

INPE-15155-TDI/1287

SUPERFÍCIE E INTERFACE EM FILMES MICRO E NANOESTRUTURADOS DE SILÍCIO DEPOSITADAS POR PVD EM SUBSTRATOS DE AÇO FERRAMENTA D6

Nívea Maria de Deus Furtado

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 27 de fevereiro de 2007.

> INPE São José dos Campos 2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) Gabinete do Diretor – (GB) Serviço de Informação e Documentação (SID) Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970 São José dos Campos – SP – Brasil Tel.: (012) 3945-6911 Fax: (012) 3945-6919 E-mail: <u>pubtc@sid.inpe.br</u>

> Solicita-se intercâmbio We ask for exchange

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.



INPE-15155-TDI/1287

SUPERFÍCIE E INTERFACE EM FILMES MICRO E NANOESTRUTURADOS DE SILÍCIO DEPOSITADAS POR PVD EM SUBSTRATOS DE AÇO FERRAMENTA D6

Nívea Maria de Deus Furtado

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 27 de fevereiro de 2007.

> INPE São José dos Campos 2008

620.1

Furtado, N. M. D.

Superfície e interface em filmes micro e nanoestruturados de silício depositadas por PVD em substratos de aço ferramenta D6 / Nívea Maria de Deus Furtado. - São José dos Campos: INPE, 2007. 97 p. ; (INPE-15155-TDI/1287)

1. Filmes finos. 2. Nanoestrutura. 3. Silício.

4. Aços de alta resistência. 5. Espectroscopia Raman.

I. Título.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestre em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

Dra. Sonia Maria Zanetti

Dr. Carlos Moura Neto

Presidente / INPE / Sa José dos Campos - SP 0 Or entad r(a) / INPE / SJCampos - SP to

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Convidado(a) / ITA / SJCampos - SP

Aluno (a): Nívea Maria de Deus Furtado

São José dos Campos, 27 de Fevereiro de 2007

A meu marido, Anderson, e a meus pais, Antônio e Jacira, que sempre estiveram do meu lado acreditando e me incentivando acerca dos meus projetos de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

À minha orientadora, Maria do Carmo de Andrade Nono, que jamais deixou de me incentivar e acreditar na realização deste mestrado, apesar das dificuldades surgidas durante a execução desta dissertação.

Ao Chefe do Laboratório Associado de Sensores e Materiais, do Centro de Tecnologias Especiais do INPE, Eduardo Abramof, pela disponibilização da infra-estrutura necessária para a execução desta dissertação de mestrado.

Aos Professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, na Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores pelos ensinamentos.

A meu marido, Anderson, que tantas vezes me reanimou no decorrer no mestrado quando me sentia impotente diante das dificuldades.

A meus pais, Antônio e Jacira, que nunca deixaram de torcer para que meus objetivos fossem alcançados.

Aos Drs. Antônio Fernando Bellotto e Neidinêi Gomes Ferreira que muito contribuíram com seus conhecimentos técnicos e científicos na deposição dos filmes e análises por espectroscopia Raman das superfícies destes materiais.

Aos técnicos do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE Marcos Antônio Marcondes e Júlio César Peixoto, que contribuíram na confecção dos substratos de aço.

À técnica Maria Lúcia Brison e ao Dr. João Paulo Barros Machado pela obtenção das imagens de MEV e análises por EDS.

Aos colegas e amigos do INPE, que contribuíram de alguma forma e estiveram do meu lado para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho é proposta a obtenção de filmes de silício aderentes às superfícies de substratos de aco-ferramenta AISI D6 e a caracterização de suas superfícies e interface filme-substrato. Os filmes de silício foram depositados nas superfícies polidas dos substratos metálicos por deposição física via fase vapor com vaporização do silício por feixe de elétrons (EB-PVD - Electron beam vaporization - Physical vapor deposition). Estes filmes foram depositados com espessuras pré-estabelecidas de aproximadamente 20, 100 e 500 nm, na temperatura de 200 °C. As superfícies dos filmes foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a análise da morfologia estrutural; por espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX), para a análise química semiquantitativa; por difração de raios X (DRX), para a identificação de compostos cristalinos; por microscopia de força atômica (AFM - Atomic force microscopy), para a análise topográfica superficial (rugosidade) e espectroscopia Raman (RS - Raman spectroscopy), para análise das tensões residuais nos conjuntos filme-substrato. Os filmes e as interfaces filme-substrato foram analisadas por espectrometria de elétrons Auger (AES - Auger electron spectroscopy), em relação à variação da concentração atômica de silício. Os resultado das análises por MEV e AFM mostraram que os filmes depositados são nanoestruturados (espessuras de ≈ 20 e 100nm) e microestruturados (espessura de 500 mm). As análises por AES mostraram que as espessuras dos filmes e das interfaces são proporcionais aos tempos de deposição. Os filmes depositados na temperatura de 200 °C mostraram a formação de interfaces diluídas por difusão atômica de silício substitucional termicamente ativada na estrutura cristalina do aço. No entanto, os resultados obtidos a partir das análises por espalhamento Raman para as tensões residuais determinadas, para este sistema filme-substrato, não são satisfatórios, provavelmente devido às anisotropias química e estrutural dos filmes e dos substratos. Os resultados indicaram as vantagens e as limitações das técnicas utilizadas para a caracterização destas superfícies e das interfaces filme-substrato.

SURFACE AND INTERFACE OF MICRO AND NANOSTRUCTURED SILICON FILMS DEPOSITED ON AISI D6 TOOL STEEL SUBSTRATES BY EB-PVD

ABSTRACT

In this work it is proposed to obtain the silicon thin films adherent on surfaces of tool-steel AISI D6 substrates and the characterization of films, substrate and film-substrate interfaces. Silicon thin films were deposited on polished surfaces of the metallic substrates by physical vapor deposition from the vaporization of silicon by electron beam technique (EB-PVD). These films were deposited with established thickness values of approximately 20, 100 e 500 nm, at 200° C. Film surfaces were characterized by scanning electron microscopy (SEM) to analyze the structural morphologies; by energy dispersive X-ray (EDS) to identify the chemical elements; by X-ray diffraction (XRD) to identify de crystalline chemical compounds; by atomic force microscopy (AFM) to scan the surface morphologies (surface roughness); and by Raman spectroscopy (RS) to analyze the residual surface stresses in the film-substrate assemblies. Film-substrate interfaces were analyzed by Auger electron spectroscopy (AES) to obtain the atomic silicon concentration profile. The results obtained from SEM and AFM analyzes showed that the deposited films presented structures in the nanometric (thickness of \cong 20 and 100 nm) and micrometric (thickness of 500 nm) ranges. Films deposited at 200 °C showed the formation of diluted interfaces due to the thermal activated diffusion of silicon atoms, whose the thickness were proportional to the deposition time. However, the results obtained from the Raman spectroscopy analyses of the residual stress of the film-substrate assemblies are not satisfactory. These results are related to the chemical non-homogeneity and structural anisotropy of the films, interfaces and substrates. The results indicate some advantages and limits related to the techniques used for the characterization of the surfaces and the filmsubstrate interfaces.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABELAS
LISTA DE ABREVIAÇÕES
LISTA DE SÍMBOLOS
1 INTRODUÇÃO
2 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE MATERIAIS
2.1 Tipos de modificação de superfícies de materiais
2.1.1 Modificação de superfícies com a formação de interface definida 33
2.1.2 Modificação de superfícies sem a formação de interface
2.1.3 Modificação de superfícies com a formação de interface diluída 33
2.2 Diluição de interfaces filme-substrato por difusão atômica e/ou iônica termicamente ativada
2.2.1 Difusão substitucional
2.2.2 Difusão intersticial
2.3 Técnicas de caracterização de filmes e de interfaces filme-substrato 4
2.3.1 Espectroscopia de elétrons Auger 44
2.3.2 Espectroscopia por espalhamento Raman 4'
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
3.1 Materiais
3.1.1 Substrato
3.1.2 Filme
3.2 Procedimento experimental
3.2.1 Preparação e caracterização das superfícies dos substratos de aço- ferramenta AISI D6
3.2.2 Obtenção de filmes de silício por deposição física de vapor obtido por feixe de elétrons (EP-PVD)
3.2.3 Caracterização dos filmes de silício depositados e das interfaces formadas com o substrato
3.2.3.1 Caracterização química das superfícies e das interfaces

4 R	ESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO
4.1 <mark>Ca</mark>	aracterização das superfícies dos substratos de aço
4.2	Caracterização dos filmes de silício depositados
4.2.1	Caracterização das superfícies dos filmes de silício por MEV e EDX
4.2.2	Caracterização dos filmes de silício por difração de raios X
4.2.3	Caracterização dos filmes por AFM
4.2.4	Caracterização dos filmes de silício e das suas interfaces com os substratos de aço por espectroscopia de elétrons Auger
4.2.5	Caracterização dos conjuntos filme-interface-substrato por espectroscopia Raman
4.2.5.	1 Determinação das tensões residuais
5 C	DNCLUSÕES
6 <mark>S</mark> T	JGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

LISTA DE FIGURAS

2.1	Interface filme - substrato com variação abrupta da concentração dos átomos componentes do filme e do substrato
2.2	Interface filme - substrato com ancoramento mecânico do filme ao substrato
2.3	Interface filme - substrato resultante da difusão dos átomos do filme para o interior da estrutura do substrato, vice-versa ou ambas (interdifusão)
2.4	Interface filme - substrato composta, com difusão atômica e formação de um ou mais compostos químicos entre os átomos do filme e do substrato
2.5	Interface filme - substrato resultante de pseudo-difusão atômica
2.6	 (a) Distribuição característica dos átomos no sistema filme-interface- substrato; (b) Representação da variação da concentração dos átomos do filme em função da profundidade a partir da superfície modificada
2.7	Modificação de superfície de materiais com variação gradual da composição química a partir da superfície
2.8	Combinação de deposição de filmes com técnica para diluição da interface filme-substrato
2.9	Mecanismo de difusão atômica por lacuna ou vacância
2.10	Mecanismo de difusão atômica intersticial
2.11	Energia de ativação para a difusão de átomos em uma rede cristalina
2.12	Coeficientes de difusão para diversos sistemas metálicos
2.13	Representação esquemática da segunda lei de Fick para um sólido semi- infinito
2.14	Interação do feixe de elétrons com a superfície de um material, mostrando o efeito "pêra"
2.15	Diagramas de nível de energia para a emissão de: (a) um fotoelétron e (b) excitação de um elétron Auger
2.16	Interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, mostrando o efeito "pêra"
2.17	Perfis de concentração atômica dos elementos químicos componentes de um aço AISI 304, cuja superfície foi modificada por nitretação
2.18	Esquema de níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes

2.19	Diagrama de blocos ilustrando o sistema de espectroscopia Raman de bancada	42
3.1	Proposta esquemática da obtenção de filmes de silício depositados na superfície de substratos de aço AISI D6, com interface diluída	43
3.2	Desenho esquemático do equipame de deposição via vaporização por feixe de elétrons do LAS / INPE	48
3.3	Esquema de uma fonte de evaporação por feixe de elétrons típica	49
3.4	Fluxograma apresentando o procedimento experimental adotado neste trabalho	52
4.1	Imagens obtidas por MEV da superfície do substrato de aço AISI D6, com diferentes ampliações	53
4.2	Espectro de EDX da superfície do aço-ferramenta AISI D6, apresentando os elementos químicos presentes: (a) grãos ricos em cromo (regiões escuras das Figuras 4.1a e b) e (b) matriz (região clara das Figuras 4.1 a e b)	54
4.3	Difractograma de raios X do substrato de aço-ferramenta AISI D6	54
4.4	Imagem obtida por MEV da superfície do Filme Si – 20	56
4.5	Fotomicrografia obtida por MEV da superfície do filme Si – $100 \dots$	56
4.6	Imagem obtida por MEV da superfície do Filme Si – 500	57
4.7	Espectro de EDX da amostra Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm) da imagem da Figura 4.5a	57
4.8	Espectro de EDX da amostra Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm) dos grãos (região escura da Figura 4.5b)	58
4.9	Espectro de EDX da amostra Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm) da matriz (região clara da Figura 4.5b)	58
4.10	Espectro de difração de raios X da amostra Filme Si - 500 (espessura de ≈500 nm), mostrando o filme de silício e o substrato de aço-ferramenta AISI D6	59
4.11	Imagens obtidas por AFM, características das superfícies das amostras do tipo Filme Si – 100	60
4.12	Imagens obtidas por AFM, características das superfícies das amostras do tipo Filme Si – 500	61
4.13	Perfis de concentração de átomos de silício em substratos de aço- ferramenta AISI D6 obtidos por espectroscopia de elétrons Auger da amostra Filme Si – 20	63

