

## **OTIMIZAÇÃO DE FONTE DE DESCARGA DC PULSADA PARA ESTUDOS DE NUCLEAÇÃO DE FILMES DE DLC**

### **RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)**

Giovanna de Souza Giuliani Barbosa (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: [giovannaetep2007@yahoo.com.br](mailto:giovannaetep2007@yahoo.com.br)

Vladimir Jesus Trava-Airoldi (LAS/INPE, Orientador)  
E-mail: [vladimir@las.inpe.br](mailto:vladimir@las.inpe.br)

**COLABORADORES**  
Luís Francisco Bonetti (CVD Vale)  
Valerie C. Corcuera (LAS/CTE/INPE)

Julho/2013

## 1. Resumo

Neste trabalho iniciado em agosto de 2011, foram feitas buscas intensas sobre as várias formas de deposição de DLC (*diamond-like carbon*) pulsada e geração de plasmas e os parâmetros de obtenção do filme de DLC, diamante tipo carbono com ou sem nanopartículas de diamantes em substratos metálicos.

Nesse relatório parcial, além de estudos sobre fontes especiais de descarga, foi desenvolvida e projetada uma válvula pulsada a ser acoplada ao reator para deposição de filmes e se ter controle preciso do fluxo de diferentes precursores de crescimento dos filmes de DLC, especialmente os que precisam ser injetados no reator na forma líquida. Conforme orientação recebida, foram pesquisados os vários tipos de bico de injeção eletrônica MPFI de carros para acréscimo ao projeto da válvula, dentre os quais se escolheu o modelo IWM52300 do fabricante Magneti Marelli. Inicialmente, foi feito um protótipo no “protoboard” para trabalhar o tempo de abertura da válvula (bico ejetor) a permitir a entrada de gases e/ou líquidos no reator. Depois foram projetados “drives” de frequência e de potência numa placa de circuito impresso com seus devidos componentes, de acordo com o que foi elaborado no protótipo. Testes foram feitos e a sua aplicação poderá ser feito em algumas amostras para estudos de DLC com nanopartículas de diamantes em nosso grupo em trabalhos futuros no grupo Dimare. O foco de investigação desse trabalho está centrado na obtenção de filmes de DLC, que pelo fato de ter a incorporação de nanopartículas de diamante, espera-se obter dureza elevada mesmo com altas taxas de deposição, foram feitas algumas amostras de DLC com nanopartículas de diamante nesses trabalhos laboratoriais, investigados alguns parâmetros de se depositar filmes de DLC ao qual podem ser significativamente aumentadas pela presença de nanopartículas em sua estrutura, com substanciais mudanças em suas propriedades tribológicas e mecânicas, especialmente quando nanopartículas de diamante são incorporados à sua estrutura durante o processo de crescimento.

## 2. Introdução Teórica

Filmes finos de Diamond-Like-Carbon - DLC para lubrificação sólida têm sido bastante utilizados e estudados para garantir baixo coeficiente de atrito e maior vida útil em ambientes limpos como a área espacial. Nanopartículas de diamante utilizadas como aditivos nos filmes de DLC podem aumentar significativamente as propriedades destes filmes para aplicação em dispositivos espaciais com bastante sucesso.

A modificação de superfície de materiais, especialmente os metálicos, requer estudos aprofundados de parâmetros de obtenção desta modificação associada ao processo de deposição do filme de DLC propriamente dito. Para tanto, além de compreender bem os mecanismos envolvidos nestes processos, os quais envolvem descargas elétricas, ou seja, a formação de plasmas com os gases precursores é necessário, também, um bom entendimento dos processos e parâmetros envolvidos em modificação de superfície e em crescimento de filmes de DLC [1].

O plasma é um dos estados físicos da matéria, similar ao gás, no qual certa porção das partículas está ionizada; é um gás formado por íons positivamente carregados e elétrons. Em cada átomo de um gás neutro, o número de elétrons que orbitam ao redor do núcleo é igual ao número de prótons que se encontram no núcleo [2]. Portanto a perda de um ou mais elétrons causa a ionização destes átomos. Dentro de uma escala de volume macroscópica, o plasma é semi-neutro, ou seja, o número de cargas negativas é igual ao número de cargas positivas [3]. A ionização ocorre e o estado ionizado se sustenta porque o gás encontra-se muito quente, pois as colisões entre os átomos são suficientemente intensas para que os elétrons sejam arrancados dos mesmos. É muito rarefeito, de maneira que os elétrons, uma vez removidos, dificilmente encontrarão um íon com o qual possam se recombinar. Para que o plasma ocorra, é necessário que o gás está sujeito a fontes externas de energia, tais como campos elétricos intensos ou radiações capazes de arrancar os elétrons dos átomos.

O plasma também é chamado de “quarto estado da matéria”. Os plasmas possuem todas as propriedades dinâmicas dos fluidos, como, por exemplo, turbulências. Como são formados de partículas carregadas livres,

plasmas conduzem eletricidade. Eles tanto geram como sofrem a ação de campos eletromagnéticos, levando ao que se chama de efeito coletivo. Isto significa que o movimento de cada uma das partículas carregadas é influenciado pelo movimento de todas as demais. O comportamento coletivo é um conceito fundamental para a definição do plasma [4].

Com eletrodos ou par de eletrodos dentro de uma câmara de descarga, aplicando uma tensão DC (corrente alternada) ou RF (radiofrequência), elétrons primários e secundários são gerados pela própria descarga e através de bombardeamento de íons no catodo (pólo polarizado negativamente) e acelerados em direção ao anodo (pólo positivo). No caminho que percorrem, causam excitação e mais ionização. O átomo usado para crescer o filme é acelerado em direção ao alvo (catodo), e através de uma reação em cadeia, pode, também, ocorrer o efeito chamado de “sputtering” que é ocorre a ejeção de átomos do alvo. Por outro lado, esses átomos ionizados podem crescer um filme diretamente no catodo quando da colisão [5].

### **2.3 Fonte**

O trabalho proposto da fonte pede o estudo de retificadores trifásicos. O retificador é um conversor de potência que converte tensão alternada em sua entrada (CA), para tensão contínua em sua saída (CC). Tecnicamente, trata-se de um conversor CA-CC [5].

Além disso, na vida diária deparamos com dispositivos físicos de dois estados tais como interruptores, contatos, diodos, transistores e outros. Dependendo do dispositivo em questão, ele pode controlar os estados ligado/desligado, baixo potencial/alto potencial. Vários circuitos podem ser formados com esses dispositivos, tais como computadores eletrônicos, sistema de chaveamento telefônico e, no caso deste projeto, fontes de alta tensão.

Em um circuito elétrico, uma chave é um dispositivo ligado a um ponto do circuito e pode tomar um dos dois estados, fechado ou aberto. No estado fechado, a chave permite que a corrente passe através do ponto, enquanto que no estado aberto nenhuma corrente passa através do ponto [6].

