

IMPLANTAÇÃO DE NITROGENIO EM LIGA DE AL5052 POR IMERSÃO EM PLASMA

Fábio G.Dias, Mário Ueda

Laboratório Associado de Plasma, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Av. dos Astronautas 1758, 12201-970, S.J. Campos, S.P., Brazil

E-mail: ueda@plasma.inpe.br

RESUMO

O alumínio é o metal não-ferroso com a mais ampla aplicação industrial, atualmente. Vários tipos de ligas de alumínio têm sido desenvolvidos para utilizações em diversos ramos de engenharia incluindo, aeronáutica, eletrônica, processamento de alimentos, automotiva, etc. O Al5052 (ASTM B211) é uma liga de Al com resistência média, boa propriedade de fadiga e é comumente usada em montagens de iluminação pública e construções navais. A liga Al5052 contém uma composição nominal de 2% Mg, 0,5% Cr, 97% Al e possui uma temperatura de fusão de 625°C. Amostras feitas de Al5052 com um diâmetro de 1 cm e espessura de 3 mm foram polidas com um acabamento de espelho e limpas quimicamente. Elas foram implantadas com nitrogênio pela técnica de implantação iônica por imersão em plasma (IIP), operando-se o plasma e o pulsador de alta voltagem em diferentes condições, para se entender o processo básico da implantação tridimensional e nitretação. Em alguns casos, as superfícies das amostras foram limpas por sputtering de Ar, antes do tratamento IIP.

A seguir apresentamos os resultados obtidos neste experimento. Quando o potencial de flutuação do plasma na descarga DC luminescente era alta ($>100V$) e o tempo de irradiação dos íons longa (tipicamente mais longo que 1000 min, quando a amostra era pulsada a 20 Hz), uma dose retida (DR) baixa de $<5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ foi obtida, a qual foi determinada por EEA (Espectroscopia de Elétrons Auger). A energia de implantação usada neste caso foi de 12 keV e a percentagem atômica de pico obtida foi de 20%. Sputtering da superfície da amostra pelo plasma agindo durante o período de pulso - desligado era a maior causa de tais limites em dose retida. Mesmo quando o potencial de plasma foi reduzido a menos de 100V, a DR não foi significativamente aumentada para processamento IIP a 12 keV, com parâmetros de implantação de 1000 min e 20Hz. Este resultado foi interpretado como um problema de oxidação rápida da superfície da amostra durante o processamento IIP no nosso dispositivo, devido a uma grande quantidade de oxigênio residual na câmara e a sua fácil incorporação na amostra. Diminuindo dramaticamente o tempo de processamento para 60 min, com a repetição de pulso para 670 Hz, a DR obtida foi maior que $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. A nanoindentação de amostras possuindo DR de tais níveis mostrou um leve aumento na dureza superficial. Mais importante foi o aumento do módulo da elasticidade em tal amostra que foi maior que 50%, após a implantação de nitrogênio por IIP. Uma segregação de Mg aumentada por efeitos de radiação foi observada em amostra de Al5052 implantada com nitrogênio, em condições descritas acima. Tratamentos IIP com energias maiores (cerca de 20 keV) está sendo testada para implantação de íons de nitrogênio através da camada de óxido e desta forma resultar no aumento da dose retida, e conseqüentemente na melhora das propriedades superficiais das ligas de alumínio.

Relatório Final de Bolsa PIBIC

Título :

**"Melhoramento de Propriedades de
Superfície de Materiais Através da Técnica
de Implantação Iônica por Imersão em
Plasma"**

**Local: INPE (Instituto Nacional de Pesquisas
Espaciais)**

Data: 20/06/2001

→Bolsista: Fabio Garcia Dias

- Aluno do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), cursando o terceiro ano de Engenharia de Aeronáutica.

→Orientador: Mário Ueda

- pesquisador do LAP/INPE.

ÍNDICE

I-Introdução.....	pg.1
II-Técnica IIP (Implantação Iônica por Imersão em Plasma).....	pg.1
II.1-Princípios.....	pg.1
II.2-Montagem dos Aparelhos Utilizados.....	pg.2
III-Métodos de Análise das Superfícies das Amostras Implantadas.....	pg.4
III.1-Espectroscopia (XPS).....	pg.4
III.2-Espectroscopia de Elétron Auger (EEA ou AES).....	pg.5
III.3-X-Ray Diffraction (XRD).....	pg.5
III.4-Scanning Electron Microscopy (SEM).....	pg.6
III.5-X-Ray Energy-Dispersive Analysis (EDX).....	pg.7
III.6-Nanodureza.....	pg.7
IV-Resultados Anteriores sobre IIP em Liga de Alumínio Al5052.....	pg.9
IV.1-Silício como Monitor do Tratamento.....	pg.10
V-Simulações Feitas Através do Software TRIM2000.....	pg.12
V.1-Simulações em Silício.....	pg.12
V.2-Simulações em Ti4Al6V.....	pg.15
V.3-Simulações Feitas com Al5052.....	pg.16
VI-Tratamento Realizado em Liga de Alumínio Al5052.....	pg.20
VI.1-Preparação das Amostras.....	pg.20
VI.2-Carregamento das Amostras.....	pg.21
VI.3-Especificações do Tratamento.....	pg.21
VII-Resultados e Análise.....	pg.22
VII.1-Resultados do Tratamento Realizado em 07/11/2000.....	pg.22
VII.1.1-Análise da Espessura da Camada de Óxido de Alumínio.....	pg.23
VII.2-Resultados do Experimento Realizado em 14/12/2000.....	pg.25
VIII-Conclusão.....	pg.28
IX-Referências Bibliográficas.....	pg.29

I-Introdução

O alumínio é um dos materiais mais importantes na área aeroespacial. Uma de suas qualidades altamente importantes para aquela área é a sua densidade relativamente baixa em relação a outros metais, tanto que é amplamente utilizado também na construção de barcos e navios. Para essas utilidades o alumínio, além de baixa densidade, necessitaria de outra característica importante que é a baixa taxa de corrosão nos ambientes utilizados e uma dureza maior que o alumínio comum. Para isso são utilizadas ligas de alumínio, por exemplo, a liga Al5052, composta de alumínio, magnésio e cromo, e utilizada no presente experimento.

Mas mesmo com a utilização dessas ligas, a corrosão e outras propriedades do alumínio não são suficientemente aumentadas. Sabendo que se existir nitreto de alumínio (AlN) na superfície do alumínio as propriedades dessa superfície vão se alterar significativamente, o objetivo principal do experimento aqui apresentado é aplicar a técnica de IIP (Implantação Iônica por Imersão em Plasma), para que sejam implantados íons de nitrogênio na superfície da liga de alumínio em quantidade suficiente para que seja formado o nitreto de alumínio e a seguir determinar através de análises específicas como foram alteradas as propriedades da superfície da liga de alumínio.

Outro material importante também na indústria aeroespacial é o titânio, também usado em ligas como, por exemplo, Ti6Al4V, também pesquisada neste experimento. Além disso também são descritos resultados sobre o silício, muito utilizado em células solares e muito importante como monitor do processo IIP como veremos mais tarde.

II-Técnica IIP (Implantação Iônica por Imersão em Plasma)

II.1-Princípios:

É bastante conhecida a técnica convencional de implantação de íons que é realizada através de um feixe de íons. A desvantagem dessa técnica é que apenas uma pequena parte da peça é implantada e em apenas um plano dessa peça, sendo praticamente impossível o tratamento tridimensional de peças complexas através deste método.

A vantagem da implantação IIP é que a amostra pode ser implantada por todos os lados, ou seja, é uma implantação tridimensional.

A técnica consiste basicamente em produzir vácuo em uma câmara já com as amostras dentro e logo após é produzido um plasma com o elemento que se quer implantar, através de uma descarga "glow" sendo este plasma geralmente controlado de acordo com o material da amostra para uma melhor implantação. Então é produzida uma diferença de potencial entre o porta amostras e a câmara, onde teremos o porta amostras com potencial negativo e os íons com carga positiva. Assim os íons serão acelerados em direção às amostras e serão implantados. Temos que usar um pulsador de alta frequência associado à diferença de potencial para que não seja criado o chamado "arco", que danifica permanentemente a superfície da amostra. É importante lembrar que apenas uma parte dos íons que alcançam a superfície da amostra são implantados. Muitos rebatem na superfície ou então não se fixam nela. Além disso sabemos que apenas após uma certa dose retida de íons teremos a formação da nova substância procurada, por exemplo, nitretos, caso seja o nitrogênio o íon implantado.

Muitos nitretos possuem características interessantes como por exemplo nitreto de titânio, que quando aplicada a técnica IIP melhora a resistência da liga de titânio contra

Onde:

1. Câmara de vácuo
2. Mesa suporte
3. Bomba de vácuo (tipo difusora - vácuo fino)
4. Bomba de vácuo mecânica
5. Tambor com água e bomba para refrigeração da bomba de vácuo tipo difusora
6. Válvulas controladoras
7. Pulsador de alta tensão
8. Fonte de plasma
9. Medidor de vácuo

A figura 2 mostra uma visão lateral externa direita da câmara de vácuo. Após a introdução do gás na câmara, o plasma é aceso através de uma descarga glow aplicada através de um fio condutor que entra na câmara chegando até o seu interior, sendo protegido ao entrar por um tubo de material isolante para assegurar uma descarga no local de interesse e também para segurança do experimentador. A válvula de admissão de ar é utilizada apenas antes de iniciar a experiência e depois de terminada, pois sua função é permitir a entrada de ar na câmara. Antes da experiência porque a câmara é deixada guardada geralmente com vácuo em seu interior para que se mantenha limpa e depois para que seja desfeito o vácuo para as amostras serem retiradas. O fio condutor inferior no desenho corresponde ao local de aplicação de alta tensão entre a amostra e a câmara. Essa ddp aliada ao pulsador de alta-frequência são os responsáveis pela aceleração dos íons presentes no plasma e sua implantação nas amostras.

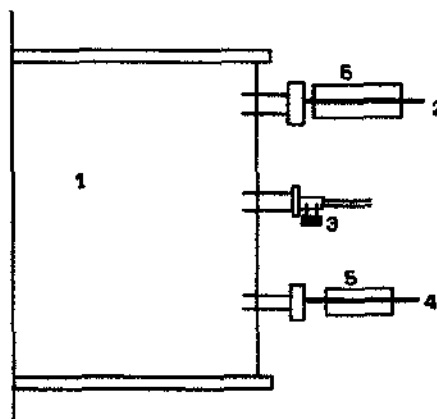


Fig. 2: Vista lateral direita da câmara de vácuo

Onde:

1. Câmara de vácuo
2. Local de aplicação da descarga glow
3. Válvula de admissão de ar
4. Local de aplicação da ddp entre o porta-amostras e a câmara
5. Isolantes para maior segurança

Na figura 3 tem-se uma visão interna superior da câmara de vácuo, onde pode-se ver a peça de metal da aplicação da descarga glow, o fio metálico onde é aplicada a ddp entre a amostra e a câmara que é ligado no porta-amostras, o suporte de vidro usado para isolar a amostra da câmara e o orifício de saída do ar, quando se está produzindo o vácuo.