^{4.14} Perfis de concentração de átomos de silício em substratos de açoferramenta AISI D6 obtidos por espectroscopia de elétrons Auger da

	amostra Filme Si – 100	63
4.15	Perfis de concentração de átomos de silício em substratos de aço- ferramenta AISI D6 obtidos por espectroscopia de elétrons Auger da amostra Filme Si – 500	64
4.16	Curvas obtidas por espectroscopia Raman das superfícies de três amostras do Filme Si – 20 (cinco medições em cada amostra)	68
4.17	Curvas obtidas por espectroscopia Raman das superfícies de três amostras do Filme Si – 100 (cinco medições em cada amostra)	69
4.18	Curvas obtidas por espectroscopia Raman das superfícies de três amostras do Filme Si – 500 (cinco medições em cada amostra)	70
4.19	Curva obtida por espectroscopia Raman para o Si, utilizada como referência	73
4.20	Comportamento da tensão mecânica de compressão residual em função das espessuras dos filmes de silício policristalino depositados nas superfícies de substratos de aço-ferramenta AISI D6	76
4.21	Variação do coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para o aço-ferramenta AISI D6 e para o silício policristalino.	77

LISTA DE TABELAS

3.1	Composição química do aço-ferramenta AISI D6 (% em peso)	44
3.2	Valores dos parâmetros utilizados nas deposições, por EB-PVD, dos filmes de silício nas superfícies de substratos de aço-ferramenta AISI D6	50
4.1	Valores das espessuras dos filmes de silício depositados por EB-PVD	55
4.2	Valores médios obtidos a partir da análise das curvas fornecidas pela espectroscopia de elétrons Auger (3 medições em 1 amostra de cada espessura)	64
4.3	Valores dos raios atômicos dos elementos químicos componentes da liga do aço-ferramenta AISI D6 e do filme	66
4.4	Valores das posições dos picos de espalhamento Raman de amostras do tipo Filme Si – 20	74
4.5	Valores das posições dos picos de espalhamento Raman de amostras do tipo Filme Si – 100	74
4.6	Valores das posições dos picos de espalhamento Raman de amostras do tipo Filme Si – 500	74
4.7	Valores de tensão mecânica de compressão residual, obtidos a partir de espectroscopia Raman, em função da espessura dos filmes de silício	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AES	- Auger electron spectroscopy
AFM	- Atomic force microscopy
AISI	- American Iron and Steel Institute
AMR	- Divisão de Materiais
СТА	- Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial
CTE	- Centro de Tecnologias Especiais
CVD	- Chemical Vapor Deposition
D6	- Aço-ferramenta para trabalho a frio com altos carbono e cromo e com tungstênio (nomenclatura de acordo com o AISI)
EB-PVD	- Electron beam vaporization - Physical vapor deposition
EDS	- Energy dispersive X-ray
EDX	- Espectrometria por energia dispersiva de raios X
ESCA	- Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
DRX	- Difração de raios X
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LEED	- Low Energy Electron Difraction
MEMS	- Micro-electron mechanics of silicon
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
PIXE	- Particle Induced X-Ray Emission
Poly-Si	- Polycrystalline Silicon
RBS	- Rutherford Back-Scattering
RS	- Raman spectroscopy
SEM	- Scanning electron microscopy
SIMS	- Secondary Ion Mass Spectrometry
XRD	- X-ray diffraction
XPS	- X-Ray Photoelectron Spectroscopy
WDS	- Wavelength Dispersive Spectrometry

- -

LISTA DE SÍMBOLOS

Cs	 – concentração de átomos difundindo na superfície do material
C_0	- concentração inicial uniforme dos átomos difundindo no material
C_x	- concentração de átomos em uma posição x sob a superfície
Δω	- variação da posição do pico de espalhamento Raman da amostra em
	relação à posição do pico de referência (cm ⁻¹)
ω_0	– posição do pico de espalhamento Raman da amostra (cm ⁻¹)
ω_{s}	– posição do pico de espalhamento Raman da amostra de referência (cm ⁻¹)
D	– coeficiente de difusão (cm ² /s)
D_0	– constante dada pelo sistema de difusão (cm ² /s)
E	- módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal (GPa)
E _{at}	– energia de ativação (kcal/mol)
E_k	- energia cinética do fotoelétron (eV)
E _{ke}	– energia cinética do elétron Auger (eV)
erf	– função erro de Gauss
hν	– energia de um fóton (eV)
Κ	 – constante universal dos gases (1987 cal/mol.K)
mA	– miliampère
nm	– nanometro
mbar	– milibar
Pa	- Pascal (N.m ⁻²)
°C	– grau centígrado
Т	– temperatura absoluta (K)
T_{amb}	– temperatura absoluta ambiente (K)
T_G	 temperatura absoluta de deposição (K)
t	– tempo (s)
$\sigma_{residual}$	- tensão mecânica residual (MPa)
σ _{térmico}	- tensão mecânica devido a efeitos térmicos (MPa)
$\sigma_{intrínseco}$	- tensão mecânica devido às características intrínsecas (MPa)
$\alpha_{\rm Si}$	– coeficiente de expansão térmica linear do silício policristalino (K ⁻¹)

- α_{Fe} coeficiente de expansão térmica linear do aço-ferramenta AISI D6 (K⁻¹)
- Torr torricelli (unidade de pressão em mm/Hg)
- v coeficiente de Poisson
- μm micrometro

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As áreas de Ciência e de Engenharia de Superfícies vêm apresentando uma grande evolução nos últimos anos, devido principalmente à incorporação da tecnologia de plasmas aos tratamentos convencionais de superfícies e à combinação de várias outras técnicas de deposição de filmes de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os filmes são formas de modificação de superfície de materiais (metálicos, cerâmicos, poliméricos, compósitos, semicondutores) com o objetivo de alterar e/ou melhorar as suas propriedades superfíciais. O recobrimento de superfícies de materiais com filmes, utilizando combinações de várias técnicas de deposição e de formação de interfaces diluídas, torna possível interferir positivamente nas propriedades das superfícies, na composição química, homogeneidade química e estrutural destas superfícies e na aderência do filme ao substrato [1-40].

O recobrimento de materiais com filmes de silício policristalino (*Polycrystalline Silicon* - Poly-Si) tem sido alvo de uma atenção considerável, devido às aplicações potenciais de baixo custo [1-3,6,19-24]. Principalmente na indústria microeletrônica, os filmes de silício têm sido utilizados como superfície de ativação em sistemas micro-eletro-mecânicos (MEMS) [1-3,6,19-22]. Neste contexto, os filmes de silício são utilizados como sensores e micromecanismos tais como; dispositivos para células solares [6,20], transistores [6,19,21-24] e dispositivos para painéis refletores [6]. Em resumo, os filmes finos de silício como superfície de ativação em sistemas micro-eletro-mecânicos menor, maiores desempenho e funcionalidade dos dispositivos [6].

O silício tem sido estudado também para uso como filme intermediário com o objetivo de melhorar a aderência de filmes de diamante CVD (*Chemical Vapor Deposition*) na superfície de substratos de aços [10-13,15-16,35]. Devido à dureza e inércia química altas, associadas à possibilidade de obtenção de rugosidade superfícial muito baixa, as superfícies de filmes de diamante CVD e de *diamond-like* apresentam excelente resistência à erosão física e química [7-8]. O revestimento superfícial de peças metálicas, principalmente de aços-ferramenta e de aços rápidos com filmes de diamante CVD

aderentes, é objeto de muitas pesquisas em todo o mundo. O sucesso destas pesquisas resultaria em um grande aumento nas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas nas superfícies destes substratos metálicos, ampliando as suas aplicações. No entanto, os filmes de diamante CVD apresentam taxas de nucleação e de crescimento e aderência limitadas pela difusão de átomos de carbono em substratos metálicos (como aço, cobre, níquel, titânio, molibdênio) [9-10,18,27,32,35]. No processo de deposição de diamante policristalino por CVD, os átomos ou radicais contendo carbono, que poderiam fazer parte da cadeia carbônica do diamante, são consumidos na difusão para o substrato e retardam o processo de nucleação. Assim, para aumentar a densidade de nucleação, a taxa de crescimento de diamante policristalino e promover uma melhor adesão do diamante em substratos de aço, muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo da formação de uma barreira para esta difusão do carbono, usos de várias técnicas, inclusive o uso de filmes intermediários metálicos [9-12,16,35] ou compostos químicos como carbetos, nitretos e boretos de metais [9,12-13,15,14,25]. O silício é um material muito interessante para ser utilizado como filme intermediário, pois tem sido muito utilizado como substrato para o estudo e o desenvolvimento de filmes de diamante CVD [7-8,12,19-27]. No entanto, a literatura relata apenas um estudo sobre a utilização do silício como filme intermediário entre filmes de diamante e substratos de aço inoxidável AISI 304 [12], que focaliza a investigação na interação filme de diamante CVD - filme intermediário de silício, porém sem um estudo sistemático do sistema filme de silício - substrato de aço.

Desta forma, neste trabalho é proposta uma investigação do sistema filme de silício interface - substrato de aço-ferramenta (AISI D6), pelas características das superfícies e diferentes espessuras dos filme e das interfaces diluídas por difusão termicamente ativada formadas com o substrato. Os filmes foram obtidos por deposição física via fase vapor com vaporização do silício por feixe de elétrons (*electron beam and physical vapor deposition - EB-PVD*) na temperatura de 200 °C em substratos de aço-ferramenta comercial. Neste trabalho o estudo da interação entre o filme de silício e o filme de diamante CVD é objeto de estudo.

CAPÍTULO 2

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE MATERIAIS

A utilização de modificações de superficies por tratamentos superficiais e por filmes finos e espessos (revestimentos), na melhoria das propriedades das superficies de materiais, é uma área emergente e multidisciplinar compreendendo muitos ramos da engenharia, física, química e ciência dos materiais. As aplicações abrangem praticamente todas as áreas, desde os materiais utilizados em decoração, quanto em micro e nanoeletrônica. Um grande número de materiais apresentam propriedades completamente novas, devido às suas superfícies modificadas. Em alguns casos, estas propriedades estão relacionadas às espessuras destas modificações superficiais de apenas algumas camadas atômicas [1-40].

As aplicações industriais de filmes finos e espessos têm progredido continuamente. Uma variedade de técnicas de caracterização superficial e de ensaios têm sido desenvolvidos com o objetivo de determinar o desempenho e a confiabilidade destes materiais em condições de uso. A pesquisa e o desenvolvimento de modificações de superficies por filmes foram implementados devido aos progressos alcançados em técnicas de obtenção destes recobrimentos e de tratamentos superficiais, motivados pela compreensão de que a superfície, para um grande número de aplicações, é a parte mais importante dos componentes. Muitas falhas em componentes têm sido associadas aos fenômenos localizados nas suas superfícies como: poros, trincas, contornos de grão, transformações de estruturas cristalinas, etc [1-2,33-35].

Nos processos envolvendo a deposição de filmes como: eletroquímica, deposição física via fase vapor (*Physical vapor deposition* – PVD), deposição química via fase vapor (*Chemical vapor deposition* – CVD), o principal limitante é a aderência do filme ao substrato. A formação de uma interface com propriedades químicas e/ou físicas diferentes daquelas do filme e do substrato podem torná-la incapaz de absorver tensões mecânicas, resultando em uma adesão fraca ou mesmo inexistente [2,33-37].

2.1 Tipos de modificações de superfícies de materiais

Atualmente, as modificações que podem ser incorporadas à superfície dos materiais são classificadas basicamente em dois tipos: 1) com formação de interfaces (recobrimentos por filmes) e 2) sem formação de interface (modificações de superfícies por tratamentos térmicos, químicos, termoquímicos, eletroquímicos, plasmas, implantação de íons). A interface pode ser definida como uma região na estrutura dos materiais onde ocorrem mudanças das propriedades físicas, químicas e estruturais [2,33-37].

Os tipos de interface mais comuns podem ser observados nas Figuras 2.1 a 2.5, e são classificadas como [36-37]:

- a) Interface abrupta (ou definida), interface mecânica;
- b) Interface abrupta com ancoramento mecânico;
- c) Interface difundida (ou diluída solução sólida);
- d) Interface composta (solução sólida + composto químico) e
- e) Interface resultante de pseudo-difusão (solução sólida).

Interface com variação abrupta da concentração



Figura 2.1 - Interface filme - substrato com variação abrupta da concentração dos átomos componentes do filme e do substrato. Fonte: [36;37]

Interface com ancoramento mecânico



Figura 2.2 - Interface filme - substrato com ancoramento mecânico do filme ao substrato Fonte:[36;37]





Figura 2.3 - Interface filme - substrato resultante da difusão dos átomos do filme para o interior da estrutura do substrato, vice-versa ou ambas (interdifusão) Fonte: [36;37]

Interface composta



Figura 2.4 - Interface filme - substrato composta, com difusão atômica e formação de um ou mais compostos químicos entre os átomos do filme e do substrato. Fonte: [36;37]





Os filmes são formados por camadas atômicas ordenadas (com estruturas cristalinas) ou desordenadas (com estruturas amorfas) de átomos química e/ou fisicamente diferentes daqueles componentes do substrato. Estas características resultam em diferenças nas suas

propriedades, que induzem o sistema a apresentar comportamentos diferentes entre a superfície e o restante do corpo (substrato). No caso dos filmes, as interfaces são superfícies internas formadas pela superfície interna do filme e pela superfície externa do substrato. De acordo com as características químicas e físicas dos filmes e dos substratos e das técnicas e condições utilizadas para a sua obtenção destes, pode-se ter vários tipos de interfaces, como apresentadas nas Figuras 2.6 a 2.8 [33,35]:

1 - Modificação de superfícies de materiais com formação de interfaces

Estas técnicas consistem basicamente na deposição de um filme sobre um substrato, o que resulta em um sistema filme-interface-substrato, onde o substrato constitui uma fase do sistema, o filme constitui uma outra fase do sistema, e a interface é uma região que geralmente possui propriedades intermediárias entre estas duas fases. Estas interfaces podem ser abruptas ou diluídas.

