados por técnicas PVD são sempre amorfos, i.e., não possuem ordem a grande distância. As suas ligações apresentam desvios apreciáveis em relação às distâncias interatómicas e/ou dos ângulos de ligação nas redes cristalinas da grafite e do diamante. No entanto estes filmes possuem ordem a curta distância, estando os átomos de carbono hibridizados quer em configurações sp^3 quer em sp^2 . As propriedades destes filmes dependem em primeira instância da razão entre o número de átomos de carbono hibridizados em cada uma das configurações, i.e., da razão sp^2/sp^3 . Quando estes revestimentos possuem uma fração apreciável de átomos de carbono hibridizados em sp^3 são denominados de Diamond-like Carbon (DLC). A deposição de DLC foi reportada pela primeira vez por Aisenberg *et al.* em 1971 [4]. Apesar de serem amorfos, os revestimentos de carbono apresentavam propriedades semelhantes às do diamante, tendo nomeadamente uma elevada dureza, pelo que estes autores os denominaram de DLC. Desde então este tipo de revestimentos têm vindo a adquirir uma importância cada vez maior na indústria, nomeadamente para aplicações tribológicas já que combinam uma elevada dureza com um baixo coeficiente de atrito. Apesar da sua designação original, o termo DLC tem vindo a ser utilizado na literatura para designar quase todos os filmes amorfos de carbono depositados por PVD, à exceção dos filmes grafíticos e dos filmes poliméricos. Assim os filmes denominados de DLC podem possuir propriedades muito díspares (dureza, densidade, coeficiente de absorção ótica, ...) dependendo das condições de deposição. Neste trabalho é seguida a nomenclatura proposta por Robertson *et al.* [3] em que os filmes de carbono depositados por técnicas PVD são divididos em carbono amorfo (a-C) e carbono tetragonal amorfo (ta-C), possuindo estes últimos tipicamente mais de 80% de átomos de C hibridizado com uma configuração sp^3 . No entanto as propriedades dos DLC não são determinadas exclusivamente pela razão sp^2/sp^3 . O teor em hidrogénio nestes filmes também tem uma grande influência nas suas propriedades, ao ponto de a IUPAC incluir a possibilidade de estes possuírem “uma quantidade significativa de hidrogénio“ na sua definição de DLC [6]. De uma forma geral, o aumento do teor em hidrogénio diminui tanto a densidade como a dureza dos filmes mas resulta numa melhoria das propriedades tribológicas e, nomeadamente, numa diminuição do coeficiente de atrito. Na Figura 2.4 é apresentado o um diagrama de fases ternário proposto por Robertson *et al.* [3] para filmes de carbono

depositados por PVD. Neste diagrama estão incluídos os filmes de a-C:H e ta-C:H em que tipicamente a quantidade de hidrogénio é superior a 30% at.

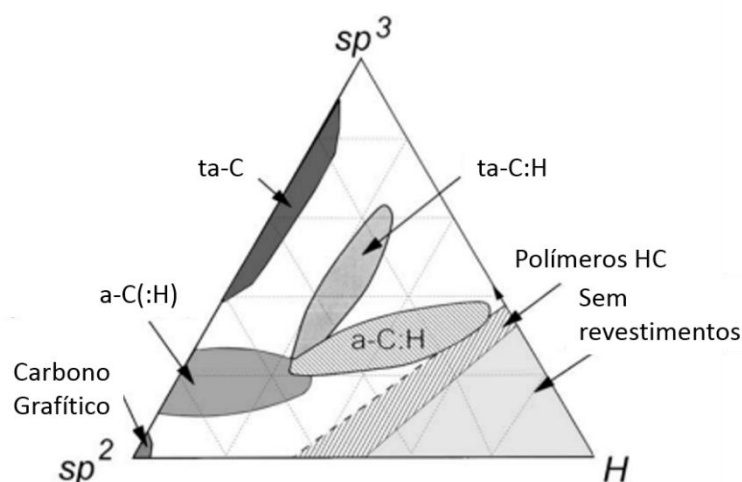


Figura 2.4. Diagrama de fases ternário para filmes de carbono depositados por PVD (adaptado de [3]).

As propriedades típicas dos materiais depositados em cada um dos domínios físicos na Figura 2.4 são apresentadas na Tabela 2.1 em conjunção com as propriedades do diamante e da grafite. Note-se que os ta-C e ta-C:H apresentam os maiores teores de sp^3 e portanto possuem durezas e densidades mais próximas do diamante. Por outro lado, apesar dos átomos de C no polietileno estarem todos hibridizados em sp^3 , este material apresenta uma dureza muito baixa já que os átomos de C estão ligados a átomos de hidrogénio, formando assim ligações consideravelmente menos energéticas do que as ligações entre átomos de carbono.

Para manter uma coesão de conceitos, neste trabalho são considerados DLC os filmes com durezas superiores a 10GPa o que, de acordo com a Tabela 2.1, significa que pertencem a este grupo os a-C:H hard, ta-C:H e ta-C.

Tabela 2.1. Propriedades dos diferentes tipos de filmes de carbono, do diamante e da grafite (adaptado de [2]).

| | 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 |

Para além da razão sp^2/sp^3 e do teor em hidrogénio, as propriedades dos filmes de DLC podem também ser amplamente alteradas pela incorporação de outros elementos da tabela periódica. Por exemplo, a incorporação de elementos metálicos (Ti, Cr, W,...) resulta numa otimização das propriedades tribológicas e da condução elétrica dos filmes. A incorporação de Si aumenta a sua resistência térmica e diminui o seu coeficiente de atrito. Por último, a incorporação de elementos leves (F, O, N, B) altera a molhabilidade e a energia superficial dos filmes. No entanto, a dopagem dos filmes de DLC acarreta sempre a necessidade de estabelecer compromissos entre as diferentes propriedades dos filmes, adaptados às aplicações em vista.

Na Figura 2.5 apresenta-se um mapa das principais classes de materiais utilizados em aplicações tribológicas em função da sua dureza e do seu coeficiente de atrito. Como se pode observar nesta figura, os revestimentos de DLC ocupam uma posição estratégica já que podem possuir durezas iguais ou superiores aos filmes dito duros, incluindo os nanocompósitos, e coeficientes de atrito comparáveis aos dos filmes lubrificantes sólidos.

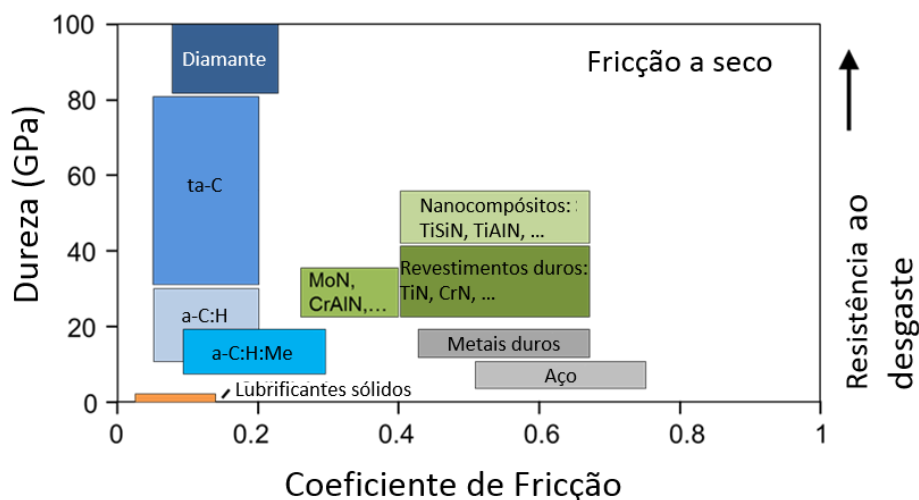


Figura 2.5. Mapa dureza/coeficiente de fricção das principais classes de filmes utilizados em aplicações tribológicas.

Desta forma, nos últimos 20 anos, os filmes de DLC tem vindo a ser utilizados numa grande diversidade de aplicações, não só relacionadas com as suas propriedades mecânicas e tribológicas mas também devido as suas excepcionais propriedades óticas e de condução elétrica. As principais vantagens do uso de DLC são a possibilidade de revestir materiais com baixos pontos de fusão, o seu bom desempenho a baixo custo, a sua baixa rugosidade e, por último, as várias combinações de propriedades mecânicas adaptáveis à função pretendida.

Existem inúmeras aplicações para os revestimentos DLC como, por exemplo, na área da medicina em que o uso destes filmes se revela muito interessante pelo facto de serem biocompatíveis, ou seja, não têm efeitos indesejados nos tecidos, e hemo compatíveis, o que significa que pode estar em contacto direto com o sangue. Podem assim ser usados em válvulas cardíacas, bombas sanguíneas e stents. Devido às suas boas propriedades mecânicas aliadas aos fatores anteriores tornam-se interessantes no revestimento de implantes e próteses [2]. Outros exemplos de uso em aplicações comuns do dia-a-dia é no revestimento de lentes de óculos de sol e nas lâminas de barbear [7]. Relativamente às aplicações mecânicas dos DLC, a mais conhecida é a sua utilização para revestir a superfície dos discos rígidos dos computadores com vista a precaver o desgaste no contacto entre a cabeça de leitura e o meio de armazenamento de dados. [2], [8]. No entanto, pode-se contactar com estes revestimentos sem sequer se aperceber como, por exemplo, em ferramentas de corte

em que atuam como um revestimento protetor [2], em rolamentos aumentando a sua vida diminuindo o ruído e vibrações pelo baixo atrito [8] e em engrenagens aumentando a sua resistência ao desgaste [9].

A utilização que mais tem vindo a notabilizar os revestimentos de DLC é a sua aplicação na indústria automóvel e, em particular, em motores de combustão interna. Nesta classe de motores 17 % da energia é perdida por fricção [10] pelo que os DLC são já aplicados em inúmeros componentes tais como rolamentos, o pino de ligação entre o pistão e a biela, a saia do pistão, as tuchas, as válvulas e os segmentos dos pistões. Estes últimos são responsáveis por cerca de 24% das perdas totais por atrito (Figura 2.6) tornando-os um dos principais alvos no que se refere a minimização das perdas de energia por fricção num motor de combustão interna.

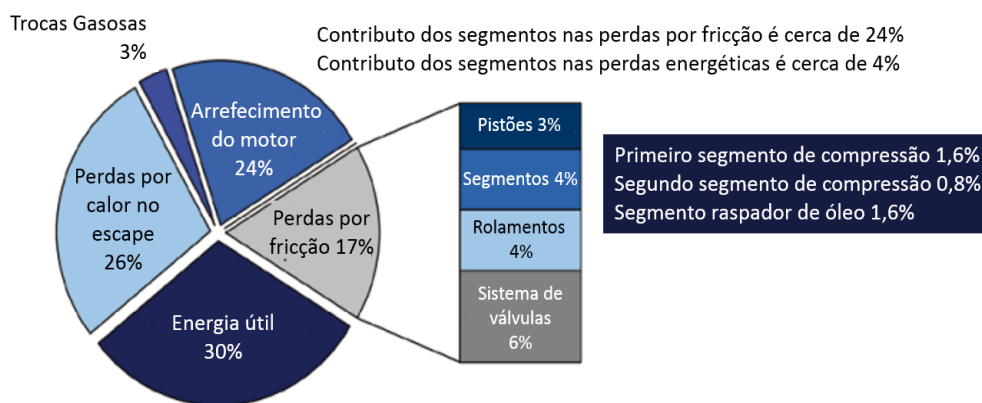


Figura 2.6. Distribuição das perdas de energia em motores de combustão interna a gasolina (adaptado de [10]).

2.1.4. Filmes finos PVD para segmentos de motores de combustão

O pistão ou êmbolo de um motor é uma peça cilíndrica normalmente feita de alumínio ou liga de alumínio, que se move no interior do cilindro dos motores de explosão (Figura 2.7a). A superfície direcionada para a câmara de combustão é denominada de fundo ou cabeça, a parte média é o corpo e a parte mais afastada da cabeça é a saia do pistão. De

forma minimizar as perdas por fricção e acomodar a dilatação do pistão quando aquecido, existe uma pequena folga entre o cilindro e o pistão, sendo o isolamento da câmara de compressão assegurado por um conjunto de anéis ou segmentos do pistão. Os dois ou três anéis situados mais perto da cabeça do pistão são chamados segmentos de compressão e têm por finalidade assegurar que não haja fuga da mistura gasosa na altura em que o pistão efetua o seu movimento compressor (Figura 2.7b e 2.7c). Na posição mais afastada da cabeça do pistão situa-se o chamado segmento ou anel raspador ou anel do óleo cujo objetivo é controlar a distribuição de óleo na superfície do cilindro de forma a obter um filme contínuo e homogéneo (Figura 2.7b e 2.7c). Os segmentos são também responsáveis por assegurar a transferência de calor do pistão para o cilindro (Figura 2.7c).

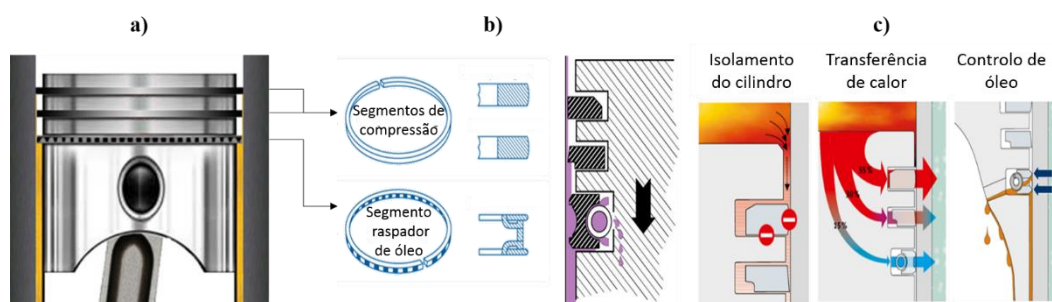


Figura 2.7. Pistão (a), Segmentos (b), Funções dos segmentos (c).

Com o uso os segmentos vão-se desgastando. Este fenómeno é mais notório nos anéis de compressão e mais ainda no primeiro anel que está diretamente em contacto com a câmara de compressão. O desgaste dos anéis permite a passagem de óleo para a câmara de combustão onde é queimado juntamente com o combustível provocando carbonização e um fumo característico no escape. Por outro lado, o consumo de combustível aumenta pois a taxa de compressão é diminuída. Uma forma de precaver a deterioração do segmento de compressão consiste em depositar um filme resistente ao desgaste na sua superfície em contacto com o cilindro. Esta solução não é universalmente utilizada, uma vez que acarreta custos acrescidos, mas tem vindo a ser cada vez mais utilizada mesmo em motores de baixa potência. Uma das soluções mais implementadas é o revestimento do segmento com um filme de CrN com elevada dureza. No entanto, de forma a cumprir as exigentes regulações ambientais, os futuros motores terão de operar com maiores taxas de compressão em volumes de combustão mais pequenos. Esta tendência acarreta mais esforços ao nível do

contacto do segmento com o cilindro e maiores temperaturas de funcionamento. Os filmes de CrN não apresentam propriedades adequadas para estes regimes de funcionamento devido sobretudo ao seu elevado coeficiente de atrito com as superfícies do cilindro. A solução mais promissora para os futuros segmentos consiste na aplicação de um filme de DLC e, mais precisamente, o revestimento dos segmentos com ta-C. No entanto os filmes típicos de ta-C atualmente depositados por PVD apresentam elevadas tensões residuais de compressão, só são termicamente estáveis até aos 300-400 °C em serviço e possuem uma adesão deficiente. Qualquer uma destas desvantagens tem que ser superada de forma a possibilitar a utilização destes filmes nos segmentos dos futuros motores de combustão interna.