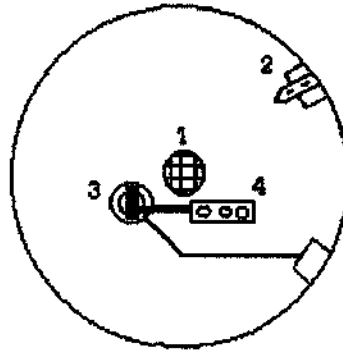


Fig. 3: Câmara de vácuo vista de dentro

Onde:

1. Orifício de saída de ar
2. Local de aplicação da descarga glow
3. Suporte de vidro (isolamento do porta-amostras com a câmara)
4. Porta-amostras

A seguir são descritos os fundamentos dos métodos de análise de superfície utilizados neste experimento.

III-Métodos de Análise das Superfícies das Amostras Implantadas

III.1-Espectroscopia (XPS)

A técnica de análise de superfícies de materiais chamada XPS é muito parecida com a técnica AES (explicada na sequência). Ela consiste em excitar com elétrons um ânodo, geralmente de magnésio ou de alumínio, para produzir através deles, raios-x com energias específicas de cada elemento (alumínio ou magnésio). Os raios excitam os elétrons da superfície em análise os quais se projetam para fora da superfície (esses elétrons são chamados de elétrons Auger) com uma certa energia cinética, indo em direção a um analisador. A energia cinética que os elétrons possuem são específicas para cada elemento também. Assim, o analisador mede a energia e caracteriza o material presente na superfície. Alguns aparelhos podem também após a análise da superfície do material retirar por "sputtering" uma fina camada para que seja analisada uma profundidade maior. Essa técnica de "sputtering" também é utilizada no método AES, como explicado a seguir.

III.2-Espectroscopia de Elétrons Auger (EEA ou AES)

A técnica, como dita acima tem o objetivo de analisar os elementos contidos em certa superfície. Na figura 4 é mostrado o desenho esquemático de um equipamento AES. A vantagem do AES é a de que além de identificar os elementos, também é capaz de quantificá-los através de porcentagem versus tempo de "sputtering", ou seja, profundidade da amostra.

A diferença dessa técnica em relação à técnica XPS é que o aparelho de análise emite elétrons (em vez de raios-x) que excitam outros elétrons da superfície do material os quais se projetam para fora da superfície (os chamados elétrons Auger), sendo analisadas suas respectivas energias cinéticas, caracterizando os elementos presentes e sua quantidade na profundidade analisada. Então através da emissão de íons neutros, é feito o "sputtering", permitindo a análise de uma maior profundidade e assim por diante até que sejam construídos o gráfico de porcentagem do elemento por tempo de "sputtering". A desvantagem em relação ao XPS é que os elétrons emitidos são mais prejudiciais à superfície para algumas substâncias do que os raios-x do XPS.

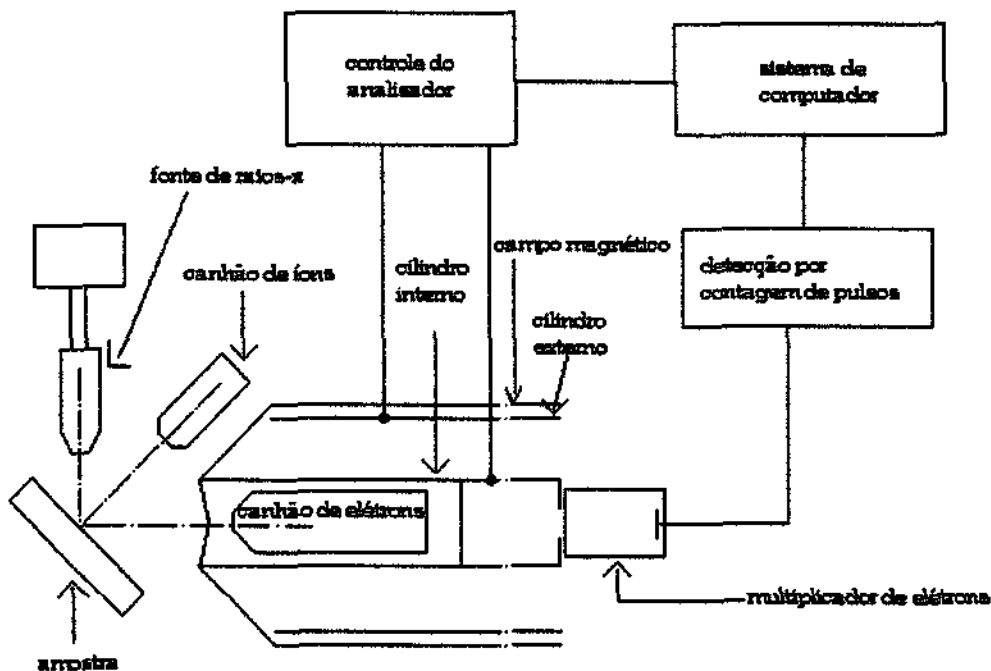


Fig. 4: Desenho esquemático simplificado de AES

III.3-X-Ray Diffraction (XRD)

O método XRD possui como grande vantagem a propriedade de ser um método que não prejudica a superfície da amostra, pois é baseado principalmente na difração de raios-x. Por esse motivo, a amostra deve possuir uma estrutura cristalina, para que ocorra a difração. Caso contrário, o método não será capaz de analisar a superfície do material.

O aparelho para análise possui, basicamente, uma fonte de raios-x, um lugar para a amostra e um detector de raios-x, todos posicionados na borda de um grande círculo como está mostrado na figura 5. A fonte emite os raios na amostra constantemente e o detector vai contornando o círculo e captando todos os raios difratados ao longo do percurso. O percurso é medido em graus, e a abertura em graus da fonte até o lugar aonde foi obtido um raio difratado vale quatro vezes o chamado θ (ângulo Bragg). Ou seja, o ângulo Bragg é diferente para cada raio difratado e vale um quarto do ângulo do arco entre a fonte e o detector. Assim, é feito um gráfico da intensidade do raio difratado pela abertura do arco em graus entre a fonte e o detector.

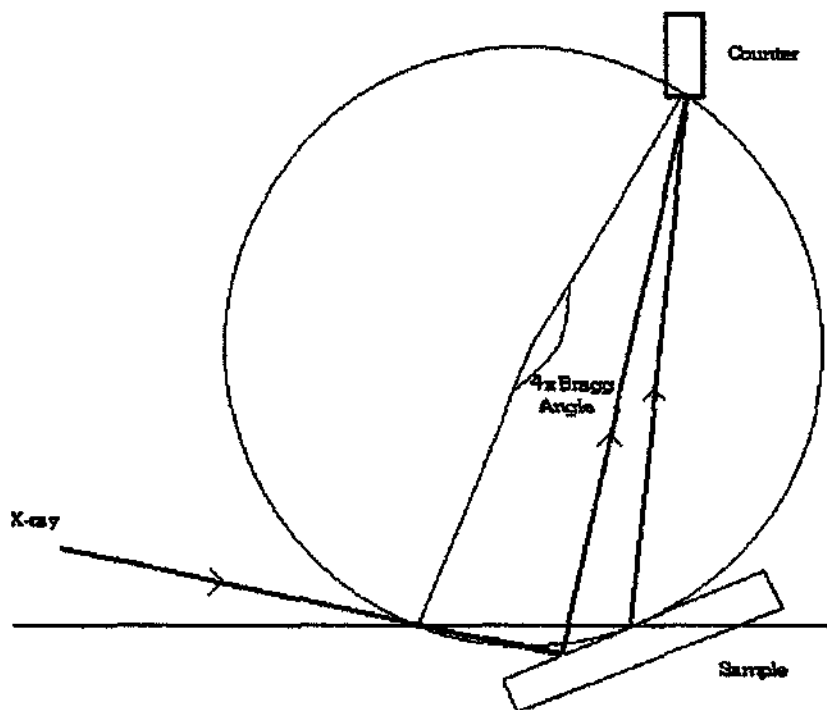


Fig. 5: Esquema simplificado de XRD

III.4-Scanning Electron Microscopy (SEM)

Essa técnica baseia-se em emitir elétrons de um cátodo de tungstênio em direção à amostra. Os elétrons colidem inelasticamente na superfície do material e transferem energia para outros elétrons de átomos vizinhos e para o meio. Após a contínua emissão desses raios, os elétrons preenchem na superfície do material um volume em forma de gota com vários elétrons de excitações diferentes. Devido ao grande número de excitações diferentes, poderão ser produzidos luz, calor, raios-x, entre outros tipos de espécies de energia, podendo ser analisadas por detectores diferentes. Os tipos de SEM são determinados de acordo com o tipo de detector que possui, que pode ser por exemplo, para elétrons secundários, corrente induzida ou raios-x. O desenho esquemático de um equipamento SEM está mostrado abaixo, na figura 6.

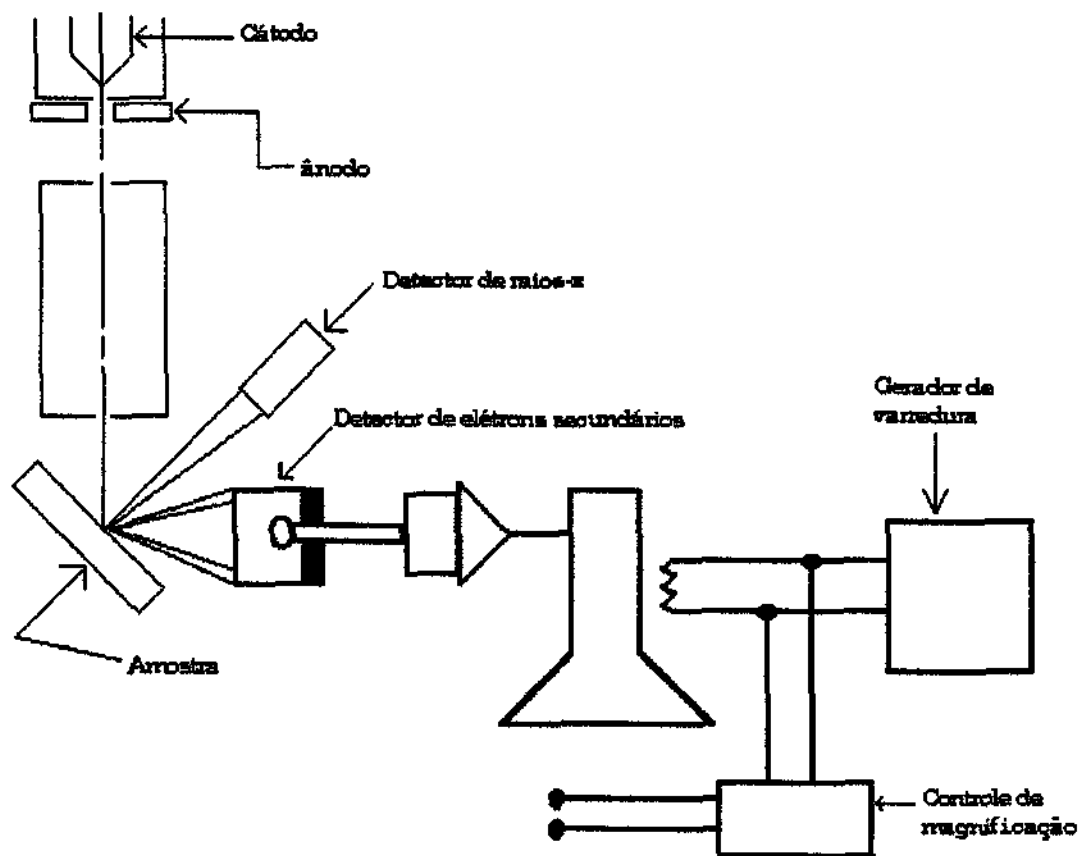


Fig. 6: Desenho esquemático de SEM

III.5-X-Ray Energy-Dispersive Analysis (EDX)

Para essa análise usamos o mesmo equipamento que o método SEM, só que analisaremos o material através do seu espectro de raios-x característico. Para isso a técnica utiliza um detector especial do tipo Si (Li).

III.6-Nanodureza

A análise de nanodureza pode fornecer a dureza da superfície do material com alta sensibilidade (da ordem de nanômetros). O nanodurômetro é constituído basicamente por uma ponta de diamante presa em suportes controlados eletromagneticamente para que seja possível a alta precisão do aparelho. Através da ponta de diamante aplica-se uma força sobre a superfície do material e mede-se a tensão suportada pelo material ao mesmo tempo que o indentador vai penetrando na superfície. Um esquema de um nanoindentador está mostrado na figura 7.

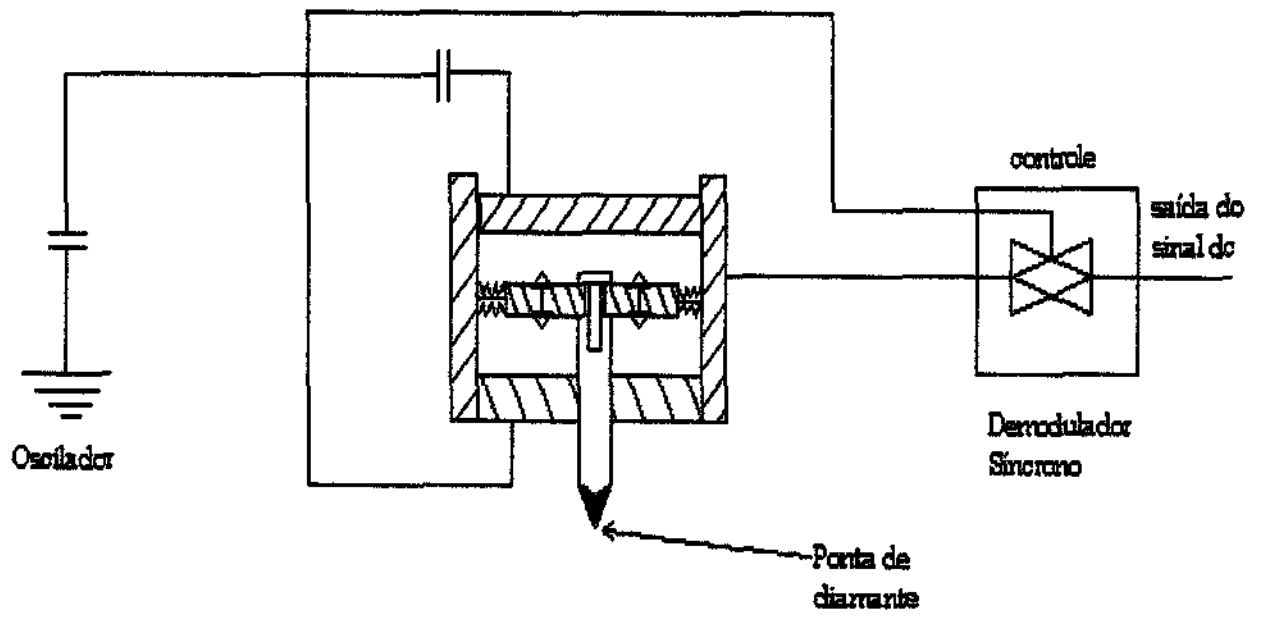


Fig. 7: Esquema simplificado de nanodurômetro

IV-Resultados Anteriores sobre IIP em Liga de Alumínio Al5052

Foi tratada anteriormente uma amostra de liga de alumínio 5052 com potencial aplicado de 10 kV, 20 Hz de frequência durante 2500 minutos com plasma de nitrogênio. A amostra apresentou após a implantação um alto “etching”, que nada mais é do que erosão na sua superfície, criado devido ao alto potencial de plasma utilizado (~ 350 V). Silício tratado nas mesmas condições apresentou também um alto etching.

O tratamento teve uma dose aplicada (DA) de aproximadamente $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ com uma dose retida (DR) de aproximadamente $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ mostrando com esses dados um fator de seis abaixo da dose aplicada. Pode-se ver a seguir o gráfico da análise através do método AES (figura 8):

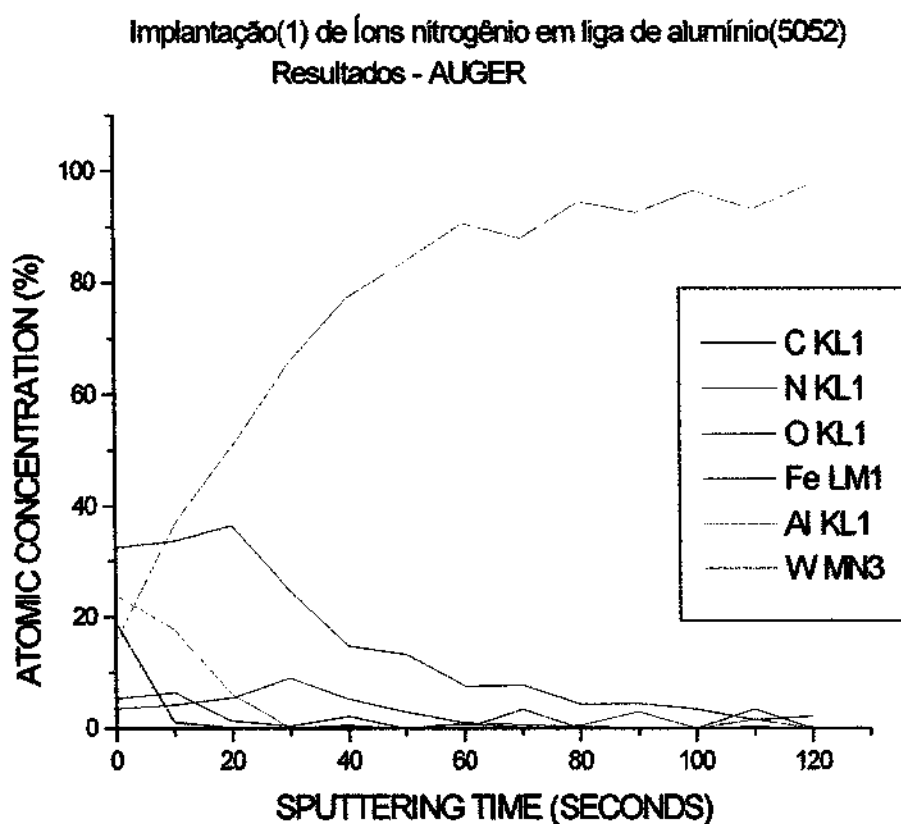


Fig. 8: Resultados de amostra anterior através do método AES

Pode-se ver do gráfico que a concentração atômica do nitrogênio foi de aproximadamente 10% e o alcance máximo foi de 1200 Å, com 120 segundos de sputtering (10 Å/s).

A presença do ferro confirma a hipótese de que houve um alto dano à superfície da amostra devido ao alto potencial de plasma, pois o porta-amostras é constituído de aço inox.

Além disso é importante observar a forte presença do oxigênio principalmente na superfície da amostra, devido à camada de óxido de alumínio da amostra. Esse óxido é

formado quase que instantaneamente após o contato da amostra com o ar. Além disso o óxido é muito denso e provavelmente impediu a penetração de íons de nitrogênio.

Após o tratamento foi realizado outro nas mesmas condições mas com o potencial de plasma sendo controlado em torno de 70V. Apesar da taxa de etching ter diminuído significativamente, houve também uma redução na taxa de dose retida, sendo que a dose aplicada foi a mesma. Pode-se concluir daí que o controle do potencial não alcançou o objetivo principal, que é aumentar a dose retida. Novamente podemos entender o insucesso, culpando principalmente a camada de óxido que se forma na superfície impedindo uma implantação desejada.

IV.1-Silício como Monitor do Tratamento:

Como o tratamento com silício já é bem conhecido e realizado com sucesso, a fim de monitorar o tratamento com o alumínio, foi utilizado um wafer de silício pois as modificações nesse material são mais claras e conhecidas. Isso é importante para verificar se dentro da câmara o tratamento foi efetuado corretamente, e se houve realmente o processo de implantação. Curvas de "rocking" para Si (001) implantado com nitrogênio a 12 keV e silício padrão estão mostradas na Fig.9 abaixo. Este resultado foi obtido usando-se um equipamento de raio-x de alta resolução. Através da distorção da curva observada na amostra implantada pode-se inferir que ocorreu implantação de nitrogênio com alta dose retida.

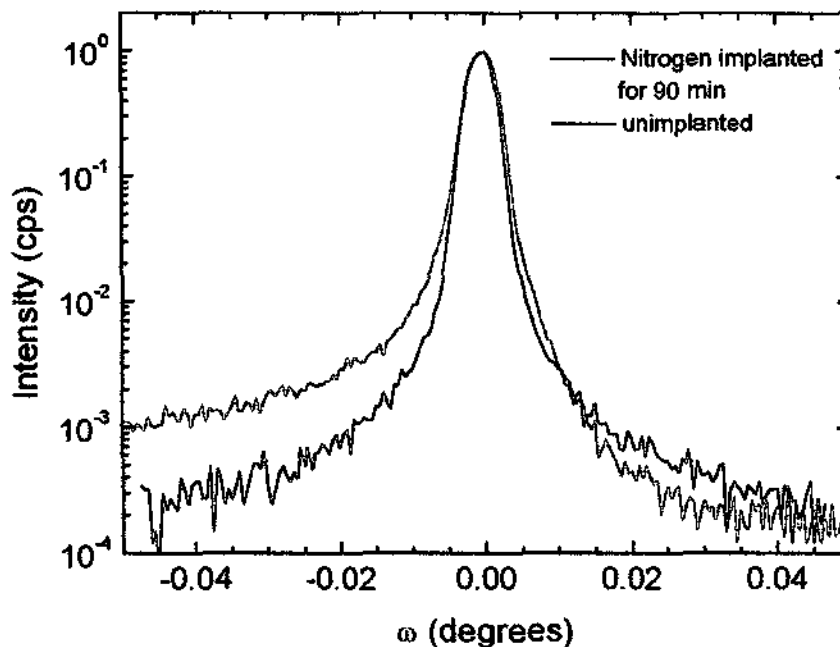


Fig. 9: Curvas de rocking para Si (001) implantado com nitrogênio e sem implantação.