2 - Modificação de superfícies de materiais sem formação de interfaces

Não ocorre a formação de um sistema filme-interface-substrato, composto pelo substrato com a região superficial modificada, cuja concentração de elementos químicos difundidos varia com a profundidade, variando, desta forma, também as propriedades à medida que se penetra no material a partir de sua superfície.

2.1.1 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES COM FORMAÇÃO DE INTERFACE DEFINIDA

Na Figura 2.6 apresenta-se esquematicamente, a formação de uma interface definida entre um filme e um substrato, onde pode ser observada uma variação abrupta da concentração dos átomos do filme nesta região. Neste caso, não haverá aderência se não ocorrer uma interação química entre os átomos do filme e do substrato [33,35].

As técnicas de modificação de superfícies de materiais mais utilizadas para a formação de interface abrupta são: tratamentos eletroquímicos, *sputtering*, deposição de filmes via fase

vapor, por plasmas ("*íon-planting*", CVD, PVD, combinação PVD/CVD), deposição por arco [1-5,8-9,33-37].

As principais vantagens destas técnicas são: i) utilizam energias baixas para deposição, ii) o custo dos equipamentos é relativamente baixo e iii) não é necessária mão-de-obra altamente especializada.

As desvantagens estão relacionadas: i) à formação de compostos químicos metaestáveis, ii) à interação química entre os átomos do filme e substrato muito fracas ou inexistentes, iii) a alguns processos produzem subprodutos tóxicos que são muito danosos ao meio ambiente e iv) à inadequação onde se necessita de tolerância muito pequena.



Modificação de superfícies com formação de interface definida

Figura 2.6 - (a) Distribuição característica dos átomos no sistema filme-interface-substrato e (b) representação da variação da concentração dos átomos do filme em função da profundidade a partir da superfície modificada (perfil de concentração atômica).

Fonte: [33]

2.1.2 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SEM A FORMAÇÃO DE INTERFACE

As técnicas de modificação de superficies de materiais sem a formação de interfaces mais utilizadas comercialmente são: carbonetação (cementação), nitretação, carbonitretação, boretação. Nestes processos os átomos de nitrogênio, carbono e/ou boro penetram nas superficies dos materiais por difusão, formando preferencialmente soluções sólidas. Entretanto, pode ocorrer também a formação de nitretos, carbetos, carbonitretos e boretos com os átomos dos elementos componentes do substrato. A curva característica de distribuição dos elementos químicos próximos à superfície do substrato é apresentada na Figura 2.7. Atualmente, com o avanço da tecnologia de plasmas nos processos citados, as espécies que penetram no substratos são íons, o que têm resultado em uma maior homogeneidade da superfície modificada e em um eficiente controle da espessura da região modificada. Os processos de implantação iônica por feixe ou por imersão em plasmas permitem melhores resultados, mas não são ainda economicamente competitivos e, portanto, ainda são utilizados para aplicações especiais. Neste caso, não ocorre a formação de uma interface definida entre o filme e o substrato (Figura 2.7) [33,35].

As técnicas de modificação de superfícies sem formação de interfaces mais utilizadas são: tratamentos térmicos, tratamentos termoquímicos (nitretação, cementação, nitrocarbonetação, boretação, carboboretação), tratamentos por plasma (nitretação, cementação, nitrocarbonetação, boretação, carboboretação) e implantação iônica (por feixe de íons e por imersão em plasmas) [1-5,9,28-37].

Estas técnicas apresentam vantagens como: i) na maioria dos casos a duração do tratamento é de poucos minutos; ii) as superfícies modificadas não apresentam resíduos indesejáveis; iii) praticamente não são produzidos resíduos tóxicos; iv) as variações dimensionais são muito pequenas; v) ocorre a formação de compostos estáveis e/ou metaestáveis; e vi) é possível a implantação de qualquer espécie atômica em qualquer material (substrato).

As principais desvantagens destas técnicas são: i) necessidade de investimento iniciais altos e mão-de-obra altamente especializada, ii) alguns casos dependem da linha de visão (implantação por feixe de íons) o que dificulta a modificação de superfícies não planas.



Modificação de Superfícies Sem Formação De Interface

Figura 2.7 - Modificação de superfície de materiais com variação gradual da composição química a partir da superfície: a) estrutura cristalina mostrando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa do elemento dominante no filme em função da profundidade de penetração do átomo a partir da superfície do filme.

Filme: [33].
2.1.3 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES COM A FORMAÇÃO DE INTERFACE DILUÍDA

A combinação das técnicas de deposição de átomos e de difusão termicamente ativada e/ou implantação de íons visa diluir a interface filme-substrato, como apresentado esquematicamente na Figura 2.8.





Figura 2.8 - Combinação de deposição de filmes com técnica para diluição da interface filme-substrato: a) estrutura cristalina mostrando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa para o elemento dominante no filme versus profundidade a partir da superfície do filme. Fonte: [33] Geralmente, a diluição desta interface é obtida por processos tradicionais como a difusão termicamente ativada ou por processos mais sofisticados como implantação iônica intercalada com deposição de filmes muito finos. A escolha da técnica de modificação de superfícies de materiais deve estar baseada em fatores tais como grau de compatibilidade de tamanho e/ou carga dos íons envolvidos (para a formação de uma solução sólida), capacidade de formação de compostos químicos entre os átomos do filme e do substrato e grau de coerência cristalográfica na interface. É necessário que haja difusão ou interdifusão dos átomos do filme e do substrato [2,33,35].

2.2 DILUIÇÃO DE INTERFACES FILME-SUBSTRATO POR DIFUSÃO ATÔMICA E/OU IÔNICA TERMICAMENTE ATIVADAS

A difusão atômica e/ou iônica pode ser considerada uma das formas mais simples de se obter interfaces diluídas entre filmes e substratos.

A solubilidade é o resultado final de difusão atômica e/ou iônica. Os mecanismos de difusão no estado sólido mais eficientes são dos tipos substitucional e intersticial [40-41].

2.2.1 Difusão substitucional

A difusão sólida substitucional é também conhecida por difusão por vacância, que corresponde ao deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vazio adjacente, ou seja, para uma lacuna ou vacância (Figura 2.9) Quanto maior for a temperatura, maior será a concentração desses sítios adjacentes e logicamente, neste processo, a difusão dos átomos em uma direção corresponde ao movimento das lacunas na direção oposta.



Figura 2.9 - Mecanismo de difusão atômica por lacuna ou vacância.

Fonte: [40]

Para dois materiais apresentarem solubilidade atômica substitucional completa no estado sólido é necessário que obedeçam as regras estabelecidas por Hume-Rothery, que são [40-41]:

- 1 diferença menor que 15% no raio atômico (size factor);
- 2 mesma estrutura cristalina (ou próximo);
- eletronegatividade semelhante (habilidade dos átomos de atraírem elétrons) e
- 4 mesma valência (ou próximas).

Se uma ou mais regras de Hume-Rothery não forem satisfeitas, pode ocorrer apenas uma solubilidade atômica parcial. Por exemplo, menos de 2 at % (Si) de silício é solúvel em alumínio, pois este viola as regras 1,2 e 4 [40-41].

Para que ocorra o fenômeno de difusão é necessário que: i) haja um sítio adjacente vazio e ii) o átomo tenha energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que os une à rede, sendo que esta energia é de natureza vibracional e aumenta à medida que se aumenta a temperatura (energia de ativação).

2.2.2 Difusão Intersticial

No caso de uma solução sólida intersticial, o movimento dos átomos de soluto ocorrea



Figura 2.10. Mecanismo de difusão atômica intersticial. Fonte [40].

Na maioria das ligas metálicas a difusão atômica intersticial ocorre com valores de energia de ativação menores do que a difusão por lacunas (substitucional), como pode ser

observado na Figura 2.11. Desta forma, a difusão intersticial de átomos requer de menos energia para ocorrer.



Figura 2.11 - Energia de ativação para a difusão de átomos em uma rede cristalina:a) difusão por lacuna; b) difusão intersticial.Fonte: [40]

Além das lacunas e das posições intersticiais, a presença de imperfeições na rede cristalina como contornos de grão e discordâncias também influencia os movimentos atômicos, pois: - nos contornos de grão há maior concentração de vazios o que facilita a difusão atômica e

- nas regiões onde existem discordâncias, a rede sofre deformações facilitando também a difusão atômica.

Portanto, os coeficientes de difusão atômica em contornos e nas vizinhanças de discordâncias são maiores do que no cristal perfeito. A difusão atômica também é

facilitada em materiais com grau alto de deformação, isto é, com densidade alta de discordâncias. Como as regiões associadas aos contornos e às discordâncias são pequenas, quando comparadas com o volume do material, as contribuições das mesmas na difusão é pequena. No entanto, em temperaturas baixas, onde a velocidade de difusão é mais lenta, a contribuição dos contornos de grão passa a ser significativa [40-41].

A difusão termicamente ativada pode ser descrita pela equação de Arrhenius [41-42]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \tag{2.1}$$

onde: D – coeficiente de difusão (cm^2/s);

- T temperatura absoluta (K);
- D_0 constante dado pelo sistema de difusão (cm²/s);
- K constante universal dos gases (1987 cal/mol.K); e

E – energia de ativação.

Na Figura 2.12 são mostrados os comportamentos do coeficiente de difusão atômica para várias espécies atômicas em diversos metais.



Figura 2.12 - Coeficiente de difusão para diversos sistemas metálicos.

Fonte: [41]

Como pode ser observado, a difusão atômica intersticial dos átomos de carbono no ferro depende da sua estrutura cristalina. Assim, o coeficiente de difusão do C é maior para aços ferríticos (Fe com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado - CCC) do que nos aços austeníticos (Fe com estrutura cristalina cúbica de faces centradas - CFC), devido ao tamanho dos interstícios em cada uma destas estruturas cristalinas. Por outro lado, na difusão atômica substitucional os valores dos coeficientes de difusão são menores do que para a difusão atômica intersticial, que estão relacionados à energia de ativação necessária para a movimentação atômica em cada caso [40-41].

Em deposições de filmes com difusão termicamente ativada, experimentalmente utiliza-se a segunda lei de Fick, onde a variação da concentração do átomo difundido depende do tempo e da temperatura, que é dado pela equação [43-44]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (D_x \frac{\partial C}{\partial x}) \qquad \text{ou} \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = div(gradC) \qquad (2.2)$$

Sendo que as limitações com relação à aplicação das equações acima são: grandes distâncias; fortes gradientes; e tempos curtos.

Solução da 2^a lei de Fick[43-44]:

$$C = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\prod}} \int_{0}^{x/\sqrt{Dt}} \exp(-y^2) dy \right]$$
(2.3)

Sendo:

C₀= concentração inicial do soluto na liga; e

C= concentração no tempo t, para uma distância x da interface

Para o caso de um sólido semi-infinito tem-se:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$
(2.4)

onde: C_S – concentração de átomos difundindo na superfície do material;

- C₀ concentração inicial uniforme dos átomos difundindo no material;
- C_x concentração de átomos difundindo para uma localização x sob a superfície;
- D-coeficiente de difusão;
- erf função erro de Gauss e
- t tempo (s).

Na Figura 2.13 é mostrada a representação gráfica da Equação 2.4 para um sólido semiinfinito.



Figura 2.13 - Representação esquemática da segunda lei de Fick para um sólido semiinfinito. Fonte: [41]

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E DE INTERFACES FILME-SUBSTRATO

As técnicas de caracterização de superfícies têm evoluído de forma surpreendente nestas últimas duas décadas. O desenvolvimento e o aprimoramento de processos de modificações de superfícies e as novas aplicações tecnológicas têm criado a necessidade de novas formas de caracterização destas superfícies. De acordo com o tipo de utilização de cada material com superfície modificada é necessário um conjunto adequado de testes para caracterizá-la. As principais técnicas de caracterização que podem ser utilizadas para a caracterização de superfícies e de interfaces entre filmes e substratos, atualmente disponíveis no Brasil, são [33,34-37]:

1. Caracterização química de superfícies

- EDS (Espectrometria por energia dispersiva ou EDX *Energy dispersive* spectrometry) - análise qualitativa e semi-quantitativa de elementos químicos presentes;
- WDS (*Wavelength dispersive spectrometry* ou Espectrometria por dispersão de comprimento de onda) análise quantitativa de elementos químicos presentes;
- AES (*Auger electron spectroscopy* ou Espectroscopia de elétrons Auger) análise quantitativa dos elementos químicos presentes nas superfícies e em profundidade a partir desta superfície (perfilamento em profundidade);
- XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) ou ESCA (*Electron spectroscopy for chemical analysis* ou Espectroscopia de elétrons para análise química) análise quantitativa de elementos e de compostos químicos presentes nas superfícies e em profundidade a partir desta superfície (perfilamento em profundidade);
- SIMS (Secondary ion mass spectrometry ou Espectrometria de massa de íons secundários) - análise quantitativa de elementos e compostos químicos presentes nas superfícies e em profundidade a partir desta superfície (perfilamento em profundidade);
- LEED (Low energy electron difraction ou Difração de elétrons de baixa energia) análise de elementos químicos em filmes muito finos;
- RBS (*Rutherford back-Scattering* ou Retroespalhamento Rutherford) análise de elementos químicos e compostos presentes nas superfícies e em profundidade a partir desta superfície (perfilamento em profundidade);
- PIXE (*Particle induced X-ray emission* ou Emissão de raios X induzida por bombardeamento iônico) análise quantitativa dos elementos químicos presentes e

- MET (Microscopia eletrônica de transmissão ou TEM - *Transmission electron microscopy*) - análise microestrutural e de elementos e compostos químicos.

