



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.48-TDI

OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR PLASMA DE GRANDE VOLUME E ALTA POTÊNCIA

Michel Felipe Lima de Araújo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello, aprovada em 24 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HSNQLL>>

INPE
São José dos Campos
2015

PUBLICADO POR:

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) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.48-TDI

OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR PLASMA DE GRANDE VOLUME E ALTA POTÊNCIA

Michel Felipe Lima de Araújo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello, aprovada em 24 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HSNQLL>>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Araújo, Michel Felipe Lima de.

Ar15o Otimização de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência / Michel Felipe Lima de Araújo. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xxvi + 99 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.48-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadores : Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello.

1. Plasma. 2. Grande volume. 3. Alta potência. I.Título.

CDU 533.9:62-4



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

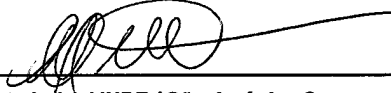
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Mario Ueda



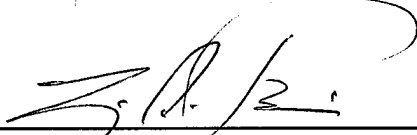
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Carina Barros Mello



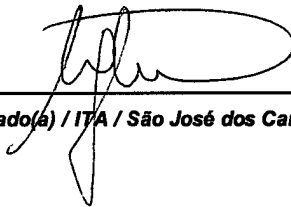
Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Luiz Angelo Berni



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

Dra. Maria Margareth da Silva



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Michel Felipe Lima de Araújo**

São José dos Campos, 24 de Fevereiro de 2015

“Que eu não perca a beleza e a alegria de ver, mesmo sabendo que muitas lágrimas brotarão dos meus olhos e escorrerão por minha alma”.

Chico Xavier

A minha vó Josefa, “em memória”.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por a cada dia, em sua infinita bondade, fazer de mim uma pessoa melhor.

À minha vó, Josefa, que me ensinou a importância dos estudos e me apoiou em todas as etapas de minha vida.

Ao prof. Dr. Mário Ueda, por esta oportunidade ímpar que a mim foi dada, por sua infinita paciência comigo e pelo seu jeito engraçado que me fez dar muitas gargalhadas.

À prof. Dr.^a Carina, por se mostrar sempre disponível a ajudar em assuntos do mestrado e por ter a preocupação em ajudar nas etapas futuras da vida.

À Thaise, por sua infinita paciência, dedicação e carinho.

Ao Lucas, Danilo, Flávio, Fabrício e William que não desistiram de mim, mesmo quando eu tive que me afastar da universidade. Também é por conta deles que estou aqui hoje.

Ao Celso Fornari, que me apresentou esta oportunidade de estudar em São Paulo e por sua grande paciência para passar um pouco do seu conhecimento.

Ao Franca por me ajudar em todas as horas.

Ao Dudu e Jesus, pela oportunidade que me foi dada em conviver com eles.

Ao Anderson Kenji, por ser essa pessoa prestativa e de bom coração.

Às minhas colegas de sala, principalmente Raquel e Lilian, por trazerem a alegria, a boa vontade e a sinceridade, a mim, neste grupo.

À Carla Silva, por sua atenção e amizade quando eu cheguei ao INPE.

Ao prof. Dr. Osny, pelo carinho e paciência e ao Felipe.

À toda equipe de funcionários do INPE.

Ao Dr. Helfried Reuther do IIBPMR, Center Rossendorf, Dresden, Alemanha, por medidas de AES, Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski, do Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, pelas análises de Nanoindentação e ao Dr. Jose Antonio Garcia, da Associação da Industria Navarra, Espanha, por medidas de GDOES.

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo da otimização de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência. A câmara de vácuo utilizada possui um volume elevado (600 litros) que, por sua vez, facilita o tratamento de peças maiores comumente utilizadas na indústria e, até mesmo, como no caso deste dispositivo, o tratamento em batelada de peças que formam os componentes espaciais de um satélite. A otimização foi realizada com os sucessíveis ajustes dos seguintes parâmetros de processamento 3IP, tais como: largura de pulso, frequência, pressão de trabalho e corrente no primário do transformador de pulso da fonte de alta tensão. Dentre uma gama de ajustes, os três que apresentaram melhores valores de corrente e tensão no suporte foram escolhidos para serem aplicados na fase de implantação, com suporte de geometria retangular e um ajuste com suporte de geometria cilíndrica (tubo). Os resultados mostraram que o aumento do tempo de tratamento e a posição do porta-amostras no interior da câmara, influenciam diretamente no tratamento. Em relação à implantação no interior do tubo, os resultados mostraram que esta ocorre de maneira não uniforme, porém há melhorias nas propriedades químicas e físicas de sua superfície interna.

OPTIMIZATION OF A PLASMA ION IMPLANTATION SYSTEM OF LARGE CHAMBER VOLUME AND HIGH POWER

ABSTRACT

This work is about a study of the optimization of a plasma ion implantation system of large-volume and high power. The vacuum chamber used has a large volume (600 liters), which in turn facilitates the processing of large pieces commonly used in industrial applications and even, as in the case of this device, the batch processing of the space satellite components. The optimization was performed using the following settings of PIII processing parameters, such as pulse width, frequency, working gas pressure and current in the primary of the high voltage pulser. Among a range of settings, three important cases that presented better current and voltage values in support were chosen to be applied in the implantation phase, using rectangular geometry support and a hollow cylindrical geometry one. The measurements carried out in samples show that the increase in treatment time and the sample support position inside the chamber directly influence the treatment results. In relation to treatments within the tube, the results showed that implantation in its interior is non-uniform; however there are improvements in chemical and physical properties of its inner surface.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Evolução temporal da bainha de plasma a partir do instante t_0 , passando pelos estágios 1, 2 e 3. Fonte: adaptada de [17].	13
Figura 3.1 - Microscópio Eletrônico de Varredura do LAS/INPE.	16
Figura 3.2 - Faixas de comprimento de onda do espectro eletromagnético.	17
Figura 3.3 - Produção dos raios-X a partir do choque de elétrons (I e II) e de salto quântico de orbitais (III e IV).	18
Figura 3.4 - Modelo ilustrativo para Lei de Bragg.	19
Figura 3.5 - Esquema da varredura de um microscópio de força atômica.	21
Figura 4.1 - Porta-amostras retangular de 16 cm de comprimento.	28
Figura 4.2 - Porta amostra cilíndrico de aço inox com 11 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento.	28
Figura 4.3 - Ilustração do sistema 3IP-CE.	29
Figura 5.1 - Interior do sistema de 3IP-CE.	32
Figura 5.2 - a) Brilho do plasma para casos de 1-4. b) Brilho do plasma para casos de 5-8.	33
Figura 5.3 - Corrente <i>glow</i> x Tensão no eletrodo da descarga <i>glow</i> com argônio.	34
Figura 5.4 - Curvas de corrente <i>glow</i> x tensão, para valores de pressão diferentes, com argônio.	34
Figura 5.5 - Brilho do plasma para valores de tensão e corrente mostrados na Tabela 5.2.	36
Figura 5.6 - Corrente de DG x Tensão no eletrodo da descarga <i>glow</i> com argônio.	37
Figura 5.7 - Curvas de corrente de DG x tensão, para valores de pressão diferentes, com nitrogênio.	38
Figura 5.8 - Potencial flutuante x Tensão do filamento.	40
Figura 5.9 - Interior da câmara para o ponto 8 da tabela 5.4.	42
Figura 5.10 - Corrente no suporte x corrente no pulsador.	43

Figura 5.11 - Funções de onda para tensão e corrente (10^{-1}) obtidas durante experimento 5.....	44
Figura 5.12 - Corrente no suporte x largura de pulso.....	45
Figura 5.13 - Tensão aplicada x Largura de pulso.	46
Figura 5.14 - Corrente no suporte x frequência.....	47
Figura 5.15 - Tensão aplicada x Frequência.	48
Figura 5.16 - Corrente no suporte x frequência.....	50
Figura 5.17 - Corrente no suporte x frequência, para correntes de 60 e 80 A. 51	
Figura 5.18 - Tensão aplicada x frequência.	52
Figura 6.1 - Configuração do interior do 3IP-CE para implantação 1.	56
Figura 6.2 - Plasma de argônio.	57
Figura 6.3 - Difratoograma de raio-X das amostras.....	59
Figura 6.4 - Espectroscopia Auger, Percentual atômico de elementos x profundidade.	60
Figura 6.5 - a) Superfície da amostra 4 tratada; b) Superfície da amostra padrão.	61
Figura 6.6 - Perfis de desgaste e imagens das trilhas em 3D; a) perfil amostra 4, b) imagem 3D amostra 4 e taxa de desgaste, c) perfil amostra padrão, d) imagem 3D amostra padrão e taxa de desgaste.	62
Figura 6.7 - Volume perdido x Amostra padrão/Tratada.....	63
Figura 6.8 - Interior câmara 3IP-CE preparada para a implantação 2.	63
Figura 6.9 - Difratoogramas de raios-X para as amostra da implantação 2.....	65
Figura 6.10 - Imagens do interior da câmara enquanto durante o período da etapa implantação 2: a) imagem a 15min; b) imagem a 45min; c) imagem a 1h e 15 min.....	66
Figura 6.11 - Espectroscopia Auger, Perfis de Porcentagem atômica x Profundidade	67
Figura 6.12 - Espectroscopia Auger, Perfis de Porcentagem atômica x Profundidade.....	68

Figura 6.13 -	Morfologia das superfícies das amostras; a) amostra tratada e b) amostra padrão.	69
Figura 6.14 -	Amostra tratada: a) Perfil de desgaste, b) imagem da trilha em 3D.	70
Figura 6.15 -	Volume perdido x amostra padrão/tratada.	70
Figura 6.16 -	Interior do sistema 3IP-CE para fase implantação 3.	71
Figura 6.17 -	Difração de raios-X (DRX) da implantação 3.	73
Figura 6.18 -	Imagens do interior do 3IP-CE durante o tempo de tratamento: a) Após 15 min, b) Após 45 min e c) Após 1 h e 30 min.	73
Figura 6.19 -	GDOES, Perfil de profundidade vs. concentração atômica para amostra tratada com ajuste 3.	76
Figura 6.20 -	a) Superfície da amostra tratada, b) Superfície da amostra padrão.	76
Figura 6.21 -	Amostra tratada: a) Perfil de trilha, b) imagem da trilha em 3D.	77
Figura 6.22 -	Volume perdido x amostra padrão/tratadas.	78
Figura 6.23 -	Coeficiente de atrito em amostra padrão e amostras tratadas com 3IP.	79
Figura 6.24 -	Medida de nanoindentação em amostras tratada e padrão. ...	80
Figura 6.25 -	Módulo de Elasticidade obtido por nanoindentação para amostras tratadas e referência.	81
Figura 6.26 -	Fotografia mostrando, em detalhe, a localização das amostras no interior do tubo de aço inox com 11 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento (à esquerda) e a formação de plasma de nitrogênio no interior do tubo (à direita).	82
Figura 6.27 -	Espectros de Difração de Raios-X, das amostras tratadas e não tratada.	83
Figura 6.28 -	Espectroscopia Auger, Percentual atômico x Profundidade, para o aço inox.	84
Figura 6.29 -	Espectroscopia Auger, Percentual atômico x Profundidade, para o Si.	85

Figura 6.30 -	Rugosidades nas superfícies das amostras – a) Após tratamento (amostra 2) b) Sem tratamento.	86
Figura 6.31 -	Coeficientes de atrito para amostra padrão/tratada, parâmetros: 5 cm/s, 5 Hz, 5.000 Voltas, 1N, raio de contato 3 mm, esfera de alumina.	87
Figura 6.32 -	Volume perdido x amostra padrão/tratada.	87
Figura 6.33 -	a) Perfil de desgaste da amostra padrão; b) Imagem 3D da trilha de desgaste.	88

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 5.1 - Ajuste de tensão da descarga <i>glow</i> em função de pressão constante para argônio.....	32
Tabela 5.2 - Ajuste de tensão da descarga <i>glow</i> em função de pressão constante para nitrogênio.....	35
Tabela 5.3 - Variação da tensão de filamento versus valor de potencial flutuante.....	39
Tabela 5.4 - Corrente no pulsador x corrente no suporte para frequência de 1kHz e largura de pulso de 30 μ s.....	41
Tabela 5.5 - Variação da largura de pulso para frequência de 1kHz, corrente no pulsador de 60 A e tensão de filamento de 14,8 V.....	45
Tabela 5.6 - Variação da frequência com tensão no filamento de 14,8 V, corrente no pulsador de 60 A e largura de pulso de 30 μ s.....	47
Tabela 5.7 - Ajuste de frequência, para largura de pulso de 30 μ s, tensão no pulsador de 80 A e tensão no filamento de 14,8 V.....	49
Tabela 6.1 - Parâmetros de 3IP para limpeza com gas argônio, com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 14,4 V	57
Tabela 6.2 - Parâmetros de implantação com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 14,7 V.	58
Tabela 6.3 - Percentual de nitrogênio encontrado nas amostras	60
Tabela 6.4 - Parâmetros de limpeza, implantação 2, com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 14,8 V.	64
Tabela 6.5 - Parâmetros da implantação 2, com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 15,6 V.	64
Tabela 6.6 - Parciais de temperatura.	66
Tabela 6.7 - Porcentagem de nitrogênio encontrado nas amostras.	67

Tabela 6.7 - Parâmetros de limpeza para a fase implantação 3, com frequência de 1 kHz, largura de pulso de 30 μ s e corrente no pulsador de 40 A	72
Tabela 6. 8 - Parâmetros de implantação 3, com frequência de 1 kHz, largura de pulso de 30 μ s e corrente no pulsador de 90 A.....	72
Tabela 6.8 - Parciais de temperatura.	73
Tabela 6.9 - Concentração de nitrogênio para a implantação 3.	75
Tabela 6.10 - Parâmetros utilizados com suporte tubular para amostras, com frequência de 1 kHz, tensão de filamento de 15 V e largura de pulso de 30 μ s.....	82
Tabela 6.11 - Análise de EDS.....	84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP	Implantação iônica por imersão em plasma
AFM	Microscopia de força atômica
dc	Corrente contínua
DG	Descarga <i>glow</i>
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
GDOES	Glow discharge optical emission spectroscopy
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ra	Rugosidade média

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Distância interplanar
ν_{pe}	Frequência de plasma
S	Espessura da Bainha
e	Carga elementar
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
g	Parâmetro de plasma
J	Densidade de corrente
K	Constante de Boltzmann
L_p	Dimensão do plasma
m_e	Massa do elétron
N	Ordem de difração
n_b	Número de impurezas
n_e	Densidade de elétrons
T	Temperatura
T_e	Temperatura dos elétrons do plasma
θ	Ângulo de Bragg
2θ	Ângulo entre o feixe de raios-X incidente e o difratado
λ	Comprimento de onda
λ_D	Comprimento de Debye
ν_{en}	Frequência de colisão

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Plasma.....	5
2.2. Desenvolvimentos Históricos do 3IP	8
2.3. Bainha de Plasma	11
3. CARACTERIZAÇÕES	15
3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	15
3.2. Difratomia de Raios-X	17
3.3. Microscopia de Força Atômica	19
3.4. Ensaio de Dureza – Nanoindentação	21
3.5. Ensaio de desgaste por esfera-sobre-disco	22
3.5.1. Avaliação da trilha de desgaste por perfilometria óptica	23
3.6. Espectroscopia por Emissão Óptica de Descarga Luminescente	24
3.7. Espectroscopia por elétrons Auger – AES.....	25
4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DESCRIÇÃO DO SISTEMA	
3IP-CE.....	27
4.1. Preparação das amostras.....	27
4.2. Descrição do sistema 3IP-CE.....	28
5. METODOLOGIA DE OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA 3IP-CE.	31
5.1. Ajuste 1: Descarga Glow (DG) variando a pressão utilizando gás Argônio.....	31
5.2. Ajuste 2: experimento de DG com gás nitrogênio.	35
5.3. Ajuste 3: Medidas do potencial flutuante de plasma na DG.	38
5.4. Ajuste 4: Testes com pulsador de alta tensão em suporte com geometria retangular.....	41
5.5. Ajuste 5: Alterando largura de pulso e frequência.	44
5.6. Resumo de Informações e Considerações.....	52
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56

6.1.	Implantação 1	56
6.2.	Implantação 2	63
6.3.	Implantação 3	71
6.4.	Tubo 1	82
7.	CONCLUSÃO	89
8.	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	93
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
10.	ANEXO A - TRABALHOS E APRESENTAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS	99

1. INTRODUÇÃO

Os materiais em contato com o ambiente externo, sendo ele pouco ou extremamente agressivo, têm a sua superfície como região mais vulnerável aos fatores de degradação como a corrosão e desgaste, por exemplo [1]. A opção por uma tecnologia de modificação de superfície mais adequada depende de alguns fatores, tais como: o tipo de aplicação ao qual o material se destina; tempo e temperatura de processamento; pressão do gás de trabalho; custos, dentre outros. Entre muitas técnicas de modificação de superfícies, pode-se destacar a implantação iônica (II) [2].

A implantação iônica é um processo físico, onde íons energéticos são implantados na superfície de materiais sólidos. O desenvolvimento desta técnica se deu graças a sua importância para uso na fabricação de materiais da indústria de eletrônicos. A partir da década de 70, a utilização desta técnica também se voltou para o melhoramento das propriedades de superfícies de aços [1] e [2].

Com o passar do tempo, foi crescendo a motivação dos pesquisadores nesta área e foram sendo descobertas uma gama de processos que usam implantação iônica, os quais são capazes de agregar novas melhorias nas propriedades superficiais dos aços, tais como: redução a taxa de desgaste, corrosão e fadiga. No decorrer dos anos, não somente os aços foram tratados por este processo, mas também as cerâmicas e os polímeros, proporcionando assim um vasto campo de pesquisa em II [3].

Os constantes melhoramentos na superfície de materiais obtidos pela técnica de implantação iônica levaram ao desenvolvimento da implantação iônica por imersão em plasma, também conhecida como IIIP ou 3IP, desenvolvida por Conrad e seus colaboradores em 1986 [2].

O processo 3IP é relativamente simples, sendo possível a implantação em diversas amostras ou peças com formas e materiais diferentes [1] e [3]. A principal vantagem desta tecnologia de tratamento superficial é ser rápida e limpa, pois não produz resíduos tóxicos.

O 3IP permite modificar a superfície de aços em processo semelhante à nitretação, utilizando como fonte de aquecimento das peças a serem tratadas a própria fonte pulsadora e, com isso, obter níveis de controle da estrutura mais satisfatórios em relação aos obtidos por processos convencionais. A alta tensão negativa aplicada no porta-amostras pode variar de intensidade, desde 1 kV até 100 kV, o que depende do tipo de aplicação e das limitações do pulsador [1].

O processo 3IP pode ser realizado em temperaturas baixas, de até 350°C, abrindo uma gama de opções para os inúmeros tipos de aços que recebem o tratamento por nitretação. A profundidade de implantação do nitrogênio pode variar entre alguns micrometros até milímetros. É claro que para atingir tamanha espessura, algumas condições como escolha da temperatura e do tempo de tratamento devem ser consideradas [4].

Nos dias de hoje, a técnica de implantação iônica por imersão em plasma é um processo consolidado de modificação superficial de materiais [1]. Neste processo, as amostras ou peças a serem tratadas são colocadas dentro de uma câmara de vácuo e, após atingir uma pressão de base adequada, o gás desejado é injetado e o plasma deve ser gerado. A peça fica imersa neste plasma e, posteriormente, pulsos de alta tensão negativa são aplicados ao alvo.

Os íons positivos extraídos do plasma são acelerados em direção perpendicular à superfície do substrato (alvo) e colidem simultaneamente com todas as partes do alvo, tendo como umas de suas principais vantagens o tratamento de peças tridimensionais [1] e [3].

A ionização do gás rarefeito e geração de plasma pode ser obtida por diferentes fontes. Algumas fontes que podem ser citadas são: descarga luminescente (DC), filamento quente, rádio frequência (RF), micro-ondas, etc [1]. Neste trabalho utilizamos a descarga luminescente.

A motivação principal deste trabalho é o estudo de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência, que possibilita o tratamento de peças grandes comumente utilizadas na indústria e nos componentes

espaciais de um satélite. O tratamento em fornada (batelada) torna-se necessário neste último caso, pois todas as peças de satélite utilizadas em testes de pré-lançamento e no modelo de voo final, assim como para reserva, devem ser tratadas ao mesmo tempo, num processo único, para garantir a reprodutibilidade do tratamento. O objetivo deste trabalho é realizar os ajustes dos parâmetros do processamento, buscando-se o ponto ótimo para o tratamento 3IP neste sistema. A possível aplicação de 3IP em componentes espaciais torna este um trabalho de grande relevância para o INPE.

No capítulo 2 estão reunidas as informações que auxiliaram a elaboração deste trabalho, entre elas, a definição do termo plasma e de seus parâmetros, o desenvolvimento histórico da implantação iônica por imersão em plasma e por fim um breve estudo da dinâmica da bainha de plasma.

No capítulo 3 estão descritas todas as técnicas de caracterização que auxiliaram na investigação da otimização do sistema de implantação iônica por imersão em plasma para componentes espaciais (3IP-CE).

No capítulo 4 estão descritos os procedimentos para a preparação das amostras e são apontados os dois tipos de geometria que foram utilizados para serem utilizados como porta-amostras. Por fim, é descrita a configuração do sistema 3IP-CE usada, com sua respectiva descrição.

No capítulo 5 é descrito a metodologia empregada para a otimização do sistema 3IP-CE, a qual foi dividida em 6 etapas de ajustes. No final deste capítulo é apresentado um resumo de informações relacionadas a estes ajustes.

No capítulo 6, são apresentados os resultados obtidos nas três etapas de implantação, com suporte de geometria retangular, e um quarto resultado com suporte de geometria cilíndrica.

E por fim, no capítulo 7, é apresentada a conclusão deste trabalho com um sumário dos melhores resultados obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão descritos os princípios do processo físico que envolve a implantação iônica por imersão em plasma, como definição de plasma, e finalizando com parâmetros de plasma e aspectos históricos do método 3IP, assim como uma descrição do processo transitório da bainha de plasma.

2.1. Plasma

A prática do uso da palavra plasma para denominar um gás ionizado teve sua origem em 1927, através de Irving Langmuir quando trabalhava na General Electric Co. Nesta época, Irving Langmuir estava desenvolvendo seus estudos relacionados a equipamentos eletrônicos que tinham como base gases ionizados. Langmuir comparou a maneira com que um fluido eletrificado carregava elétrons, íons e impurezas com o modo que o plasma sanguíneo transportava glóbulos brancos, vermelhos e germes [4].

A matéria exhibe comportamentos em ao menos quatro estados físicos, sendo eles o estado sólido, líquido, gasoso e o estado de plasma. É tácito que as transições entre os estados físicos da matéria estão relacionadas ao aumento ou diminuição da temperatura. Por exemplo, se aumentarmos a temperatura de um corpo que esteja no estado sólido, até que este alcance seu ponto de fusão, este corpo passará ao estado líquido. Se continuarmos o processo de aumento da temperatura, neste mesmo corpo, chegaremos ao estado gasoso. Vale ressaltar que, neste estado, os constituintes das substâncias que compõem o corpo irão se dissociar de tal modo que as partículas passam a ter seu movimento livre, salvo nos casos de raras colisões entre seus átomos e/ou moléculas. Ao continuarmos aumentando ainda mais a temperatura, avançaremos a um ponto no qual os átomos e/ou moléculas serão decompostos em partículas livres carregadas, ou seja, elétrons e partículas positivas. É justamente a este ponto que é atribuído a palavra plasma [5].

Porém, a descrição do que seria o estado de plasma, como foi feita acima, é incompleta, já que nem todo gás ionizado é classificado como plasma. Para que um gás ionizado seja classificado como plasma, faz-se necessário apresentar os principais critérios utilizados para definir de maneira coerente e completa o estado de plasma [6] e [7].

Em condições normais de equilíbrio, o plasma é tido como macroscopicamente neutro, ou seja, com temperatura e pressão constantes e sem interação com forças externas, então o número total de partículas negativas e positivas devem ser iguais.

Para que o plasma se mantenha eletricamente neutro, o plasma neutraliza os potenciais inseridos no seu interior, impedindo assim o surgimento de campos elétricos. Essa blindagem ou neutralização é realizada por um conjunto de cargas distribuídas em uma espessura denominada *comprimento de Debye*. Especificamente dentro do limite da espessura dessa região, a condição de neutralidade não é satisfeita [8].

O comprimento de Debye foi obtido por Debye e Huckel em 1923 e é definido como:

$$\lambda_d = [(\epsilon_0 K T_e) / (e^2 n_e)]^{1/2} \quad 2.1$$

Onde o termo (ϵ_0) representa a permissividade elétrica no vácuo, (K) a constante de Boltzmann, (T_e) a temperatura dos elétrons do plasma, (e) a carga elementar do elétron e (n_e) é a densidade de elétrons. Há também um segundo critério para o plasma, o qual diz que suas dimensões deverão ser muito maiores que o *comprimento de Debye*. Assim temos:

$$L_p \gg \lambda_d \quad 2.2$$

Agora que foi definido o *comprimento de Debye*, podemos considerar uma esfera no interior do plasma, com o diâmetro igual a λ_d , definida assim por *esfera de Debye*. Qualquer campo eletrostático fora desta esfera é anulado pelas partículas carregadas mantendo-se desde modo a neutralidade do plasma.

Para isso, é exigido uma grande quantidade de partículas no interior da *esfera de Debye*, para que deste modo ocorra a neutralização ou blindagem de uma carga positiva. Por consequência, chegamos a outro critério do plasma, que é dado por:

$$n_e \lambda_d^3 \gg 1 \quad 2.3$$

A equação acima sugere que a separação entre os elétrons deverá ser muito menor que λ_d . Logo, a partir de agora, podemos definir o termo parâmetro de plasma (g), o qual é interpretado como sendo o inverso do número de partículas não neutras de mesmo sinal dentro de uma *esfera de Debye*. O termo condição de plasma é empregado quando temos $g \ll 1$, e quando a energia média das partículas é muito menor que a energia cinética das mesmas. Logo, g é expresso como:

$$g = (1/ n_e \lambda_d^3) \quad 2.4$$

A causa de o plasma sair do equilíbrio é devido à ação de algum agente externo, logo ocorrerá um rearranjo das partículas presentes no plasma para “reestabelecer” a condição de equilíbrio. O rearranjo ocorre de forma oscilatória, em alta frequência. Como os íons possuem massa muito maior que as dos elétrons, os elétrons oscilam ao seu redor com velocidades muito maiores.

Denominamos de *Frequência de Plasma* (w_{pe}), o movimento oscilatório dos elétrons em torno dos íons.

$$w_{pe} = [(ne^2)/(m\epsilon_0)]^{1/2} \quad 2.5$$

A presença de partículas neutras no plasma faz com que os elétrons colidam com essas partículas e que essa frequência de oscilação seja amortecida. Logo, é preciso que a frequência desses choques (v_{en}) seja menor que a frequência de plasma, o que nos remete ao quarto critério do estado de plasma.

$$v_{pe} > v_{en} \quad 2.6$$

Com:

$$\nu_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi} \quad 2.7$$

A condição acima pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\omega_{pe} \tau > 1 \quad 2.8$$

Sendo:

$$\tau = \frac{1}{\nu_{en}} \quad 2.9$$

A partir desse ponto, junto com tudo que foi dito anteriormente, podemos definir plasma de uma maneira mais coerente e precisa, como sendo um conjunto de partículas carregadas e neutras, as quais satisfazem as seguintes condições:

- $\lambda_D \ll L$, essa é a chamada condição de quase neutralidade, sendo L o comprimento característico do plasma;
- $g \ll 1$, expressa o comportamento coletivo, onde: $g = 1 / (n_e \lambda_D^3)$;
- $\omega_{pe} \tau > 1$, condição de baixa frequência de colisão.

O conhecimento sobre as propriedades e definição do plasma é essencial para entender o funcionamento da técnica 3IP pois: a) os íons a serem implantados provêm do plasma; formação da bainha de plasma é essencial para o direcionamento correto dos íons; o comportamento dos elétrons influenciam o processamento 3IP; e tanto os parâmetros de plasma ω_{pe} quanto ω_{pi} , influenciam no formato da corrente de implantação.

2.2. Desenvolvimentos Históricos do 3IP

Para que possamos entender o processo de implantação iônica por imersão em plasma (3IP), é preciso considerar os aspectos históricos que antecedem o 3IP, como a técnica de implantação iônica convencional. Historicamente, o primeiro implantador de íons foi construído e operado em 1911, no Laboratório Cavendish, em Cambridge, por Ernest Rutherford e seus alunos. Este implantador utilizava como o gás de alimentação o hélio. Em 1954, Shockley entrou com um pedido de patente, que tinha por finalidade a "formação de

dispositivos semicondutores por bombardeio de íons", o qual fornece a descrição fundamental da técnica de implantação iônica [9].

Entre as décadas de 60 e 70, tornou-se muito bem estabelecida a indústria de fabricação de equipamentos comerciais de implantação iônica. E em 1976, a Varian Associates, desenvolveu o modelo de DF-4, o primeiro implantador de linha no modo de fornada e com alto rendimento (com cerca de 200 partilhas por hora). Até o fim da década de 70, esse implantador de íons tornou-se o sistema de implantação iônica comercial mais utilizado no mundo [10] e [11].