2.1.5. Deposição de ta-C por técnicas PVD

Os filmes de ta-C com alto teor de sp^3 só são depositados por técnicas em que são utilizados plasmas altamente ionizados, tais como a deposição por Arco (*Cathodic Arc Deposition, CAD*) e o PLD (*Pulsed Laser Deposition*), já que a formação de sp^3 depende criticamente do bombardeamento com iões energéticos de carbono durante o crescimento do filme. A principal desvantagem do PLD (Figura 2.8a) é a área reduzida de deposição de filmes com propriedades homogéneas que limita severamente a sua aplicação industrial. Na deposição por Arco são ejetadas macropartículas (Figura 2.8b) que degradam as propriedades dos filmes e aumentam a sua rugosidade para além do admissível para aplicações industriais. Recorrendo a campos eletromagnéticos pode-se filtrar as macropartículas mas esta solução acarreta custos elevados e diminui a taxa de deposição.

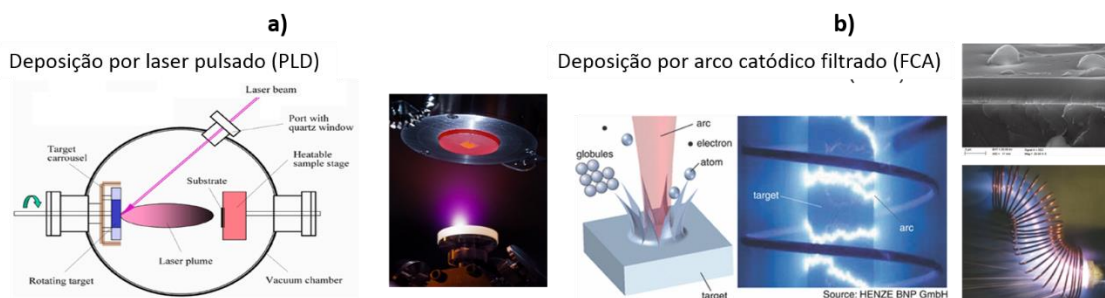


Figura 2.8. Deposição por laser pulsado (a) e por arco catódico filtrado (b).

Tal como foi referido acima, a formação de sp^3 nos filmes de carbono depositados por PVD depende criticamente do seu bombardeamento com iões energéticos de C. Na superfície do filme em crescimento é sempre formada uma camada em que os átomos de carbono estão hibridizados em sp^2 . Os iões de carbono com energia suficiente para penetrar para além da superfície do filme induzem a hibridização do carbono em sp^3 na região imediatamente abaixo da superfície e são portanto indispensáveis para a deposição de um filme ta-C. No entanto, se a energia dos iões de carbono for demasiado elevada ocorrem rearranjos atómicos devido as elevadas temperaturas que resultam na formação de sp^2 . Assim, tal como se pode observar na Figura 2.9, a energia dos iões de C tem que ser devidamente otimizada para se obter a maior fração possível de sp^3 . Os mecanismos que levam à formação de sp^3 por subplantação de iões de C não se encontram ainda bem esclarecidos na literatura, existindo dois modelos mais geralmente aceites. No modelo de McKenzie [11] a formação de sp^3 resulta da formação de tensões de compressão enquanto no modelo de Robertson [12] resulta do aumento da densidade dos filmes na região imediatamente abaixo da superfície.

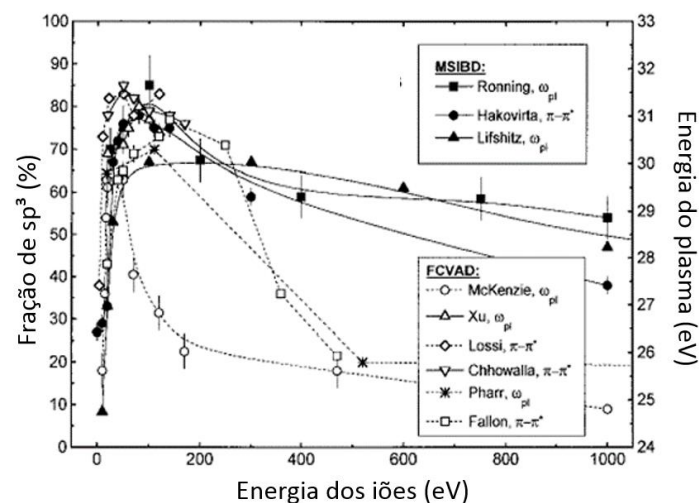


Figura 2.9. Fração de sp^3 em filmes depositados por PVD em função da energia dos iões de C incidentes nos filmes durante o crescimento (adaptado de [13]).

2.2. HiPIMS-DOMS

2.2.1. Deposição IPVD

As técnicas IPVD (Ionized Physical Vapor Deposition) são uma variante das PVD que tem vindo a adquirir cada vez mais importância devido ao aumento da exigência na qualidade dos filmes, guiando à necessidade constante de aperfeiçoamentos nas técnicas de deposição [14]. Estas técnicas têm por base um aumento da taxa de ionização do material pulverizado, passando a ser classificadas como IPVD quando existem mais iões do que neutros no fluxo do mesmo [15]. É através deste aumento da ionização do material pulverizado que se consegue ter um melhor controlo do fluxo. Tirando-se proveito desse facto consegue-se obter alterações a nível da microestrutura do revestimento o que vai afetar positivamente as suas propriedades mecânicas e químicas. Para além disso consegue-se diminuir a temperatura de deposição com o bombardeamento dos iões que vão transferir o seu momento para o revestimento, aumentando a mobilidade dos adatomos [16]. Com este aumento dos iões do material consegue-se também um melhor controlo da energia e direcção dos iões ao atingirem o substrato, através da polarização do substrato, conseguindo obter melhores densidades o que no caso deste trabalho será de grande importância uma vez que usamos carbono.

2.2.2. HiPIMS

O HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) é uma variante do processo de pulverização catódica por magnetron, desenvolvida com vista a aumentar a densidade do plasma até valores da ordem dos 10^{19} a 10^{20} electrões. m^{-3} e assim aumentar as taxas de ionização do material pulverizado. O aumento da densidade de plasma consegue-se através do aumento da potência aplicada no alvo até valores da ordem dos $kWcm^{-2}$. De forma a evitar a fusão do alvo, a potência é aplicada sob a forma de impulsos com baixos *duty-cycles* (Figura 2.10), ou seja impulsos curtos e espaçados, mantendo a potência média no tempo semelhante aos valores utilizados na pulverização catódica convencional (DCMS). O maior inconveniente a apontar a esta técnica é o facto da taxa de deposição ser baixa relativamente ao uso de DCMS [14].

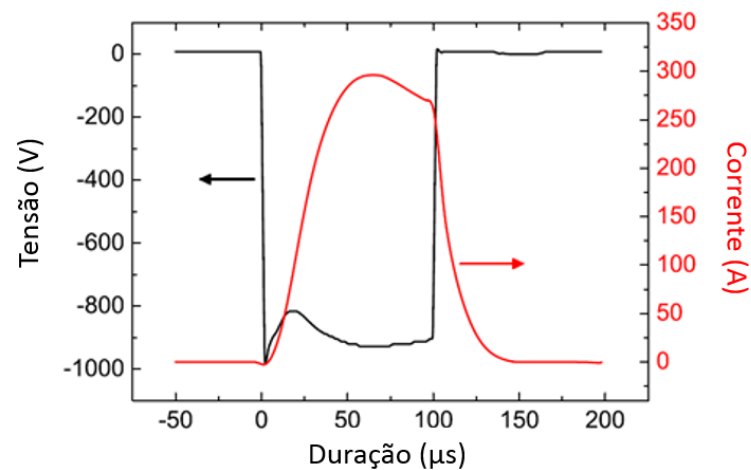


Figura 2.10. Impulsos típicos de tensão e de corrente de uma fonte de HiPIMS (adaptado de [17]).

No HiPIMS uma fonte de corrente contínua é utilizada para carregar uma bateria de condensadores (C_s), por norma com $1-50\mu\text{F}$. Estes condensadores são carregados pela fonte através de um interruptor de estado sólido e depois vão descarregar a energia para o plasma em impulsos, com duração e frequência definidos, através de transistores de grande velocidade (Figura 2.11). Em alguns casos, antes da descarga, passam através de um indutor (L) de $20-50\mu\text{H}$, que atua como elemento de segurança uma vez que protege os componentes caso ocorra uma variação brusca de corrente [16].

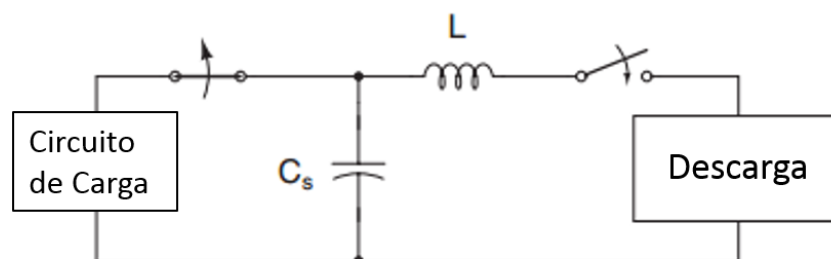


Figura 2.11. Circuito de carga de uma fonte de HiPIMS (adaptado de [16]).

O HiPIMS, apesar de ter sido estudado por vários investigadores como Mozgrin *et al.*, Bugaev *et al.* e Fetisov *et al.* durante os anos 90, apenas em 1999 por Kouznetsov *et al.* é que o HiPIMS ganhou interesse por parte da comunidade científica levando ao seu desenvolvimento [14].

Apesar de esta técnica apresentar melhores taxas de ionização, isto não significa que se obtêm valores elevados da mesma em todos os casos. Este parâmetro também depende do material a ionizar, como se pode ver na Figura 2.12. O carbono é um elemento com uma baixa taxa de ionização que, apesar de aumentar com a densidade do plasma, não ultrapassa os 20 %.

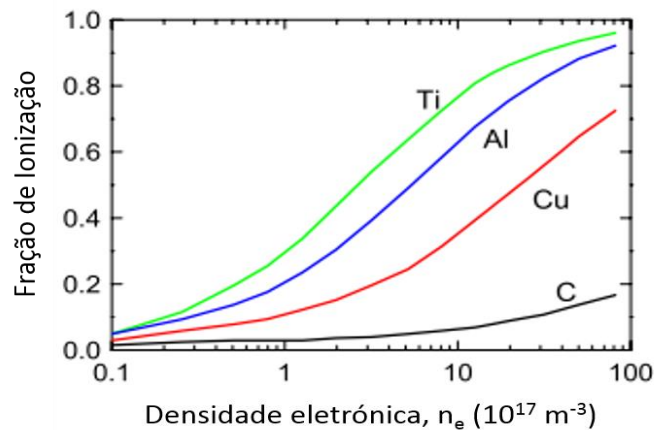


Figura 2.12. Fração de ionização do material pulverizado em HiPIMS (adaptado de [15]).

Tal como referido anteriormente, a principal desvantagem do HiPIMS é a redução significativa da taxa de deposição em comparação com o DCMS. As taxas de deposição obtidas em HiPIMS variam normalmente entre 30 a 80% das obtidas em DCMS (Figura 2.13), nas mesmas condições de deposição [18]. A diminuição da taxa de deposição ocorre principalmente devido à atração de volta para o alvo de uma quantidade significativa de iões do material pulverizado, que não contribuem assim para a taxa de deposição, e à menor eficiência do processo de pulverização já que as tensões desenvolvidas no alvo são tipicamente superiores em HiPIMS em comparação com o DCMS.

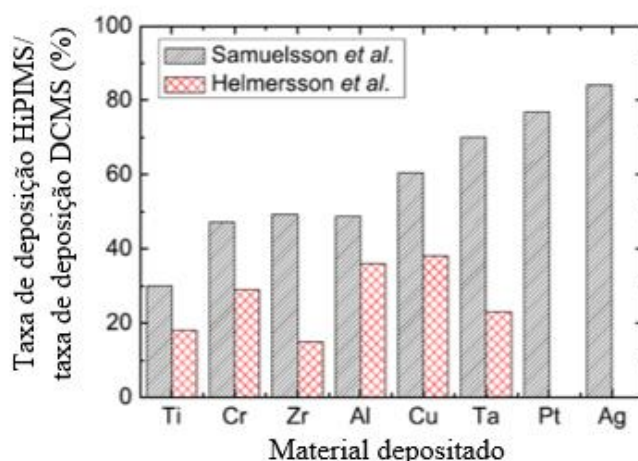


Figura 2.13. Taxa de deposição relativa em HiPIMS em comparação com a taxa em DCMS (adaptado de [18]).

2.2.3. Ionização do carbono em HiPIMS

O principal mecanismo de ionização do material pulverizado em HiPIMS é o impacto eletrónico. A probabilidade de ionização por impacto eletrónico depende do livre percurso médio (λ_{min}), da velocidade (v_s) do material pulverizado, da densidade de plasma (n_e) e do coeficiente de ionização (k_{miz}), através da expressão:

$$\lambda_{min} = \frac{v_s}{(k_{miz} \times n_e)}. \quad (2.1)$$

Como se pode concluir da equação anterior, uma forma de promover a ionização por impacto eletrónico consiste em aumentar a densidade eletrónica do plasma (n_e). Esta estratégia é utilizada com sucesso em HiPIMS para os metais mais comuns (Cu, Ti, Ta e Al) que possuem energias de ionização (E_i) entre 6 e 8 eV, já que nestes casos é possível gerar descargas com densidades relativamente elevadas. No entanto, no caso do carbono esta estratégia não funciona devido sobretudo à sua elevada energia de ionização e à sua pequena secção eficaz de ionização por impacto eletrónico. A parte significativa dos eletrões secundários não possui energia suficiente para ionizar o carbono, por exemplo, DeKoven *et al.*, obtiveram um ratio C^+/C inferior a 5 % [19]. Uma estratégia alternativa para promover a ionização do carbono consiste em aumentar o coeficiente de ionização que é definido por:

$$k_{miz}(T_e) = K_0 \times e^{\left(\frac{-E_0}{T_e}\right)}. \quad (2.2)$$

Em que K_0 e E_0 são constantes dependentes do material. Esta equação mostra que uma possível estratégia para aumentar k_{miz} e, assim, aumentar a ionização, é o aumento da temperatura eletrônica do plasma (T_e) já que este termo está como expoente na equação anterior. Isto pode ser conseguido utilizando gases de processamento com maior energia de ionização do que o Ar ($E_i = 15,6$ eV) tais como o He ($E_i = 24,58$ eV) ou o Ne ($E_i = 21,56$ eV). Tal como se pode observar na Figura 2.14, a adição de Ne ao Ar em HiPIMS aumenta significativamente a quantidade de iões de C gerados na descarga, que é proporcional às áreas das distribuições de energia apresentadas nessa figura. Por outro lado, a adição de Ne permite também gerar iões de C com energias superiores às obtidas em DCMS.

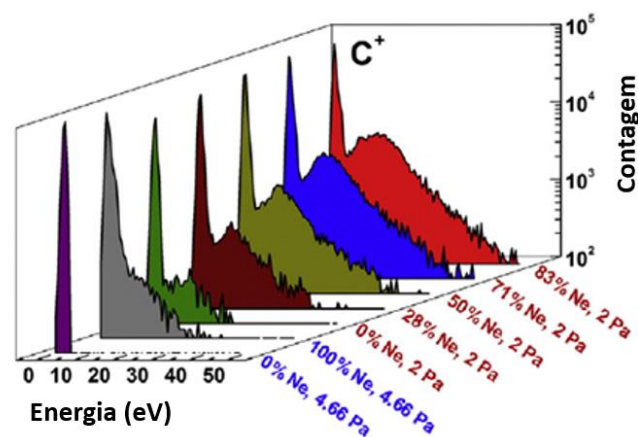


Figura 2.14. Distribuição da energia dos iões C^+ gerados numa descarga HiPIMS em Ne e Ar (adaptado de [20]).