2. Análise de fases e estados de tensões mecânicas nas superfícies e interfaces

- Difração de raios X convencional análise de fases cristalinas presentes em filmes médios e espessos;
- Difração de raios X de baixo ângulo análise de fases cristalinas presentes em filmes finos;
- Difração de raios X de alta resolução análise de tensões em filmes e
- Espectroscopia de espalhamento Raman análise de fases, grau de cristalinidade e tensões em filmes.

3. Análise de topografia da superfície

- MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura ou SEM *Scanning electron microscopy*) observações de defeitos como poros, microtrincas, rugosidades, grãos e contornos e
- AFM (*Atomic force microscopy* ou Microscopia de força atômica) medidas de rugosidade e porosidade superficial nas escalas micro e nanométrica (perfilometria de superficies).

4. Análise dos parâmetros de propriedades mecânicas

- Flexão em 3 e 4 pontos aderência de filmes parâmetros de propriedades mecânicas (módulo de Young, módulo de Poisson, tensão de cisalhamento filme-substrato);
- Microdureza superficial dureza e aderência de filmes (exceto filmes finos);
- Nanodureza superficial dureza, aderência e parâmetros de propriedades mecânicas de filmes finos (módulo de Young, Módulo de Poisson, tensão de cisalhamento filmesubstrato);
- Pino sobre disco (Pin-on-disc test) teste de cisalhamento e
- Teste de aderência (Stretch test)- aderência de filmes.

Neste trabalho são discutidas com mais detalhes apenas as técnicas de caracterização de superfícies e de interfaces: espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia Raman, por

não serem ainda convencionalmente utilizadas para estes tipos de caracterizações em Ciência dos Materiais.

2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER

A espectroscopia de elétrons Auger é uma técnica de análise quantitativa de elementos químicos em superficies de materiais. As principais vantagens desta técnica são sua excelente resolução, podendo chegar a algumas camadas atômicas em profundidade e dezenas de nanometros nas laterais (em cada medição) e a sua vasta aplicação, já que todos os elementos com números atômicos maiores do que o hélio, na Tabela Periódica, podem ser detectados [45-47].

A incidência de um feixe de elétrons na superfície de uma amostra provoca diversas interações dentro dela e forma uma região de excitação conhecida como efeito pêra, onde aparece a região de interação de elétrons Auger (Figura 2.14). O volume de interação dos elétrons Auger é de aproximadamente 1 μ m³ e a espessura é de 0,5-3 nm [45-47].



Figura 2.14- Volume de interação do feixe de elétrons primários com a superfície de um material, mostrando o efeito pêra. Fonte: [45]

A espectroscopia de elétrons Auger permite obter informações sobre a composição química com base em áreas da superfície da amostra envolvida pelo feixe de elétrons, que podem variar numa largura de 200 nm^2 a 1 mm^2 .

Para se obter informações sobre a variação da composição química numa profundidade abaixo da superfície, o material é removido da região analisada por um feixe de íons de argônio, ou seja, trata-se de uma técnica destrutiva. Na Figura 2.15 é apresentada uma representação esquemática do bombardeamento de elétrons sobre a superfície de amostra, para a espectroscopia de elétrons Auger.

Os elétrons Auger são produzidos sempre que uma radiação incidente (fótons, elétrons, íons ou átomos neutros) interage com um átomo do material a ser analisado, com uma energia excedente necessária para remover um elétron de uma camada da eletrosfera (K,L,M...) deste átomo. Esta interação leva o átomo a um estado excitado, sendo desta forma instável. A volta ao seu estado normal ocorre imediatamente e resulta na emissão de um fotoelétron ou elétron Auger. A emissão de um fotoelétron ocorreria para uma energia característica de $E_k - E^{L2,3}$ para a transição mostrada na Figura 2.16 (a). Alternativamente, pode ser emitido um elétron Auger. A transição provável é mostrada na Figura 2.16 (b).



Figura 2.15 - Representação esquemática do bombardeamento de elétrons sobre a superfície de amostra, para a espectroscopia de elétrons Auger.

Fonte: [45]

A energia cinética para o elétron Auger (E_{ke}) é dada por:

$$E_{ke} = E_k - 2 E_{L2,3} - \phi$$
 (2.4)

onde: ϕ é a função trabalho do material da amostra e é característica de cada material [43].

A análise de energia dos elétrons auger não é uma prática simples, pois juntamente com os elétrons Auger são emitidos elétrons secundários com uma ampla gama de energia, atuando como ruído na análise.



Figura 2.16 - Diagramas de nível de energia para a emissão de: (a) um fotoelétron e(b) excitação de um elétron Auger.Fonte: [42]

A energia cinética dos elétrons Auger está compreendida na faixa entre 10 e 300 eV, e o caminho livre médio destes elétrons nos sólidos está em torno de 0,3 e 3nm. Por isto, apenas os elétrons originados nas camadas atômicas mais superficiais chegam a ser emitidos. A Figura 2.17 ilustra curvas características com a variação da concentração dos diversos elementos químicos em função da profundidade a partir da superfície de um aço AISI 304 modificada por nitretação [47].



Figura 2.17 - Perfis de concentração atômica dos elementos químicos componentes de um aço AISI 304, cuja superfície foi modificada por nitretação. Fonte: [47]

2.3.2 ESPECTROSCOPIA POR ESPALHAMENTO RAMAN

Os métodos experimentais em espectroscopia oferecem contribuições notáveis para o conhecimento que se tem atualmente sobre física atômica e molecular, química e biologia molecular. Uma parte do conhecimento atual sobre a estrutura da matéria se deve às investigações espectroscópicas [46, 48-49].

Uma técnica muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares é a espectroscopia Raman. Ao nível molecular, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, e este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh (a luz espalhada tem a mesma freqüência que a luz incidente). O espalhamento inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é chamado espalhamento Raman. No espalhamento inelástico da luz (a mudança da frequência da luz espalhada inelasticamente é igual à freqüência vibracional da molécula espalhada), a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado "virtual" de energia.

Quando uma molécula se encontra em um estado vibracional, não necessariamente no estado fundamental, esta absorve um fóton de energia (hv_i) que a excita para um estado intermediário (ou virtual) (Figura 2.18). Imediatamente, ela efetua uma transição para o estado inicial emitindo (espalhando) um fóton de energia (hv_s), de maneira que $hv_s < hv_i$. A fim de conservar a energia, a diferença $hv_i - hv_s = hv_{cb}$ excita a molécula para um nível de energia vibracional mais alto. Se a molécula está inicialmente em um estado vibracional excitado (o que pode acontecer, por exemplo, se a amostra está aquecida), depois de absorver ou emitir um fóton, ela pode decair para um estado de energia mais baixa. Neste caso, se $hv_s > hv_i$ significa que alguma energia vibracional da molécula foi convertida em energia vibracional do fóton espalhado, de tal forma que $hv_s - hv_i = hv_{ba}$ [46, 48-49].

Em ambos os casos a diferença de energia entre os fótons espalhado e incidente é chamada de deslocamento Raman e corresponde à diferenças de níveis de energia da amostra em investigação. Se o sistema perde ou ganha energia de vibração (ou de rotação), a freqüência do deslocamento Raman dá-se acima ou abaixo da energia do fóton espalhado, em relação ao fóton incidente. As componentes deslocadas para baixo e para cima são chamadas de Stokes e anti-Stokes, respectivamente [46, 48-49].

A Figura 2.19 mostra um diagrama de blocos ilustrando um sistema de espectroscopia Raman de bancada. Resumidamente, neste tipo de sistema um laser de argônio é usado para bombardear um laser de estado sólido de titânio (safira). O laser de argônio é instalado e alinhado de maneira a fornecer uma potência máxima. O laser de titânio é instalado e alinhado de maneira a fornecer uma máxima ação laser em comprimentos sintonizáveis. O sinal Raman espalhado na amostra é coletado em 90° utilizando-se filtros de rejeição do tipo *notch* e focalizados na entrada da fenda do espectrógrafo para a dispersão. A luz dispersada pelo espectrógrafo é detectada por um *CCD Deep Depletion* refrigerado por nitrogênio líquido. O comprimento de onda de excitação do laser de titânio passa por um filtro holográfico do tipo "passa-faixa", eliminando os comprimento de onda de luz indesejados, transmitindo somente o comprimento desejado. Então o laser de excitação é focalizado na amostra após passar pela óptica de dispersão [46, 48-49].



Figura 2.18 - Esquema de níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes. Fonte:[46]



Figura 2.19 - Diagrama de blocos ilustrando o sistema de espectroscopia Raman de bancada. Fonte:[49]

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo deste trabalho é o estudo das superfícies e das interfaces de filmes de silício depositados por deposição física via fase vapor na superfície de substratos de um açoferramenta AISI D6. Na Figura 3.1a são mostrados esquematicamente a superfície e a interface que se pretende obter nesta investigação. Na Figura 3.1b é apresentada a curva característica de variação da concentração de átomos de silício representativa deste filme e interface.



Figura 3.1 - Proposta esquemática da obtenção de filmes de silício depositados na superfície de substratos do aço-ferramenta AISI D6, com interface diluída.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste estudo foram: silício (com pureza química de 99,999%) para a obtenção dos filmes e aço-ferramenta AISI D6 adquiridos da Uddeholm Aços Especiais Ltda.

3.1.1 SUBSTRATO

O substrato é um aço-ferramenta para trabalho a frio do tipo AISI D6, cuja composição química característica [53] é mostrada na Tabela 3.1.O substrato foi analisado por EDX, sendo que os valores semi-quantitativos da quantidade dos elementos químicos componentes deste aço, também são mostrados na tabela 3.1.

MATERIAL	Fe (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	W (%)
AÇO AISI D6 [51]	83,05	2,05	0,30	0,80	12,50	1,30
ANÁLISE POR EDS	82,35	2,33	0,47	0,64	12,74	1,47

Tabela 3.1 - Composição química do aço-ferramenta AISI D6 (% em peso). Fonte:[53]

O sistema de classificação de aços empregado pela ABNT é basicamente o mesmo usado pelo AISI (American Iron and Steel Institute) e pela SAE (Society of Automotive Engineers). Neste sistema, os aços são divididos em grupos principais e, dentro destes grupos, em famílias de características semelhantes.

Tais grupos podem ser divididos basicamente em [50]:

- Aços ao carbono;
- Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL);
- Aços para construção mecânica ou baixa liga;
- Aços ferramentas e
- Aços inoxidáveis

Uma outra classificação, bastante utilizada pela indústria automobilística, é a que divide estes materiais em: i) aços de resistência baixa (limite de escoamento inferior a 210 MPa), ii) aços de resistência alta (entre 210 e 550 MPa) e iii) aços avançados de resistência alta (limite de escoamento superior a 550 MPa) [51].

Entende-se por aço-ferramenta o material utilizado para a usinagem de outros metais ou não metais duros, por meio de corte, cisalhamento, desbaste etc. Suas principais características são: valores altos de dureza; de resistência ao desgaste; de resistência ao impacto ou ao choque mecânico; de resistência ao choque térmico; assim como indeformabilidade e resistência à perda de dureza durante o trabalho a quente do material

A composição química desses aços é muito variada. Existem aços-ferramenta sem elementos de liga, contendo apenas um teor de carbono alto (de 0,60% a 1,40%). Outros tipos de aços-ferramenta possuem adições de quantidades pequenas de elementos de liga (cromo, molibdênio, níquel, vanádio, alumínio, tungstênio, silício e manganês), sendo que a quantidade de carbono está na faixa de 0,07% a 1,45%. Ainda existem outros aços deste tipo com teores altos de elementos de liga (cromo, cobalto, tungstênio e vanádio). Cada composição química confere ao material as propriedades especificam que definem a sua aplicação.

As principais características dos aços-ferramenta são [52]:

W- têmpera em água

S- resistente ao choque

O- trabalhado a frio, têmpera em óleo

A-trabalhado a frio, têmpera ao ar, aço de liga média.