Um resultado de AES típico em condições de implantação 3IP similares ao caso anterior está mostrado na Fig.10, e confirma a alta dose retida de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

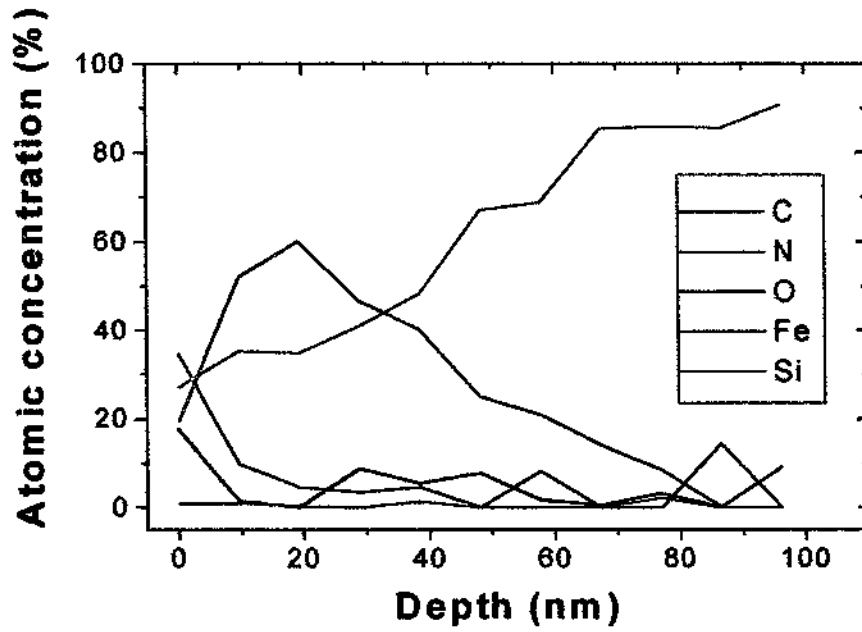


Fig. 10: Perfis de concentração atômica de Si implantado com nitrogênio e impurezas

V-Simulações Feitas Através do Código TRIM2000

O programa TRIM2000 tem a finalidade de fazer cálculos sobre implantação de íons em materiais previamente escolhidos. Este programa é usado para calcular a profundidade média de alcance dos íons através da superfície dos materiais. Além disso esse software é capaz de fornecer dados sobre o material, como por exemplo sua densidade. Outros dados são calculados como quantidade de íons que realmente se fixaram no material e é possível ver os íons sendo implantados por meios gráficos, tendo opção de vários ângulos e planos além de construir gráficos e curvas de alcance médio e defeitos da superfície entre outras informações. Para que ocorra a implantação é necessário escolher o material que será bombardeado com os íons, a substância do plasma e a diferença de potencial aplicada. Neste trabalho foram feitas algumas simulações com o propósito de compará-las com o resultado de tratamentos e além disso ter expectativas do que poderia ocorrer em outros tratamentos. É importante lembrar que os cálculos do programa TRIM2000 são puramente teóricos e não devem ser levados à risca, pois experimentalmente são enfrentados muitos fatores adversos que podem prejudicar a implantação. A seguir são apresentadas algumas simulações feitas em TRIM2000 e suas respectivas análises:

V.1-Simulações em Silício:

Foi feita a simulação da implantação de íons de nitrogênio em silício com uma superfície coberta por óxido de silício (SiO_2).

As energias de implantação foram 8, 12 e 20 keV e para cada energia variamos a camada de óxido, obtendo assim três gráficos (figuras 11, 12, e 13).

Vale lembrar que o TRIM2000 fornece o valor médio do alcance dos íons, ou seja, aonde houve a maior concentração dos íons durante a implantação, além de outros dados importantes, como o alcance máximo dos íons e a densidade das substâncias e elementos utilizados.

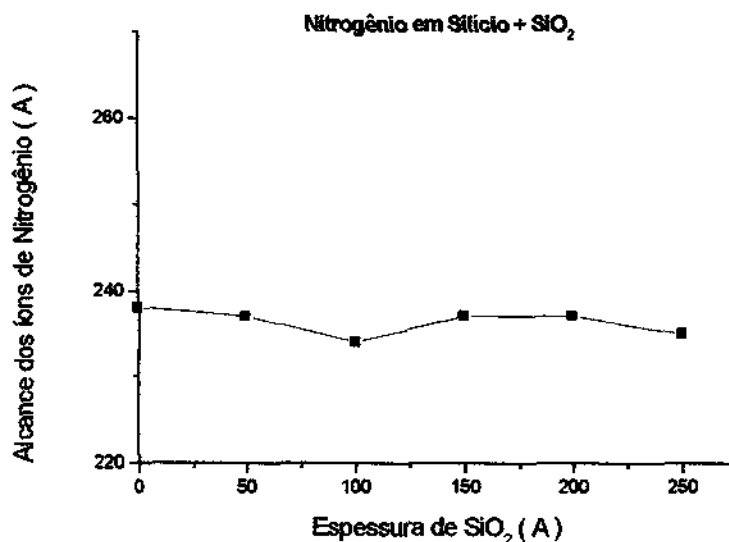


Fig. 11: Gráfico para 8 keV.

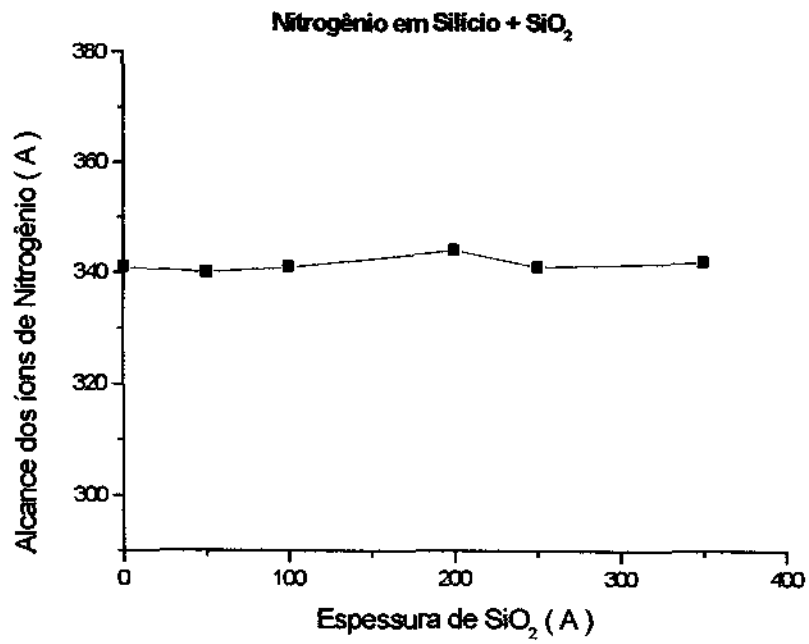


Fig. 12: Gráfico para 12 keV

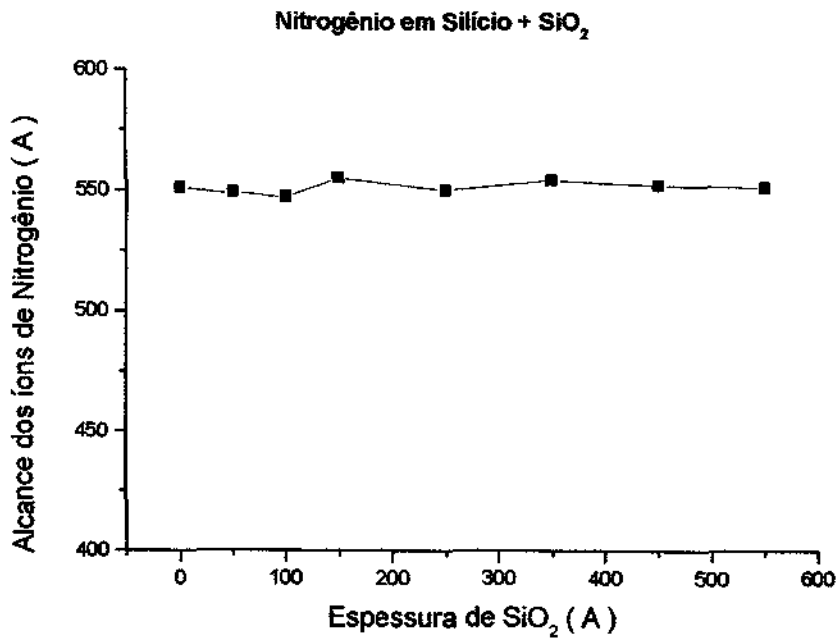


Fig. 13: Gráfico para 20 keV

Como aparece nos gráficos, a variação da espessura da camada de óxido praticamente não interferiu na implantação dos íons de nitrogênio. Outra informação muito importante fornecida pelo TRIM2000 é a densidade das substâncias ou elementos. As densidades foram as seguintes: $d_{\text{silício}} = 2,321 \text{ g/cm}^3$ e $d_{\text{óxido}} = 2,32 \text{ g/cm}^3$.

Com essa informação fica perfeitamente claro que se as densidades são praticamente iguais, o alcance dos íons de nitrogênio é o mesmo para as duas camadas, ou seja, é como se a implantação estivesse sendo feita em um mesmo material. Portanto, é de se esperar que o alcance seja o mesmo para qualquer espessura da camada de óxido que seja testada.

Também foi feito um gráfico registrando o alcance médio dos íons de nitrogênio e de carbono para diversas energias de implantação em silício, dessa vez sem a camada de óxido e foram obtidos os respectivos gráficos (figuras 14 e 15):

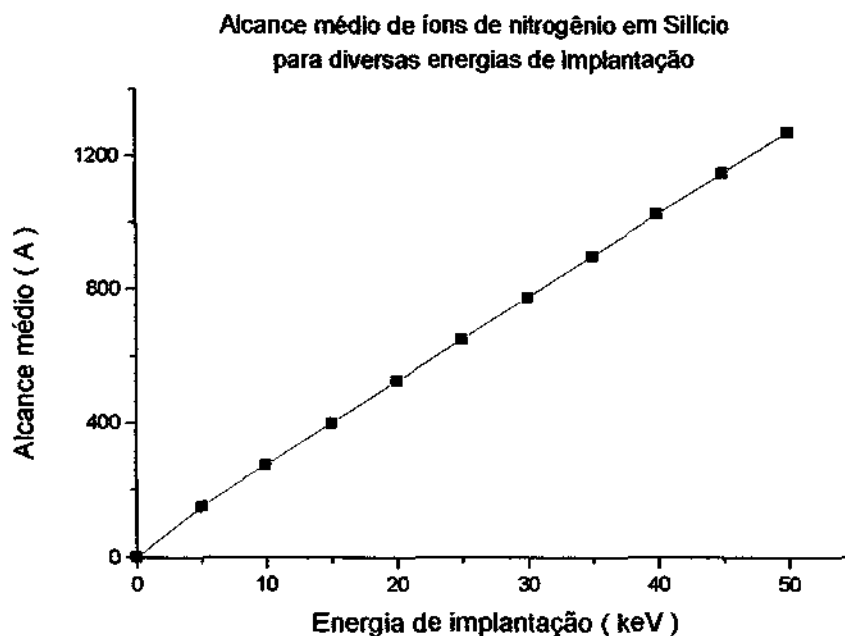


Fig. 14: Alcance médio de íons nitrogênio em silício

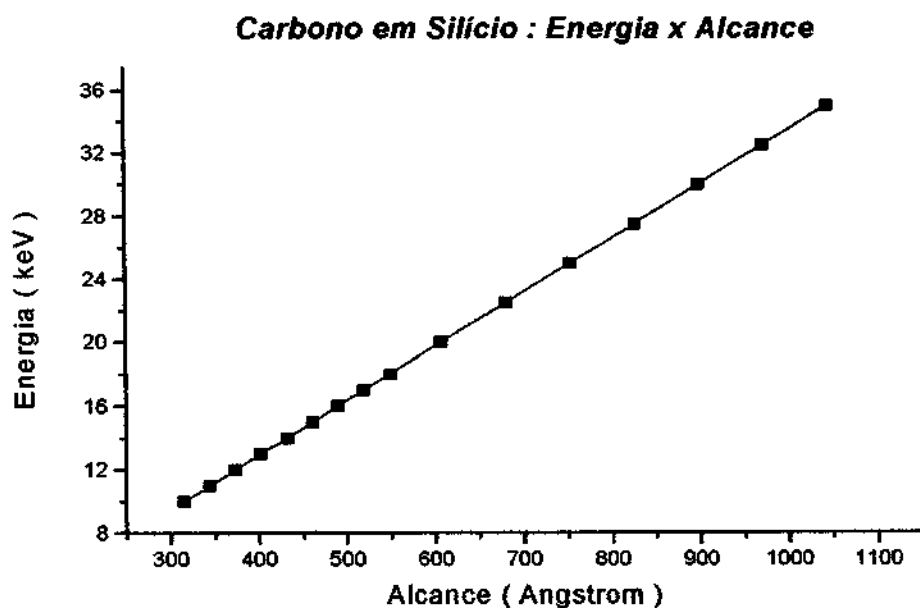


Fig. 15: Alcance médio de íons de carbono em silício

V.2-Simulação em Ti4Al6V:

Para essa liga de titânio, foi feita a simulação de alcance médio dos íons de nitrogênio para diversas energias de implantação, sendo que o material a sofrer a implantação é composto puramente da liga de titânio.

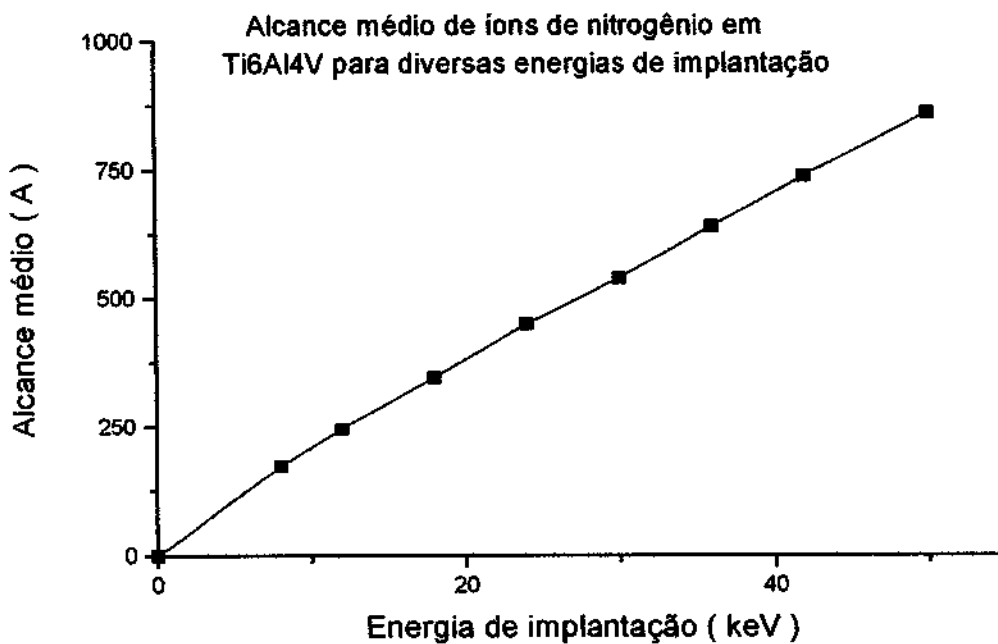


Fig. 16: Alcance médio de íons de nitrogênio em liga de titânio

V.3-Simulações feitas com Al5052:

Para a liga de alumínio tem-se primeiramente o alcance médio de íons de nitrogênio para diferentes energias de implantação sendo a superfície composta apenas da liga Al5052 (figura 17). Depois são mostrados dois gráficos (figuras 18 e 19), cada um com uma energia de implantação fixada, mas a superfície é composta de Al5052 coberta por uma camada de óxido de alumínio nativo Al_2O_3 , sendo que é exatamente a espessura da camada de óxido que compõe o outro eixo do gráfico.

Nitrogênio em Al-5052(97Al , 2Mg , 0.5Cr) : Energia x Alcance

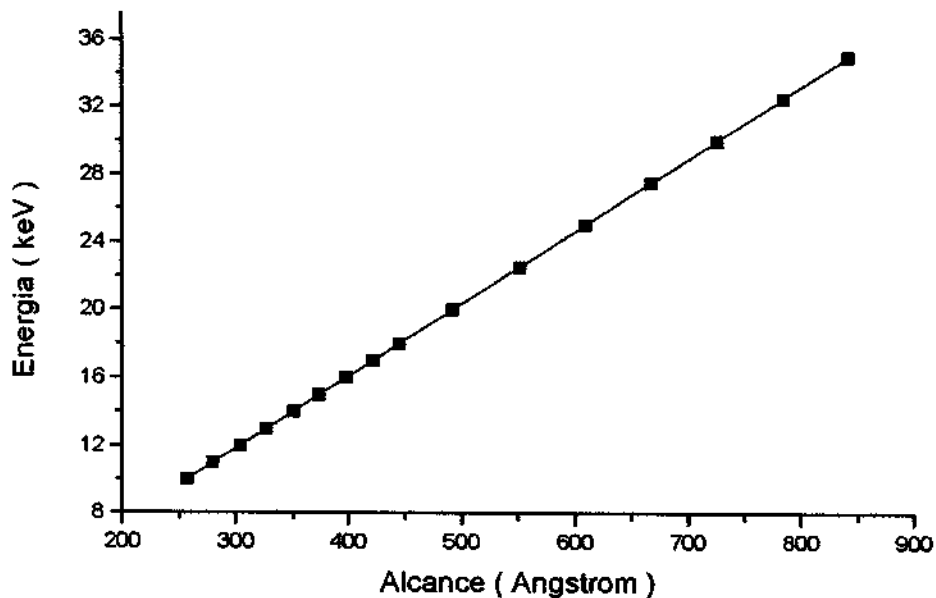


Fig.17: Alcance médio de íons de nitrogênio em liga de alumínio Al5052

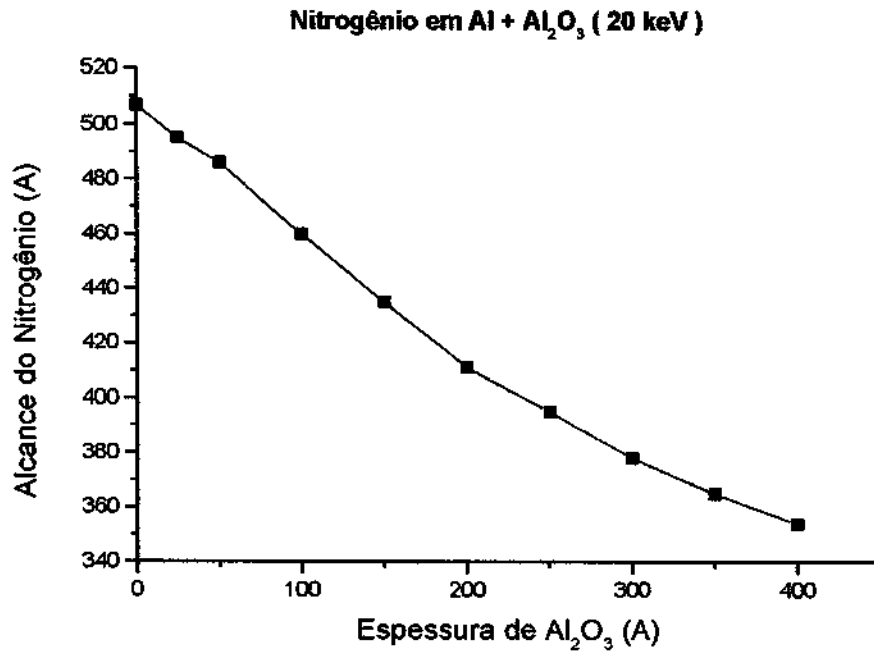


Fig. 18: Alcance médio de íons de nitrogênio para várias espessuras de óxido Al₂O₃ com energia fixada em 20 keV

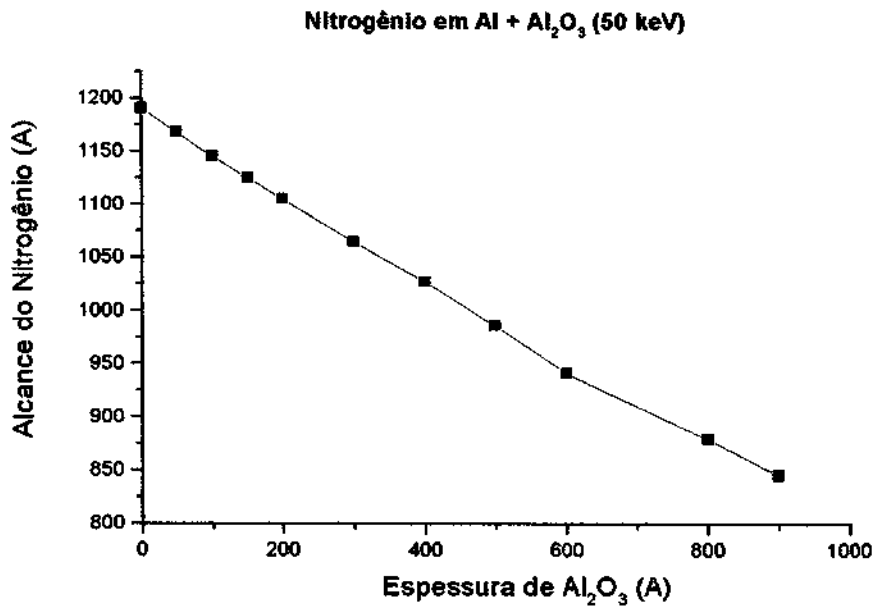


Fig. 19: Alcance médio de íons de nitrogênio para várias espessuras de óxido Al₂O₃ com energia fixada em 50 keV

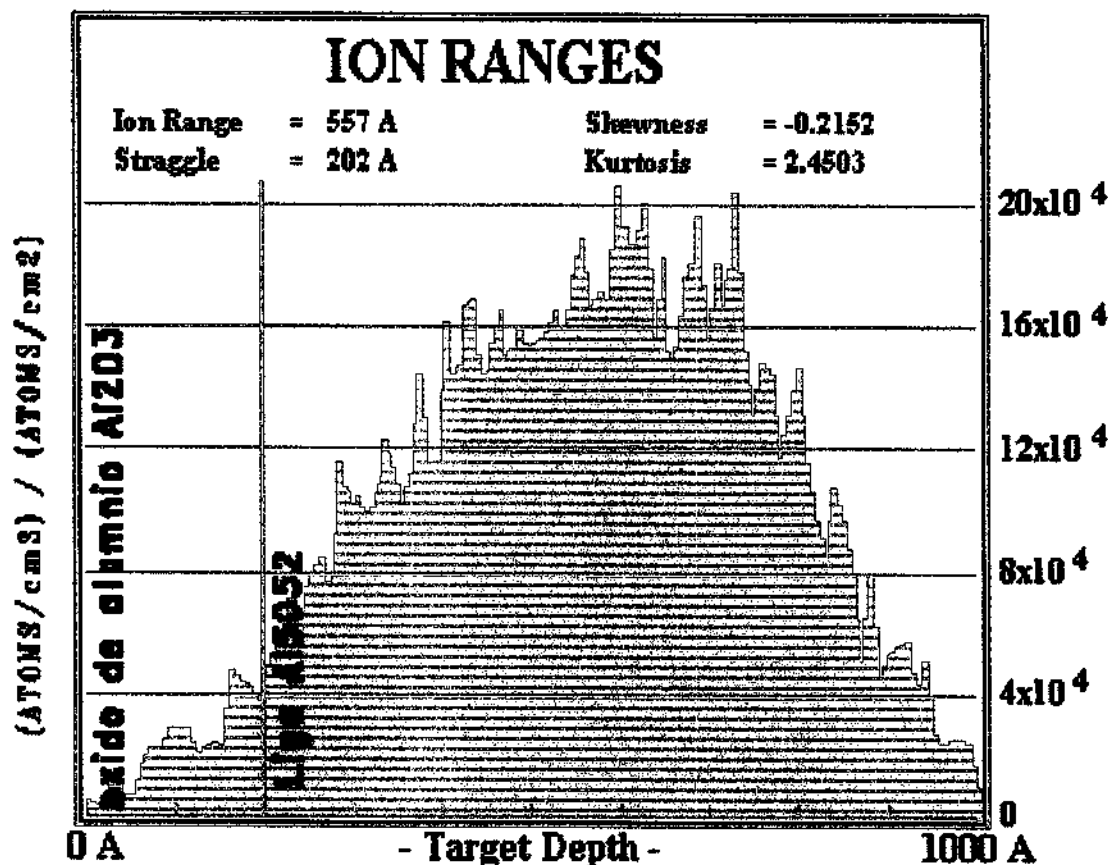


Fig. 21: Gráfico obtido do software TRIM2000 relativo à profundidade dos íons de nitrogênio na sua implantação em liga de alumínio 5052 com uma camada de óxido nativo na superfície

Das informações obtidas do gráfico pode-se concluir que o alcance médio dos íons foi de 557Å, confirmando esse alcance pela curva obtida, observa-se que próximo dos 550Å tem-se o pico máximo da curva.

Da literatura sabe-se que o óxido de alumínio possui densidade alta e igual a 4,0g/cm³. Do software TRIM2000 foi obtida a densidade da liga Al5052 que é igual a 2,7g/cm³. Assim é possível perceber que o óxido, devido à sua alta densidade, impede a passagem dos íons de nitrogênio em direção ao alumínio, o que dificulta a implantação.

VI-Tratamento Realizado em Liga de Alumínio Al5052:

VI.1-Preparação das Amostras:

Para que a análise das amostras seja facilitada e sem nenhuma complicação, deve-se preparar as amostras de modo que elas se adaptem perfeitamente ao experimento e que sua superfície seja muito bem polida, para que a implantação seja a mais uniforme possível e para que se tenha certeza do resultado obtido através das análises de superfície.

Assim sendo, as amostras foram preparadas da seguinte maneira: foi utilizada uma peça rústica de liga de alumínio 5052, a qual foi usinada em dois tipos de amostras, uma circular maior e outra menor, como se pode ver a seguir:

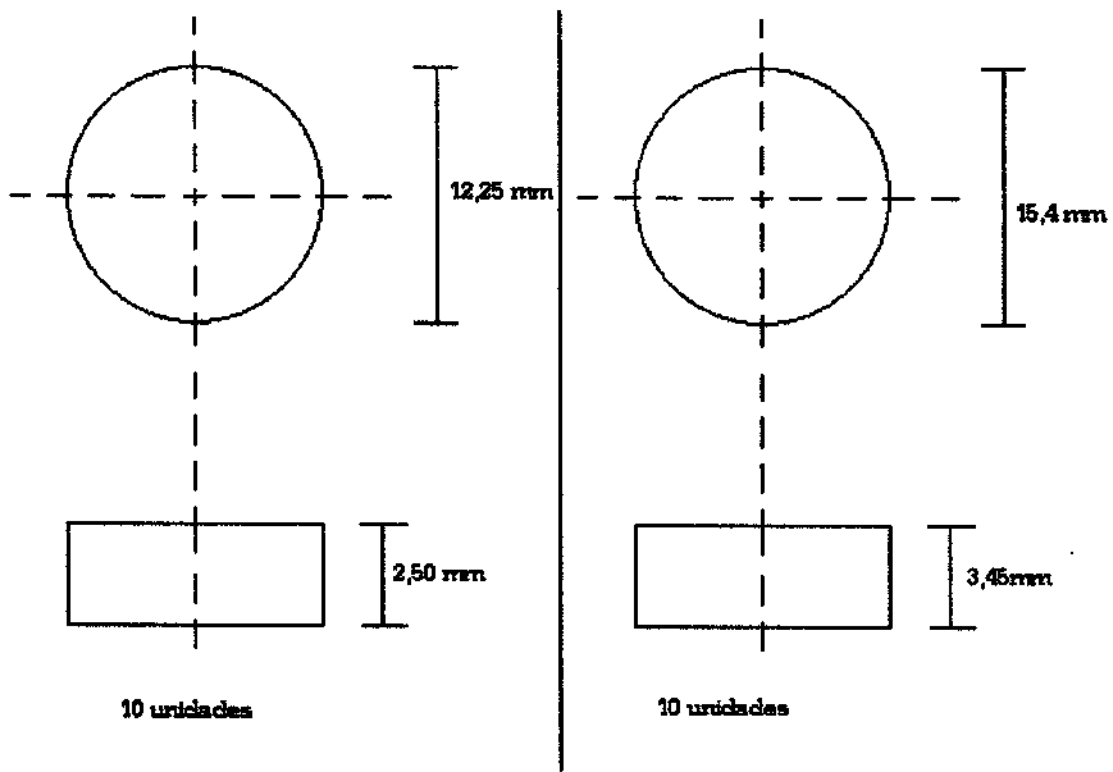


Fig. 22: Medidas para a usinagem das amostras

Após o processo de usinagem as amostras foram gravadas com um gravador elétrico de modo que as grandes ficaram com o prefixo B e numeradas em seqüência e as pequenas com o prefixo A e numeradas em seqüência. Após isso foram levadas para polimento, antes passando por uma lixa de número 1000. Para cada amostra foram necessários 10 minutos na lixa aproximadamente, lembrando que não foram contínuos. Perde-se certo tempo também na observação da amostra para saber quando ela está ideal para o polimento. O polimento foi feito com pó de alumina diluído em água em um aparelho composto de um disco onde é fixado o chamado pano que é o que realmente efetua o polimento. A amostra é colocada com a face reservada para o polimento sobre o pano com alumina na sua superfície enquanto o disco gira. Para cada peça foram gastos aproximadamente de 30 a 45 minutos, até que a superfície não apresentasse riscos ou manchas ocasionais do polimento.

VI.2-Carregamento das Amostras:

O porta-amostras é de aço inox e tem a forma de um paralelepípedo. As amostras são colocadas nas suas quatro faces maiores em finas chapas de aço inox, onde existem aberturas

com o formato das amostras. Basicamente existem três formatos e dois tipos de chapas como aparece a seguir:

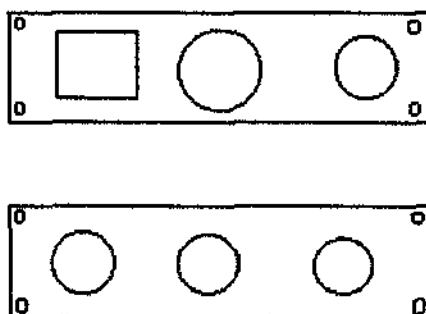


Fig. 23: Os dois tipos de faces do porta-amostras

Assim, as amostras são colocadas no fundo da câmara de vácuo em cima de um cilindro de vidro utilizado como isolante em relação à câmara.

VI.3-Especificações do Tratamento:

Foram realizados dois tratamentos em dias diferentes como mostrado nas tabelas a seguir, lembrando que o sputtering é realizado com argônio a baixa energia, apenas para que seja retirada a camada de óxido nativo de alumínio (Al_2O_3) da superfície do alumínio. Outro ponto de alta importância é que todas as amostras foram preparadas de modo idêntico como mostra o item VI.1.

Tabela 1: Datas e especificações dos experimentos realizados

Dia do Experimento	Condições do Experimento	Sputtering de Argônio
07/11/2000	60 min; 300 Hz; 50 μ s; 10 kV; potencial de plasma de 350V	Com sputtering
14/12/2000	60 min; 300 Hz; 20 kV; potencial de plasma de 70V	Sem sputtering

VII-Resultados e Análises

VII.1-Resultados do Tratamento Realizado em 07/11/2000

Com a condição do tratamento do dia 07/11/2000 foi obtida (com uma dose aplicada de $2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) uma dose retida de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Apesar da baixa eficiência foi obtido como resultado um pico de concentração atômica de aproximadamente 35% de nitrogênio como mostrado a seguir:

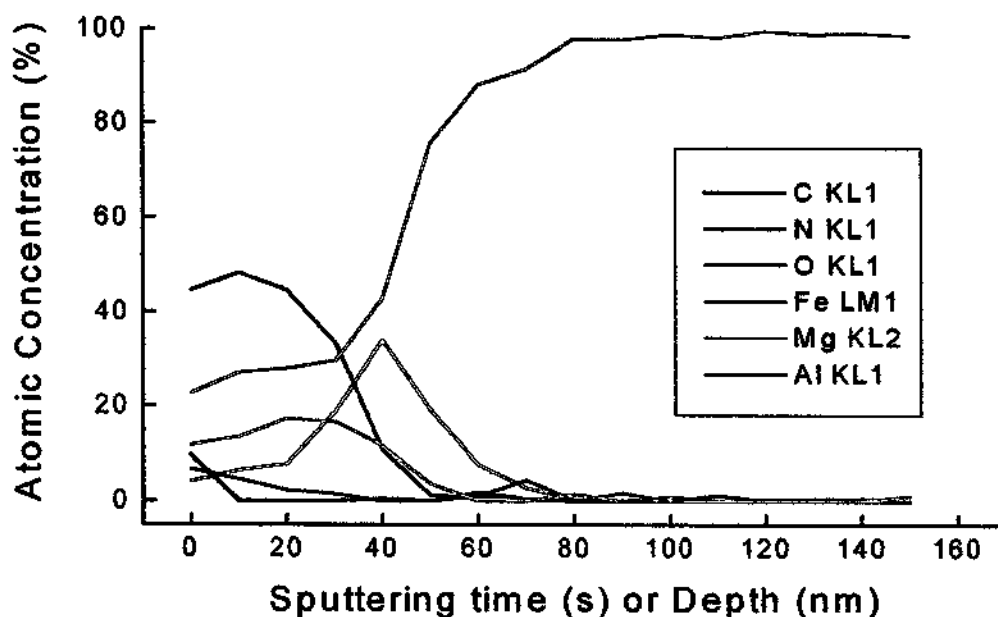


Fig. 24: Análise por AES do primeiro tratamento realizado

É possível ver na figura 24 acima que a forte presença do oxigênio ainda parece atrapalhar o tratamento. Suspeita-se de que o óxido, devido às altas temperaturas e à presença de oxigênio na câmara durante o tratamento, seja formado durante o processamento IIP. Além disso pode-se ver através da menor presença do ferro na superfície da amostra que o etching foi diminuído.

Também foi realizada uma análise de nanodureza para essas amostras e foi obtido o seguinte gráfico:

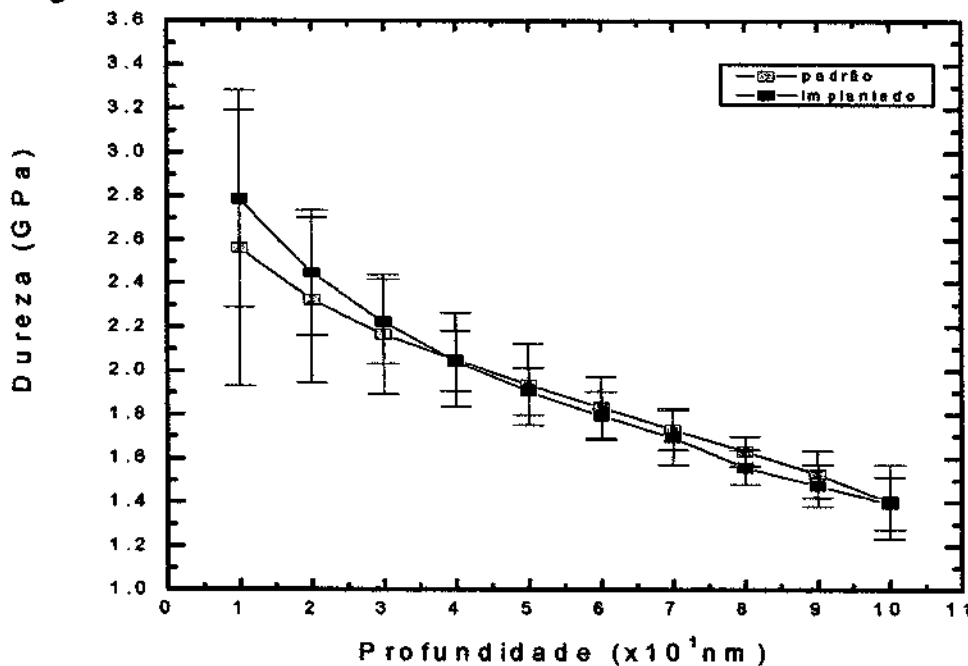


Fig. 25: Resultado de nanodureza para amostra de Al5052 tratada por 60 minutos, com 12kV, 300Hz e 50 μ s

Como aparece no gráfico 25, a dureza da superfície implantada em até aproximadamente 30nm aumentou muito pouco tendendo a diminuir até o valor do alumínio padrão aumentando-se a profundidade. Uma boa explicação é que novamente a camada de óxido tenha dificultado a implantação ou que essa propriedade realmente não mude muito com a implantação de nitrogênio, ao contrário do que era esperado devido à experiências com tratamentos em outros materiais.

VII.1.1-Análise da Espessura da Camada de Óxido de Alumínio

Nesta etapa foram feitas algumas simulações no programa TRIM, com o propósito de observar qual seria a camada de óxido de alumínio presente em amostras tratadas por IIP (Implantação Iônica por Imersão em Plasma) já que espera-se que o óxido seja o maior obstáculo a ser ultrapassado. O objetivo final seria o de comparar os resultados obtidos experimentalmente com os dados teóricos do TRIM, esperando-se chegar a algumas explicações físicas dos perfis de nitrogênio obtidos.

O gráfico do perfil da implantação (experimental) de nitrogênio obtido por espectroscopia de elétrons Auger (EEA ou AES) dessas amostras é mostrado na figura 24.

Nesse perfil pode-se ver que a liga de alumínio apresenta também outros materiais como por exemplo o magnésio. O elemento carbono e o ferro aparecem como impurezas e o oxigênio apenas na superfície do material por fazer parte de óxidos de alumínio cuja formação é muito rápida.

Pode-se observar que a quantidade de oxigênio decresce enquanto que a de alumínio junto com a de nitrogênio aumentam proporcionalmente com a profundidade, até que apenas o nitrogênio volta a diminuir chegando a zero em aproximadamente 800 Å.

Após repetidas simulações no TRIM, com o material base sendo o alumínio com uma certa camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), foi obtido o seguinte o gráfico abaixo (Fig.26).

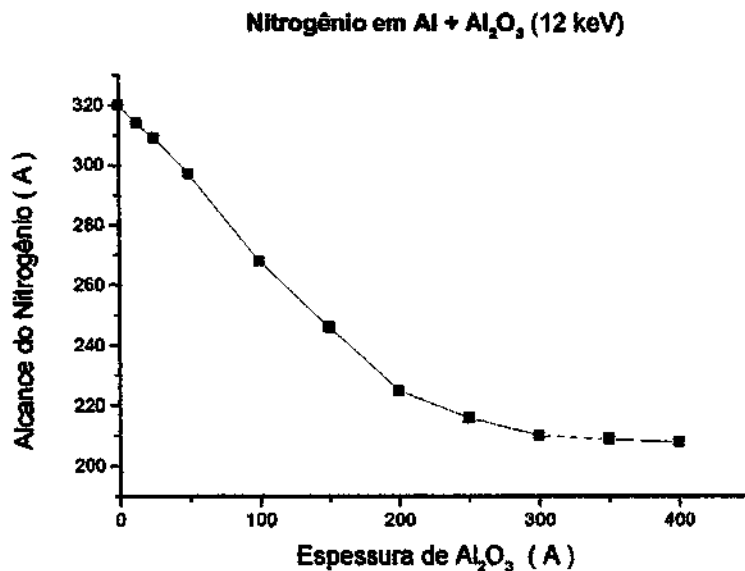


Fig. 26: Alcance de íons de nitrogênio em Al através de camadas de óxido de Alumínio

Como pode-se ver da Fig. 26, começou-se com uma camada de 0 Å de óxido, aumentando progressivamente a espessura, sendo que logo após do óxido aparece uma camada espessa de alumínio. É importante considerar que o TRIM é usado para calcular o alcance médio dos íons, por exemplo, para 50 Å de espessura de óxido não significa que os íons de nitrogênio chegaram a apenas 300 Å de profundidade no alumínio, mas sim que a média do alcance foi de 300 Å. Do resultado da Fig. 26, pode-se concluir que os íons implantados aparecem em uma maior concentração na camada do material com essa profundidade. Pode-se também observar do gráfico que à partir de certa espessura da camada de óxido (entre 200 Å e 250 Å) os íons de nitrogênio não conseguem mais ultrapassá-la (o alcance do nitrogênio é menor do que a espessura da camada).

Pela análise do gráfico experimental (figura 24), é possível observar que os íons de nitrogênio ultrapassaram a barreira de óxido, como indica o perfil de implantação, apesar da presença muito grande de oxigênio na borda. Pela energia de implantação utilizada de cerca de 12 keV cujo alcance foi obtido no gráfico da Fig. 26 conclui-se que a barreira de óxido era menor do que 250 Å.

Observa-se também da figura 24, que a 700 Å de profundidade do material ainda pode ser observado íons de nitrogênio. Outro resultado importante a ser citado é que na simulação também é possível ver o alcance máximo dos íons, mesmo que aproximado. À partir disso ao fazer as simulações para as várias espessuras, observou-se que à partir de 150 Å de espessura de óxido, os íons de nitrogênio não puderam ter um alcance máximo de 700 Å. Conseqüentemente, pode-se afirmar que a camada de óxido era provavelmente inferior a 150 Å.

Enfim, apenas comprovando o que foi possível concluir é possível ver no gráfico experimental que a maior concentração de íons nitrogênio ficou na faixa de aproximadamente 350 Å a 450 Å de material, e assim pode-se afirmar observando esses alcances obtidos no gráfico teórico que a faixa de óxido corresponde a um valor menor ou aproximadamente igual à 150 Å de espessura.

Concluindo, é possível afirmar que a comparação do resultado experimental com a simulação por TRIM 2000 indicou a existência de óxido de alumínio (Al_2O_3) com espessura de aproximadamente 150 a 250 Å que está provavelmente impedindo uma maior implantação de nitrogênio na presente amostra. Apesar disso, ocorreu uma implantação com dose retida razoável uma vez que se atingiu cerca de 35% de concentração atômica de pico em ~ 500 Å com alcance máximo de 700 Å.

VII.2-Resultados do Experimento Realizado em 14/12/2000

Após a realização do experimento em 14/12/2001, foi feita a análise de nanodureza que mostrou aspecto semelhante à amostra do experimento de 07/11. Também foi levantado o gráfico do módulo de elasticidade, mostrado na figura 27.

Nesta figura podemos ver que o módulo de elasticidade (módulo reduzido) do Al5052 aumentou significativamente com a implantação do nitrogênio. Em 10nm, passou de cerca de 35GPa para cerca de 50GPa (ou seja, aumentou 42%). Este aumento se manteve até cerca de 180nm.

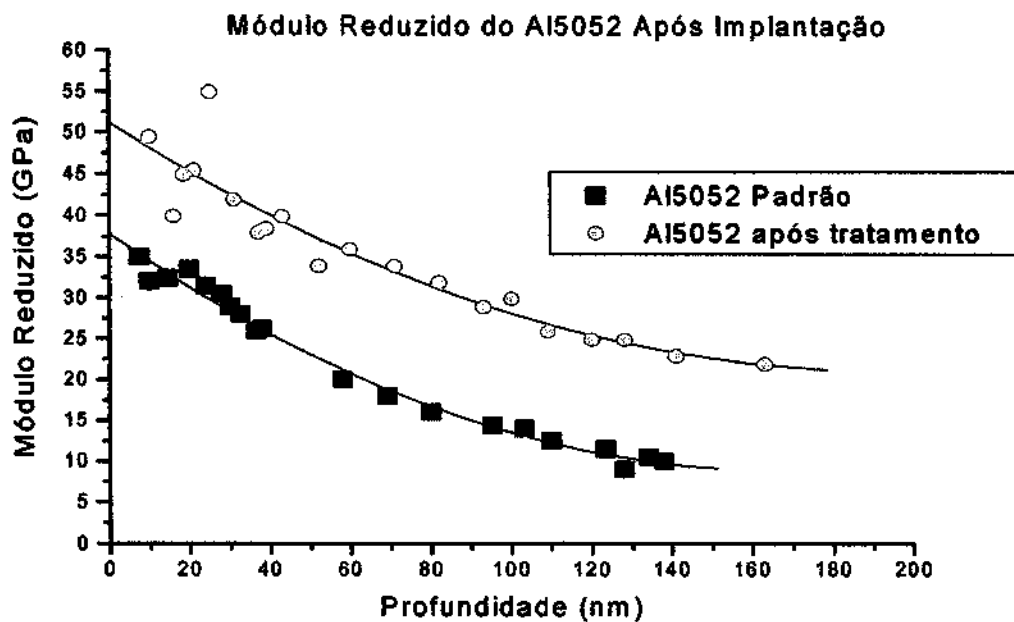


Fig.27: Módulo reduzido versus profundidade

Também foi realizada a análise de SEM da superfície das amostras tratadas em 14/12/2001. A amostra levada ao SEM foi do tipo grande, tratada por 60 minutos e nomeada de B9. Para meios de comparação, foi levada também uma amostra não implantada, também grande e nomeada de B5.

Para a amostra implantada foram feitas as análises na sua borda e no centro e para a não implantada foi feita só no centro. Os resultados são mostrados a seguir:

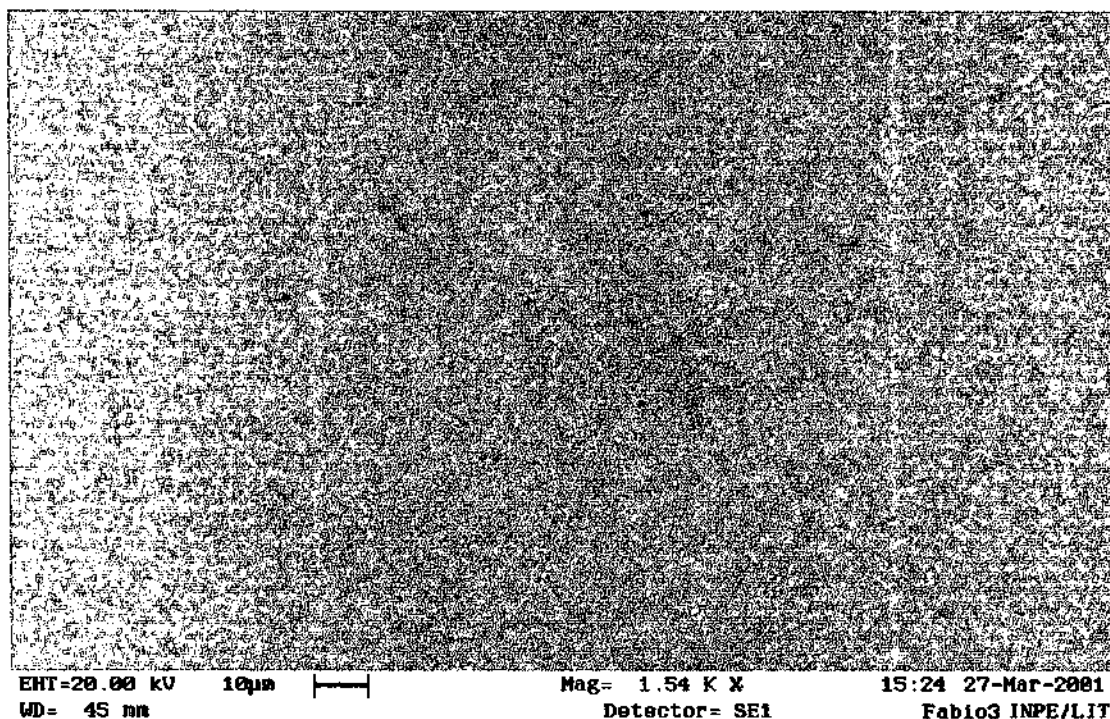


Fig. 28: Resultado de SEM para amostra de Al5052 não implantada

No resultado de SEM da figura 28 pode-se ver que a superfície da amostra não tratada possui riscos de polimento, deixando claro algumas cavidades que aparecem em cinza mais claro na figura.

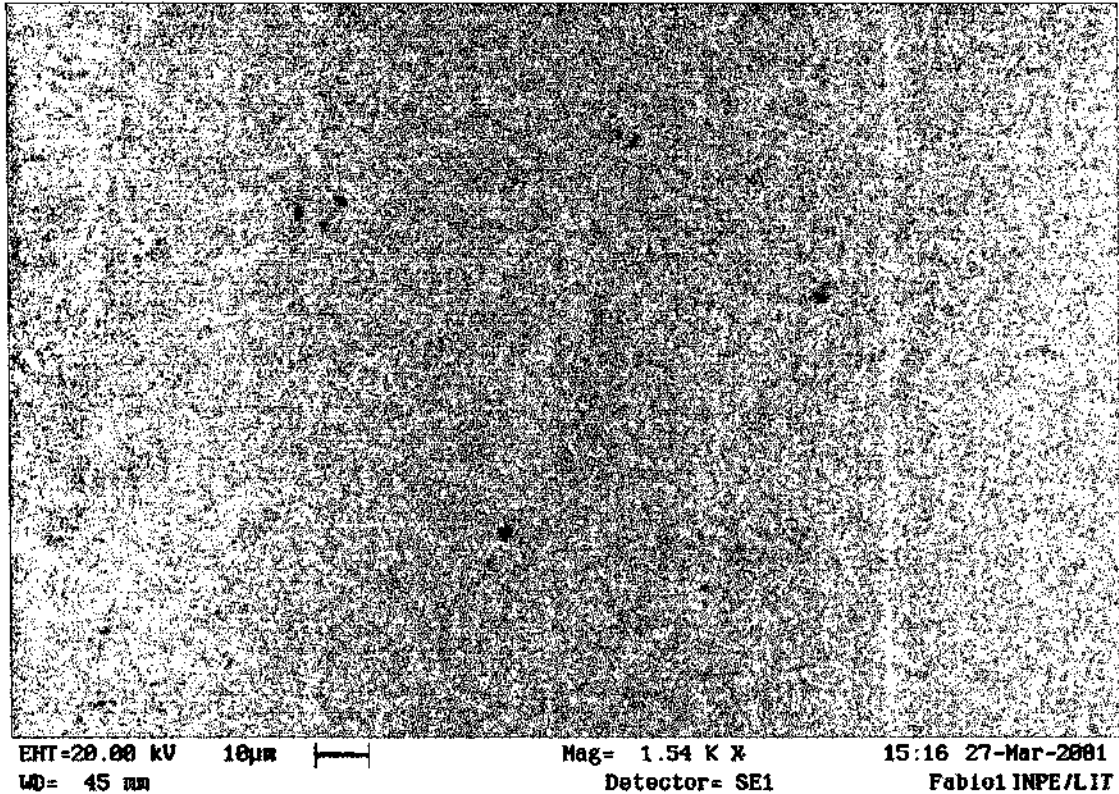


Fig. 29: Resultado de análise por SEM da borda de amostra de Al5052 implantada durante 60 minutos

Por outro lado, na figura 29 de SEM que mostra a borda da amostra tratada pode-se ver que a maior parte dos riscos de polimento saíram mas ainda há alguns traços. É possível perceber também uma certa sensação de profundidade na figura, concluindo que durante a implantação houve sputtering da superfície, o que justifica também a retirada dos riscos. Apesar disso mantiveram-se um pouco das cavidades, apesar de boa parte já terem sido retiradas.

implantação pois a superfície já implantada foi retirada. Outro ponto de vista é que a parte da camada de óxido foi retirada, além do sputtering ter deixado a amostra mais lisa permitindo que as análises sejam feitas com mais precisão, o que seria favorável à implantação.

Outro modo de aumentar a concentração atômica seria aumentar a difusão do nitrogênio para dentro do material aumentando a temperatura, sendo que esta não pode ultrapassar a temperatura de fusão da liga que é de aproximadamente 625°C. Este modo de operação IIP está sendo preparado para a fase seguinte.

IX-Referências Bibliográficas

Foram lidas as seguintes referências bibliográficas:

- [1]-M. Ueda, L. A. Berni, G. F. Gomes, A. F. Beloto, E. Abramof, H. Reuter, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 4821
- [2]-J. V. Mantese, I. G. Brown, N. W. Cheung, G. A. Collins, *MRS Bull.*, **21**, 52 (1996)
- [3]-D. Muster, M. Hage-ali, K. Rie, T. Stucky, A. Cornet, D. Mainard, *MRS Bull.*, **21**, 25 (2000)
- [4]-M. Ueda, L. A. Berni, J. O. Rossi, J.J. Barroso, G.F. Gomes, "Plasma Imersion Ion Implantation Experiments at the Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Brazil, *Surf. Coat. Technol.*, **136**, 28(2001)
- [5]-M. Ueda, C. Stellati, V. A. Spassov, J.J. Barroso, M. C. A. Nono, *Surf. Coat. Technol.*, **112** (1999)310
- [6]-V. A. Spassov, M. Ueda , J. Barroso, *Surf. Coat. Technol*, **112** (1999)29
- [7]-S. Lucas, J. Chevallier, N. G. Chechenin, *Surf. Coat. Technol.*, **66**(1994)334
- [8]-J. M. Williams, A. Gonzales, J. Quintana, I. Lee, R. A. Buchanan, F. C. Burns, R. J. Culbertson, M. Levy, J. R. Treglio, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B59/60** (1991) 845
- [9]-L. Xianghuai, Z. Shichang, S. Taniguchi, F. Qinxue, S. Kalbitzer, A. Schöer, W. Fischer, M. Barth, W. Ensinger, G. K. Wolf, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B59/60** (1991) 851
- [10]-S. Schoser, G. Bräuchle, J. Forget, K. Kohlhof, T. Weber, J. Voigt, B. Rauschenbach, *Surf. Coat. Technol.*, **103**(1998) 222
- [11]-I. Kanno, K. Nomoto, S. Nishijima, T. Okada, K. Katagiri, H. Mori, K. Iwamoto, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B59/60** (1991) 920
- [12]-K. C. Walter, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12(2)**, (1994), 945
- [13]-Milton Ohring, *The Material Science of thin films* (1992), Academic Press
- [14]-Gary E. McGuire, *Semiconductor materials and process technology handbook* (1988), Noyes Publications
- [15]-Ray E. Bolz, George L. Tuve, *Handbook of tables for applied eng. Science* (1973), CRC Press.