2.2.4. Propriedades físicas e mecânicas dos filmes de ta-C depositados por métodos PVD

O efeito da polarização do substrato na fração de hibridação sp^3 em filmes de ta-C está representado na Figura 2.15 para filmes depositados por HiPIMS, DCMS, RFMS, PLD e CAD. Tal como se pode observar nesta figura, os maiores valores de sp^3 são obtidos em PLD e CAD, ultrapassando os 70% em ambos os casos, já que nestas técnicas o material

pulverizado é completamente ionizado, o que permite bombardear os filmes com iões energéticos de C^+ durante o seu crescimento. Já no caso da pulverização catódica, os valores máximos da fração de sp^3 nos filmes são pouco mais elevados do que 40%. Note-se no entanto que, para determinadas condições de deposição, o HiPIMS permite obter frações de sp^3 superiores ao DCMS e da mesma ordem de grandeza que em RFMS. De uma forma geral as diferentes variantes da pulverização catódica não permitem a formação de elevadas frações de sp^3 já que, apesar de os filmes poderem ser bombardeados com iões energéticos de Ar^+ extraídos do plasma, a transferência de momento destes iões para os filmes é um processo indireto e por isso muito menos eficiente do que quando são utilizados iões de C.

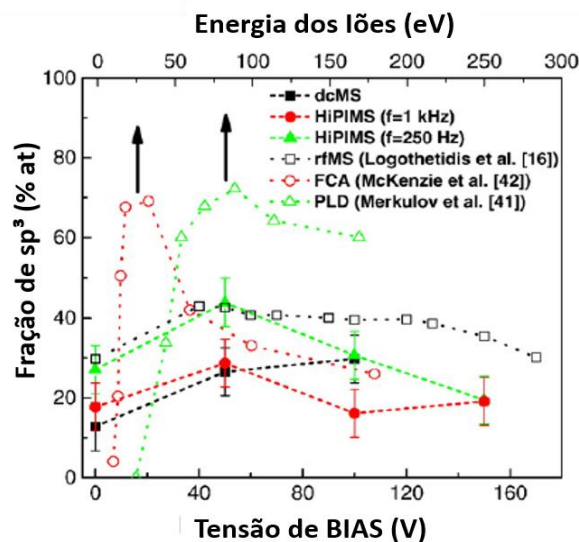


Figura 2.15. Fração de sp^3 em filmes de ta-C depositados por diferentes processos PVD (adaptado de [21]).

As propriedades dos filmes de carbono não hidrogenados (a-C e ta-C) estão intimamente relacionados com o seu teor em sp^3 . De uma forma geral existem relações entre este parâmetro e a densidade, dureza, tensões de compressão e o módulo de Young dos filmes (Figura 2.16).

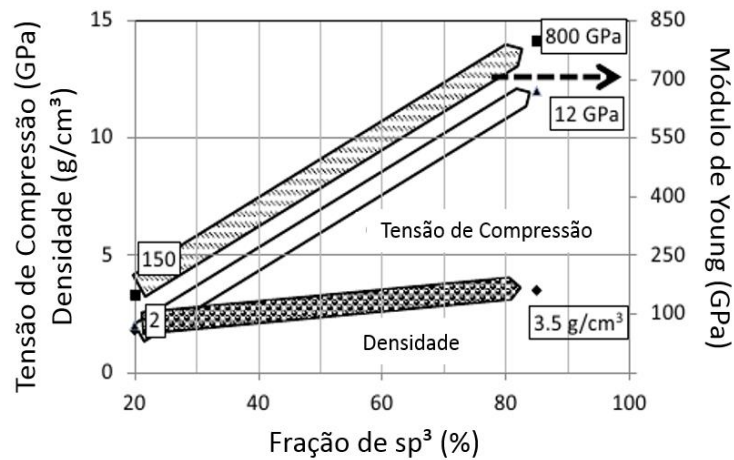


Figura 2.16. Tendência geral das propriedades dos ta-C em função da fração de sp^3 (adaptado de [22]).

A densidade dos filmes varia tipicamente entre 2 e 3,3 g/cm^3 , o módulo de Young entre 150 e 800 GPa e a sua dureza entre 20 e 80 GPa. Por outro lado o aumento do teor de sp^3 leva a um aumento das tensões de compressão de 2 a 12 GPa. Os filmes depositados por pulverização catódica têm tipicamente propriedades próximas do valor inferior dos intervalos indicados acima.

2.2.5. HiPIMS em modo DOMS

O processo de DOMS é uma variante do HiPIMS que foi desenvolvida devido à necessidade de suprimir os arcos criados durante as deposições de HiPIMS, principalmente em modo reativo, que afetam negativamente a qualidade dos revestimentos. Assim, as fontes de DOMS geram impulsos de tensão e de corrente, constituídos por um conjunto de oscilações, onde tanto a tensão como a corrente aumentam até um valor máximo e diminuem até aproximadamente zero, de forma suave e contínua (Figura 2.17). A fonte utilizada neste trabalho é uma fonte HiPIMS DOMS da marca Zpulser, modelo CYPRIUM III. No entanto, como existe sempre a possibilidade de ocorrência de arcos, estas fontes estão munidas de um sistema de supressão de arcos.

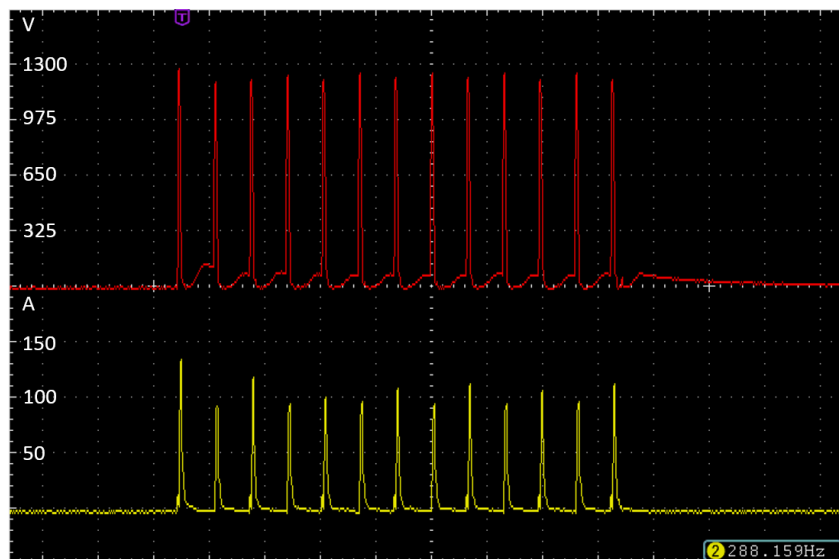


Figura 2.17. Forma típica dos sinais de tensão e corrente induzidos no alvo durante a deposição de C por DOMS em Argon.

Uma vez que, a tensão e a corrente aplicadas variam entre um valor máximo e um valor mínimo, a taxa de ionização irá corresponder à potência de pico (P_p), definida como o produto da tensão de pico (V_p) pela corrente de pico (I_p):

$$P_p = V_p \times I_p. \quad (2.3)$$

2.2.6. Deposição de DLC por DOMS

O único trabalho relativo à deposição de DLC por DOMS foi publicado por J. Lin *et al.* em 2014. Nesse trabalho os autores utilizaram uma fonte de potência idêntica à utilizada neste trabalho (Cyprium™ plasma generator, Zpulsar Inc.) com a qual estudaram o efeito da variação da polarização do substrato, da pressão e da densidade de corrente nos filmes depositados. Neste trabalho os autores observaram uma diminuição da taxa de deposição com o aumento da polarização do substrato, justificada pelo aumento do bombardeamento iónico levando a uma maior densidade do revestimento e portanto uma menor espessura. A dureza dos revestimentos aumentou com o aumento da polarização do substrato até aos -100V, tendo de seguida diminuído até aos -150V (Figura 2.18). A variação de dureza com a polarização do substrato foi explicada pela energia em excesso no

bombardeamento originar elevadas tensões residuais e a ocorrência de recozimento dinâmico que origina a transformação das ligações sp^3 em sp^2 .

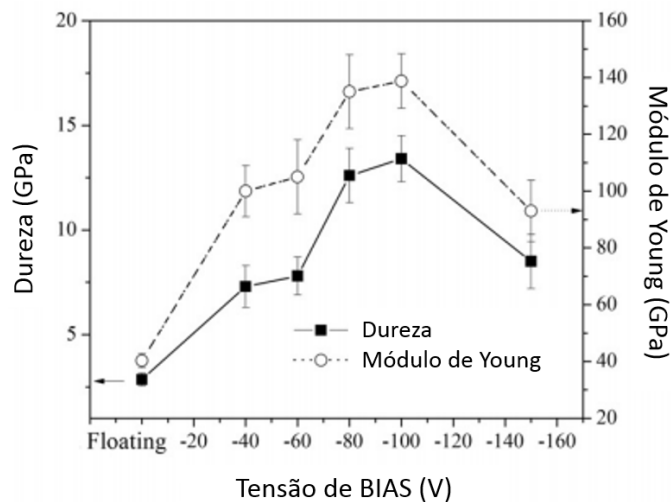


Figura 2.18. Variação da dureza dos filmes com a polarização do substrato (adaptado de [23]).

Relativamente aos testes em que se estudou a variação da pressão, observou-se que quando esta aumenta há um ligeiro incremento da taxa de deposição. A pressões mais elevadas ocorrem mais colisões na fase gasosa, o que proporciona um maior número de iões de gás e portanto um maior bombardeamento, justificando assim a alteração dos valores da taxa de deposição com o aumento da densidade. As durezas variam inversamente, aumentado de 6 a 18 GPa com a diminuição da pressão desde 0.68 até 0.1 Pa (Figura 2.19).

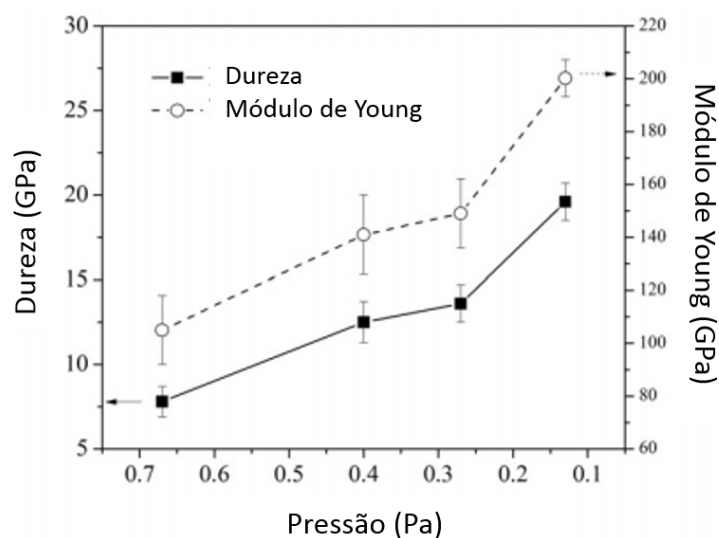


Figura 2.19. Variação da dureza dos filmes com a pressão de deposição (adaptado de [23]).

O estudo da influência da densidade de corrente nas propriedades dos filmes de DLC foi realizado a baixa pressão (0.1 Pa). A taxa de deposição diminuiu com o aumento da densidade de corrente, devido ao aumento da ionização, por um lado pelo aumento do número de iões de C atraídos de volta para o alvo e por outro pelas maiores densidades dos filmes depositados. O aumento da densidade de corrente até aos 0.875 A.cm^{-2} originou um aumento na dureza até valores superiores a 35 GPa (Figura 2.20) apesar de ocorrer uma diminuição para a densidade de corrente mais elevada.

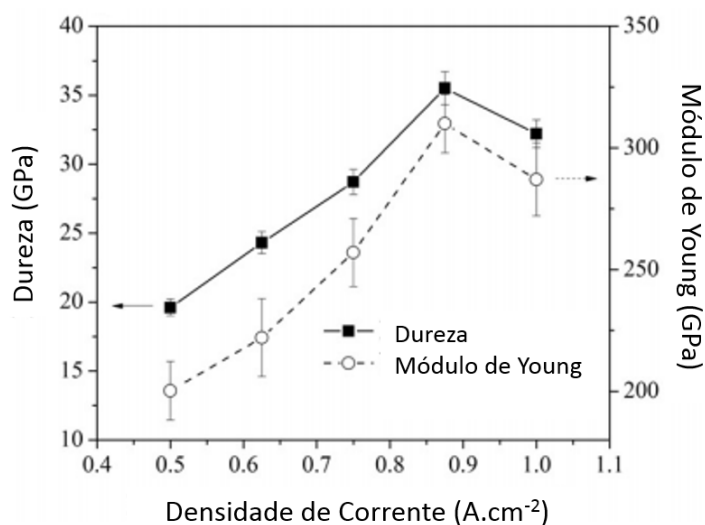


Figura 2.20. Variação da dureza dos filmes com a densidade de corrente (adaptado de [23]).

3. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS

3.1. Equipamentos

No desenrolar deste trabalho foi necessário recorrer a diversos equipamentos para realizar as deposições e caracterizar os filmes de carbono. Neste capítulo são apresentados de forma sucinta os métodos experimentais e materiais utilizados e são referidas as condições experimentais utilizadas neste trabalho.

3.1.1. Câmaras de deposição

As deposições foram realizadas em duas câmaras distintas. Ambas as câmaras pertencem ao CEMUC apesar de uma estar localizada no departamento de engenharia mecânica (DEM) enquanto a outra está localizada no Instituto Pedro Nunes (IPN). A câmara do DEM (Figura 3.1) possui uma forma cúbica, em que o cátodo (alvo) com dimensões de 15x15cm está no seu interior junto a uma das paredes, sendo a sua posição relativa ao substrato ajustável. O cátodo é arrefecido com água através de um conjunto de tubos flexíveis e foi colocado a 8 cm do substrato em todas as deposições. No interior da câmara existe também um *shutter* que atua como uma barreira entre o alvo e os substratos cujo uso será explicado no capítulo 3.2.

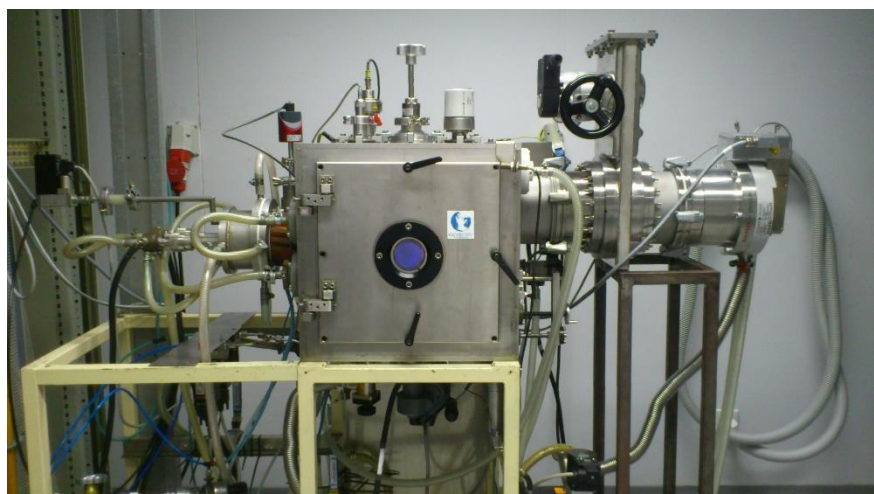


Figura 3.1. Câmara de deposição do DEM.

Acoplados à câmara existem vários sistemas imprescindíveis para o processo de deposição. O sistema de monitorização de pressão é constituído por dois sensores para a medição deste parâmetro com intervalos de funcionamento diferentes de forma a se controlar o baixo e o alto vácuo. Existe também o sistema de introdução e controlo de gás na câmara, que no desenrolar deste trabalho será sempre argon. Para além destes existe também um sistema de vácuo que é composto por duas bombas, a bomba responsável pelo vácuo primário (Edwards, nXDS20i), que é uma bomba rotatória e uma bomba turbo molecular (Pfeiffer, TMU 521) que assegura o alto vácuo.

A segunda câmara de deposição usada neste trabalho apresenta uma forma cilíndrica (40cm de diâmetro e 44cm de altura), tal como se pode ver na Figura 3.2. Nesta câmara o cátodo está situado à face da câmara, sendo a sua posição fixa, e os seus sistemas de arrefecimento e ímanes estão no exterior da câmara. Tal como a câmara do DEM, esta também tem os sistemas de controlo de pressão e de introdução e controlo do gás associados. O sistema de vácuo nesta câmara é constituído por uma bomba rotativa para assegurar o vácuo primário (Pfeiffer, DUO 20 M) e uma bomba difusora (Edwards, Diffstack 160/700) que assegura o alto vácuo. O porta-substratos está colocado no centro da câmara a uma distância de 15 cm do alvo. Os diferentes sistemas que constituem a câmara são controlados informaticamente através de um software específico.

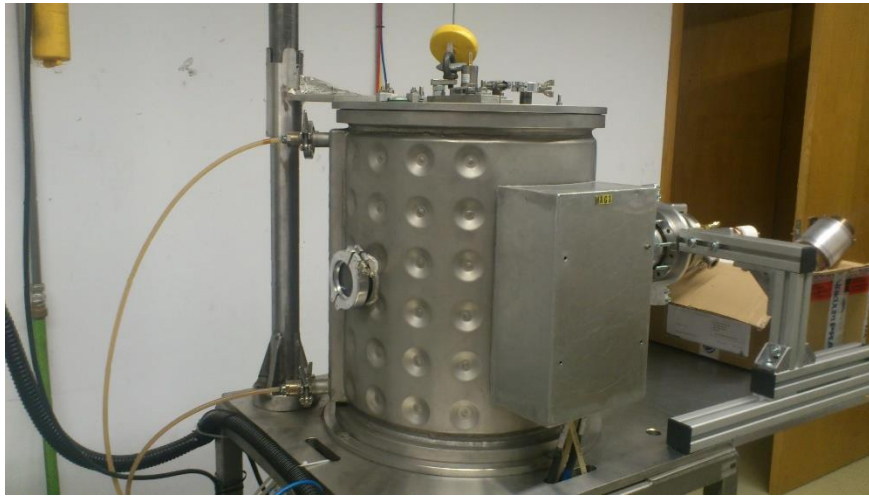


Figura 3.2. Câmara de deposição do IPN.

3.1.2. HiPIMS-DOMS

Apesar de este trabalho ter sido realizado em duas câmaras diferentes as fontes e sistemas de controlo associados foram os mesmos e estão representados na Figura 3.3.

As deposições por DOMS foram realizadas com uma fonte de potência específica capaz de realizar descargas em impulsos, cujo funcionamento foi explicado no estado da arte. A fonte capaz de produzir esse tipo de descargas e que foi usada neste trabalho foi da Zpulsar, modelo Cyprium III como já tinha sido referido. Os impulsos criados podem ter diversas formas e são programados previamente em ficheiros onde são definidos o t_{on} , D_i , T e P_m , sendo a frequência ajustada pela fonte de forma a cumprir estes parâmetros. Para controlar os impulsos de tensão e corrente criados na fonte foi-lhe ligado um osciloscópio Owon SDS7102 com a opção de gravar os mesmos para análise posterior.



Figura 3.3. Sistema de fontes e controladores de HiPIMS.

Para se conseguir polarizar os substratos é preciso uma fonte de potência adicional para esse efeito, sendo a usada neste trabalho uma ZPulser Vesta, através da qual podemos fornecer diferentes valores de tensão ao porta-substratos, que neste trabalho variaram entre os 50 e os 600V.

3.2. Procedimentos experimentais

3.2.1. Preparação dos substratos

Antes de se realizar as deposições existe um processo de preparação das amostras a depositar. Em todas as deposições foram usadas amostras de silício e vidro sendo que, em algumas deposições, se recorreu a substratos de aço (AISI M2). A preparação das amostras passa por uma limpeza das mesmas em ultrassons num banho de acetona durante 10 minutos repetindo-se, de seguida, o mesmo processo num banho de álcool. Posto isto, as amostras são devidamente secas e coladas no porta-substratos. Numa das amostras de silício coloca-se uma gota de boro de forma a ser possível medir a espessura, como será explicado mais à frente. No caso das amostras de aço, antes deste processo, as mesmas são polidas numa sequência de granulometrias até ao uso de um pano com pasta de diamante de 3 μ m.

3.2.2. Preparação da câmara

Para se realizar a deposição primeiro tem de se preparar a câmara. Depois de se colocar o porta-substratos na câmara a ação que se segue varia consoante a câmara em que se vai depositar. Na câmara do DEM coloca-se o *shutter* entre o alvo e o porta-substratos, caso seja a do IPN assegura-se que as amostras estão viradas para o sentido oposto ao alvo. Posto isto, fecha-se a câmara e faz-se vácuo primário através da bomba rotativa até aos 50Pa, passando depois a fazer-se vácuo pela bomba turbo (no caso do DEM) ou pela difusora (no caso do IPN). Deixa-se a fazer vácuo durante algumas horas até se atingir alto vácuo (sempre inferior a 10⁻³ Pa).

3.2.3. Deposição dos filmes

A deposição é separada em duas fases, a de limpeza do alvo e a de deposição em si. A fase de limpeza do alvo apresenta algumas diferenças iniciais consoante a câmara em uso. Nas deposições no DEM começa-se por ligar a rotação do porta-substratos, ajustar a injeção de argon até ao valor pretendido e de seguida acertar a pressão da câmara para a pressão de deposição através de uma válvula de guilhotina. Pode-se agora ligar a Cyprium e a Vesta com uma tensão de 300 e -100V respetivamente, sendo estes valores depois

aumentados gradualmente até ao valor final pretendido. Para as deposições realizadas no IPN o processo inicial muda uma vez que a rotação só se liga no início da fase seguinte e a pressão da câmara é ajustada com a quantidade de árgon. Posto isto mantém-se o procedimento.

Passando à deposição propriamente dita, começa-se por diminuir gradualmente as tensões da Cyprium e da Vesta para as pretendidas. O próximo passo difere consoante a câmara, no DEM retira-se o shutter enquanto no IPN se inicia a rotação do substrato.

3.3. Parâmetros de deposição

Nesta secção são apresentados os parâmetros utilizados em todos os ensaios realizados em ambas as câmaras (Tabela 3.2), incluindo os parâmetros de limpeza (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Parâmetros de limpeza do alvo.

| <i>Câmara</i> | <i>DC [V]</i> | <i>BIAS [V]</i> | <i>Duração [min]</i> |
|---------------|---------------|-----------------|----------------------|
| <i>DEM</i> | 400 | 600 | 15 |
| <i>IPN</i> | 400 | - | 10 |

Tabela 3.2. Parâmetros de deposição.

| <i>Câmara</i> | <i>Amostra</i> | <i>Duração</i> [h] | <i>DC</i> [V] | <i>Polarização do</i> <i>substrato</i> [V] | <i>Pressão</i> [Pa] | <i>Pulse</i> <i>File</i> |
|---------------|----------------|-----------------------|------------------|--|------------------------|-----------------------------|
| <i>DEM</i> | 01 | 4 | 350 | - | 0,7 | 826 |
| | 02 | 4 | 400 | - | 0,7 | 826 |
| | 03 | 2 | 400 | 200 | 0,7 | 826 |
| | 04 | 2 | 400 | 100 | 0,7 | 826 |
| | 05 | 2 | 400 | 50 | 0,7 | 826 |
| | 06 | 2 | 400 | - | 0,7 | 826 |
| | 07 | 2 | 400 | 80 | 0,7 | 826 |
| | 08 | 2 | 400 | - | 0,3 | 826 |
| | 09 | 2 | 400 | 50 | 0,7 | 902 |
| | 10 | 2 | 400 | 80 | 0,7 | 826 |
| | 11 | 2 | 400 | 110 | 0,7 | 826 |
| | 12 | 2 | 400 | 80 | 0,7 | 826 |
| | 13 | 2 | 400 | 80 | 0,7 | 826 |
| | 14 | 0,5 | 400 | 50 | 0,7 | 826 |
| | 15 | 1 | 400 | 50 | 0,7 | 826 |
| | 16 | 1,5 | 400 | 50 | 0,7 | 826 |
| <i>IPN</i> | 17 | 2 | 400 | - | 0,4 | 956 |
| | 18 | 1 | 400 | - | 0,4 | 956 |
| | 19 | 3 | 400 | - | 0,4 | 956 |
| | 20 | 2 | 350 | - | 0,4 | 956 |
| | 21 | 2 | 375 | - | 0,4 | 956 |

3.4. Técnicas de caracterização

Para ser possível retirar conclusões sobre os ensaios realizados foi necessário recorrer a diversas técnicas de caracterização. Portanto, nesta secção serão abordadas essas técnicas, que estão representadas na Tabela 3.3 com as correspondentes propriedades analisadas.

Tabela 3.3. Técnicas de caracterização.

| <i>Técnica</i> | <i>Propriedade</i> |
|----------------------|-----------------------|
| <i>Perfilometria</i> | Espessura |
| <i>Nanoidentação</i> | Dureza |
| <i>SEM</i> | Morfologia; Espessura |
| <i>AFM</i> | Morfologia |

3.4.1. Perfilometria

Neste ensaio fez-se uso de um perfilómetro da MAHR, modelo Perthometer S4P, cujo propósito foi a medição da espessura dos revestimentos realizados. Para tal este equipamento pode fazer uso de dois tipos de medidor, um mecânico e um ótico. Neste trabalho foi sempre usado o medidor ótico da MAHR, modelo Perthen Focodyn que realiza a medição por diferença de cotas. Essa diferença é provocada intencionalmente através da gota de boro colocada no substrato, como referido anteriormente, e que é retirada após a deposição, ficando assim uma parte do substrato sem qualquer tipo de revestimento a partir da qual o laser realiza a medição.

3.4.2. Nanoidentação

As nanoidentações foram realizadas com um equipamento da MicroMaterials NanoTest com um identador de diamante da marca Berkovich acoplado. Este identador tem um módulo de Young de 1040GPa e um coeficiente de Poisson de 0,7 e faz a medição da dureza e do módulo de Young com a aplicação de cargas bem definidas na superfície do

substrato. Nos ensaios deste trabalho foram aplicadas cargas de 5mN e 10mN como despiste a possíveis erros causados por defeitos quer do indentador quer do substrato.

3.4.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

Os ensaios SEM foram realizados com recurso ao equipamento Zeiss Merlin com a coluna Gemini 2. Este equipamento apresenta vários modos de funcionamento sendo que pode atingir resoluções até 0,6nm. Nos ensaios realizados por este método pretende-se obter informações sobre a morfologia dos revestimentos através das micrografias de topo e transversais. No caso específico deste trabalho foram usadas ampliações de 70.000 e 100.000 vezes nas micrografias de topo e de 40.000 e 80.000 vezes para as transversais.

Para além das informações sobre a morfologia do revestimento, através das observações da secção dos revestimentos, é também possível calcular a espessura do mesmo.

3.4.4. Microscopia de força atómica (AFM)

O equipamento usado nestes ensaios é da Bruker, modelo Innova que, em conjunto com uma ponta de silício com cerca de 8nm de diâmetro, fornece informações sobre a superfície do revestimento e a sua correspondente morfologia. O funcionamento deste equipamento, para os ensaios pretendidos neste trabalho, consiste no varrimento de uma parte da superfície do revestimento através do contacto constante da ponta com o mesmo. Este varrimento é efetuado por “linhas” e resulta numa imagem a três dimensões da superfície do revestimento que é posteriormente tratada através de software específico, neste trabalho foi usado o Gwyddion. Com estes ensaios conseguimos obter informações como a rugosidade dos revestimentos bem como confirmar os resultados obtidos nas micrografias de topo obtidas por SEM.

4. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados conseguidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho, quer na câmara do DEM que na câmara do IPN. Foram utilizados diferentes parâmetros de deposição otimizados para cada uma das câmaras já que as condições de deposição são específicas para cada câmara devido às diferenças experimentais (cátodos, sistema de vácuo, tamanho e geometria das câmaras,...). A distância entre o alvo e o substrato foi de 8 cm no DEM e 15 cm no IPN enquanto a pressão de deposição foi 0.7 Pa no DEM e 0.4 Pa no IPN. Tendo em conta os resultados preliminares (Secção 4.1) foram realizadas três séries de deposição. O primeiro estudo consistiu em estudar a influência da espessura dos filmes nas suas propriedades, quer na câmara do DEM (com polarização de -50 V, secção 4.2) quer na do IPN (sem polarização do substrato, secção 4.3). Por último foi investigado o efeito do DC nas propriedades dos filmes depositados na câmara do IPN (secção 4.4).

4.1. Deposições preliminares

Uma vez que não existia qualquer experiência prévia a este trabalho na deposição de filmes de carbono por DOMS no CEMUC, foi realizada uma série de deposições preliminares com vista a estabelecer um ponto de partida para este estudo. Tal como foi referido na revisão bibliográfica, a polarização do substrato e a adesão dos filmes são parâmetros fundamentais na deposição de carbono por técnicas baseadas na pulverização catódica. Assim, para além da otimização da forma dos impulsos DOMS, o estudo preliminar consistiu sobretudo na avaliação destes dois parâmetros.

4.1.1. Otimização dos impulsos DOMS

Tal como referido no capítulo 2, os impulsos DOMS consistem numa sequência de oscilações aplicadas periodicamente no alvo. A forma de cada oscilação, que depende quase exclusivamente da tensão de carga (DC_{in}) e da duração da oscilação (t_{on}), é relativamente insensível ao material do alvo, i.e., são utilizadas oscilações semelhantes para

os vários tipos de materiais do alvo. Pelo contrário, o intervalo de tempo entre a aplicação de duas oscilações (t_{off}) deve ser otimizado consoante o material do alvo. Valores demasiado altos deste parâmetro resultam em impulsos de menor densidade de potência, enquanto valores demasiado pequenos provocam o aparecimento de arcos na superfície do alvo. Os valores de t_{off} normalmente utilizados no CEMUC para alvos metálicos variam entre 30 e 60 μs . No caso do alvo de carbono verificou-se que na câmara do DEM só era possível reduzir o aparecimento de arcos no alvo quando o valor de t_{off} era superior a 120 μs (Tabela 4.1). Pelo contrário, na câmara de deposição do IPN foi possível trabalhar com valores de t_{off} próximos daqueles utilizados com alvos metálicos. Esta discrepância está provavelmente relacionada com a diferente geometria dos cátodos nas câmaras. Na câmara do DEM o cátodo está completamente dentro da câmara de deposição originando assim reentrâncias onde as altas tensões de deposição típicas do DOMS (acima de 1000 V) provocam o aparecimento de arcos. No IPN os cátodos estão acoplados na parte de fora da câmara, estando a sua superfície de desgaste alinhada com as paredes interiores, pelo que o aparecimento de arcos na superfície do alvo é minimizado.

Tabela 4.1. Parâmetros dos impulsos usados nas deposições.

| <i>Câmara</i> | <i>D_i [μs]</i> | <i>t_{on} [μs]</i> | <i>T [μs]</i> |
|---------------|---|--|-------------------------------|
| <i>DEM</i> | 1800 | 6 | 130 |
| <i>IPN</i> | 1260 | 6 | 64 |

4.1.2. Estudo preliminar da polarização do substrato

A polarização do substrato tem um papel crucial para a deposição de filmes de DLC por pulverização catódica. A energia conferida aos iões de Ar extraídos do plasma é indispensável para a sua subplantação e conseqüente transformação de sp^2 em sp^3 dos filmes de carbono. No início deste trabalho foi realizada uma série de deposição na câmara do DEM com diferentes valores de polarização do substrato (Tabela 4.2). Tal como esperado, a dureza dos filmes aumentou de 10 para 18 GPa com a aplicação de uma polarização de -50 V. No entanto a utilização de maiores valores de polarização do substrato provocou o descolamento integral dos filmes depositados. Esta situação era esperada já que, tal como referido na

literatura, a transformação de sp^2 em sp^3 também acarreta a formação de elevadas tensões de compressão nos filmes. No que se refere á câmara do IPN não foi possível aplicar uma polarização do substrato durante as deposições devido a problemas experimentais pelo que o efeito deste parâmetro não foi estudado.

Tabela 4.2. Resultados das deposições, série de BIAS ($P=0,7Pa$; $P_m=1,3kW$; Duração=2h).

| <i>BIAS [V]</i> | <i>Dureza [GPa]</i> | <i>Módulo de Young [GPa]</i> | <i>Adesão</i> |
|-----------------|---------------------|------------------------------|---------------|
| 0 | 10,7 | 123,1 | Aderiu |
| -50 | 18,5 | 183,2 | Aderiu |
| -80 | - | - | Descolou |
| -100 | - | - | Descolou |

4.1.3. Estudo preliminar da adesão dos filmes

O método mais usual para precaver o descolamento dos filmes depositados por pulverização catódica consiste na deposição de uma camada com um material aderente ao substrato previamente à deposição do próprio filme. Tipicamente são utilizados filmes de Cr ou Ti para este efeito apesar de existirem variadíssimos materiais mais ou menos adequados conforme a natureza dos substratos. Uma vez que a câmara de deposição do DEM admite a colocação de um segundo alvo, este poderia ser utilizado para a deposição de uma intercamada de adesão. No entanto, o segundo alvo nesta câmara é posicionado a 90° em relação ao primeiro e fica muito perto deste, podendo assim haver uma influência mútua dos seus campos magnéticos. Uma vez que a utilização de dois alvos, um em DOMS e outro em DCMS, não tinha sido previamente investigada no DEM e devido à falta de tempo para realizar este estudo nos prazos estabelecidos para este trabalho, optou-se por realizar a intercamada na câmara do IPN onde os alvos estão colocados a 180° um do outro e relativamente afastados. Este estudo acabou por não ser realizado devido à impossibilidade de aplicação da polarização do substrato na câmara do IPN, tal como referido acima.

A adesão de filmes depositados por pulverização catódica pode também ser influenciada pela alteração das condições de limpeza do alvo previamente à deposição ou

mesmo pela utilização de diferentes condições de deposição na fase inicial da mesma. No caso de filmes de carbono depositados com polarização do substrato, a adesão pode ser melhorada através da deposição sem polarização durante um período inicial, i.e., depositando uma camada de sp^2 com menores tensões de compressão antes do filme propriamente dito em que para tal iniciamos a deposição com uma polarização de $-50V$ aumentando depois para $-80V$. A outra técnica usada pretendia melhorar a adesão através da implantação de iões na superfície do substrato e para tal iniciou-se a deposição com uma polarização de $-600V$. Tal como se pode observar na Figura 4.1, nenhuma destas soluções acarretou melhorias significativas na adesão dos filmes já que em todos os casos se observou o descolamento dos filmes. Note-se no entanto que a utilização de elevadas polarizações do substrato permitiu pelo menos evitar o descolamento total do filme.

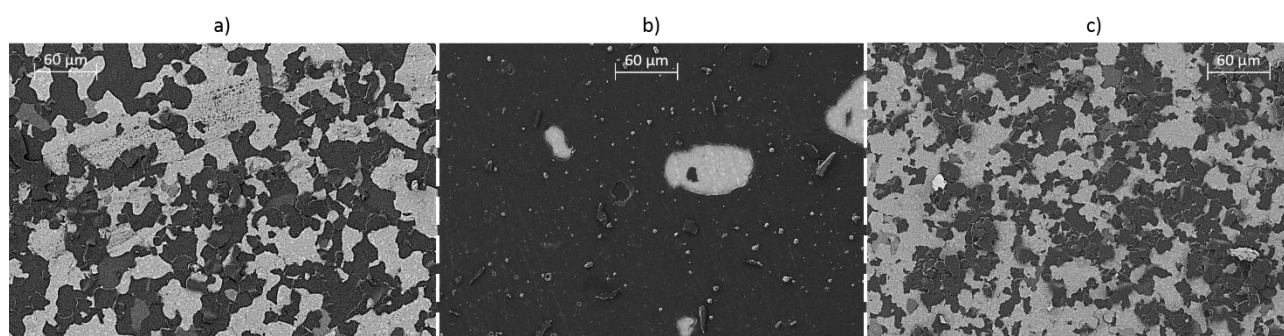


Figura 4.1. Micrografias SEM de topo da série de adesão a) Sem qualquer tentativa de melhoramento b) Implantação de iões na superfície; c) Com camada inicial de sp^2 .

4.2. Efeito da espessura dos filmes na câmara do DEM

Nesta secção é demonstrada a influência da espessura nas propriedades dos revestimentos obtidos na câmara do DEM. A obtenção de diferentes espessuras foi conseguida realizando-se quatro deposições com durações diferentes, mantendo fixos os restantes parâmetros de deposição (Tabela 4.3). Todas as deposição foram realizadas à pressão de $0.7 Pa$ e com uma polarização do substrato de $-50 V$.

Tabela 4.3. Parâmetros de deposição ($P=0,7\text{Pa}$; $P_m=1,3\text{kW}$; $\text{BIAS}=-50\text{V}$; $t_{\text{on}}=6\text{s}$; $T=130\text{s}$).

| <i>Ensaio</i> | <i>Duração [min]</i> | <i>V_{p_m} [V]</i> | <i>I_{p_m} [A]</i> | <i>J [A.cm⁻²]</i> | <i>Taxa de Deposição [nm/min]</i> |
|---------------|--------------------------|--|--|----------------------------------|---|
| 14 | 30 | 1296 | 112 | 0,50 | 11,3 |
| 15 | 60 | 1293 | 109 | 0,48 | 10,8 |
| 16 | 90 | 1292 | 109 | 0,49 | 11,1 |
| 05 | 120 | 1326 | 112 | 0,50 | 10,8 |

Verifica-se que a taxa de deposição não sofre grande variação à medida que se altera o tempo de deposição, o que leva a uma variação de espessura praticamente linear, como mostra a Figura 4.2. Uma vez que as condições de deposição são mantidas durante as deposições é de esperar que a massa de material depositado por unidade de tempo não seja significativamente alterada. No entanto, dependendo das condições de deposição e sobretudo da pressão de trabalho, o crescimento do filme pode evoluir para estruturas colunares altamente porosas, devido ao efeito de sombra, o que pode resultar num aumento da taxa de deposição com o tempo já que esta última é calculada com base na espessura dos filmes. Tal não é o caso neste estudo, o que indica que a densidade dos filmes não varia significativamente durante o seu crescimento.

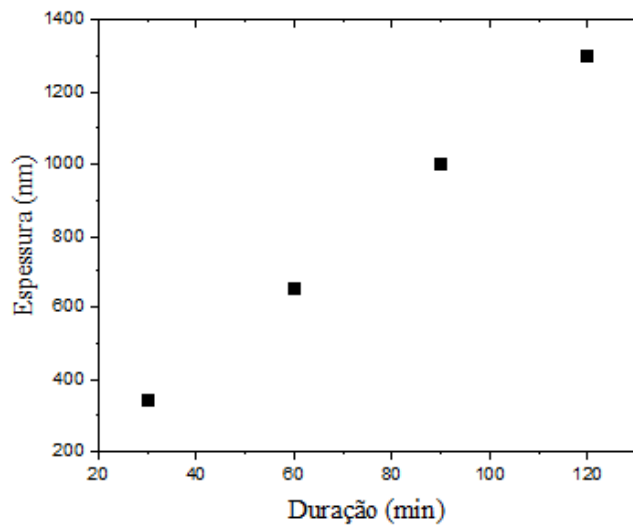


Figura 4.2. Espessura em função da duração, série de espessura no DEM.

A morfologia da superfície dos filmes depositados pode ser observada na Figura 4.3, em que estão representadas as micrografias obtidas por SEM da vista de topo dos filmes. A superfície da amostra depositada com menor espessura é constituída por estruturas de reduzidas dimensões e densamente compactadas. A superfície dos restantes filmes também consiste em estruturas finas com dimensões semelhantes mas estas formam aglomerados, resultando numa morfologia semelhante à de uma couve-flor. Nota-se um aumento significativo das dimensões dos aglomerados com o aumento da espessura dos filmes. Observa-se também a presença de fronteiras menos compactas entre as estruturas de maiores dimensões. Por último, são detetados aglomerados de maiores dimensões dispersos na superfície dos filmes que são provavelmente devidos aos arcos que ocorrem na superfície do alvo durante o processo de deposição.

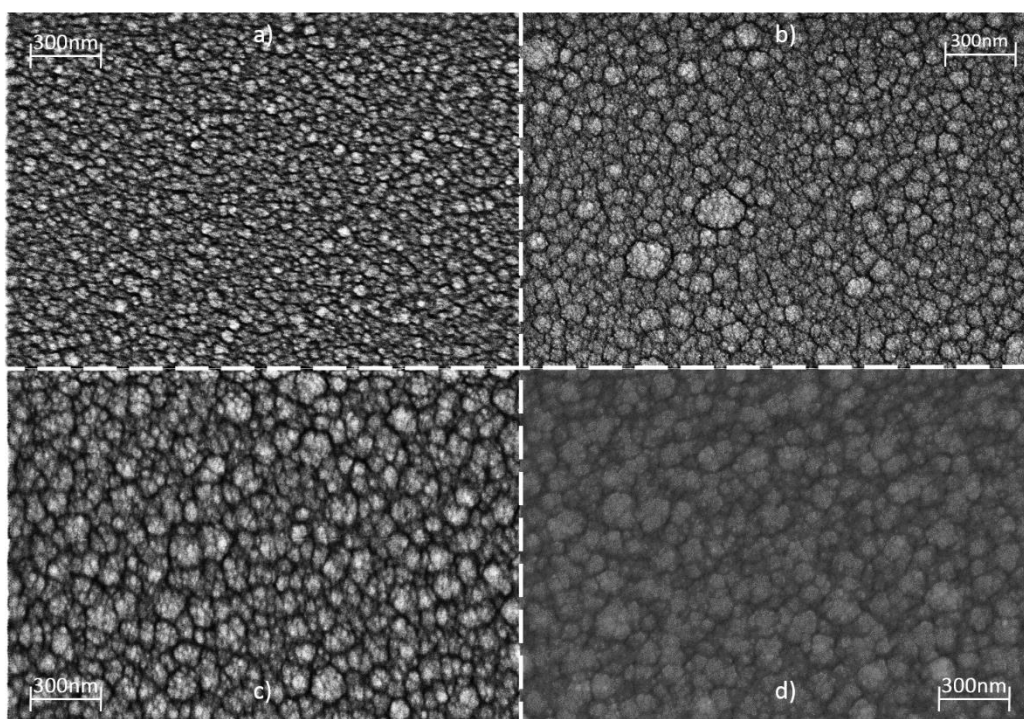


Figura 4.3. Micrografias SEM de topo da série de espessura no DEM a)340nm; b)650nm; c)1000nm; d)1300nm.

As secções transversais dos filmes de carbono depositados com diferentes espessuras estão representadas na Figura 4.4. Apesar da baixa resolução, o filme depositado com a menor espessura parece possuir uma microestrutura colunar. O filme depositado com 650 nm de espessura só apresenta uma microestrutura colunar na sua secção superior, sendo a sua secção inferior substancialmente diferente da do filme anterior. Por sua vez, o filme depositado com uma espessura de 1000 nm apresenta uma microestrutura colunar em toda a sua secção. Por último, o filme mais espesso apresenta uma microestrutura colunar mas com dimensões substancialmente diferentes dos anteriores. Estes resultados são algo inesperados já que a microestrutura dos filmes deveria ser idêntica pelo menos na zona junto ao substrato. Nas análises por SEM destas amostras não foi possível fraturar os filmes de modo a obter secções bem definidas apesar de se terem repetido todos os ensaios. Assim as micrografias da Figura 4.4, nomeadamente dos filmes depositados com 650 e 1300 nm, apresentam características devidas à própria fratura de corte que mascaram a microestrutura tornando a comparação entre filmes bastante difícil.

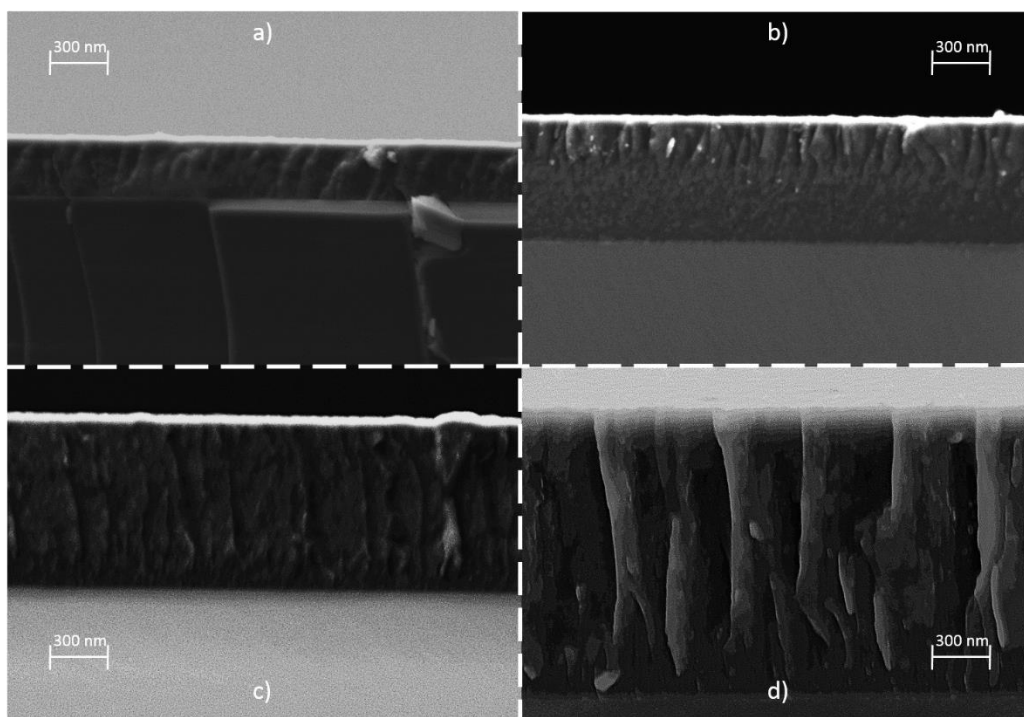


Figura 4.4. Micrografias SEM transversais da série de espessura no DEM a)340nm; b)650nm; c)1000nm; d)1300nm.

A evolução da microestrutura dos filmes com a sua espessura é devida ao efeito de sombra que origina a formação de colunas de maiores dimensões e menos compactadas à medida que a espessura do filme aumenta. As imagens da superfície dos filmes obtidas por AFM (Figura 4.5) confirmam os resultados obtidos a partir das micrografias obtidas por SEM.

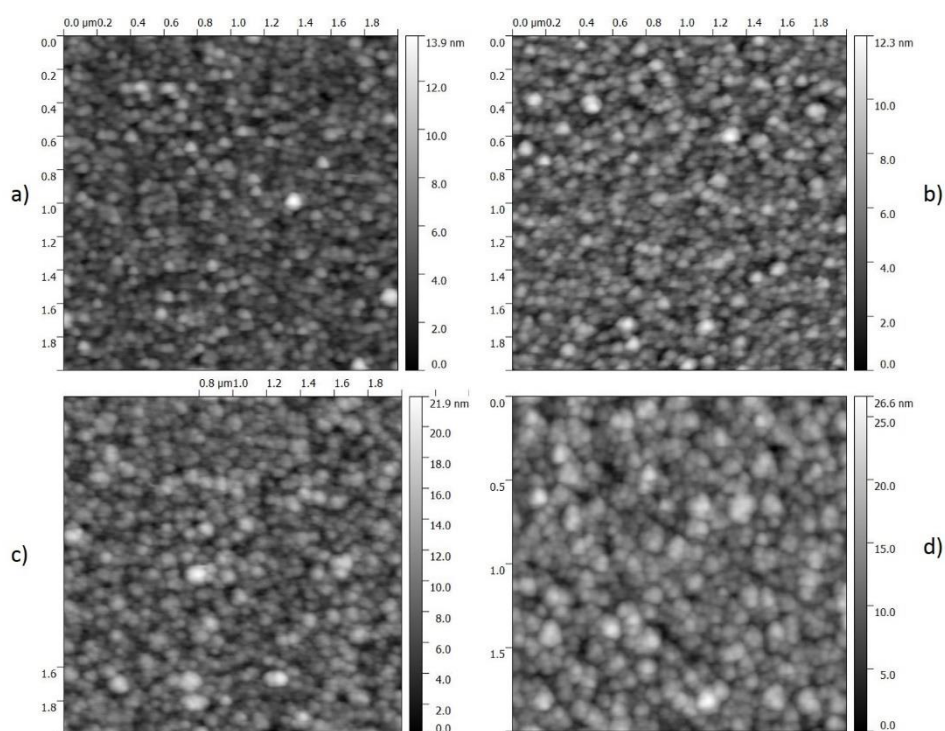


Figura 4.5. Imagens AFM da série de espessura no DEM a)340nm; b)650nm; c)1000nm; d)1300nm.

Na Figura 4.6 é apresentada a rugosidade superficial dos filmes em função da sua espessura, calculada a partir das imagens da figura anterior. Observa-se um aumento praticamente linear da rugosidade superficial com o aumento da espessura dos filmes que se coaduna com os resultados obtidos por SEM já que o aumento das colunas com a espessura do filme, devido ao efeito de sombra, acarreta um aumento do topo das colunas provocando assim uma topologia mais “acidentada”.

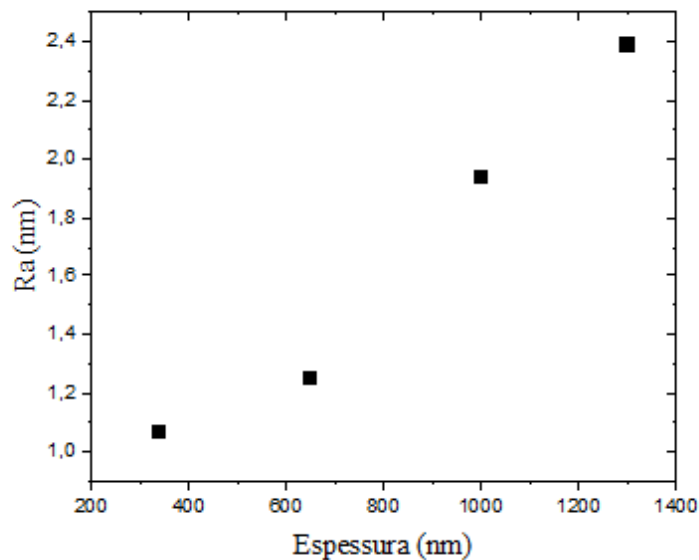


Figura 4.6. Rugosidade em função da espessura, série espessura no DEM.

A evolução da dureza e do módulo de Young dos filmes de carbono estão representados na Figura 4.7 em função da sua espessura. Os valores mais elevados quer da dureza (23,4 GPa) quer do módulo Young (196,5 GPa) foram obtidos nos filmes com espessuras intermédias, de 650 e 1000 nm respetivamente. A diminuição da dureza e do módulo de Young do filme mais espesso deve-se à deposição de uma microestrutura menos compacta, tal como concluído a partir da observação dos filmes por SEM. Já os menores valores de dureza e do módulo de Young do filme com menor espessura são devidos à sua reduzida espessura já que a profundidade de penetração do indentador durante o ensaio de dureza ultrapassa largamente 1/7 da espessura do filme. Nestas condições os valores obtidos são influenciados pelas propriedades do substrato de Si que possui dureza e módulo de Young inferiores aos do filme (13 e 120 GPa, respetivamente). Tendo em conta a evolução da dureza com o aumento de espessura de 650 para 1000 nm e a maior compactidade do filme revelada na análise SEM é provável que a sua dureza real seja superior à do filme depositado com 650 nm (23,4 GPa). Apesar do reduzido valor de polarização do substrato utilizado nas deposições (- 50 V), todos os filmes apresentam durezas superiores a 15 GPa pelo que podem ser denominados de filmes de DLC. Estes resultados estão de acordo com os valores de dureza e módulo de Young obtidos por Lin *et. al.* [23] em filmes de carbono igualmente depositados por DOMS. Note-se que estes autores obtiveram filmes de carbono com durezas

até cerca de 35 GPa. No entanto, este resultado foi obtido com densidades de potência de pico significativamente superiores às utilizadas neste trabalho, que não podem ser alcançadas em nenhuma das câmaras utilizadas neste estudo devido às maiores dimensões dos alvos, e limitações nas polarizações do substrato.

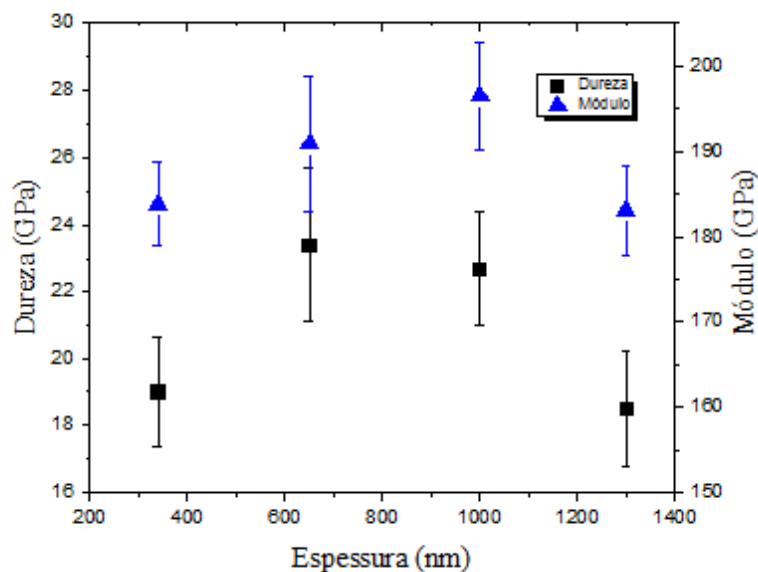


Figura 4.7. Dureza e módulo de Young da série de espessura no DEM.

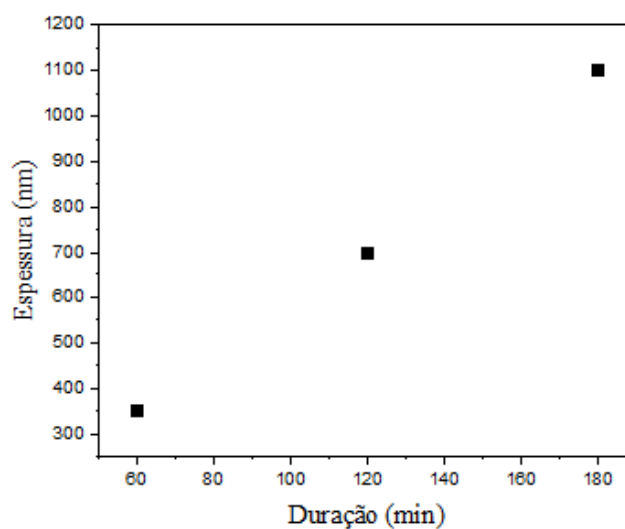
4.3. Efeito da espessura dos filmes na câmara do IPN

O estudo do efeito da espessura foi também realizado na câmara do IPN, onde se realizaram três ensaios com durações diferentes de forma a se obterem espessuras similares às obtidas na série anterior. Os restantes parâmetros de deposição foram mantidos constantes ao longo das deposições desta série de forma a se estudar apenas a influência da espessura (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Parâmetros de deposição ($P=0,4\text{Pa}$; $P_m=0,9\text{kW}$; $\text{BIAS}=0\text{V}$; $t_{\text{on}}=6\text{s}$; $T=64\text{s}$).

| <i>Ensaio</i> | <i>Duração [min]</i> | <i>Vp_m [V]</i> | <i>Ip_m [A]</i> | <i>J [A.cm⁻²]</i> | <i>Taxa de Deposição [nm/min]</i> |
|---------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|---|
| 18 | 60 | 1318 | 87 | 0,43 | 5,83 |
| 17 | 120 | 1327 | 86 | 0,43 | 5,83 |
| 19 | 180 | 1321 | 87 | 0,43 | 6,11 |

Mais uma vez a taxa de deposição manteve-se praticamente constante, originando as espessuras apresentadas na Figura 4.8 que, conseqüentemente, cresceram de forma linear com a duração de deposição. Comparativamente à série anterior, a taxa de deposição sofreu uma diminuição para cerca de metade. Apesar de ocorrerem várias alterações, como a geometria da câmara e a forma dos impulsos, esta diminuição é principalmente devida ao aumento da distância entre o alvo e o substrato, para cerca do dobro. Com efeito, o aumento desta distância acarreta uma diminuição do ângulo de deposição para além de diminuir a energia média das espécies que chegam ao substrato e assim diminuir a probabilidade de estas ficarem retidas na superfície do filme em crescimento.

**Figura 4.8.** Espessura em função da duração, série de espessura no IPN.

Na Figura 4.9 são apresentadas as micrografias de topo obtidas no SEM para esta série de deposições. Tal como na série anterior, a morfologia dos filmes é constituída por estruturas muito finas com dimensões relativamente semelhantes independentemente da espessura dos filmes. Ao contrário do observado no filme de menor espessura na série anterior, nesta série as estruturas superficiais formam aglomerados mesmo no filme menos espesso. À semelhança da série anterior, as dimensões dos aglomerados aumentam com a espessura do filme, porém as suas dimensões são superiores às observadas na série anterior para a mesma espessura. Note-se ainda, mais uma vez, a presença de aglomerados com dimensões anormalmente elevadas que devem ser provocados pelos arcos que se desenvolvem na superfície do alvo durante as deposições.

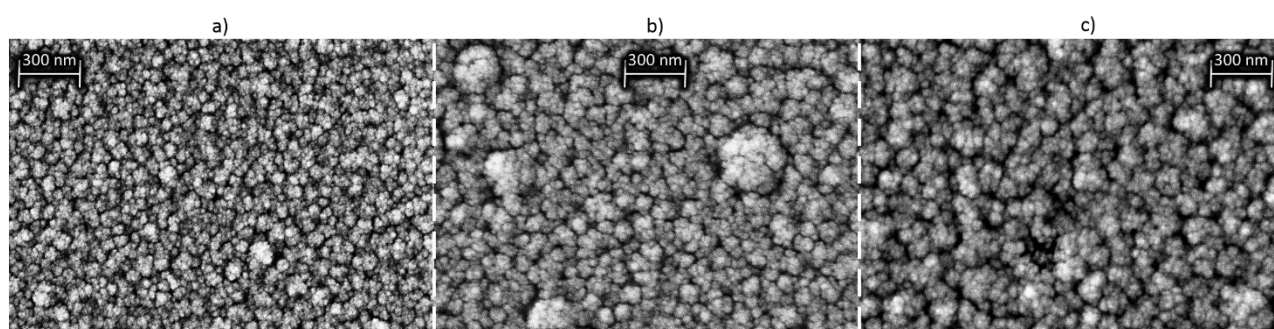


Figura 4.9. Micrografias SEM de topo da série de espessura no IPN a)350nm; b)700nm; c)1100nm.

As micrografias da secção transversal dos filmes de carbono obtidos nesta série (Figura 4.10) revelam uma microestrutura colunar em que as dimensões das colunas aumentam com a espessura dos filmes. Note-se, no entanto, que as dimensões das colunas correspondem às dimensões dos agregados observados na superfície dos filmes, pelo que estas devem ser constituídas por conjuntos de colunas de menores dimensões correspondentes às estruturas mais finas referidas na análise das imagens de topo. Mais uma vez os resultados obtidos por SEM são corroborados pelas imagens de AFM obtidas na superfície dos filmes (Figura 4.11). Nesta figura observa-se claramente um aumento das dimensões dos agregados superficiais com o aumento da espessura dos filmes.

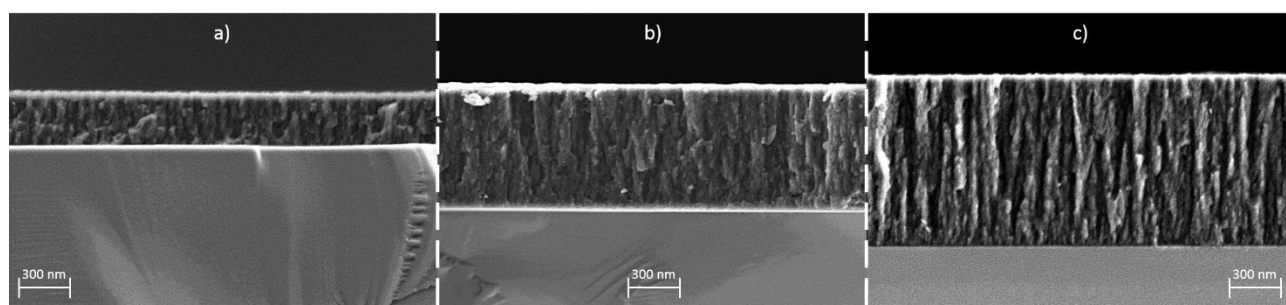


Figura 4.10. Micrografias SEM transversais da série de espessura no IPN a)350nm; b)700nm; c)1100nm.

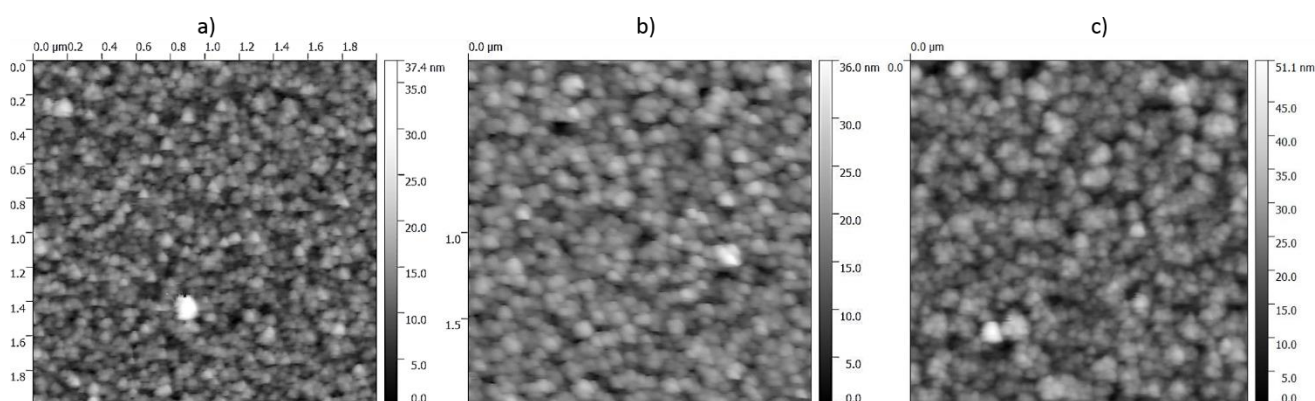


Figura 4.11. Imagens AFM da série de espessura no IPN a)350nm; b)700nm; c)1100nm.

Na Figura 4.12 é apresentada a rugosidade superficial dos filmes em função da sua espessura, calculada a partir das imagens da figura anterior. Mais uma vez, observa-se um aumento praticamente linear da rugosidade superficial com o aumento da espessura dos filmes que se coaduna bem com os resultados obtidos por SEM. No entanto, a rugosidade dos filmes é significativamente superior à dos filmes da série anterior para a mesma espessura, de tal forma que a menor rugosidade obtida nesta série (2,4 nm) é semelhante à rugosidade mais elevada obtida na série anterior. Este resultado está de acordo com as maiores dimensões dos agregados que se formam na superfície dos filmes depositados nesta série para espessuras semelhantes.

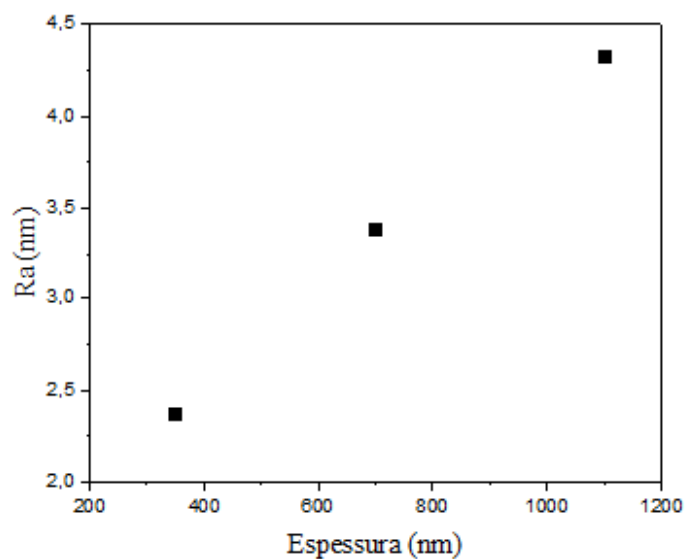


Figura 4.12. Rugosidade em função da espessura, série espessura no IPN.

A dureza dos filmes depositados na câmara do IPN varia entre 4,2 e 7,5 GPa sendo assim sempre inferior a 10 GPa, pelo que estes revestimentos não podem ser considerados DLC segundo a classificação escolhida na revisão bibliográfica e corresponde a filmes de a-C:soft. No entanto, a evolução da dureza seguiu a tendência da série anterior obtendo-se um máximo para o revestimento com cerca de 700 nm de espessura em ambas as séries. O módulo de Young dos filmes é também substancialmente inferior ao dos filmes da série depositada no DEM, sofrendo uma redução de cerca de 50 %.

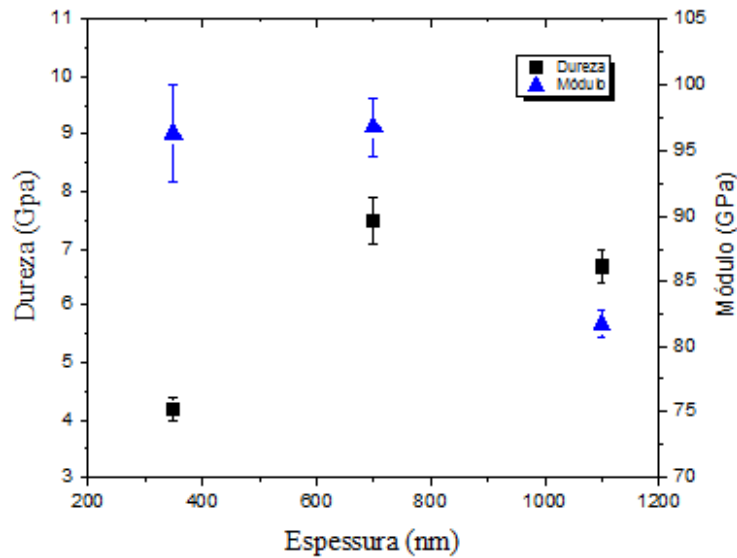


Figura 4.13. Dureza e módulo de Young da série de espessura no IPN.

Os resultados obtidos nesta série quer ao nível da microestrutura quer da dureza são semelhantes aos obtidos por Lin et al. [23] quando depositaram filmes sem polarização do substrato. Assim, apesar da utilização de diferentes sistemas de deposição e, portanto, de diferentes condições de deposição, a polarização do substrato é o principal fator explicativo das diferentes propriedades dos filmes obtidos no DEM e no IPN. A polarização do substrato aumenta a energia dos iões extraídos do plasma que bombardeiam o filme em crescimento permitindo obter filmes com estruturas mais compactas e melhores propriedades mecânicas.

4.4. Efeito da variação de DC na câmara do IPN

A série final, realizada nas instalações do IPN, foi um estudo do efeito da variação do valor de DC de carga da fonte. Os parâmetros foram mantidos como nos ensaios de espessura anteriores mantendo o tempo de deposição de duas horas, variando então o DC entre três deposições. Os parâmetros de deposição estão representados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros de deposição ($P=0,4\text{Pa}$; $P_m=0,9\text{kW}$; $\text{BIAS}=0\text{V}$; $t_{\text{on}}=6\text{s}$; $T=64\text{s}$).

| <i>Ensaio</i> | <i>DC</i> [V] | <i>V_{p_m}</i> [V] | <i>I_{p_m}</i> [A] | <i>J</i> [A.cm ⁻²] | <i>Taxa de Deposição</i> [nm/min] |
|---------------|------------------|---|---|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 20 | 350 | 1175 | 57 | 0,28 | 6,25 |
| 21 | 375 | 1250 | 73 | 0,37 | 6,67 |
| 17 | 400 | 1327 | 86 | 0,43 | 5,83 |

Tal como esperado, o aumento da tensão de carga da fonte DOMS acarreta um aumento quer de V_{p_m} quer de I_{p_m} . Assim seria de esperar uma taxa de deposição decrescente com o aumento de DC. No entanto, a amostra depositada com $DC = 375\text{ V}$ apresenta uma espessura superior à depositada com $DC = 350\text{ V}$ (Figura 4.14). Este resultado é devido a um problema durante a deposição desta última amostra já que a rotação do substrato só foi ativada após uma hora de deposição, durante a qual a superfície do substrato esteve imóvel e sempre orientada para o lado oposto ao alvo. Nesta deposição o tempo de deposição foi contado a partir do momento em que esta situação foi corrigida. A maior espessura desta amostra em relação à espessura do filme depositado com o menor valor de DC mostra que, apesar da posição desfavorável do filme, ocorreu deposição durante o intervalo de tempo em que não foi aplicada rotação do substrato. Este resultado é algo inesperado e pode indiciar uma maior ionização das espécies de carbono pulverizadas do que a referida na literatura para o HiPIMS. Com efeito, a deposição de um filme numa superfície virada para o lado contrário do alvo pressupõe elevada fração de ionização das espécies que compõem o filme, de modo a que a sua trajetória possa ser alterada pelos campos elétricos junto ao substrato. Tal como esperado, a espessura do filme depositado com $DC = 400\text{ V}$ é inferior à do filme depositado com $DC = 350\text{ V}$. Este resultado advém, em primeira instância, da maior atração de volta para o alvo dos iões de carbono gerados no potencial do mesmo e consequente diminuição das espécies de carbono que chegam ao substrato.

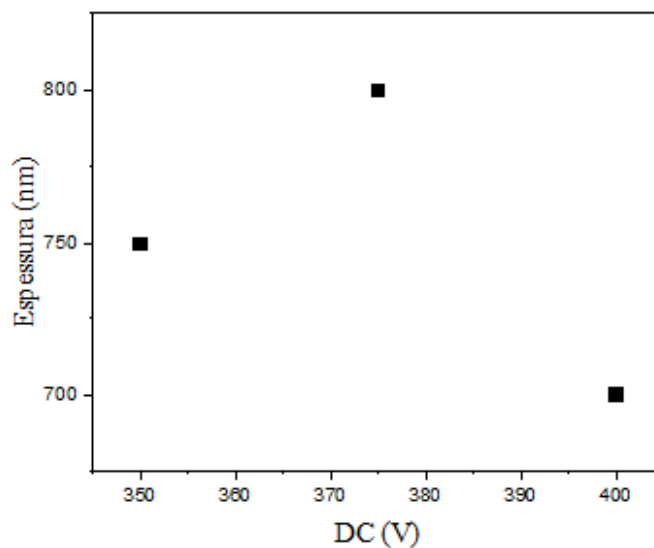


Figura 4.14. Espessura em função do DC, série de DC no IPN.

As micrografias de topo dos filmes (Figura 4.15) mostram que a sua morfologia superficial não é significativamente alterada pelo aumento da tensão de carga da fonte. À semelhança da maioria dos filmes referidos anteriormente, todos os filmes apresentam agregados colunares com dimensões semelhantes. No entanto, a dimensão dos agregados no filme depositado com DC = 375 V é ligeiramente superior à dos outros filmes, o que se deve à sua maior espessura em resultado da anomalia experimental referida acima. Note-se no entanto a presença de um pequeno número de agregados de maiores dimensões no filme depositado com maior valor de DC, provavelmente devido aos arcos que se formam no alvo. A distribuição destes na superfície dos filmes não foi objeto de estudo neste trabalho, pelo que não se podem tirar ilações a partir da presença de agregados na superfície do filme depositado com maior valor, já que tal pode ser devido a uma simples coincidência.

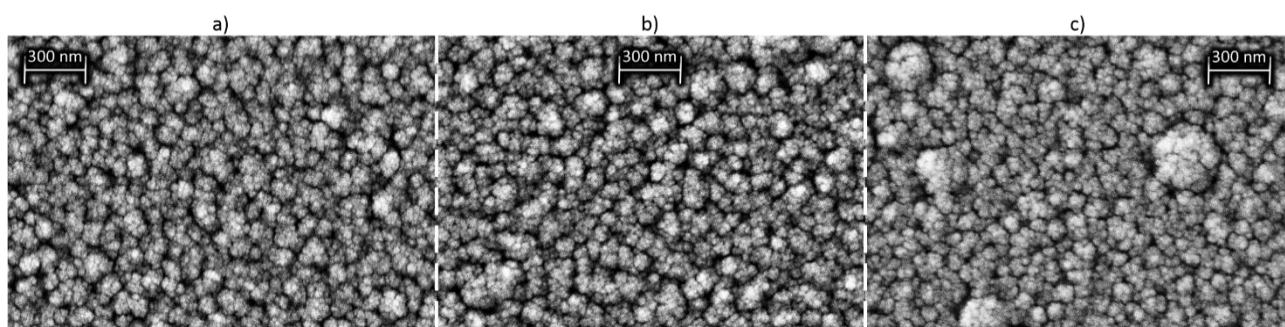


Figura 4.15. Micrografias SEM de topo da série de DC no IPN a)350V; b)375V; c)400V.

As secções transversais dos filmes depositados com vários valores de DC (Figura 4.16) apresentam microestruturas colunares muito semelhantes. No entanto, as dimensões das colunas são ligeiramente superiores no filme depositado com DC = 375 V, o que vai ao encontro das conclusões retiradas a partir da observação da superfície dos filmes.

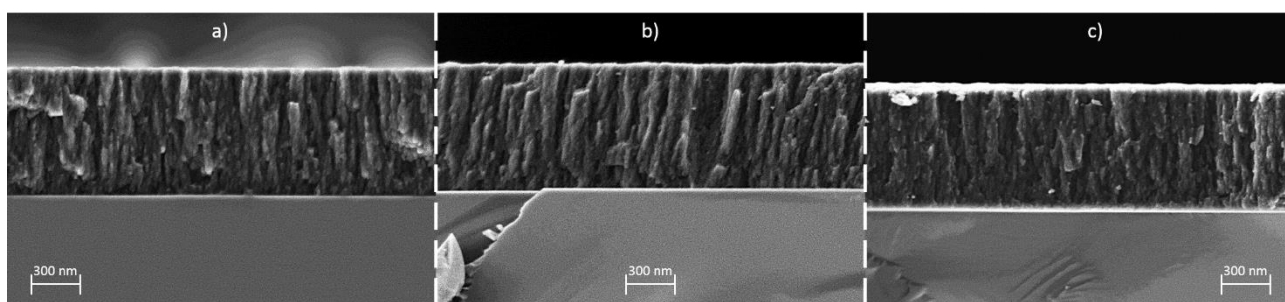


Figura 4.16. Micrografias SEM transversais da série de DC no IPN a)350V; b)375V; c)400V.

À semelhança do que foi observado nas micrografias SEM, as imagens da superfície dos filmes obtidas por AFM também são muito semelhantes apesar de se poder discernir a presença de agregados com dimensões ligeiramente superiores na superfície do filme depositado com DC = 350 V.

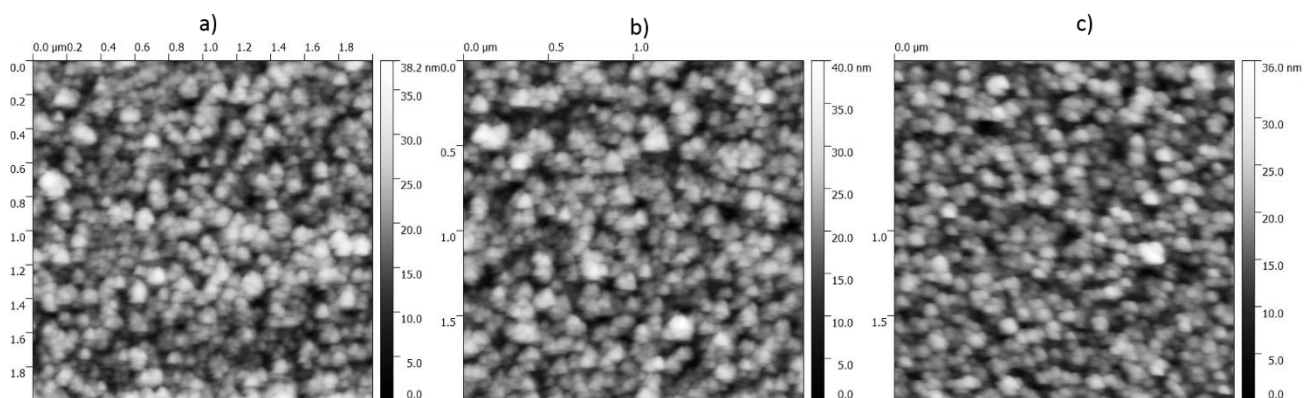


Figura 4.17. Imagens AFM da série de DC no IPN a)350V; b)375V; c)400V.

A rugosidade superficial (R_a) dos filmes depositados com diferentes valores de DC está representada na Figura 4.18. O valor mais elevado da rugosidade, obtido no filme depositado com $DC = 375\text{ V}$, resulta mais uma vez do problema experimental acima referido e da sua conseqüente maior espessura. Considerando somente os restantes dois filmes, a rugosidade diminui com o aumento de DC. Na realidade, a rugosidade dos filmes evolui de forma muito idêntica à sua espessura, tal como se pode concluir por comparação da Figura 4.14 com a Figura 4.18. Esta relação, entre a rugosidade e a espessura, é típica do crescimento dos filmes de carbono e deve-se ao crescimento simultâneo da altura das colunas e das dimensões das estruturas do seu topo.

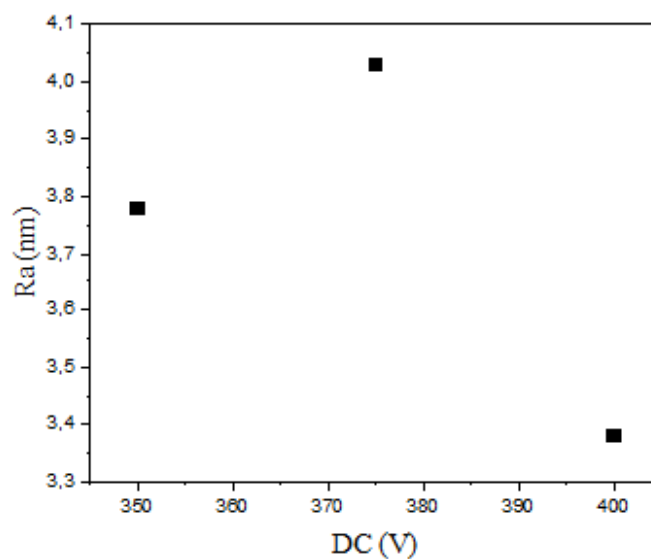


Figura 4.18. Rugosidade em função da espessura, série DC no IPN.