D- trabalhado a frio, aço de alto carbono e alto cromo

H- trabalhado a quente: H1 a H19- à base de cromo

H20 a H39- à base de tungstênio

T- aço rápido à base de tungstênio

M- aço rápido à base de molibdênio

L- aço para finalidades especiais de baixa liga

F- aço para finalidades especiais ao carbono-tungstênio

P- aço para moldes: P1 a P19- de baixo carbono

P20 a P39- outros tipos

C- aço para trabalho a quente de baixa liga

R- outros aços

O teor de carbono dos aços-ferramentas da Série D geralmente está entre 1,00 e 2,35 % com teor de cromo igual ou maior que 12,00 %. Isto faz com que estes aços apresentem excepcional resistência excepcional ao desgaste, devido ao alto teor de carbonetos de cromo existente em sua microestrutura. Estes aços pode ainda conter molibdênio, vanádio, tungstênio e cobalto. Porém, mesmo sem a presença destes elementos químicos, a sua temperabilidade é extremamente alta, permitindo a têmpera em ar soprado, ou mesmo em ar parado, com modificação dimensinal pequena. Por esta razão, estes materiais são conhecidos como aços "indeformáveis". No entanto, os aços-ferramenta da Série D apresenta resistência baixa aos esforços bruscos o que restringe bastante o seu uso em ferramentas submetidas à aplicações de cargas muito rápidas [50]

Desta forma, o aço ferramenta AISI D6, após submetido a tratamento térmico, é utilizado normalmente para a fabricação de peças que devem apresentar resistência ao desgaste abrasivo, resistência à compressão e dureza superficial altas .

As principais aplicações deste tipo de aço são em ferramentas de estampagem e de cortes, refilos de material até 3 mm, facas circulares de chapas, ferramentas de repuxo profundo, ferramentas para conformação de dobras, roletes para conformação de tubos e perfis, moldes para compactação de pós metálicos (cerâmicos e plásticos abrasivos), calibradores, guias e componentes estruturais sujeitos a desgastes grandes [53].

3.1.2 FILME

Os filmes de silício policristalino, com espessuras diferentes, foram depositados nas superfícies de substratos de aço-ferramenta AISI D6 via PVD utilizando a vaporização do silício por feixe de elétrons.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DOS SUBSTRATOS DE AÇO-FERRAMENTA AISI D6

Para a execução deste projeto foi utilizado um total de 30 amostras de aço-ferramenta AISI D6, todas com superfície devidamente polidas (com abrasivo de alumina de até 0,5 µm de tamanho de partículas) e limpas (com solventes orgânicos). O lixamento e o polimento, em apenas uma das superfícies das amostras, foram realizados em uma politriz automática da marca AROTEC, modelo APL-4D (disponível no LAS/CTE/INPE).

As superficies de todas as amostras deste aço foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX). Três destas amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), no LAS/CTE/INPE. Os objetivos destas caracterizações de superficies foram: i) análise topográfica da superficie para a detecção de irregularidades superficiais (como poros, riscos) que possam contribuir para a ancoragem mecânica do filme de silício ao substrato de aço, ii) análise química semi-quantitativa e iii) identificação das fases cristalinas presentes no aço-ferramenta AISI D6.

3.2.2 OBTENÇÃO DE FILMES DE SILÍCIO POR DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR OBTIDO POR FEIXE DE ELÉTRONS (EB-PVD)

As amostras de aço-ferramenta AISI D6, com as superficies polidas, foram divididas em três grupos de 10 amostras cada, com a finalidade de se depositar filmes de silício com espessuras de aproximadamente 20, 100 e 500 nm. Os filmes de silício foram obtidos por deposição física via fase vapor com vaporização do silício por feixe de elétrons (EB-PVD) no LAS/CTE/INPE. O equipamento utilizado foi um vaporizador por feixe de elétrons com o sistema PVD acoplado, da marca Edwards, modelo LH 400, com dispositivo para o controle da espessura do filme. Durante a deposição, o porta-amostras gira com uma velocidade baixa e constante com o objetivo de se obter uniformidade na estrutura e na espessura do filme.

A Figura 3.2 mostra um desenho esquemático do equipamento utilizado para a deposição dos filmes de silício, que basicamente consiste de uma câmara de vácuo (até 10^{-6} Torr), em cujo interior estão um cadinho, um filamento quente, um termopar, um suporte com cristais específicos para controle da espessura dos filmes (até 9µm), um suporte com lâmpada para aquecimento do sistema e um prato giratório onde os substratos são colocados.



Figura 3.2 - Desenho esquemático do equipamento de deposição de filmes via vaporização por feixe de elétrons do LAS/INPE em São José dos Campos.

Fonte: [36]

Neste equipamento, a vaporização do material que irá formar o filme é obtida pela incidência de um feixe de elétrons, aproximadamente cônico, formando por um filamento quente e confinado por um campo eletromagnético (Fig. 3.3). Existem vários tipos de confinamento eletromagnético de feixe de elétrons para equipamentos de vaporização, sendo que o mais utilizado é o campo eletromagnético com deflexão de 270°. A energia deste feixe de elétrons depende do material que se deseja vaporizar.

Nesta investigação, o silício, na forma sólida, foi colocado em um cadinho de tântalo (indicado pelo fabricante do equipamento). A limpeza deste cadinho foi feita com esponja orgânica e Extram a 10% e, em seguida, foi colocado em álcool metílico e em um ultra-

som por aproximadamente cinco minutos. O silício sólido colocado neste cadinho foi vaporizado e depositado na superfície dos substratos fixados no porta-amostras giratório.



Figura 3.3 - Esquema de uma fonte de evaporação por feixe de elétrons típica.

Fonte: [36]

Os parâmetros de deposição foram estabelecidos para se obter filmes de silício com espessuras de aproximadamente 20 nm, 100nm e 500 nm (10 amostras de cada espessura). Em todos os casos, foi feito inicialmente o vácuo na câmara e a temperatura dos substratos foi elevada e mantida em 200 °C.

As amostras de filmes de silício depositados em substratos de aço-ferramenta AISI D6 foram nomeadas como:

- Filme Si – 20 \rightarrow Amostras com filmes de silício com aproximadamente 20 nm de espessura;

- Filme Si – 100 \rightarrow Amostras com filmes de silício com aproximadamente 100 nm de espessura e

- Filme Si – 500 \rightarrow Amostras com filmes de silício com aproximadamente 500 nm de espessura.

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores dos parâmetros do processo utilizados na deposição dos filmes de silício nas superfícies dos substratos de aço-ferramenta AISI D6.

Na Tabela 3.2 são mostrados os parâmetros utilizados para as deposições dos filmes de silício para se obter as espessuras pré-especificadas neste trabalho.

Tabela 3.2 - Valores dos parâmetros utilizados nas deposições, por EB-PVD, dos filmes de silício nas superfícies de substratos de aço-ferramenta AISI D6.

AMOSTRA	PRESSÃO INICIAL DA CÂMARA (mbar)	CORRENTE ELÉTRICA (mA)	TAXA DE DEPOSIÇÃO (0,1 nm/s)	TEMPERATURA DO SUBSTRATO (°C)
Filme Si - 20	$2,8 \times 10^{-5}$	173	0,1	200
Filme Si - 100	4,0 × 10 ⁻⁵	173-191	0,1-0,2	200
Filme Si - 500	4,0 × 10 ⁻⁵	173-280	0,1-0,2	200

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE SILÍCIO DEPOSITADOS E DAS INTERFACES FORMADAS COM O SUBSTRATO

Para a caracterização dos filmes de silício depositados e das interfaces filme-substrato foram utilizadas diversas técnicas de caracterização química e topográfica, identificação de fases cristalinas e determinação das tensões mecânicas residuais.

3.2.3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES E DAS INTERFACES

As caracterizações químicas das superfícies do substrato e dos filmes obtidos e das interfaces filme-substrato, foram feitas com ouso das seguintes técnicas:

- EDX Espectrometria por energia dispersiva de raios X (Energy dispersive spectrometry EDS): Análise qualitativa e semi-quantitativa de elementos químicos presentes (LAS/INPE). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura com um detetor de EDX, da marca JEOL, modelo JSM-5310 (LAS/CTE/INPE) e
- AES Auger electron spectroscopy (Espectroscopia de elétrons Auger): Análise quantitativa dos elementos químicos presentes nas superfícies e em profundidade a partir destas superfícies (perfil em profundidade). Esta análise foi realizada na Universidade de Winsconsin-Madison, EUA). O equipamento utilizado foi um espectrômetro de elétrons para análises químicas da marca Perkin Elmer, modelo 5400 ESCA.

3.2.3.2 ANÁLISES DAS FASES CRISTALINA E DAS TENSÕES MECÂNICAS RESIDUAIS NAS SUPERFÍCIES

A identificação da fases cristalinas nas superfícies do substrato e dos filmes obtidos e a obtenção de dados para o cálculo das tensões mecânicas residuais nos filmes foram feitas como uso das seguintes técnicas:

- DRX Difração de raios X convencional: Análise de fases cristalinas presentes em filmes com espessuras médias e espessas (AMR/IAE/CTA). O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X, da marca Philips, modelo PW 3710, com ânodo de cobre de λ= 1,54056 e radiação Kα (LAS/CTE/INPE) e
- Espectroscopia Raman (ER): Análise de fases cristalinas, grau de cristalinidade e tensões em filmes (LAS/INPE). O equipamento utilizado foi um espectrômetro micro Raman, de marca RENISHA; modelo 1000 (LAS/INPE).

3.2.3.3 ANÁLISES DA TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES

As observações da topografia das superfícies do substrato e dos filmes foram realizadas pelas técnicas de:

- MEV (Microscopia eletrônica de varredura): Observações de defeitos como poros, microtrincas, grãos e contornos de grãos. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM-5310 (LAS/CTE/INPE) e
- AFM (*Atomic force microscopy* ou Microscopia de força atômica): Avaliação da rugosidade superficial. O equipamento utilizado foi um microscópio de força atômica, da marca Shimatzu, modelo SPM-9500J3 (ITA).

Na Figura 3.4 é mostrado um fluxograma das etapas referentes ao procedimento experimental utilizado na execução deste trabalho.



Figura 3.4 - Fluxograma mostrando o procedimento experimental adotado neste trabalho.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DOS SUBSTRATOS DE AÇO

As fotomicrografias das superfícies do substrato de aço ferramenta D6, cuja preparação foi realizadas com os procedimentos adotados no item 3.2.1, são mostradas na Figura 4.1. O objetivo foi a caracterização das superfícies dos substratos antes da deposição dos filmes, uma vez que as superfícies dos substratos podem afetar as características do filme e da interface filme-substrato.

A análise topográfica do aço AISI D6 (Fig. 4.1), apresenta uma superfície com a presença de grãos com tamanhos (30 a 0,2 μ m) e formas variadas (regiões mais escuras) e de poros distribuídos de maneira não uniforme na matriz. As análises por EDX evidenciaram que estes grãos escuros possuem em sua composição química uma maior concentração de cromo, quando comparado à quantidade deste elemento químico na matriz deste aço (Figs. 4.2a e 4.2b).



Figura 4.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do substrato de aço-ferramenta AISI D6, com diferentes ampliações.



Figura 4.2 - Espectro de EDX da superfície do aço-ferramenta AISI D6, evidenciando os elementos químicos presentes: (a) grãos ricos em cromo (regiões escuras das Figuras 4.1a e b) e (b) matriz (região clara das Figuras 4.1 a e b).

A análise do difractograma de raios X evidencia que o aço-ferramenta AISI D6 é composto por ferrita policristalina (Fe α) (Fig.4.3).



Figura 4.3 - Difratograma de raios X do substrato de aço-ferramenta AISI D6.

Este aço possuí também a estrutura martensítica que não foi identificada neste difratograma. A martensita apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado tensionada em compressão [42], resultante da transformação de parte da austenita (ferro γ - cúbica de faces centradas). Esta estrutura não foi identificada no espectro de DRX, provavelmente por apresentar picos de difração com intensidades da ordem do ruído do difratograma.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE SILÍCIO DEPOSITADOS

As espessuras dos filmes depositados foram controladas pelo uso de um dispositivo, que é componente do equipamento utilizado, onde as medições foram realizadas simultâneas ao processo de depósito por EB-PVD. Os valores das espessuras são apresentados na Tabela 4.1.

AMOSTRA	TEMPO DE DEPOSIÇÃO (min)	ESPESSURA FINAL DO FILME (nm)
Filme Si - 20	3,4	20,5
Filme Si - 100	11,0	100,3
Filme Si - 500	56.0	502,0

Tabela 4.1 - Valores das espessuras dos filmes de silício depositados por EB-PVD.

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES DE SILÍCIO POR MEV E EDX

As superfícies de todas as amostras foram observadas por MEV e três amostras de cada espessura de filme foram analisadas por EDX. Nas Figuras 4.4 a 4.9 são mostradas os resultados característicos destas análises. As imagens das superfícies e as curvas de EDX representam as características de todas as amostras analisadas.

As superfícies dos filmes de silício evidenciam alguns defeitos incorporados ao substrato pelo polimento, que não foram recobertos pelos filmes devido às suas espessuras pequenas.