Inicialmente, a partir do desenvolvimento da tecnologia de implantação iônica, foi possível dopar materiais semicondutores para aplicação na indústria, e o sistema que permitia este tratamento era conhecido como sistema de implantação convencional [8]. Em seguida, na década de 60, estes feixes de íons de alta energia, também foram utilizados para melhorar e modificar as propriedades de superfície de metais, em que o implante de azoto ou de carbono em aço e outras ligas resultou em uma diminuição do desgaste e um aumento na resistência à corrosão, com propriedades de superfície melhoradas [12].

O sistema de implantação iônica convencional é uma técnica com linha-de-visada, onde os objetos não-planares precisam de manipulação para serem homoganeamente tratadas. Para que o processo de implantação seja satisfatório, é preciso que se manipule a peça a fim de que ela seja tratada por todos os lados, ponto limitante para essa técnica. Outro fator limitante é que o tamanho da peça não poderá ser muito grande, para que o tempo de tratamento não seja demasiadamente longo. Tais fatores aumentam a complexidade do sistema assim como seu custo.

Logo, com as exigências de um tratamento que atuaria, simultaneamente, em amostras de grande porte e da aplicabilidade de amostras em três dimensões, uma técnica nova foi idealizada no início da década de 80, na Mission Research Corporation por Richard Adler et al. [1]. Ali um implantador de íons, com base em arcos de pulsos curtos no vácuo, sendo esses pulsos de alta tensão negativa (aproximadamente 80 kV), foram aplicados a um alvo metálico.

Uma implantação com íons de carbono e titânio foi bem sucedida e experimentada, sem mecanismo de extração de íons, que agora é assumido como sendo o princípio básico da técnica 3IP. Já em meados da década de 80, John R. Conrad e Castagna, na Universidade de Wisconsin-Madison, idealizaram a implantação iônica, em três dimensões, de nome Fonte de Plasma para Implantação Iônica, como uma alternativa para a implantação de íons por imersão em plasma, uma tentativa que é considerada hoje como o nascimento de 3IP [13] e [14].

A partir do final da década de 80, Conrad et al. iniciou a produção de plasma de nitrogênio, lembrando que este era combinado com um alvo a ser pulsado com pulsos repetitivos de alta tensão negativa. Para otimizar a espessura da camada a ser tratada, os íons teriam que ter energias tão elevadas quanto fosse possível, para conduzir a efeitos benéficos sobre as propriedades que dificultariam o desgaste e a corrosão do material tratado. Conseqüentemente, foi crescente o número de pesquisas que se iniciaram para melhorar a compreensão da física envolvida no processo, assim como a otimização do 3IP [15].

As características mais convenientes para o uso do plasma no tratamento de superfícies, de materiais por 3IP, são:

- Produção em nível industrial com custo reduzido;
- Temperatura e densidades alcançadas pelo método a plasma são maiores que as obtidas por via química, podendo desse modo tornar o processo mais rápido;
- Geração mínima de poluentes;
- Possibilidade de promover reações fora do equilíbrio termodinâmico;
- Sistema é relativamente fácil de operar e manter;
- O tempo de processamento é independente do tamanho da amostra e da sua superfície ou área;

- Peças com quaisquer formas, tamanhos e pesos podem ser processadas;
- Um grande número de peças pode ser processado ao mesmo tempo.

Apesar de todas essas características únicas estabelecerem o 3IP como uma técnica promissora, tem também alguns inconvenientes:

- A separação de massa não é possível neste método, há sempre possibilidade de implantação de impurezas indesejáveis presentes no plasma, para além dos dopantes desejados;
- Elétrons secundários limitam a eficiência e podem gerar raios-x;
- A distribuição de energia na implantação não é homogênea;
- Monitoramento da dose no local é difícil.

Atualmente, o 3IP é pesquisado em mais de 120 laboratórios em todas as partes do mundo, por suas diversas aplicações tribológicas para o tratamento de diversos tipos de materiais, como plásticos, componentes cerâmicos, vidros, polímeros e metais. Esta técnica também é comumente utilizada para alterar as propriedades físicas e químicas de materiais, a fim de se obter elevada resistência mecânica, leveza e resistência à corrosão, tudo isso com um custo muito menor do que por outras técnicas [9].

2.3. Bainha de Plasma

Para que possamos compreender melhor o processo 3IP, é preciso entender um fenômeno característico desta técnica, a bainha de plasma. A bainha de plasma é um fenômeno peculiar em plasmas confinados, que acontece quando há colisões de íons e elétrons com as partículas imersas no plasma ou na parede da câmara e sendo assim “perdidos” [2]. Outro tipo de formação da bainha acontece quando qualquer corpo seja imerso no plasma, este adquire assim uma

carga negativa, e por consequência, faz surgir uma diferença de potencial em relação à parede da câmara [16].

Devido a blindagem de Debye, esse potencial não se propaga para toda a câmara. Essa blindagem confina essa variação de potencial em uma espessura equivalente a alguns comprimentos de Debye. Essa região, entre as paredes da câmara e o plasma, é denominada de bainha. A bainha tem como função formar uma barreira de potencial, a fim de confinar as partículas de maior mobilidade, geralmente os elétrons, devido a sua menor inércia [16].

A espessura da bainha se adapta de modo a manter o fluxo de elétrons de alta energia, os quais conseguem ultrapassá-la igualmente ao fluxo de íons que alcançam o porta-amostras e/ou as paredes da câmara. Vale ressaltar que a bainha de plasma é a protagonista da técnica 3IP e suas peculiaridades são de grande valia para a eficácia e homogeneidade dos tratamentos realizados.

Assim como já foi dito, o processo de 3IP inicia-se a partir da imersão da peça a ser tratada; por seguinte, quando o pulso de alta tensão negativa é aplicado, temos a ocorrência de três fases que descrevem o comportamento da bainha, em escalas de tempo diferentes [17]. A Figura 1 mostra a evolução temporal da bainha de plasma, a partir do instante t_0 até o estágio 3.

1° Estágio: A partir do momento da aplicação do pulso negativo, em uma escala de tempo aproximadamente igual ao inverso da frequência eletrônica do plasma, $\omega_{pe}^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 M_e}{n_e e^2}\right)^{1/2}$, equivalente a nanossegundos, os elétrons do plasma, nas proximidades do alvo, são repelidos em direção à região do plasma, enquanto os íons, que possuem maior inércia que os elétrons, permanecem na mesma posição, formando deste modo uma região de íons positivos chamada de bainha de matriz de íons [19], que possui um comprimento:

$$S_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 V_0}{en_0}} \quad 2.10$$

Onde V_0 e n_0 são, respectivamente, amplitude do pulso negativo e densidade inicial do plasma.

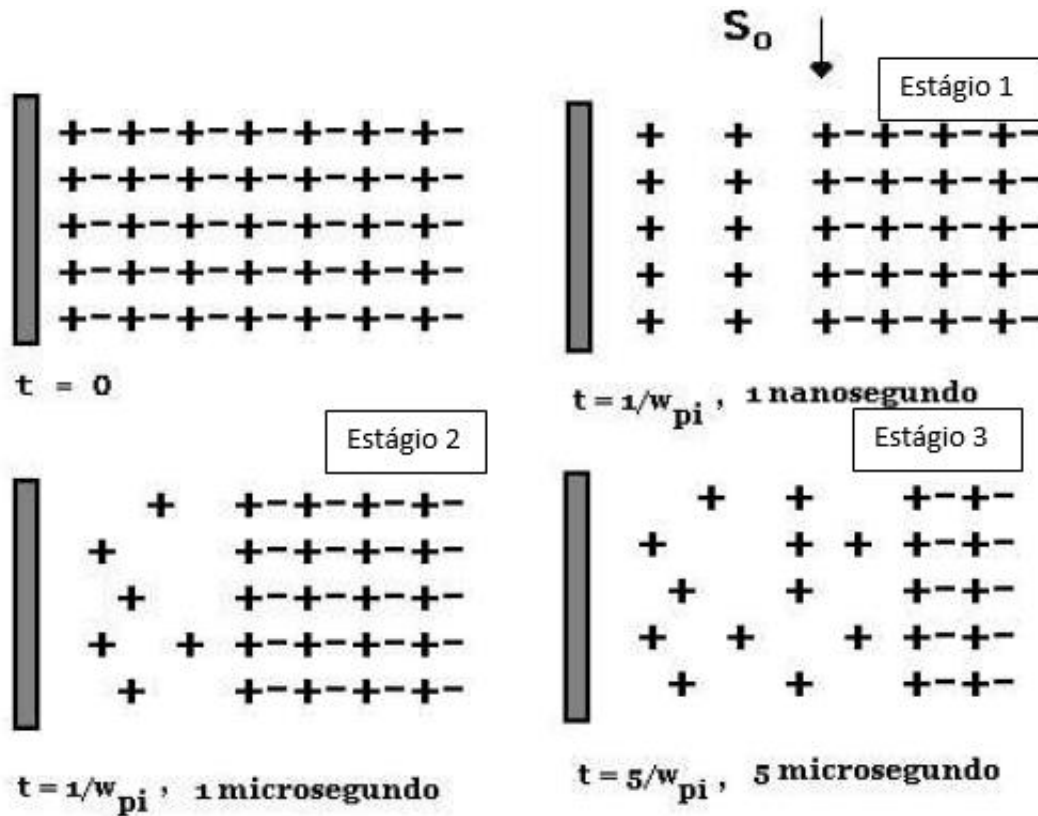


Figura 2.1 - Evolução temporal da bainha de plasma a partir do instante t_0 , passando pelos estágios 1, 2 e 3. Fonte: adaptada de [17].

2º Estágio: Quando o tempo do pulso aplicado tiver atingido aproximadamente o inverso da frequência iônica do plasma, $\omega_{pi}^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 M_i}{n_i e^2}\right)^{1/2}$, os íons são acelerados gradualmente em direção ao alvo, através do campo elétrico resultante na bainha. A conservação de carga provoca a aceleração dos elétrons em direção ao plasma conforme os íons são implantados. Desta maneira, mais íons são expostos, o que induz o deslocamento da frente da bainha.

3° Estágio: A expansão da bainha, para um pulso de tensão com longa duração, na ordem de dezenas de (ω_{pi}^{-1}) , a densidade de corrente atinge o estado estacionário, conforme é descrito pela lei de Child-Langmuir,

$$j_{CL} = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \cdot \frac{V^{3/2}}{S_{cl}^2} \quad 2.11$$

Onde M representa a massa do íon e S_{CL} a espessura da bainha no estado estacionário. Assim, tomando-se em consideração os detalhes da física da expansão da bainha, durante o processo 3IP, é possível a correta determinação da dose implantada no alvo. Para este tipo de modelo, após algumas aproximações, supõe-se que a corrente de implantação de íons no processo de expansão da bainha, obedece a Lei de Child-Langmuir (2.11). Logo, conclui-se que, usando a lei de conservação de carga, a carga total dos íons implantados deve ser proporcional à densidade de corrente implantada j_{CL} , e isso à carga total dos íons por unidade de tempo descoberta pela bainha em expansão:

$$j_{CL} = en_0 \left(\frac{ds}{dt} + u_d \right) \quad 2.12$$

Neste caso, u_d representa a velocidade característica com que os íons, que estão no plasma, atingem a bainha. Na literatura, a maioria dos modelos teóricos utilizam u_d como velocidade de Bohm, sendo $u_B = \sqrt{\frac{kT_e}{M}}$, onde K representa a constante de Boltzman. A fim de se determinar a espessura da bainha em função do tempo, juntamos então (2.11) e (2.12):

$$S_{[t]} = S_0 \left(\frac{2}{3} \omega_{pi} t + 1 \right)^{\frac{1}{3}} \quad 2.13$$

Se, substituirmos a equação (2.13) na equação (2.11) podemos encontrar uma expressão para a corrente de implantação de íons. Assim, a corrente de implantação de íons implantada no alvo, obtida de maneira experimental, pode ser confrontada com os modelos teóricos [18] e [19].

3. CARACTERIZAÇÕES

Para a avaliação de qualquer processo de tratamento e/ou modificação de superfície, é necessária a plena realização das etapas de caracterização e ensaios. Os resultados assim obtidos são de suma importância para a avaliação do tratamento realizado.

A seguir, serão descritas as técnicas de caracterização que foram empregadas neste estudo da otimização do sistema 3IP-CE.

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é uma ferramenta muito versátil e usada frequentemente para investigar microestruturas de materiais sólidos. Apesar da sua complexidade para obtenção de imagens, o seu fruto é uma imagem de fácil interpretação e muito rica em detalhes.

Neste tipo de microscópio, através de uma diferença de potencial, que geralmente varia entre 1kV a 30kV, os elétrons são acelerados e dirigidos na coluna por meio de duas ou três lentes eletromagnéticas. Estas lentes fazem com que o feixe de elétrons, colimados, atinjam a superfície da amostra, sendo que a sua extremidade tem um diâmetro muito pequeno, cerca de 5nm. Bobinas de varreduras fazem o feixe percorrer a superfície da amostra e os sinais emitidos pela superfície, atingem um detetor. Os sinais são amplificados no circuito eletrônico do microscópio, sendo então usados para a formação de uma ou mais imagens em um tubo de raios catódicos.

Para este trabalho, a identificação e quantificação, em escala microscópica, da porcentagem de nitrogênio implantado em determinada profundidade, foram obtidas por um microscópio eletrônico modelo JOEL JSM-5310 que possui um espectrometro de energia dispersiva (EDS) acoplado, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE de São José dos Campos. A Figura 3.1, mostra uma imagem do microscópio utilizado neste trabalho.



Figura 3.1 - Microscópio Eletrônico de Varredura do LAS/INPE.

Acoplado ao MEV, é utilizado um detector e um analisador multicanal, móvel, de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Este instrumento, dito de microanálise, é usado para identificar e quantificar, na escala microscópica, os elementos químicos presentes na amostra. Esta técnica, EDS, parte do basilar de que a energia de um fóton (E) está relacionada diretamente com a frequência eletromagnética (ν), pela relação $E = h\nu$, onde “h” representa a constante de Planck. Os fótons que possuem energias correspondentes a todo espectro de raios-X, são direcionados a atingirem o detector de raios-X, quase que simultaneamente, e este processo é medido muito rápido, o que possibilita a se analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

É possível com o detector, determinar a energia dos fótons que ele recebe. Sendo assim possível traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos.

A análise dos espectros é realizada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, os elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento.

3.2. Difractometria de Raios-X

Os raios-x são radiações eletromagnéticas, de comprimento de onda que variam na faixa de 10^{-2} Å a 10^2 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$), encontrados na seguinte faixa do espectro eletromagnético ilustrado na Figura 3.2.

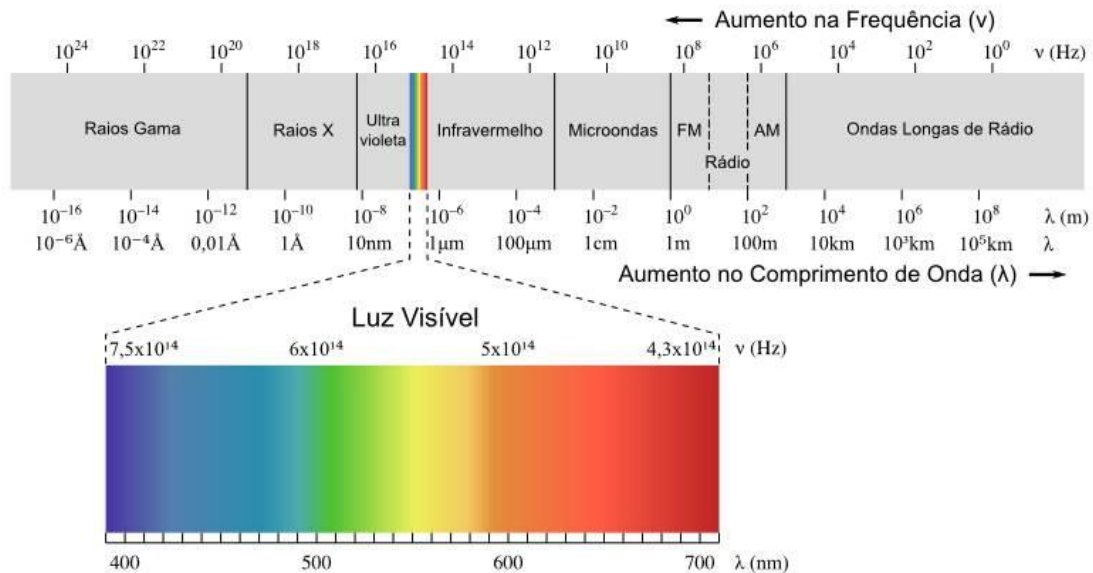


Figura 3.2 - Faixas de comprimento de onda do espectro eletromagnético.

Um dos métodos de produção de raios-x acontece quando qualquer partícula carregada eletricamente, com energia cinética suficiente, é desacelerada abruptamente, também chamada de radiação de frenamento; os elétrons são frequentemente usados nesta situação (Figura 3.3 I e II). Outro modo de geração de imagens é quando um elétron, em um átomo excitado ou um íon relaxado, realiza um salto quântico decaindo para um orbital de menor energia, sendo essa diferença energética emitida em forma de radiação. Caso o comprimento de onda dessa radiação emitida seja suficientemente pequeno, esta será uma radiação-x (Figura 3.3: III e IV). Esses raios-x emitidos são denominados de característicos, já que seu comprimento de onda é muito específico e, portanto, é característico do átomo que o emitiu.

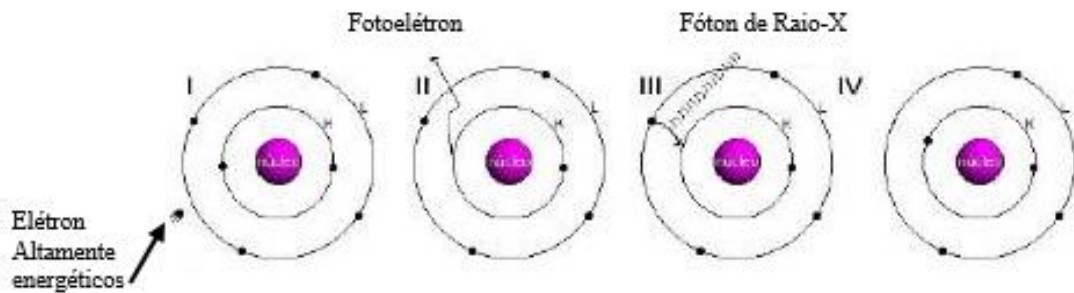


Figura 3.3 - Produção dos raios-X a partir do choque de elétrons (I e II) e de salto quântico de orbitais (III e IV).

No início do século XX, um físico alemão chamado Von Laue, supôs que se os átomos apresentam uma estrutura cristalina, ou seja, se organizam de forma periódica ao longo do espaço, e que se os raios-x fossem de natureza eletromagnética, com comprimento de onda menor que o espaçamento interatômico, logo os núcleos atômicos que concentram a massa dos átomos poderiam difratar os raios-X, formando assim franjas de difração.

Partindo desse princípio, em 1912 dois físicos W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam uma equação muito simples para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração.

Deste modo, se conhecemos as distâncias interatômicas, poderíamos resolver os problemas envolvendo a determinação da estrutura cristalina, como mostra a equação (3.1) abaixo.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad 3.1$$

Onde:

λ = comprimento de onda dos raios-X incidentes

d = espaçamento interplanar

θ = ângulo de difração

n = múltiplo inteiro do comprimento de onda

Um modelo ilustrativo da lei de Bragg é mostrado na Figura 3.4, abaixo.

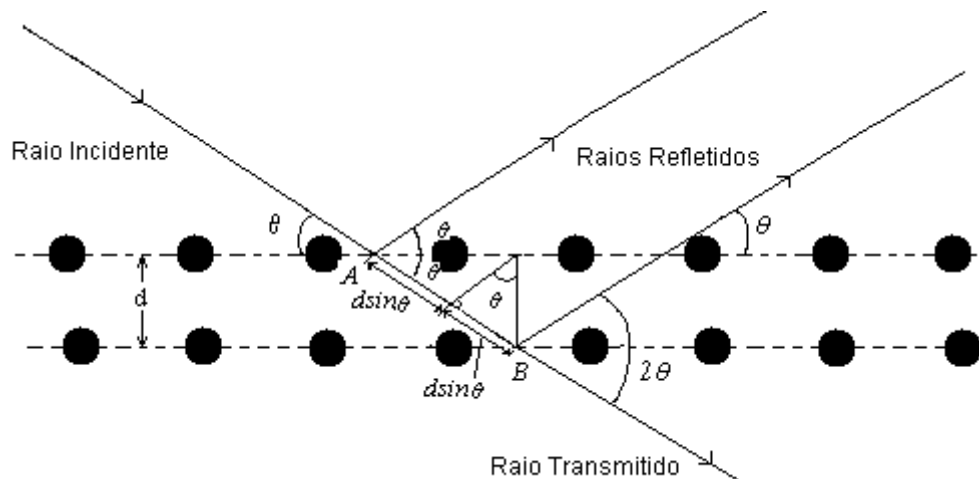


Figura 3.4 - Modelo ilustrativo para Lei de Bragg.

Neste trabalho, as investigações sobre surgimento de novas fases formadas após os tratamentos foram identificadas por um Difratorômetro de Raios-X com radiação do Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) da marca PANALYTICAL e modelo X'pert Powder, no modo Bragg Brentano do LAS.

3.3. Microscopia de Força Atômica

O prêmio Nobel de Física de 1986 foi dado a Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em razão do desenvolvimento do microscópio de tunelamento. Gerd e Heinrich desenvolveram o AFM (Atomic Force Microscopy) com o objetivo de medir forças menores que $1\mu\text{N}$ entre a superfície da ponteira e a superfície da amostra. O AFM se tornou então o mais usado microscópio de varredura por sonda. Os microscópios por sonda são compostos, basicamente, por uma ponta delgada muito pequena, a qual pode ser de silício, diamante e etc, que varre a superfície de interesse nas três orientações espaciais possíveis, x, y e z, movendo-se uma sonda através de uma varredura linear.

Esta pequena ponta é unida a uma ponteira que está fixada a um suporte. Há uma interação entre a ponta e os átomos da superfície da amostra, e esta interação ocorre através da atração ou repulsão Coulombiana. Em grandes distâncias, estas interações são, em sua maioria, atrativas e devido às forças de Van der Waals. Com a aproximação da ponta na direção da superfície, as interações da ponta com a amostra passam a ser repulsivas devido aos orbitais

eletrônicos dos átomos da superfície da amostra e dos átomos da ponta do microscópio de força atômica. A interação repulsiva anula-se quando a distância entre os átomos valem alguns angstroms [20].

A força resultante destas interações faz com que o *cantilever* (haste de 100 a 200 μm de comprimento) se aproxime ou se afaste gerando deflexões. No *cantilever* é fixado um pequeno componente piezolétrico (modulador piezo) para dirigir o feixe de laser na sua frequência de ressonância. Conecta-se então a amostra ao componente piezoelétrico tridimensional, o que permite a varredura (x,y,z) na superfície da amostra. Na parte superior da haste há uma superfície espelhada que reflete a luz de um feixe de laser, que em seguida passa por meio de uma lente e incide sobre um fotodetector (matriz de fotodiodos). O sinal de saída é então recolhido por um amplificador diferencial, que permite medidas das variações de posição e da intensidade da luz produzidas pelas deflexões da haste. Assim as oscilações nanométricas podem ser detectadas, originando sinais elétricos que são registrados e processados por um computador e convertidos em imagens topográficas, bi ou tridimensionais da superfície do material com resolução atômica. Podemos ver esses mecanismos como ilustrados na Figura 3.5. Há três modos principais de operação no AFM, citaremos um deles abaixo.

O modo *tapping mode* ou simplesmente intermitente: para este modo, a interação oscila entre a atrativa e a repulsiva. Para operação neste modo, o *cantilever* oscila em uma frequência próxima a de sua frequência de ressonância. Há uma aproximação da ponteira, em relação a superfície da amostra, até que ela inicie um contato intermitente sobre a superfície. Por fim, a amplitude de oscilação da ponteira diminui de acordo a sua aproximação da amostra e a varredura é realizada por meio de uma aplicação de uma diferença de potencial a uma cerâmica piezoelétrica.

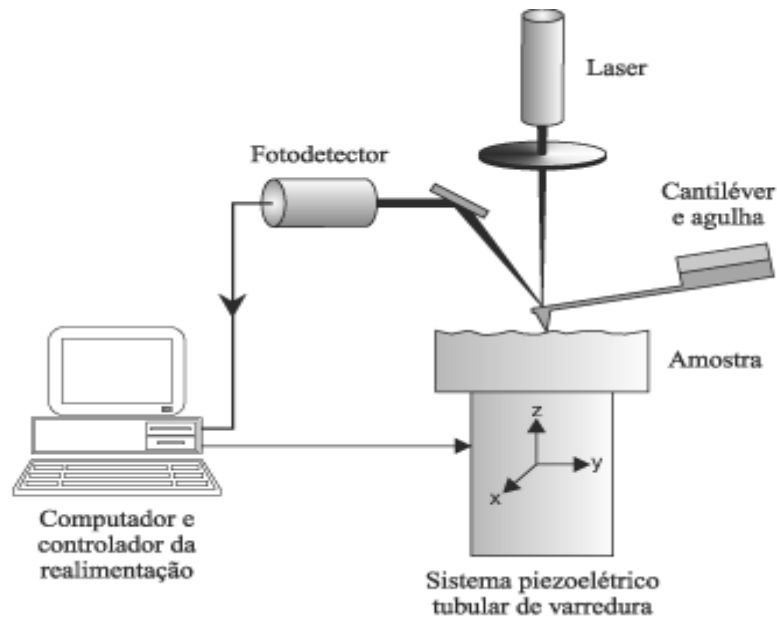


Figura 3.5 - Esquema da varredura de um microscópio de força atômica.

Neste trabalho, as medidas de rugosidade das superfícies não-tratadas e com tratamento por 3IP foram avaliadas em termos da rugosidade aritmética R_a . As amostras foram caracterizadas morfologicamente por AFM utilizando o equipamento da marca VEECO®, modelo MULTI MODE 5 localizado no LAS.. A varredura na superfície da amostra foi feita através do modo de operação *tapping mode*, utilizando-se ponta de silício.

3.4. Ensaios de Dureza – Nanoindentação

Ao longo dos anos, foram desenvolvidas técnicas para determinação da dureza de materiais. Tais técnicas são de cunho quantitativo, tendo como princípio um penetrador pequeno que é forçado contra a superfície do material a ser analisado, sob condições bastante controladas. O valor da dureza é relacionado à medida de profundidade ou ao tamanho da impressão resultante. Este valor é inversamente proporcional a profundidade da impressão feita pela ponta, ou seja, quanto maior for o valor da dureza, menor será a profundidade alcançada pela ponta e vice-versa.

Para este tipo de ensaio, como as cargas aplicadas são muito pequenas, é necessário que estas sejam polidas de tal forma que as amostras tenham um

mínimo de rugosidade possível, para que o indentador não se posicione em relevos durante a medição. Caso contrário, a rugosidade pode mascarar os resultados e assim dificultar a obtenção e análise de dados [21].

Para este estudo, os ensaios de nanoindentação foram realizados em parceria com a Universidade Federal do Paraná, com o equipamento *Nanoindenter XP* da MTS *Instruments*. Os carregamentos são sequenciais, ou seja, de modo crescente, com valores de 0,4 mN, 0,8 mN, 1,6 mN, 3,2 mN, 6,3 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN e 100 mN, completando nove carregamentos sucessivos. Cada ciclo de carregamento dura 15 segundos, com tempo de permanência de 10 segundos e 15 segundos para o descarregamento.

3.5. Ensaio de desgaste por esfera-sobre-disco

Este tipo de ensaio é realizado por meio de um pino que possui uma ponta esférica, a qual é pressionada, perpendicularmente, sobre a superfície plana da amostra a ser caracterizada, através de uma alavanca e cargas previamente determinadas. São então estabelecidas as condições iniciais do ensaio, configurando o equipamento com valores de parâmetros pré-determinados, como velocidade de rotação, taxa de aquisição, número de voltas etc. O disco (amostra) deve estar fixo no mandril e começa então a rotacionar a uma velocidade previamente estabelecida e com isso o desgaste produz uma trilha circular na superfície da amostra. As amostras deste trabalho foram testadas tribologicamente por meio do método esfera-sobre-disco conforme a norma ASTM G99, em temperatura ambiente de aproximadamente 23°C com uma umidade relativa em torno de 54%, utilizando-se de uma esfera de alumina (Al_2O_3) com 3 mm de diâmetro, taxa de aquisição de dados de 5 Hz, carga de 1 N, velocidade linear de 5 cm/s, raio da pista de desgaste de 3 mm e 5000 revoluções.

O ensaio de desgaste nesse trabalho foi realizado com o equipamento “*CSM-Instruments Ball-on-disk Tribometer*”, SN 18-313 pertencente ao LAP (Laboratório Associado de Plasma), do INPE. Este equipamento permite a determinação do coeficiente de atrito gerado durante o movimento do par

tribológico (esfera-disco), fornecendo, por meio de um gráfico, o coeficiente de atrito em função do número de voltas ou da distância percorrida (em metros).

3.5.1. Avaliação da trilha de desgaste por perfilometria óptica

O desgaste é obtido por meio da medida da largura da trilha de desgaste, e para isso, foi utilizada a perfilometria óptica que permite a obtenção precisa dos perfis das trilhas. O perfil das trilhas de desgaste foi obtido utilizando-se um perfilômetro óptico Veeco®, modelo NT9100, do LAS, para calcular o volume perdido no material.

O volume de desgaste é determinado a partir da equação (3.2) extraída da norma ASTM G99, que só é válida quando se assume que não há desgaste significativo da esfera de alumina, como foi observado visualmente após os ensaios.

$$V_{perdido} = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) \sqrt{(4r^2 - d^2)} \right] \quad 3.2$$

Onde,

- R é o raio da pista de desgaste (mm).
- r é o raio da esfera (mm).
- d é a largura da trilha de desgaste (mm)

A taxa de desgaste é obtida pela equação 3.3, dada por:

$$K = \frac{V_p}{NL} = \frac{V_p}{N2\pi Rn} \left[\frac{mm^3}{Nm} \right] \quad 3.3$$

Onde

- V_p representa o volume perdido pelo desgaste (mm^3).
- N a carga normal aplicada (N).
- R o raio da pista de desgaste (m).
- n é o número de revoluções.

Esta técnica de medida óptica tem como princípio a interferometria, partindo do princípio em que a luz refletida por um espelho de referência é combinada com a luz refletida sobre a superfície da amostra, causando sombras de interferência construtivas e destrutivas. A melhor franja de contraste corresponde ao melhor foco. Assim, é possível mapear em 3D o perfil topográfico da superfície.

3.6. Espectroscopia por Emissão Óptica de Descarga Luminescente

A fim de propiciar uma análise quantitativa, rápida e direta da composição química da superfície de um material e também do perfil de profundidade da concentração atômica em materiais sólidos, utilizamos neste estudo a espectroscopia por emissão óptica de descarga luminescente (GDOES, *glow discharge optical emission spectroscopy*, em inglês).

A espectroscopia por emissão óptica de descarga luminescente é realizada com o uso de um ou mais espectrômetros ópticos que coletam fótons de uma descarga luminescente. Os fundamentos desta técnica são bem simples. Para remover camada por camada da superfície do material tratado, é provocado “*sputtering*” catódico por meio de uma descarga luminescente. Com o *sputtering*, os átomos são retirados da amostra e levados para o plasma, onde são ionizados por meio de colisões entre elétrons e átomos dos gases metaestáveis.

Através de um espectrômetro, é medido um espectro característico emitido pelos átomos que foram ionizados. O espectrômetro aqui descrito utiliza uma grade colocada num círculo de Rowland ou de Paschen-Runge e tubos fotomultiplicadores para detecção de luz.

Recentemente, utilização de detectores de estado sólido, em vez de tubos fotomultiplicadores (TF) tem se tornado uma alternativa comum. Esses detectores possibilitam a obtenção do espectro inteiro, ou ao menos uma grande parte dele, porém são normalmente mais lentos que os tubos TF, e assim não são adequados para obtenção de tempos muito pequenos empregados para a análise de filmes finos [22].

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente pode oferecer como resultado um perfil de profundidade quantitativo ou perfil de profundidade de composição dos materiais. Há uma gama de aplicações, desde análise volumétrica de metais e suas ligas até análise do perfil composicional de recobrimentos galvanizados, filmes finos, recobrimentos duros, tratamentos de superfície etc.

O dispositivo utilizado neste trabalho foi o JY 10000 RF Spectrometer (Jobin-Yvon Horiba, France), o qual sua fonte de plasma RF operada em 650 Pa e 40 W, localizado no Luc Pichon de Portiers, França.

3.7. Espectroscopia por elétrons Auger – AES

A Espectroscopia por elétrons Auger, ou simplesmente, emissão Auger é o nome dado ao fenômeno físico no qual a emissão de um elétron de um átomo tem como consequência a emissão de um segundo elétron. A este fenômeno é dado o nome de Elétron Auger, em homenagem ao físico Pierre Victor Auger. Mesmo que essa quantidade de energia seja liberada, às vezes, em forma de fóton, esta energia pode também ser transferida a outro elétron, ocorrendo assim sua emissão do átomo.

A diferença entre a quantidade de energia de ionização de onde provém o elétron Auger e a energia de transição eletrônica entre os níveis, corresponde a energia cinética do elétron Auger. A técnica de espectroscopia por elétron Auger possui sua devida importância já que com ela pode-se determinar a identidade dos átomos de uma amostra. Esta análise poderá ser feita através de bombardeamento, numa amostra, com raios-X, ou até mesmo com elétrons acelerados e medindo a energia cinética dos elétrons Auger em função da energia dos elétrons ou raios-X incidentes.

Experimentalmente, a espectroscopia Auger nos possibilita quantificar o teor de diferentes elementos que estão presentes na amostra em análise, através de calibrações individuais realizadas com o uso de padrões, previamente

conhecidos, para determinar os fatores de sensibilidade desta técnica, ou seja, concentração de um elemento específico em função da intensidade do espectro.

O equipamento Auger Electron Spectroscopy, da Fisons Instruments Surface Science, modelo Microlab 310-F utilizado neste trabalho encontra-se no *Ion Beam Physics and Materials Research*, em Dresden, Alemanha.

4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DESCRIÇÃO DO SISTEMA 3IP-CE.

Neste capítulo são descritos o modo de preparação das amostras submetidas à fase de implantação e realizada a descrição detalhada do sistema 3IP-CE.

4.1. Preparação das amostras.

Antecedendo o experimento, foram realizadas as etapas de limpeza química (Si): i) banho em solução de peróxido de hidrogênio com ácido sulfúrico na proporção de (1:2); ii) banho em ácido fluorídrico e água deionizada na proporção de (1:1); iii) banho em água deionizada e iv) jato de nitrogênio seco. A utilização destes passos irão salvaguardar a garantia da remoção de óxidos superficiais, gordura e poeira que possam vir a comprometer a qualidade da implantação de íons.

O lixamento/polimento e limpeza (aço inox) das superfícies das amostras a serem utilizadas, para preparação e manter a qualidade das mesmas também foram realizados. As amostras de aço inoxidável 304 foram preparadas no formato de pastilhas em disco com 3 mm de espessura por 15 mm de diâmetro. Foram utilizadas também como corpo de prova, lâminas de silício do tipo p com orientação cristalina (100), clivadas no tamanho de 15x15 mm².

Para cada fase de implantação, foram utilizadas 4 amostras de aço inoxidável e 2 corpos de prova de silício. A preparação metalográfica das amostras de aço inoxidável foi realizada com a politriz Labopol-2 da Struers®, incluindo lixamento com lixas de granulometria: 320, 400, 600, 1200 e no polimento destas, foi utilizado alumina de 1 µm até que sua superfície ficasse espelhada. Por último, as amostras de aço inoxidável foram submetidas ao banho ultrassônico com acetona, com duração de 10 min. Na Figura 4.1 é exposto o porta amostra de secção retangular, enquanto na Figura 4.2 é exposto o segundo porta-amostras de geometria cilíndrica.



Figura 4.1 - Porta-amostras retangular de 16 cm de comprimento.



Figura 4.2 - Porta amostra cilíndrico de aço inox com 11 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento.

4.2. Descrição do sistema 3IP-CE.

Foi desenvolvido no LAP-INPE um dispositivo 3IP (3IP-CE) com câmara cilíndrica com um volume de 600 litros, cujas dimensões atingem 80 cm no diâmetro e 130 cm no comprimento, permitindo tratamentos de peças no modo industrial. Mesmo para aplicações específicas como na área espacial onde é requerida a replicação quase perfeita de componentes (para testes, reserva e para serem utilizados realmente em satélites) se faz necessário um sistema 3IP deste tipo.

O vácuo é obtido usando-se um sistema de bombeamento da marca Edwards, composto com uma bomba mecânica (modelo E80), uma bomba “Roots” (EH250) acoplada e uma difusora “Diffstak” (250/2000P) com óleo Santovac TM para evitar a contaminação da câmara com óleo da difusora. A melhor pressão de base obtida foi de $2,0 \times 10^{-7}$ mbar em 3 horas de bombeamento. Ao injetar nitrogênio, através de um fluxímetro e controlando a abertura da válvula principal, obtém-se uma faixa de pressão de trabalho entre 10^{-3} mbar e 10^{-2} mbar.

Ativando-se a fonte de plasma por descarga “*glow*”, obteve-se plasma de nitrogênio com a ajuda de injeção de elétrons por filamento quente. Este filamento é também utilizado para controlar o potencial de plasma que pode afetar a implantação iônica nas superfícies dos materiais caso seja muito elevado. Na Figura 4.3 - é ilustrado em detalhes o sistema 3IP-CE, incluindo sistemas de vácuo e sistema elétrico.

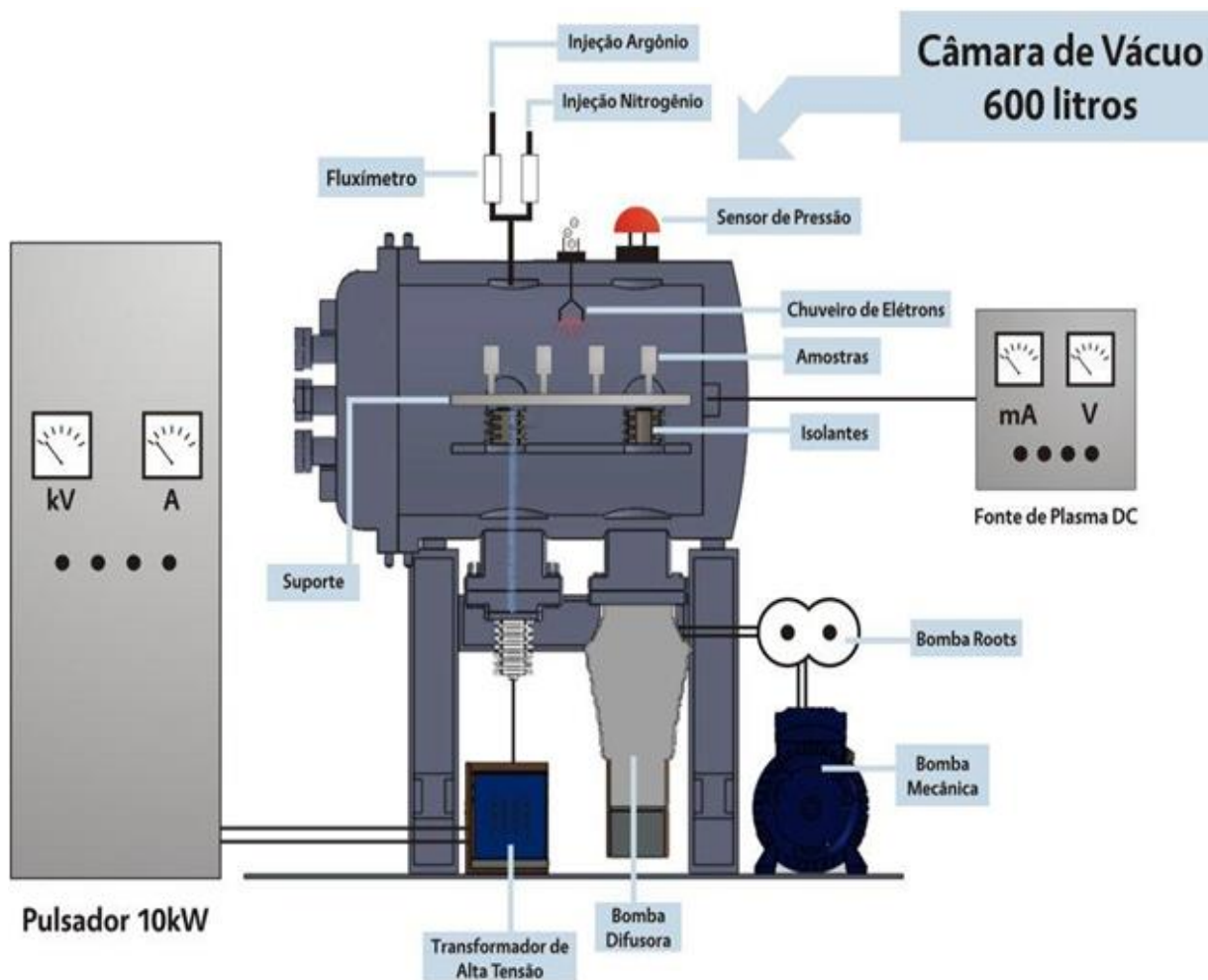


Figura 4.3 - Ilustração do sistema 3IP-CE.

Abaixo estão descritas as principais características dos componentes que constituem o sistema 3IP-CE.

- **Bomba mecânica:** É usada para reduzir a pressão interna da câmara a partir da pressão atmosférica em série com a *roots*.

- Bomba *roots*: Usada em série com a bomba mecânica, sua faixa de operação vai da pressão atmosférica a pressões da ordem de 10^{-2} mbar. É utilizada junto com a mecânica para aumentar a velocidade do bombeamento para esta câmara de grande volume.
- Bomba difusora: Responsável por realizar o vácuo a partir de pressões na ordem de 10^{-2} mbar, atingindo pressões da ordem de 10^{-7} mbar.
- Pulsador Pulsa250 da Plasma LIITS: É um equipamento próprio para a realização de tratamentos de nitretação, onde se necessita alta corrente (250 A) e tensão relativamente baixa (1100 V). Afim de torná-lo próprio para uso em sistemas 3IP, já que estes necessitam de tensões que vão de 5 kV a 100 kV, o pulsador passou a ser usado em série com um transformador de pulso, sendo operacional a 35 kV com máximo de corrente de 15 A. Seu ajuste é dado pela corrente e a tensão é uma resposta do sistema.
- Fluxímetro: Utilizado para controle da injeção de gases no interior da câmara.
- Sensor de Pressão: Usado para aferir a pressão no interior da câmara.
- Passador Isolante para alta tensão: Isola o suporte em relação às paredes da câmara.
- Chuveiro de elétrons: Filamento de tungstênio que facilita a “ignição” do plasma e ajuda a diminuir o valor do potencial de plasma, diminuindo a taxa de *sputtering* do substrato.
- Descarga luminescente (DL): Fonte de geração de plasma.

5. METODOLOGIA DE OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA 3IP-CE.

O estudo consistiu nos variados ajustes realizados nos parâmetros do processamento 3IP, como: largura de pulso, frequência, pressão de trabalho e corrente no primário do pulsador. Vale ressaltar que foram realizados primeiramente ajustes em parâmetros que auxiliam na produção do plasma usado como fonte de íons do sistema 3IP, como: tensão e corrente da fonte de descarga glow e tensão do filamento.

A partir destes ajustes, os dados foram compilados em 27 tabelas, embora nem todas tenham sido incluídas neste texto. A partir destes dados, foram escolhidos os três melhores ajustes em porta-amostras de geometria retangular e um ajuste em porta-amostras de geometria cilíndrica para iniciar a fase de implantação e verificar os efeitos da implantação do sistema 3IP-CE em materiais.

5.1. Ajuste 1: Descarga Glow (DG) variando a pressão utilizando gás Argônio.

O Ajuste 1 consistiu na procura dos melhores valores de pressão, juntamente com a otimização da fonte de DG para gás argônio (utilizado para limpeza prévia do interior da câmara e superfícies das amostras, antecedendo a fase de implantação). Em razão do elevado número de tabelas construídas no decorrer de todo o estudo experimental, serão mostradas aqui apenas as tabelas que apresentaram melhores resultados. Sob a pressão de base de $3,6 \times 10^{-6}$ mbar, na Figura 5.1 podem ser identificados alguns componentes dentro da câmara 3IP-CE.

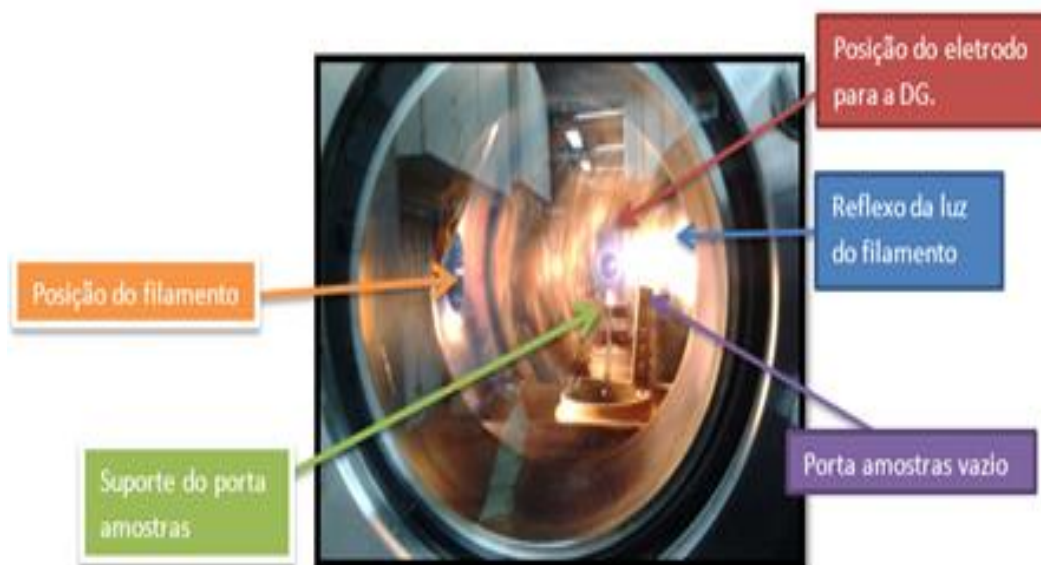


Figura 5.1 - Interior do sistema de 3IP-CE.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de corrente da DG obtidos variando-se a tensão desta fonte. A tensão do filamento foi mantida constante em 14,8 V, o gás utilizado foi o argônio (Ar) a uma pressão de $2,1 \times 10^{-2}$ mbar e a tensão da fonte de DG foi variada, registrando-se os valores de corrente correspondentes.

Tabela 5.1 - Ajuste de tensão da descarga *glow* em função de pressão constante para argônio.

Dados	Tensão de Filamento (V)	Pressão (mbar)	Gás Argônio	Tensão da fonte DG (V)	Corrente de DG (A)
1	14,8	$2,1 \times 10^{-2}$	Ar	70	0,25
2	//	//	//	120	0,50
3	//	//	//	170	0,75
4	//	//	//	200	1,00
5	//	//	//	230	1,25
6	//	//	//	280	1,50
7	//	//	//	320	1,75
8	//	//	//	350	2,00

Nos dados relativos aos casos 1- 4, o plasma apresentou um comportamento estável, próximo ao eletrodo da DG e apresentou brilho intenso tanto nas proximidades do filamento quanto próximo ao eletrodo da DG. O comportamento do plasma para os casos de 5-8 foi bastante instável, não sendo simétricas em torno do eletrodo de DG, porém apresentando muito brilho em toda a câmara. O comportamento do plasma para tais condições é exposto nas fotos representativas das Figura 5.2 a e b.

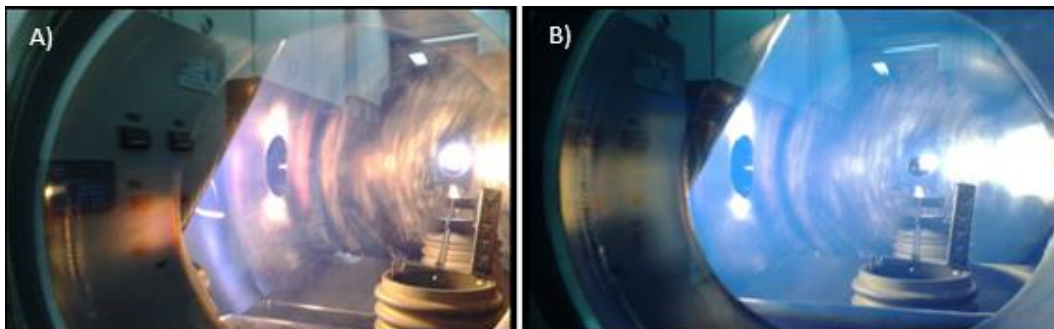


Figura 5.2 - a) Brilho do plasma para casos de 1-4. b) Brilho do plasma para casos de 5-8.

A Figura 5.3 mostra a variação da corrente em função da tensão aplicada no eletrodo da descarga *glow*. Pode-se observar uma tendência de relação linear entre a corrente e a tensão aplicada. A corrente máxima obtida de 2,2 A é limitado pela fonte para que um curto-circuito não a danifique. A fonte pode fornecer até 2 kV se o limite de corrente não for atingido antes.

Na Figura 5.4, estão reunidas todas as curvas referentes aos ajustes desta etapa. Na pressão $2,1 \times 10^{-2}$ mbar, o plasma de argônio apresentou melhor comportamento, uma vez que nesta condição são obtidos altos valores de corrente com menos tensão aplicada.

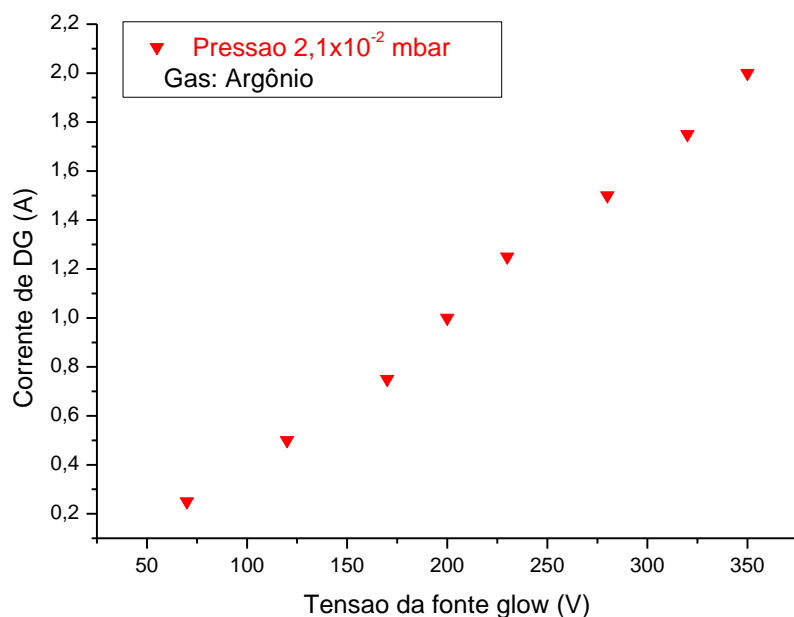


Figura 5.3 - Corrente *glow* x Tensão no eletrodo da descarga *glow* com argônio.

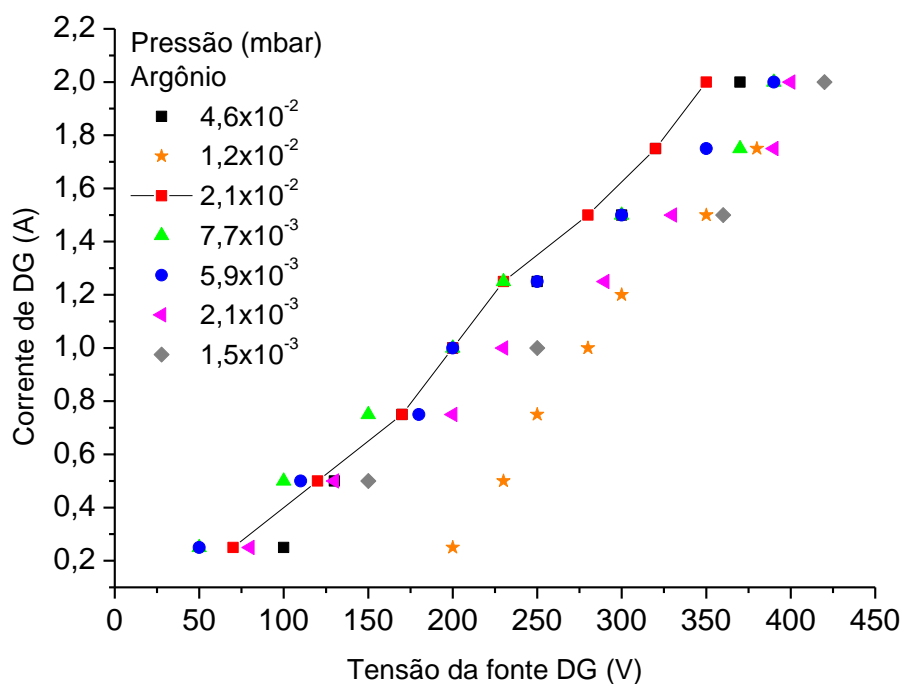


Figura 5.4 - Curvas de corrente *glow* x tensão, para valores de pressão diferentes, com argônio.

Em uma faixa de pressão de trabalho mais alta, da ordem de 10^{-2} mbar, a relação corrente x tensão tende a ser linear, e são os valores mais adequados para a produção do plasma. Em uma faixa de pressão de trabalho mais baixa, da ordem de 10^{-3} mbar, como exemplificado pelos pontos em azul ($5,9 \times 10^{-3}$ mbar), é preciso utilizar tensões menores para ignição do plasma, porém, para atingir correntes altas, necessita de tensões mais elevadas. Os pontos em verde ($7,7 \times 10^{-3}$ mbar) também tendem a uma leve curva em relação a esse mesmo eixo, e possuem comportamento parecido com os pontos em azul. Pode-se observar ainda neste gráfico que os pontos em laranja ($1,2 \times 10^{-2}$ mbar) não seguem a mesma tendência descrita, já que é preciso valores de tensão a partir 200 V para acender o plasma (muito alto), e antes de atingir o valor máximo de corrente, a fonte acaba desligando (máximo de 1,85 kV).

5.2. Ajuste 2: experimento de DG com gás nitrogênio.

A partir do ajuste 2, o gás de trabalho foi trocado por nitrogênio (N_2), para otimizar a fonte de DG para a fase de implantação. Inicialmente, a pressão de base foi de $2,1 \times 10^{-6}$ mbar. A configuração no interior do sistema 3IP-CE continuou a mesma do ajuste anterior.

O melhor valor de pressão foi de $8,6 \times 10^{-3}$ mbar (apresentando maior estabilidade e o brilho intenso preenchendo a câmara), para uma tensão de filamento de 14,8 V. Os valores dos parâmetros de operação da fonte de plasma são apresentados na Tabela 5.2 abaixo.

Tabela 5.2 - Ajuste de tensão da descarga *glow* em função de pressão constante para nitrogênio.

Dados	Tensão Filamento (V)	Pressão (mbar)	Gás	Tensão da fonte glow (V)	Corrente de glow (A)
1	14,8	$8,6 \times 10^{-3}$	N_2	80	0,25
2	//	//	//	150	0,50
3	//	//	//	230	0,75

4	//	//	//	300	1,00
5	//	//	//	390	1,25
6	//	//	//	420	1,50
7	//	//	//	460	1,75
8	//	//	//	520	2,00

De maneira geral, o plasma se comportou de forma satisfatória visualmente, onde foi visto um plasma com brilho estável, intenso de forma simétrica em torno do eletrodo da fonte de DG. O plasma foi ocupando mais volume no interior da câmara, para valores cada vez maiores de tensão, como mostra a foto da Figura 5.5.

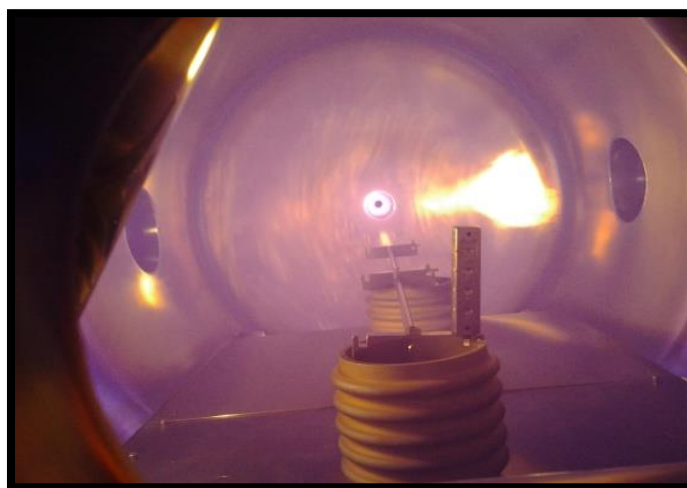


Figura 5.5 - Brilho do plasma para valores de tensão e corrente mostrados na Tabela 5.2.

Para esses parâmetros, o aumento da corrente ocorreu de forma linear com a tensão até aproximadamente 300 V. Há uma pequena quebra dessa linearidade a partir daquele ponto com a corrente aumentando mais rapidamente como mostra o gráfico da Figura 5.6.

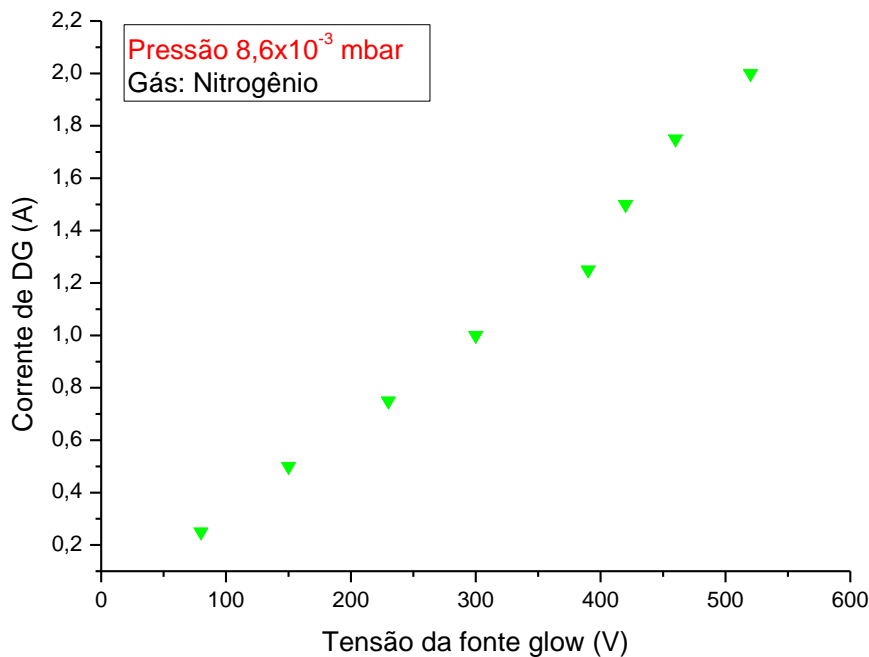


Figura 5.6 - Corrente de DG x Tensão no eletrodo da descarga *glow* com argônio.

O gráfico da Figura 5.7 representa todos os ajustes de pressão realizados com o gás nitrogênio. A melhor curva é representada pelos pontos em vermelho, com uma pressão de trabalho de $4,3 \times 10^{-3}$ mbar, que apresentou maiores valores de corrente para menores valores de tensão aplicada. Porém, visualmente, o plasma se comportou melhor com os pontos em verde ($8,6 \times 10^{-3}$), curva que segue a tendência da curva em vermelho. Todos os pontos mostrados nesta figura tendem a uma leve curva para cima em relação ao eixo horizontal, comportamento que se repete mesmo para valores diferentes de pressão.

Comparando a Figura 5.4 com a Figura 5.7, pode-se notar que os valores de corrente mais elevados da Figura 5.4 (argônio) são obtidos com valores de tensão menores que 450 V. Já para obter os mesmos valores elevados de corrente com gás nitrogênio, é necessário que a tensão exceda 450 V, podendo chegar até 600 V. Este resultado é condizente com maior facilidade de se obter descargas estáveis em argônio que em nitrogênio. Pressões na faixa de $4 - 8,6 \times 10^{-3}$ mbar parecem ser as mais adequadas para a fase de implantação com

nitrogênio no dispositivo 3IP-CE, usando-se porta-amostras com geometria retangular.

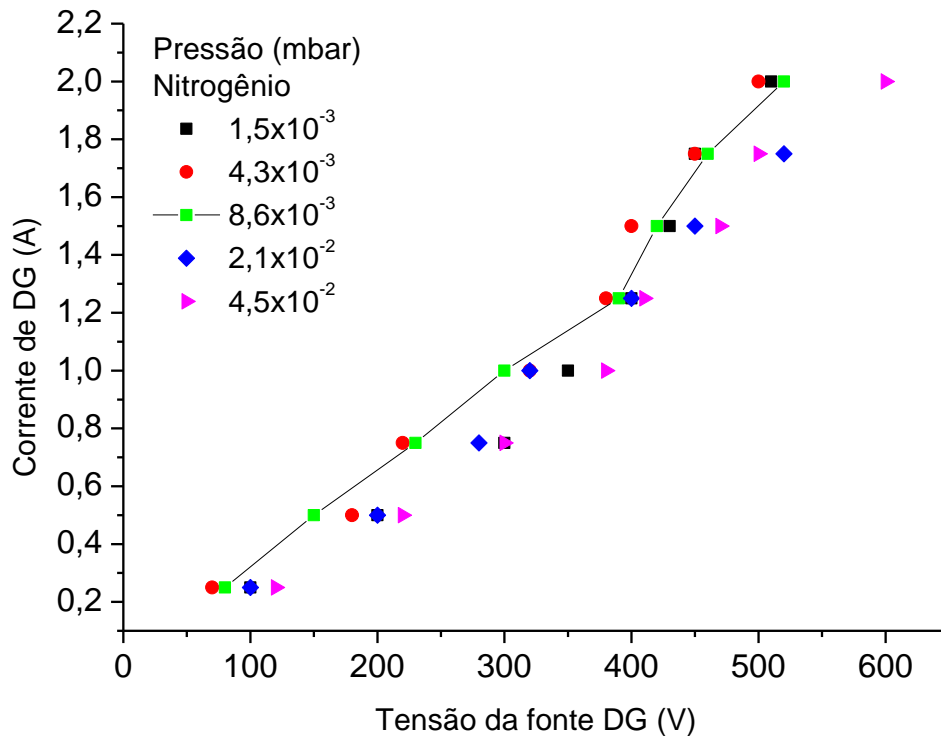


Figura 5.7 - Curvas de corrente de DG x tensão, para valores de pressão diferentes, com nitrogênio.

5.3. Ajuste 3: Medidas do potencial flutuante de plasma na DG.

Para essa nova etapa de ajuste de parâmetros, foram medidos os valores do potencial flutuante do plasma, variando a tensão do filamento e mantendo fixo o valor da corrente da fonte de DG. A pressão de base foi de $9,8 \times 10^{-6}$ mbar.

Para isto, é preciso utilizar um filamento de tungstênio alimentado com tensão DC por meio de um variac, que tem a função de aumentar o número de elétrons no gás antes da formação do plasma. Quando é aplicada a tensão entre o eletrodo (que fica isolado) e a câmara, a descarga luminescente é facilitada pelo excesso de elétrons presente no gás. Tal fato facilita a “ignição” do plasma.

Quando o plasma se forma, os elétrons livres são recolhidos pelo metal da parede da câmara e fluem para terra, diminuindo a quantidade de cargas negativas no plasma e causando um aumento no potencial flutuante no porta-amostras. O chuveiro de elétrons oriundo do filamento aquecido realimenta o plasma com elétrons e, por consequência diminui o valor do potencial.

A diminuição do potencial é necessária porque um alto potencial flutuante aumenta a taxa de *sputtering* dos materiais imersos no plasma incluindo as amostras, dificultando a retenção dos íons implantados. Na Tabela 5.3 estão alguns ajustes de tensão de filamento, mantendo a pressão fixa em $8,6 \times 10^{-3}$ mbar. Pode-se observar que quanto maior a tensão do filamento, menor será o valor do potencial flutuante de plasma. A Figura 5.8 mostra como o potencial flutuante do plasma varia em função da tensão do filamento.

Tabela 5.3 - Variação da tensão de filamento versus valor de potencial flutuante.

Experimentos	Tensão Filamento (V)	Pressão (mbar)	Gás	Tensão da fonte DG (V)	Corrente DG (A)	Potencial flutuante Plasma (V)
1	12,8	$8,6 \times 10^{-3}$	N ₂	470	0,75	347
2	13	$8,6 \times 10^{-3}$	N ₂	500	0,75	360
3	13,2	$8,6 \times 10^{-3}$	N ₂	450	0,75	320
4	14,8	$8,6 \times 10^{-3}$	N ₂	220	0,75	108
5	14,8	$8,6 \times 10^{-3}$	N ₂	300	0,75	183
6	16,2	$8,6 \times 10^{-3}$	N ₂	100	0,75	51
7	17,2	$8,6 \times 10^{-3}$	N ₂	130	0,75	19

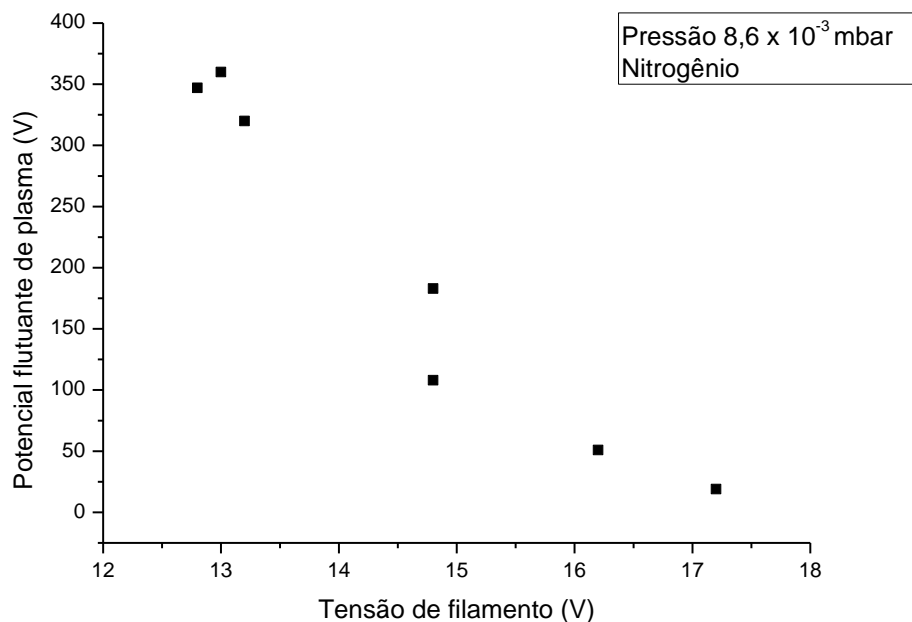


Figura 5.8 - Potencial flutuante x Tensão do filamento.

Para o experimento 1, foi obtido um potencial de plasma flutuante acima do valor aceitável, que é de até 100 V. No experimento 2, com a diminuição da tensão de filamento, a fonte de DG desligou, indicando que abaixo daquele valor de tensão no filamento o plasma não se sustenta. Para o experimento 3, com uma tensão de filamento em 14,8 V, obteve-se um valor de potencial de plasma flutuante próximo de um valor aceitável.

Nos experimentos 4 e 5, ao diminuir novamente a tensão de filamento (13,2 V e 12,8 V respectivamente), o valor do potencial flutuante aumentou (320 V e 347 V, respectivamente). Para os experimentos 6 e 7, após a elevação da tensão de filamento, foi atingido um potencial de plasma flutuante dentro da faixa de limite aceitável, dos quais o experimento 7 indica os melhores parâmetros para se realizar a implantação (tensão de DG baixo e a tensão de filamento em torno de 16V).

Pode-se concluir que, para esse valor de pressão ($8,6 \times 10^{-3}$ mbar), quanto maior a tensão no filamento, melhor será o valor obtido para o potencial flutuante de

plasma. Porém, é preciso ter critério, pois o aumento excessivo da tensão no filamento pode ocasionar sua ruptura, o que acarretaria em terminar o experimento de implantação iônica prematuramente.

5.4. Ajuste 4: Testes com pulsador de alta tensão em suporte com geometria retangular.

Em uma pressão de base de $1,2 \times 10^{-6}$ mbar foi iniciado o ajuste 4. Na Tabela 5.4 estão alguns parâmetros que foram ajustados com gás nitrogênio. Os testes foram iniciados com 20 A de corrente no pulsador, com incrementos de 10 A até a marca de 90 A. Vale notar também que os valores de tensão e corrente na DG, além da pressão de trabalho, largura de pulso, frequência e tensão no filamento foram mantidos constantes, de acordo com os valores apresentados na Tabela 5.4. O resultado destes ajustes são os valores obtidos para a tensão e corrente no suporte, enquanto variou-se a corrente no primário do pulsador.

Tabela 5.4 - Corrente no pulsador x corrente no suporte para frequência de 1kHz e largura de pulso de 30 μ s.

Dados	Corrente no pulsador (A)	Pressão (mbar)	Corrente DG (A)	Tensão DG (V)	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Tensão de filamento (V)
1	20	$8,6 \times 10^{-3}$	1	320	5,0	0,7	14,8
2	30	//	//	//	6,0	1,2	//
3	40	//	//	//	8,0	2,0	//
4	50	//	//	//	9,0	2,5	//
5	60	//	//	//	9,5	3,2	//
6	70	//	//	//	10,0	4,0	//
7	80	//	//	//	11,0	5,0	//
8	90	//	//	//	11,5	5,2	//

Uma observação a ser feita é que para os parâmetros do experimento 1, foi percebido um ruído oriundo do transformador de pulso, o qual era ressonante com a oscilação da função de onda no osciloscópio. Porém, estes não estavam ressonantes com a oscilação da intensidade do brilho do plasma apresentado no interior da câmara.

Pode-se perceber também que a intensidade do brilho do plasma e o volume que o mesmo ocupava dentro da câmara eram mais intensos quanto mais elevado o valor da corrente fixado no pulsador primário. A Figura 5.9 mostra o interior da câmara para o experimento 8. Os dados da Tabela 5.4 mostram também o aumento constante da tensão aplicada e da corrente de implantação, em função do aumento da corrente no primário do pulsador.

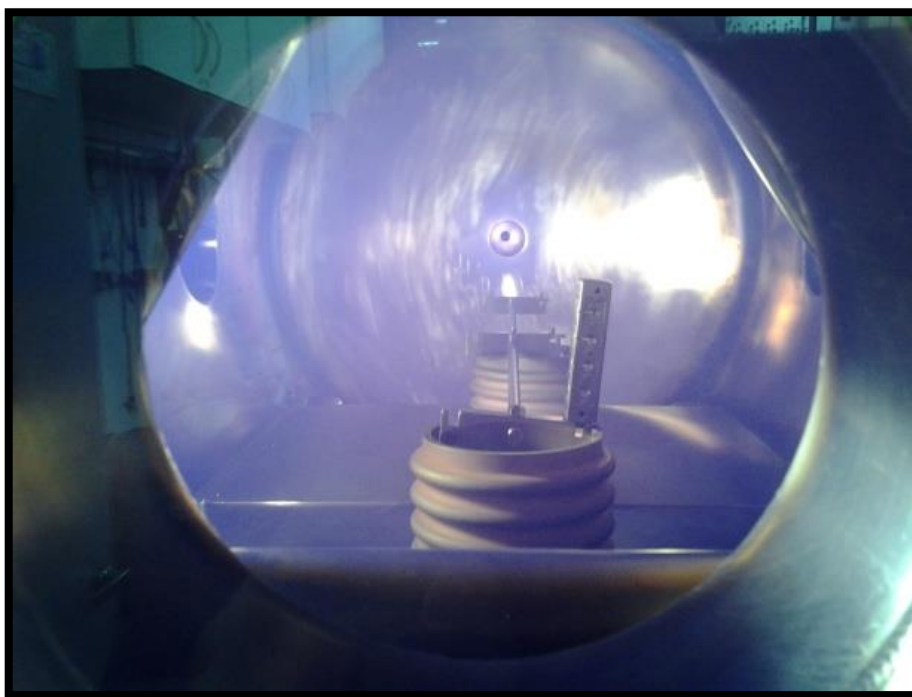


Figura 5.9 - Interior da câmara para o ponto 8 da tabela 5.4

A variação da corrente no suporte em função da corrente fixada no pulsador, para uma pressão de trabalho de $8,6 \times 10^{-3}$ mbar, é mostrada na Figura 5.10. Pode-se observar que, para valores de corrente inferiores a 70 A no primário do pulsador, os pontos experimentais para corrente no suporte tendem a uma relação linear. A partir de 70 A, os pontos tendem a se curvarem em relação ao

eixo horizontal, e para os valores a partir de 80 A no pulsador, a corrente no suporte passa a ser de mais de 5 A, e depois tende a uma saturação quando a corrente no primário atinge 90 A.

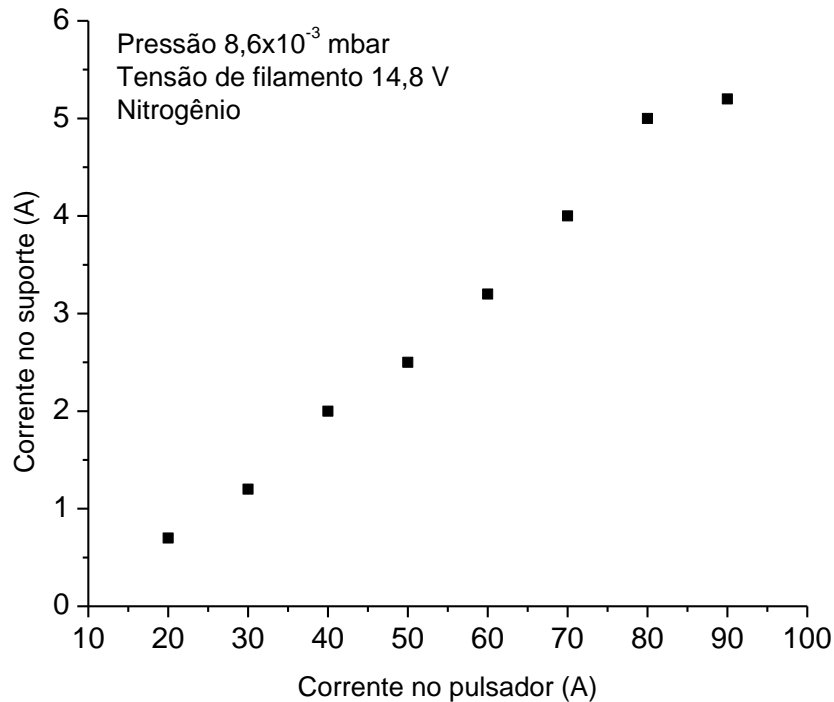


Figura 5.10 - Corrente no suporte x corrente no pulsador.

As funções de onda para tensão e corrente no suporte durante o experimento 7, obtidas com o osciloscópio, são mostradas na Figura 5.11 e representam a dinâmica da bainha de plasma durante a aplicação do pulso negativo. Tal pulso faz com que os elétrons, que possuem massa cerca de 100 vezes menor que a do íon, se afaste do substrato em uma escala de tempo muito pequena em relação à reação dos íons ao pulso negativo. A linha em verde representa a tensão no porta-amostras. Quando o pulso negativo é aplicado, ocorre uma queda na tensão chegando a um valor máximo negativo. Já a linha em azul representa a corrente, o primeiro pico mais elevado de corrente representa os íons que estão na região de bainha sendo implantados. Nestes picos, a densidade de íons é igual à densidade de íons do plasma. Há uma queda nos

picos de corrente, acarretado pelo esgotamento de íons na bacia. Nesta fase, a bacia começa a se expandir e os íons que estavam fora da região de bacia começam a ser acelerados em direção ao substrato. Vale ressaltar que a maior parte da implantação dos íons ocorre nesta fase [23].

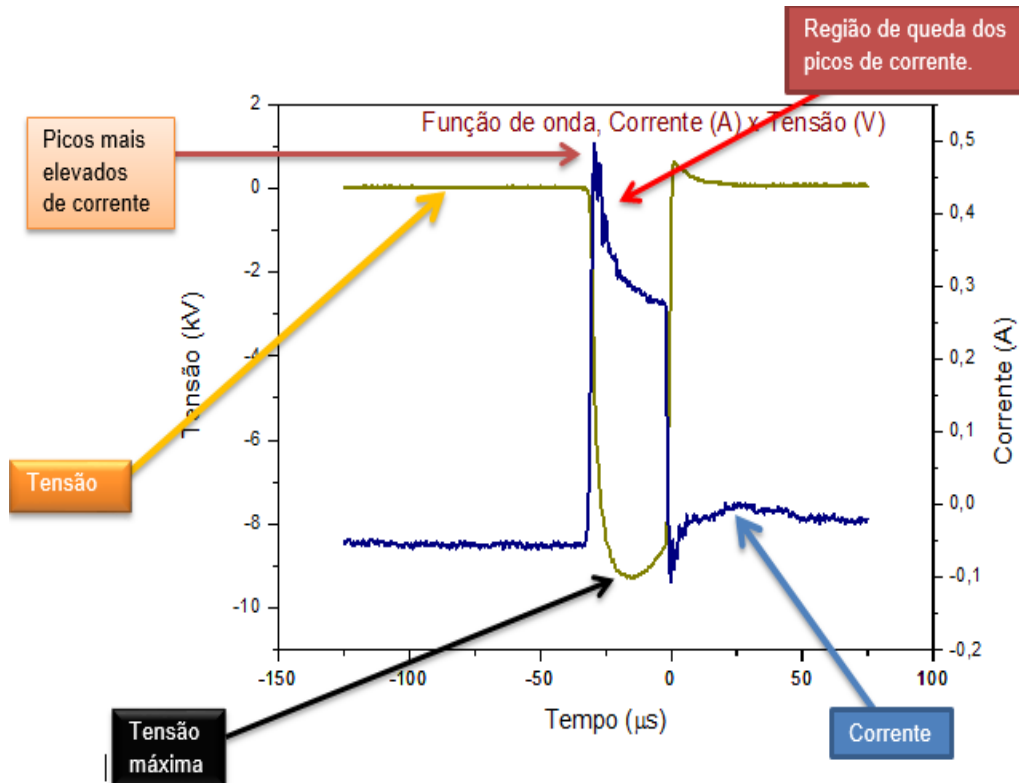


Figura 5.11 - Funções de onda para tensão e corrente (10^{-1}) obtidas durante experimento 5.

5.5. Ajuste 5: Alterando largura de pulso e frequência.

Nesta etapa dos experimentos para otimização das implantações no 3IP-CE, outros parâmetros, como frequência e da largura de pulso (que até então eram mantidos constantes), foram alterados. Para início desta etapa, a câmara de 3IP-CE chegou a uma pressão de base no valor de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

A Tabela 5.5 mostra os ajustes obtidos para o gás nitrogênio com corrente no pulsador fixada em 60 A, assim como outros parâmetros mantidos constantes para que fosse possível variar a largura de pulso com incrementos de 10 μ s.

Tabela 5.5 - Variação da largura de pulso para frequência de 1kHz, corrente no pulsador de 60 A e tensão de filamento de 14,8 V.

Dados	Tensão no suporte (KV)	Corrente no suporte (A)	Largura de Pulso (μ s)	Pressão (mbar)	Corrente DG (A)	Tensão DG (V)
1	13	3,5	10	$7,8 \times 10^{-3}$	1	230
2	10	3,5	20	//	//	//
3	8	3,5	30	//	//	//
4	7	3,5	40	//	//	//
5	6,5	4	50	//	//	//

De acordo com a especificação do pulsador, este equipamento teria condições de varrer uma faixa de 5 μ s a 50 μ s para largura de pulso, mas ao tentar fixar a largura de pulso mínima, o equipamento não aceitou, por isso os ajustes foram iniciados com um valor a partir de 10 μ s.

Investigando a relação entre corrente no suporte e largura de pulso, foram obtidos os dados mostrados na Figura 5.12 a seguir.

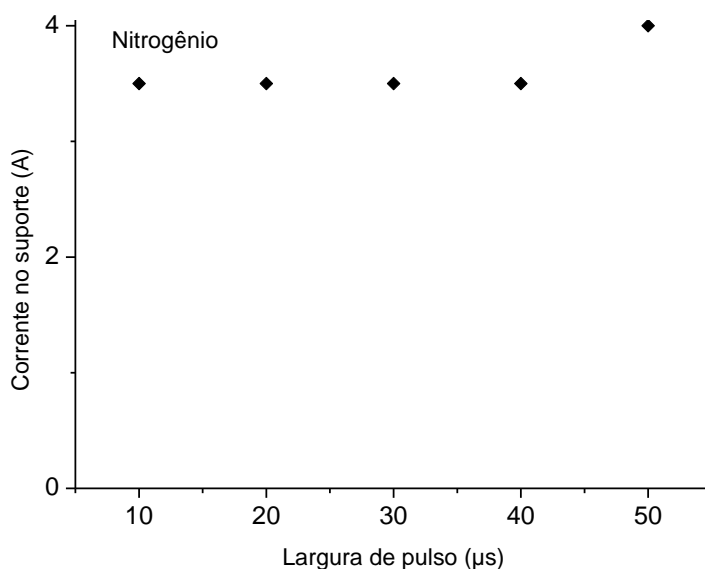


Figura 5.12 - Corrente no suporte x largura de pulso.

Pode-se observar que, para larguras de pulso entre 10 μs e 40 μs , a corrente de implantação se mantém inalterada, enquanto para o valor acima de 40 μs foi obtido um aumento de 14,3% no valor da corrente no suporte. Analisando a relação entre tensão obtida e a largura de pulso, tem-se ao gráfico da Figura 5.13. Observa-se uma relação inversa entre a tensão aplicada e a largura de pulso já que, à medida que a largura do pulso aumenta, o valor da tensão aplicada tende a cair. Para o ajuste de largura de pulso onde se teve um ganho de corrente, obtivemos o menor valor de tensão obtida. Outro ponto importante é que os valores de pulsos fixados eram aproximadamente iguais aos valores de largura de pulso obtidos através do osciloscópio.

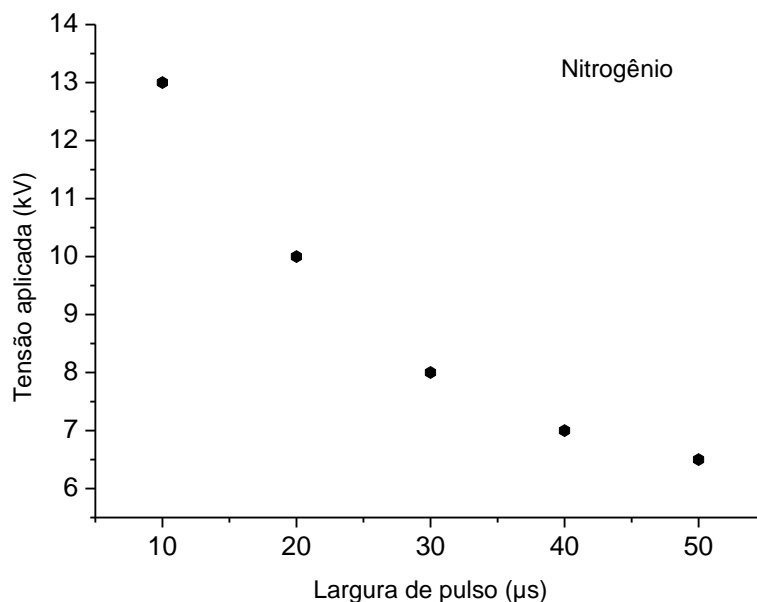


Figura 5.13 - Tensão aplicada x Largura de pulso.

Para a etapa seguinte, foi escolhido o valor de 30 μs para a largura de pulso, por ser um valor intermediário entre 10-50 μs , e variou-se a frequência com incrementos de 500 Hz. A Tabela 5.6 mostra os parâmetros obtidos. Os valores para corrente no suporte não ultrapassaram 3,5 A. Os valores de corrente no suporte em função da frequência aplicada são mostrados na Figura 5.14.

Tabela 5.6 - Variação da frequência com tensão no filamento de 14,8 V, corrente no pulsador de 60 A e largura de pulso de 30 μ s.

Dados	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Pressão (mbar)	Corrente DG (A)	Tensão DG (V)	Freq. (kHz)
1	10,5	2,5	$7,1 \times 10^{-3}$	1	230	0,5
2	8	4	//	//	//	1
3	6	3,5	//	//	//	1,5
4	5	3,5	//	//	//	2
5	3,5	3	//	//	//	2,5
6	3	2	//	//	//	3

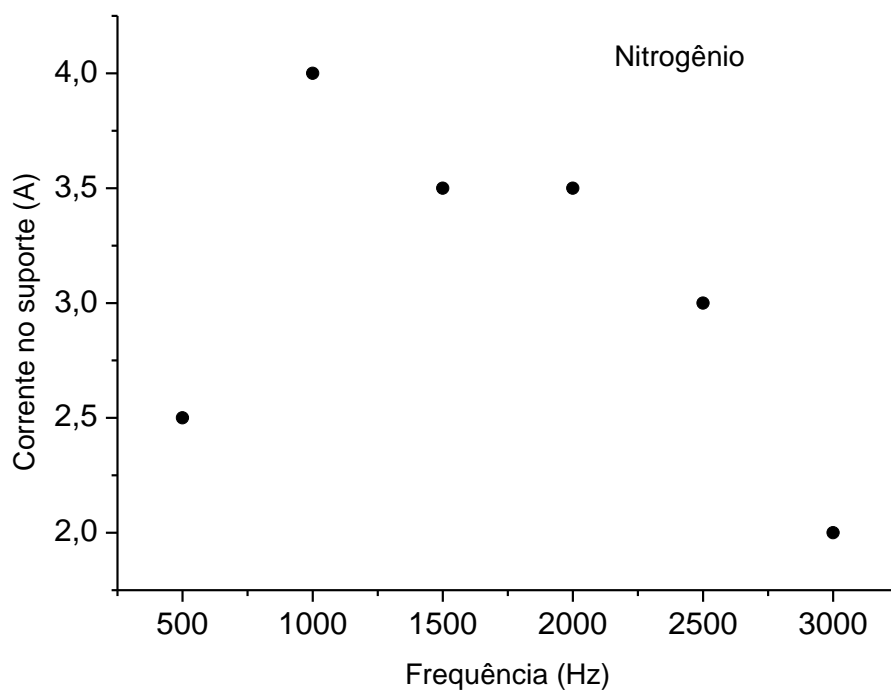


Figura 5.14 - Corrente no suporte x frequência.

Pode-se observar que o valor do extremo mínimo (500 Hz) do eixo horizontal do gráfico da Figura 5.14 destoa da tendência dos demais valores. Pode-se supor

com hipótese que este tipo de equipamento não tem um bom comportamento em condições mínimas estabelecidas pelo fabricante.

Nota-se também que, com exceção do primeiro ponto, os demais tendem a uma relação inversa com a frequência. É visto que o valor obtido da corrente no suporte com a frequência máxima aplicada chega a ser menor que o valor da corrente para uma frequência mínima. Os melhores ajustes para corrente, são aqueles que possuem frequência entre 1 kHz e 2 kHz.

Outro fato a ser notado é que, para cada valor de frequência fixado, era possível ouvir ruídos diferentes oriundos da câmara. Quanto maior a frequência aplicada, maior a frequência do ruído e com som mais agudo. Investigando agora a relação entre tensão obtida e frequência aplicada, tem-se o gráfico representado na Figura 5.15.

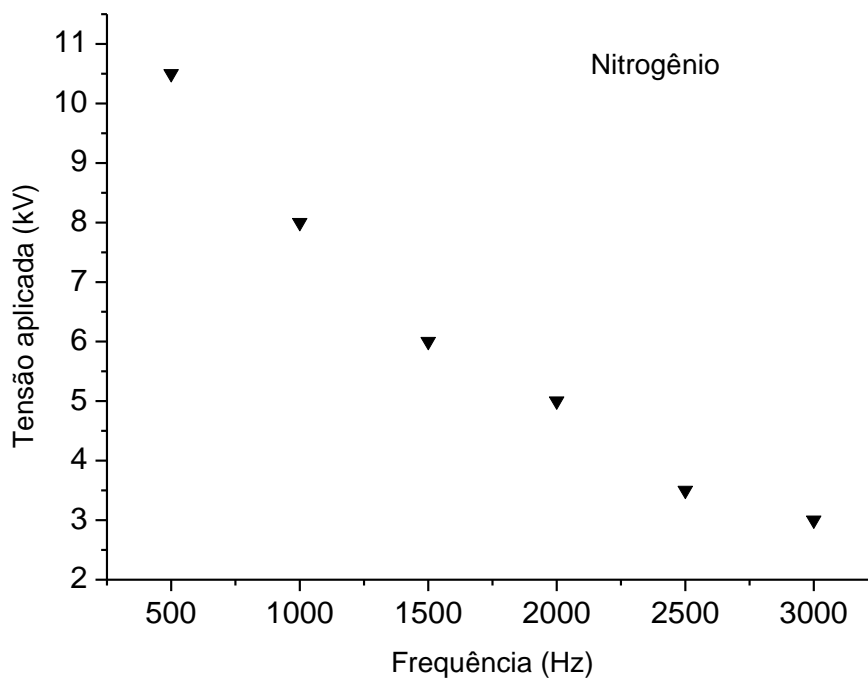


Figura 5.15 - Tensão aplicada x Frequência.

Observa-se uma relação inversa entre a tensão obtida e a frequência aplicada, e que para o valor mínimo de frequência, obteve-se a tensão mais elevada. Outro ponto a ser notado é que, a partir de uma frequência de 2,5 kHz, a queda de tensão tende a saturar em um valor mínimo.

Nesta nova etapa, buscou-se elevar o valor da corrente no pulsador para 80 A e variar a frequência com incrementos de 500 Hz. Os parâmetros obtidos constam da Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Ajuste de frequência, para largura de pulso de 30 μ s, tensão no pulsador de 80 A e tensão no filamento de 14,8 V.

Dados	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Pressão (mbar)	Corrente da DG (A)	Tensão da DG (V)	Freq. (kHz)
1	9,5	5	7×10^{-3}	1	230	1
2	13	4	//	//	//	0,5
3	7	5	//	//	//	1,5
4	6	4,5	//	//	//	2
5	4	3,5	//	//	//	2,5
6	4	3	//	//	//	3

Com os ajustes de frequência, percebeu-se que os ruídos oriundos da câmara também variavam acompanhando a mudança no valor da frequência aplicada. Quanto maior a frequência, mais agudo era o ruído. O gráfico da Figura 5.16 mostram a relação entre corrente no suporte e frequência aplicada.

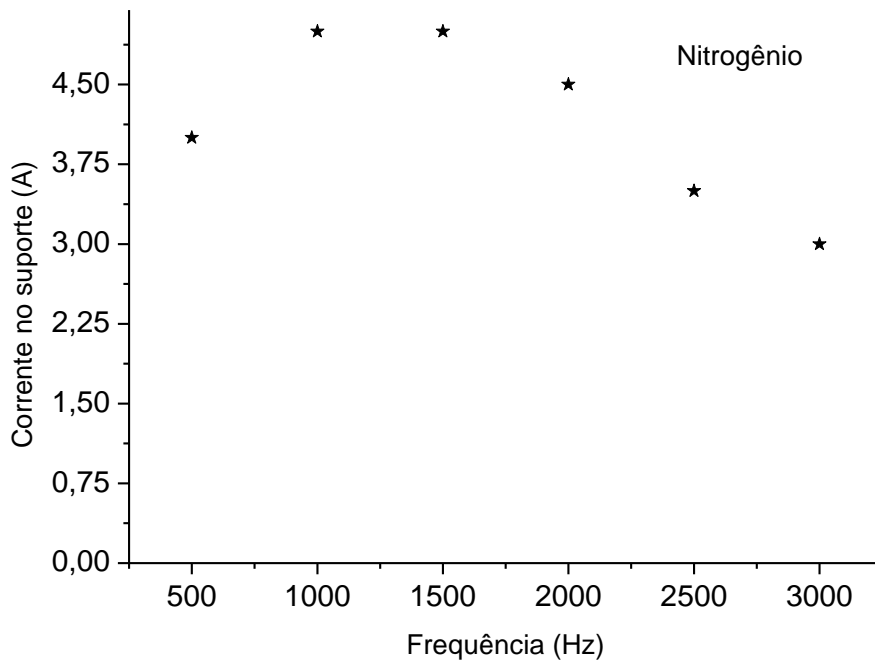


Figura 5.16 - Corrente no suporte x frequência.

É possível ver no gráfico acima que, a partir de 500 Hz, a corrente de implantação tem um aumento, mas permanece constante entre 1 kHz e 1,5 kHz. Para valores acima de 1,5 kHz, a corrente no suporte tende a diminuir, e para valores a partir de 2,5 kHz esta corrente tende a saturar. Comparando os dados obtidos de corrente em função da variação da frequência a partir das Tabelas 5.6 e Tabela 5.7, tem-se o gráfico da Figura 5.17.

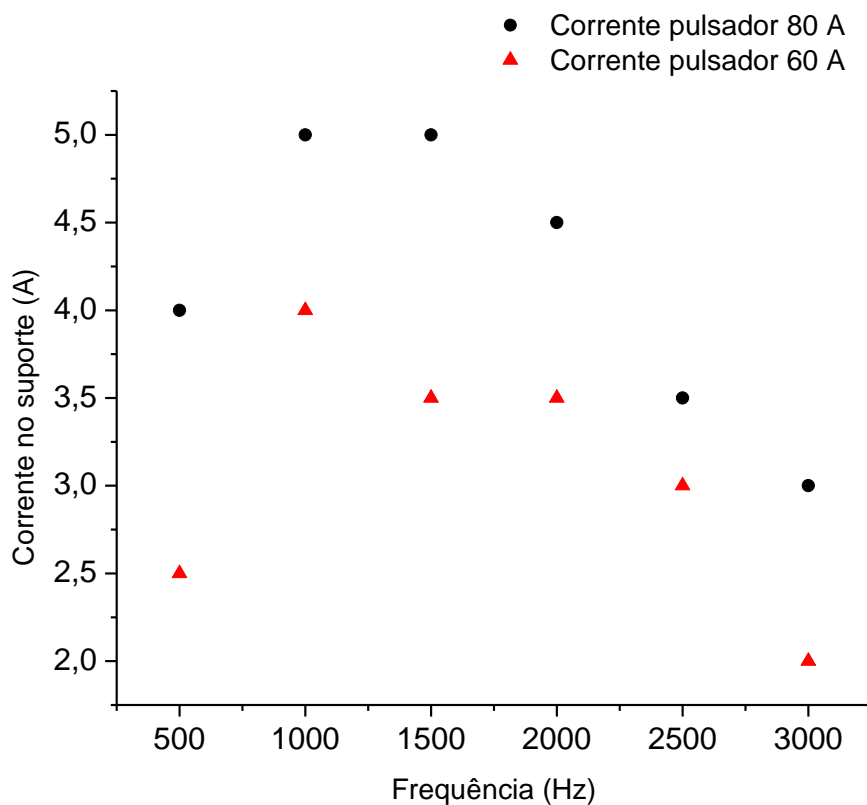


Figura 5.17 - Corrente no suporte x frequência, para correntes de 60 e 80 A.

Pode-se observar que, quanto maior a corrente fixada no primário do pulsador, maior será a corrente obtida no suporte. O comportamento da corrente no suporte, quando a corrente no pulsador foi fixada em 60 A (pontos em vermelho), segue o mesmo comportamento da corrente no suporte quando a corrente no pulsador foi fixada em 80 A (pontos em preto), porém com valores de corrente de implantação menores. Os melhores valores de corrente no suporte estão na faixa de 1-1,5 kHz. A comparação entre a tensão obtida em função da frequência, para os dois valores de corrente no pulsador fixadas, é mostrada na Figura 5.18.

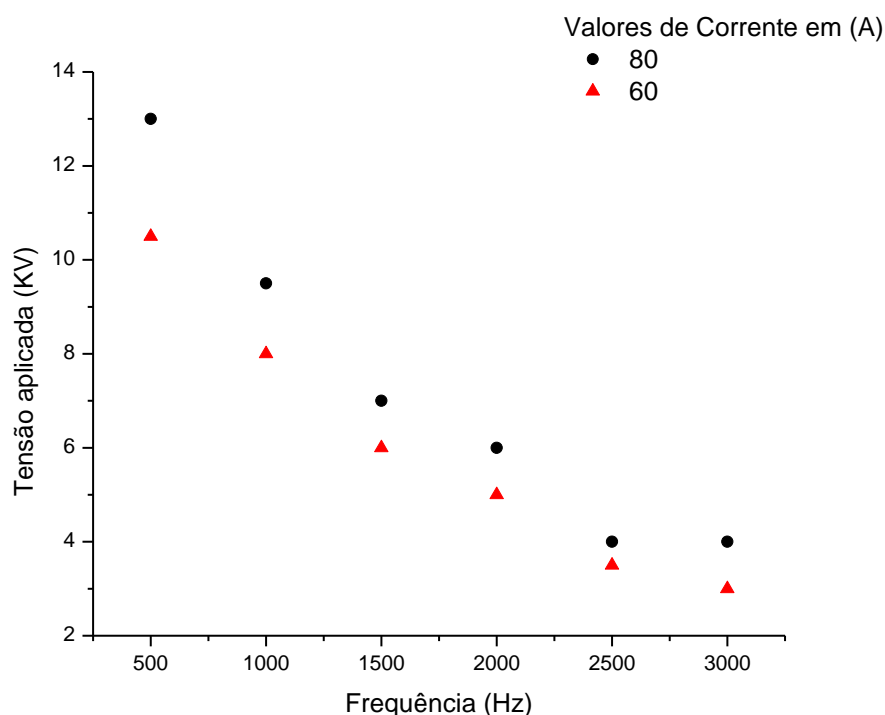


Figura 5.18 - Tensão aplicada x frequência.

Observa-se no gráfico da Figura 5.18 que há uma relação inversa entre a tensão aplicada e a frequência. Tanto a curva em preto, para uma corrente fixada em 80 A, quanto a curva em vermelho, para uma corrente fixada em 60 A, apresentam o mesmo comportamento. Porém, pode-se perceber que para obter maiores valores de tensão, é preciso fixar maiores valores de corrente no primário, como foi visto anteriormente. Analisando os gráficos das Figuras 5.17 e 5.18, nota-se que o melhor valor de frequência que contemple maior corrente de implantação, assim como maior tensão aplicada, é o valor de 1 kHz.

5.6. Resumo de Informações e Considerações.

A partir da análise dos dados obtidos em laboratório, vimos, inicialmente, que para o plasma gerado com gás argônio, os melhores parâmetros obtidos foram, entre outros, uma pressão de trabalho no valor de $5,9 \times 10^{-3}$ mbar e $2,1 \times 10^{-2}$ mbar. Para este tipo de gás, pressões mais altas, na faixa de 10^{-2} mbar, apresentaram condições satisfatórias, visualmente.

Para a etapa seguinte de implantação, foi observado que o plasma de nitrogênio não segue a mesma tendência do plasma de argônio. Neste caso, melhores condições são obtidas com pressões mais baixas, como $1,3 \times 10^{-3}$ mbar, ou $4,3 \times 10^{-3}$ mbar e o melhor resultado, visualmente, é obtido quando se tem uma pressão de trabalho no valor de $8,6 \times 10^{-3}$ mbar. Para pressões mais elevadas, na faixa de 10^{-2} mbar, o plasma só apresenta condições visuais satisfatórias em valores elevados de tensão e corrente na fonte DG.

Na terceira etapa, foi medido o potencial flutuante de plasma e, através da análise dos dados experimentais, foi percebida uma proporcionalidade inversa deste em relação à tensão aplicada no filamento quente. Quanto maior o valor da tensão de filamento, menor é o valor aferido do potencial flutuante de plasma. As implantações são mais eficientes quando o potencial de plasma está abaixo de 100V.

Vale ressaltar que, para pressões mais baixas na faixa de 10^{-3} mbar, o valor do potencial flutuante é ainda menor em relação aos valores obtidos a pressões mais elevadas. Para valores constantes de corrente no pulsador, mesmo variando-se a tensão de filamento, a corrente no suporte tende a um valor constante. Este é 33,3% menor, quando a tensão do filamento está abaixo de 14,8 V.

Outro ponto importante observado é que, quando a corrente no pulsador era constante e a pressão variava, não se obteve um ajuste positivo para se elevar o valor da corrente no suporte. Se o aumento da pressão acompanhar o aumento no valor da tensão de filamento, então há um leve aumento no valor da corrente no suporte.

Foi visto também que, na ausência da fonte de DG e/ou filamento, a corrente no suporte tende a valores menores, independentemente do tipo de gás injetado na câmara. Os melhores parâmetros de plasma obtido para o gás nitrogênio tinham como parâmetros operacionais: pressão na faixa de 10^{-3} mbar, e valores elevados tanto de tensão de filamento, acima de 14,8 V, quanto de corrente DG.

Variando somente a corrente no pulsador e mantendo os outros parâmetros fixos, observou-se que, quanto maior esta corrente, maiores também serão os valores de corrente no suporte e tensão aplicada. Vale notar que para valores a partir de 80 A no pulsador, a corrente no suporte e a tensão tendem a saturar.

Quando se aciona o pulsador juntamente com a fonte de DG, é possível ver que para valores de pressão mais elevados, na faixa de 10^{-2} mbar, é exigido da fonte de DG valores de tensão maiores para que se obtenham maiores valores de corrente no suporte e tensão aplicada. Já para pressões na faixa de 10^{-3} mbar, obtêm-se valores de corrente no suporte e de tensão maiores, exigindo menos da fonte de DG.

Para valores de tensão de filamento crescentes, acompanham também valores crescentes de corrente no suporte, obtendo-se assim uma relação linear entre elas. Já para ajustes realizados variando-se a corrente do pulsador, foi visto que para valores de pressão na faixa de 10^{-2} mbar, os valores de corrente e tensão no suporte tendem a saturar a partir de 80 A no pulsador, para gás nitrogênio.

Por outro lado, em pressões de nitrogênio menores, na faixa de 10^{-3} mbar, os valores de corrente e tensão no suporte só atingem valores máximos para correntes fixadas em 90 A no pulsador. Vale frisar que este é o caso para valores de tensão de filamento fixo.

A partir dos dados obtidos, foi possível também concluir que a variação da largura de pulso não tem influência, de maneira significativa, no aumento da corrente no suporte. Só ocorre aumento desta corrente para largura de pulso a partir de 50 μ s. Outro ponto importante é que a largura de pulso relaciona-se de forma inversa com a tensão obtida, uma vez que para menores valores de largura de pulso, foram obtidos maiores valores de tensão aplicada.

Em relação à corrente no suporte em função da variação da frequência aplicada, os dados obtidos mostram que os melhores valores de corrente no suporte estão entre 1 kHz e 2 kHz de frequência aplicada. Porém, os melhores valores de

tensão obtidos em função da variação da frequência estão entre 500 Hz e 1 kHz, e pode-se concluir que o melhor valor de frequência é de 1 kHz.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos ajustes dos parâmetros envolvidos no processamento 3IP, foram escolhidos 3 melhores condições para implantações. Neste capítulo, serão apresentadas, separadamente, estas condições utilizadas no tratamento de amostras de silício e aço inox para investigar os efeitos destes ajustes. Em caráter complementar a esses estudos, será apresentado também um ajuste realizado com suporte de geometria cilíndrica, ou seja, em forma de tubo.

Os ajustes realizados com suporte de geometria retangular serão apresentados da seguinte forma: implantação 1, implantação 2 e implantação 3. Já o estudo realizado com suporte em forma de tubo será apresentado como Tubo 1.

6.1. Implantação 1

Esta etapa se inicia com a realização do vácuo na câmara 3IP-CE, onde obteve-se uma pressão de base no valor de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar. Na Figura 6.1 é mostrada a configuração do interior da câmara.

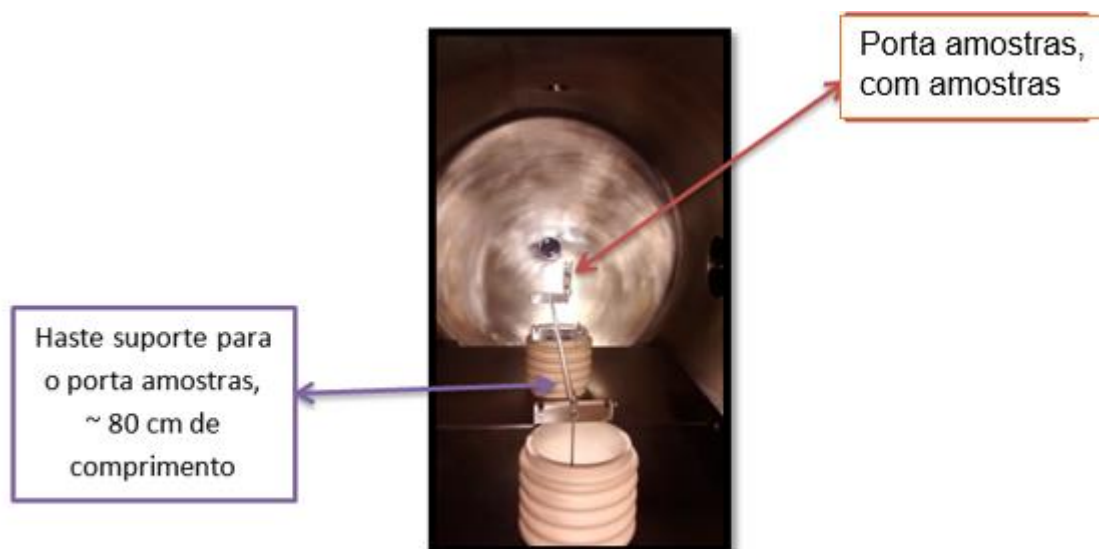


Figura 6.1 - Configuração do interior do 3IP-CE para implantação 1.

Com o intuito de se investigar a influência da posição do porta-amostras no interior da câmara, no processo de implantação, este foi alocado no fundo da

câmara, próximo ao eletrodo da fonte DG, apenas nesse caso. No porta-amostras foram alocadas 4 amostras de aço inox e duas amostras de silício. Antes do início do experimento, foi realizada limpeza da câmara e das amostras com descarga de argônio, durante 15 min, evitando-se assim que impurezas internas fossem implantadas nas amostras, contaminando-as [24]. Os parâmetros para a limpeza seguem na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Parâmetros de 3IP para limpeza com gas argônio, com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 14,4 V .

Tempo (min)	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Corrente no Pulsador (A)	Pressão (mbar)	Corrente de DG (A)	Tensão da DG (V)
15	5	0,5	30	$7,7 \times 10^{-3}$	1,3	270

Os parâmetros evidenciados na Tabela 6.1 são: tempo de tratamento de cada fase de implantação; tensão aplicada no porta-amostras; corrente medida no suporte; largura de pulso, que indica a duração do pulso; corrente no primário do pulsador; pressão de trabalho durante a implantação; corrente e tensão da fonte geratriz do plasma (DG); frequência dos pulsos aplicados e tensão no filamento. Todas as tabelas subsequentes nas quais são apresentados os dados estão mostradas desta forma. Na Figura 6.2, tem-se uma imagem mostrando o interior da câmara na fase de limpeza da mesma.

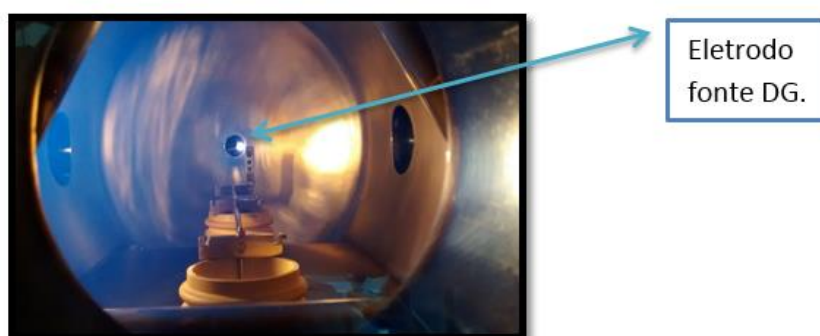


Figura 6.2 - Plasma de argônio.

Como pode ser observado na figura, o plasma mostrou um brilho mais intenso próximo à região do filamento. Em torno do eletrodo da fonte DG, o plasma apresentou comportamento assimétrico, e também não preencheu todo o interior da câmara, apresentando mais brilho próximo à região de filamento.

Após 15 min de limpeza, foi retirado o gás argônio e injetado o gás nitrogênio, e a implantação 3IP iniciada. Os parâmetros de implantação seguem na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Parâmetros de implantação com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 14,7 V.

Tempo (h)	Tensão no suporte (kV)	Corrente de implantação (A)	Corrente no Pulsador (A)	Pressão (mbar)	Corrente da DG (A)	Tensão da DG (V)
1	8	1,8	80	$7,1 \times 10^{-3}$	1	270

Um fator importante que influencia no processo de implantação é a temperatura, já que esta facilita a difusão do átomo implantado no interior do substrato [25] e [26]. Neste primeiro experimento de implantação, a temperatura no porta-amostras ficou abaixo de 250 °C. Vale ressaltar que na região da base do porta-amostras, mas não na altura das amostras, a temperatura atingiu 280 °C depois de 1h de tratamento.

Para verificar se haviam novas espécies formadas depois do tratamento, foi feita análise de difração de raio-X, variando 2θ de 30° a 100°. Na Figura 6.3 são mostrados os perfis de difração de raios-X nas superfícies das amostras de aço inox. Pode-se observar que, mesmo após o tratamento 3IP, não houve nenhuma alteração significativa nos perfis de raios-X das amostras tratadas, em relação a amostra padrão. Não se detectou nenhuma formação da austenita expandida (γ_N), mas este fato pode ser explicado pela baixa temperatura atingida no porta-amostras, o que dificultou uma difusão significativa do nitrogênio para dentro do aço inox. A dose retida de nitrogênio foi possivelmente muito baixa, ou seja, a quantidade de nitrogênio implantado não foi suficiente para que a fase γ_N fosse

formada na superfície do aço tratado, e deste modo o equipamento de raio-X não detectou nenhuma alteração na estrutura cristalina do material tratado [25] e [27].

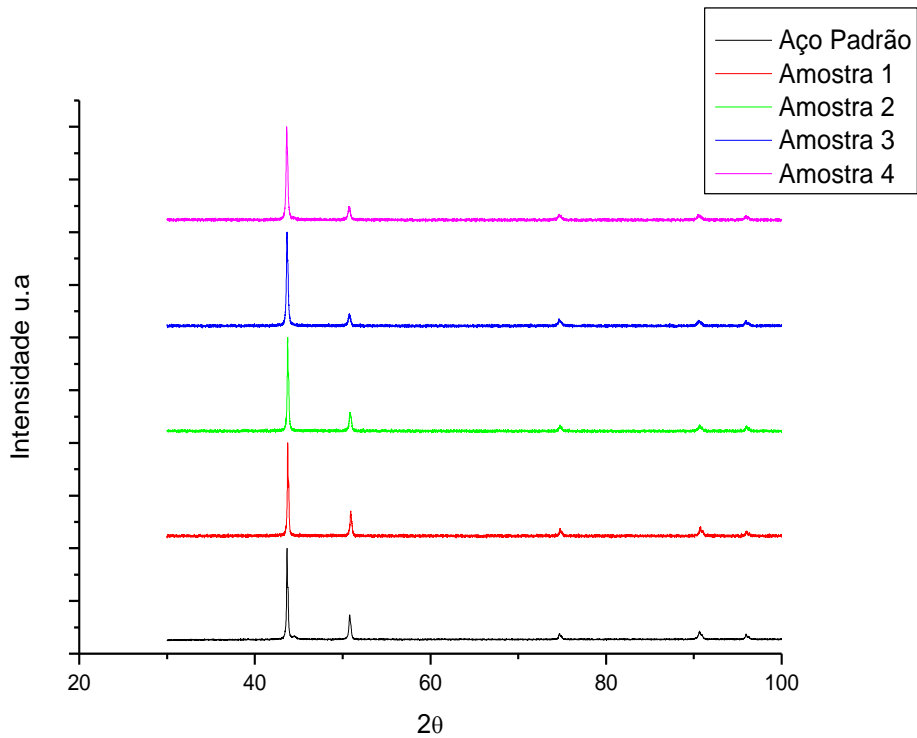


Figura 6.3 - Difratoograma de raio-X das amostras.

Com o auxílio da Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (*EDS*), buscou-se investigar preliminarmente o percentual de nitrogênio implantado em certa profundidade nas superfícies das amostras tratadas. A energia do feixe utilizado no EDS foi de 10 kV em uma profundidade de nanômetros. Na Tabela 6.3 estão os dados obtidos por EDS. De fato ocorreu implantação do nitrogênio nas superfícies das amostras tratadas, porém em pequena quantidade. Em complemento a este tipo de análise mais qualitativa, foi possível investigar de forma quantitativa o percentual de elementos por profundidade, com a Espectroscopia por elétrons Auger (*AES*), como mostra a Figura 6.4.

Tabela 6.3 - Percentual de nitrogênio encontrado nas amostras

Amostras	Porcentagem de N (%)	Erro
1	2,57	± 0,59
2	2,51	± 0,57
3	2,91	±0,63
4	2,99	± 0,65

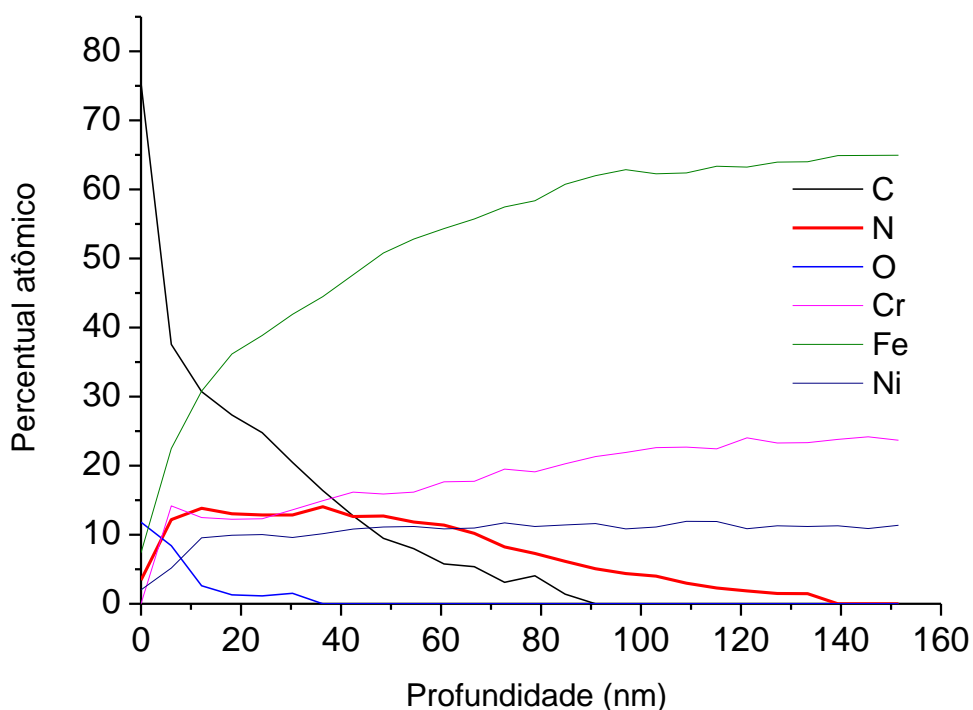


Figura 6.4 - Espectroscopia Auger, Percentual atômico de elementos x profundidade.

Pode-se observar na figura acima que a profundidade atingida pelos átomos de nitrogênio foi cerca de 140 nm, ou seja, ainda muito superficial. Esta profundidade é superior à da camada de oxigênio, porém, insuficiente para causar melhorias significativas no material tratado. Outra observação é que a concentração de carbono é muito elevada na superfície da amostra, diminuindo rapidamente de

75% para 40%, até uma profundidade de 40 nm e, após isso, a concentração decresce gradativamente até uma profundidade de 90 nm. A grande presença de carbono na amostra pode ser oriunda da parede da câmara. Como já foi discutido antes, a não elevação da temperatura a valores consideráveis (350 °C), influenciou de maneira negativa na difusão dos átomos de nitrogênio, fazendo com que estes não alcançassem maiores profundidades.

Dando continuidade às caracterizações das superfícies, foi realizada também uma investigação da morfologia superficial das amostras. O AFM apontou que não houve mudanças significativas nos valores das rugosidades das amostras tratadas em relação à amostra padrão. Os valores de rugosidade obtidos para todas as amostras tratadas neste experimento foram de: $Ra_{\text{padrão}} = 3,66$ nm, $Ra_1 = 3,74$ nm, $Ra_2 = 3,80$ nm, $Ra_3 = 3,96$ e $Ra_4 = 4,21$ nm. Na Figura 6.5 é possível observar as superfícies da amostra tratada n° 4 e da amostra padrão.

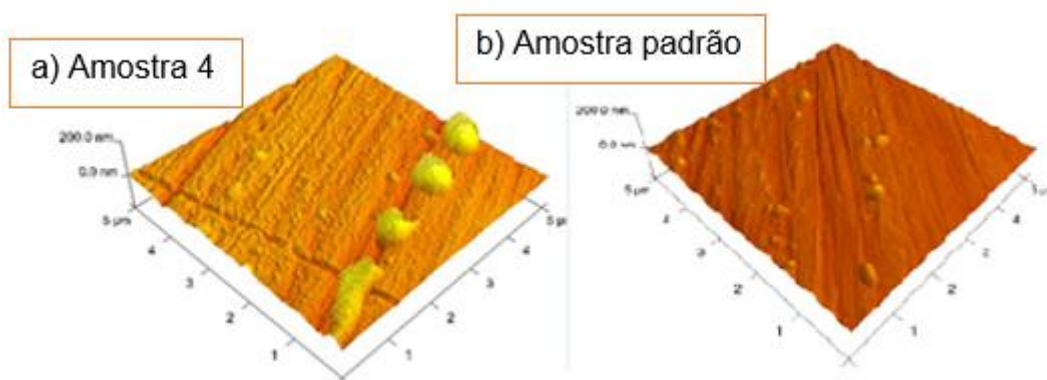


Figura 6.5 - a) Superfície da amostra 4 tratada; b) Superfície da amostra padrão.

A partir da imagem acima, é nítida a presença de sujeira na amostra tratada, a qual pode ser proveniente do interior da câmara durante o tratamento. A partir dos valores obtidos de rugosidade das amostras, pode-se dizer o processo de *sputtering* do material não variou de forma significativa em relação à posição das amostras no porta-amostras. Outra conclusão é que o porta-amostras alocado próximo à fonte DG não privilegia o *sputtering* da superfície do material.

O ensaio de desgaste foi realizado na amostra de número 4, já que esta apresentou maior quantidade de nitrogênio implantado (medido por EDS e

depois confirmado por AES). Para fim de cálculo da taxa de desgaste, é preciso ter a medida da largura da trilha exposta após o teste. Na Figura 6.5 estão expostos os perfis das trilhas e suas respectivas imagens em 3D.

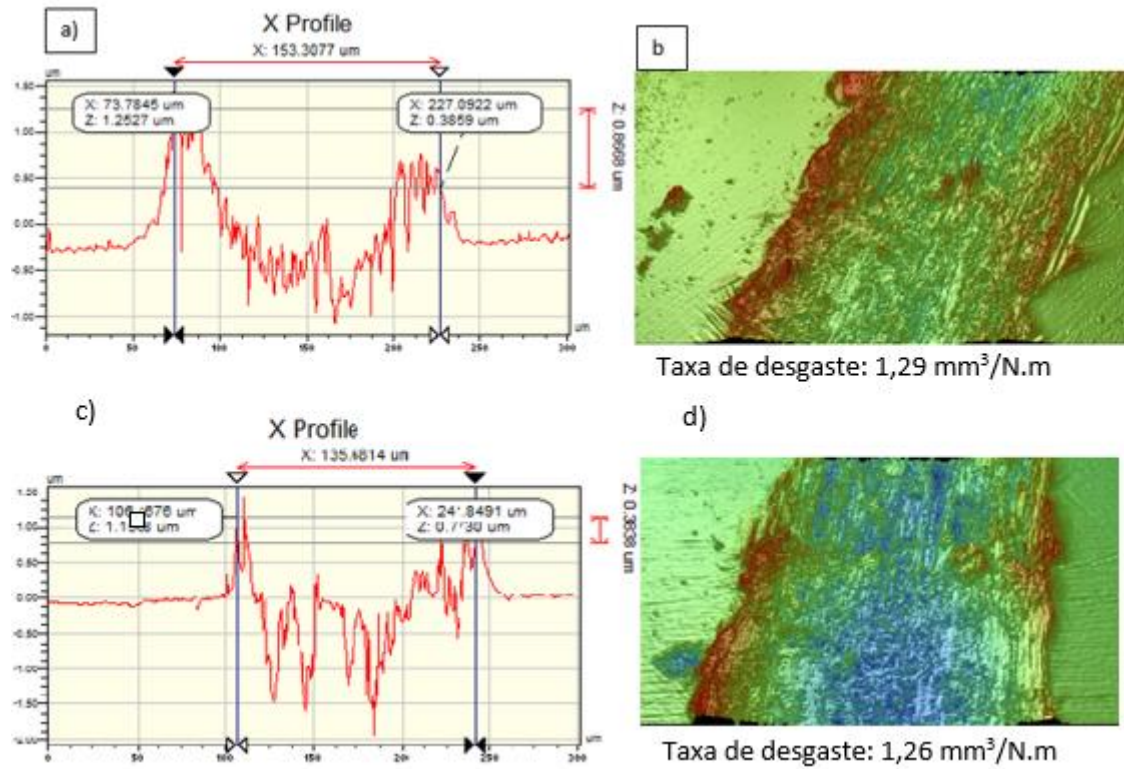


Figura 6.6 - Perfis de desgaste e imagens das trilhas em 3D; a) perfil amostra 4, b) imagem 3D amostra 4 e taxa de desgaste, c) perfil amostra padrão, d) imagem 3D amostra padrão e taxa de desgaste.

A partir dos perfis e das imagens da Figura 6.5, foi possível construir o gráfico da Figura 6.7. Pode-se ver que há um aumento no volume perdido de cerca de 2% em relação à amostra padrão, ou seja, não há melhoramento deste ajuste em relação à amostra padrão quanto ao desgaste. Deste modo, outras análises como medidas de coeficiente de atrito e teste de dureza serão apresentadas juntamente com os outros ajustes na parte de “Implantação 3”, na qual se obteve mudanças mais significativas após o tratamento 3IP.

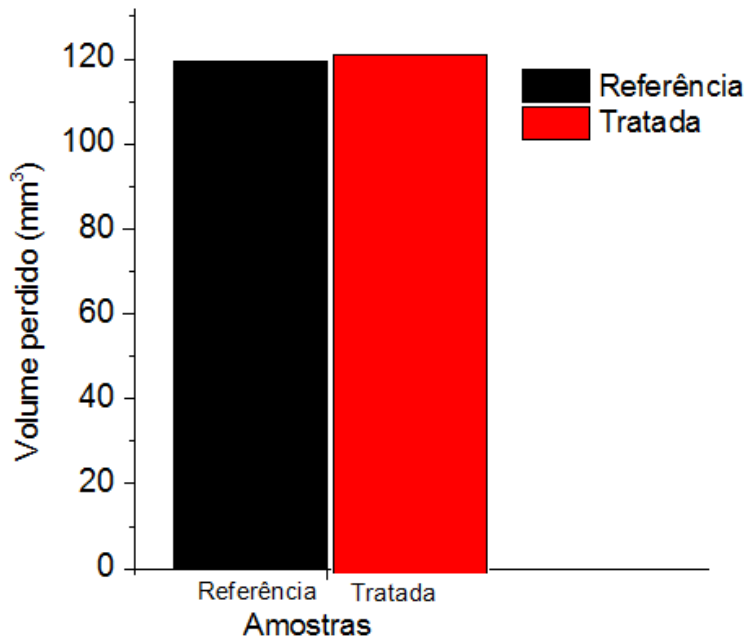


Figura 6.7 - Volume perdido x Amostra padrão/Tratada.

6.2. Implantação 2

Os mesmos critérios de inicialização do sistema 3IP-CE que foram usados na etapa anterior também foram repetidos nesta etapa 2. A pressão de base atingida foi de $1,1 \times 10^{-6}$ mbar. Na Figura 6.6, é mostrada a configuração da montagem dos suportes no interior da câmara 3IP-CE para esta etapa.

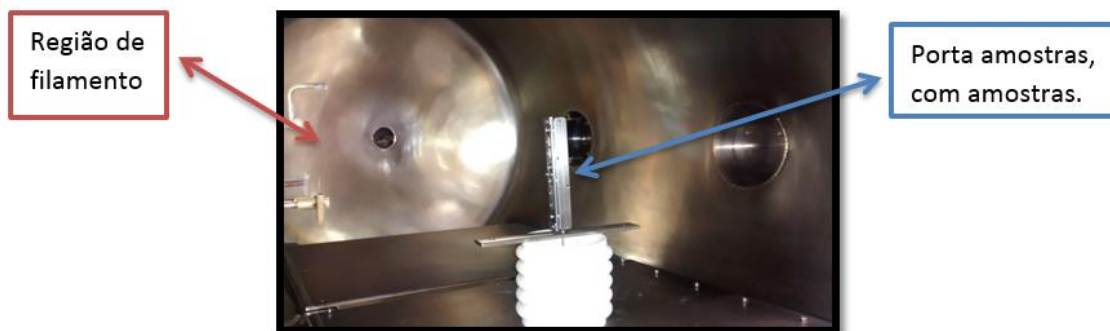


Figura 6.8 - Interior câmara 3IP-CE preparada para a implantação 2.

No porta-amostras foram carregadas 4 amostras de aço inox e duas amostras de silício. A partir dos resultados não favoráveis obtidos na etapa Implantação 1, foi realizado os seguintes ajustes: Foi retirada a haste de ~ 80 cm de apoio ao

porta-amostras, por ser uma fonte de perda de calor, e o porta-amostras foi realocado próximo a região do filamento quente. Para a limpeza no interior da câmara, foi utilizado o gás argônio, durante 15 min. Os parâmetros para a limpeza seguem mostrados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Parâmetros de limpeza, implantação 2, com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 14,8 V.

Tempo (min)	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Corrente do Pulsador (A)	Pressão (mbar)	Corrente da DG (A)	Tensão da DG (V)
15	5,5	0,5	30	$7,0 \times 10^{-3}$	0,25	200

Após o término do tempo de limpeza, foi verificada a temperatura do porta-amostras utilizando um pirômetro óptico que não detectou a temperatura no suporte. Vale ressaltar que o aparelho só obtém leituras de temperaturas a partir de 250 ° C. Logo após a troca do gás argônio pelo gás nitrogênio, os parâmetros de implantação seguiram os valores da Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Parâmetros da implantação 2, com largura de pulso de 30 μ s, frequência de 1 kHz e tensão de filamento em 15,6 V.

Tempo (H)	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Corrente do Pulsador (A)	Pressão (mbar)	Corrente da DG (A)	Tensão da DG
2	8	1,8	80	$7,0 \times 10^{-3}$	1,3	270

Neste experimento, o tempo de tratamento foi aumentado de 1h para 2h, com o objetivo de obter valores maiores de temperatura, em torno de 350 °C e o valor da tensão de filamento também foi elevado, passando de 14,7 para 15,6 V. A verificação de novas espécies formadas no aço inox, após o tratamento, foi realizada por meio de difração de raios-X. Na Figura 6.7 estão representados os difratogramas das amostras tratadas (para várias posições verticais no porta-amostras) e da amostra padrão.

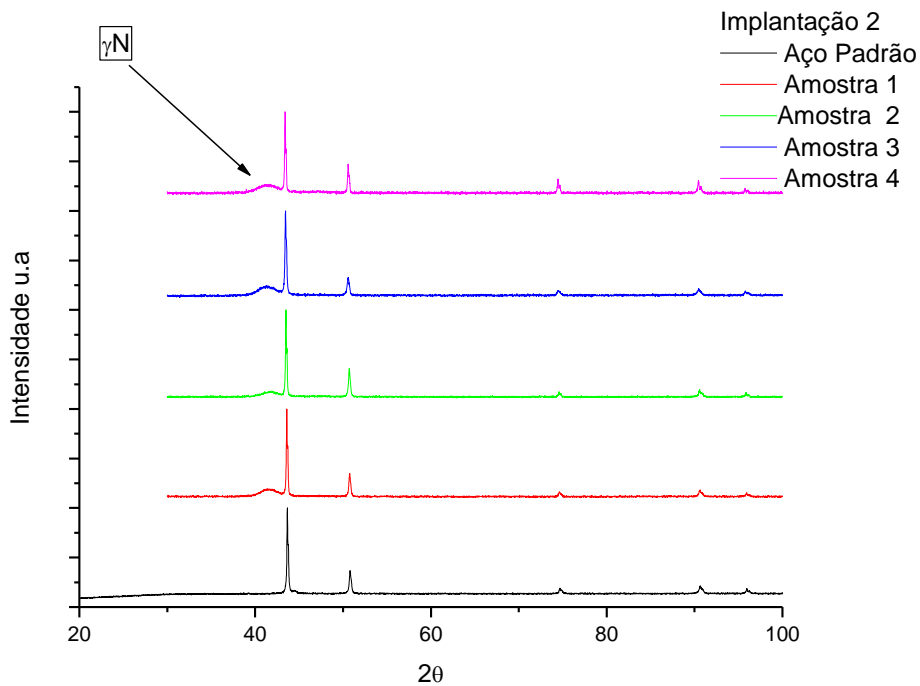


Figura 6.9 - Difratomogramas de raios-X para as amostra da implantação 2.

Os resultados da difração nas amostras de aço inox evidenciam a presença, após o 3IP, da formação da austenita expandida (γ_N), comprovada pelo pico alargado à esquerda do pico mais intenso do aço, como era esperado, devido a temperaturas mais altas atingidas no porta-amostras, neste tratamento. A dose retida de nitrogênio foi suficiente para que a fase γ_N fosse formada na superfície do aço tratado.

Abaixo, na Figura 6.10, estão mostradas algumas imagens do plasma no interior da câmara em vários intervalos de tempo durante as 2h de implantação.

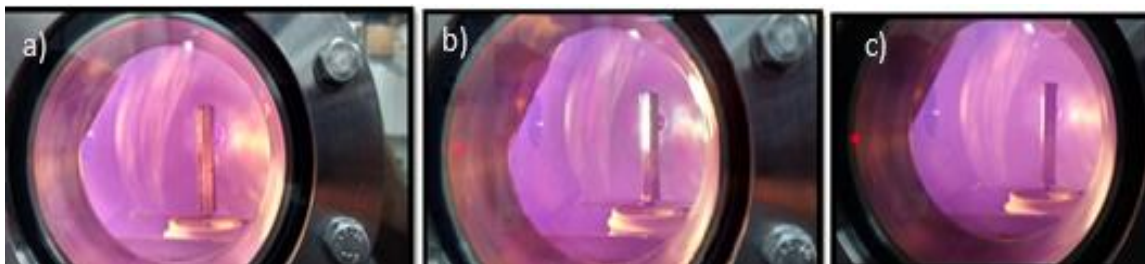


Figura 6.10 - Imagens do interior da câmara enquanto durante o período da etapa implantação 2: a) imagem a 15min; b) imagem a 45min; c) imagem a 1h e 15 min.

No decorrer do tempo de implantação, o plasma apresentou um comportamento visual muito estável, apresentou brilho intenso e ocupou todo o volume da câmara, ou seja, não se concentrou em regiões preferenciais. Na Tabela 6.6, estão as parciais de temperatura medidas com o pirômetro óptico no porta-amostras a cada 15 min.

Tabela 6.6 - Parciais de temperatura.

Tempo	Temperatura °C
15 min	< 250
30 min	< 250
45 min	< 250
1 h	Parte superior 270, meio e na base 260
1 h e 15 min	Parte superior 300, meio 280 e base 290.
1 h e 30 min	Parte superior 305, meio 290 e na base 285.
1 h e 45 min	Parte superior 316, meio 310 e base 296.
2h	Parte superior 315, meio 310 e base 300.

O pirômetro óptico utilizado possui um limite mínimo para medição, de 250 °C. Como só depois de transcorridos 45 min de experimento foi possível ter alguma parcial de temperatura. A temperatura máxima obtida foi de 316 °C na parte superior do porta-amostras. Após 2h de tratamento, neste mesmo ponto, a temperatura caiu 1 °C, enquanto que no meio a temperatura aumentou gradativamente e na base, diminuiu entre 1h e 15 min e 1h e 30min, mas depois voltou a subir.

Na Tabela 6.7 é mostrada a porcentagem de nitrogênio encontrado em uma profundidade de alguns nanômetros (medidas realizadas com EDS).

Tabela 6.7 - Percentagem de nitrogênio encontrado nas amostras.

Amostras	Percentagem de N (%)	Erro
1	26,29	± 1,97
2	24,35	± 1,59
3	25,01	± 1,83
4	25,95	± 1,67

Como pode ser visto na tabela, todas as amostras apresentaram porcentagens atômicas muito parecidas e todas estão dentro da margem de erro dada pelo equipamento de medição. Complementando esta análise, temos os resultados da Figura 6.11 que mostra o perfil de profundidade dos elementos presentes na superfície de uma das amostras após o tratamento 3IP da implantação 2.

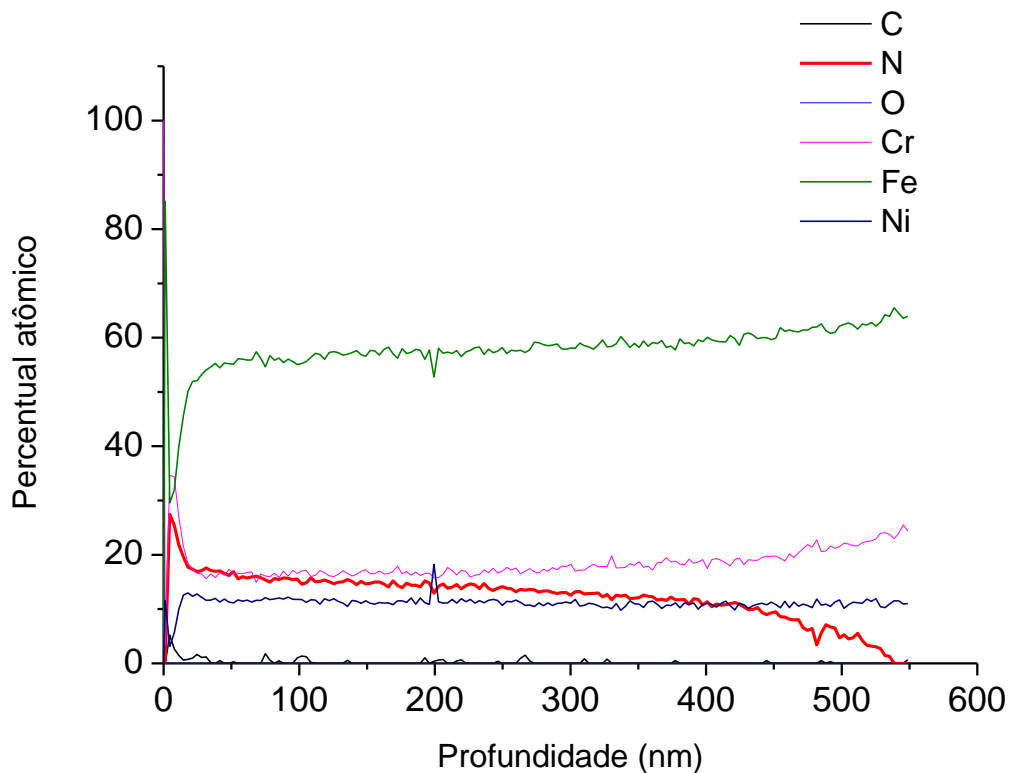


Figura 6.11 - Espectroscopia Auger, Perfis de Percentagem atômica x Profundidade

É possível observar na figura acima que o percentual de nitrogênio encontrado na superfície do material é maior que no caso anterior (implantação 1) e atinge profundidade bem superior, chegando a aproximadamente 535 nm. Outro fato a ser notado é a ausência de oxigênio na superfície. A Figura 6.12, representa as curvas da Figura 6.11 em uma profundidade de até 35 nm, o que nos possibilita uma melhor visão da superfície da amostra.

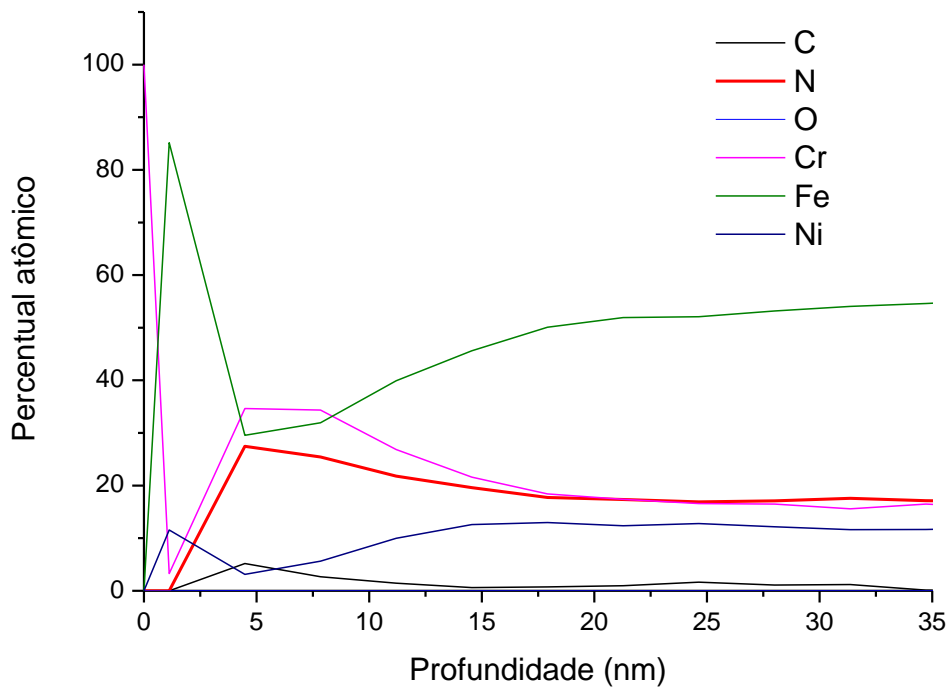


Figura 6.12 - Espectroscopia Auger, Perfis de Porcentagem atômica x Profundidade.

A partir da figura acima, nota-se que a presença de carbono na superfície da amostra não é significativa e pode ter sido oriundo das paredes da câmara, sendo limitada a no máximo a 35 nm de profundidade. Os leves picos de carbono que chegam até 500 nm da Figura 6.11 podem ser ruídos que interferiram na medida do equipamento.

Para análise da morfologia da superfície, foi escolhida a amostra 1 por apresentar maior porcentagem de nitrogênio implantado. A Figura 6.13 mostra a superfície desta amostra tratada e da amostra padrão. Como pode ser visto nas imagens, a amostra tratada (aço inox) mostrou uma rugosidade superior à não tratada.

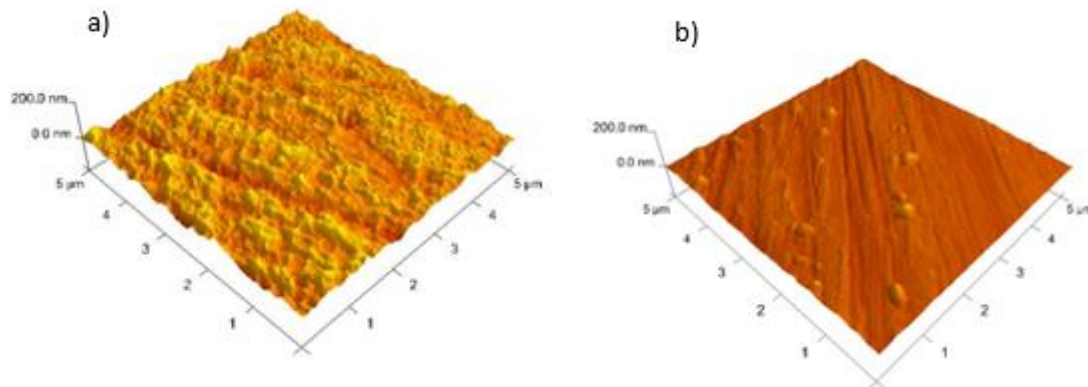


Figura 6.13 - Morfologia das superfícies das amostras; a) amostra tratada e b) amostra padrão.

As rugosidades encontradas por AFM nas amostras foram os seguintes: $Ra_1 = 9.71 \text{ nm}$, $Ra_2 = 8,23 \text{ nm}$, $Ra_3 = 9.21 \text{ nm}$ e $Ra_4 = 9.44 \text{ nm}$. Todas as amostras possuem um valor de rugosidade muito próximo umas das outras, com a exceção da amostra 2 que possui uma rugosidade um pouco mais baixa que das demais (talvez devido a sua posição durante o tratamento).

Para cálculo da taxa de desgaste, utilizou-se a amostra de número 1, pelo mesmo critério apresentado anteriormente (maior porcentagem de nitrogênio medido por EDS). Na Figura 6.14 é mostrado o perfil da trilha e sua respectiva imagem em 3D.

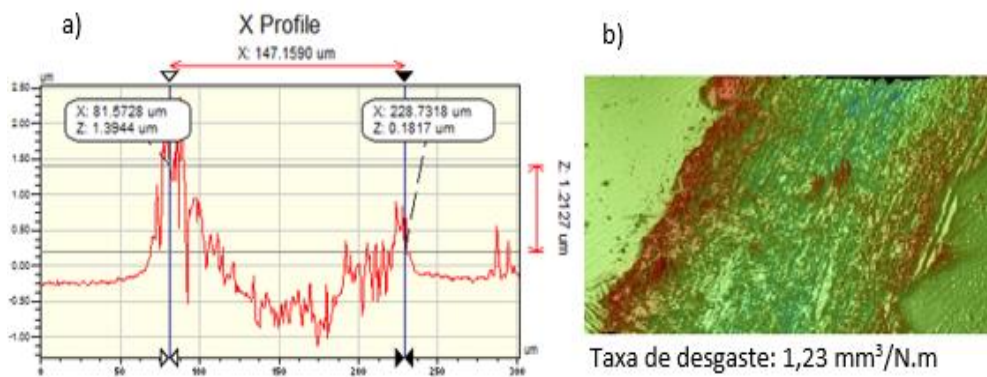


Figura 6.14 - Amostra tratada: a) Perfil de desgaste, b) imagem da trilha em 3D.

O valor calculado da taxa de desgaste teve uma redução de aproximadamente 2,4% em relação à amostra padrão, ou seja, uma pequena otimização em termos de desgaste, porém um valor não tão considerável do processo para este tipo de ensaio. A Figura 6.15 mostra a comparação entre o volume perdido pelo desgaste da amostra tratada e não tratada.

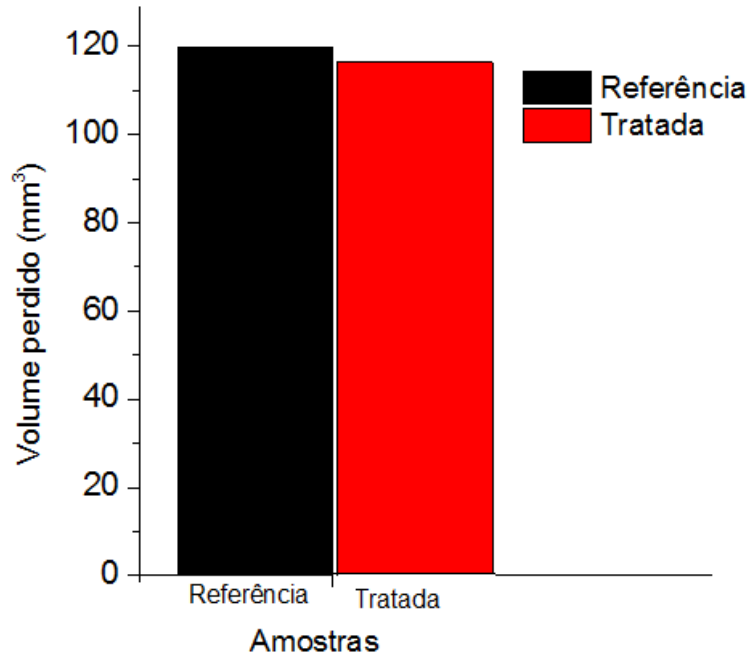


Figura 6.15 - Volume perdido x amostra padrão/tratada.

Pode-se observar, na Figura 6.15, em comparação com a fase de implantação 1, que a fase de implantação 2 apresentou uma leve melhora no resultado de desgaste, quando esta é comparada com a amostra padrão.

6.3. Implantação 3

A última fase de implantação, implantação 3, com suporte de geometria retangular se deu início com uma pressão de base de $1,4 \times 10^{-6}$ mbar. A configuração da montagem no interior da câmara foi a mesma da fase de implantação 2, como é mostrado na Figura 6.16.

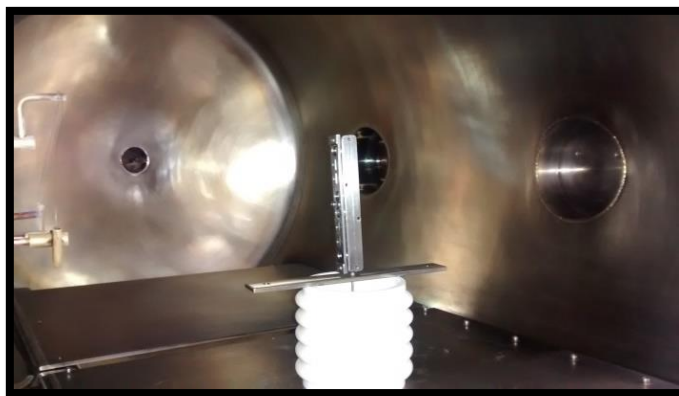


Figura 6.16 - Interior do sistema 3IP-CE para fase implantação 3.

No porta-amostras foram colocadas 4 amostras de aço inox e duas amostras de silício. Antes de se injetar o gás nitrogênio, foi realizada a limpeza no interior da câmara com 3IP de gás argônio, durante 15 min. Os parâmetros de operação para a limpeza por argônio seguem na Tabela 6.8. Após a limpeza, iniciou-se a fase de implantação de nitrogênio com duração de 2h. Os parâmetros de operação que foram utilizados para a implantação estão expostos na Tabela 6.9.

Tabela 6.8 - Parâmetros de limpeza para a fase implantação 3, com frequência de 1 kHz, largura de pulso de 30 μ s e corrente no pulsador de 40 A .

Tempo (min)	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Pressão (mbar)	Corrente da DG (A)	Tensão da DG (A)	Tensão no Filamento (V)
15	5,0	2,0	$6,6 \times 10^{-3}$	0,5	200	15,2

Tabela 6. 9 - Parâmetros de implantação 3, com frequência de 1 kHz, largura de pulso de 30 μ s e corrente no pulsador de 90 A.

Tempo (h)	Tensão no suporte (kV)	Corrente no suporte (A)	Pressão (mbar)	Corrente da DG (A)	Tensão da DG (V)	Tensão no Filamento (V)
2	10,5	4,0	$7,7 \times 10^{-3}$	0,8	270	14,5

Nesta etapa, a corrente no pulsador passou de 80 A para 90 A, a tensão do filamento quente retornou a um valor de 14,5 V e o tempo de tratamento foi mantido em 2 h. Com o intuito de investigar se houve algum tipo de alteração na estrutura cristalina das amostras tratadas com as condições da implantação-3, foi realizada análise por difração de raios-X e os difratogramas resultantes são mostrados na Figura 6.17.

Dentre os três ajustes apresentados, o que obteve a melhor condição foi a da Implantação 3, com maior corrente de implantação e, conseqüentemente, maior número de íons implantados, evidenciados pela presença da fase austenita expandida (γ_N) com picos de maior intensidade, se comparados com os outros resultados obtidos nos casos da implantação 1 e 2, mostrados anteriormente (Figuras 6.3 e 6.9). A presença de picos alargados e intensos, deslocados para a esquerda do pico de Fe_γ (111), é o resultado da distorção da rede cristalina provocada pela supersaturação com nitrogênio.

Na Figura 6.18 são mostradas algumas fotos do plasma no interior do sistema 3IP-CE, durante o período de tratamento no experimento 3.

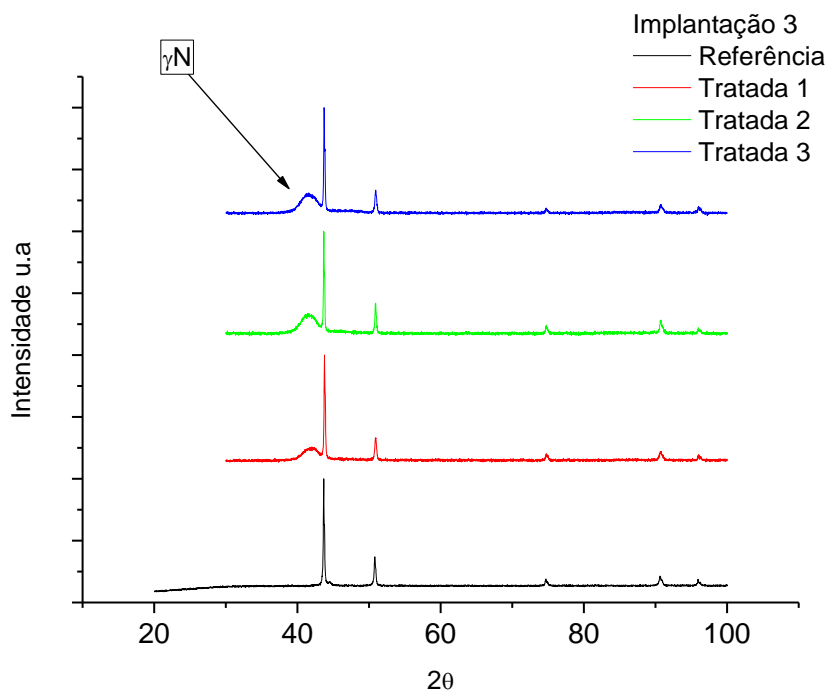


Figura 6.17 - Difração de raios-X (DRX) da implantação 3.



Figura 6.18 - Imagens do interior do 3IP-CE durante o tempo de tratamento: a) Após 15 min, b) Após 45 min e c) Após 1 h e 30 min.

Durante todo o tempo de tratamento, o plasma apresentou um comportamento estável e bastante brilhante, visualmente. Na Tabela 6.10, são mostradas as parciais de temperaturas medidas a cada 15 min durante o tratamento.

Tabela 6.10 - Parciais de temperatura.

Tempo	Temperatura °C
15 min	Inferior a 250.
30 min	//

45 min	Temperatura na parte superior do porta-amostras estava em 280, no meio 265 e na base 260.
1 h	Temperatura na parte superior do porta-amostras estava em 300, no meio 290 e na base 280.
1h e 15 min	Temperatura na parte superior do porta-amostras estava em 317, no meio 315 e na base 294.
1h e 30 min	Temperatura na parte superior do porta-amostras estava em 335, no meio 320 e na base 307.
1h e 45 min	Temperatura na parte superior do porta-amostras estava em 335, no meio 320 e na base 300.

Como pode ser visto na tabela acima, até os primeiros 30 min de tratamento, não foi possível uma leitura da temperatura, o que indica que esta possuía um valor inferior a 250 °C. A partir de 45 min de tratamento, foi possível medir parciais de temperatura ao longo do corpo do porta-amostras. Como visto na tabela acima, a elevação da temperatura no corpo do porta-amostras não ocorre de maneira homogênea, a parte superior atinge valores maiores de temperatura, seguida da parte do meio e logo depois da base. É provável que a base do porta-amostras perca mais calor para a base metálica que o sustenta. Após 1h e 15 min de tratamento, a ocorrência de arcos ficou mais frequente, sendo que os arcos surgiram entre a cerâmica e o metal de apoio do suporte. Após 1h e 45 min de tratamento as temperaturas do topo e meio do suporte mantiveram-se constantes, enquanto a temperatura da base diminuiu em 7 °C.

A partir da análise realizada com EDS, foi possível observar a concentração de nitrogênio implantado nas amostras após este tratamento. A Tabela 6.11 mostra a concentração de nitrogênio obtida em cada amostra tratada.

Tabela 6.11- Concentração de nitrogênio para a implantação 3.

Amostras	Porcentagem de N (%)	Erro
1	26,22	± 1,99
2	28,29	± 2,01
3	29,31	± 2,14
4	30,95	± 2,17

As amostras foram dispostas no porta-amostras em pé, em ordem crescente, de baixo para cima, sendo que a amostra 1 estava alocada na base do porta-amostras. De acordo com os dados acima podemos ver que há um pequeno gradiente de concentração de nitrogênio. Quanto mais longe da base do porta-amostras, mais nitrogênio foi implantado. Isso pode ser explicado pelas variações de temperatura, já que no fim do tratamento, as temperaturas mais elevadas estavam entre o meio e o topo do porta-amostras, o que ajudou na difusão do nitrogênio para dentro das amostras.

Na amostra 4 tratada neste experimento foi realizada análise de Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES). A análise quantitativa do perfil de elementos presentes na amostra com a profundidade para o experimento da fase de implantação 3, está mostrada na Figura 6.19. É possível observar que a concentração de nitrogênio atingiu cerca de 49% na superfície, diminuindo rapidamente para cerca de 30%, e depois diminuiu gradativamente. O nitrogênio implantado e difundido pode ser encontrado até uma profundidade máxima de 0,90 μm , aproximadamente. O sinal do Si está no nível de ruído e pode ser descartado neste caso. Deste modo, uma implantação satisfatória ($\sim 90 \mu\text{m}$) de nitrogênio foi obtida para temperaturas da ordem de 300°C.

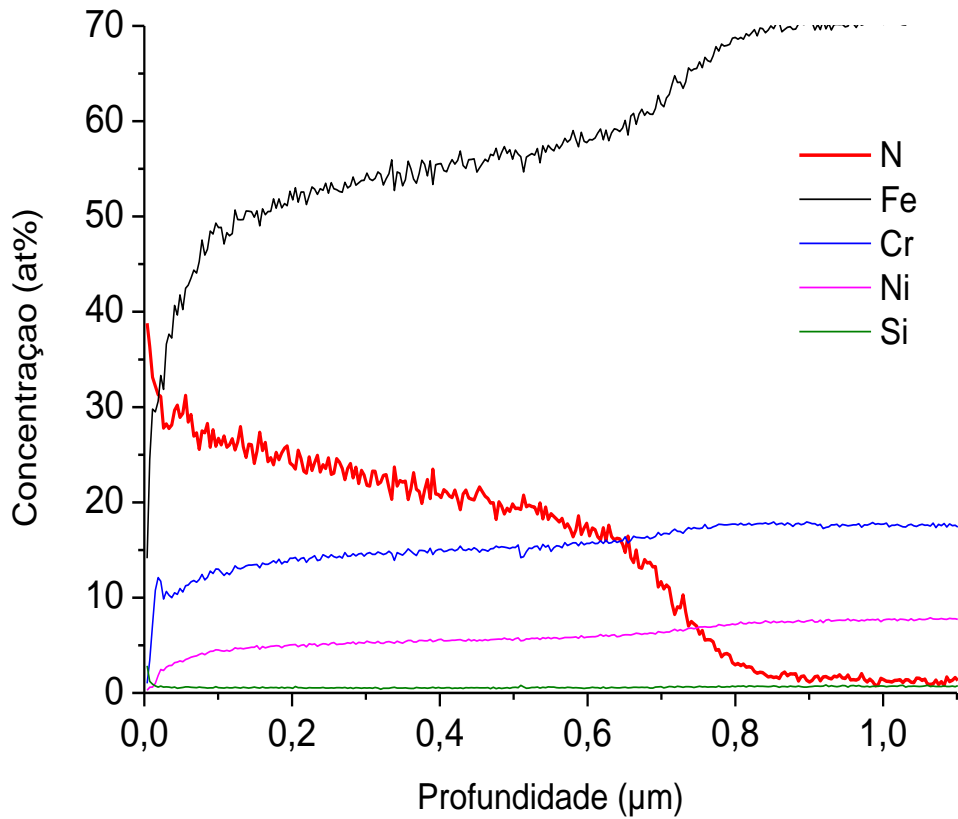


Figura 6.19 - GDOES, Perfil de profundidade vs. concentração atômica para amostra tratada com ajuste 3.

Através do AFM foi possível investigar possíveis mudanças da morfologia das superfícies das amostras tratadas. A Figura 6.15 mostra as superfícies da amostra 1 tratada e da não tratada (padrão).

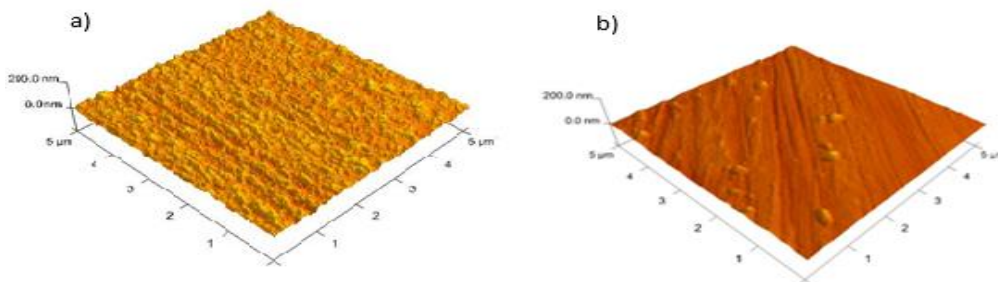


Figura 6.20 - a) Superfície da amostra tratada, b) Superfície da amostra padrão.

Os valores de rugosidades (Ra) encontrados para as amostras 1, 2, 3 e 4 são respectivamente 8,07 nm, 9,02 nm, 9,17 nm e 9,55 nm. De acordo com esses valores, o *sputtering* nas amostras segue um gradiente que aponta da base do porta-amostras para o seu topo.

Os valores da taxa de desgaste calculados para as amostras padrão e tratada foram obtidos a partir do perfil de desgaste e sua respectiva imagem em 3D como mostrado na Figura 6.21.

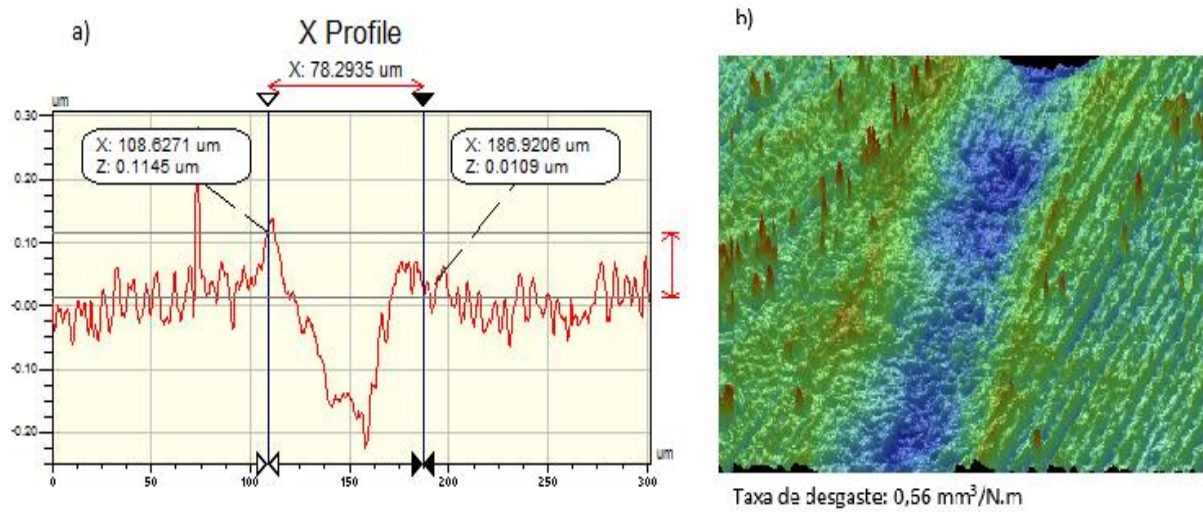


Figura 6.21 - Amostra tratada: a) Perfil de trilha, b) imagem da trilha em 3D.

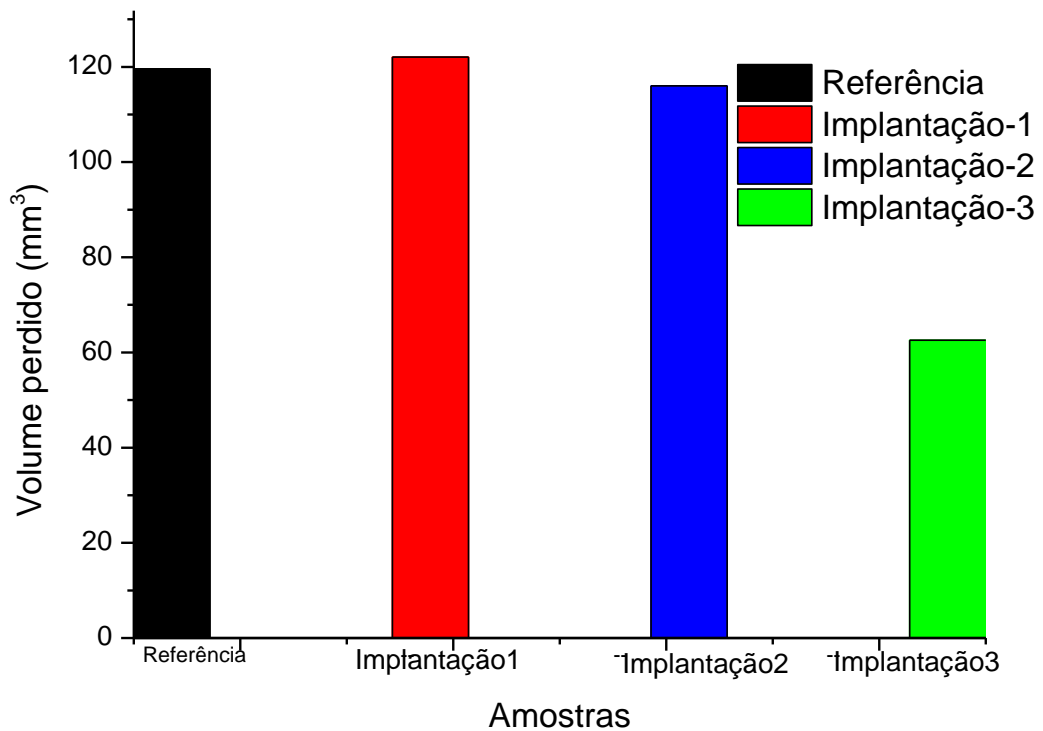


Figura 6.22 - Volume perdido x amostra padrão/tratadas.

Pode-se observar na Figura 6.22, comparando-se as fases de implantação 1, 2 e 3, que a última apresenta melhores resultados quando esta é comparada com a amostra padrão. O valor obtido para a taxa de desgaste teve uma redução de aproximadamente 44%, em relação à amostra padrão, ou seja, uma otimização considerável do sistema 3IP para este tipo de ensaio.

O gráfico da Figura 6.23 mostra a evolução do coeficiente de atrito pela distância total percorrida no ensaio de tribologia para as três fases de implantação. A velocidade utilizada na medida foi de 5 cm/s, número de voltas de 5.000, raio de contato de 3 mm, taxa de aquisição de 5 Hz, com esfera de alumina e a carga utilizada foi de 1N.

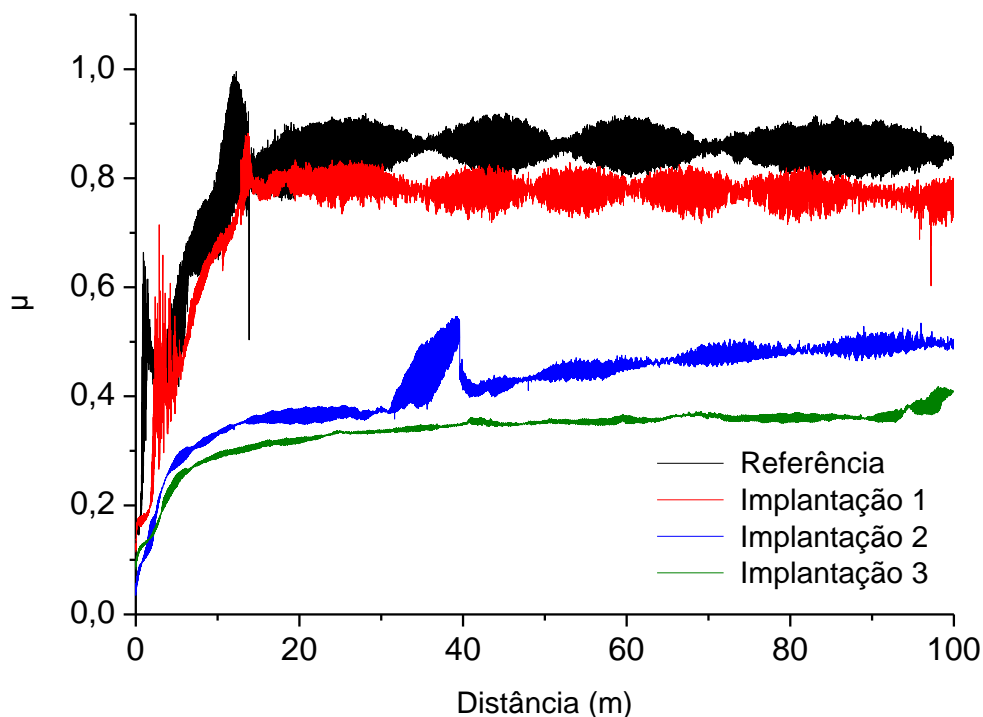


Figura 6.23 - Coeficiente de atrito em amostra padrão e amostras tratadas com 3IP.

O menor valor médio do coeficiente de atrito foi obtido para a amostra tratada com os parâmetros da implantação-3, onde se obteve um coeficiente de atrito médio de 0,3, enquanto a amostra padrão teve um coeficiente de atrito médio próximo a 0,8. Vale ressaltar que o melhor valor do coeficiente de atrito vai depender do modo específico da utilização do material. Como exemplo, para a utilização do material na indústria em geral, é conveniente que este material tenha um coeficiente de atrito baixo, já que um valor elevado deste coeficiente influencia diretamente na diminuição da vida útil do material, aumentando os custos para a indústria [27].

Os resultados do ensaio de nanoindentação para medida da dureza superficial nestas fases de implantação 1, 2 e 3 são mostrados na Figura 6.24.

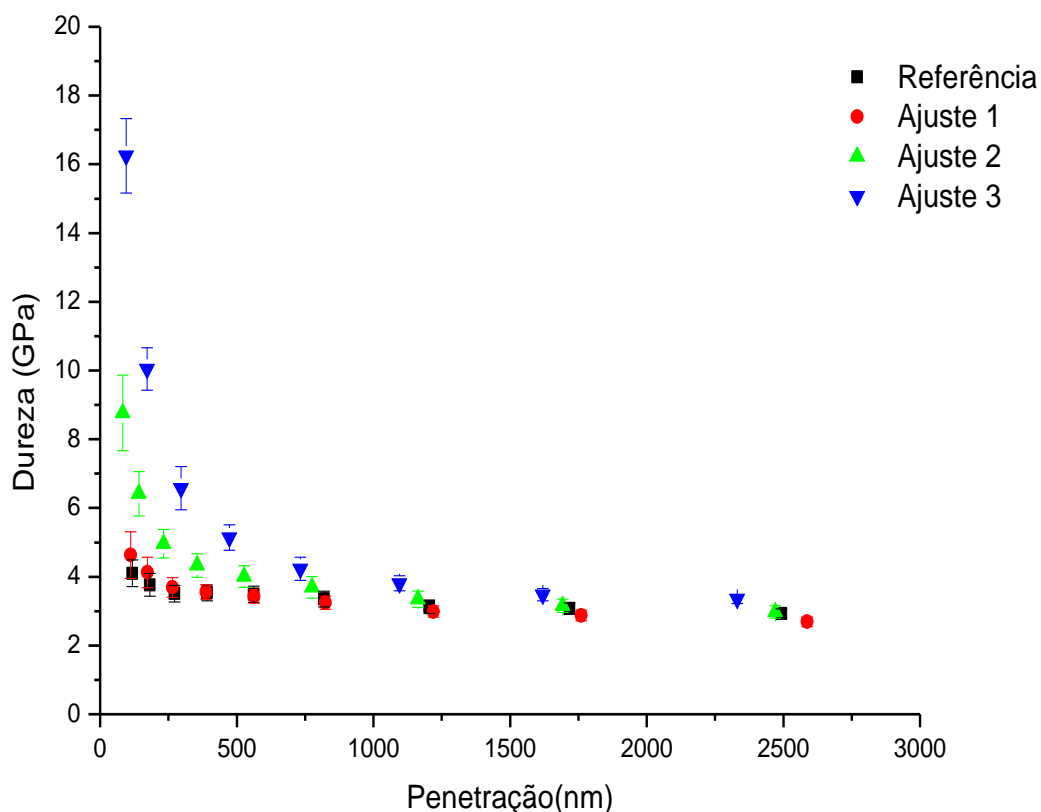


Figura 6.24 - Medida de nanoindentação em amostras tratada e padrão.

Pode-se observar que, mais uma vez, os parâmetros obtidos com a implantação-3 apresentam melhores resultados em relação aos outros ajustes. No teste de dureza, implantação-3 resultou no aumento da dureza superficial em aproximadamente 300%, a uma profundidade de cerca de 100 nm em relação ao valor da dureza da amostra de referência (não tratada).

Enquanto isso, os demais ajustes resultaram em valores muito abaixo disto. Outro ponto a ser observado é que a dureza obtida pela implantação-3 se mantém maior que a dos demais ajustes, mesmo em profundidades acima de 1,5 μm . Isso não significa que haja nitrogênio até essa profundidade, mas sim, uma propagação do estresse ou de defeitos, em direção ao interior, causado na superfície do material pela implantação dos íons.

Ainda sobre o ensaio de nanoindentação, pode-se ver na Figura 6.25, o comportamento do módulo de elasticidade de cada fase de implantação, comparado com a amostra padrão.

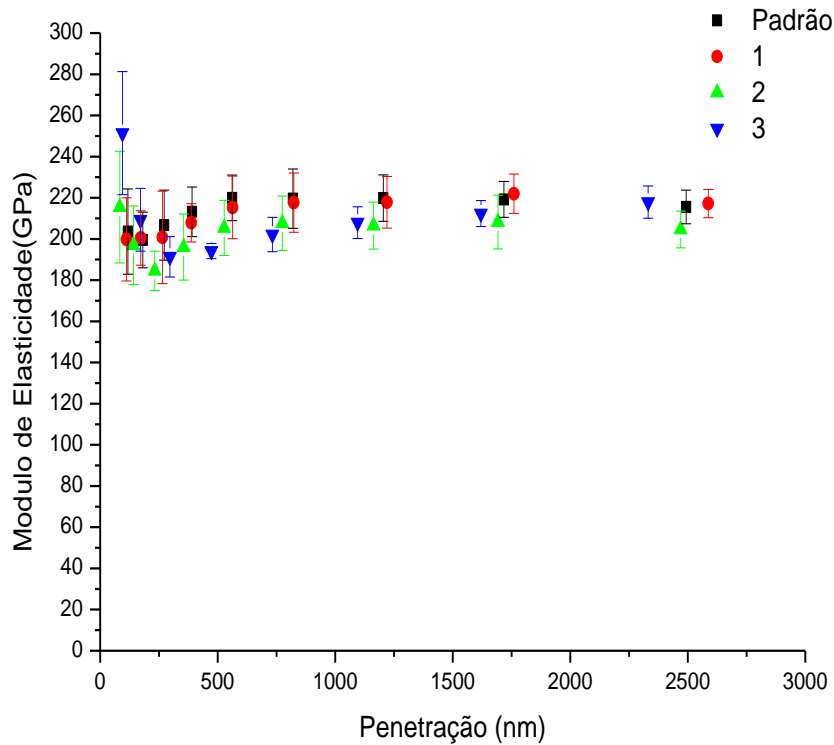


Figura 6.25 - Módulo de Elasticidade obtido por nanoindentação para amostras tratadas e referência.

Observa-se na figura acima que o módulo de elasticidade da amostra padrão ficou em torno de 210 GPa, enquanto que seu valor na literatura, em condição de temperatura ambiente, é de 193 GPa [28]. Na superfície das amostras tratadas, o módulo de elasticidade possui um maior valor no ajuste de implantação 3, estando este muito próximo do limite da margem de erro, quando comparado às outras amostras. Porém, para profundidades maiores, todas as condições possuem um comportamento muito semelhante, dentro da margem de erro, ou seja, as diferenças dos módulos de elasticidades são praticamente nulas à medida que aumenta a profundidade de penetração nas amostras.

6.4. Tubo 1

Foram utilizadas 3 amostras de aço inoxidável e 2 amostras de silício, como anteriormente e colocadas no interior do tubo, como mostra a Figura 6.26. Ali, foram adaptados dois porta-amostras, um para amostras de silício (mais curto) e outro para as de aço. As amostras de aço foram alocadas da seguinte forma: duas nas extremidades do tubo (amostras 1 e 3) e uma no centro (amostra 2). Após montar o tubo metálico com o porta-amostras, foi realizada a limpeza das superfícies das amostras durante 10 min, com plasma de argônio a uma pressão de $3,3 \times 10^{-2}$ mbar. As análises a seguir foram realizadas com a amostra de número 2. O tempo de tratamento foi de 1h e os parâmetros para o procedimento de implantação estão listados na Tabela 6.12.

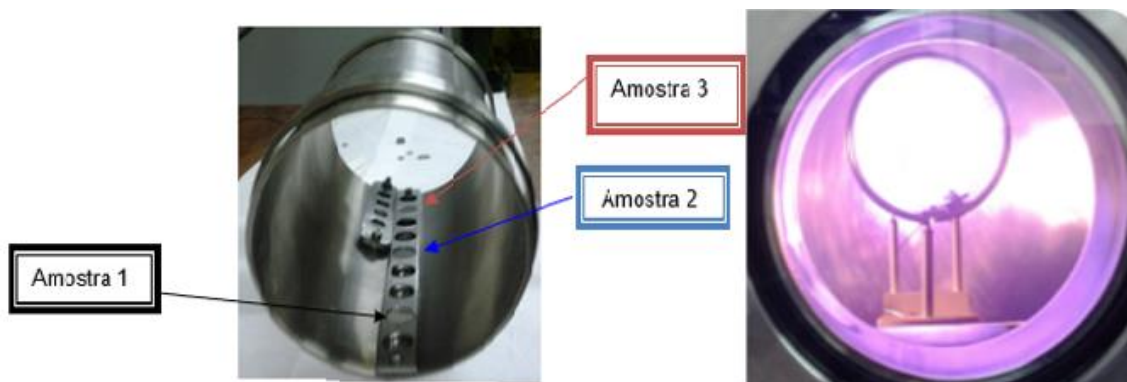


Figura 6.26 - Fotografia mostrando, em detalhe, a localização das amostras no interior do tubo de aço inox com 11 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento (à esquerda) e a formação de plasma de nitrogênio no interior do tubo (à direita).

Tabela 6.12 Parâmetros utilizados com suporte tubular para amostras, com frequência de 1 kHz, tensão de filamento de 15 V e largura de pulso de 30 μ s.

Tempo (H)	Tensão no suporte (kV)	Corrente de implantação (A)	Corrente e no Pulsador (A)	Pressão (mbar)	Corrente de DG (A)	Tensão da DG (kV)
1	3	5	70	$4,4 \times 10^{-2}$	0,7	200

Os parâmetros que constam na Tabela 6.12 foram escolhidos a partir de investigações prévias realizadas nos testes de fontes de plasmas e do pulsador

de alta tensão. Antes de se contemplar a fase de implantação, foram testados alguns outros parâmetros, com o intuito de se obter maiores valores de tensão do pulso, corrente de implantação de íons e uma pressão que mantivesse o plasma dentro do tubo aceso e estável.

A partir da análise feita por DRX (Figura 6.27) nas amostras 1,2 e 3, também se observou a formação da fase austenita expandida (γ_N), evidenciada pela presença de picos alargados e deslocados para a esquerda do pico de Fe γ (111) [29], como resultado da distorção da rede cristalina provocada pela supersaturação com nitrogênio.

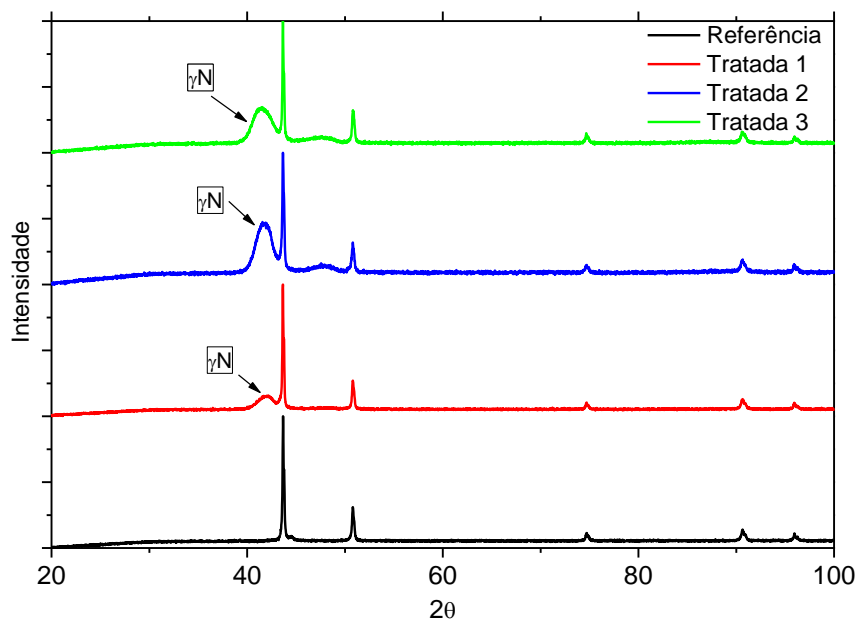


Figura 6.27 - Espectros de Difração de Raios-X, das amostras tratadas e não tratada.

A diferença da intensidade dos picos está diretamente ligada à posição das amostras no interior do tubo. As amostras que foram alocadas nas extremidades apresentaram picos de γ_N menos intensos em comparação à amostra que foi colocada no centro, como pode ser visto na Figura 6.27.

Ainda nesse sentido, a partir das medidas de EDS, ficou evidente que a quantidade de nitrogênio implantado em uma profundidade de até 1 μ m, variou de acordo com a configuração das amostras no interior do tubo. Mais uma vez, as amostras que foram colocadas nas extremidades mostraram concentração

atômica de nitrogênio implantado menores, em relação à amostra do centro, como pode ser visto na Tabela 6.13. Os difratogramas de raios-x corroboram esta afirmação, ou seja, maior implantação no centro e menores nas bordas.

Tabela 6.13 Análise de EDS.

Amostras	%atômico de Nitrogênio	Erro \pm %
1	18,57	1,44
2	26,53	1,76
3	25,69	1,77

Em complemento a estes resultados, os perfis de profundidade dos elementos obtidos por Espectroscopia Auger de umas das amostras tratadas, de aço inox, e do corpo de prova de Si utilizados neste tratamento, são mostrados nas Figuras 6.28 e 6.29 abaixo.

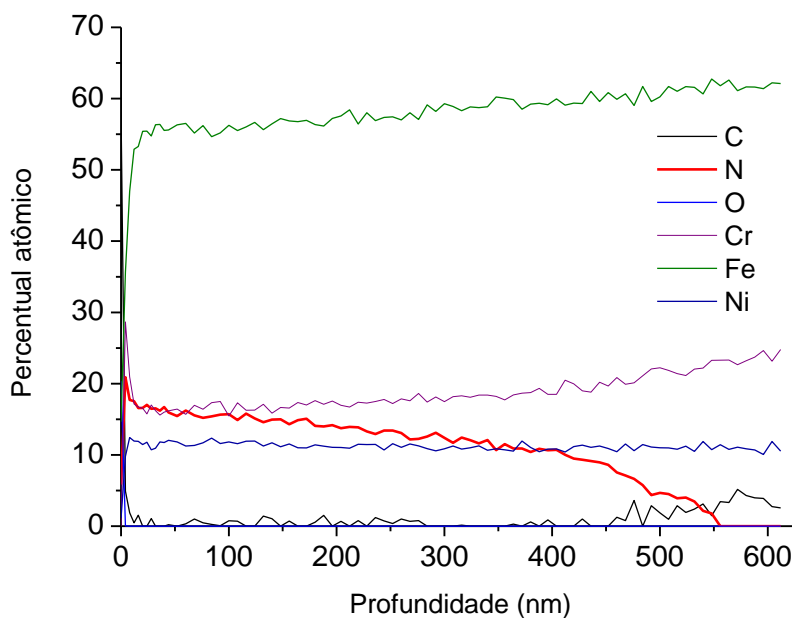


Figura 6.28 - Espectroscopia Auger, Percentual atômico x Profundidade, para o aço inox.

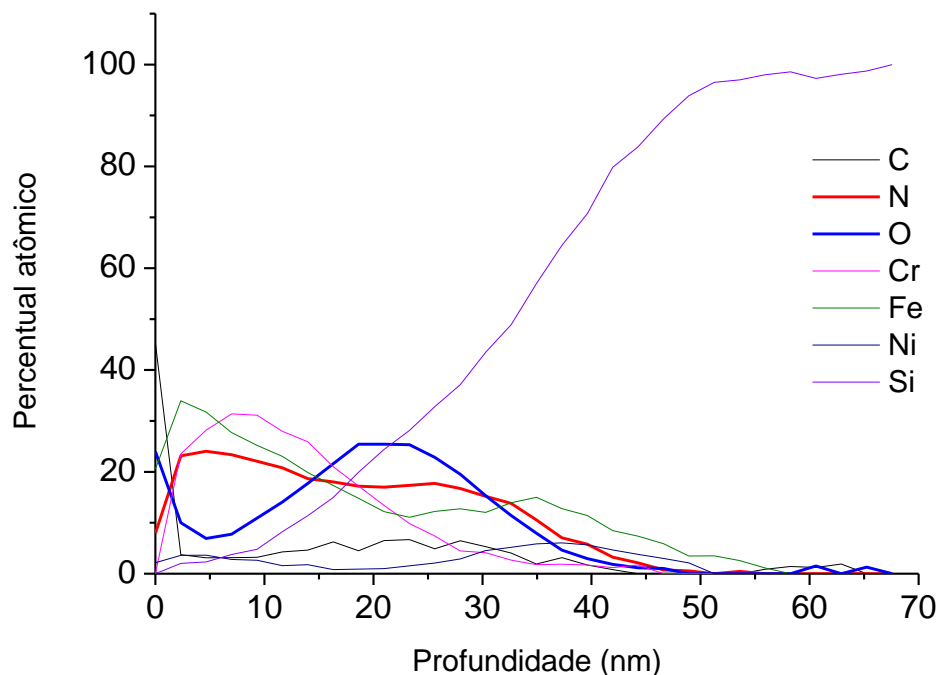


Figura 6.29 - Espectroscopia Auger, Percentual atômico x Profundidade, para o Si.

Pode-se observar, na Figura 6.28, que o percentual de nitrogênio decresce gradativamente até uma profundidade de um pouco mais de 550 nm, enquanto que a camada de oxigênio beira a 0% na superfície da amostra tratada.

Já em relação ao corpo de prova de silício, pode-se ver na Figura 6.29 que há a presença de nitrogênio e de outros elementos em sua composição, elementos estes que podem ser oriundos do *sputtering* do interior do tubo e do suporte das amostras. Isto traz como consequência a implantação destes elementos nas amostras de aço inox e silício. Vale notar que a profundidade atingida por estes elementos no Si é muito pequena, chegando no máximo a um pouco mais de 55 nm. Enquanto isso, na amostra de aço, pode-se encontrar o nitrogênio a uma profundidade superior a 550 nm (Fig. 6.28). Ainda mais, no caso da amostra de inox, os elementos como oxigênio e carbono, assim como ferro, níquel e cromo, que poderiam ter vindo do tubo e suporte, não passam de profundidades de cerca de 30 nm, exceto uns sinais espúrios de carbono, perto de 500 a 600 nm.

Portanto, embora seja observável a presença de carbono e oxigênio em ambos os perfis de Espectroscopia Auger acima, estes elementos podem ser provenientes do processo de polimento das amostras e/ou do gás residual do sistema de vácuo. Outra parcela possível poderia vir do *sputtering* que ocorre nas paredes da câmara de vácuo, durante o processo de 3IP [25].

O aumento da rugosidade das amostras de aço colocadas (Figura 6.30) no interior do tubo, medido com AFM, variou de $R_a = 3,66$ nm, na amostra sem tratamento, para $R_{a1} = 6,87$ nm, $R_{a2} = 9,60$ nm, e $R_{a3} = 7,60$ nm nas amostras tratadas, respectivamente. Pode-se inferir que o processo de *sputtering*, que é o arrancamento de parte da superfície do material pelos íons incidentes na superfície, ocorre em magnitudes diferentes em relação a posição das amostras no interior do tubo.

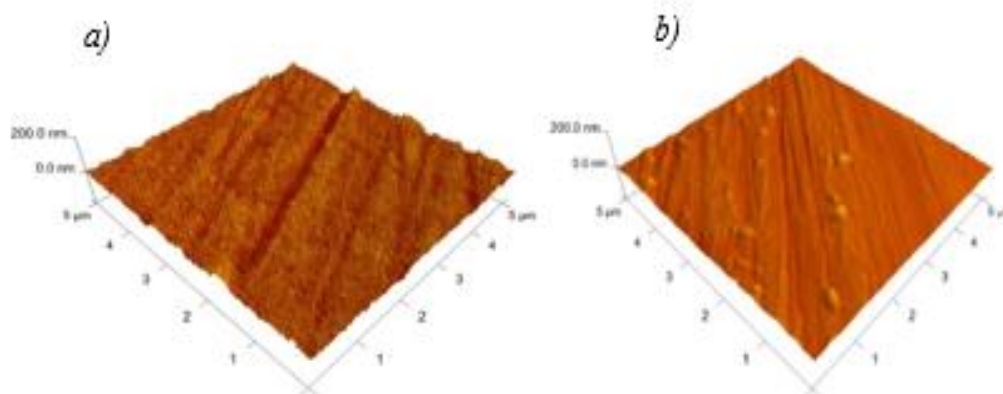


Figura 6.30 - Rugosidades nas superfícies das amostras – a) Após tratamento (amostra 2) b) Sem tratamento.

A Figura 6.31 mostra o resultado do coeficiente de atrito após o ensaio de tribologia. A partir da análise da Figura 6.31, pode-se observar que houve uma redução no valor do coeficiente de atrito da amostra tratada. Nesta figura é visto também que o valor do coeficiente de atrito da amostra de aço inox tratada manteve-se em um valor menor, em relação à amostra padrão, por todo tempo de teste.

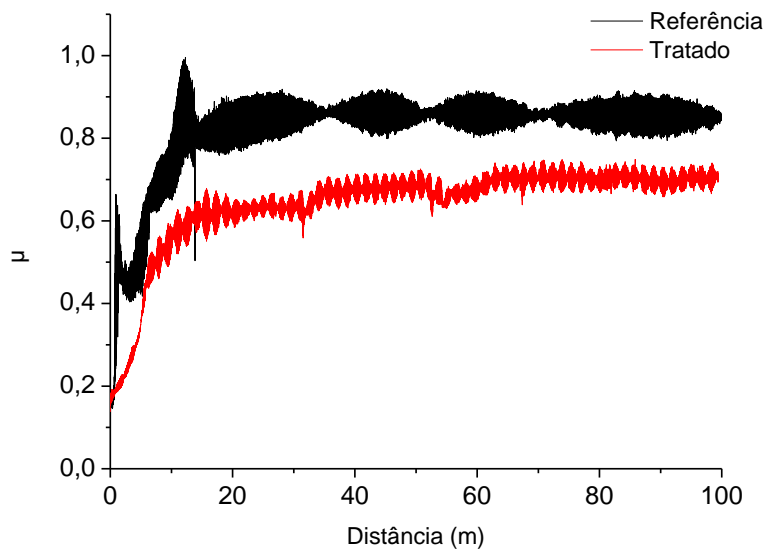


Figura 6.31 - Coeficientes de atrito para amostra padrão/tratada, parâmetros: 5 cm/s, 5 Hz, 5.000 Voltas, 1N, raio de contato 3 mm, esfera de alumina.

Os valores da taxa de desgaste calculados para as amostras padrão e tratada estão representados na Figura 6.32. Houve uma redução de 46,3 % no volume de desgaste da amostra tratada em relação a amostra padrão. O perfil da trilha de desgaste da amostra de aço tratado é mostrado na Figura 6.33.

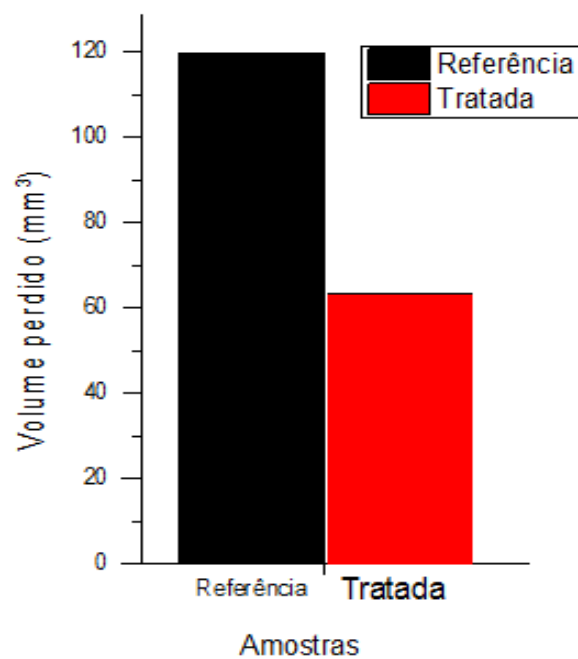


Figura 6.32 - Volume perdido x amostra padrão/tratada.

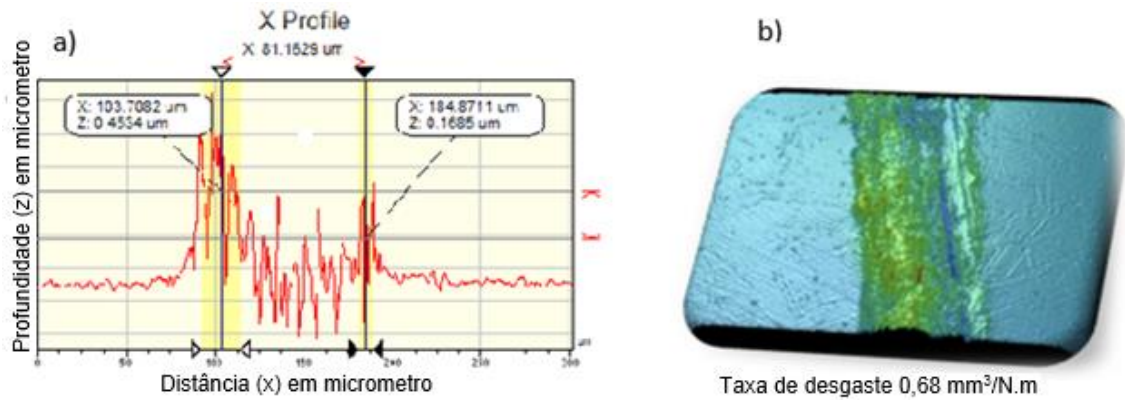


Figura 6.33 - a) Perfil de desgaste da amostra padrão; b) Imagem 3D da trilha de desgaste.

A partir dos cálculos das taxas de desgaste, podemos ver que a formação da fase austenita expandida, na amostra tratada, tem como consequência a redução da taxa de desgaste da mesma, cujo valor foi de 0,68 mm³/N.m, enquanto na amostra padrão obtivemos um valor de 1,26 mm³/N.m.

7. CONCLUSÃO

Após a obtenção dos resultados experimentais no dispositivo 3IP-CE de 600 litros, foi possível observar que nem sempre se consegue repetir os mesmos parâmetros de operação e plasma, porque este método de tratamento é muito sensível a pequenas flutuações de condições experimentais, daí a importância de tratamentos em batelada para componentes que requeiram alta reprodutibilidade. Ainda assim, foi possível realizar uma boa otimização deste sistema de implantação iônica tridimensional.

Na otimização da fonte de plasma, usando a descarga *glow* com gás argônio, sem a utilização do pulsador, vimos que a pressões maiores, na faixa de 10^{-2} mbar, esta funciona de forma mais satisfatória, apesar de que pequenas flutuações na pressão influenciam de forma significativa na fonte de DG. Já para o gás nitrogênio, a fonte de DG pode ser otimizada com valores de pressão entre $4,3 \times 10^{-3} - 8,6 \times 10^{-3}$ mbar, sendo que para o valor de $8,6 \times 10^{-6}$ mbar, o plasma se comporta melhor, visualmente.

Para o ajuste do potencial flutuante de plasma, foi visto que este se adequa a um valor aceitável quando a tensão do filamento é acionada a partir de 14,8 V, sendo esse o limite mínimo. E para valores crescentes de tensão de filamento, obtém-se valores cada vez menores do potencial flutuante, no caso do gás nitrogênio.

Os ajustes da corrente fixada no primário do pulsador mostraram que quanto maior esta corrente, maior será o valor da corrente obtida no suporte e/ou de corrente de implantação de íons. Um valor ótimo desta corrente seria de 90 A, pois acima disso começa se a comprometer a vida útil do pulsador.

A largura de pulso, ao menos na faixa estudada de 10-50 μ s, não influencia na intensidade de corrente de implantação de íons (mas sim para a corrente total). Porém, em relação à tensão aplicada no suporte, quanto menor for a largura de pulso, maior será o valor de tensão obtida neste.

No estudo da frequência, foi visto que tanto para tensão aplicada quanto para corrente de implantação, o valor ideal é de 1 kHz, este podendo chegar até no máximo de 2 kHz, porém, com perda da tensão aplicada.

Em relação à posição do porta-amostras no interior da câmara, os resultados obtidos são melhores quando este é posicionado próximo a região de filamento quente. Foram obtidos valores de correntes de implantação bem maiores quando o porta-amostras está próximo ao filamento, e não do eletrodo da descarga *glow*. As propriedades das superfícies tratadas também foram bem melhores para posição próxima ao filamento o qual se encontra bem afastado da descarga *glow*.

A corrente de implantação não parece ser muito dependente dos parâmetros da descarga *glow*, mas governada principalmente pelo desempenho do filamento. Este comportamento é muito diferente do caso observado no dispositivo 3IP-LAP de 30 litros em que a descarga *glow* domina o funcionamento do dispositivo.

O tempo de tratamento tem forte influência na temperatura final do suporte. Para os casos em que são desejáveis temperaturas acima de 350 °C e camadas tratadas com mais de 1 µm de espessura, os tempos de tratamento devem ser superiores a 1h.

Os melhores parâmetros de operação do sistema 3IP-CE resultaram na obtenção da austenita expandida numa porcentagem de pico de nitrogênio implantada no material de aproximadamente 30% sendo que o nitrogênio atingiu uma profundidade de 0,90 µm. Por consequência, gerou uma diminuição de aproximadamente 62% no coeficiente de atrito na superfície da amostra tratada, causando assim uma redução na taxa de desgaste de 44% em relação à amostra padrão. Ainda elevou a dureza do material na superfície em cerca de 300% em relação a amostra padrão, o que comprovou uma excelente otimização do sistema para um suporte de geometria de seção retangular.

Para suporte de geometria cilíndrica, na forma de tubo (em posição horizontal), os melhores parâmetros parecem ser: pressão de trabalho na faixa de 10^{-2} mbar, corrente no pulsador da ordem de 70 A e sem a necessidade de se utilizar a

fonte de DG nem filamento, segundo outros testes com tubos metálicos. Estes resultados foram possíveis graças aos estudos anteriormente realizados com o suporte plano. A caracterização das amostras alocadas no interior do tubo mostraram que a implantação não ocorre de forma uniforme, pois ocorre uma concentração maior na região central e diminuindo em direção às suas extremidades, embora tenha sido possível formar a fase da austenita expandida ao longo de todo o tubo, melhorando assim sua resistência ao desgaste e comprovando assim uma otimização preliminar do sistema para este tipo de suporte.

8. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, é possível destacar algumas observações que podem ser avançadas em trabalhos futuros com o sistema 3IP-CE.

- a) Variar a posição do porta-amostras em todo o comprimento do sistema 3IP-CE e verificar a homogeneidade do tratamento.
- b) Realizar testes com peças maiores.
- c) Realizar testes em batelada.
- d) Inserir mais filamentos no interior da câmara afim de averiguar melhores resultados de corrente de implantação de íons.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.
- [2] CONRAD, J. R. Plasma source ion implantation: A new approach to ion beam modification of materials, **Materials Science and Engineering A**, v. 116, p. 197-203, 1989.
- [3] REJ, D. J. **Handbook of Thin Film Process Technology**. IOP Publishing, Bristol, 1996.
- [4] ARAGAO, Eduardo Cezar Barbosa de Barros. **Influência da implantação de íons de argônio por IIP na formação do silício poroso**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, 2011.
- [5] BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 2 ed. Brazil: São José dos Campos: J.A. Bittencourt, 1995. 676p.
- [6] CHEN, F. F. **Introduction to plasma physics and controlled fusion**. 2 ed. New York, NY: Plenum, 1984.
- [7] J. F. Ziegler, “**Ion implantation science and technology**”, 2nd ed., (Boston: Academic, 1988.
- [8] P. H. Rose, “A history of commercial implantation”, Nucl. Instrum. Meth. **Phys. Res. B**, Vol. 6, 1985, pp. 1-8.
- [9] C. B. Yarling, “**History of industrial and commercial ion implantation 1906-1978**”, J. Vac. Sci. Tech. A, Vol. 18 (4), 2000, pp. 1746-1750.
- [10] M. I. Current, R. A. Martin, K. Doganis, and R. H. Bruce, “**MeV implantation for CMOS applications**”, Semicond. Int., Vol. 8, 1985, pp. 106-113.
- [11] G. Dearnaley, “**Adhesive and abrasive wear mechanisms in ion implanted metals**”, Nucl. Instrum. Meth. B, Vol. 7, 1985, pp. 158-165.
- [12] R. J. Adler, “**Ion implantation source and device**”, U.S. Patent 4,587,430, Mission Research Corporation, Santa Barbara, CA, 1986.
- [13] J. R. Conrad, “**Method and apparatus for plasma source ion implantation for surface modification**”, U.S. Patent 4,764,394, Wisconsin Alumni Research Foundation, Madison, WI, 1988.

- [14] J. R. Conrad and T. Castanga, Paper presented at 39th Annual Gaseous Electronics Conference, Madison, WI, 1986, FA-5, pp. 75.
- [15] CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process: sputtering and plasma etching**. New York: Wiley, 1980. 406 p.
- [16] M. A. LIEBERMAN, *J. Appl. Phys*, vol. 66, no. 7, (1989).
- [17] LEANDRO, César Alves da Silva. **Efeitos da Implantação Iônica por Imersão em Plasma no Aço Ferramenta Tipo H13**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica / Projetos e Materiais) – Universidade Estadual Paulista-Unesp– Campus Guaratinguetá, 2005.
- [18] J. R. CONRAD et al., *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 11, (1987) 4591 - 4596.
- [19] J. T. SCHEUR, M. SHAMIM and J. R. CONRAD, *J. Appl. Phys.*, vol. 63, (1990) 1241 - 1246.
- [20] ENCICLOPÉDIA VIRTUAL WIKIPEDIA, **Microscópio de força atômica**, Disponível em:
http://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_de_for%C3%A7a_at%C3%B4mica. Acesso em 13/10/2014.
- [21] LEPIENSKI, C. M.; ODO, G. Y.; KUROMOTO, N. K. **Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies**. In: BROTZEN, F.; PHARR, G.; LEPIENSKI, C. M. (Orgs.) Propriedades nanométricas de superfícies, filmes finos e revestimentos. (Apostila de curso proferido no 13º CBECIMAT – VI CEMEL – Curitiba – PR – 7 a 9 de dezembro, 1998).
- [22] GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. Weinheim: Wiley- VCH, 2003. 1168 p.
- [23] LIEBERMAN, M. A. Plasma, Sheaths and Surfaces – **The Discharge Science of Irving Langmuir**. San Jose, CA: Foundation Talk at the 58th Gaseous Electronics Conference, 16-20 out. 2005. 39 transparências. Disponível em:<
<http://www.eecs.berkeley.edu/~lieber/LiebermanGEC05rev.pdf>>. Acesso em: 03 de Março de 2015.
- [24] EUBANK A., SINDONI E. **Course on plasma diagnostics and data acquisition systems, Course sponsored by the International School of Plasma Physics**, CNR, EURATOM, Varenna, 469 p. 1975.
- [25] MÖLLER W., PARASCANDOLA S., TELBIZOVA T., GÜNZEL R. AND RICHTER E. **Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium**. *Surf. Coat. Technol.* v. 73-79, p. 1-7, 2001.

[26] SILVA JUNIOR, Ataíde Ribeiro. **Tratamento de materiais metálicos via implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio em ambiente com baixa concentração de oxigênio**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, 2010.

[27] DA SILVA, G.; UEDA, M.; ROSSI, J. O.; MELLO, C. B. Influência da implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio nas propriedades superficiais do aço inoxidável 304, **Rev. Bras. Aplic. de Vácuo**, v. 25, n. 4, 223- 225, 2006.

[28] CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering. 8.ed. Danvers**, MA: John Wiley and Sons, 2011.

[29] M. Ueda; G.F. Gomes.; E. Abramof.; H. Reuther.; *Grazing incidence X-ray diffraction of SS304 steel surfaces modified by high- and low-pressure ion nitriding processes*. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 291-294, 2004.

10. ANEXO A - TRABALHOS E APRESENTAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo – RBV – 2014.	Foi submetido artigo para publicação na revista com o título: “Implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio no interior de tubo” <u>Michel Felipe Lima de Araújo</u> , Celso Fornari, Mario Ueda, Rogério de Moraes Oliveira, Matheus Novaes Ferreira da Silva
5° Workshop da Engenharia e Tecnologia Espaciais – WETE 2014.	Apresentação oral e resumo expandido: “Otimização de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência” <u>Michel Felipe Lima de Araújo</u> , Mario Ueda
1° Congresso Ibero-Americano de Superfície, Materiais e Aplicações de Vácuo & 35° Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e Ciência.	Apresentação em pôster e artigo nos anais do 1º CISMAV: “Implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio no interior de tubo” <u>Michel Felipe Lima de Araújo</u> , Celso Fornari, Mario Ueda, Rogério de Moraes Oliveira, Matheus Novaes Ferreira da Silva