Os valores da dureza e do módulo de Young medidos nos filmes desta série estão apresentados na Figura 4.19. Mais uma vez os resultados obtidos para a amostra depositada com o valor intermédio de DC encontram-se influenciados pelo problema experimental ocorrido durante a deposição desta amostra. Consequentemente esta amostra apresenta uma dureza e um módulo de Young significativamente inferiores às outras. Tanto a dureza como o módulo de Young aumentam com DC, tal como se pode concluir a partir dos resultados obtidos para os filmes depositados com o maior e menor valor de DC. Apesar de este aumento não ser muito significativo, a otimização de DC poderá revelar-se vantajosa em futuros trabalhos. Os valores de dureza obtidos, tal como na série anterior, são deveras baixos situando-se todos abaixo dos 10GPa. Conclui-se então que não estamos perante revestimentos de DLC sendo os mesmos a-C:soft.

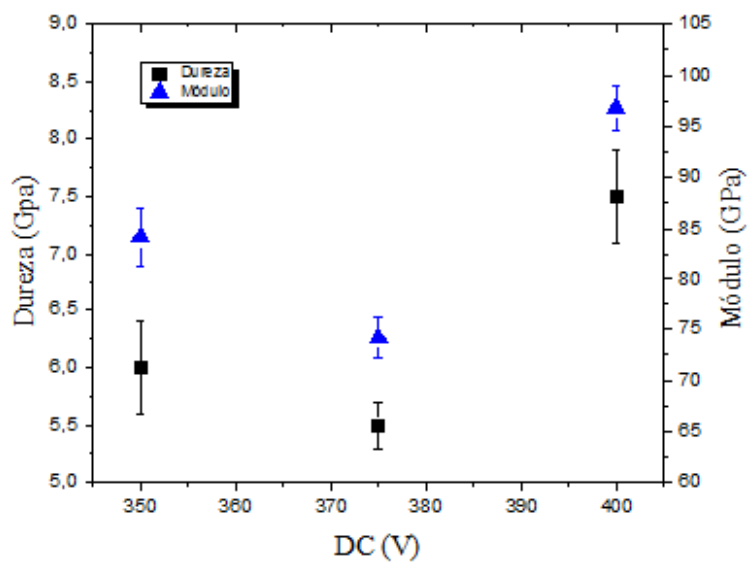


Figura 4.19. Dureza e módulo de Young da série de DC no IPN.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tal como foi referido na introdução, o principal objetivo deste trabalho consistiu em adquirir algum conhecimento inicial na deposição de filmes de DLC por DOMS com vista à definição das estratégias futuras de deposição de filmes de carbono no âmbito do projeto TANDEM. Assim a presente discussão está estruturada com vista a responder a este objetivo. Nesta secção, começa-se por discutir a influência da polarização do substrato e comparar os resultados obtidos nas duas câmaras de deposição utilizadas. Por último, são discutidos os resultados obtidos em comparação com a literatura.

5.1. Efeito da polarização do substrato

Uma vez que não foi possível a aplicação de uma polarização do substrato durante as deposições realizadas no IPN, o efeito deste parâmetro nas propriedades dos filmes depositados só pode ser avaliado com base nos resultados obtidos na câmara de deposição do DEM. Tal como esperado, a aplicação de uma polarização do substrato melhorou substancialmente tanto a dureza como o módulo de Young dos filmes depositados (Tabela 4.2). Este resultado já era expectável pois a transformação dos filmes de carbono de sp^2 para sp^3 só é obtida perante um bombardeamento com iões suficientemente energéticos para despoletar o fenómeno de subplantação. Na revisão bibliográfica é indicado um valor de 100 eV como sendo o ideal para maximizar a fração de sp^3 nos filmes que são bombardeados com iões de carbono. Assim, uma das primeiras tarefas a realizar no âmbito do projeto TANDEN deverá ser a melhoria da adesão dos filmes de forma a permitir a utilização de valores de polarização superiores a - 50 V. No que se refere à câmara do IPN, esta só poderá ser utilizada caso os problemas experimentais que impediram a utilização de polarização do substrato sejam resolvidos.

5.2. Adesão dos filmes

Tal como esperado, a adesão dos filmes revelou-se como sendo um dos fatores cruciais para a deposição dos filmes de carbono. A aplicação de uma polarização do substrato de -80 V provocou o descolamento dos filmes depositados na câmara do DEM. Tendo em conta que, como referido acima, a otimização das propriedades mecânicas dos filmes deverá passar pela utilização de polarizações do substrato mais elevadas, uma das primeiras tarefas do projeto TANDEM deverá visar a melhoria da adesão dos filmes. Neste trabalho foram testadas duas metodologias com vista a melhorar a adesão dos filmes mas em ambos os casos não foi possível prevenir o descolamento dos filmes depositados com uma polarização do substrato de -80 V. Assim, de futuro, deverá ser desenvolvida uma intercamada de adesão.

5.3. Comparação entre as câmaras de deposição

Um dos principais objetivos deste estudo preliminar foi a comparação dos resultados obtidos nas duas câmaras disponíveis para a deposição de C com vista à seleção de uma delas para o trabalho futuro a desenvolver no âmbito do projeto TANDEM. Uma vez que não foi possível utilizar a polarização do substrato na câmara do IPN esta comparação só pode ser feita com filmes depositados sem polarização. Os parâmetros de deposição, a dureza, o módulo de Young e a taxa de deposição dos filmes depositados no DEM com 0.7 Pa e no IPN com 0.4 Pa estão apresentados na Tabela 5.1. Tal como se pode observar nesta tabela, o filme depositado no DEM apresenta valores mais elevados de dureza e módulo de Young o que mostra a importância do maior valor de I_{p_m} obtido na câmara do DEM. As menores taxas de deposição na câmara do IPN eram esperadas já que nesta câmara a distância entre o alvo e o substrato é duas vezes superior à da câmara do DEM. No entanto, esta distância pode ser reduzida até valores semelhantes ou mesmo inferiores à da câmara do DEM. Uma das vantagens da câmara do IPN é o fato de ocorrerem muito menos arcos na superfície do alvo e de os parâmetros de deposição serem assim mais estáveis. Será de esperar que os filmes depositados nesta câmara apresentem um menor número de defeitos que podem prejudicar significativamente as propriedades mecânicas dos filmes. No entanto a futura utilização desta câmara no projeto TANDEM pressupõe a prévia resolução dos problemas experimentais que impedem a utilização de uma polarização do substrato.

Tabela 5.1. Comparação de resultados (Duração=2h; DC=400V).

| <i>Câmara</i> | <i>V_p</i> [V] | <i>I_p</i> [A] | <i>J</i> [A.cm ⁻²] | <i>Dureza</i> [GPa] | <i>Módulo de Young</i> [GPa] | <i>Taxa de deposição</i> [nm/min] |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| <i>DEM</i> | 1318 | 116 | 0,52 | 10,7 | 123,1 | 12,5 |
| <i>IPN</i> | 1327 | 86 | 0,43 | 7,5 | 96,8 | 5,8 |

5.4. Propriedades mecânicas

Seria de esperar que os filmes depositados com polarização do substrato de – 50 V na câmara do DEM apresentassem valores de dureza e módulo de Young apenas ligeiramente superiores aos do filme depositado sem polarização do substrato já que os iões de Ar⁺ extraídos do plasma só chegam com uma energia de -50 V ao substrato. No entanto, os valores de dureza obtidos nos filmes depositados com polarização do substrato estão entre 19 e 23,4 GPa, dependendo da espessura dos filmes. Estes valores aproximam-se dos valores máximos obtidos em filmes de DLC depositados por DCMS referidos na literatura e dificilmente podem ser atribuídos ao bombardeamento com iões de Ar que atingem o filme durante o seu crescimento. Para além da energia que estes adquirem por aceleração devido à polarização do substrato (50 eV) ser insuficiente, a transferência de momento para os átomos do filme é um processo indireto e assim muito menos eficiente do que o bombardeamento com iões de C característico dos processos de deposição por Arco ou PLD. Uma possível explicação para as boas propriedades mecânicas dos filmes depositados com – 50 V pode ser a criação de iões de C no plasma DOMS, sendo estes posteriormente acelerados junto ao substrato. Tal como foi referido na revisão bibliográfica, a ionização do carbono nos processos de HiPIMS é muito pouco eficiente em comparação com a ionização dos elementos metálicos. No entanto, estudos recentes dos plasmas DOMS de Cr e Ta indicaram a presença de iões metálicos muito energéticos que influenciam significativamente as propriedades dos filmes. O mesmo pode acontecer na descarga DOMS com carbono e estar na origem dos resultados obtidos.

Apesar dos valores de dureza e módulo de Young dos filmes depositados na câmara do DEM serem prometedores, estes ficam aquém dos resultados obtidos por Lin *et al* [23], em filmes de carbono depositados por DOMS. Estes autores obtiveram valores de dureza máximos de 35 GPa mas, para esse efeito, utilizaram densidades de potência de pico superiores às utilizadas neste trabalho. As maiores densidades de potência de pico obtidas por estes autores devem-se principalmente à menor dimensão do alvo em comparação com as dos alvos utilizados neste trabalho. Uma vez que a dimensão do alvo é fixa tanto na câmara do IPN como na câmara do DEM, deverão ser investigadas formas alternativas para aumentar a densidade de Pp tal como, por exemplo, o aumento da potência média durante as deposições.

5.5. Microestrutura dos filmes

Todos os filmes depositados neste trabalho apresentam uma microestrutura colunar. A dimensão das colunas não é substancialmente influenciada quer pelas condições de deposição quer pela espessura dos filmes. No entanto, as colunas formam agregados cujas dimensões aumentam com a espessura dos filmes e, pelo contrário, diminuem com a aplicação de uma polarização do substrato. A morfologia colunar observada na secção transversal dos filmes é devida a estes agregados e não às colunas individuais. Estes agregados são devidos ao efeito de sombra, que aumenta com a espessura dos filmes, que é parcialmente prevenido pela utilização de uma polarização do substrato. De uma forma geral, a diminuição das dimensões dos agregados está correlacionada com uma melhoria das propriedades mecânicas dos filmes pelo que, de futuro, as condições de deposição deverão ser otimizadas com vista a impedir a formação de agregados.

6. CONCLUSÕES

6.1. Conclusões

Foram depositados filmes de DLC por HiPIMS-DOMS em dois sistemas de deposição com características diferentes.

Os filmes de carbono depositados sem polarização do substrato apresentam valores de dureza inferiores a 11 GPa, um módulo de Young inferior a 130 GPa e uma estrutura colunar com colunas de reduzidas dimensões (≈ 30 nm) agregadas em estruturas de maiores dimensões. Estes filmes apresentam uma rugosidade superficial que aumenta com a espessura desde 2,4 até 4,3 nm.

A aplicação de uma polarização do substrato de -50 V permitiu depositar filmes com durezas até 23,4 GPa e módulo de Young de cerca de 190 GPa apesar de a sua microestrutura ser semelhante à dos filmes depositados sem polarização do substrato. Por outro lado a polarização do substrato permite diminuir a rugosidade superficial dos filmes para a mesma espessura, tendo-se obtido uma rugosidade mínima de 1,1 nm.

A utilização de polarizações do substrato superiores a -50 V resultou sempre no descolamento dos filmes devido a uma adesão deficiente e às tensões de compressão características dos filmes de carbono. Nem a utilização de uma polarização de -50 V na fase inicial da deposição nem o bombardeamento dos filmes com iões energéticos, também na fase inicial da deposição, permitiram melhorar significativamente a adesão dos filmes.

As propriedades dos filmes depositados quer sem polarização do substrato quer com polarização do substrato variam com a espessura dos filmes devido ao efeito sombra. Apesar da aplicação de uma polarização do substrato permitir enfraquecer este efeito obtendo-se, por exemplo, filmes com menor rugosidade superficial para a mesma espessura, a morfologia dos filmes é sempre principalmente definida pelo efeito de sombra.

O aumento da tensão de carga (DC) da fonte DOMS originou rugosidades inferiores e maiores valores de dureza, ou seja, o aumento deste parâmetro revelou-se vantajoso, sendo os melhores resultados da série obtidos com um DC de 400 V. No entanto a influência deste parâmetro nas propriedades dos filmes é significativamente inferior à da polarização do substrato.

As propriedades mecânicas dos filmes depositados com polarização do substrato sugerem que a descarga DOMS gera um maior número de iões de carbono do que seria de esperar para uma descarga HiPIMS. Este resultado pode estar relacionado com a maior tensão de deposição em DOMS ou com a geração de iões de C durante os micro-arcos que se desenvolvem na superfície do alvo durante as deposições.

6.2. Trabalho Futuro

Após a realização deste trabalho conclui-se que os próximos passos a tomar para a continuação deste estudo deveriam tomar dois principais rumos. Um deles seria a resolução dos problemas encontrados na câmara do IPN com o uso da polarização do substrato, de forma a se poder usar esta fonte e levar a cabo uma série de deposições com a variação deste parâmetro. O uso da polarização do substrato, nesta câmara revelou-se promissor dado o facto de o alvo não ser interior à câmara, o que pode permitir o uso de maiores valores de tensão que os conseguidos na câmara do DEM. Outro estudo importante a realizar no seguimento deste trabalho é o estudo do uso de uma intercamada de forma a melhorar a adesão do revestimento de DLC que foi um grande problema no desenrolar deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Frieden, “The Chemical Elements of Life,” *Sci. Am.*, vol. 227, no. 1, 1972.
- [2] Y. Ren, “Diamond-like carbon coatings deposited by vacuum arc in artificial hip joints,” Universidade de Wuppertal, 2013.
- [3] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4, pp. 129–281, 2002.
- [4] F. Y. Mei, “Diamond-Like Carbon (DLC) Nanocomposite: Growth Mechanism and Material Properties,” National University of Singapore, 2011.
- [5] G. Peschel, “Carbon - Carbon bonds: Hybridization,” 2011.
- [6] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H. P. Boehm, and H. Marsh, “Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 3, pp. 473–506, Jan. 1995.
- [7] A. Grill, “Diamond-like carbon: state of the art,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, no. 2, pp. 428–434, 1999.
- [8] W. D. M. Silva, “Modificação da Superfície do Aço para Melhorias na Aderência de Filmes de DLC,” 2011.
- [9] 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.
- [10] M. Kennedy, S. Hoppe, and J. Esser, “Piston Ring Coating Reduces Gasoline Engine Friction,” *MTZ Worldw.*, vol. 73, no. 5, pp. 40–43, 2012.
- [11] 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.
- [12] J. Robertson, “The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 3, no. 4–6, pp. 361–368, Apr. 1994.
- [13] 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.
- [14] D. Lundin, “The HiPIMS Process,” Linköping University, 2010.
- [15] 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.
- [16] J. Bohlmark, “Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering,” Linköping University, 2006.
- [17] 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.
- [18] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, U. Helmersson, M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, and J. Tomas, “On the film density using high power impulse magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 2, no. 205, pp. 591–596, 2010.

- [19] B. M. Dekoven, P. R. Ward, R. E. Weiss, R. A. Christie, W. Scholl, D. Sproul, F. Tomasel, A. Anders, and L. Berkeley, “Carbon Thin Film Deposition Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering,” in *Annual Technical Meeting of the Society of Vacuum Coaters*, 2003.
- [20] 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, no. 23, pp. 1–4, 2012.
- [21] K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mráz, J. M. Schneider, H. Zoubos, and P. Patsalas, “Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 10, pp. 2706–2710, 2012.
- [22] 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, no. September, pp. 213–240, 2014.
- [23] 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, Nov. 2014.