As imagens mostram que a deposição dos filmes foi bastante homogênea. Todas as amostras apresentam grãos escuros em uma matriz mais clara (Figuras 4.4 a 4.6). Esta característica pode estar relacionada à menor espessura do filme em relação à profundidade de interação dos elétrons secundários com a superfície da amostra.



Figura 4.4 - Imagem obtida por MEV da superfície do Filme Si - 20 (espessura ≈ 20 nm).



Figura 4.5 - Fotomicrografia obtida por MEV da superfície do Filme Si - 100 (com espessura \approx 100 nm).



Figura 4.6 - Imagem obtidas por MEV da superfície do Filme Si - 500 (espessura de ≈500 nm).

Nas Figuras 4.7 a 4.9, as análises dos espectros obtidos por EDX mostram que as regiões mais escuras e claras das superfícies apresentam composições químicas semelhantes à do substrato, além do silício componente do filme (Figs.4.7 a 4.9).



Figura 4.7 - Espectro de EDX da amostra Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm) da imagem da Figura 4.5a.



Figura 4.8 - Espectro de EDX da amostra Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm) dos grãos (região escura da Figura 4.5b).



Figura 4.9 - Espectro de EDX da amostra Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm) da matriz (região clara da Figura 4.5b).

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE SILÍCIO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 4.10 apresenta o espectro de difração de raios X do substrato de aço e de um filme de silício com a espessura de aproximadamente 500 nm.

Os filmes menos espessos (com ≈ 20 e 100 nm) não apresentaram picos de silício identificáveis nos difractogramas, uma vez que a profundidade de penetração estimada do feixe de raios X (com a intensidade utilizada neste trabalho) é de aproximadamente 1 µm (de um feixe com seção transversal quadrada com um centímetro de lado). Isto resulta em um volume de filme analisado muito menor do que o volume do substrato.



Figura 4.10. Espectros de difração de raios X da amostra Filme Si - 500 (espessura de ≈500 nm), evidenciando o filme de silício e o substrato de aço-ferramenta AISI D6.

4.2.3 OBSERVAÇÕES TOPOGRAFICAS DOS FILMES DE SILÍCIO POR AFM

As Figuras 4.11 a 4.12 apresentam imagens obtidas por AFM das superfícies de dois tipos de filmes de silício obtidos nesta investigação.



Figura 4.11 - Imagens obtidas por AFM, características das superfícies das amostras do tipo Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm).



5.00 x 5.00 [um] Z 0.00 - 50.00 [nm]



Figura 4.12 - Imagens obtidas por AFM, características das superfícies das amostras do tipo Filme Si - 500 (espessura de ≈500 nm).

As análises topográficas das superfícies mostram que o filme mais finos apresenta uma maior homogeneidade de rugosidade superfícial. O filme mais espesso apresenta uma rugosidade superfícial não uniforme. O filme depositado sobre os grãos ricos em cromo parece ter uma rugosidade mais uniforme e com tamanhos maiores, quando comparada àqueles depositados sobre a matriz.

Os filmes depositados por PVD geralmente são colunares. Desta forma, estes filmes podem ter grãos colunares com tamanhos da ordem da sua espessura, o que o classificaria (de acordo com normas internacionais) como: i) Filme Si 20 e Filme Si 100 - nanoestruturado e ii) Filme Si 500 - microestruturados.

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE SILÍCIO E DAS SUAS INTERFACES COM OS SUBSTRATOS DE AÇO POR ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER

Nas Figuras 4.13 a 4.15 são apresentadas as curvas de concentração de átomos de silício obtidas por espectroscopia de elétrons Auger. Cada curva corresponde à análise de uma área de aproximadamente 300 nm². Esta área e a quantidade de análises foram escolhidas em função da rugosidade aparente do substrato ser grande, com o objetivo de diminuir o seu efeito nas medições da posição e da espessura da interface do filme-substrato. Os dados mostrados na Tabela 4.2 correspondem aos valores médios obtidos a partir de três curvas para cada tipo de amostra, para as espessuras dos filmes, das interfaces filme-substrato e das camadas oxidadas.

As curvas de perfil de concentração dos átomos de silício em função da profundidade, a partir da superfície do filme, mostra a ocorrência de difusão de silício (mais evidentes para as amostras Filme Si 100 e Filme Si - 500) nos substratos de aço-ferramenta AISI D6, na temperatura de 200 °C. O tempo de deposição influenciou diretamente a espessura dos filmes e das interfaces formadas. O aumento da espessura da interface em função do tempo confirmam a ocorrência de difusão. A rugosidade nas curvas estão associadas aos nano e microporos presentes nos filmes, nas interfaces e nos substratos.


Figura 4.13 - Perfís de concentração de átomos de silício em substratos de açoferramenta AISI D6 obtidos por espectroscopia de elétrons Auger da amostra Filme Si - 20.



Figura 4.14 - Curvas de perfil de concentração de átomos de silício em substratos de aço-ferramenta AISI D6 obtidos por espectroscopia de elétrons Auger da amostra Filme Si - 100.



Figura 4.15 - Perfis de concentração de átomos de silício em substratos de açoferramenta AISI D6 obtidas por espectroscopia de elétrons Auger da amostra Filme Si - 500.

Tabela 4.2 - Valores médios obtidos a partir da análise das curvas fornecidas pela espectroscopia de elétrons Auger (3 medições em 1 amostras de cada espessura).

AMOSTRA	TEMPO DE DEPOSIÇÃO (min)	ESPESSURA FINAL DO FILME (nm)	ESPESSURA DA INTERFACE (nm)	ESPESSURA DA REGIÃO OXIDADA (nm)
Filme Si - 20	3,4	22	5	7
Filme Si - 100	11,0	98	8	9
Filme Si - 500	56,0	497	38	8

Todas as amostras mostraram a presença de um filme de oxigênio (análise por Auger e EDX), cuja espessura não variou de forma significativa, indicando ser independente do tempo de deposição do filme. Desta forma, a oxidação do silício deve ter ocorrido pelo contato com o ar após a deposição. Cerca de 7 dias após a deposição do filme já foi

possível observar uma mudança na coloração da superfície da amostra, o que é mais uma evidência desta oxidação superfícial.

As curvas de perfis de concentração atômica foram obtidas somente para os átomos de silício. Desta forma, através destes resultados não foi possível a identificação direta de quais são os outros átomos presentes na interface, ou seja, a difusão dos átomos dos componentes químicos do aço no filme. No entanto, é possível avaliar quimicamente a interface a partir das análises dos raios atômicos dos átomos presentes no sistema, dos tamanhos dos sítios e dos interstícios das redes cristalinas dos materiais do filme e do substrato.

Na Tabela 4.4. são apresentados os valores dos raios atômicos dos componentes da liga metálica do substrato e do átomo de silício. O tamanho do interstício octaédrico da estrutura cristalina do Fe α , na temperatura ambiente, é de 0,078 nm (metade da diagonal da seção quadrada do octaedro). Por outro lado, o tamanho do interstício da estrutura cristalina do silício (semelhante à estrutura cristalina do diamante, isto é, cúbica de faces centradas) é de 0,058 nm [41]. O aço-ferramenta AISI D6 apresenta uma porção de sua estrutura cristalina na forma cúbica de corpo centrado (ferrita ou Fe α) e parte na forma tetragonal de corpo centrado (martensita) [40-41,51].

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)	RAIO ATÔMICO (nm)	TIPO DE POSIÇÃO NA REDE CRISTALINA DO Fe α
Fe	83,05	0,124	posições na rede cristalina CCC
С	2,05	0,077	intersticial
Si	0,30	0,117	substitucional
Mn	0,80	0,112	substitucional
Cr	12,50	0,125	substitucional
W	1,30	0,137	substitucional

Tabela 4.3 - Valores dos raios atômicos dos elementos químicos componentes da liga do aço-ferramenta AISI D6 e do filme. Fonte: [41]

Acima de 220 °C, a estrutura cristalina da liga é dominantemente cúbica de corpo centrado e abaixo de 110 °C possui também uma porção de fase cristalina tetragonal de corpo centrado (martensita). Desta forma, na temperatura ambiente a estrutura cristalina deste material deve estar tensionada em compressão. No entanto, a deposição do filme de silício foi realizada com o substrato de aço na temperatura de 200 °C o que indica que a estrutura cristalina já estava quase que totalmente na estrutura CCC (Fe α ferrita). Desta forma, os interstícios na rede cristalina do aço devem ter, em sua maioria, o tamanho de cerca de 0,078 nm, o que é insuficiente para permitir difusão intersticial do átomo de silício. Portanto, a difusão do silício na estrutura cristalina do aço deve ter sido substitucional. Como o tamanho do átomo de silício é menor que o do ferro, é favorável a difusão substitucional do silício na rede cristalina da ferrita. Desta forma, a rede cristalina na interface deve estar praticamente relaxada, uma vez que o único átomo da liga com tamanho atômico um pouco maior do que o ferro é o tungstênio, que está presente em pequena quantidade. Portanto, os átomos de silício têm a possibilidade de se difundir na rede cristalina da ferrita ocupando posições substitucionais, assim como os átomos de ferro (e também manganês e cromo) na estrutura cristalina do filme de

silício. Também é possível a difusão intersticial do carbono. Para poder confirmar a difusão dos átomos dos elementos químicos componentes do aço no filme de silício seria necessária a obtenção das curvas de perfis de concentração destes átomos por espectroscopia de elétrons Auger.

Utilizando dados da literatura [40-41,48] e calculado o valor do coeficiente de difusão (D) do átomo de silício na rede cristalina do Fe α , o valor obtido foi de $1,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, na temperatura de 200°C. Nesta mesma temperatura, o valor da difusividade do Fe na rede cristalina do silício foi de $3,5 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$. Portanto, nesta temperatura a difusividade do silício na estrutura cristalina do aço é maior do que para o ferro na estrutura do filme de silício. Desta forma, possivelmente a interface filme-substrato deve ter sido formada dominantemente pela difusão dos átomos de silício no aço.

4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CONJUNTOS FILME-INTERFACE-SUBSTRATO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros mostrados nas Figuras 4.16 a 4.18 representam o deslocamento Raman para amostras com três espessuras diferentes. Em cada figura são mostrados os espectros obtidos de cinco regiões diferentes de uma mesma amostra. Para estas análises foram selecionadas três amostras de Filme Si – 20, de Filme Si – 100 e de Filme Si – 500.

Todos os espectros apresentaram um grande espalhamento dos picos. Alguns autores associam este espalhamento à anisotropia do volume de material analisado [19-24,26,44]. Nesta investigação, as análises das superfícies por MEV e EDS, mostraram que os substratos são formados por uma matriz com grãos ricos em cromo não homogêneos em forma e tamanho (30 a 0,2 μ m). A rugosidade superficial mostrou também não ser homogênea, sendo bastante diferente nos filmes depositados na matriz e nos grãos dos substratos. Por outro lado, os grãos (cristais) de filmes policristalinos crescidos por PVD apresentam formas colunares, com dimensões da ordem da espessura do filme. Além disto, os grãos deste tipo de filme apresentam defeitos como



Figura 4.16 - Curvas obtidas por espectroscopia Raman das superfícies de três amostras de Filme Si - 20 (espessura de ≈20 nm) (5 medições em cada amostra).



Figura 4.17 - Curvas obtidas por espectroscopia Raman das superfícies de três amostras do tipo Filme Si - 100 (espessura de ≈100 nm) (5 medições em cada amostra).



Figura 4.18 - Curvas obtidas por espectroscopia Raman das superfícies de três amostras do tipo Filme Si - 500 (espessura de ≈500 nm) (5 medições em cada amostra).

deslocações, contornos de grãos, etc. Como a dimensão da área de análise foi de cerca de 2 μ m de diâmetro por 5 μ m de profundidades ($\approx 63 \ \mu$ m³), todos os fatores descritos estão presentes neste volume. Desta forma, estes fatores responsáveis pela anisotropia dos volumes das amostras influenciaram na anisotropia do sistema filme-interface-substrato analisados.

4.2.5.1 DETERMINAÇÃO DAS TENSÕES RESIDUAIS

As propriedades mecânicas dos filmes depositados e sua aderência ao substrato são fortemente afetadas pelas tensões mecânicas que geralmente permanece após o crescimento e são chamadas de tensões mecânicas residuais. Os filmes em tração tende à ruptura, enquanto que os filmes em compressão podem se destacar da superfície do substrato [1-2,26,33].

Em filmes de silício policristalino, a qualidade estrutural é significativamente afetada pelas tensões mecânicas residuais. Estas tensões de tração ou compressão estão associadas à cinética do crescimento do filme, à diferença dos coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato, à recristalização de fases amorfas, à oxidação térmica do material, à capacidade da interface de absorção total ou parcial destas tensões e à homogeneidade estrutural e morfológica. A absorção das tensões mecânicas pela interface pode promover a degradação das propriedades mecânicas e o aumento da quantidades de defeitos estruturais (pela formação de soluções sólidas, discordâncias, etc). Por esta razão, o controle das tensões no filme é a chave para se obter filmes de boa qualidade estrutural (cristalinidade, homogeneidade de tamanho e forma dos grãos) e aderência alta ao substrato [1-5, 9-17, 19-27,33].