Um transformador de corrente (abreviadamente TC ou TI) é um dispositivo que reproduz, no seu circuito secundário, a corrente que circula em um enrolamento primário com sua posição vetorial substancialmente mantida,

em uma proporção definida, conhecida e adequada. Os transformadores de corrente, também chamados de transformadores de instrumentos, utilizados em aplicações de alta tensão (situações essas onde circulam, frequentemente, altas correntes), fornecem correntes suficientemente reduzidas e isoladas do circuito primário de forma a possibilitar o seu uso por equipamentos de medição, controle e proteção.

São classificados de acordo com o modelo do enrolamento primário, já que o enrolamento secundário é constituído por uma bobina com derivações (*taps*) ou múltiplas bobinas ligadas em série e/ou paralelo, para se obter diferentes relações de transformação. Quanto aos tipos construtivos, os TCs mais comuns, são:

- **Tipo enrolado** - este tipo é usado quando são requeridas relações de transformações inferiores a 200/5. Possui isolação limitada e portanto, se aplica em circuitos até 15 kV. Ocorre quando o enrolamento primário, constituído de uma ou mais espiras, envolve mecanicamente o núcleo do transformador.
- **Tipo barra** - transformador de corrente cujo enrolamento primário é constituído por uma barra, montada permanentemente através do núcleo do transformador.
- **Tipo bucha** - consiste de um núcleo em forma de anel (núcleo toroidal), com enrolamentos secundários. O núcleo fica situado ao redor de uma “bucha” de isolamento, através da qual passa um condutor, que substituirá o enrolamento primário. Este tipo de TC é comumente encontrado no interior das “buchas” de disjuntores, transformadores, religadores, etc..
- **Tipo janela** - tem construção similar ao tipo bucha, sendo que o meio isolante entre o primário e o secundário é o ar. O enrolamento primário é o próprio condutor do circuito, que passa por dentro da janela.
- **Tipo núcleo dividido** - transformador de corrente tipo janela em que parte do núcleo é separável ou basculante, para facilitar o enlaçamento do condutor primário.
- **Tipo com vários enrolamentos primários** - Transformador de corrente com vários enrolamentos primários distintos e isolados separadamente.

- **Tipo com vários núcleos** - transformador de corrente com vários enrolamentos secundários isolados separadamente e montados cada um em seu próprio núcleo, formando um conjunto com um único enrolamento primário, cujas espiras (ou espira) enlaçam todos os secundários [7].

Nos últimos 20 anos, uma variedade de circuitos integrados dedicados ao controle de fontes chaveadas foi desenvolvida. Os controladores que operam no modo tensão (controlando o valor médio da tensão de saída) ainda dominam o mercado, embora diversos permitam operação no modo corrente (controlando a corrente sobre o elemento indutivo do circuito). O método de controle mais utilizado é o de Modulação por Largura de Pulso, embora existam circuitos que operam com Modulação em Frequência.

Alguns CIs possuem apenas uma saída, enquanto outros fornecem duas saídas deslocadas de 180° elétricos entre si. Além disso, a maioria possui um amplificador de erro e uma referência interna, permitindo a implementação da malha de controle. As características específicas de cada CI variam em função da aplicação, do grau de desempenho esperado, das proteções implementadas, etc. Em linhas gerais pode-se dizer que os atuais CIs possuem:

- sinal MLP linear, com ciclo de trabalho de 0 a 100%;
- amplificador de erro integrado;
- referência de tensão integrada;
- tempo morto ajustável;
- inibição por subtensão;
- elevada corrente de saída no acionador (100 a 200mA);
- "soft start";
- limitação digital de corrente;
- capacidade de sincronização com outros osciladores.

O IGBT é frequentemente utilizado como uma chave, alternando os estados de condução (On-state) e corte (Of-state) aos quais são controlados pela tensão de porta, assim como em um *MOSFET*.

Se aplicarmos uma pequena tensão de porta positiva em relação ao emissor, a junção  $J_1$  ficará reversamente polarizada e nenhuma corrente irá circular através dessa junção. No entanto, a aplicação de uma tensão positiva no terminal de porta fará com que se forme um campo elétrico na região de óxido de silício responsável pela repulsão das lacunas pertencentes ao substrato tipo P e a atração de elétrons livres desse mesmo substrato para a região imediatamente abaixo da porta.

Enquanto não houver condução de corrente na região abaixo dos terminais de porta, não haverá condução de corrente entre o emissor e o coletor porque a junção  $J_2$  estará reversamente polarizada, bloqueando a corrente. A única corrente que poderá fluir entre o coletor e o emissor será a corrente de escape (leakage).

Uma característica desta região de operação é a tensão direta de breakdown, determinada pela tensão breakdown da junção  $J_2$ . Este é um fator extremamente importante, em particular para dispositivos de potência onde grandes tensões e correntes estão envolvidas. A tensão de breakdown da junção  $J_2$  é dependente da porção mais fracamente dopada da junção, isto é, a camada N- isto se deve ao fato de que a camada fracamente dopada resulta em uma região de depleção desta junção mais larga. Uma região de depleção mais larga implica em um valor máximo de campo elétrico na região de depleção que o dispositivo poderá suportar sem entrar em breakdown mais baixo, o que implica no fato de que o dispositivo poderá suportar altas tensões na região de corte. Esta é a razão pela qual a região N- da região de arrastamento é mais levemente dopada que a região tipo P da região de corpo (Body). Os dispositivos práticos geralmente são projetados para possuírem uma tensão de breakdown entre 600 V e 1200 V.

Ao aplicarmos uma tensão entre porta e emissor do dispositivo, fazendo a porta possuir uma tensão positiva com relação ao emissor, uma corrente de pequena intensidade e de curta duração circula pela porta de forma a carregar a capacitância parasita que existe entre a porta e a porção semicondutora logo abaixo do terminal de porta. Como já foi dito, a tensão faz com que um campo

elétrico apareça entre o terminal de porta e a porção de semiconductor **p** logo abaixo da porta. Este campo elétrico atrai alguns elétrons livres da própria região tipo **p** e alguns elétrons livres das porções **n+** localizadas dentro desse substrato **p**, em virtude do fato de essa região estar fortemente dopada. Ao aumentarmos a tensão entre a porta e o emissor, conseqüentemente, aumentaremos esses campos elétricos e mais portadores negativos serão atraídos para a região imediatamente abaixo do terminal de porta.

Quando a tensão entre a porta e o emissor atinge um determinado valor limite que dependa do dispositivo conhecida como tensão de limiar (threshold voltage), simbolizada por  $V_{th}$ , a quantidade de elétrons livres acelerados pelo campo elétrico é tão grande que a região imediatamente abaixo da porta acaba por se transformar do tipo **p** para o tipo **n**, fenômeno conhecido como inversão sendo a camada que sofreu o processo recebe o nome de camada de inversão, mais comumente conhecida como canal.

Com a formação deste canal, temos uma ligação do tipo **n** entre a pequena região **n+** e a região de arrastamento, tal canal permite a condução de corrente através de uma pequena região na junção J1 que estava reversamente polarizada antes de a tensão entre porta e emissor atingir o valor limiar. Dessa forma, elétrons serão transportados através deste canal até a região de arrastamento onde irão fazer parte da corrente que circula pela junção J3 que está diretamente polarizada, fazendo com que o “diodo” formado pela junção J3 entre em condução. Com este efeito, temos que a camada **p+** conectada ao coletor injeta lacunas positivamente carregadas na região de arrastamento **n-**.

Essa injeção de lacunas da região de arrastamento causa a modulação da condutividade da região de arrastamento onde as densidades de ambos os portadores, elétrons livres e lacunas atingem valores muito mais elevados que aquela que a região **n-** geralmente apresenta. É esta modulação de condutividade que dá ao IGBT sua baixa tensão de condução entre os terminais de coletor e emissor do IGBT por causa da reduzida resistência da região de arrastamento, isto se deve ao fato de que a condutividade de um material semiconductor é proporcional à densidade de portadores deste material. Assim, o IGBT poderá drenar correntes elevadas com poucas perdas de potência, como o que ocorre em um transistor bipolar.



Algumas das lacunas injetadas na região **n**- são recombinadas nesta mesma região com os elétrons livres desta camada. No entanto, as maiores partes das lacunas que alcançam a região não se recombinam e alcançam a junção J2 que está reversamente polarizada. Assim, as lacunas encontram um campo elétrico favorável ao seu movimento, justamente por causa da polarização reversa da junção. Com este campo elétrico da junção J2, as lacunas serão arrastadas por meio da corrente de difusão pela região de arrastamento atravessando a junção J2 até serem coletadas pela região do tipo **p** onde está conectado o terminal de coletor [9].

Vários materiais derivados dos filmes de carbono diamante têm sido desenvolvidos para mudar e melhorar as suas propriedades. Tais materiais são semelhantes em estrutura ao DLC, mas além de átomos de carbono e / ou hidrogênio, podem ser incluídos átomos de nitrogênio (NDLC), de silício (SiDLC), de flúor (FDLC) e de metal (MeDLC). A maioria das modificações tem sido feitas no DLC para reduzir as suas típicas elevadas, tensões internas de compressão (N, Si, incorporação de metal), para reduzir a sua energia superficial. Para abaixar ainda mais, o seu já baixo coeficiente de atrito a incorporação de F ou Si-O se faz necessária. Para modificar suas propriedades elétricas a incorporação de N tem sido utilizada para melhorar as propriedades de emissão de campo de DLC. Os filmes de DLC modificados são depositados pelas mesmas técnicas que os filmes regulares por meio da adição de espécies que contêm os elementos modificadores para o ambiente de deposição [10].

Para aplicações mecânicas, é desejável maximizar o grau de dureza, o qual significa minimizar a incorporação de hidrogênio, isto exige a utilização de um precursor com relação H/C pequena, tal como acetileno ou benzeno, já que isso afeta fortemente a taxa de H/C do filme resultante [11].

A pesquisa e a determinação de metodologias de purificação, funcionalização e dispersão de nanopartículas de diamante em diferentes solventes orgânicos são as etapas mais importantes para o sucesso de crescimento de filmes de DLC sobre substratos de ligas de titânio Ti6Al4V.

Nanopartículas de diamante tem um tamanho de partícula extremamente pequeno de cerca de 4-5 nm e normalmente forma micro aglomerados. Essencialmente, controlando a química da superfície e os aglomerados dessas partículas é o pré-requisito para as aplicações de ND. Existem várias

estratégias para alcançar uma homogeneização das funcionalizações primárias na superfície das nanopartículas:

- a) A reação com oxidantes contendo oxigênio conduz a uma oxidação de ambos os grupos alquilo e hidroxialquilo. A partir da oxidação uma quantidade significativa grupos funcionais contendo oxigênios introduzidos sobre a superfície da partícula por oxidação térmica são principalmente ácido carboxílico (-COOH), estes dominam as propriedades de superfície da nano partícula oxidada [12].
- b) Uma homogeneização redutora da superfície da nanopartícula de diamante pode ser realizada de diferentes maneiras e com resultados bastante variáveis. A hidrogenação de superfície deve ser conduzida a temperaturas elevadas em uma corrente de hidrogênio [13] e pressão elevada num reator de tubo. Ambos os grupos funcionais e domínios gráfiticos sobre a superfície podem ser hidrogenados desta maneira. Plasma de hidrogênio é aplicado para atingir concentrações mais elevadas de hidrogênio reativo. Outra técnica é um reator empregue para a deposição de vapor de diamante. Átomos de hidrogênio gerados em um filamento quente apresenta uma reatividade maior. A monitoração deste processo desde cerca 900°C sobre a superfície pode ser considerada totalmente hidrogenada. Após hidrogenação, ligações C-H são formadas [14].

Não obstante o tipo da funcionalização escolhida reaglomeração imediata ocorre quando há remoção do agente de dispersão. Consequentemente, as reações de fase sólida do tipo hidrogenação ou ozonização não pode ser somente aplicada, mas toda a etapa adicional deve ser executada na solução coloidal uma vez preparada. Portanto é apreciável ter a superfície da nano reagida imediatamente depois da exposição com um agente de dispersão por exemplo. Assim uma estratégia útil consiste em uma funcionalização e uma desaglomeração simultânea das nano partículas de diamante [14].

O dispersante utilizado é o elemento chave e sua seleção está relacionada com as propriedades de superfície do pó de nanodiamante. O dispersante ancora de forma estável sobre as superfícies das nanopartículas para dispersar o pó através da formação de complexos ND-DISPERSANTE [12].

Uma adição considerável da energia é exigida em particular porque as nanopartículas são mantidas unidas não somente por forças eletrostáticas, mas igualmente por ligação química. Uma dispersão completa de aglomerados do diamante é possível em um moinho de atrito usando esferas de zircônia com diâmetros de 30 a 50  $\mu\text{m}$  (em vez do moinho um ultrassom de ponta de alta energia pode ser usado também). As forças de cisalhamento geradas destroem os aglomerados do diamante e liberam as nanopartículas [14].

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Produção da Válvula injetora de líquido precursor

Com o conhecimento adquirido de fontes especiais, onde larguras e amplitudes de pulso, bem como a frequência, partiu-se para o desenvolvimento de uma “fonte” pulsada, circuito, esse, para promover a abertura e fechamento de um bico injetor, de forma a se poder controlar o fluxo de gás e/ou líquido através de seu orifício.

Foram feitos testes de bancadas no circuito do bico injetor e cujos resultados estão descritos no item a seguir, onde esforços foram colocados em cima do desenvolvimento do circuito de bico injetor de maneira prioritária.

Materiais usados para montagem manual dos drives de frequência e de potência:

- CI 89C2051
- Resistores: 8,2 k Ohms, 2.2k Ohms, 470 Ohms, 500 Ohms, 2Kk Ohms, 10 k Ohms, 1 k Ohms;
- Cristal de 24.000;
- Capacitor cerâmico de 33p Farady;
- Leds amarelo, branco e vermelho;
- Transistor BC327 , BC 337 e IRF 630;
- Bico injetor M PFI Magnetti Marelli IWM52300 injetor de combustível.

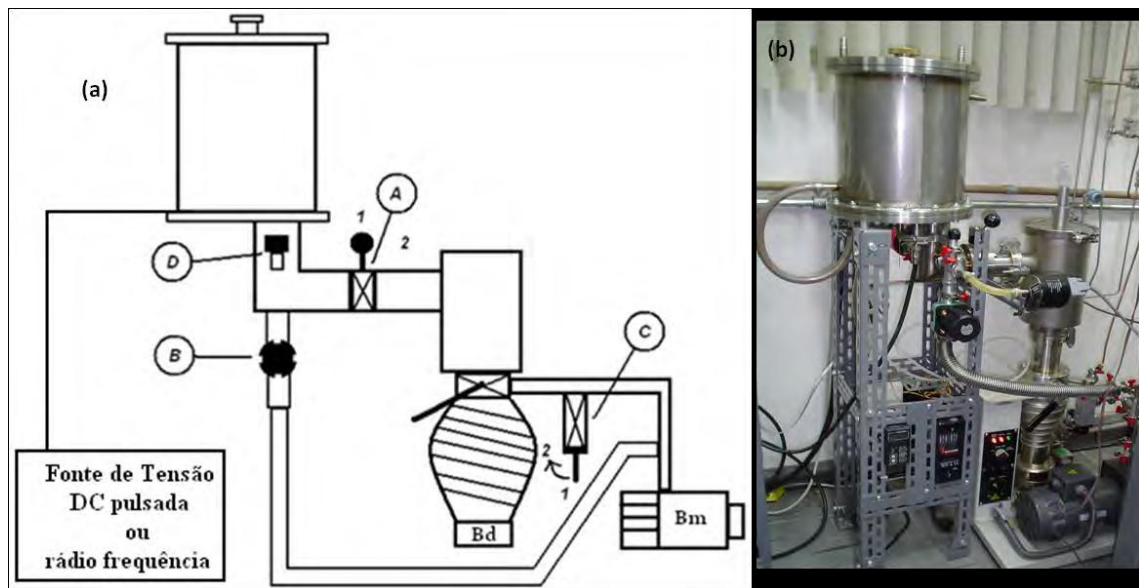
### **3.2 Produção das amostras e deposição dos filmes de DLC**

A preparação e limpeza dos substratos é o processo que antecede o processo de deposição do filme e necessário para uma boa aderência do filme de DLC à superfície do substrato. As impurezas removidas são, por exemplo, poeira, óxidos, óleos, entre outras.

O substrato utilizado para a deposição do filme foi silício polido com orientação cristalina (100). As amostras foram limpas em banho de ultrassom com acetona PA, por 10 minutos, e secas utilizando um jato de nitrogênio seco.

A deposição dos filmes finos de DLC foi realizada utilizando-se a técnica DC pulsada PECVD. A câmara utilizada para a deposição dos filmes é cilíndrica, feita de aço inoxidável e possui um volume de 25 litros. Ela é composta por um catodo (que é também porta substrato) de aço inoxidável, com 10 cm de diâmetro e refrigerado com água, permitindo que a deposição seja feita em temperatura próxima a ambiente, o que possibilita a aplicação do filme em diversos substratos, tais como plástico, vidros e etc. Uma bomba difusora e uma mecânica estão acopladas a esta câmara de deposição, o que permite atingir pressões de até  $10^{-6}$  Torr. O fluxo dos gases injetados é regulado por fluxímetros devidamente calibrados para cada gás.

A fonte DC tem possibilidade de variação na intensidade e largura de pulso. Ela foi projetada e desenvolvida no laboratório do LAS/CTE/INPE. O catodo é ligado à fonte de alimentação que trabalha em uma frequência de 20 kHz e possui duração do pulso variável entre 5 e 95% do ciclo total. Uma fotografia da câmara de deposição e um diagrama esquemático do sistema de deposição podem ser vistos na Figura1 [15].



A, B	Válvulas conectoras entre a câmara de deposição e as bombas mecânica e difusora
D	Válvula de escape da câmara de deposição
Bm	Bomba mecânica
Bd	Bomba difusora

Figura **Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento.** 2.1- (a) Diagrama esquemático do sistema de deposição dos filmes de DLC. (b) Fotografia da câmara de deposição Fonte: [15].

Uma limpeza física será realizada a partir de uma descarga com Argônio, a uma pressão de  $8,5 \cdot 10^{-2}$  torr, com o objetivo de remover a camada de oxido e/ou outras sujeiras superficiais. Posteriormente, em um dos experimentos foi crescido uma interface de silício amorfo a partir do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) e por fim o filme foi depositado utilizando-se uma descarga DC-pulsada, em atmosfera de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) e/ou líquido heptano ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) como fonte de carbono.

Os parâmetros de deposição dos filmes estão descritos a seguir. Cada tabela abaixo descreve os vários experimentos realizados.

Tabela **Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento..1** - Parâmetros de deposição do filme de DLC

	<b>Gás/ Líquido</b>	<b>Tempo</b>	<b>Tensão na Fonte (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>
<b>1. Limpeza</b>	Argônio	30 min	-650	$8,5 \cdot 10^{-2}$
<b>2. Precursor (DLC)</b>	Heptano	4 horas	-700	$9 \cdot 10^{-2}$

Tabela **Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento..2** - Parâmetros de deposição do filme de DLC

	<b>Gás/ Líquido</b>	<b>Tempo</b>	<b>Tensão na Fonte (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>
<b>1. Limpeza</b>	Argônio	20 min	-650	$8,5 \cdot 10^{-2}$
<b>2. Interface de Silício</b>	Silano	20 min	-700	$9 \cdot 10^{-2}$
<b>3. Precursor (DLC)</b>	Heptano +THF	4 horas	-800	$9 \cdot 10^{-2}$

### 3.2.1. Preparo da solução coloidal precursora de filme de DLC

O nanodiamante (ND) utilizado neste estudo foi produzido por síntese de detonação e fornecido pela *International Technology Center* (ITC), tendo um tamanho médio de partícula de 4 nm.

Algumas estratégias para alcançar uma homogeneização das funcionalizações primárias na superfície das (ND) foram utilizadas. A homogeneização redutora (hidrogenação) e a homogeneização oxidante (oxigenação) da superfície das nanopartículas de diamante foram realizadas com a finalidade de introduzir uma quantidade significativa grupos funcionais sobre a superfície das NDs de C-H e de ácido carboxílico (-COOH) respectivamente [14].

A hidrogenação da superfície das NDs foi feita por meio do método de deposição química a partir de fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD – *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). As condições utilizadas para a funcionalização do pó de diamante foram: fluxo gasoso de H<sub>2</sub> de 100 sccm; corrente total de 18,5 A em 5 filamentos de tungstênio, de 125 µm de diâmetro que se encontram cerca de 5 mm de distância do suporte com o pó de diamante e dispostos aproximadamente 3 mm um do outro; tempo de

hidrogenação por 4 horas aproximadamente; pressão mantida constante dentro do reator de 50 torr e temperatura monitorada no suporte de 750° C.

A oxidação térmica do pó de nanodiamante como recebido foi realizada por tratamento num forno tubular de quartzo e mantido a temperatura em 480°C sob fluxo de ar por um período de tempo de 4,0 horas. As NDs hidrogenadas e oxidadas termicamente são denotadas como ND-H e ND-COOH no texto que se segue, respectivamente.

Em experimentos que envolvem dispersão de nanopartículas, 1% em peso do pó de ND-COOH foi disperso em THF (solvente orgânico) contendo 30% em peso de um hidrótropo (com base no peso de ND) previamente adicionado. Como hidrótropo a pentilamina (AMILAMINA) (99%, Sigma-Aldrich, Brasil) foi utilizada.

A n-pentilamina com fórmula química  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  foi utilizado como um dispersante catiônico durante os experimentos. Trata-se de uma amina primária e foi fornecida pela empresa alemã Sigma-Aldrich. Este reagente utilizado para síntese química de outros compostos na indústria farmacêutica é solúvel em solventes orgânicos como o heptano e possui na “cabeça” hidrofílica o grupo funcional ( $\text{NH}_2$ ).

A 2ª solução coloidal precursora de filme de DLC foi preparado com THF como solvente orgânico e adicionado pó de ND-H. Para esse tipo de mistura não é necessário acrescentar um hidrótropo já que as ND-H apresentam caráter catiônico.

Cada mistura foi desaglomerada inicialmente por um ultrassom de ponta de alta energia (Sonifier VCX 750, Sonics & Materials, INC, EUA) por 10 min. Cada suspensão preparada foi desaglomerada mais ainda por meio de uma trituração mecânica no equipamento de moagem húmida, moinho de bolas planetário de alta energia (PM 100 CM, Retsch GmbH, Alemanha). O tempo de moagem foi de 40 minutos e a velocidade periférica do rotor foi fixada em 500 rpm. O tamanho das esferas de zircônia era de 30  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2 Deposição dos filmes de DLC com ND

O procedimento de deposição de filme de DLC contendo nanopartículas de diamante (DLC-ND) inicia-se a partir de um filme básico de DLC depositado a partir do gás metano (CH<sub>4</sub>).

Os filmes de DLC contendo partículas de diamante cristalino foram preparados a partir das soluções coloidais precursoras de filmes de DLC preparadas conforme descritas no item anterior em THF na concentração de 0,02% p/p ou 0,2 g/l.

Os parâmetros de deposição dos filmes estão descritos a seguir. Cada tabela abaixo descreve os vários experimentos realizados.

Tabela 3 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLC-ND.

	<b>Gás/ Líquido</b>	<b>Tempo</b>	<b>Tensão na Fonte (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>
<b>1. Limpeza</b>	Argônio	30 min	-650	$8,5 \cdot 10^{-2}$
<b>2. Filme de DLC</b>	Heptano+ THF+NH <sub>2</sub> + ND-COOH	4 horas	-700	$9 \cdot 10^{-2}$

Tabela 4 - Parâmetros de deposição dos filmes de DLC.

	<b>Gás/ Líquido</b>	<b>Tempo</b>	<b>Tensão na Fonte (V)</b>	<b>Pressão (torr)</b>
<b>1. Limpeza</b>	Argônio	30 min	-700	$8,5 \cdot 10^{-2}$
<b>2. Filme de DLC</b>	Metano	1 hora	-800	$9 \cdot 10^{-2}$
	Metano Heptano+ THF+ND-H	2 horas	-800	$9 \cdot 10^{-2}$



### 3.3 Caracterização das amostras

A seguir, são descritas as técnicas de caracterização utilizadas nas amostras dos filmes depositados sobre silício.

#### 3.3.1 Perfilometria

Para a determinação da tensão interna dos filmes foi usado o perfilômetro Tencor Alpha-Step 500 para medir a curvatura do substrato antes e após a deposição. A tensão interna é calculada utilizando-se a equação de Stoney (1909):

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

- onde:
- $E_s$  é o módulo de Young;
  - $\nu$  é a razão de Poisson;
  - $t_s$  é a espessura do substrato;
  - $T$  é a espessura do filme;
  - $h$  e  $h_0$  são os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato
  - $L$  é o comprimento da varredura.

Devido ao fato da espessura dos filmes ser muito menor que a do substrato, a maior fonte de erro no cálculo da tensão provem da medida da curvatura [16]. O modelo de Stoney propõe um substrato inicialmente plano. Para minimizar esse efeito, foram escolhidos substratos com curvatura inicial menor que  $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  [17].

#### 3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a estrutura de materiais como o DLC e também com relação ao seu grau de desordem [18]. Esta técnica é amplamente usada devido à sua simplicidade, ser não-destrutiva e fornecer uma informação qualitativa sobre o material estudado [11].

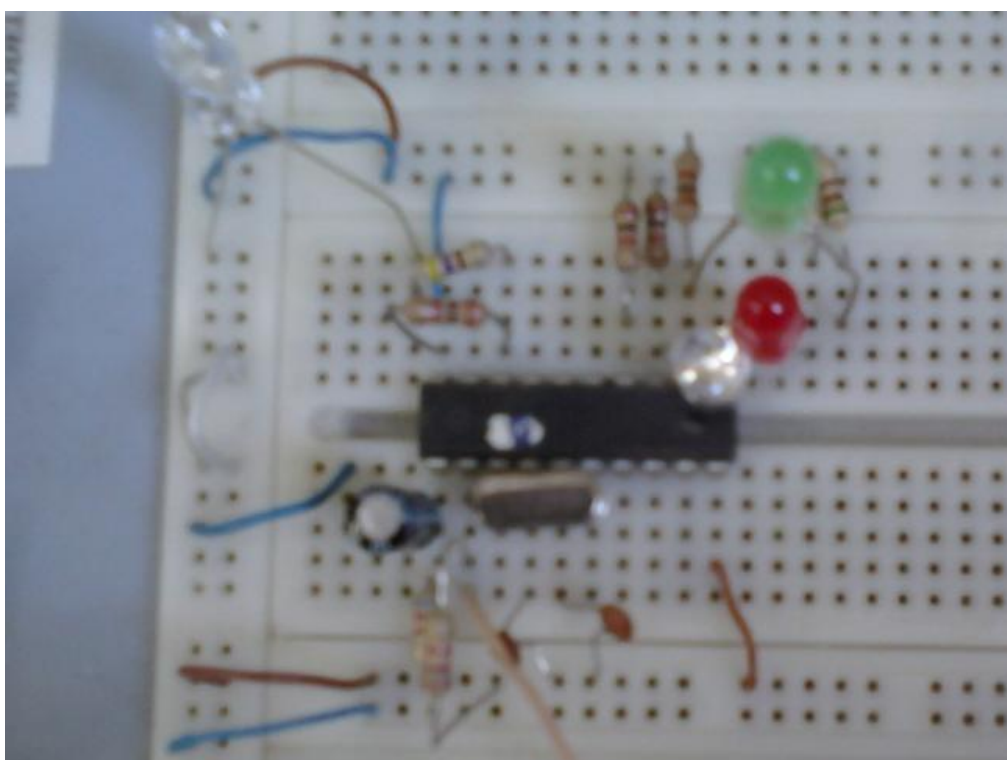
As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um sistema Renishaw 2000 com um laser iônico de  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) com geometria de

retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente 0,6 mW e a área do laser de aproximadamente  $10 \mu\text{m}^2$ . O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em  $1.332 \text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no ar e à temperatura ambiente. A taxa de hidrogenação, ou conteúdo de hidrogênio nos filmes de DLC, também pode ser determinada por espectros Raman, pois uma típica assinatura do hidrogênio presente nos filmes de DLC hidrogenados é visível pelo espectro Raman é o aumento da fotoluminescência para altas concentrações de hidrogênio ( $> 15\%$ ). Isto se deve à saturação de hidrogênio através da recombinação de centros não radioativos [19]. A razão entre a inclinação  $m$  do ajuste linear em relação à linha de base e à intensidade do pico G,  $m/I(G)$ , pode ser empiricamente usada para medir o conteúdo de hidrogênio ligado, utilizando a equação 2:

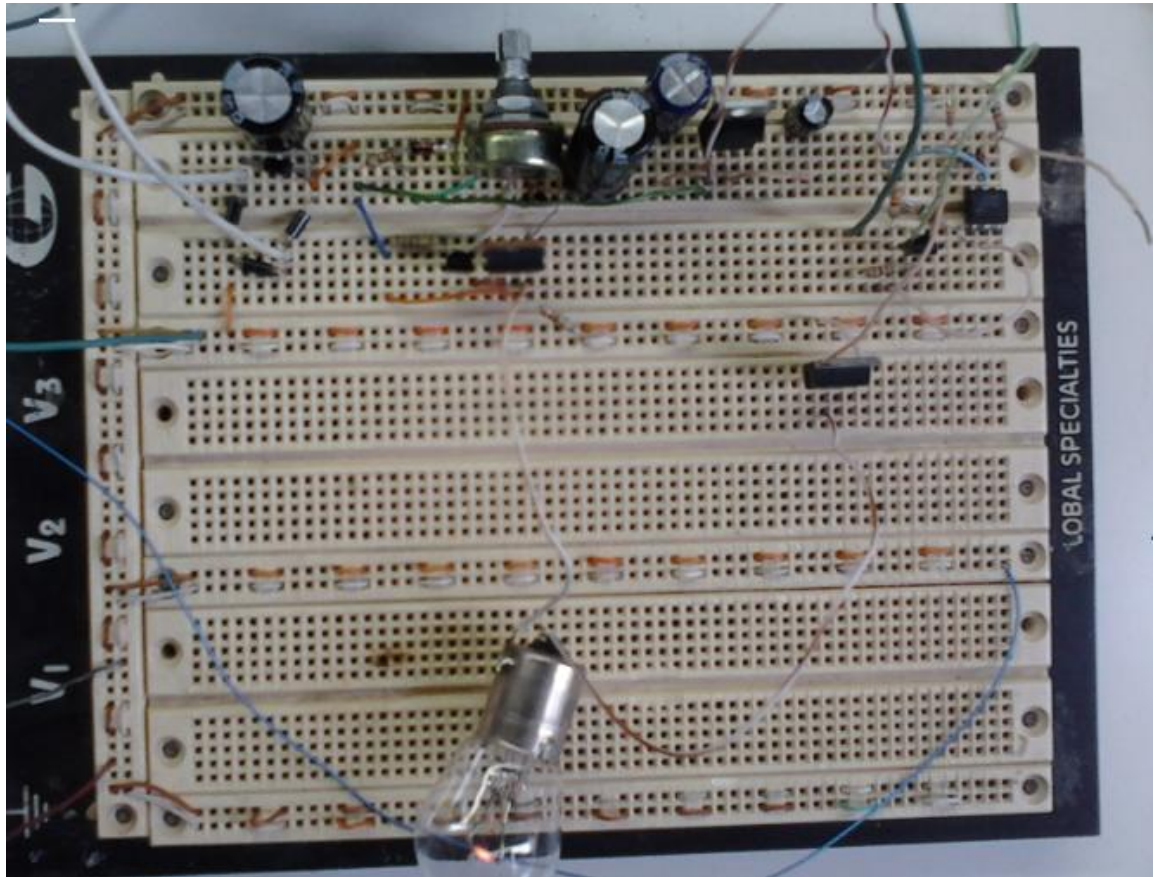
$$H(\%) = 21,7 + 16,6 \log \left[ \frac{m}{I(G)} (\mu\text{m}) \right] \quad [10]. \quad (\text{Eq. 2})$$

#### 4. Resultados e discussão

A foto, mostrada na Fig. 1 contém o circuito feito no “*protoboard*” no laboratório da Empresa CVD Vale. Onde neste circuito foram feitas a montagem do microcontrolador do sistema ao qual se define em quais tempos a válvula vai ser aberta e fechada



**Figura 1. Circuito de teste do microcontrolador**



**Figura 2. Circuito de teste do regulador de tensão para acionar através de pulsos o bico injetor**

Na Figura. 2 contém o circuito feito no “*protoboard*” no laboratório da Empresa CVD Vale. onde se encontra o circuito da fonte reguladora de tensão onde entra 220V e regula a tensão para 15V passando 5V para o circuito do microcontrolador fazendo com que esta tensão acione o bico injetor através de pulsos de corrente de até 15V.

Os equipamentos mostrados nas figuras 3 e 4 são utilizados na Empresa CVD Vale como a Fonte de testes em bancadas e o osciloscópio, usado para encontrar as frequências. Podendo ser mudados conforme solicitados em pesquisas.



**Figura 3. Fonte de teste.**



**Figura 4. Osciloscópio de teste**

Na Fig. 5 mostra-se o circuito já montado, testado e em fase de conclusão para ser acoplado no Reator para futuras pesquisas de crescimento de filmes de DLC que venham utilizar o processo de injeção de gás ou líquido de forma pulsada. Deve-se acrescentar que as formas de pulsos, em termos de largura, distância e frequência serão objetos de intensos estudos que se seguirão.



**Figura 5. Placa do Circuito Impresso**

Na Fig. 5 mostra-se um bico injetor MPFI normalmente utilizados nos carros e será usado em nosso *circuito de frequência e potência para assim que necessário injetar gases ou líquidos em futuras pesquisas no INPE.*



- **Figura 6. Bico de injeção eletrônica**

Na Fig. 6 Bico de injeção eletrônica conforme dados informados pelo fabricante Magneti Marelli tem pressão máxima de operação de 450 kPa, tensão mínima de 6V e 14V no máximo

- Corrente mínima e máxima de 0,5 e 2,5 A
- Tempo de abertura de 1,6 ms (milisegundos).

Os resultados obtidos até o momento foram satisfatórios. Com os resultados das frequências de abertura a cada 3 segundos no led branco, a cada 30 segundos no led vermelho e a cada 60 segundos no led amarelo; que corresponde aos tempos que o bico leva para ser acionado. Desta forma foi caracterizada esta primeira fase de testes do sistema de controle de abertura e fechamento do bico injetor.

As análises de perfilometria e espectroscopia Raman são essenciais para avaliar a espessura, qualidade e a estrutura dos filmes de DLC e DLC-ND produzidos.

#### **4.1. Resultados de Perfilometria**

A taxa de deposição foi determinada por medidas de perfilometria, dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição. Uma região do substrato foi coberta com tinta, que foi removida com acetona depois da deposição. Com o perfilômetro pode-se então medir o degrau formado entre as regiões do substrato com e sem o filme de DLC depositado.

Nas tabelas abaixo apresentam os resultados das taxas de deposição obtidas nos crescimentos dos filmes de DLC de acordo com a tensão utilizada.

O maior valor da taxa de crescimento (1,35  $\mu\text{m/h}$ ) foi obtido utilizando-se ND-H em 800 V. Esse valor médio é superior ao obtido com heptano, que apresentou taxa de crescimento médio de  $\sim 1,0 \mu\text{m/h}$  comparável ao do gás metano na mesma tensão (700V) já obtido em trabalhos anteriores por outros alunos do grupo. O aumento na taxa de deposição foi observado com o aumento da tensão aplicada.

Tabela **Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento..3** -. Taxa de deposição (valor médio) do filme de DLC de acordo com o líquido precursor e a tensão aplicada.

Líquido precursor	Tensão	Taxa de crescimento ( $\mu\text{m/h}$ )
Heptano	700V	$0,99 \pm 0,13$
Heptano+THF	800V	$0,51 \pm 0,06$

O maior valor da taxa de crescimento (1,35  $\mu\text{m/h}$ ) foi obtido utilizando-se ND-H em 800 V. Esse valor médio é superior ao obtido com heptano, que apresentou taxa de crescimento médio de  $1,0 \mu\text{m/h}$  comparável ao do gás metano na mesma tensão (700V) já obtido em trabalhos anteriores por outros alunos do grupo [15], O aumento na taxa de deposição foi observado com o aumento da tensão aplicada.

Tabela **Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento..4** -. Taxa de deposição (valor médio) do filme de DLC-ND de acordo com o líquido precursor e a tensão aplicada.

Líquido precursor	Tensão	Taxa de crescimento ( $\mu\text{m/h}$ )
Heptano+THF+ NH <sub>2</sub> +ND-COOH	700V	$0,88 \pm 0,28$
Metano+Heptano+ THF+ND-H	800V	$1,35 \pm 0,26$

As tensões internas e externas desenvolvem-se durante o processo de formação dos filmes. A formação de tensões externas é devido à diferença



da expansão térmica do filme e do substrato, e as tensões internas devido à presença de impurezas, de um ordenamento estrutural incompleto ou por reordenamento estrutural. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico permitirá o desenvolvimento de tensões internas elevadas. A tensão total (interna e externa) pode ser obtida mediante a medida de deflexão do substrato.

Os resultados das tensões internas obtidas nos crescimentos dos filmes de DLC e DLC-ND não foram possíveis de serem medido devido a delaminação ocorrida em todas as amostras. A delaminação pode ser evitada por meio de resfriamento gradativo (manter a tampa fechada do reator após término da deposição do filme), etapa do processo que será realizada nas próximas amostras.

#### **4.2. Resultados de Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é muito mais sensível aos sítios de configuração  $sp^2$  devido a sua maior seção transversal [19], que aos de configuração  $sp^3$ . Dos diferentes estudos realizados, tem sido encontrada certa dependência da posição e da largura das bandas  $D$  e  $G$ , assim como da razão das suas intensidades,  $I_D / I_G$ , com as propriedades mecânicas, estruturais e ópticas dos filmes de DLC.

Estudos sugerem que as mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas  $D$  e  $G$  podem estar ligadas às variações estruturais dos filmes, como a razão das hibridações de carbono  $sp^3/sp^2$  e ao tamanho dos cristais nos filmes [20], [21]. A posição das bandas  $D$  e  $G$  também é usada como um indicador das propriedades dos filmes de DLC [22]. Segundo Tamor e Vassel (1994), a posição da banda  $G$  desloca-se para frequências menores com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes [21].

Os parâmetros obtidos pelos espectros Raman de filmes de DLC como posição das bandas  $D$  e  $G$ , largura a meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) da banda  $G$ , razão entre as intensidades das bandas  $D$  e  $G$  ( $I_D/I_G$ ) e taxa de hidrogenação, de acordo com o líquido precursor utilizado e a tensão de auto polarização aplicada durante o processo de deposição, estão resumidos nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela **Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento..5** - Parâmetros (valor médio) obtidos pelos espectros Raman do filme de DLC.

Líquido Precursor	Tensão	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (G) (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	[H] (%)
Heptano	700V	1.283,8	1.529,2	177,9	0,56	33,70
Heptano +THF	800V	1.327,2±18,1	1.531,5±5,9	144,5±9,0	0,21±0,10	33,22±0,17

A determinação do hidrogênio utilizando-se o Raman visível (514 nm) é possível até para teores de hidrogênio menores que 45 %. Para valores maiores que 45 %, a fotoluminescência chega a mascarar o sinal Raman e impossibilitando a localização do pico G. Para a determinação do teor de hidrogênio, com valores superiores a 45 %, e utilizando a técnica Raman, é necessária a utilização de um laser UV com comprimento de onda de 244 nm, para que a influência da fotoluminescência do filme não venha a mascarar o pico G.

Tanto FWHM(G) como a posição da banda G medem a desordem do material. Entretanto, FWHM(G) é mais sensível à desordem estrutural, enquanto que a posição da banda G é mais sensível à desordem topológica [19]. A desordem estrutural aumenta com o ângulo da ligação e comprimento das distorções, enquanto que a desordem topológica aumenta com o tamanho e a forma da distribuição dos aglomerados de *sp*<sup>2</sup>.

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a estrutura química dos filmes de DLC e DLC-ND. Nas próximas tabelas estão descritos os principais parâmetros obtidos pelos espectros Raman de filmes de DLC-ND.

Tabela **Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento..6** – Parâmetros (valor médio) obtidos pelos espectros Raman do filme de DLC-ND.

Líquido Precursor	Tensão	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (G) (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	[H] (%)
Heptano+ THF+NH <sub>2</sub> +	700V	1.293,9±8,5	1.530,5±6,5	150,4±11,8	0,46±0,35	36,20±2,56

<b>ND-COOH</b>						
<b>Metano+ Heptano+ THF+ND-H</b>	800V	1.328,2 $\pm$ 35,2	1.533,4 $\pm$ 6,5	157,1 $\pm$ 9,8	0,46 $\pm$ 0,13	39,76 $\pm$ 3,36

A redução da razão  $I_D/I_G$  (tabelas 4.5 e 4.6), juntamente com o deslocamento da posição da banda  $D$  para maiores valores de frequência, é interpretada como um aumento nos domínios do tipo-diamante nos filmes de DLC [23] e [24]. Para o filme de DLC-ND, pode ser deduzido que a relação  $sp^3/sp^2$  aumentou ligeiramente com a presença das nanopartículas de diamante.

## 5. Conclusão

Este relatório é parte muito importante de meu aprendizado, pois foi possível aprender e desenvolver uma importante busca bibliográfica dentro dos padrões hoje exigidos. Mas acima de tudo o aprendizado de sistemas eletrônicos mais complexos e a prática laboratorial a que me foi dada a oportunidade de participar certamente foi a parte mais importante neste início de atividade científica estar em contato.

Quanto aos resultados, de respostas do circuito propriamente dito, posso afirmar que teremos muito a aprender e desenvolver observou-se que para resultados preliminares, essas frequências poderão ser adequadas para o bom desempenho do bico injetor nesta fase inicial, pois somente através da escolha do melhor tempo de resposta do bico é que vamos buscar novas e melhores condições de operação da válvula pulsada que requisitos para se obterem resultados mais objetivos em cada projeto a serem discutidos e pesquisados no INPE.

Quanto às amostras estudadas de DLC com e sem nanopartículas de diamantes a metodologia desenvolvida para a funcionalização e dispersão das NDs em solventes orgânicos se mostrou efetiva. Uma solução coloidal estável de ND-COOH foi feita a partir de um solvente polar, entre eles está o tetra-hidrofurano (THF)

As análises de perfilometria demonstraram que a suspensão com ND-H forneceu maiores taxas de crescimento do que o líquido de heptano ( $C_7H_{16}$ ), isso se deve a presença de aglomerados maiores de ND-H que aumentam a espessura do filme.

A espectroscopia Raman revelou que os filmes de DLC-ND apresentam posição das bandas *D* e *G* comparáveis com os filmes de DLC depositados a partir de hidrocarbonetos já utilizados pelo grupo em trabalhos anteriores e que os teores de hidrogênio, [H] (%), contidos no filme não ultrapassou o valor aceitável de 45 %. Isto prova que as soluções coloidais precursoras de filme de DLC preparadas são propícias para deposição de filmes de DLC com a incorporação de nano partículas de diamante.

Em razão destes testes podemos concluir que será mais eficiente o uso da válvula apresentada neste relatório final, pois melhoraria o uso de soluções coloidais e com certeza controlaria a quantidade de fluxo dentro da válvula pulsada e a partir de agora faremos novas amostras para estudar os melhores parâmetros de cada tipo de amostras no INPE.

## 6. Referências bibliográficas

- [1] ROBERTSON J. *Material Science and Engineeringr ELSEVIER* 37 (2002) 129-281
- [2].CALLISTER WILLIAM D. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING New York,NY,1991.
- [3] [pt.wikipedia.org/wiki/Física\\_de\\_Plasmas](http://pt.wikipedia.org/wiki/Física_de_Plasmas)
- [4] [WWW.medio.com.br](http://WWW.medio.com.br)
- [5] [WWW.cp.com.br/upl/artigo\\_13.pdf](http://WWW.cp.com.br/upl/artigo_13.pdf)
- [6] [WWW3.di.ufpb.br/Jose/sistemas.doc](http://WWW3.di.ufpb.br/Jose/sistemas.doc)
- [7] BOYLESTAD ROBERT L.N. *DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS E TEORIA DE CIRCUITOS* 1998
- [8] <http://www.dsce.fee.unicamp.br/~antenor>
- [9] [WWW.gta.ufrrj.br/grad/01\\_1/igtb/Pagina\\_IGBT](http://WWW.gta.ufrrj.br/grad/01_1/igtb/Pagina_IGBT)
- [10] A. GRILL, Diamond-like carbon: state of the art, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999), pp.428-434

- [11]. ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R: Report*, v. 37, p. 129-281, 2002
- [12] C.C. LI, C.L. HUANG, Preparation of clear colloidal solutions of Physicochemical and Engineering Aspects 353 (2010), pp.52-56
- [13] HEES, J.; KRIELE, A.; WILLIAMS, O. A. Electrostatic Self Assembly of Diamond Nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 2011, 509, 12-15.
- [14] A.KRUEGER, *Carbon Materials and Nanotechnology* (Wiley- VCH, Weinheim, Germany, 2010).
- [15] BONETTI, L. F. Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais) Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 2008.
- [16] PENG, X.L.; CLYNE, T.W. Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates. *Diamond and Related Materials*, v. 7, p. 944-950, 1998.
- [17] JACOBSON, L.G. Estudo dos efeitos da incorporação de germânio em filmes de carbono amorfo. Tese de Doutorado em Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- [18] TUINSTRAN, F.; KOENING, J.L. Raman Spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, v. 53, p. 1126-1130, 1970
- [19] CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, v. 72, p. 085401-085414, 2005.
- [20]. NEMANICH, R.J.; GLASS, J.T.; LUCOVSKY, G.; SHRODER, R.E. Raman-Scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin-films. *Journal of Vacuum Science and Technology A - Vacuum Surfaces and Films*, v. 6, p. 1783-1787, 1988.
- [21] SHRODER, R.E.; NEMANICH, R.J.; GLASS, J.T. Analysis of the composite structures in diamond thin-films by Raman-spectroscopy. *Physical Review B*, v. 41, p. 3738-3745, 1990
- [22] TAMOR, M.A.; VASSELL, W.C. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films. *Journal of Applied Physics*, v. 76, p. 3823-3830, 1994

- [23] TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; FERNANDES, J.A.; BLANDO, E.; HUBLER, R.; RADII, P.A.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 272-276, 2007
- [24] CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; SANTOS, L.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 4011-4017, 2008.