Os métodos mais comuns de determinar o tipo e o valor da tensão residual em filmes são a técnica de medição do raio de curvatura do substrato, a variação das distâncias interplanares detectada por difração de raios X e a espectroscopia de espalhamento Raman [19-26]. A espectroscopia Raman é um método que consiste na medição do deslocamento do pico do espectro obtido e apresenta vantagens pelo fato de não exigir a

preparação da superfície da amostra, além de ser não-destrutivo e de possuir resolução alta.

Geralmente, a tensão residual nestes filmes é dividida em dois componentes. Um deles é o componente relacionado à tensão térmica, causada pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato, cuja contração diferente ocorre quando a amostra é resfriada da temperatura de deposição do filme para a temperatura ambiente. O outro componente é devido à tensão relacionada às características intrínsecas, que são evidenciadas durante o crescimento do filme associadas a fatores tais como: defeitos estruturais, impurezas, deslocamentos da rede, formação de soluções sólidas, compostos químicos, etc [19-26].

A relação entre a tensão mecânica residual ($\sigma_{residual}$), a tensão mecânica devido aos efeitos térmicos ($\sigma_{térmico}$) e a tensão mecânica intrínseca ($\sigma_{intrínseco}$) é dada por:

$$\sigma_{\text{residual}} = \sigma_{\text{térmico}} + \sigma_{\text{intrínseco}}$$
(4.1)

A tensão mecânica residual, também chamada de tensão mecânica total, pode ser obtida a partir das Equações 4.2 e 4.3 [23,24]:

$$\sigma_{\text{residual}} = \sigma_{\text{total}} = -250 \,\Delta\omega \tag{4.2}$$

$$\Delta \omega = \omega_{\rm s} - \omega_0 \tag{4.3}$$

onde: -250 = constante relacionada às características intrínsecas do filme de silício policristalino (valores dos módulo de elasticidade e módulo de Poisson); ω_s = posição do pico do filme de silício (cm⁻¹) e ω_0 = posição do pico do silício de referência (cm⁻¹) (Figura. 4.20)

A posição do pico do espectro da referência, devido às dificuldades relacionadas à calibração da medição, não se deu em 520,5 cm⁻¹, o que estaria de acordo com a

literatura consultada [26], os valores das posições dos picos foram corrigidos levando-se em conta esta diferença.

Nas Tabelas 4.4 a 4.6 são apresentados os valores medidos das posições dos picos dos espectros Raman apresentados nas Figuras 4.16 a 4.18, assim como os respectivos valores corrigidos.



Figura 4.19 - Curva obtida por espectroscopia Raman para o silício policristalino, cuja posição do pico foi utilizada como referência.

As Tabelas 4.4 a 4.6 mostram os valores obtidos pela análise dos espectros de Raman para cada amostra, assim como o valores corrigidos.

	Amostra A				Amostra B			Amostra C		
	Pico Raman		Desvio	Pico Raman		Desvio	Pico Raman		Desvio	
	(1/cm)		quadrático	(1/cm)		quadrático	(1/cm)		quadrático	
_	Medido	Corrigido	da media	Medido	Corrigido	da media	Medido	Corrigido	da media	
Ponto 01	473,43	470,91		476,54	474,02		480,03	477,51		
Ponto 02	474,84	472,32		476,70	474,18	7,59	473,09	470,57	5,14	
Ponto 03	474,27	471,75	1,94	480,04	477,52		475,14	472,62		
Ponto 04	472,77	470,25		482,73	480,21		475,51	472,99		
Ponto 05	475,08	472,56		472,75	470,23		475,01	472,49		
Média por amostra	474,08	471,56		477,75	475,23		475,76	473,24		
	Resultados para o grupo de amostras de 20 nm									
Pico Raman (1/cm)				473,34						
Desvio quadrático da média					5,89					

Tabela 4.4 - Valores das posições dos picos de espalhamento Raman de amostras do tipo Filme Si – 20.

Tabela 4.5 - Valores das posições dos picos de espalhamento Raman de amostras do tipo Filme Si – 100.

	Amostra D				Amostra E			Amostra F		
	Pico F	Raman	Desvio	Pico F	aman Desvio		Pico Raman		Desvio	
	(1/	cm)	quadrático	(1/	cm)	quadrático	(1/cm)		quadrático	
	Medido	Corrigido	da média	Medido	Corrigido	da média	Medido	Corrigido	da média	
Ponto 01	476,20	473,68		477,28	474,76		476,62	474,10		
Ponto 02	476,85	474,33		476,34	473,82	2,01	477,07	474,55	4,44	
Ponto 03	476,65	474,13	2,86	477,01	474,49		475,40	472,88		
Ponto 04	478,11	475,59		479,04	476,52		481,28	478,76		
Ponto 05	479,73	477,21		477,69	475,17		477,21	474,69		
Média por amostra	477,51	474,99		477,47	474,95		477,52	475,00		
		R	esultados para	e amostra	s de 100 nm					
Pico Raman (1/cm)				474,98						
Desvio quadrático da média					3,02					

Tabela 4.6 - Valores das posições dos picos de espalhamento Raman de amostras do tipo Filme Si – 500.

	Amostra G				Amostra H			Amostra I		
	Pico F	Raman	Desvio Pico F		Raman Desvio		Pico Raman		Desvio	
	(1/	cm)	quadrático	quadrático (1/c		cm) quadrático		cm)	quadrático	
	Medido	Corrigido	da média	Medido	Corrigido	da média	Medido	Corrigido	da média	
Ponto 01	480,04	477,52		480,39	477,87		482,48	479,96		
Ponto 02	479,22	476,70	1,18	478,58	476,06	2,84	480,45	477,93		
Ponto 03	479,91	477,39		477,24	474,72		481,49	478,97	1.62	
Ponto 04	480,83	478,31		480,51	477,99		482,15	479,63	1,02	
Ponto 05	479,68	477,16		478,25	475,73		481,10	478,58		
Média por amostra	479,94	477,42		478,99	476,47		481,53	479,01		
		R	esultados para	e amostra	s de 500 nm					
Pico Raman (1/cm)				477,63						
Desvio quadrático da média				2,86						

Os valores de tensão mecânica residual foram determinados utilizando os dados das Tabelas 4.4 a 4.6 obtidos por espectroscopia Raman. Os valores negativos de tensão mecânica residual dos filmes de silício mostram que estes filmes estão no estado de compressão. No entanto, os valores obtidos para a tensão mecânica residual a partir dos espectros Raman são muito altos [19,21-22] (cerca de uma ordem de grandeza acima dos valores esperados para este tipo de sistema). Com estes valores de tensão os filmes com 22 e 98 nm de espessura, possuem interfaces pouco espessas e provavelmente não deveriam permanecer aderentes às superfícies dos substratos. No caso do filme de silício com 497 nm de espessura, o valor da tensão de compressão obtido poderia não causar o descolamento do filme, porém provocaria defeitos no filme como escamação.

Tabela 4.7 - Valores de tensão mecânica de compressão residual, obtidos a partir de dados de espectroscopia Raman, em função da espessura dos filmes de silício.

AMOSTRA	ESPESSURA DO FILME DE Si (nm)	TENSÃO RESIDUAL (MPa)
Filme Si - 20	20,5	11.790
Filme Si - 100	100,3	11.380
Filme Si - 500	502,0	10.720

Na Figura 4.20 apresenta-se a variação da tensão mecânica residual em função da espessura do filme. Este comportamento mostra uma diminuição nos valores da tensão residual com o aumento da espessura dos filmes.

Os valores negativos de tensão residual dos filmes de silício estão relacionados ao fato de que o coeficiente de expansão térmica para o substrato é maior do que para o filme. Assim no resfriamento, da temperatura de deposição para a temperatura ambiente, o substrato contrai-se mais do que o filme, e desta forma o filme fica submetido à um estado de tensão de compressão. O comportamento obtido evidencia que esta interface, de acordo com a literatura [36-37], deve atuar como absorvedora de tensões mecânicas.

A Figura 4.21 apresenta as curvas de expansão térmica linear em função da temperatura para o aço-ferramenta AISI D6 e o silício.



Figura 4.20 – Comportamento da tensão ca de compressão residual em função das espessuras dos filmes de silício policristalino depositados nas superfície de substratos do aço-ferramenta AISI D6.



Figura 4.21 – Variação do coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para o aço-ferramenta AISI D6 e para o silício policristalino.

O cálculo da integral a partir deste gráfico permite calcular a tensão mecânica gerada pela diferença de dilatação dos materiais devido à variação da temperatura, que é dado pela Equação 4.4 [26]:

$$\sigma_{t\acute{e}rmico} = \int_{T_G}^{T_{Amb}} \frac{E}{(1-\upsilon)} \left[\alpha_{Si}(T) - \alpha_{Fe}(T) \right] dT$$
(4.4)

onde: σ_{térmico} : tensão mecânica devido à diferença de retração térmica linear dos materiais considerados (GPa);

T_{amb} : temperatura ambiente (K);

T_G : temperatura de deposição (K);

T : temperatura (K);

E : módulo de Young do material do filme (no caso do silício, 168 GPa);

v : coeficiente de Poisson do material do filme (no caso do silício é 0,22);

 α_{Si} : coeficiente de expansão térmica linear do silício policristalino (K⁻¹) e

 α_{Fe} : coeficiente de expansão térmica linear do aço-ferramenta AISI D6 (K⁻¹).

Pelo cálculo da integral, a partir do gráfico, tem-se como resultado um valor de tensão mecânica de compressão de 385 MPa, devido à diferença de retração térmica linear dos materiais considerados. No entanto, o valor de $\sigma_{térmico}$ é apenas uma dos componentes da tensão mecânica residual e varia com a espessura e as características do filme e da interface filme-substrato (estrutural, química e física). Desta forma, os valores obtidos para a tensão mecânica residual indicam uma exagerada contribuição da $\sigma_{intrínseco}$.

Por outro lado, os valores muito grandes de tensão residual não são suficientes para provocar o descolamento do filme de silício, que vem se mantém aderente às superfícies dos substratos cerca de 7 meses após o depósito. Não foram realizados ensaios de aderência destes filmes no substrato. Em um trabalho anterior [36] foi desenvolvido um ensaio para a medição da aderência de filmes por flexão em quatro pontos, cujos resultados são confiáveis. Uma outra técnica confiável para medições de tensão residual é a nanopenetração [36]. Em uma investigação futura, pretende-se utilizar este ensaio para a determinação da aderência de filmes de silício em substratos de aço AISI D6 em função da espessura desta interface.

O emprego da espectroscopia Raman para a determinação da tensão mecânica residual do sistema filme de silício - substrato de aço resultou em valores não condizentes com os observados em relação à aderência dos filmes. Os deslocamentos medidos das posições dos picos foram muito grandes, de aproximadamente 45cm⁻¹ em média. Todos os espectros apresentam bandas e não picos definidos. A análise dos demais resultados e das características dos filmes, das interfaces e do substrato indicam uma associação da forma e posição dos espectros às características anisotrópicas do sistema filme-interface-substrato.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A técnica de deposição física via fase vapor com vaporização por feixe de elétrons (EB-PVD) mostrou ser adequada para a obtenção de filmes de silício policristalino, com várias espessuras, depositados nas superfícies de substratos de aço-ferramenta AISI D6. O controle da espessura do filme durante o depósito mostrou ser confiável.

O substrato é composto por uma matriz rica em ferro alfa (Fe- α ou ferrita) com uma segunda fase rica em cromo na forma de grãos com tamanhos e distribuição não homogêneos na matriz material. As rugosidades dos filmes de silício, obtidas por AFM, depositados na matriz e nos grãos ricos em cromo foram diferentes. A não uniformidade na rugosidade dos filmes também foram afetadas por defeitos incorporados à superfície do substrato durante o polimento.

A difração de raios X convencional é uma técnica de caracterização não adequada para a identificação das fases cristalinas presentes no sistema filme-interface-substrato, para as amostras com filmes de silício com espessuras de 22 e 98 nm. Nesta técnica, a área ($\approx 10^6 \ \mu m^2$) e a profundidade de penetração do feixe de raios X ($\approx 1 \ \mu m$) resulta em um volume de filme analisado muito pequeno em relação ao volume do substrato.

A espectrometria de elétrons Auger é adequada para a caracterização química quantitativa das superfícies dos filmes, dos filmes e das interfaces filme-substrato. Os resultados permitiram a determinação das espessuras dos filmes e das respectivas interfaces formadas com confiabilidade.

Nesta investigação, a espectrometria por espalhamento Raman mostrou não ser uma técnica adequada para a determinação de tensões mecânicas residuais nos filmes de silício policristalino depositados nas superfícies de substratos de aço-ferramenta AISI D6. Os valores determinados para tensão residual de compressão foram grandes e

relacionados ao espalhamento Raman anisotrópico. Uma vez que os filmes permaneceram aderentes aos substratos estes valores são considerados incoerentes.

O resultado mais importante desta investigação é a formação de interface entre o filme e o substrato por difusão atômica substitucional termicamente ativada dos átomos de silício na estrutura cristalina do aço-ferramenta AISI D6.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a necessidade de investigações complementares para o esclarecimento de alguns fenômenos importantes não completamente estudados. Desta forma, são apresentadas algumas sugestões de trabalhos futuros:

- Determinar as tensões residuais, nas amostras produzidas neste trabalho, utilizando difração de raios X de alta resolução e a técnica de sen² ψ e comparar os resultados com aqueles obtidos por espectroscopia Raman;
- Estudar os perfis de concentração para cada espessura de filme de silício em função da temperatura de tratamento térmico e determinar experimentalmente a difusividade para átomos de silício na estrutura cristalina do aço-ferramenta AISI D6 e para átomos de ferro na estrutura cristalina do silício;
- Investigar a aderência, por ensaios de flexão em quatro pontos e de nanopenetração, dos filmes de silício submetidos a tratamentos térmicos em várias temperaturas e relacionar os resultados com as espessuras das interfaces formadas por difusão termicamente ativadas.
- Estudar sistematicamente a deposição de filmes de diamante CVD, utilizando o filme intermediário de silício entre o filme de diamante e o substrato de aço, com a variação da temperatura de deposição do diamante e a espessura do filme de silício (utilizando as amostras preparadas e caracterizadas neste trabalho).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OHRING, M. The materials science of thin films. San Diego, USA: Academic Press, 1991.
- [2] BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. Surface engineering of metals: principles, equipments and technologies. New York: CRC Press, 1999.
- [3] FENDLER, J. H. Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and applications. Weinhein, Germany: Wiley-VCH Verlag. 1998.
- [4] LUTH, H. Surfaces and interfaces of solid materials. New York: Pergamon Press Inc, 1998.
- [5] SUTTON, A. P.; BALLUFFI, R. W. Interfaces in crystalline materials. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [6] RUSKA, W. S. Microelectronic processing. New York, U.S.A: McGraw-Hill Press Inc, 1997.
- [7] PULKER, H. K. Wear and corrosion resistant coatings by CVD and PVD.Böblingen Germany: Expert Verlag, 1989.
- [8] SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. Synthetic diamond: emerging CVD science and technology. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, 1994.
- [9] STRAFFORD, K. N.; SUBRAMANIAN, C. Surface engineering: an enabling technology for manufacturing industry. J. Mat. Proc. Tech, v. 53, n. 1-2, p. 393-403, 1995.
- [10] ENDLER, I.; LEONHARDT, A.; SCHEIBE, H.-J.; BORN, R. Interlayers for diamond deposition on tool materials. Diam. Rel. Mat., v. 5, n. 3-5, p. 299-303, 1996.

- [11] SILVA, F. J. G.; FERNANDES, A. J. S.; COSTA, F. M.; BAPTISTA; A. P. M.; PEREIRA, E. A new interlayer approach for CVD diamond coating of steel substrates. **Diam. Rel. Mat.**, v. 13, n. 4-8, p. 828-833, 2004.
- [12] BUIJNSTERS, J. G. Hot-filament chemical vapour deposition of diamond onto steel. Ph.D. Thesis. Katholieken Universiteit Mijmegen. Technology Foundation Press, Sweden, 2002.
- [13] POLINI, R.; MATTEI, G.; VALLE, R.; CASADEI, F. Raman spectroscopy characterization of diamond films on steel substrates with titanium carbide arcplated interlayer. Thin Solid Films, v. 515, n. 3, p. 1011-1016, 2006.
- [14] BUIJNSTERS, J. G.; SHANKAR, P.; van ENCKEVORT, W. J. P.; SCHERMER, J. J.; MEULEN, J. J. The adhesion of hot-filament CVD diamond films on AISI type 316 austenitic stainless steel. **Diam. Rel. Mat.**, v. 13, n. 4-8, p. 848-857, 2004.
- [15] BAREIβ, J.C.; HACKL, G.; POPOVSKA, N.; ROSIWAL, S.M.; SINGER, R.F. CVD diamond coating of steel on a CVD-TiBN interlayer. Surf. Coat. Tech., v. 201, n. 3-4, p. 718-723, 2006.
- [16] ZUO, D.; LI, X. F.; WANG, M.; LI, L.; LU, W. Z. Adhesion improvement of CVD diamond film by introducing an electro-deposited interlayer. J. Mat. Proc. Technol., v. 138, n. 1-3, p. 455-457, 2003.
- [17] SCAFER, L.; FRYDA, M.; STOLLEY, T.; XIANG, L.; KLAGES, C. P. Chemical vapor deposition of polycrystalline diamond films on high-speed steel. Surf. Coat. Tech., v. 116-119, p. 447-451, 1999.
- [18] BABU, S. S.; BHADESHIA, H. K. D. H. Diffusion of carbon in substitutionally alloyed austenite. Mat. Sci. Lett., v. 14, p. 314-316, 1995.
- [19] PIERÔ, D.; BERTOMEU, J.; ARRANDO, F.; ANDREU, J. Stress measurements in polycrystalline silicon films grown by hot-wire chemical vapor deposition. Mat. Lett., v.30, n. 2, p.239-243, 1997.

- [20] ARQUIROVA, K. S.; SEIFERT, W.; KITTLER, M.; REIF, J. Raman measurement of stress distribution in multicrystalline silicon material. Mat. Sci. Eng. B, v. 102, p. 37-42, 2003.
- [21] PAILLARD, V.; PUECH, P.; CABARROCAS, P. R. Measurement of stress gradients in hidrogenated microcrystalline silicon thin films using Raman spectroscopy. J. Non-Cryst. Sol., vols. 299-302, n.1, p. 280-283, 2002.
- [22] WU, X.; YU, J.; REN, T.; LIU, L.; Micro-Raman spectroscopy measurement of stress in silicon. Microeletronics J., v. 38, n.1, p. 87-90, 2007.
- [23] TEIXEIRA, R.C.; DOI, I.; ZAKIA, M.B.P.; DINIZ, J.A.; SWART, J.W. Micro-Raman stress characterization of polycrystalline silicon films grown at hightemperature. Mat. Sci. Eng. B, v. 112, n. 2-3, p. 160-164, 2004.
- [24] ZHANG, X.; ZHANG, T-Y.; WONG, M.; ZOHAR, Y. Residual-stress relaxation in polysilicon thin films by high-temperature rapid thermal annealing. Sens. Actua.
 A, v.64, n.1, p. 109-115, 1998.
- [25] ZHU, X-D.; ZHOU, H-Y.; ZHAN, R-J.; WEN, X-H.; WU, J-X. Early formation of thick diamond films on Si substrates. Appl. Surf. Sci., v. 136, n.4, p. 345-348,1998.
- [26] FERREIRA, N. G.; ABRAMOF, E.; LEITE, N. F.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Analysis of residual stress in diamond-Raman spectroscopy. J. Appl. Phys., v. 91, n. 4, p. 2466-2472, 2002.
- [27] OKADA, M. Analyses of the Si-C bond in the interface between diamond-like carbon film and silicon wafer. Diam. Rel. Mat., v. 7, n. 9, p. 1308-1319, 1998.
- [28] NONO, M. C. A.; CORAT, E. J.; UEDA, M.; STELLATI, C.; BARROSO, J. J.; CONRAD, J. R.; SHAMIN, M. M.; FETHERSTON, P.; SRIDHARAN, K. Surface Modification on 304 SS by plasma immersed ion implantation to improve the

adherence of a CVD diamond film. Surf. Coat. Tech.; v. 112, n. 1-3, p. 295-298,1999.

- [29] CONRAD, J. R.; DODD, R. A.; WORZALA, F. J. Plasma source ion implantation: a new manufacturing process for surface modification of materials. In: NSF GRANTEES CONFERENCE ON PRODUCTION RESEARCH AND TECHNOLOGY, 15., 1989, Bekerly, Proceedings... Bekerly: SOCIETY MANUFACTURING ENGINEERS, 1989, p. 1-9. PSII Publications.PSII Publications.
- [30] NONO, M. C. A.; UEDA, M.; STELLATI, C.; BARROSO, J. J. Implantação iônica em materiais por imersão em plasmas. In:CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS CBECIMAT/94, 11, Águas de São Pedro, SP, 1994. Anais... [S.1.: s.n], 1994.
- [31] REJ, D. J. Plasma immersion ion implantation (PIII). In: Glocker, D. A.; Shah,S.I.. Handbook of thin film process technology. Bristol: IOP publishing, 1996.
- [32] RIE, K. T., MENTHE, E.; MATTERWS, A.; LEGG, K; CHIN, J. Plasma surface engineering of metals. MRS Bull., p. 46-51, n. 41-88, 1996.
- [33] NONO, M. C. A., CONRAD, R.; SHAMIN, M.; FETHERSTON., P.; SRIDHARAN, K. Modificação de superfícies de materiais por implantação iônica e técnicas combinadas envolvendo deposição de filmes e implantação de íons para aumentar a aderência de filmes em substratos metálicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, 3 a 6 de dezembro de 2000, São Pedro, SP, Anais...[S.1.; s.n.], 2000. 1 CDROM. Em CD.
- [34] COLLINS, G.; REJ, D. J. Plasma processing of advanced materials. MRS Bull., v. 21, n.8, p.26-31, 1996.
- [35] NONO, M. C. A; GOMES, G. F.; VIEIRA, R. A; TEIXEIRA, J. C.; ALGATTI, M. A. Modificações de superfícies de materiais metálicos por implantação de íons e deposição de filmes em desenvolvimento no INPE. In: CONGRESSO

BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, 3 a 6 de dezembro de 2000, São Pedro, SP. **Anais...**[S.1.; s.n], 2000.1 CD-ROM.

- [36] VIEIRA, R. A. Estudo de modificações de superfície de aço inoxidável 304 com filmes poliméricos e de titânio para melhorar a aderência de filmes de diamante CVD. Dissertação (Mestrado em Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)- Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Lorena, SP, 2000.
- [37] OLIVEIRA, A. C. C. Mecanismos de aderência de filmes cerâmicos e metálicos em substratos de metais policristalinos, 2005. Monografía (estudo dirigido), INPE, São José dos Campos. p.1-25.
- [38] HIRVONEN, J. K. Ion beam assisted thin film deposition. Mat. Sci. Rep., v.6, n. 66, p.215-276,1991.
- [39] WINTERS, H. F.; CHANG, R. P. H.; MOBAB, C. J.; EVANS, J.; THORTON, J. A.; YASUDA, H. Coatings and surface modification using low pressure non-equilibrium plasmas. Mat. Sci. Eng., v.70, p.53-77, 1985.
- [40] ZHANG, X.; ZHANG, T-Y.; WONG, M.; ZOHAR, Y. Residual-stress relaxation in polysilicon thin films by high-temperature rapid thermal annealing. Sens. Actua A, v.64, n.1, p. 109-115, 1998.
- [41] ASKELAND, D. R. The science and engineering of materials. 3 ed., Boston, USA: PWS Publ. Co, 1994.
- [42] SHACKELFORD, J. F. Introduction to materials science for engineers. 6 ed.: Upper Saddle River: Pearson Education, 2005. p. 133-182.
- [43] CARSLAW, H. S; JAEGER, J.C. Conduction of heat in solids, 2 ed. Oxford: Clarendon Press, 1986.
- [44] CRANK, J. The mathematics of diffusion, 2 ed. Oxford: Clarendon Press, 1986.

- [45] DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. PEREIRA, M. A. Espectroscopia Auger. Unicamp – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. maio de 2000. Disponível em: < <u>http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Auger.pdf</u> > Acesso em: 28 fev. 2007.
- [46] WHAN, R. E. (Volume coordinator). Materials Characterization. 6 ed. [S.1]:.ASM Metals Handbook, v. 10, 2004.
- [47] Auger Depth Profiling. Disponível em: http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat7 5.htm>. Acesso em: 28 fev. 2007
- [48] DEMTRODER, W. Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation, 2 ed. New York: Springer: 1996.
- [49] ANDREWS, D. L. Raman Spectroscopy. In: Lasers in chemistry, (ed.) Berlin: Springer-Verlag,1986, p. 100-117.
- [50] CAU, J.F. Avaliação da efetividade da deposição de nitreto de titânio sobre a vida em fadiga do aço SAE 4340. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica)- Instituto Tecnológico de aeronáutica (ITA), São José dos campos, SP 2004
- [51] FURTADO, A. E. Influência do processamento térmico sobre as propriedades mecânicas e microestruturais de um aço XC48 aplicado a componentes automotivos visando atendimento ao projeto ULSAB. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá (FEG), Guaratinguetá, SP, 2006.
- [52] SOUZA, S. A. Composição química dos aços. São Paulo, SP, Brasil: Editora Edgard Blucher Ltda, 1989.
- [53] ZWILSKY, K. M; LANGER, E. L (Volume coordinators). Properties and selection irons, steels and high-performance alloys. 6 ed., v.1. [S.1]: ASM Metals Handbook, 2004..

[54] CRC Handbook of chemical and physics. 82 ed. New York, EUA: CRC Press LLC, 2002.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo