

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Felipe Augusto Darriba Battaglin

**ABORDAGEM INOVADORA COM PLASMA DE BAIXA TEMPERATURA PARA A
DEPOSIÇÃO DE FILMES A PARTIR DO ACETILACETONATO DE ALUMÍNIO**

Sorocaba

2016

Felipe Augusto Darriba Battaglin

**ABORDAGEM INOVADORA COM PLASMA DE BAIXA TEMPERATURA PARA A
DEPOSIÇÃO DE FILMES A PARTIR DO ACETILACETONATO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais, sob a orientação da Prof^ª. Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

Sorocaba

2016

Battaglin, Felipe Augusto Darriba.

Abordagem inovadora com plasma de baixa temperatura para a deposição de filmes a partir do acetilacetato de alumínio / Felipe Augusto Darriba Battaglin, 2016
126 f. : il.


Orientadora: Prof^a. Dra. Elidiane Cipriano Rangel

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Alumina. 2. Acetilacetato de alumínio. 3. Sputtering reativo. 4. Bombardeamento iônico. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FELIPE AUGUSTO DARRIBA BATTAGLIN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 06 dias do mês de julho do ano de 2016, às 13:30 horas, no(a) Auditório da UNESP/SOROCABA, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / ICTS/UNESP - Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FELIPE AUGUSTO DARRIBA BATTAGLIN, intitulada **Abordagem Inovadora com Plasma de Baixa Temperatura para Deposição de Filmes de Alumina**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA

A banca solicita a alteração do título da dissertação para:

"Abordagem Inovadora com Plasma de Baixa Temperatura para a Deposição de Filmes a partir do Acetilacetato de Alumínio".

*Dedico este trabalho a minha amada esposa e
aos meus queridos pais.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças, fé e saúde para vencer mais esta difícil jornada em minha vida.

À minha esposa Josiane pela paciência, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus pais Sérgio e Elizabeth pela dedicação e por ensinarem que a base de tudo está firmada na educação e respeito.

A minha orientadora Prof^ª. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pelos ensinamentos transmitidos, ajuda e paciência durante todos estes anos de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pelo auxílio no preparo dos experimentos conduzidos no Laboratório de Plasmas Tecnológicos.

Aos Profs. Drs. Steven F. Durrant, José Roberto Bortoleto e Sandro Donnini Mancini pelos conhecimentos transmitidos durante as aulas.

Aos amigos Ricardo Shindi Hosokawa e Eduardo Silva Prado pela ajuda, amizade e companheirismo.

Ao amigo Rafael Parra pelas inúmeras caracterizações e análises realizadas.

Ao Prof. Dr. Luciano Caseli pelas análises de PM-IRRAS realizadas.

Ao Prof. Dr. Tiago Fiorini da Silva pela realização e auxílio na interpretação das análises de RBS.

Ao Sr. Evandro Martin Lanzoni do laboratório LNNano (*National Laboratory of Nanotechnology*)/CNPEM (Campinas *Brazil*) pela realização das análises de AFM.

A todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

BATTAGLIN, F. A. D. **Abordagem inovadora com plasma de baixa temperatura para a deposição de filmes a partir do acetilacetato de alumínio.** 2016. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

RESUMO

Filmes de alumina foram depositados a partir de uma nova metodologia de deposição a plasma, utilizando o pó de acetilacetato de alumínio (AAA) como precursor. Em trabalho prévio do grupo, foi demonstrada a viabilidade do *sputtering* do AAA em plasmas de argônio para deposição de filmes finos. Os bons resultados obtidos estimularam o desenvolvimento do presente trabalho, visando o aperfeiçoamento da metodologia de deposição. Para isso, primeiramente foram investigados os efeitos da alteração da composição química da atmosfera do plasma, por meio da incorporação de diferentes proporções de oxigênio (O₂%) ao argônio, tornando o processo um *sputtering* reativo. As deposições foram realizadas espalhando-se o pó do AAA no eletrodo inferior de um sistema de plasma acoplado capacitivamente. Argônio, oxigênio ou a mistura de ambos foram admitidos até a pressão de 11,0 Pa. O plasma foi gerado pela aplicação de sinal de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao eletrodo contendo o pó, mantendo-se o eletrodo superior, também utilizado como porta-amostras, aterrado. O tempo de deposição foi de 90 minutos. Investigou-se o efeito da O₂%, variada de 0 a 100%, nas propriedades dos filmes. Na etapa subsequente, filmes foram depositados por *sputtering* reativo utilizando-se a condição considerada ótima na última etapa do trabalho (O₂% = 25%) e mantendo-se as condições de pressão, potência e tempo de tratamento constantes. Todavia, ao invés de aterrar o porta-amostras, pulsos retangulares negativos (600 V, 2 kHz, 1-100% de ciclo de trabalho) foram aplicados, promovendo bombardeamento iônico durante a deposição por *sputtering* reativo. O efeito do ciclo de trabalho dos pulsos nas propriedades dos filmes foi avaliado. Na última etapa do trabalho, filmes foram depositados pelo *sputtering* reativo a partir de atmosferas contendo 25% de O₂ e 75% de Ar e em condições mais energéticas que as utilizadas nos ciclos anteriores. Para tal um primeiro conjunto de amostras foi preparado mediante aquecimento resistivo do porta-amostras (410°C) em plasma de menor pressão (4,0 Pa) que a anteriormente utilizada. O tempo de deposição foi de 28 minutos. Um segundo conjunto de amostras foi preparado associando-se bombardeamento iônico de mais alta energia, pela aplicação de pulsos de 1200 V (20% ciclo de trabalho) ao porta-amostras e também reduzindo a pressão da atmosfera de

deposição para 4,0 Pa. Nesta condição, o tempo de deposição foi de 60 minutos. Comparou-se os resultados obtidos nestes experimentos aos equivalentes obtidos anteriormente. A espessura da camada foi obtida por meio de um perfilômetro e a taxa de deposição pela razão entre espessura e tempo de deposição. A composição elementar e a estrutura molecular dos filmes foram investigadas através das técnicas de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e de absorção no infravermelho, respectivamente. Difração de raios X foi utilizada para investigar a microestrutura dos filmes. Inspeções na morfologia e composição química das superfícies foram conduzidas associando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. A rugosidade foi derivada de perfis topográficos adquiridos por perfilometria e microscopia de força atômica, enquanto a molhabilidade da superfície foi determinada através da técnica de gota séssil. De forma geral, os filmes depositados apresentaram contribuições de grupos orgânicos e de inorgânicos relacionados à alumina amorfa. O aumento da O₂% afetou a cinética do plasma, proporcionando alterações na taxa de deposição (1 a 25 nm/min), rugosidade (1 a 13 nm) e redução na concentração de carbono proveniente do precursor, de 43% (O₂% = 0%) para 6% (O₂% = 100%). Com o aumento na O₂% também foram encontradas variações na densidade dos filmes, dentro da faixa de 0,7 a 1,9 g/cm³, e tendência de queda no ângulo de contato de 53 para 17°. Por sua vez, quando o bombardeamento iônico é associado ao processo de deposição, altera-se a taxa de crescimento dos filmes (3 a 29 nm/min) e a morfologia da superfície, por meio do alívio de tensões internas e aumento da estabilidade física da estrutura resultante. A composição química não sofreu alterações, devido as condições do *sputtering* reativo permanecerem inalteradas nas deposições. Já a rugosidade e a molhabilidade da superfície apresentaram comportamentos condizentes com os resultados da morfologia e topografia. Quando condições mais energéticas de deposição foram empregadas, filmes óxidos com contaminações orgânicas foram obtidos para a deposição que empregou aquecimento resistivo do porta-amostras. Nesta condição, devido a redução na pressão total, mesmo com o aquecimento resistivo a taxa de deposição foi maior (~ 6 vezes) que aquela obtida sem aquecimento. Para a situação em que bombardeamento iônico de alta energia foi utilizado, estrutura e composição química similares ao do composto precursor foram obtidas. Os resultados são interpretados em termos dos processos predominantes em cada uma das metodologias empregadas.

Palavras-chave: Alumina. Acetilacetonato de alumínio. *Sputtering* reativo. Bombardeamento iônico. Ciclo de trabalho. Aquecimento resistivo.

BATTAGLIN, F. A. D. **Innovative low temperature plasma approach for deposition of films from aluminum acetylacetonate.** 2016. 126 p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

ABSTRACT

Alumina films were deposited by a new plasma deposition method using aluminum acetylacetonate (AAA) powder as precursor. In a previous study by our group, the feasibility of AAA sputtering in argon plasmas for thin films deposition was demonstrated. The good results obtained stimulated the development of this work, aiming at the improvement of the deposition methodology. For this, the effects of modifications in the chemical composition of the plasma atmosphere were first investigated, through the use of different oxygen to argon proportions ($O_2\%$), making the process a reactive sputtering. The depositions were performed by spreading the AAA powder on the lower electrode of a capacitively coupled plasma system. Argon, oxygen or a mixture of both were admitted up to a pressure of 11.0 Pa. Application of radiofrequency power (13.56 MHz, 150 W) to the powder covered electrode generated the plasma, keeping the upper electrode, also used as a sample holder, grounded. Deposition times of 90 minutes were used. The effects of varying the oxygen proportion from 0 to 100%, on the film properties were studied. In the subsequent stage, films were deposited by reactive sputtering using the condition considered best in the last stage of the work ($O_2\% = 25\%$) and keeping the pressures, power and treatment time constant. Instead of grounding the sample holder, however, negative rectangular pulses (600 V, 2 kHz, 1-100% duty cycle) were applied, promoting ion bombardment during the deposition by reactive sputtering. The influence of the pulse duty cycle on the properties of the films was evaluated. In the last study stage, films were deposited by reactive sputtering from atmospheres containing 25% O_2 and 75% Ar and with more energetic conditions than those used in previous cycles. For such, a first samples set was prepared by resistive heating of the sample holder (410°C) in a lower plasma pressure (4.0 Pa) than that previously used. The deposition time was 28 minutes. A second samples set was carried out associating ion bombardment of the highest energy, by the application of the 1200 V pulses (20% duty cycle) to the sample holder and also reducing the pressure of the deposition atmosphere to 4.0 Pa. In this condition, the deposition time was 60 minutes. The results obtained in these experiments were compared to the equivalent obtained previously. Film thickness was obtained by profilometry and the deposition rate calculated as

the ratio between the thickness and deposition time. Elemental composition and molecular structure of the films were investigated using Rutherford backscattering and infrared absorption spectroscopy, respectively. X-ray diffraction was used to investigate the microstructure of the films. Surface morphology and chemical composition were studied using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Roughness was derived from topographic profiles acquired by profilometry and atomic force microscopy, whereas the surface wettability was determined using the sessile drop technique. In general, the deposited films showed contributions from organic and inorganic groups related to amorphous alumina. Increasing in O₂% affected the plasma kinetics, providing changes in deposition rate (1 to 25 nm/min), roughness (1 to 13 nm) and reduction in the carbon concentration coming from the precursor, 43% (O₂% = 0%) to 6% (O₂% = 100%). With the increase in O₂% it was also found variations in the films density, within the range from 0.7 to 1.9 g/cm³, and a downward trend in the contact angle of 53 to 17°. In turn, when the ion bombardment is associated with the deposition process, changes are found in the deposition rate (3 to 29 nm/min) and the surface morphology, through the internal strains relief and increased in the physical stability of resulting structure. The chemical composition did not suffer changes because the conditions of the reactive sputtering remain unchanged in the depositions. The roughness and surface wettability showed behavior consistent with the morphology and topography results. When more energetic conditions were employed, oxide films with organic contaminations were obtained for the deposition which applied the sample holder resistive heating. In this condition, due to the reduction in the total pressure, even with the resistive heating the deposition rate was higher (~ 6 times) than that obtained without heating. For the situation which high-energy ion bombardment was used, the structure and chemical composition similar to the precursor were obtained. The results are interpreted in terms of the prevailing processes in each of the methodologies applied.

Keywords: Alumina. Aluminum acetylacetonate. Reactive sputtering. Ion bombardment. Duty cycle. Resistive heating.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Plasma	16
2.2	Técnicas de síntese de filmes finos.....	18
2.2.1	Deposição química de vapor assistida a plasma	18
2.2.2	<i>Sputtering</i> reativo.....	19
2.2.3	Implantação iônica e deposição por imersão em plasma.....	21
3	DETALHES EXPERIMENTAIS.....	23
3.1	Procedimento de limpeza dos substratos	23
3.2	Aparato experimental e metodologia	24
3.3	Procedimentos	27
3.4	Técnicas de caracterizações empregadas.....	30
3.4.1	Perfilometria	30
3.4.2	Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford	31
3.4.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho	32
3.4.4	Difração de raios X.....	34
3.4.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	36
3.4.6	Microscopia de força atômica.....	37
3.4.7	Ângulo de contato.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1	Efeito da composição química do plasma	40
4.1.1	Espessura e taxa de deposição	40
4.1.2	Composição elementar.....	42
4.1.3	Estrutura molecular.....	47
4.1.4	Estrutura cristalina	54
4.1.5	Morfologia e composição elementar EDS.....	55
4.1.6	Topografia da superfície	61
4.1.7	Molhabilidade da superfície	66
4.1.8	Considerações finais	68
4.2	Associação de bombardeamento iônico ao <i>sputtering</i> reativo.....	70

4.2.1	Espessura e taxa de deposição	70
4.2.2	Estrutura molecular e composição elementar	73
4.2.3	Mecanismos de deposição de energia e estrutura cristalina	82
4.2.4	Morfologia e topografia	86
4.2.5	Molhabilidade da superfície	92
4.2.6	Considerações finais	94
4.3	Deposições envolvendo mais altas energias	96
4.3.1	Espessura e taxa de deposição	97
4.3.2	Estrutura molecular, composição elementar e microestrutura.....	98
4.3.3	Morfologia e rugosidade.....	106
4.3.4	Considerações finais	109
5	CONCLUSÕES.....	111
6	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	113
	REFERÊNCIAS.....	114
	APÊNDICE A - Diagrama elétrico da fonte para geração de sinais de polarização com tensão contínua	122
	APÊNDICE B - Espectro de transmitância no infravermelho para o acetilacetato de alumínio (AAA) com suas respectivas atribuições	123
	APÊNDICE C - Método proposto para o cálculo da absorção integrada de grupos a partir do espectro de transmitância no infravermelho	124
	APÊNDICE D - Método para cálculo do potencial de autopolarização	126

1 INTRODUÇÃO

O óxido de alumínio (Al_2O_3), comumente chamado de alumina, é um bom isolante térmico, que apresenta elevada resistividade elétrica, dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, além de ser fisicamente estável em altas temperaturas (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Devido a estas propriedades a alumina pode ser usada como abrasivos, filmes protetivos em dispositivos óticos, eletrônicos e microeletrônicos, camadas passivadoras, revestimentos endurecedores para ferramentas entre outras aplicações (CARTA et al., 2005).

Obtida a partir do hidróxido de alumínio em um processo industrial denominado Bayer, a alumina é um material polimórfico, isto é, caracteriza-se por apresentar mais de uma estrutura ou fase cristalina (ANDREU, 2007; CALLISTER, 2008). A alumina pode existir nas fases amorfa ou cristalina. Dentre as cristalinas, as aluminas de transição ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) constituem as fases metaestáveis enquanto a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ caracteriza a fase estável do material (SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000). A fase cristalina alfa é a responsável pelas propriedades notórias da alumina (CARTA et al., 2005) sendo assim, a mais interessante para uma série de aplicações. Todavia, ela é também a mais complexa de ser obtida, pois são necessárias temperaturas de trabalho elevadas e seu crescimento é comprometido pelo grande número de fases metaestáveis existentes (SARAKINOS et al., 2010; WALLIN, 2007).

A técnica de deposição de vapor químico (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) é normalmente empregada para obter filmes de alumina, porém requer temperaturas do substrato que ultrapassam 1000°C (SARAKINOS et al., 2010; YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Este fato torna os revestimentos de alfa alumina impraticáveis para materiais sensíveis a altas temperaturas, como por exemplo, os materiais poliméricos (CARTA et al., 2005).

Devido a esta limitação, muitas técnicas têm sido reportadas na literatura para produzir filmes amorfos e cristalinos de alumina, a temperaturas reduzidas, empregando-se diferentes aparatos experimentais e precursores. Maruyama e Arai (1992) depositaram filmes de alumina amorfa através da técnica CVD usando um precursor organometálico, o acetilacetonato de alumínio ($\text{Al}(\text{acac})_3$)¹. O precursor, decomposto termicamente em ar à temperatura de 150°C , foi carregado para a câmara de reação através de um fluxo de nitrogênio, onde foi exposto a

¹ Representa outro meio de identificação do acetilacetonato de alumínio, indicando de maneira abreviada que o centro metálico (Al) está ligado a três ânions de acetilacetonato (acac).

temperaturas que variaram de 250 a 600°C. Os autores justificaram a escolha do acetilacetato de alumínio (AAA) devido a sua baixa toxicidade e simplicidade de manuseio. Usando o método de arco a vácuo filtrado (*Filtered Vacuum Arc Method*), com um cátodo de alumínio de alta pureza e gás oxigênio, Yamada-Takamura et al. (2001) obtiveram alumina nas fases amorfa e cristalina com a temperatura do substrato entre 340-780°C.

Carta et al. (2005) depositaram revestimentos de alumina amorfa sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 utilizando isopropóxido de dimetilalumínio (DMAI), através da técnica MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) em um reator de parede aquecida a 380°C e em atmosfera de oxigênio. Utilizando a AAA como precursor, Muhsin (2007) obteve filmes de alumina amorfa e cristalina. Assim como no trabalho de Maruyama e Arai (1992), o precursor foi decomposto a temperaturas de aproximadamente 140°C e levado para o reator de CVD com paredes aquecidas e operando à pressão atmosférica. Filmes transparentes, amorfos, mecânica e quimicamente estáveis foram depositados a 500°C. O recozimento destes filmes a temperaturas maiores que 800°C promoveu a precipitação de fases cristalinas da alumina. Caussat et al. (2012), revestiram o pó de SiO₂ com alumina através do processo de deposição de vapor químico em leito fluidizado (*Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition*) usando acetilacetato de alumínio como precursor. Obtiveram-se camadas amorfas no intervalo de temperatura de 400-620°C.

Zhao e Suhr (1992) depositaram filmes de óxido de alumínio através da técnica PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), utilizando o acetilacetato de alumínio como precursor. O precursor foi decomposto em um evaporador mantido a uma temperatura de 145-165°C, enquanto a temperatura do porta-amostras variou de 300 a 500°C. Apesar do aquecimento, filmes amorfos foram obtidos, porém para temperaturas acima de 450°C os filmes não apresentaram contaminações de carbono e conseqüentemente são transparentes. Lin et al. (1997) depositaram filmes de óxido de alumínio sobre substratos de vidro e silício usando plasmas de radiofrequência. O plasma de deposição foi gerado a partir de misturas de AlCl₃, CO₂ e H₂ com aquecimento do porta-amostras entre 300 e 500°C. Filmes amorfos, transparentes e incolores foram obtidos em todos os experimentos, inclusive para as deposições aquecidas.

Mahnke et al. (2001) também utilizaram o AAA como precursor para depositar filmes de óxido de alumínio dopados para aplicações óticas. O precursor foi sublimado, carregado para a câmara de deposição através de um fluxo de gás (N₂ ou Ar) e misturado com oxigênio. A técnica utilizada foi a MO-PECVD (*Plasma Enhanced Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*). Pós deposição, os filmes passaram por dois tipos de recozimento, o primeiro

convencional que variou de 700 a 900°C e cristalizou a estrutura dos filmes e um segundo realizado por um laser de CO₂ a temperatura de aproximadamente 1200°C, porém este último não alterou a estrutura dos filmes.

Kyrylov et al. (2003), depositaram filmes de alumina sobre substratos de molibdênio e aço inoxidável, a partir da mistura gasosa de AlCl₃ (tricloreto de alumínio), O₂, H₂ e Ar. Para isso, foi utilizada a técnica PECVD bipolar de média frequência, variando a temperatura do substrato de 500 a 620°C. Os resultados revelaram que a estrutura e propriedades dos filmes foram influenciadas pelos parâmetros do plasma e pela composição dos gases. Além disso, a temperatura relatada para a precipitação da α -Al₂O₃ (~ 500°C) foi menor que a necessária por CVD.

No trabalho de Jeon et al. (2006) filmes finos de alumina amorfa foram preparados pela deposição de camadas atômicas estimulada a plasma (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*). Dois diferentes precursores, o isopropóxido de dimetilalumínio e o trimetilalumínio (TMA), foram empregados associados ao oxigênio. O uso deste gás foi motivado pelo fato de que radicais de oxigênio ativados na fase plasma podem reduzir a energia de ativação e aumentar a reação com os precursores de alumínio utilizados.

Cibert et al. (2008) sintetizaram filmes pelos métodos de deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition*) e por plasma (PECVD) a 800°C e à temperatura ambiente. Trimetilalumínio, usado como precursor, foi admitido na câmara de reação pela passagem de um fluxo de argônio através da célula de condicionamento do composto. Filmes amorfos foram encontrados à temperatura ambiente, enquanto filmes cristalinos foram obtidos a 800°C.

Como pode ser observado nos relatos anteriores, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos baseados em técnicas que envolvem o plasma, em virtude do plasma possibilitar a redução na temperatura de síntese de filmes de alumina cristalina. Em uma recente publicação, Nielsen (2011) propôs uma nova abordagem, utilizando plasma para depositar filmes de alumina amorfa a partir do acetilacetato de alumínio. A novidade deste trabalho foi a de se colocar o pó de AAA, composto mais barato, menos tóxico e de manuseio muito mais fácil que os normalmente utilizados (MAHNKE et al., 2001; ZHAO; SUHR, 1992), diretamente dentro de um reator capacitivamente acoplado e realizar o *sputtering* em plasmas de radiofrequência de argônio. Além de demonstrar a viabilidade do método para preparar filmes de alumina amorfa, foi revelado que as propriedades dos filmes são fortemente dependentes da potência do sinal da radiofrequência utilizado no eletrodo, onde é

colocado o composto. Também foi constatado neste estudo que a incorporação de carbono foi substancial mesmo a elevadas potências de excitação do plasma.

Outra vertente de trabalhos na literatura, também envolve a utilização de bombardeamento iônico para obtenção de fases cristalinas da alumina a temperaturas reduzidas. Neste contexto, Sarakinos et al. (2010), utilizando um feixe de Al^+ durante a deposição das amostras por 1500 segundos a 720°C , comprovaram que os processos subsuperficiais desencadeados pelo bombardeamento iônico, contribuem para formação da fase alfa da alumina.

Usando a técnica de PECVD bipolar e AlCl_3 como precursor, Konstantinidis et al. (2011) demonstraram que foi possível depositar filmes finos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a baixas temperaturas (560°C) a partir do aumento do ciclo de trabalho (Δ) dos pulsos de polarização aplicado nas amostras. Foi também observado que à medida que o ciclo de trabalho é aumentado a concentração de cloro diminui e o filme fica mais denso e com superfície mais homogênea. Porém, o aumento do ciclo de trabalho deve ser tratado com cautela pois, em excesso, pode gerar uma redução na taxa de deposição e, conseqüentemente, na massa depositada. Por sua vez, Prado (2015) comprovou que a elevação na intensidade dos pulsos de polarização utilizados no bombardeamento iônico associada ao processo de pulverização catódica do acetilacetato de alumínio em plasmas de argônio, modifica a concentração de grupos da alumina amorfa na estrutura resultante.

Com isso, os bons resultados obtidos no trabalho de Nielsen (2011) somados a potencialidade do bombardeamento iônico em produzir camadas inteiramente inorgânicas contendo fases cristalinas da alumina a temperaturas reduzidas (JEON et al., 2006), estimularam o desenvolvimento do presente trabalho com o objetivo de aperfeiçoar o processo de deposição proposto por Nielsen (2011), visando a obtenção de camadas inorgânicas e cristalinas da alumina. Para isso, três estratégias foram traçadas, a primeira refere-se a incorporação de oxigênio no plasma, tornando o processo um *sputtering* reativo. Devido ao fato do oxigênio possuir uma reatividade elevada em relação ao carbono ele pode atuar como um eliminador de orgânico contribuindo para a formação de filmes finos inteiramente óxidos.

Como o processo de subimplantação de íons de Al^+ desempenha um papel importante na formação de fases cristalinas da alumina (SARAKINOS et al., 2010) e plasmas gerados a partir do acetilacetato de alumínio apresentam íons de alumínio em sua constituição, a associação da modificação da composição química do plasma, para gerar o *sputtering* reativo, e do bombardeamento iônico compreende a segunda estratégia investigada neste trabalho. Por

fim, a última estratégia engloba os filmes depositados em condições de maiores energias, através da associação do *sputtering* reativo com o bombardeamento iônico de alta energia, assim como pela associação do *sputtering* reativo como o aquecimento resistivo do porta-amostras. Estas ações estão voltadas para redução da concentração de carbono nos filmes, transformação da alumina amorfa em cristalina, além da obtenção de filmes com a estequiometria adequada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Plasma

Propulsores, chamas, auroras boreais e equipamentos de iluminação são apenas alguns exemplos de sistemas constituídos por plasma. Industrialmente o plasma é uma tecnologia efetiva e difundida em muitos setores, como por exemplo, o automobilístico, o aeroespacial, o de telecomunicações e o têxtil (SOBRINHO, 2012).

Basicamente o plasma pode ser definido de três maneiras. A primeira e mais genérica define o plasma apenas como o quarto estado da matéria (SOBRINHO, 2012), já as demais definições são mais específicas:

² A definição clássica do plasma limita o termo a um gás ou vapor ionizado que conduz eletricidade e é, ao mesmo tempo, eletricamente neutro, fluido, “quente”, e viscoso. A definição moderna de plasma é menos restritiva; o termo simplesmente define como um gás consideravelmente ionizado (YASUDA, 1985, p. 19, tradução nossa).

Ou seja, para se produzir o plasma deve-se ionizar um gás ou vapor. Para tal, deve-se fornecer energia a um sistema por aquecimento, choques, pressão, radiação, campos elétricos e magnéticos, etc. Qualquer sistema exposto a temperaturas tão altas quanto 10000 K constitui um estado de plasma, uma vez que a matéria não existe nos estados sólido, líquido e gasoso nestas condições de temperaturas.

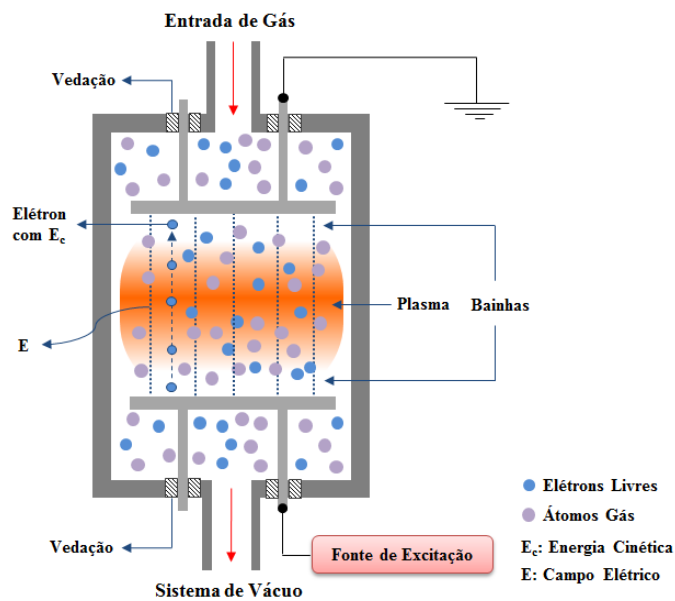
O plasma pode ser classificado de várias maneiras, porém a mais comum é a categorização em térmicos (quente) e não térmicos (frio), sendo o grau de ionização, isto é o número de espécies ionizadas/número total de espécies no gás, o fator de diferenciação (SOBRINHO, 2012). Para o caso dos plasmas frios o grau de ionização é extremamente baixo, $\sim 10^{-4}$ ou menos (MOROSOFF, 1990).

Em laboratórios, plasmas podem ser gerados de forma simples e controlada pela aplicação de campos elétricos a um gás a baixa pressão. A dinâmica de formação destes plasmas é fundamentada no fato de que todo gás possui elétrons livres, chamados de elétrons primários, liberados de átomos e moléculas devido às radiações cósmicas e ultravioletas

²The classical definition of plasma limits the term to an appreciably ionized gas or vapor that conducts electricity and is, at the same time, electrically neutral, fluid, “hot”, and viscous. The modern definition of plasma is less restrictive; the term simply denotes a more or less ionized gas (YASUDA, 1985, p. 19).

(SILVA, 2007). Quando tais elétrons são submetidos à ação de um campo elétrico a pressões reduzidas, eles são acelerados pela força elétrica adquirindo energia cinética (Figura 1). Ou seja, os elétrons primários presentes no gás atuam como conversores de energia elétrica em energia cinética (RACK, 2011; ROSÉN, 2006).

Figura 1 - Esquema de um reator de plasma onde elétrons primários são acelerados, devido à ação de campo elétrico a baixas pressões, proporcionando colisões com átomos do gás.



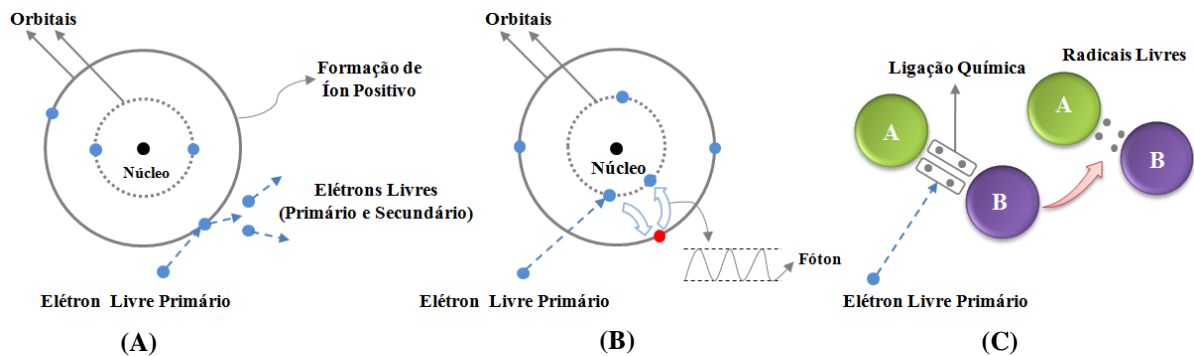
Fonte: Elaborado pelo autor.

São as colisões inelásticas entre elétrons rápidos e espécies neutras do gás que promovem ionizações gerando novos pares elétron-íon (Figura 2.A) (RACK, 2011). Quando as colisões ionizantes são favorecidas a concentração de íons cresce e o sistema passa a ser caracterizado como um estado de plasma. Além das colisões ionizantes, a energia transferida no processo de colisão pode promover elétrons, ligados a átomos, para níveis de maior energia, produzindo espécies em estados excitados. Tais estados são altamente instáveis e tendem a voltar muito rapidamente ($\sim 10^{-8}$ s) para o estado fundamental com a emissão da energia excedente, na forma de fótons (Figura 2.B) (MOROSOFF, 1990). Isto explica a luminescência característica do plasma tão bem como a denominação Plasmas de Descargas Luminescentes.

Finalmente, processos de colisão elétrons-espécies neutras podem promover também rompimento de ligações em moléculas, gerando radicais livres, espécies altamente reativas que tendem a se recombinar para satisfazer as ligações pendentes (Figura 2.C). Em uma atmosfera de plasma, estes radicais reagem com espécies das superfícies expostas ao plasma

recombinando-se e incorporando nestas superfícies. De uma forma geral, pode-se afirmar que o plasma é composto por espécies reativas e energéticas, em um estado de não equilíbrio termodinâmico, apresentando íons, átomos neutros e moléculas com temperaturas próximas a ambiente (CASTRO, 2013). Por esta razão, são chamados de plasmas frios e possibilitam o tratamento de materiais sensíveis a temperaturas elevadas. Assim, quando um material é exposto ao plasma, a interação de espécies ativadas com espécies da superfície promove sua alteração que pode ocorrer pela incorporação ou remoção de espécies, deposição de filmes ou até mesmo implantação iônica.

Figura 2 - Ilustrações para os processos de: (A) ionização, (B) espécies excitadas com liberação de energia na forma de luz e (C) geração de radicais livres, através da quebra de ligações químicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

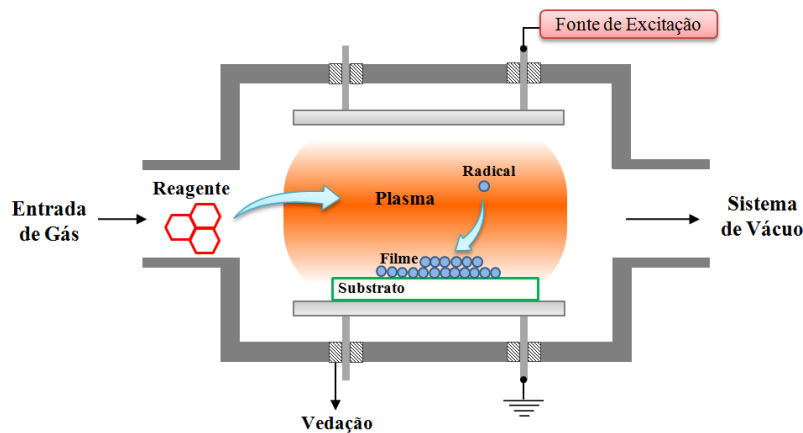
2.2 Técnicas de síntese de filmes finos

2.2.1 Deposição química de vapor assistida a plasma

Para que filmes sejam depositados a partir de um composto químico este deve ser ativado. Na técnica de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a fragmentação do precursor se dá por meio de calor. Já na técnica de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), a ativação ocorre por ação do plasma sem a necessidade de elevação da temperatura do gás. O processo pode ser mantido a baixas (1,0 Pa) ou altas pressões (> 133,3 Pa) (CIBERT et al., 2008; MOROSOFF, 1990). Para conduzir o processo à baixa pressão, Figura 3, a câmara deve ser evacuada e os gases (reagentes) de interesse para o processo introduzidos. O plasma é excitado pela aplicação de sinal elétrico contínuo ou alternado a uma antena (eletrodo ou bobina) presente na região onde encontra-se o gás ou vapor. Como os filmes depositados por

PECVD são geralmente finos (0,05 a 1,0 μm) substratos são usados para sustentá-los (MOROSOFF, 1990). Estes podem ser acomodados em diferentes partes do reator (eletrodo polarizado, aterrado ou flutuante) (SANT'ANA, 2010). O plasma funciona como agente produtivo, gerando espécies com alta energia e reatividade (radicais) a partir de colisões com elétrons energéticos primários acelerados pelo campo elétrico. Radicais livres são adsorvidas na superfície do substrato promovendo o rearranjo e até mesmo novas reações com outras espécies, gerando como resultado o filme fino (OTÁVIO, 2007; VISHWANATHAN, 1998).

Figura 3 - Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD à baixa pressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

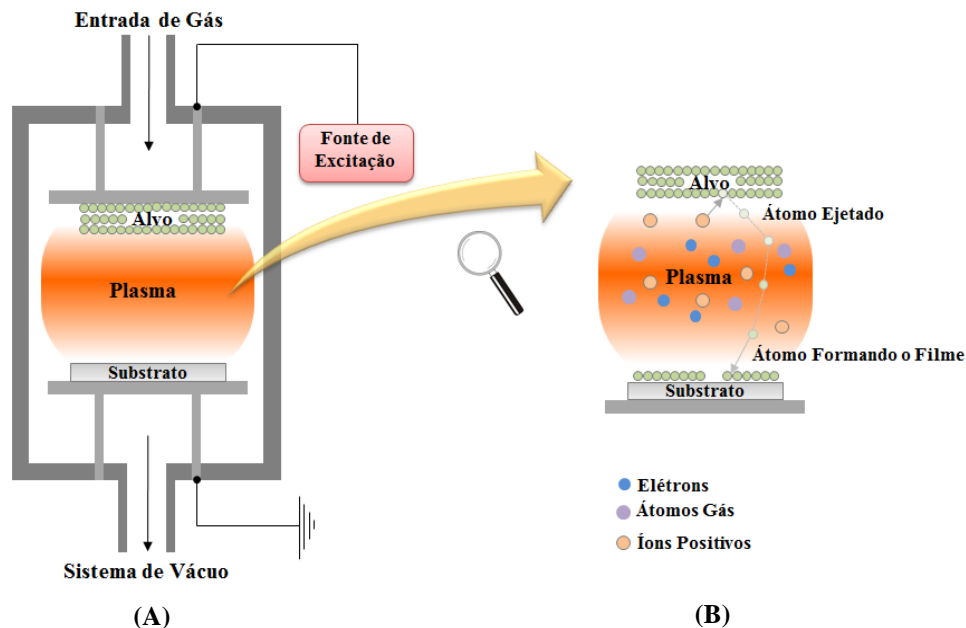
2.2.2 *Sputtering* reativo

Originalmente o *sputtering* compreende um processo físico de remoção de átomos de uma determinada superfície por meio do bombardeamento de íons positivos altamente energéticos (HE, 2003). No entanto em 1853, esta técnica foi utilizada pela primeira vez para deposições de filmes finos, passando a ser classificada como processo de deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition* - PVD) (ROSÉN, 2006).

A Figura 4 esquematiza o processo de *sputtering* utilizado para depositar filmes finos. Na câmara de deposição o alvo, composto pelo material que se deseja depositar, é colocado no eletrodo polarizado enquanto no eletrodo aterrado os substratos são acomodados. A câmara é evacuada e preenchida normalmente por um gás inerte. O plasma é iniciado pela aplicação de sinal elétrico contínuo ou alternado ao eletrodo alvo (Figura 4.A). Íons positivos do plasma são acelerados em direção ao alvo onde colidem transferindo energia para o material. Quando a energia depositada pelas colisões iônicas é suficiente, ligações químicas entre átomos do

alvo são rompidas e espécies liberadas para a fase plasma. Quando o processo de *sputtering* gera fragmentos reativos, estes se condensam em todas as superfícies expostas ao plasma na forma de filmes finos (Figura 4.B) (HE, 2003).

Figura 4 - (A) Representação esquemática do processo de *sputtering*. (B) Ampliação para visualização do processo de formação do filme fino.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um dos principais parâmetros do *sputtering* está relacionado com a eficiência em que os átomos são ejetados da superfície do material alvo. Este parâmetro é chamado de *sputtering yield* que, de maneira geral e simplificada, pode ser descrito como (SEAH, M. P. et al., 2005):

$$Y = \frac{0,042 * \alpha * S_n * (E)}{U_o} \quad \left(\frac{\text{átomos}}{\text{íon}} \right) \quad (1)$$

onde α é um fator adimensional que relaciona a massa do íon e do átomo do alvo, S_n é o potencial de freamento nuclear do íon nos átomos do alvo, (E) é a energia do íon incidente e U_o é a energia de ligação dos átomos do alvo.

Quando é utilizado um gás reativo (oxigênio, por exemplo) o processo de *sputtering* torna-se reativo, passando a ser chamado de *sputtering* reativo. A vantagem deste método é o

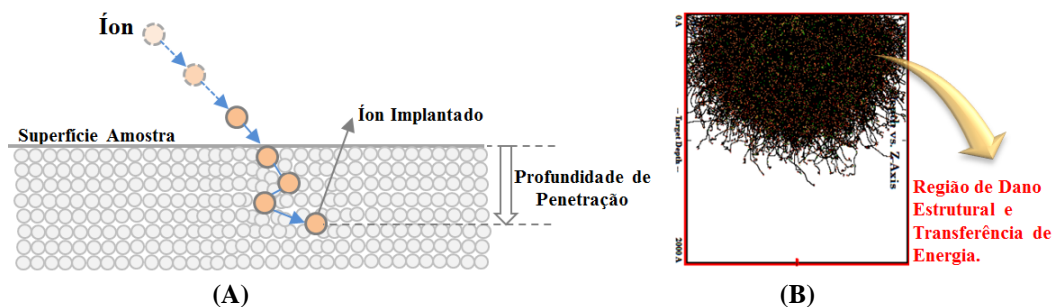
aumento na reatividade do plasma, que reflete no aumento do número de radicais e outras partículas ativadas (ROSÉN, 2006).

2.2.3 Implantação iônica e deposição por imersão em plasma

O processo em que íons são acelerados com altas energias e direcionados para uma superfície, a fim de promover modificações nas propriedades da amostra pela transferência de energia dos íons para elétrons e núcleos do alvo, é chamado de implantação iônica (Figura 5).

A implantação iônica, geralmente realizada em implantadores com feixes monoatômicos e monoenergéticos, possui como principal desvantagem o fato do feixe cobrir uma pequena área do material (SANT'ANA, 2010) sendo necessários complexos sistemas de varredura do feixe e de manipulação de amostras para proporcionar o tratamento de peças com geometrias complexas. Devido a esta limitação, variantes do processo de implantação iônica utilizando plasmas foram desenvolvidas, uma vez que toda a superfície exposta ao plasma é submetida ao tratamento (ALLAN, 2009).

Figura 5 - (A) Ilustração esquemática do processo de implantação iônica. (B) Simulação da implantação iônica realizada em programa computacional, demonstrando a região de modificação superficial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A essência do processo de implantação iônica por imersão em plasmas, IIIP, consiste no fato que o plasma possui íons positivos. Para atraí-los para um material imerso no plasma, basta aplicar polarização negativa. A energia entregue pelo bombardeamento dependerá tanto das características do plasma (densidade de íons, livre caminho médio e potencial do plasma) como do sinal de polarização (intensidade, frequência, tempo de duração, etc.) que geralmente é aplicado na forma de pulsos, para evitar o carregamento das amostras. A dose ou fluência de

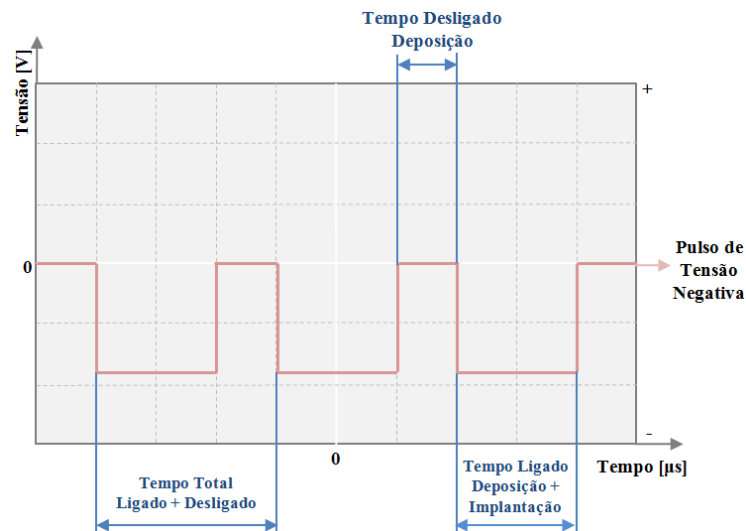
íons implantados também dependerá das condições experimentais estabelecidas, podendo-se controlar, desta maneira, as propriedades resultantes do material.

Uma técnica híbrida de deposição, derivada do processo de IIP, é a implantação iônica e deposição por imersão em plasma, IIDIP. De acordo com esta metodologia, o material a ser recoberto é imerso em um plasma de deposição. Simultaneamente ao estabelecimento do plasma, pulsos negativos são aplicados no substrato atraindo íons positivos (ALLAN, 2009). Durante o tempo ligado dos pulsos (Figura 6), íons são atraídos e implantados no material de forma simultânea ao processo de deposição de espécies de baixa energia. Durante o tempo desligado (Figura 6), há somente deposição. Neste processo, em que alterações *in situ* são possíveis pela transferência de energia de íons velozes à camada em crescimento, a relação entre o tempo ligado (Figura 6) e desligado (Figura 6) dos pulsos é definido como ciclo de trabalho (Δ) e pode ser obtido através da fórmula (KONSTANTINIDIS et al., 2011):

$$\text{Ciclo de Trabalho } (\Delta) = \frac{\text{Tempo Ligado}}{\left[\frac{1}{\text{Frequência}} \right]} * 100 = \frac{\text{Tempo Ligado}}{\text{Tempo Ligado} + \text{Tempo Desligado}} * 100\% \quad (2)$$

onde o tempo ligado somado ao tempo desligado representa o tempo de duração ou período (T) do pulso, definido como o inverso da frequência utilizada no processo.

Figura 6 - Representação do tempo ligado, desligado e total do pulso em uma série de pulsos retangulares de tensão negativa. As correlações entre os tempos desligado e ligado dos pulsos com os processos de deposição e de implantação iônica na IIDIP também são apresentadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3 DETALHES EXPERIMENTAIS

3.1 Procedimento de limpeza dos substratos

Placas de vidro do tipo soda-cal-sílica (10 x 20 x 0,98 mm), aço inoxidável polido AISI 304 (10 x 20 x 0,79 mm) e alumínio (10 x 20 x 1,2 mm), foram utilizados como substratos para as deposições.

Os substratos não metálicos e metálicos foram limpos em duas etapas. Na primeira foram utilizados banhos de ultrassom aquecidos utilizando uma cuba Cristófoli de 2,5 litros para eliminar contaminantes e demais sujidades das amostras. De acordo com o substrato foram utilizados dois tipos específicos de detergentes, Det Limp S32 (marca Chemco) para vidros e *Oakite Aluminum Cleaner NST* (marca Chemetall) para metais. A Tabela 1 descreve, em detalhes, o procedimento de limpeza utilizado.

Tabela 1 - Descrição do procedimento de limpeza química dos diferentes substratos.

Amostras Não Metálicas	Amostras Metálicas
Água + detergente (Det Limp S32) → 2 ciclos de 8 minutos cada, com cuba de ultrassom aquecida	Água + detergente (Oakite Aluminum Cleaner NST) → 2 ciclos de 8 minutos cada, com cuba de ultrassom aquecida
Enxágue das amostras em água corrente	Enxágue das amostras em água corrente
Água deionizada → 2 ciclos de 8 minutos cada, com cuba de ultrassom aquecida	Água deionizada → 2 ciclos de 8 minutos cada, com cuba de ultrassom aquecida
Enxágue das amostras em água deionizada	Enxágue das amostras em água deionizada
Álcool isopropílico → 1 ciclo de 8 minutos, com cuba de ultrassom aquecida	Álcool isopropílico → 1 ciclo de 8 minutos, com cuba de ultrassom aquecida
Secagem das amostras com soprador térmico e acondicionamento em placas de Petri revestidas com papel	Secagem das amostras com soprador térmico e acondicionamento em placas de Petri revestidas com papel

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na segunda fase as amostras foram anexadas ao eletrodo superior do sistema de plasma, usando fita adesiva, e submetidas a um procedimento de plasma de ablação para realizar uma limpeza mais profunda e ativar a superfície dos substratos. Os parâmetros empregados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros do plasma de ablação utilizado na segunda fase do processo de limpeza das amostras.

Parâmetros - Plasma Ablação	
Composição Química	50% Argônio e 50% Hidrogênio
Pressão dos Gases	1,33 Pa
Tempo	10 minutos
Potência de RF	150 W
Sinal de Excitação de Plasma	Eletrodo inferior
Aterramento	Paredes do reator e eletrodo superior

Fonte: Elaborado pelo autor.

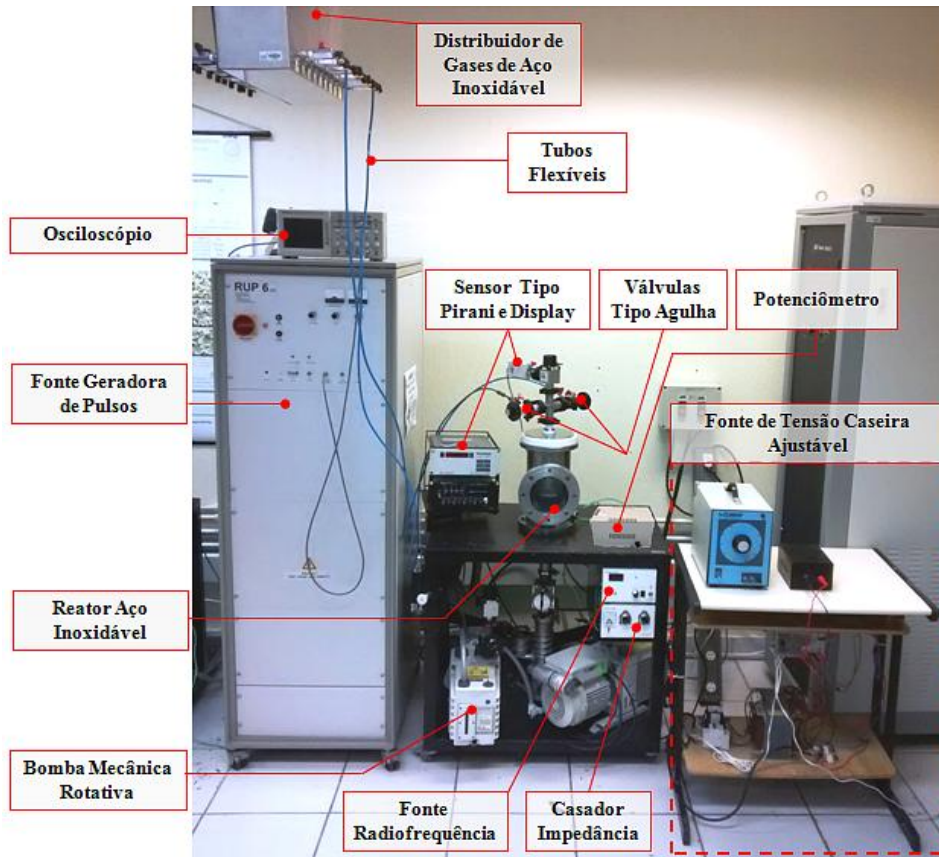
3.2 Aparato experimental e metodologia

A Figura 7 mostra o esquema do aparato experimental instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba, utilizado neste trabalho para a deposição de filmes.

O sistema é composto por um reator de aço inoxidável ($\sim 5,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) contendo em seu interior dois eletrodos circulares paralelos com 11,9 cm de diâmetro, separados por 5 cm. A pressão do sistema é reduzida com o auxílio de uma bomba mecânica rotativa (Edwards E2M18) sendo monitorada por um sensor do tipo Pirani modelo APGX posicionado no flange superior do reator. A introdução dos gases vindos de cilindros é realizada por meio de um distribuidor de aço inoxidável acoplado a tubos flexíveis de poliamida, passando por válvulas do tipo agulha (Edwards modelo LV-10K) para controle de fluxo.

Uma fonte de radiofrequência (RF) Tokyo Hy-Power RF-300 (13,56 MHz, 0-300 W) acoplada a um casador de impedância Tokyo Hy-Power modelo MB-300 fornece sinal elétrico para ignição do plasma. Uma fonte RUP6 20 da GBS Elektronik, que gera pulsos retangulares de tensão negativa com até 20 kV de amplitude e até 3 kHz também compõe o sistema. Este dispositivo permite o controle da largura de pulso ligado entre 1 e 100 μs . Um osciloscópio Tektronix modelo TDS 2014 de quatro canais digitais é utilizado para ajustar os parâmetros do sinal de polarização. Um potenciômetro para controle do aquecimento resistivo do porta-amostras e uma fonte de tensão caseira ajustável (0-1200 V) para geração de sinais de polarização com tensão contínua (Apêndice A), também são utilizados.

Figura 7 - Aparato experimental utilizado nas deposições dos filmes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Deposições de filmes por *sputtering* reativo (ciclo de deposição 1) foram realizadas no sistema da Figura 7 excitando-se o plasma com sinal de radiofrequência pelo eletrodo inferior onde encontrava-se espalhado o pó de AAA. Nestes experimentos o eletrodo superior, também utilizado como porta-amostras, e as paredes do reator foram aterrados, conforme ilustrado na Figura 8.A.

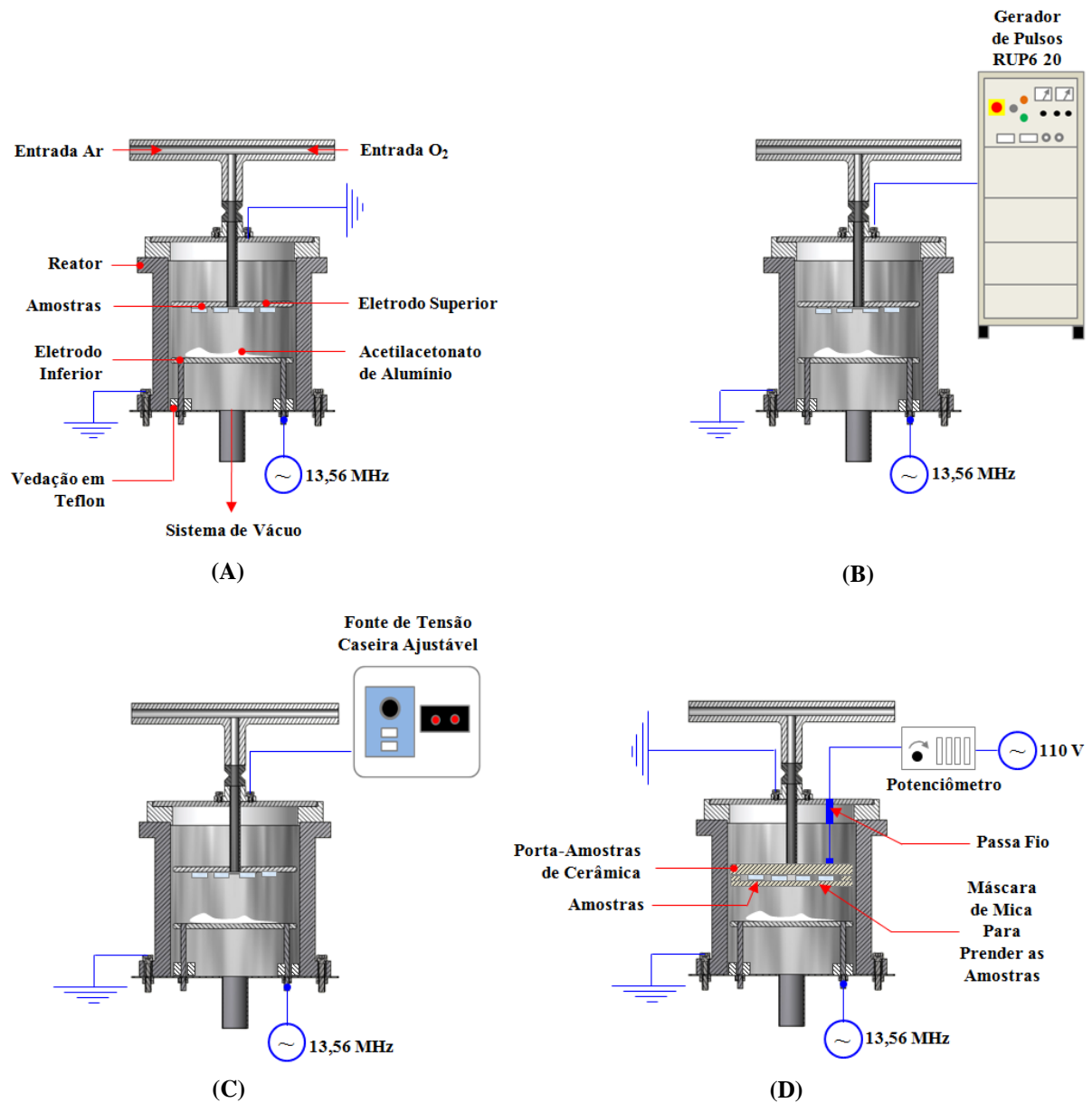
Deposições por *sputtering* reativo com bombardeamento iônico da camada em crescimento (ciclo de deposição 2) foram realizados excitando-se o plasma pelo eletrodo inferior e polarizando-se o superior com sinal pulsado (fonte RUP6) ou contínuo (fonte caseira) como esquematizado nas Figuras 8.B e 8.C, respectivamente.

No terceiro ciclo de deposições que visou realizar deposições em condições mais energéticas, foram utilizadas duas configurações diferentes. Para a deposição com maiores amplitudes de pulsos foi utilizado o mesmo esquema apresentado na Figura 8.B, por sua vez na deposição realizada com aquecimento resistivo do porta-amostras o plasma foi excitado pelo eletrodo inferior, enquanto as paredes e eletrodo superior foram aterrados (Figura 8.D). O aquecimento foi provido por um porta-amostras cerâmico dotado de resistências elétricas

internas, sendo que o controle da temperatura foi realizado por meio de um potenciômetro conectado ao porta-amstras.

As amostras foram fixadas por meio de uma máscara de mica devido a alta temperatura utilizada no sistema e permaneceram por 150 minutos no reator, em vácuo, para resfriamento.

Figura 8 - Esquema representando o local de aplicação do sinal de radiofrequência, de polarização e o aterramento para o (A) primeiro ciclo de deposições, (B) segundo ciclo de deposições, (C) segundo ciclo de deposições com sinal de polarização contínuo ($\Delta = 100\%$) e (D) terceiro ciclo de deposições com aquecimento resistivo do porta-amstras.

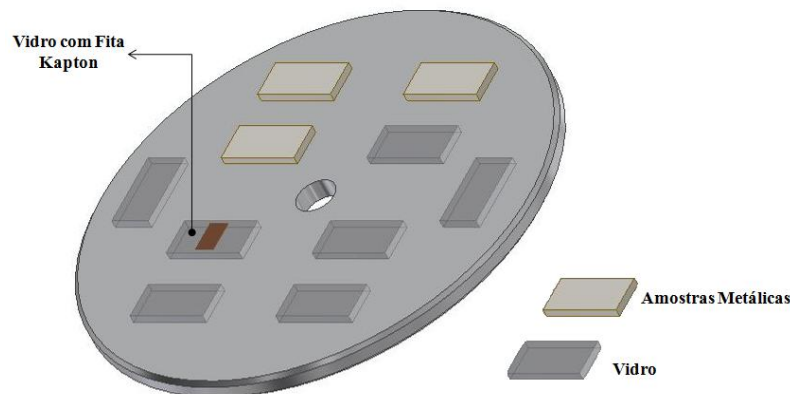


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Procedimentos

Para realização do primeiro ciclo de deposições (processo de *sputtering* reativo), os substratos foram primeiramente fixados no eletrodo superior, seguindo o mesmo padrão de posicionamento em relação ao eletrodo e também ao reator, conforme ilustrado na Figura 9.

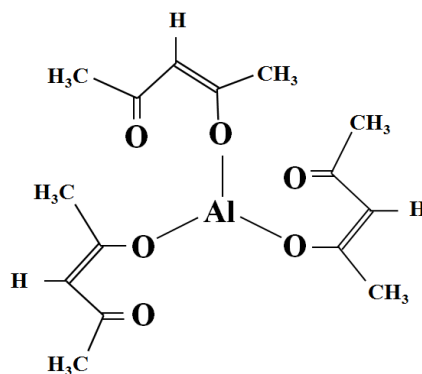
Figura 9 - Esquemático da disposição dos substratos no eletrodo superior. Cada amostra foi designada para uma caracterização específica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após esta etapa 0,8 gramas de acetilacetonato de alumínio³ (Figura 10) foram espalhados diretamente no eletrodo inferior, contrariamente ao normalmente realizado em trabalhos da literatura em que o AAA é decomposto em altas temperaturas para geração de vapor que é então conduzido à câmara de plasma.

Figura 10 - Molécula do acetilacetonato de alumínio ($C_{15}H_{21}AlO_6$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

³ Quantidade proveniente da metodologia de Nielsen (2011). Utilizado acetilacetonato das marcas Sigma Aldrich (primeiro ciclo de deposições) e Alfa Aesar (segundo e terceiro ciclos de deposições).

O sistema foi bombeado até atingir a pressão de fundo de 4,3 Pa. Misturas contendo diferentes proporções de argônio e oxigênio foram admitidas no reator de forma a aumentar a pressão do sistema para 11,0 Pa; ou seja, a pressão dos gases (oxigênio e argônio) foi de 6,7 Pa, mesma pressão utilizada no trabalho de Nielsen (2011). O plasma foi gerado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao eletrodo contendo o pó de AAA (inferior). O tempo de deposição foi fixado em 90 minutos.

Foram conduzidas oito diferentes deposições, renovando, em cada um dos ciclos, o pó de acetilacetato. De forma inovativa variou-se a composição química da atmosfera do plasma através do aumento da proporção de oxigênio (O₂%) na mistura de gás (0 a 100%), enquanto que o argônio foi proporcionalmente diminuído para manter a pressão dos gases em 6,7 Pa e a pressão total constante em 11,0 Pa. Matematicamente a proporção de oxigênio (O₂%) na mistura pode ser expressa como $100 \times [\text{pressão parcial O}_2/\text{pressão dos gases}]$.

Devido ao fato do fluxo não ter sido controlado durante as deposições, suas medições foram realizadas após as deposições terem sido conduzidas por meio de fluxômetros de massa da marca MKS MASS FLOW. As proporções e os respectivos fluxos de gases adicionados em cada deposição são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Proporções de oxigênio/argônio e o fluxo de gás empregado em cada uma das oito deposições. Medidas realizadas com auxílio de fluxômetros de massa, após as deposições.

Proporções Oxigênio/Argônio			
Proporção Oxigênio (%)	Fluxo Oxigênio (sccm)	Proporção Argônio (%)	Fluxo Argônio (sccm)
0	0	100	9,21
10	1,83	90	8,20
20	2,16	80	7,53
25	2,25	75	7,00
40	2,83	60	6,01
60	3,51	40	4,52
80	4,65	20	2,80
100	5,70	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na segunda série de experimentos as proporções de oxigênio e argônio (em pressão) foram mantidas fixas em 25 e 75%, respectivamente, valores considerados ótimos nos resultados da seção anterior. Neste caso, todavia, associou-se o processo de bombardeamento iônico ao *sputtering* reativo (processo de IIDIP). Para tal, pulsos de polarização de 600 V foram aplicados ao porta-amostras (eletrodo superior) e o plasma foi gerado (eletrodo inferior) nas mesmas condições estabelecidas na primeira série de experimentos. De acordo

com Prado (2015), filmes de alumina foram obtidos associando-se plasmas de argônio com pulsos de polarização das amostras de 600 V, justificando a escolha deste parâmetro no presente trabalho. De modo a estudar a influência do bombardeamento iônico durante a deposição, foram preparados seis conjuntos de amostras, variando-se, em cada um deles, o ciclo de trabalho (0, 5, 10, 15, 20 e 100%) e mantendo-se a frequência e o período dos pulsos em 2000 Hz e 500 μ s, respectivamente. Um único procedimento de deposição foi conduzido com a configuração elétrica invertida, empregando-se ciclo de trabalho de 20% e com os demais parâmetros mantidos idênticos. Neste caso, o plasma foi excitado com radiofrequência pelo porta-amostras enquanto o eletrodo inferior contendo o pó foi polarizado com os pulsos. Por esta razão, os resultados correspondentes a esta metodologia serão rotulados como os de “polarização invertida”.

As temperaturas do eletrodo inferior e do porta-amostras para as séries de deposições 1 e 2, medidas por um termômetro digital assim que o reator foi aberto, não excederam 60°C, valor próximo do encontrado por Nielsen (2011).

Para a terceira série de deposições as proporções de oxigênio e argônio foram novamente mantidas fixas em 25 e 75%, respectivamente. Os procedimentos utilizados foram os mesmos das séries anteriores. No entanto, para estudar o efeito da alta energia sobre as propriedades dos filmes, foram realizadas duas deposições alterando a pressão de trabalho, tempo de deposição, ciclo de trabalho, intensidade dos pulsos de polarização (P) e temperatura do porta-amostras (T). Os parâmetros foram alterados com base nos resultados obtidos nas séries de deposições 1 e 2, além dos resultados encontrados na literatura (CIBERT et al., 2008; NIELSEN, 2011; PRADO, 2015; SARAQUINOS et al., 2010; TIAN et al., 2007; YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). A Tabela 4 apresenta detalhadamente os parâmetros utilizados na terceira série de deposições.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no terceiro ciclo de deposições.

Parâmetros de Deposição									
Deposições Envolvendo Mais Altas Energias									
Ciclo	Intensidade dos Pulsos de Polarização (P)	Temperatura Porta-Amostras (T)	Ciclo de Trabalho (Δ)	Tempo de Deposição	Composição Química		Pressões		
					O ₂	Ar	Gases	Base	Trabalho
3	0 V	410°C*	0%	28 min.	25%	75%	2,0 Pa	2,0 Pa	4,0 Pa
	1200 V	75°C**	20%***	60 min.	25%	75%	2,0 Pa	2,0 Pa	4,0 Pa

* Temperatura obtida por um termômetro digital em um experimento controlado sem plasma, mas nas mesmas condições utilizadas durante a deposição.

** Temperatura medida por um termômetro digital assim que o reator foi aberto.

*** Frequência e o período dos pulsos: 2000 Hz e 500 μ s, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor.

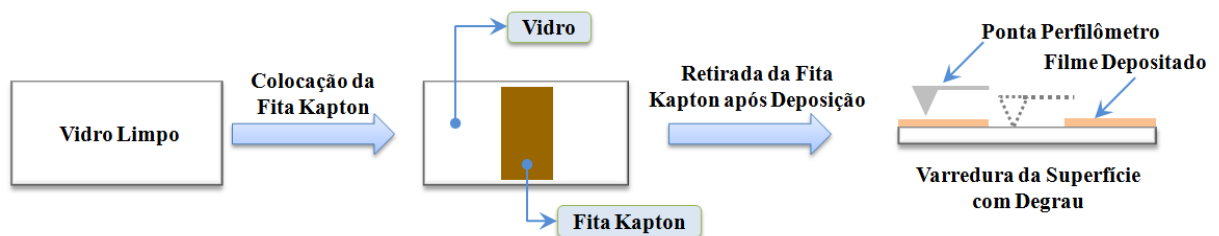
3.4 Técnicas de caracterizações empregadas

3.4.1 Perfilometria

A perfilometria é a técnica que utiliza o movimento de uma ponta sob uma determinada superfície para gerar perfis superficiais em duas dimensões. Estes perfis fornecem informações sobre a topografia (rugosidade) e espessura de materiais ou filmes finos (HORA, 2008).

No presente trabalho a espessura foi avaliada em filmes depositados sobre lâminas de vidro de microscópio com degrau delineado durante a deposição. Para isso, parte da superfície do vidro foi recoberta com uma fita resistente ao plasma chamada Kapton (marca 3M modelo 5413) e exposta ao procedimento de deposição. Após a deposição, a máscara de Kapton foi removida revelando o degrau entre as regiões exposta e protegida (Figura 11).

Figura 11 - Esquemática do processo de geração do degrau nas amostras para medir a espessura do filme através da perfilometria.

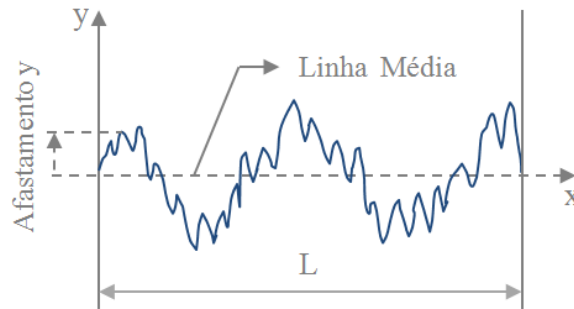


Fonte: Elaborado pelo autor.

A altura do degrau foi determinada por meio do perfilômetro Dektak 150, em seis diferentes posições da amostra. A análise foi realizada considerando varreduras 2000 μm sob uma carga de ponta de 3,0 mg. A taxa de deposição foi determinada pela razão entre espessura do filme e tempo de deposição, conforme método descrito por Yamada-Takamura et al. (2001).

Na determinação da rugosidade dos filmes, depositados sobre placas de vidro, três varreduras de 2000 μm foram realizadas em diferentes pontos das amostras. Assim como na obtenção da altura do degrau, a carga aplicada à ponta foi de 3,0 mg. O parâmetro utilizado foi a rugosidade média (R_a), que é definida a partir da média aritmética dos afastamentos y , considerando a linha média e o comprimento de avaliação (L) (Figura 12).

Figura 12 - Definição da rugosidade média (Ra) a partir do perfil topográfico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A rugosidade Ra pode ser calculada através da equação descrita abaixo (DEKTAK VEECO, 2007):

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (3)$$

onde L é o comprimento de avaliação, y (x) é o afastamento em função da distância “x” acima e abaixo da linha média.

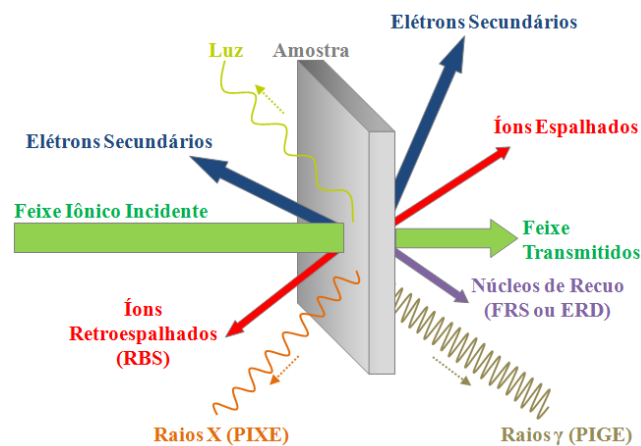
3.4.2 Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford

A técnica de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy* - RBS) pertence a um grupo de metodologias que permite a caracterização de materiais por meio da interação de feixes iônicos (exemplo: H^+ , He^+ e He^{++}) com a matéria. Esta interação produz vários sinais que são utilizados por diferentes análises espectroscópicas (Figura 13). Dentre estes sinais, a técnica RBS utiliza os íons retroespalhados que são detectados e contados, para assim prover informações sobre a massa dos centros espalhadores, profundidade de ocorrência da colisão de retroespalhamento e, concentração das espécies ao longo da profundidade da camada. (DECOSTER, 2009; HORA, 2008). Com estas informações é possível obter a composição química dos filmes de forma quantitativa, além da densidade e homogeneidade da camada depositada.

Amostras depositadas sobre placas de aço inoxidável e de alumínio foram analisadas simultaneamente pelas técnicas de RBS e de espectroscopia de recuo frontal (*Forward Recoil*

Spectroscopy - FRS ou *Elastic Recoil Detection* - ERD) no laboratório LAMFI-USP. O ângulo do feixe incidente foi de 80° com relação à superfície da amostra. Para as medidas de RBS utilizou-se partículas alfa (He^{++}) com 2,4 MeV e o detector foi posicionado a 170° em relação à direção do feixe. De forma complementar também foram realizadas análises FRS (ERD) para a avaliação da concentração de hidrogênio. Para tal análise foi utilizado um feixe de hélio com 2,2 MeV e o detector posicionado a 20° (espessura de $6 \mu\text{m}$ para o filtro de alumínio) com relação a direção do feixe. A partir da simulação dos espectros com o SIMNRA *code* (MAYER, 1999) a concentração das espécies na amostra foi obtida.

Figura 13 - Sinais gerados pela interação de um feixe iônico de alta energia (MeV) com a matéria.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR) é uma técnica analítica não destrutiva bastante utilizada, devido a sua eficiência na identificação de grupos funcionais orgânicos e inorgânicos em diversos tipos de materiais e misturas (BARBOSA, 2007; ROSÁRIO, 2012).

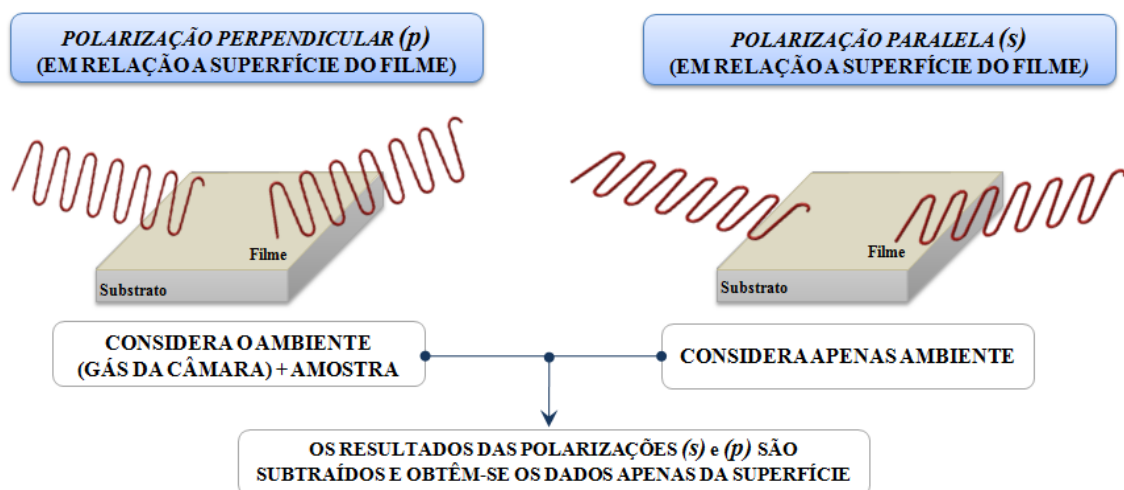
Seu princípio de funcionamento recai sobre o fato dos materiais serem constituídos por grupos funcionais que oscilam com frequências dependentes da massa e força de ligação. Quando o feixe de radiação infravermelha incide sobre o material pode ocorrer absorção da radiação, isto é, ressonância entre a frequência do feixe e a dos compostos do sólido, causando alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas e, conseqüentemente, variação do momento dipolo da molécula (ROCHA, 2007). A variação do momento dipolo é

fundamental, pois com sua ocorrência a intensidade da absorção não será nula, ou seja, ocorrerá depleção na intensidade da radiação transmitida. Como resultado, espectros são construídos a partir da medição da intensidade de radiação transmitida através da camada, em relação à intensidade do feixe incidente (BARBOSA, 2007; OLIVEIRA, 2001) em função do número de onda da radiação.

Diferentes metodologias podem ser utilizadas para obter espectros de infravermelho de amostras. O IRRAS (*InfraRed Reflectance Absorbance Spectroscopy*) é uma delas, na qual o filme é depositado sobre substratos refletivos (TURRI, 2011). A radiação incidente atravessa o filme e ao alcançar o material refletor é refletido de volta passando novamente pelo filme (URAKAWA; BÜRGI; BAIKER, 2006). Esta metodologia é bastante atrativa por melhorar a relação sinal/ruído visto que o feixe é mais atenuado por passar duas vezes na camada inspecionada.

Outro método possível é o PM-IRRAS (*Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*), que dentre os seus componentes possui um modulador fotoelástico. Este dispositivo faz com que o feixe de radiação infravermelha seja polarizado em dois componentes mutuamente ortogonais, s e p , em altas frequências possibilitando assim, uma análise com alta sensibilidade somente do filme fino (Figura 14) (DAMALIO, 2011; URAKAWA; BÜRGI; BAIKER, 2006).

Figura 14 - Ilustração esquemática do princípio de funcionamento da técnica PM-IRRAS, a partir da polarização do feixe nos componentes s e p .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o ângulo de incidência da radiação infravermelha está acima do ângulo de Brewster⁴ da água ($\theta = 53^\circ$), as bandas no espectro de PM-IRRAS podem ser para cima, indicando o momento de vibração de grupos funcionais paralelos à interface ar-filme ou para baixo, indicando o momento de vibração de grupos funcionais perpendiculares à interface ar-filme (CERIDÓRIO, 2011). Conseqüentemente esta técnica pode também ser utilizada para estudar a orientação de grupos funcionais em filmes.

As análises conduzidas neste trabalho pelo método IRRAS foram realizadas em um espectrômetro Jasco 410 FTIR, utilizando amostras depositadas sobre aço inoxidável polido. Foram realizadas 128 varreduras em cada amostra com resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados apresentados correspondem à média dos 128 espectros.

Para análise das mesmas amostras através da técnica de PM-IRRAS, foi utilizado um espectrômetro KSV PMI 550 Instrument pertencente ao Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP. Neste caso o ângulo de incidência da radiação infravermelha foi de 80° em relação à normal da amostra.

3.4.4 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva voltada para a análise da microestrutura cristalina de materiais (HE, 2003; JIANG, 2011). Seu princípio está fundamentado na lei de Bragg, definida como (CALLISTER, 2008):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

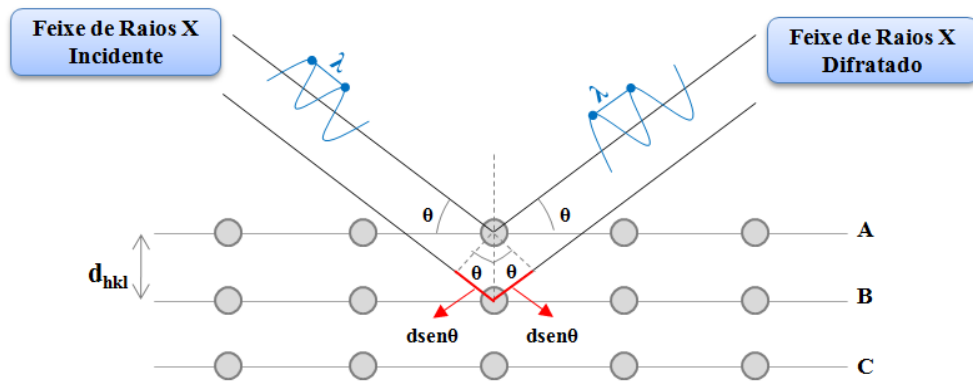
onde n é a ordem de reflexão (número inteiro), λ o comprimento de onda, d_{hkl} o espaçamento interplanar entre dois planos cristalinos e θ o ângulo de incidência dos raios X.

No momento em que um feixe de raios X incide sobre um material, com ângulo de incidência θ e comprimento de onda λ , uma porção deste feixe é espalhada em todas as direções pelos elétrons pertencentes aos átomos da estrutura cristalina. Entretanto, quando a diferença entre os caminhos óticos de feixes espalhados por átomos presentes em diferentes planos for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação (CALLISTER,

⁴ Ângulo de Brewster: ângulo em que um feixe de luz incidente não produz reflexão (CERIDÓRIO, 2011).

2008) (Figura 15), há interferência construtiva entre raios difratados maximizando a intensidade do sinal detectado (DECOSTER, 2009; HE, 2003). Elaborando-se um gráfico da intensidade de radiação detectada em função do ângulo de detecção (2θ) (Figura 16.A), chamado de difratograma, possibilita a caracterização da estrutura cristalina do material.

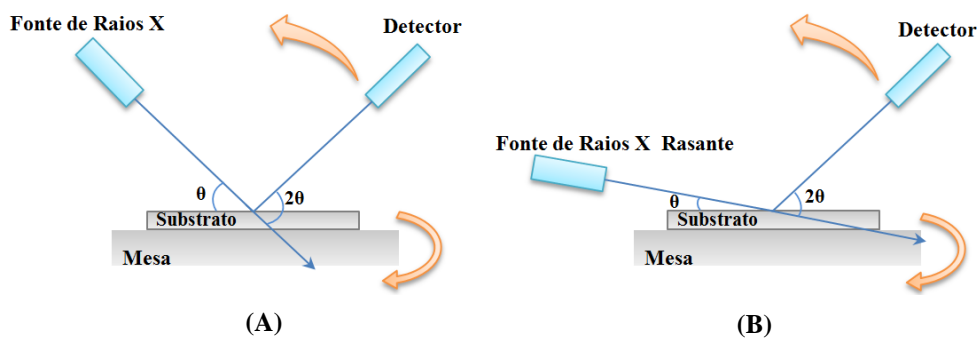
Figura 15 - Difração de raios X de acordo com a lei de Bragg para dois planos cristalográficos (A-B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para inspeção de camadas com espessuras reduzidas, existe a configuração de *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* (GIXRD), em que os raios X são incididos de forma rasante para obter uma intensidade difratada do filme fino sem a interferência da microestrutura do substrato (JIANG, 2011). As possíveis configurações desta metodologia são esquematizadas na Figura 16.

Figura 16 - Ilustração de possíveis configurações de experimentos de difração de raios X. (A) Esquema para o método DRX. (B) Esquema do método GIXRD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

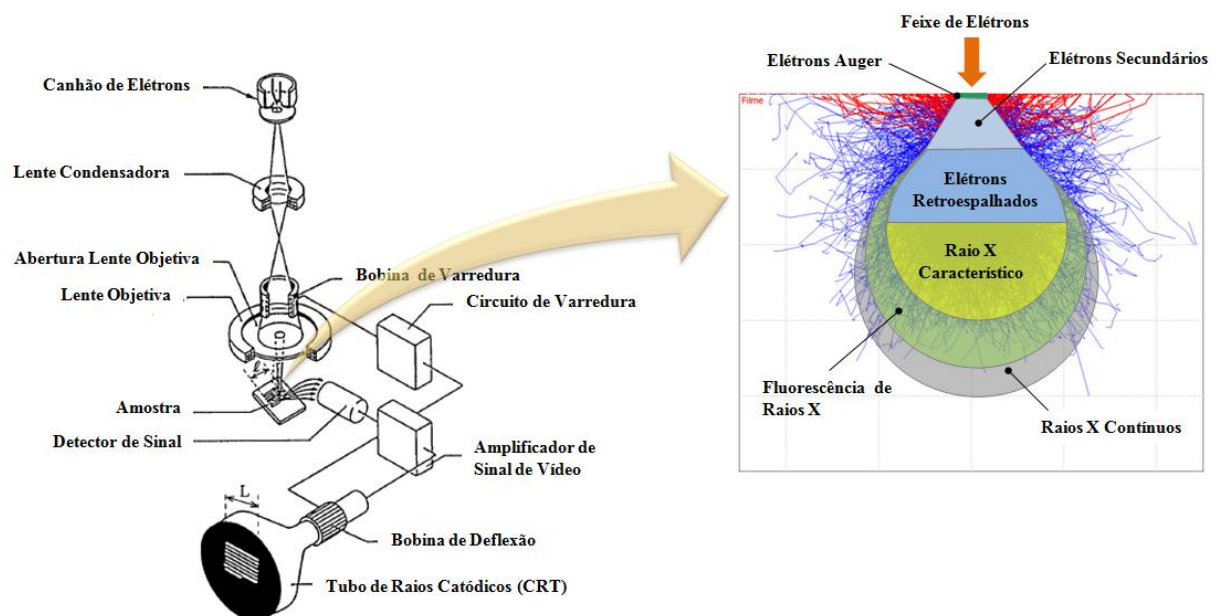
Neste trabalho os experimentos de difração de raios X foram realizados por incidência rasante em amostras preparadas sobre placas de vidro. Empregou-se um difratômetro

Panalytical X'Pert Powder XRD-6000, usando uma fonte de radiação de $\text{Cu K}\alpha$ (45 kV, 40 mA) e variando o ângulo do detector de 10 a 70° com uma taxa de 0,09° min^{-1} . O ângulo de incidência do feixe foi de 1,5°.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui seu princípio de funcionamento fundamentado na interação que ocorre entre um feixe de elétrons, focado e condensado por um conjunto de lentes específicas, e a superfície da amostra a ser analisada (JEOL LTD, 2006; RUSSEL; BATCHELOR, 2011). Conforme mostra a Figura 17 (direita) o resultado desta interação produz uma variedade de sinais, dos quais se destacam os gerados pelos elétrons secundários (indicados para observações topográficas da superfície) e retroespalhados (indicados para distinguir diferenças de composição) (HE, 2003).

Figura 17 - Diagrama esquemático com os principais elementos do microscópio eletrônico de varredura (esquerda) tão bem como a localização em profundidade dos sinais gerados quando o feixe de elétrons interage com a matéria (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disto, há também emissão de raios X do material irradiado. Como a energia dos raios X é específica para cada elemento, é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra (RUSSEL; BATCHELOR, 2011). Esta identificação é feita através da

técnica de espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS). Nestes espectros podem ser identificados quase todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; HE, 2003).

Neste trabalho, micrografias de elétrons secundários foram adquiridas de amostras depositadas sobre aço inoxidável em um equipamento Jeol JSM-6010LA. Utilizando-se as mesmas amostras e o mesmo equipamento, espectros de EDS foram adquiridos com o auxílio do detector Dry SD Hyper, com resolução de 129 a 133 eV (FWHM padrão para o Mn K_{α} a 3000 cps). A quantificação dos dados de EDS foi realizada através do método ZAF, que avalia os constituintes das amostras usando uma matriz de fatores (Z_i : efeito número atômico, A_i : absorção de raios X e F_i : fluorescência de raios X) (LENG, 2008). Já os valores de erro foram considerados como a diferença em pontos percentuais entre os resultados de EDS para o precursor (AAA) e os previstos pela fórmula estequiométrica da molécula precursora (AAA).

A Tabela 5 mostra com maiores detalhes os parâmetros utilizados para obter as micrografias e os espectros EDS dos filmes depositados.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para obtenção das micrografias e espectros EDS dos filmes depositados.

Micrografias	Espectros EDS
Energia do feixe → 2,5 kV	Energia do feixe → 3,0 kV
<i>Spot size</i> → aproximadamente 3 nm	<i>Spot size</i> → aproximadamente 6 nm
Distância de trabalho → 10 e 13 mm	Área inspecionada → aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.6 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica voltada para investigações superficiais de alta resolução em escala nanométrica (HE, 2003; MBIYU, 2004). O equipamento é composto basicamente por uma pequena ponta montada na extremidade de uma haste flexível, chamada de *cantilever* (HE, 2003). O princípio de obtenção dos perfis topográficos baseia-se na detecção da flexão do *cantilever*, que é causada pela força da interação entre a ponta e a amostra (LIU, 2010).

Os perfis podem ser obtidos de três modos diferentes: contato, não contato e de contato intermitente. No modo contato, durante a análise a ponta permanece em contato contínuo com a superfície da amostra (HE, 2003; MBIYU, 2004). No modo não contato a ponta é posicionada a uma distância suficiente da superfície para que os átomos da ponta estejam sujeitos a forças geradas pelos átomos da amostra. Já no modo intermitente o braço flexível é posicionado próximo da superfície (distância de décimos a centésimos de angstroms) e oscila tocando ou não a superfície da amostra (LIU, 2010).

Para o presente trabalho os perfis topográficos foram obtidos em filmes depositados sobre o substrato de vidro, utilizando o microscópio modelo NX10 *Atomic Force Microscope* (Park Systems) pertencente ao laboratório nacional de nanotecnologia LNNano (laboratório integrante do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM). As análises foram realizadas no modo intermitente (*tapping mode*), utilizando a sonda do fabricante NanoSensors, modelo PPP-NCHR, com taxas de varredura de 0,5 Hz, frequência de ressonância de 330 kHz e constante de força de 42 N/m.

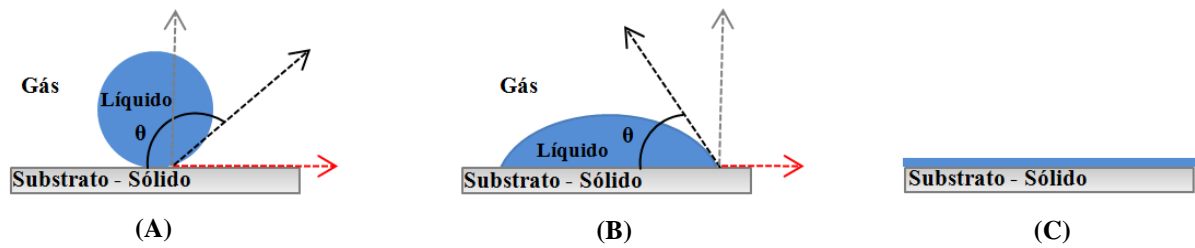
Foram empregadas áreas de varreduras de 2 μm x 2 μm e 20 μm x 20 μm , sendo esta última utilizada para avaliar as rugosidades média (Ra) e quadrática média (RMS) das superfícies.

3.4.7 Ângulo de contato

A receptividade de uma superfície a um fluido pode ser determinada depositando-se uma gota do fluido sobre a mesma e medindo-se o ângulo formado entre a superfície e a linha tangente à gota no ponto de equilíbrio entre as fases sólido-líquido-gás (Figura 18). O ângulo assim definido é chamado de ângulo de contato (θ), e representa uma forma de quantificar a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido (MOTTA, 2012).

A natureza do material pode ser determinada a partir desta quantificação considerando-se que o limiar da transição hidrofílico-hidrofóbico ocorre em 90° , isto é, para $\theta > 90^\circ$ a receptividade da superfície ao fluido (água) é baixa e a gota não se espalha, caracterizando o material como hidrofóbico (Figura 18.A). Já para $\theta < 90^\circ$ o fluido é atraído pela superfície espalhando a gota e caracterizando o material como hidrofílico (Figura 18.B). O molhamento total da superfície ocorre quando $\theta = 0^\circ$ (MOTTA, 2012) sendo o material nestas condições caracterizado como superhidrofílico (Figura 18.C).

Figura 18 - Ilustração esquemática da gota sobre uma superfície com as linhas que definem o ângulo de contato, para materiais (A) hidrofóbicos, (B) hidrofílicos e (C) superhidrofílicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No presente trabalho, a afinidade dos filmes depositados sobre vidro à água deionizada foi obtida em um goniômetro Ramé-Hart 100-00 à pressão e temperatura ambientes. Em cada amostra foram aplicadas três gotas ($0,2 \mu\text{l}$), sendo realizadas 10 leituras de cada lado da gota. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos 60 valores obtidos em cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito da composição química do plasma

Nesta seção são apresentados os resultados das análises dos filmes depositados por *sputtering* reativo do pó de acetilacetato de alumínio em plasmas de misturas de argônio e oxigênio. A proporção de oxigênio incorporada ao argônio foi variada de 0 a 100% mantendo-se a pressão total de trabalho constante em 11,0 Pa. As pressões dos gases e de fundo foram 6,7 e 4,3 Pa, respectivamente. O tempo de deposição foi de 90 minutos e o plasma foi excitado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao eletrodo contendo o AAA enquanto o porta-amostras foi aterrado. Os resultados obtidos nas caracterizações são apresentados a seguir.

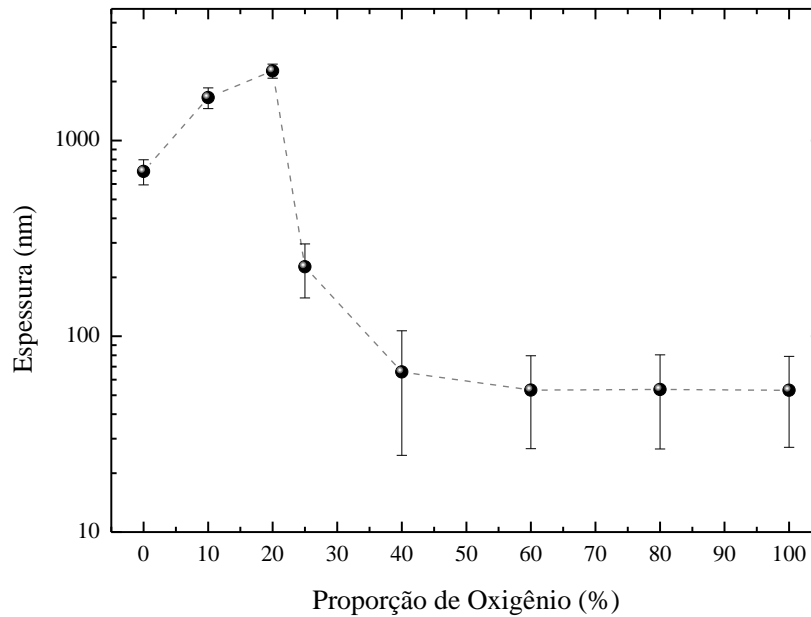
4.1.1 Espessura e taxa de deposição

A espessura dos filmes é mostrada na Figura 19 em função da proporção de oxigênio na mistura de gases ($O_2\%$). A espessura dos filmes h , inicialmente aumentou (695 para 2267 nm) quando $O_2\%$ foi elevada de 0 para 20%, porém diminuiu repentinamente (227 nm) quando 25% de oxigênio foi adicionado, mantendo-se aproximadamente constante (53 nm) para $O_2\%$ superiores a 25%.

Uma vez que o tempo de deposição foi mantido constante em todos os experimentos, a taxa de deposição apresentou rigorosamente o mesmo comportamento da espessura. Observou-se aumento na taxa de deposição de 8 para 25 nm/min com a elevação da $O_2\%$ até 20% e uma redução súbita para 3 nm/min quando 25% de oxigênio foi adicionado ao plasma. A taxa de deposição manteve-se constante em valores reduzidos (1 nm/min) quando a $O_2\%$ foi aumentada além de 25%.

Fato bastante interessante é que os resultados obtidos são coerentes com trabalhos prévios do grupo, demonstrando assim a reprodutibilidade do método empregado (PRADO, 2015).

Figura 19 - Espessura dos filmes depositados em função da proporção de oxigênio utilizada no plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, o comportamento apresentado correlaciona-se com o reportado no trabalho de Borges et al. (2015), em que foi estudada a influência do oxigênio e do nitrogênio sobre as características térmicas dos filmes de AlN_x , AlO_y e AlN_xO_y . Os filmes foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering* usando alvo de alumínio e substrato de silício. Com o aumento da proporção de oxigênio na atmosfera ficou evidenciado que a taxa de deposição dos filmes de AlO_y apresentaram um crescimento seguido de uma abrupta diminuição, exatamente a mesma tendência obtida no presente trabalho. Segundo os autores este comportamento deve-se a formação de óxido de alumínio no alvo, que são grupos estáveis, fazendo com que o rendimento do *sputtering* diminua afetando a taxa de deposição e a espessura dos filmes.

No trabalho de Nielsen (2011), taxas de deposição de 0,1 a 81,3 nm/min foram obtidas com a mudança da potência de excitação do plasma de 50 a 300 W, porém usando somente Ar na atmosfera de deposição. Considerando a adição de oxigênio, a taxa de deposição é claramente acelerada quando proporções moderadas são utilizadas (20%). Uma vez ejetadas para a fase plasma, moléculas ou fragmentos de AAA podem ser ativados antes da deposição, aumentando a reatividade geral do plasma. Devido ao fato do oxigênio possuir alta afinidade perante a porção orgânica do AAA a ativação é mais propensa de ocorrer quando o oxigênio está presente no plasma. Além disso, a interação do oxigênio atômico com o filme depositado pode também gerar sítios ativos para a deposição do filme (JIANG, 2011). Portanto, o

oxigênio favorece a ativação do plasma e das espécies do filme, acelerando o processo de deposição.

Entretanto, quando a proporção de oxigênio excede 20% existe uma alteração no balanço deposição-remoção devido às mudanças promovidas por três fenômenos. Primeiramente, a ejeção de constituintes do AAA para o plasma, através do *sputtering*, é substancialmente reduzida uma vez que a densidade de íons positivos diminui com aumento da proporção de oxigênio no plasma (MURALIDHAR et al., 1993). Segundo, a remoção de espécies já depositadas pelo processo de *etching* aumenta (SANT'ANA, 2010). Finalmente, existe uma maior probabilidade de oxidação do alumínio, liberado da molécula de AAA na fase plasma, reduzindo a disponibilidade de precursores ativos de alumínio para formação do filme, uma vez que grupos óxidos são extremamente estáveis.

Além deste fato, a composição química do precursor pode ser mudada pela interação com o oxigênio. A afinidade do oxigênio ao carbono e hidrogênio tende a remover preferencialmente orgânicos do pó AAA, tornando o precursor no reator cada vez mais inorgânico durante a deposição. Nos primeiros estágios do processo de deposição, grupos funcionais orgânicos podem ser ativados na fase plasma e incorporados na estrutura do filme, entretanto, nos estágios finais eles não são mais abundantes na atmosfera depositante, resultando em um gradiente na camada depositada em que frações inorgânicas crescem do substrato até a superfície do filme (Figura 20).

Figura 20 - Diagrama esquemático do gradiente composicional da camada, gerado pela alteração da composição química do precursor durante a deposição.



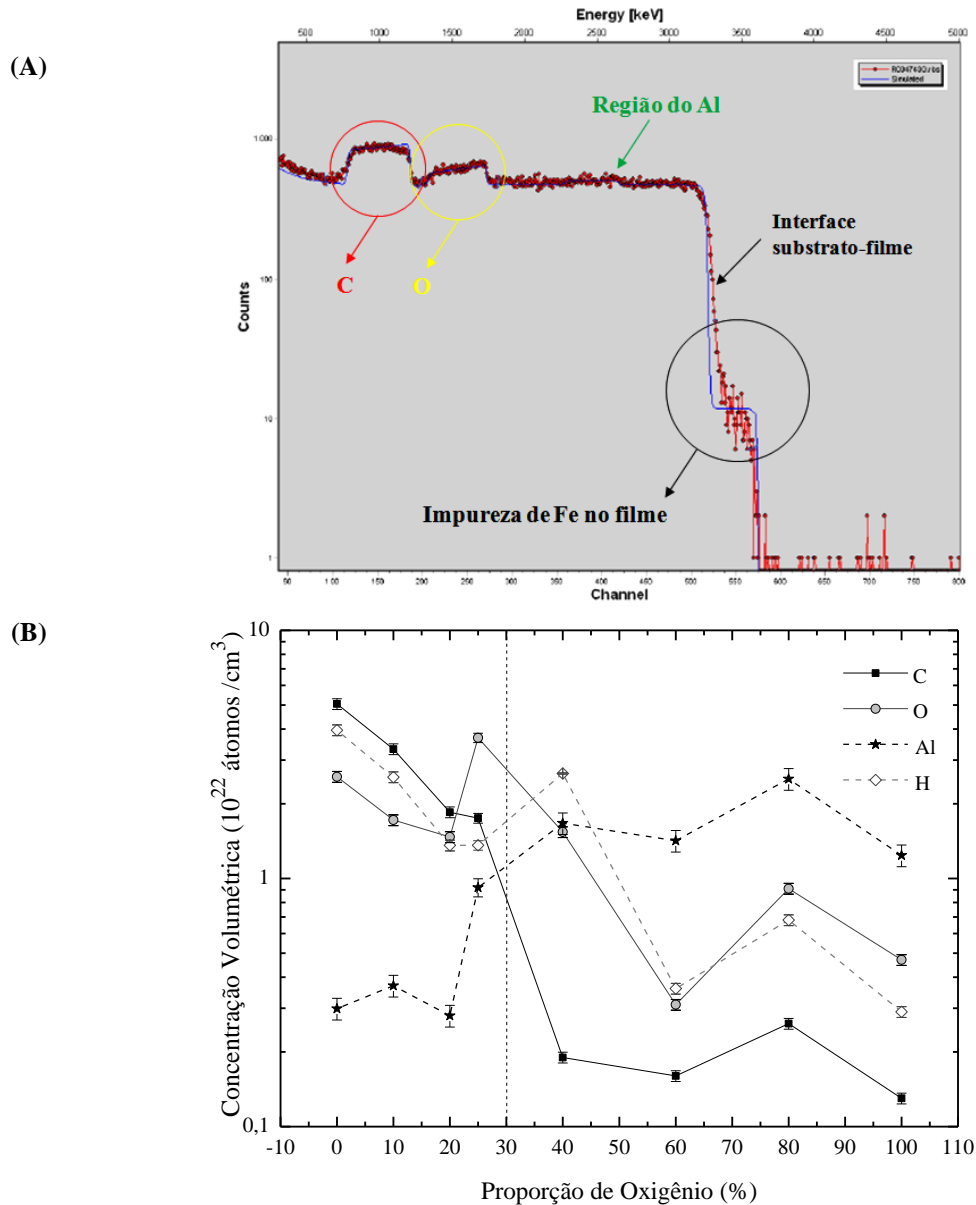
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Composição elementar

A Figura 21.A mostra o espectro de RBS da amostra depositada com 20% de oxigênio na atmosfera de plasma. A partir de espectros como este e também dos espectros de ERD, determinou-se a concentração volumétrica das espécies constituintes dos filmes, que por sua vez é apresentada em função da proporção de oxigênio na Figura 21.B. Nota-se que, para os filmes depositados com O₂% no intervalo de 0 a 20%, C, O e H são espécies predominantes

na estrutura com alumínio surgindo com densidades dez vezes menores. Enquanto a densidade dos três primeiros elementos é observada cair com o aumento da O₂% até 20%, a de Al permanece aproximadamente constante. Interessantemente, quando 25% de oxigênio é empregado no plasma, as densidades de Al e O na estrutura aumentam. Para proporções de oxigênio maiores (> 25%) a densidade de átomos de carbono é reduzida em quase 2 ordens de grandeza enquanto a de Al aumenta, tornando esta a espécie predominante na estrutura do filme. Neste caso, as densidades de oxigênio e hidrogênio assumem posições intermediárias entre as de Al e C.

Figura 21 - (A) Espectro RBS para a amostra depositada com 20% de oxigênio na atmosfera do plasma. (B) Concentração volumétrica de C, H, O e Al nos filmes em função da proporção de oxigênio no plasma. A concentração de Fe (impureza) não é apresentada devido a sua baixa intensidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos dados da Figura 21.B foram calculadas as concentrações de C, O, Al e H nos filmes, conforme mostrado na Tabela 6. Consistentemente, é observado que a concentração de C cai e a de Al cresce com o aumento da proporção de oxigênio adicionado ao plasma.

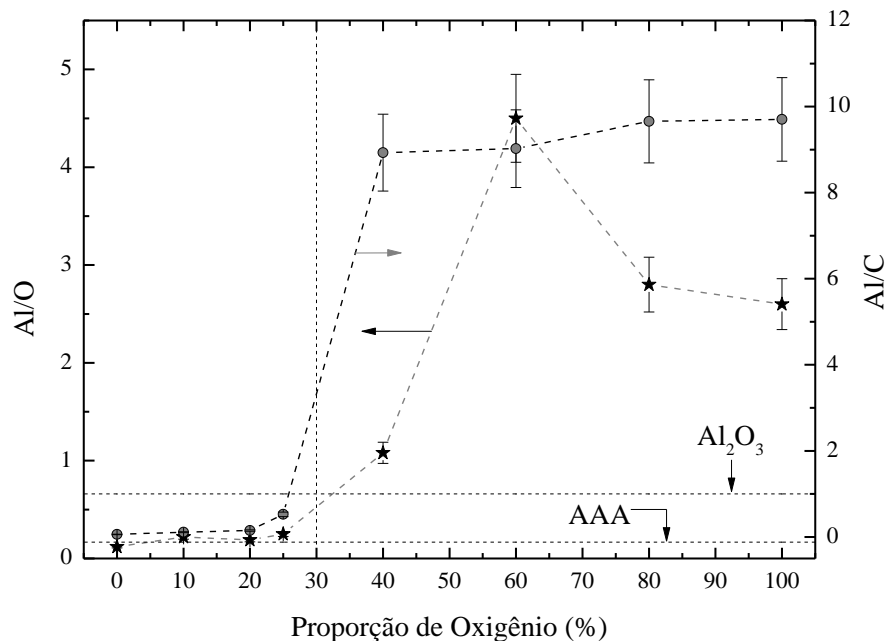
Tabela 6 - Proporção de C, O, Al e H nos filmes em função da proporção de oxigênio no plasma.

Composição dos Filmes Obtidos por RBS e ERD				
Proporção de Oxigênio (%)	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Alumínio (%)	Hidrogênio (%)
0	43	22	3	32
10	42	22	5	31
20	37	30	6	27
25	23	48	12	17
40	5	42	45	8
60	7	14	63	16
80	6	21	58	15
100	6	22	58	14

Fonte: Elaborado pelo autor.

As razões entre as concentrações de Al e O, Al/O, e de Al e C, Al/C, foram calculadas a partir dos dados da Tabela 6 e são apresentadas em função da O₂% na Figura 22.

Figura 22 - Relação Al/O e Al/C incorporado ao filme em função da proporção de oxigênio admitido no plasma. As linhas pontilhadas horizontais indicam a relação Al/O para a alumina e também para o precursor (AAA).

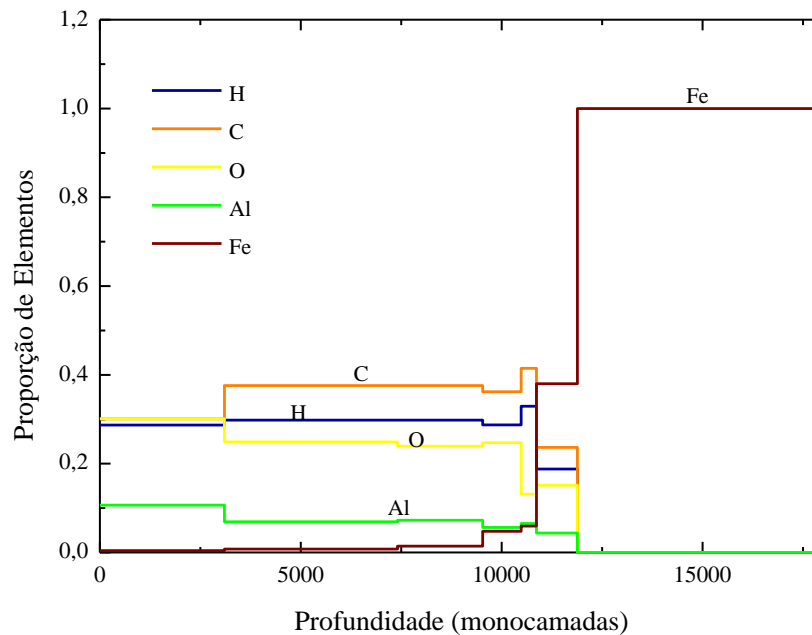


Fonte: Elaborado pelo autor.

A linha vertical pontilhada neste gráfico representa a transição de uma estrutura com excesso de carbono para outra com excesso de alumínio, mostrando que a incorporação de oxigênio na fase plasma de fato atua como um eliminador de carbono, mas quando em excesso (> 25%) tende a resultar subóxidos de alumínio.

Além disso, quando a disponibilidade de oxigênio reativo no plasma cresce, a remoção de grupos orgânicos pelo processo de *etching* do precursor também é aumentada, contribuindo para originar um gradiente na estrutura com abundância de Al nas regiões mais externas do filme. Esta proposta é apoiada pelos resultados da Figura 23 que mostra o perfil de concentração dos elementos, determinado para a amostra com maior espessura ($O_2\% = 20\%$) da série. Nota-se que, com o aumento da profundidade, a concentração de carbono sofre uma elevação em seu valor, enquanto que as concentrações de alumínio e oxigênio apresentam comportamento inverso, ou seja, diminuem.

Figura 23 - Perfil de concentração para a amostra depositada com 20% de oxigênio, obtido por simulações computacionais baseadas nos resultados de RBS.

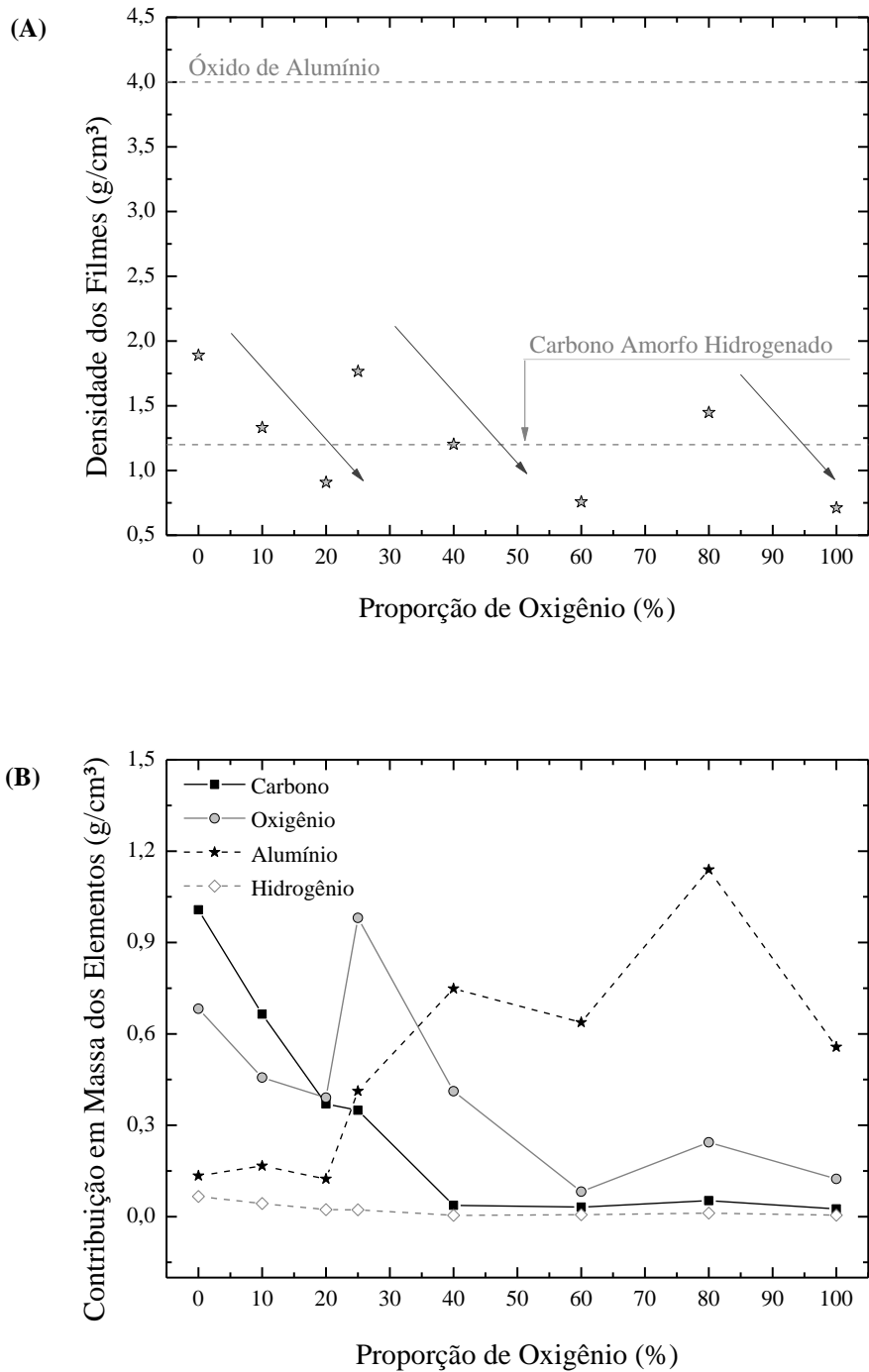


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados da concentração volumétrica (Figura 21.B) e do peso atômico dos átomos presentes nos filmes, foi possível calcular, por meio da somatória das massas dos elementos contidos no volume de 1 cm^3 , a densidade dos filmes depositados cujos resultados são apresentados na Figura 24.A.

Nesta figura também são apresentadas, pelas linhas tracejadas, as densidades do óxido de alumínio estequiométrico e de filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados por PECVD.

Figura 24 - Densidade dos filmes (A) e a contribuição em massa dos elementos C, H, O e Al na estrutura (B) em função da proporção de oxigênio no plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Notam-se variações (setas contidas na Figura 24.A) na densidade dos filmes dentro da faixa de 0,7 a 1,9 g/cm³ com o aumento na O₂%. Fica evidenciado que a densidade dos filmes está abaixo da densidade do óxido de alumínio, mas em alguns casos, acima da esperada para filmes à base de C (1,2 g/cm³) (MAÎTRE et al., 2003).

Estes resultados podem ser interpretados quando se considera a contribuição em massa de cada elemento, apresentada em função de O₂% na Figura 24.B. De uma forma geral, há crescimento na contribuição em massa do Al, mas queda na de oxigênio e de carbono. Interessante notar também que mesmo acima de 25% de oxigênio incorporado ao plasma, a densidade dos filmes é inferior à esperada para o alumínio (2,7 g/cm³).

Assim, apesar do *sputtering* geralmente produzir camadas compactas, a evolução de uma estrutura predominantemente orgânica para outra mais inorgânica com simultâneas reduções de densidade apontam para a formação de uma estrutura porosa, gerada a partir de vacâncias produzidas pela retirada de átomos da estrutura do filme.

Finalmente deve-se mencionar que o gradiente composicional detectado na estrutura do material deve afetar os resultados de densidade apresentados na Figura 24.A. Ou seja, se a densidade fosse calculada somente para a região mais próxima da superfície, valores maiores deveriam ser obtidos.

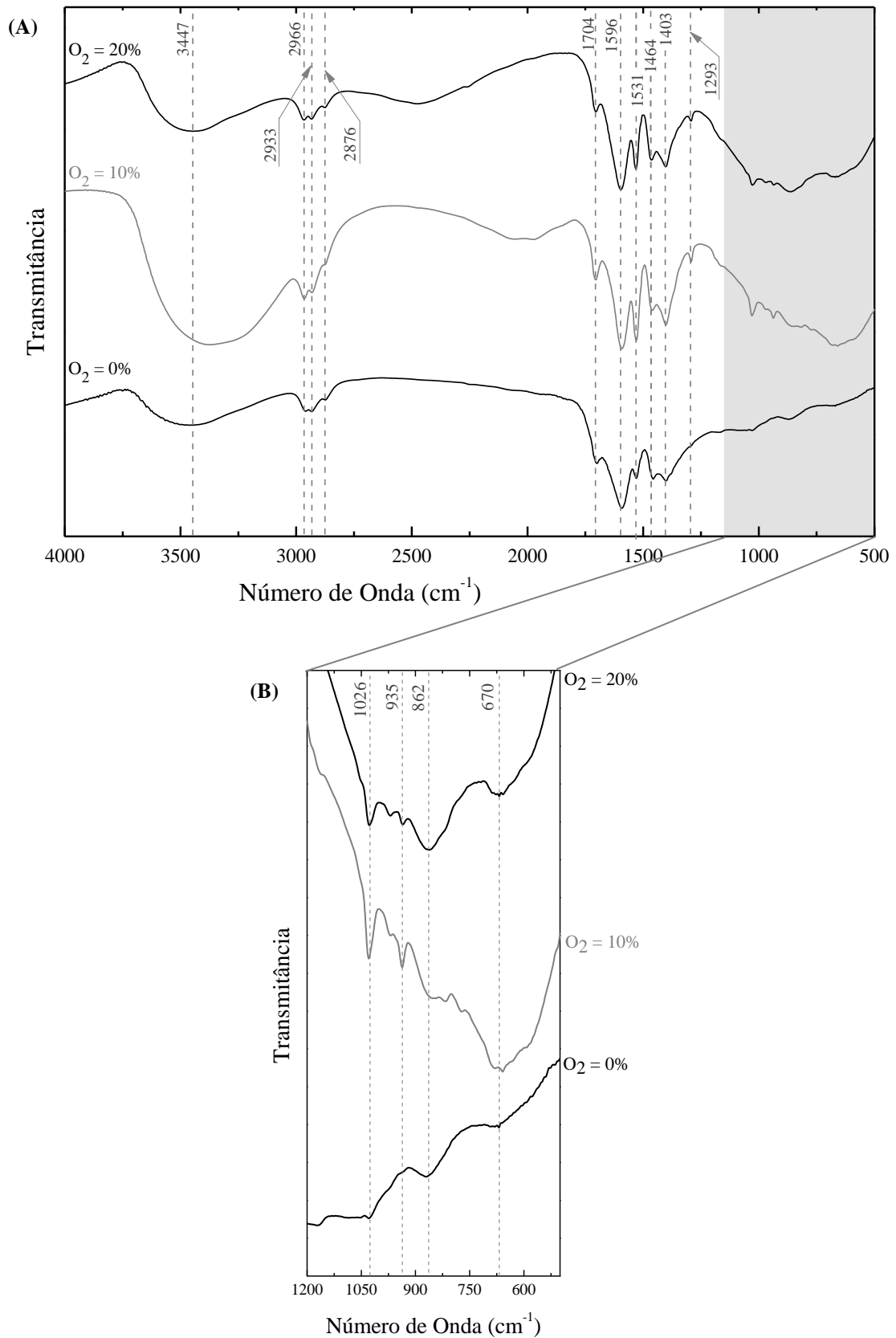
4.1.3 Estrutura molecular

Os espectros de infravermelho dos filmes depositados com proporções de oxigênio entre 0 e 20% sobre aço inoxidável polido são apresentados na Figura 25 para as regiões entre 500 e 4000 cm⁻¹ (A) e 500 a 1200 cm⁻¹ (B).

O número de onda e as identificações das principais absorções presentes nos espectros são listadas na Tabela 7.

Os espectros das demais amostras (25 a 100% de O₂) obtidos por esta metodologia não permitiram identificar absorções possivelmente em virtude da reduzida espessura das camadas resultantes. Devido a este fato não foram apresentadas.

Figura 25 - (A) Espectros de transmitância no infravermelho para os filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio no plasma. (B) Ampliação dos espectros na região correspondente aos grupos inorgânicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Número de onda das bandas presentes nos espectros de infravermelho com suas respectivas atribuições.

Absorções IR	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3447	v O-H
2966	v C-H
2933	v C-H
2876	v C-H
1704	v C=O
1596	v C=O
1531	v C=C
1464	δ C-H
1403	δ C-H
1293	δ C-H
1026	v Al=O
935	LO Al_2O_3 (*957 cm^{-1}) v C=C e v C=O (AAA)
862	v Al-O
670	TO Al_2O_3 (*630 cm^{-1}) Al-O (AAA)

Notas: LO - Modo ótico longitudinal da alumina amorfa.

TO - Modo ótico transversal da alumina amorfa.

(*) Referência: YAMADA-TAKAMURA et al., 2001.

Fonte: Elaborado pelo autor.

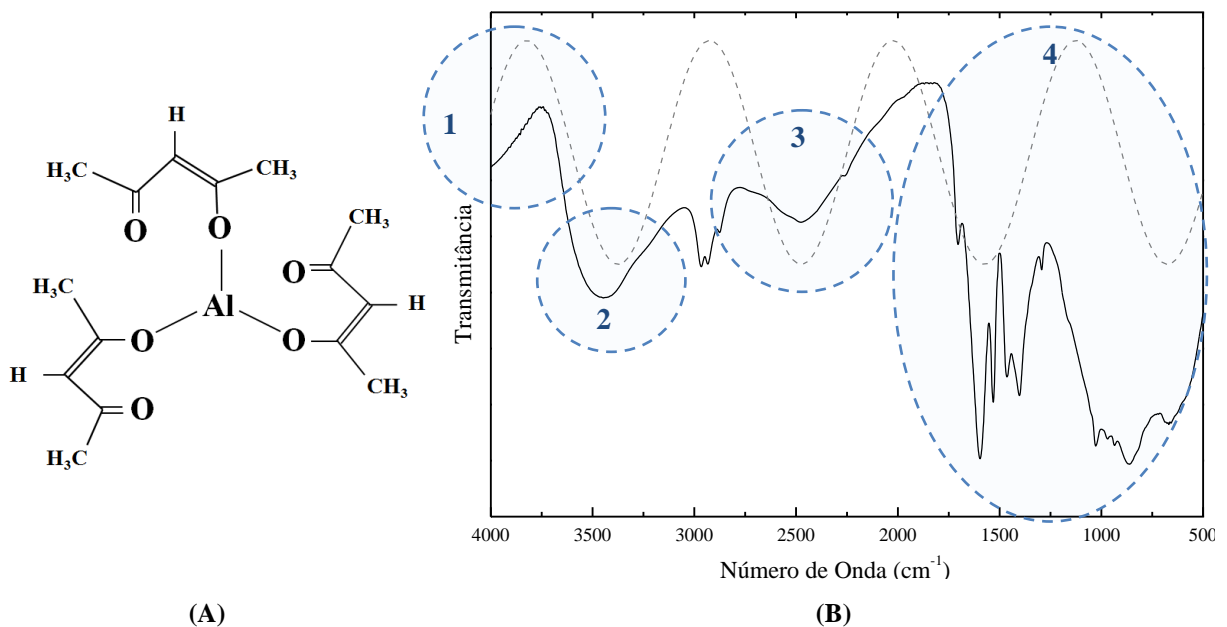
Bandas relacionadas à vibrações do tipo estiramento (v 2966, 2933 e 2876 cm^{-1}) (NIELSEN, 2011) e dobramento (δ 1464, 1403 e 1293 cm^{-1}) (NIELSEN, 2011) de grupos C-H foram detectadas juntamente com aquelas descritas como estiramento (v 3447 cm^{-1}) para grupos O-H (MARUYAMA; ARAI, 1992). Carbonilas (C=O) são identificadas através de absorções próximas a 1704 e 1596 cm^{-1} (NIELSEN et al., 2013). Bandas atribuídas a vibrações de estiramento de grupos C=C, também são detectadas em 1531 cm^{-1} (NIELSEN et al., 2013). A detecção destes grupos é consistente com a estrutura química do composto de partida, mostrada na Figura 26.A.

Na região do espectro referente aos baixos números de onda (500 - 1100 cm^{-1}) (MARUYAMA; ARAI, 1992), a presença de alumínio é detectada através das absorções em 1026 (v Al=O) (NIELSEN, 2011), 935 (LO Al_2O_3) (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001), 862 (v Al-O) (NIELSEN, 2011) e 670 (TO Al_2O_3) cm^{-1} (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001), sobrepostas a uma larga e intensa contribuição no intervalo de 500 a 1200 cm^{-1} .

O primeiro ponto que deve ser notado é o surgimento de grupos não existentes no AAA (Figura 26.A) como Al=O e o Al_2O_3 revelando que a deposição não ocorre unicamente pela ejeção de grupos que se condensam na fase sólida mas, ao invés disto, que reações homogêneas e heterogêneas contribuem para o mecanismo de formação do filme. Outro fator

a ser destacado é relacionado com a banda larga em baixos números de onda. Apesar da literatura caracterizar esta banda como sendo devida à criação de uma estrutura amorfa de óxido de alumínio (MARUYAMA; ARAI, 1992), ela também pode ter a contribuição do processo de interferência ótica. Esta afirmação baseia-se na comparação entre o espectro obtido a partir do filme de maior espessura ($O_2\% = 20\%$) com a curva senoidal simulando um processo de interferência ótica (Figura 26.B). A coincidência de alguns mínimos com bandas do espectro não esperadas para este material ($2475, 4000\text{ cm}^{-1}$) possibilitaram tal constatação.

Figura 26 - (A) Estrutura química AAA. (B) Espectro de transmitância no infravermelho do filme depositado com 20% de oxigênio no plasma e curva senoidal simulada para um processo de interferência ótica (linha tracejada). Os círculos destacam as regiões do espectro em que a interferência ótica fica evidenciada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro fato que apoia a existência do fenômeno da interferência ótica é que a radiação na faixa do infravermelho médio, utilizada pelo método IRRAS, possui comprimento de onda que varia de 2500 a 50000 nm (BARBOSA, 2007), ou seja, tem a mesma ordem de grandeza da espessura do filme depositado com $O_2\% = 20\%$ (2267 nm), condição necessária para o fenômeno de interferência ótica em filmes finos ocorrer (YOUNG; FREEDMAN, 2008).

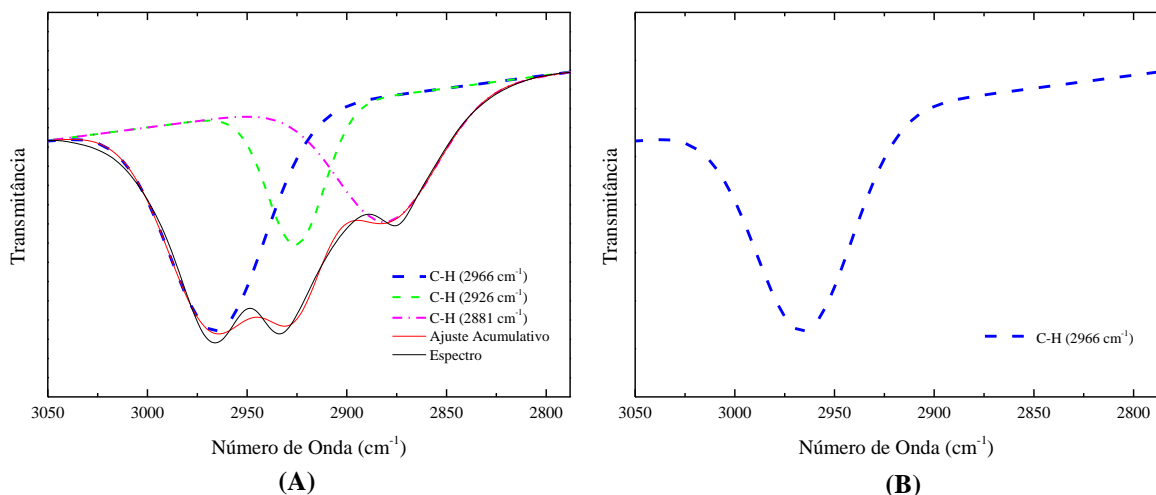
Portanto, o processo de interferência ótica pode ser apontado como responsável pelo surgimento de bandas nos espectros das amostras preparadas com 10 e 20% de oxigênio em regiões não convencionais ($2475, 4000\text{ cm}^{-1}$) para tais estruturas (círculos 1 e 3 da Figura 26.B). Além disto, as franjas de interferência podem contribuir com a intensidade de bandas

características deste material ($500-1200$, $1293-1704$, 3447 cm^{-1}) (círculos 2 e 4 da Figura 26.B).

Finalmente é importante ressaltar aqui que o AAA apresenta bandas em torno de 938 e 686 cm^{-1} (Apêndice B) relacionadas, respectivamente, às vibrações de estiramento de grupos C=C e C=O (CHAO; TSAI, 2001; NIELSEN, 2011) e de Al-O (NIELSEN, 2011) que são muito próximas das caracterizadas como devidas a vibrações da alumina (935 e 670 cm^{-1}). Todavia, a melhor concordância em número de onda das absorções dos espectros aqui apresentados com as vibrações da alumina estequiométrica (Al_2O_3) tão bem como sua observação em outros trabalhos (NIELSEN et al., 2013; YAMADA-TAKAMURA et al., 2001) levam a postular que tais absorções sejam, de fato, relacionadas a este composto.

A fim de determinar a concentração relativa de grupos C-H, Al=O e Al_2O_3 nos filmes, utilizou-se o método proposto por Lanford e Rand (1988 apud MOTA, 1992) para o cálculo da absorção integrada de bandas em espectros de infravermelho, detalhadamente descrito no Apêndice C deste documento. No entanto, para a utilização deste método é necessário que as bandas possuam relativa simetria (LANFORD; RAND, 1978), condição não atendida somente pelas bandas C-H em 2966 , 2933 e 2876 cm^{-1} que se sobrepõem formando uma banda assimétrica (Figura 25.A). Devido a este fato, foi realizada a deconvolução destas bandas (Figura 27.A) gerando como resultado bandas isoladas e relativamente simétricas em aproximadamente 2966 , 2926 e 2881 cm^{-1} , sendo que dentre estas bandas foi escolhida a banda em 2966 cm^{-1} para os cálculos da absorção integrada (Figura 27.B).

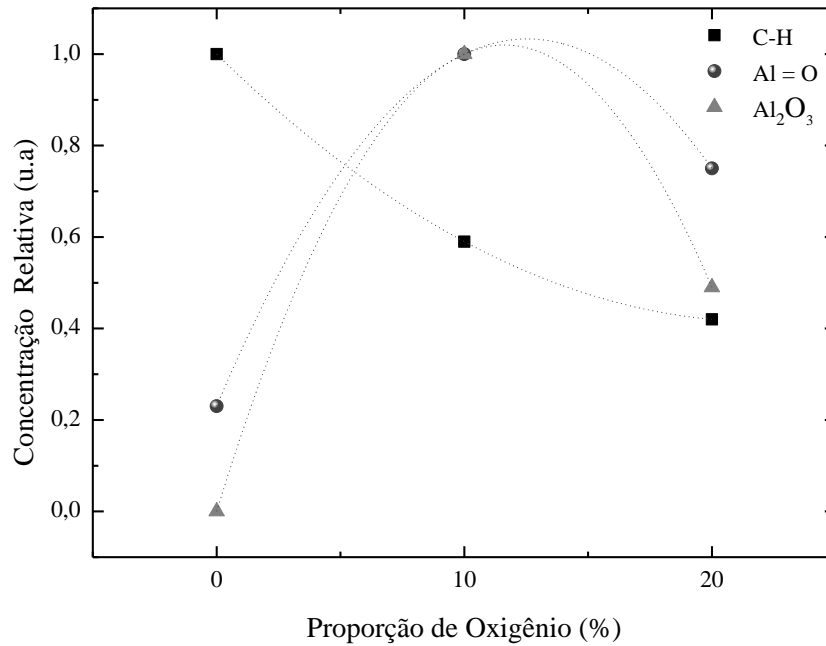
Figura 27 - (A) Espectro de infravermelho da amostra depositada com 20% de oxigênio na região da banda C-H e as deconvoluções desta banda em contribuições em 2966 , 2926 e 2881 cm^{-1} . (B) Contribuição em 2966 cm^{-1} isolada da banda C-H após o processo de deconvolução.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da concentração relativa para os grupos C-H (2966 cm^{-1}), Al=O (1026 cm^{-1}) e Al_2O_3 (935 cm^{-1}) em função proporção de oxigênio, são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Concentração relativa dos grupos C-H, Al=O e Al_2O_3 em função da proporção de oxigênio no plasma.

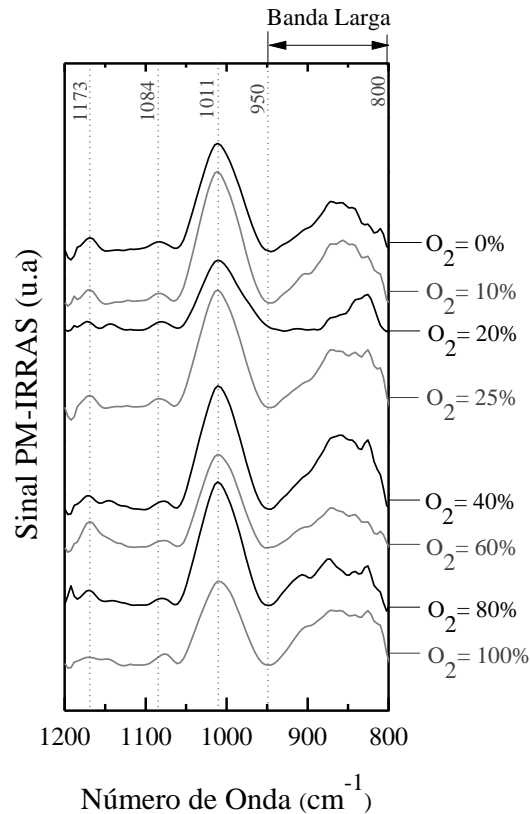


Fonte: Elaborado pelo autor.

De uma forma geral nota-se que a concentração relativa de grupos contendo óxido de Al cresce com a incorporação de baixas proporções de oxigênio no plasma enquanto a de grupos orgânicos segue tendência oposta. Na verdade, o crescimento no teor inorgânico da estrutura pode ser uma consequência direta da remoção dos orgânicos pelo enriquecimento da atmosfera de deposição em oxigênio. As quedas simultâneas nas concentrações relativas de grupos C-H, Al=O e Al_2O_3 para $\text{O}_2\%$ > 10% concordam com a queda na densidade do filme (Figura 24.A) para tais condições de deposição. É interessante observar também que a sutil oscilação na contribuição em massa do Al para a camada (Figura 24.B) quando a $\text{O}_2\%$ é aumentada de 0 a 20% é detectada também pelos resultados de concentração relativa (Figura 28), mostrando que as diferentes metodologias revelam os mesmos resultados.

Os espectros de infravermelho dos filmes obtidos pelo método PM-IRRAS no intervalo de 800 e 1200 cm^{-1} , são apresentados na Figura 29. Os números de onda e as respectivas atribuições para cada banda estão descritos na Tabela 8.

Figura 29 - Espectros PM-IRRAS de filmes depositados usando diferentes proporções de oxigênio no plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Número de onda das bandas de absorção com suas respectivas atribuições para os espectros de PM-IRRAS.

Absorções PM-IRRAS	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
1173	Deformações de grupos O-H
1084	O-H conectado a Al_2O_3
1011	$\nu \text{ Al-O}$
950 a 800	LO Al_2O_3 ($*957 \text{ cm}^{-1}$) e/ou $\nu \text{ Al-O}$ ($**860 \text{ cm}^{-1}$)

Notas: LO - Modo ótico longitudinal da alumina amorfa.
 (*) Referência: YAMADA-TAKAMURA et al., 2001.
 (**) Referência: NIELSEN et al., 2013.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando que todas as bandas estão orientadas para cima, ou seja, com momento de vibração de grupos funcionais paralelos à interface ar-filme, a contribuição mais

proeminente nos espectros ocorreu em 1011 cm^{-1} , característica de vibrações do tipo estiramento de grupos Al=O (NIELSEN, 2011).

Outra evidência da incorporação de Al é fornecida pelo surgimento da banda larga entre $800 - 950\text{ cm}^{-1}$, que pode ser oriunda da alumina amorfa (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001) e/ou vibrações de estiramento de grupos Al-O (860 cm^{-1}) (NIELSEN et al., 2013). Maruyama e Arai (1992) também verificaram o aparecimento de uma banda larga entre $500 - 1000\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de infravermelho, atribuindo-as a vibrações de grupos Al_2O_3 .

Estas duas fortes contribuições são similares em todas as amostras, mostrando não haver dependência com a concentração de oxigênio incorporada no plasma. Além deste fato, contribuições de baixa intensidade, criadas a partir de deformações de grupos O-H e O-H conectados a estrutura Al_2O_3 (GRUNDMEIER, 2010), são evidenciados em 1173 e 1084 cm^{-1} , respectivamente. Incorporação de grupos hidroxila na alumina alfa foi também reportado por Giner et al. (2013) na mesma região e usando a mesma análise.

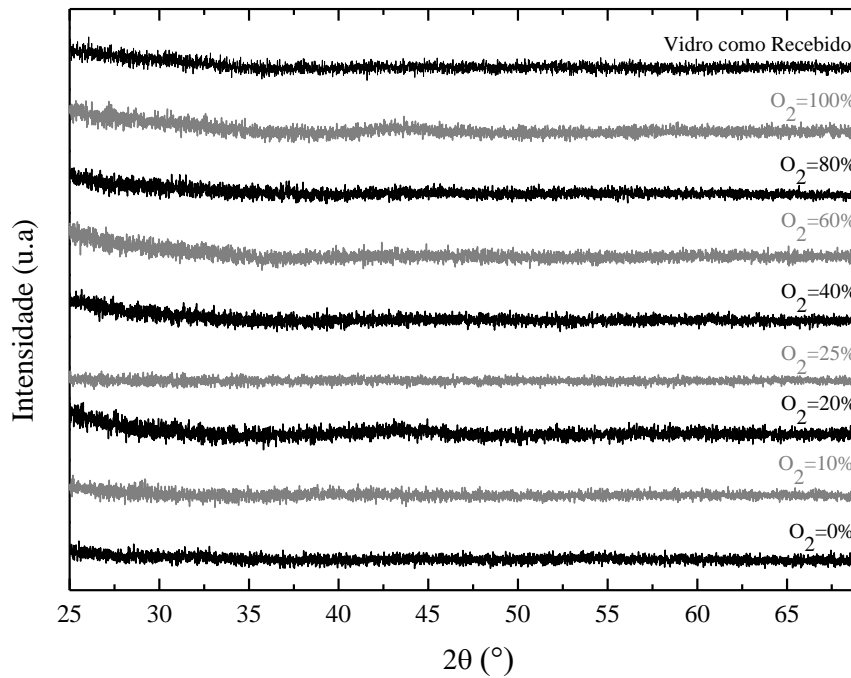
Portanto, com relação à proporção de oxigênio empregada, os espectros apresentados na Figura 29 refletem superfícies com a mesma estrutura molecular, revelando somente sutis alterações. Este resultado é atribuído à depleção de orgânicos nas regiões superficiais dos filmes, causado pela ablação do plasma bem como à natureza inorgânica do AAA nos estágios finais da deposição. De uma forma geral os resultados de espectroscopia no infravermelho revelam a criação de um filme tipo AAA quando baixas proporções de oxigênio são utilizadas na atmosfera de deposição evoluindo para estruturas óxidas quando o teor de oxigênio é aumentado.

4.1.4 Estrutura cristalina

A Figura 30 mostra os difratogramas das amostras que revelam a não precipitação de fases cristalinas nas amostras. O difratograma do substrato de vidro também é apresentado para comparação.

Os resultados obtidos são consistentes com o trabalho prévio de Nielsen (2011) bem como com outros reportados na literatura (CHRYSSOU; PITT, 1997), em que filmes de alumina amorfa foram obtidos em deposições a plasmas com os substratos mantidos em baixas temperaturas. De acordo com as medições realizadas, o porta-amostras não ultrapassou 100°C com as condições aqui empregadas.

Figura 30 - Difratoograma de ângulo de incidência rasante dos filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.5 Morfologia e composição elementar EDS

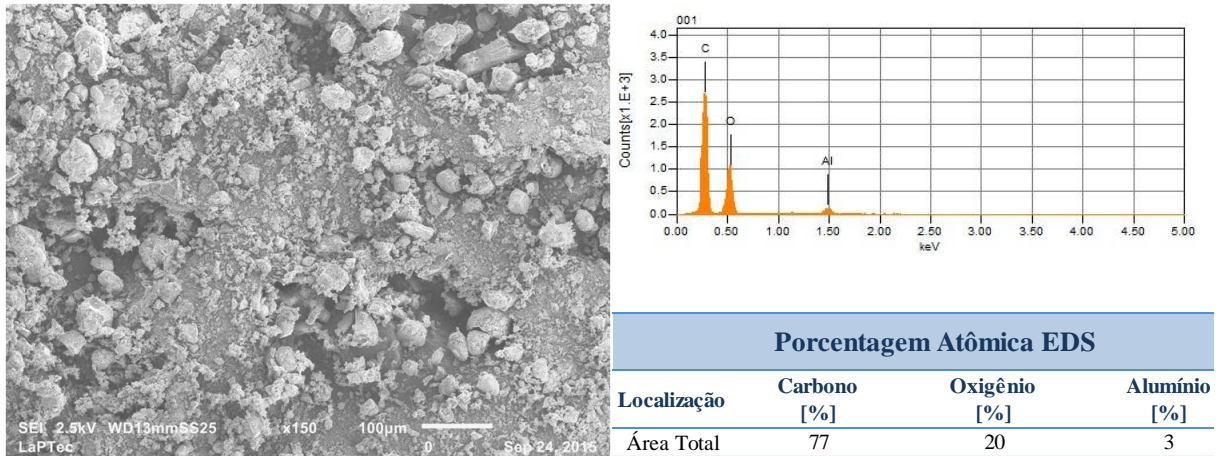
A Figura 31 apresenta a micrografia e o espectro de EDS para o AAA. Como resultado foi observado que o pó de AAA é formado por aglomerados de diferentes tamanhos, compostos por carbono (77%), oxigênio (20%) e alumínio (3%), consistentemente com a fórmula química do composto (68% de C, 27% de O e 5% de Al) visto o H não ser detectado por EDS.

Na sequência a Figura 32 mostra a micrografia e o espectro de EDS para o substrato de aço inoxidável como recebido, revelando uma superfície lisa contendo riscos e os elementos comuns⁵ (Fe, C, Ni, Si e Cr) encontrados neste material (CALLISTER, 2008).

Para cada uma das análises de EDS a profundidade máxima de penetração do feixe foi simulada através do programa *Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids* (CASINO) (HOVINGTON et al., 1997) sendo os resultados correspondentes apresentados na legenda.

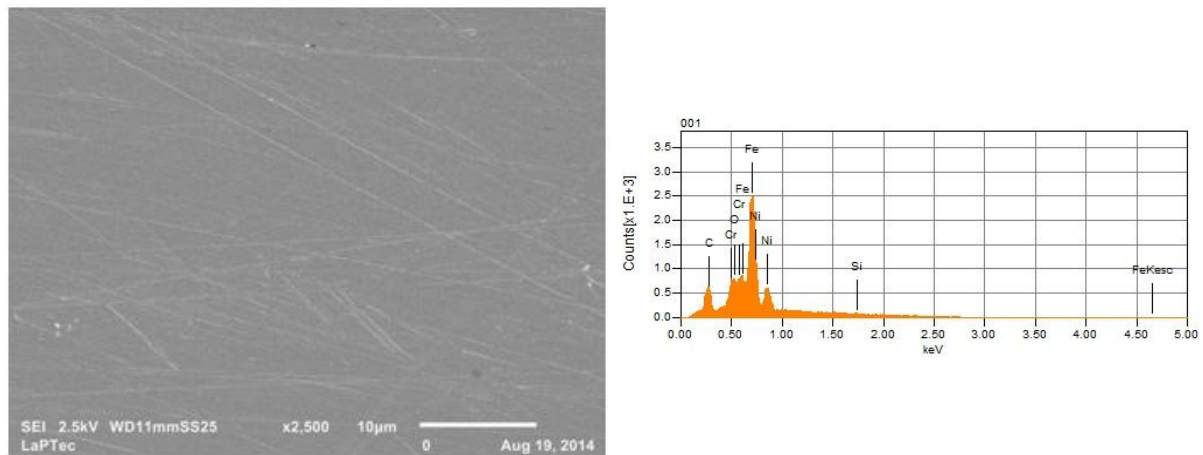
⁵ Os demais elementos do aço inoxidável (Mn, P) não foram detectados devido à baixa concentração no material.

Figura 31 - Micrografia e espectro EDS do pó de AAA. As proporções atômicas derivadas do espectro de EDS também são apresentadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 - Micrografia e espectro EDS do substrato de aço inoxidável como recebido. A profundidade de penetração do feixe de elétrons na amostra foi estimada pelo programa CASINO em 56 nm.

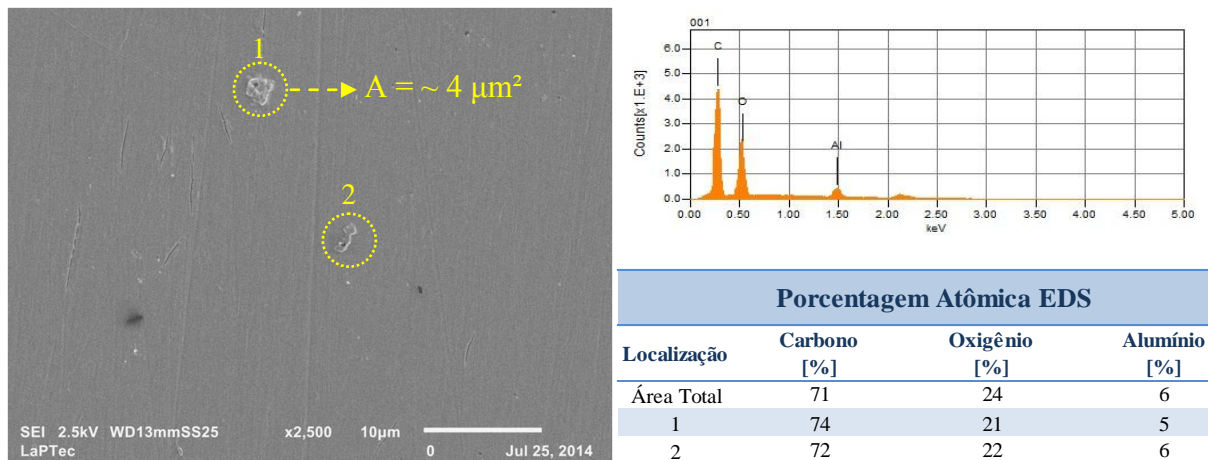


Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a submissão ao plasma de deposição ($O_2\% = 0$) a morfologia da superfície muda ligeiramente com a diminuição da presença de riscos e a aparição de partículas no filme ($\sim 4 \mu m^2$) (Figura 33).

A presença de um revestimento uniforme é prontamente confirmada através da detecção de C, Al e O e também pelo desaparecimento dos elementos do substrato no espectro da amostra. A análise EDS pontual mostrou que não existem diferenças significativas na concentração dos elementos para diferentes regiões do filme (Figura 33).

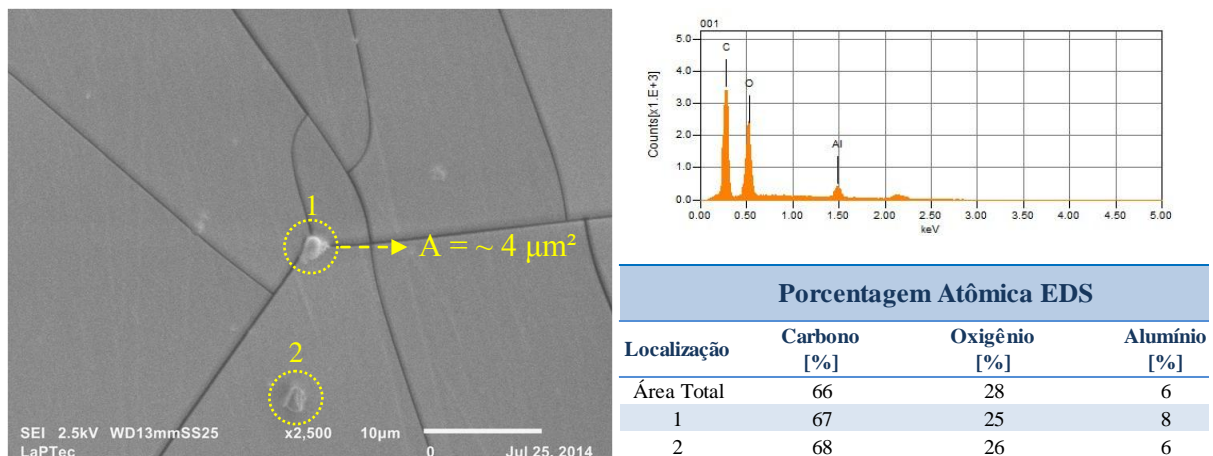
Figura 33 - Micrografia e espectro EDS da amostra depositada com 0% de oxigênio. As proporções atômicas derivadas do espectro de EDS também são apresentadas. A profundidade de penetração do feixe de elétrons na amostra foi estimada pelo programa CASINO em 152 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando a proporção de oxigênio no plasma é elevada para 10% os riscos são totalmente eliminados, conforme pode ser constatado na micrografia da Figura 34. No entanto, surgem trincas e partículas com praticamente as mesmas dimensões das encontradas nas amostras depositadas com $O_2\% = 0\%$. Analisando-se os resultados de EDS da Figura 34, nota-se que as porcentagens atômicas de carbono, oxigênio e alumínio não sofrem alterações entre as diferentes regiões do filme. Considerando-se os resultados para o AAA nota-se que as partículas evidenciadas na superfície (Figura 34) representam aglomerados que se formaram pela recombinação de fragmentos de acetilacetonato de alumínio, pulverizados para a fase plasma e que assentaram-se na superfície em crescimento.

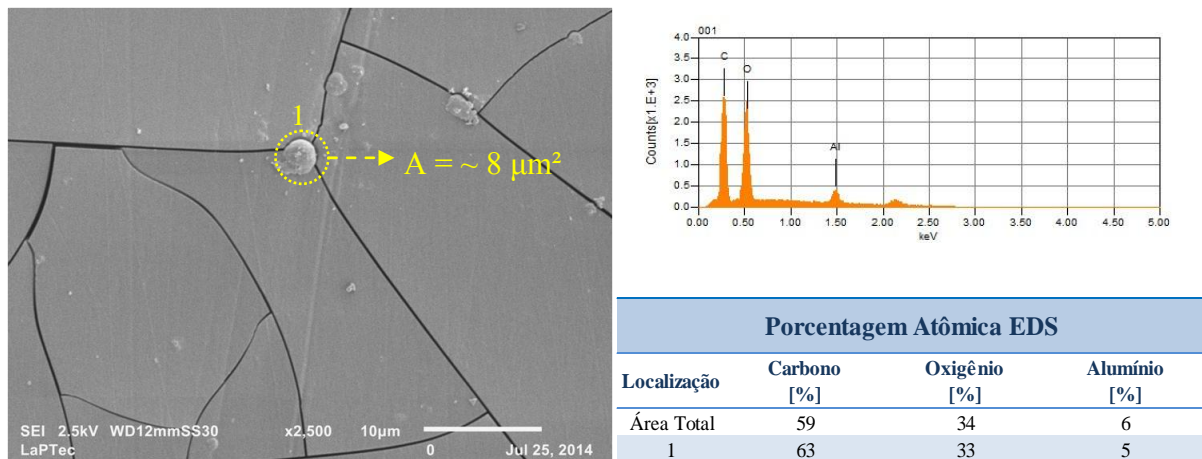
Figura 34 - Micrografia e espectro EDS da amostra depositada com 10% de oxigênio. As proporções atômicas derivadas do espectro de EDS também são apresentadas. A profundidade de penetração do feixe de elétrons na amostra foi estimada pelo programa CASINO em 157 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o oxigênio incorporado no plasma até a proporção de 20% (Figura 35), há um aumento, na quantidade e tamanho das partículas ($\sim 8 \mu\text{m}^2$) como também nos vãos causados pelas rachaduras sugerindo um maior desprendimento de toda a camada. O acréscimo na quantidade e tamanho das partículas pode ser explicado pela maior reatividade da fase plasma em decorrência da maior incorporação de oxigênio. Fragmentos do AAA ejetados para o plasma podem reagir com oxigênio produzindo novos fragmentos que afetam a concentração de espécies ativadas presentes no plasma. Postula-se aqui que as dimensões das partículas dependem das reações de múltipla etapa na fase plasma tão bem como do tempo de permanência das mesmas no plasma.

Figura 35 - Micrografia e espectro EDS da amostra depositada com 20% de oxigênio. As proporções atômicas derivadas do espectro de EDS também são apresentadas. A profundidade de penetração do feixe de elétrons na amostra foi estimada pelo programa CASINO em 172 nm.



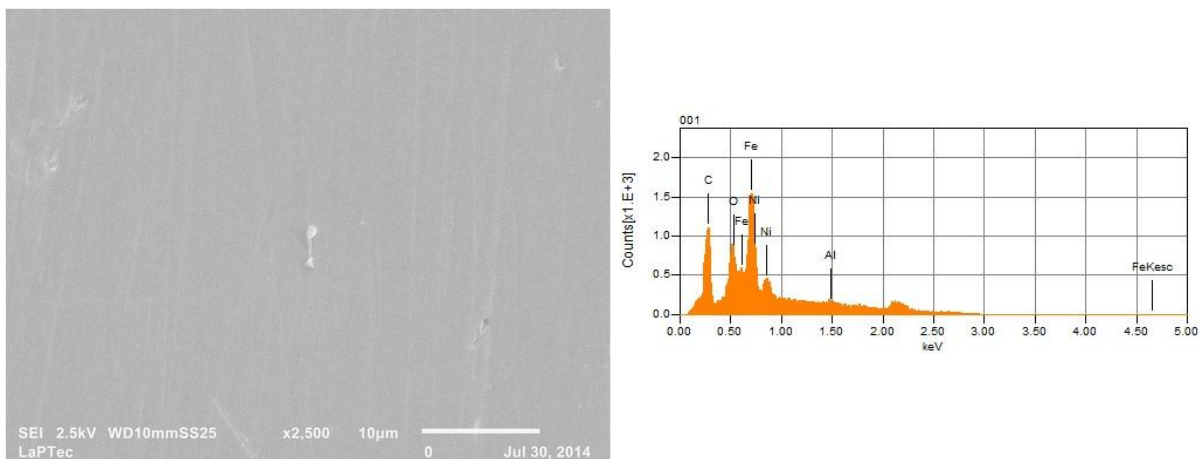
Fonte: Elaborado pelo autor.

O fenômeno de trincamento também foi observado no trabalho de Nielsen (2011), sempre que a espessura do filme ultrapassou $2 \mu\text{m}$. O autor associou as rachaduras à natureza frágil dos filmes óxidos e à elevação da tensão interna promovida pelo aumento na espessura. Carbono, oxigênio e alumínio são ainda detectados na superfície trincada. A mesma morfologia foi reportada por Suib et al. (2004) que justificaram as rachaduras presentes nos filmes de alumina amorfa, obtidos através da técnica CVD, em termos da natureza frágil do óxido metálico resultante.

Finalmente, com o aumento da concentração de oxigênio a patamares superiores a 20%, superfícies sem rachaduras e relativamente mais uniformes que o substrato são obtidas, como pode ser constatado na micrografia representativa destas condições apresentada na Figura 36.

Nos espectros de EDS destas amostras, também apresentado na Figura 36, C, O e Al provenientes do filme são marginalmente identificados pela interferência dos elementos do substrato. Todavia, a intensidade do pico de C é substancialmente maior que a observada no espectro do substrato não revestido, confirmando a presença do filme. A redução na espessura dos filmes depositados nestas condições é apontada como o principal responsável pelo desaparecimento das trincas e pela detecção de elementos do substrato nos espectros destas amostras.

Figura 36 - Micrografia e espectro EDS representativos das amostras depositadas com O₂% entre 25-100%. A profundidade de penetração do feixe de elétrons na amostra foi estimada pelo programa CASINO em aproximadamente 170 nm.



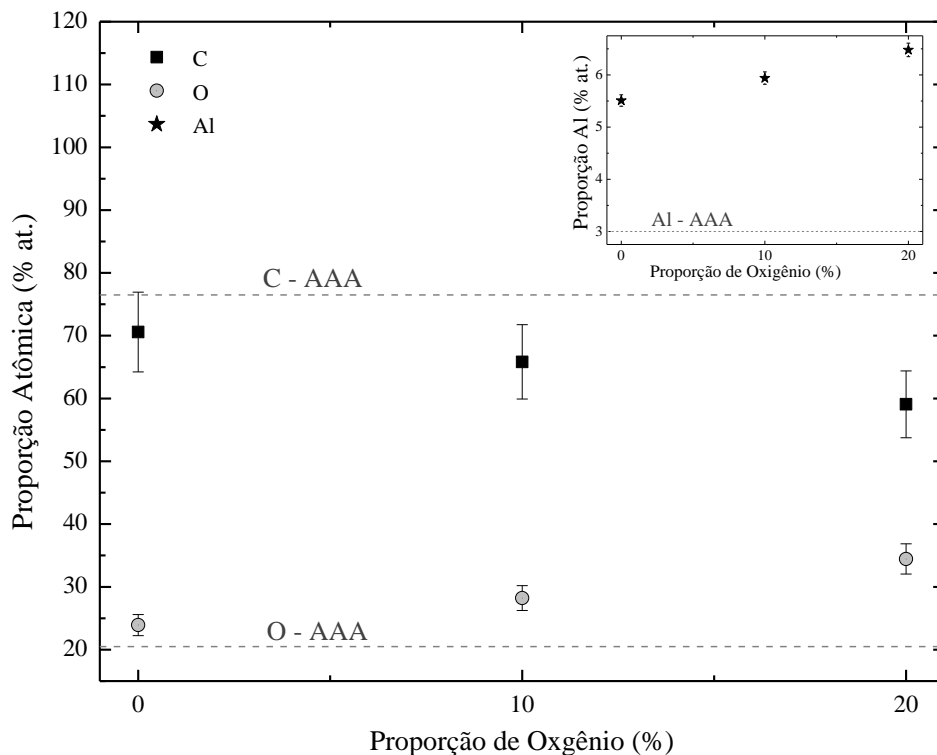
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 37 mostra as concentrações atômicas de C, O e Al em função da O₂%, derivadas dos espectros de EDS. Os mesmos resultados para o pó do AAA também são apresentados. Considerando-se a fórmula química deste composto e desconsiderando-se o H, espera-se 68% de C, 27% de O e 5% de Al. Os resultados obtidos por EDS revelam 77% de C, 20% de O e 3% de Al, em boa concordância com a fórmula química do composto. Isto mostra que, se os resultados de EDS são consistentes para o composto, o mesmo deve ocorrer para os filmes. Os valores de desvio apresentados no gráfico foram considerados como a diferença em pontos percentuais entre os resultados de EDS para o AAA e os previstos pela fórmula estequiométrica para a molécula precursora.

Carbono é o principal constituinte do filme (~ 70%) quando baixas proporções de oxigênio são empregadas, mas há uma visível redução em sua concentração quando a O₂% é aumentada para 20%. O material depositado apresenta cerca de 10% menos carbono que o composto original além de proporções de oxigênio e alumínio maiores. Isto significa que a

deposição produz perda de C e enriquecimento de Al e O. O aumento da concentração de oxigênio nos filmes pode ser atribuído ao oxigênio presente no precursor, tão bem como à incorporação de grupos oxidados formados na fase plasma e a reações pós-deposição entre oxigênio atmosférico e radicais livres presentes na superfície dos filmes (YASUDA, et al.; 1976). Por fim, a concentração de alumínio cresce com a O₂%. Estes resultados apresentam boa concordância com os obtidos por RBS (Tabela 9).

Figura 37 - Proporções atômicas de C, O e Al em função da proporção de oxigênio no plasma. As proporções atômicas para o AAA também são apresentadas para comparação (linhas pontilhadas).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 - Composição dos filmes considerando os elementos C, O e Al em função da proporção de oxigênio no plasma. Dados derivados dos resultados de RBS desconsiderando-se a presença do H.

Composição dos Filmes Obtidos por RBS			
Proporção de Oxigênio (%)	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Alumínio (%)
0	64	32	4
10	61	32	7
20	51	41	8
25	28	58	14
40	6	45	49
60	8	17	75
80	7	25	68
100	7	25	68

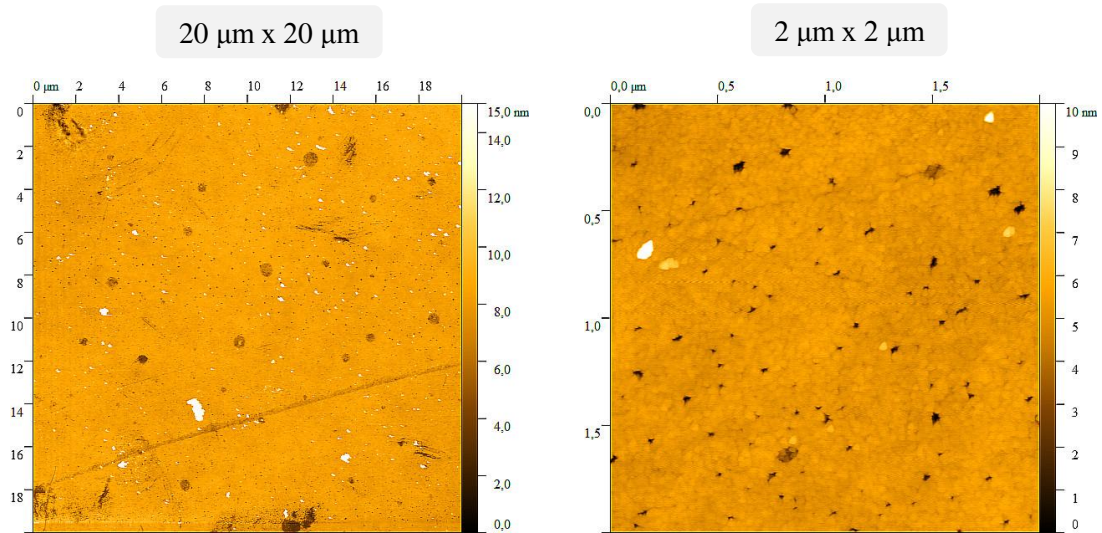
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.6 Topografia da superfície

A Figura 38 mostra as imagens topográficas de AFM para o vidro como recebido, considerando duas áreas de varredura $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ e $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

Observa-se que o substrato apresenta uma topografia suavizada com alguns defeitos, que são gerados pelo próprio processo de fabricação do material, assim como pelo processo de limpeza que as amostras foram submetidas.

Figura 38 - Perfil topográfico do vidro como recebido, adquirido em varreduras de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ e $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

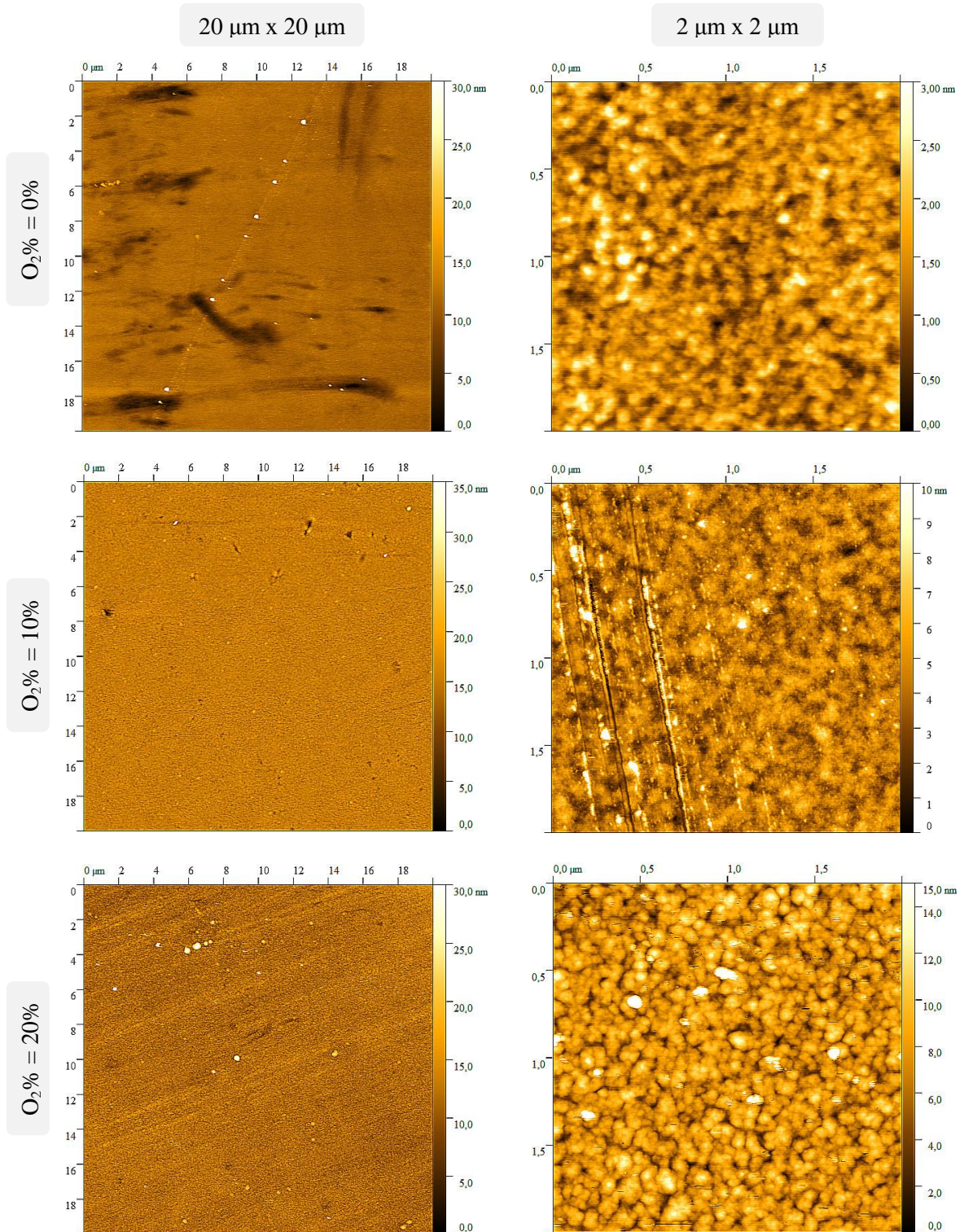


Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando os substratos são submetidos ao plasma de deposição com $\text{O}_2\%$ entre 0 e 20%, Figura 39, nota-se através das diferentes varreduras ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ e $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) que o filme é uniformemente depositado ao longo da região inspecionada, além de apresentar estrutura granular. As imagens comprovam a existência dos filmes pela diferença entre a topografia do vidro revestido e a do como recebido.

As linhas presentes na varredura de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ para a amostra depositada com $\text{O}_2\% = 10\%$, podem estar relacionadas a riscos produzidos no revestimento. Por sua vez, o aparecimento de regiões mais escuras nas imagens indicam a presença de poros, fato este que corrobora com a baixa densidade apresentada pelos filmes.

Figura 39 - Perfil topográfico das amostras depositadas com 0, 10 e 20% de oxigênio, considerando varreduras de 20 μm x 20 μm e 2 μm x 2 μm .

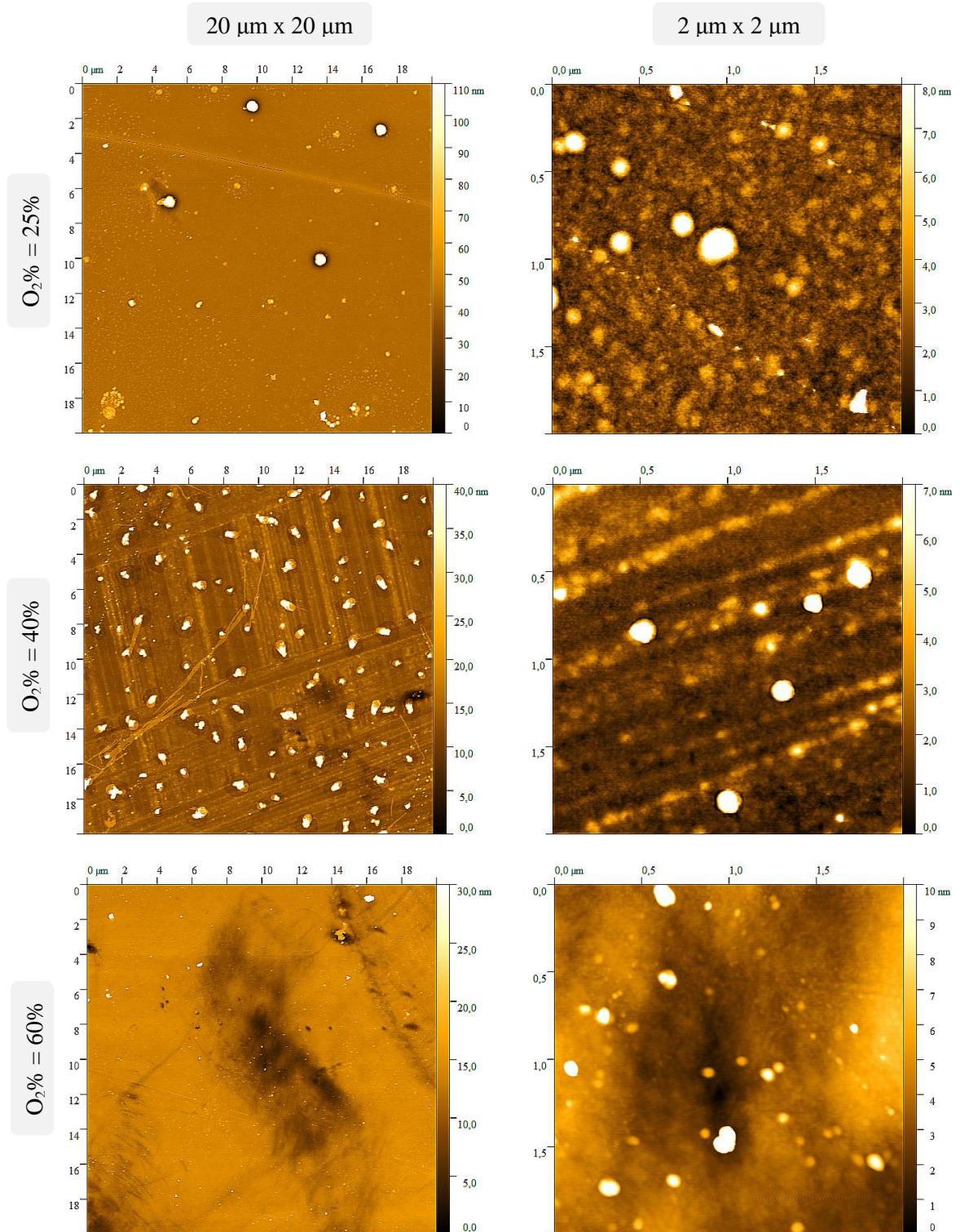


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 40 apresenta os resultados para os filmes depositados com proporções de oxigênio no plasma entre 25 e 60%. A topografia permanece com aparência granular, porém

as varreduras de 20 μm x 20 μm demonstram maior presença de pontos claros na estrutura, indicando crescimento na concentração dos grãos de maiores dimensões.

Figura 40 - Perfil topográfico das amostras depositadas com 25, 40 e 60% de oxigênio, considerando varreduras de 20 μm x 20 μm e 2 μm x 2 μm .

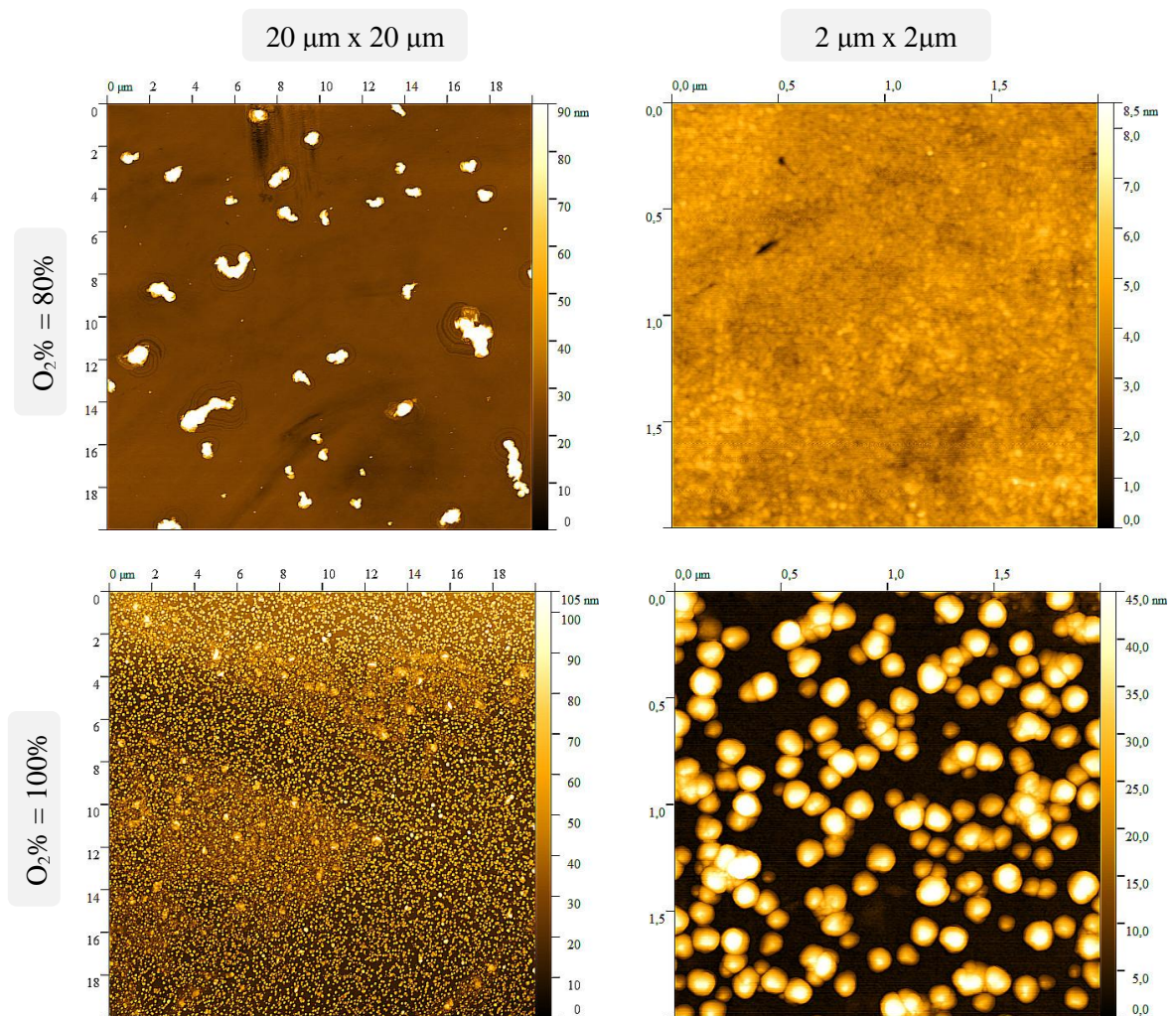


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os filmes depositados com 80% de O_2 (Figura 41), há alteração substancial na topografia que evolui para uma matriz uniforme, similar à do vidro ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$), contendo grãos com maiores dimensões ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) que os anteriormente descritos (Figura 40).

Por sua vez, na amostra exposta ao plasma com 100% de O_2 , são identificadas nanopartículas esféricas não conectadas e que, por conseguinte, não revestem por completo o substrato (Figura 41). Considerando-se os resultados de RBS e PM-IRRAS, tais nanopartículas devem ser compostas por Al e por seus óxidos amorfos. Estes resultados explicam a baixa densidade encontrada para estes filmes tão bem como a detecção de elementos do substrato nos espectros de EDS.

Figura 41 - Perfil topográfico das amostras depositadas com 80 e 100% de oxigênio, considerando varreduras de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ e $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Boidin et al. (2016), Cibert et al. (2008), Chryssou e Pitt (1997), Carta et al. (2005), Zhang et al. (2007) e Nakao et al. (2002), obtiveram filmes de alumina com topografia variando desde uniforme até granular, indicando que os resultados aqui obtidos são típicos deste tipo de filme.

Com base nos relatos da literatura (BOIDIN et al., 2016; CARTA et al., 2005; CIBERT et al., 2008; NAKAO et al., 2002; ZHANG et al., 2007) e nos resultados obtidos, sugere-se que a estrutura granular apresentada pelos filmes é proporcionada majoritariamente pela cinética de formação de particulados de alumina na fase plasma. A oxidação de grupos orgânicos gera precursores inorgânicos que se aglomeram na fase plasma originando particulados. Grupos orgânicos oxidados têm baixa probabilidade de serem depositados fazendo com que a matriz uniforme, que conectava os grãos, desaparecesse.

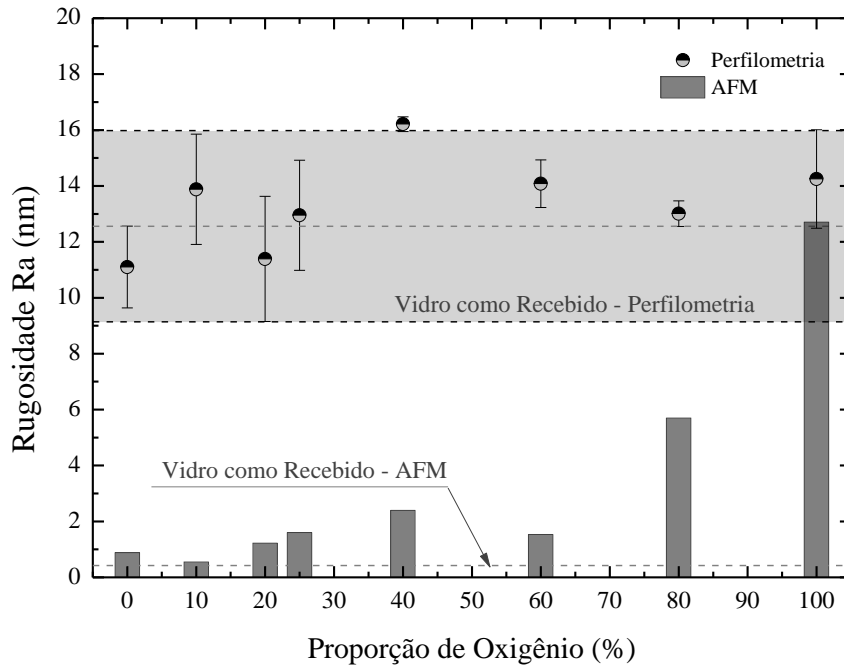
De acordo com Boidin e Nakao (BOIDIN et al., 2016; NAKAO et al., 2002), qualquer fator que interfira na cinética do plasma e na energia com que as espécies chegam ao substrato, como por exemplo, pressão dos gases, composição química, temperatura e bombardeamento iônico, acabam refletindo na estrutura obtida. Outro fato interessante da estrutura granular é que conforme Chryssou e Pitt (1997), este tipo de topografia auxilia no surgimento de trincas, pois são geradas tensões entre os grãos que não podem ser acomodados na estrutura do filme.

A Figura 42 mostra a rugosidade média (R_a) dos filmes depositados sobre substrato de vidro em função da $O_2\%$. São apresentados os resultados obtidos através da técnica de perfilometria, assim como os derivados dos perfis topográficos de AFM com varreduras de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$. A região sombreada e a linha pontilhada representam os valores obtidos para o substrato de vidro não revestido, considerando as duas técnicas empregadas.

A partir dos resultados de perfilometria, nota-se que a topografia de maior escala não é alterada pela proporção de oxigênio incorporada ao plasma. Já os resultados obtidos em varreduras de menor escala mostram que há relação direta entre a proporção de oxigênio empregada no processo de deposição e a rugosidade superficial.

Fica evidenciado que para proporções de até 20% de oxigênio no plasma as rugosidades dos filmes são próximas das encontradas para o substrato, característica comum para filmes de alumina amorfa (NAKAO et al., 2002). Para proporções de oxigênio acima deste limite a rugosidade aumenta, variando de aproximadamente 2 a 13 nm, devido ao crescimento das estruturas granulares que compõem o material depositado.

Figura 42 - Rugosidade média (Ra) dos filmes em função da proporção de oxigênio no plasma, obtida através das técnicas de perfilometria e AFM. A faixa sombreada e a linha pontilhada representam os valores obtidos para o substrato de vidro não revestido, considerando as duas técnicas utilizadas. Os valores obtidos para o substrato são diferentes entre as técnicas, pois a área de varredura da técnica de AFM é menor que a utilizada na perfilometria.



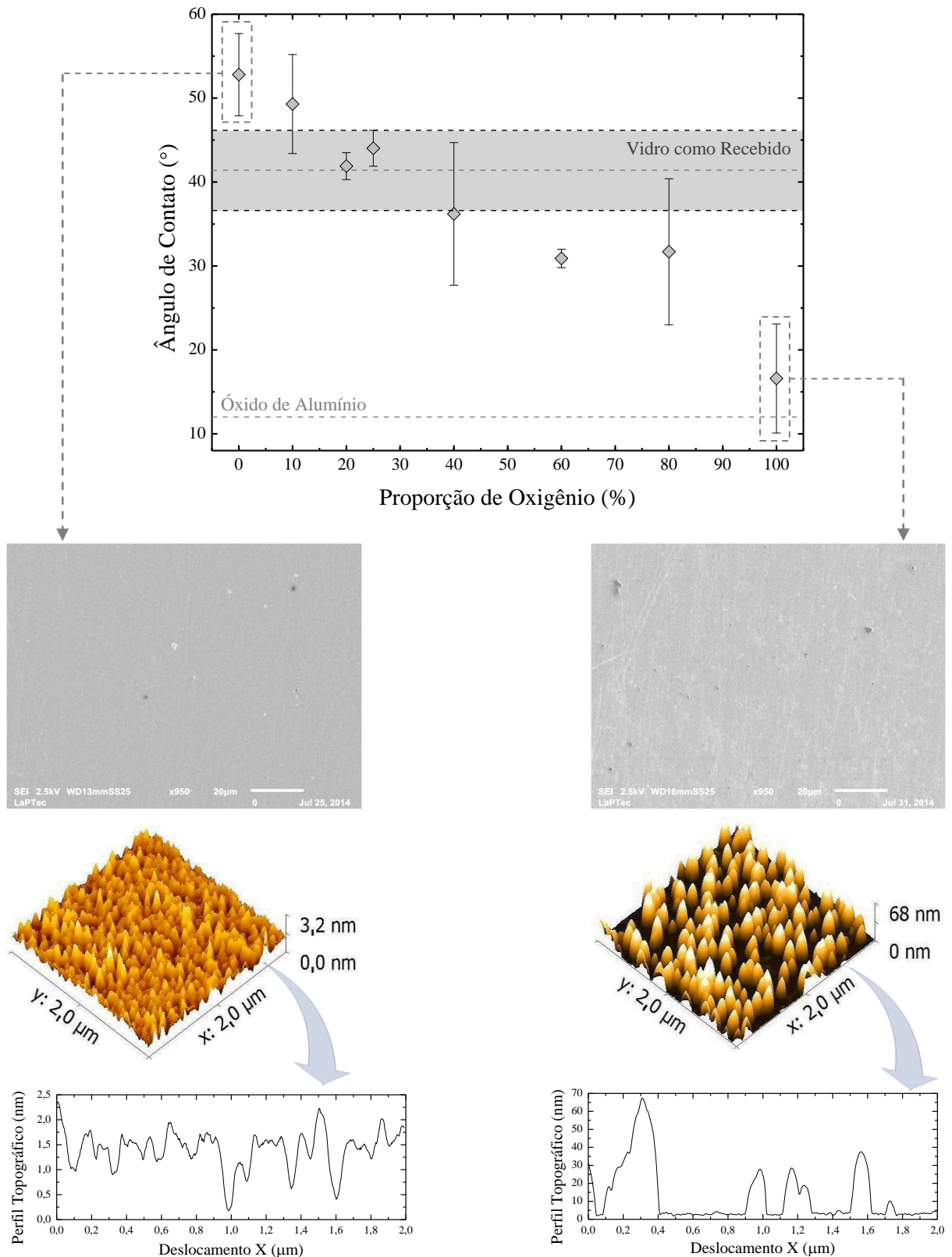
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.7 Molhabilidade da superfície

Os valores do ângulo de contato dos filmes depositados sobre vidro, utilizando-se diferentes proporções de oxigênio no plasma, são mostrados na Figura 43. O ângulo de contato para o substrato de vidro como recebido e para a alumina cristalina também são apresentados. Importante relatar que a alumina possui caráter hidrofílico e um ângulo de contato compreendido entre 12 e 85° (NOREK; KRASIŃSKI, 2015). Esta variação ocorre devido a condições topográficas e químicas da amostra, tais como porosidade e contaminação por grupos contendo carbono, respectivamente (KHAN et al., 2015; NOREK; KRASIŃSKI, 2015). Conforme Megias-Alguacil et al. (2011) discos de alumina cristalina não porosa, apresentaram ângulo de contato de aproximadamente 12°, valor este utilizado na Figura 43 como referência.

Para as superfícies preparadas com 0 e 100% de oxigênio na atmosfera de plasma, as respectivas micrografias, imagens de AFM (varreduras de 2 μm x 2 μm) e os perfis topográficos da seção transversal são apresentados para discussão.

Figura 43 - Ângulo de contato dos filmes em função da proporção de oxigênio no plasma. A linha pontilhada representa o valor correspondente para a alumina cristalina e a faixa sombreada o intervalo de valores obtidos para o substrato de vidro não revestido. Micrografias utilizando elétrons secundários (feixe de energia: 2,5 kV/spot size: 3 nm/ magnificação: 950x) e imagens de AFM (2 μm x 2 μm) acompanhadas dos perfis da seção transversal demonstram a rugosidade das amostras correspondentes aos pontos extremos da curva.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma geral os filmes depositados são hidrofílicos, pois apresentaram $\theta < 90^\circ$. Todavia, nota-se tendência de queda no ângulo de contato de 53 para 17° com o aumento da proporção de oxigênio de 0 para 100%. Além deste fato, para $O_2\% > 40\%$ os filmes são mais hidrofílicos que o vidro como recebido. Estes resultados são consistentes com a queda na proporção de grupos C-H (Figura 28), que são apolares e blindam a atração eletrostática entre os grupos polares presentes no filme e as moléculas de água. O conseqüente aumento na concentração de grupos polares (Al=O e Al_2O_3) (Figura 28) com a queda na concentração de C-H também contribui para esta tendência (KHAN et al., 2015).

Conforme proposto por Wenzel (1936 apud GONÇALVES, 2014) quando a rugosidade de uma superfície hidrofílica é aumentada intensificam-se as forças eletrostáticas entre as moléculas do líquido e da superfície, espalhando ainda mais a gota sobre o material. Portanto, o aumento na rugosidade superficial pode ser apontado como outro fator responsável pelo crescimento na molhabilidade dos filmes observados nos resultados da Figura 43.

4.1.8 Considerações finais

Filmes foram depositados a partir do *sputtering* reativo do AAA em plasmas de misturas de argônio e oxigênio. Foi constatado que a proporção de oxigênio injetado no plasma altera a sua cinética. A espessura, taxa de deposição e rugosidade foram influenciadas pela adição de oxigênio, uma vez que tal incorporação reduziu o *sputtering* do AAA, aumentou a ablação do material depositado e diminuiu a quantidade de alumínio reativo disponível no plasma para deposição. O oxigênio atuou de forma efetiva na remoção de orgânicos (C e H) quando maiores proporções deste gás foram usadas no processo de deposição. Alterações químicas também são esperadas no precursor pela ação da atmosfera do plasma, afetando de maneira geral as propriedades resultantes dos filmes.

Foi claramente identificada a transição de um regime em que a adição do oxigênio atua como eliminador de orgânicos ($O_2\% < 25\%$) para outro que resulta em filmes de subóxidos metálicos ($O_2\% > 25\%$) com excesso de Al. Alumina amorfa foi claramente detectada na estrutura dos filmes, sendo suas proporções dependentes da $O_2\%$. Os filmes são amorfos uma vez que as deposições foram realizadas a temperaturas abaixo de 100°C , além disso, são hidrofílicos, com tendência de queda no ângulo de contato com o aumento da

proporção de oxigênio devido ao incremento na rugosidade e a redução na concentração de grupos apolares C-H que blindam os polares (Al-O, Al=O, O-H, C=O).

Considerando todos estes resultados a proporção ótima de oxigênio no plasma foi considerada ser 25%, uma vez que promoveu o menor teor de carbono, enquanto preservando a natureza de óxido do revestimento. Para esta condição, a razão Al/O está próxima da alumina e não foram detectadas rachaduras na estrutura do filme, um ponto positivo considerando aplicações práticas. O estudo conduzido aqui foi de substancial importância, pois irá permitir a redução na energia necessária para formação de camadas totalmente óxidas usando este novo método. Para isto, é proposto associar o bombardeamento iônico, método reconhecido como eliminador de carbono, ao *sputtering* reativo do AAA.

4.2 Associação de bombardeamento iônico ao *sputtering* reativo

Nesta seção são apresentados os resultados das propriedades de filmes depositados a partir de uma metodologia híbrida que associa o *sputtering* reativo com o processo de implantação iônica e deposição por imersão em plasma.

A proporção de oxigênio admitida ao argônio foi a considerada ótima na seção anterior, ou seja, 25%. A pressão de trabalho (11,0 Pa) foi obtida adicionando-se 6,7 Pa dos gases ao sistema que se encontrava com 4,3 Pa de pressão de base. O plasma foi excitado aplicando-se radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao eletrodo contendo o pó de AAA e simultaneamente polarizando-se o porta-amostras (eletrodo superior) com pulsos de tensão negativa. O ciclo de trabalho dos pulsos de polarização, Δ , foi variado de 0 a 100%. A frequência, período e intensidade dos pulsos foram fixados em 2000 Hz, 500 μ s e 600 V, respectivamente.

Empregando-se ciclo de trabalho de 20% e com os demais parâmetros mantidos idênticos, foi também realizado um procedimento de deposição com a configuração elétrica invertida, denominado no presente trabalho como polarização invertida.

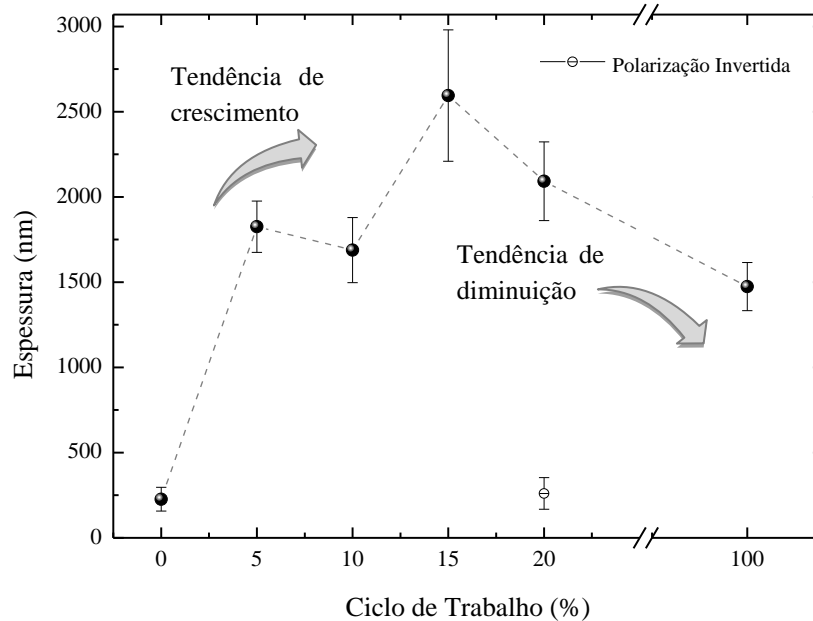
4.2.1 Espessura e taxa de deposição

A Figura 44 mostra a espessura h , em função do ciclo de trabalho dos pulsos de polarização. O valor apresentado em $\Delta = 0\%$ representa a grandeza correspondente para a amostra preparada com o porta-amostras aterrado. A espessura para a amostra preparada com 20% de ciclo de trabalho na configuração elétrica invertida também é apresentada.

Como pode ser observado, a associação de bombardeamento iônico ao processo de deposição aumenta substancialmente a espessura das camadas resultantes, mesmo quando pulsos de baixo ciclo de trabalho são usados (5 a 10%). Há uma tendência de crescimento em h (35%) quando Δ é aumentado entre 10 e 15% com subsequente tendência de queda.

Como o tempo de deposição foi fixo em todos os experimentos (90 minutos), a taxa de deposição apresentou o mesmo comportamento observado para a espessura, com valor máximo de 29 nm/min quando pulsos com ciclo de trabalho de 15% foram empregados no processo. É interessante observar que para pulsos com altos (100%) e baixos (5%) ciclos de trabalho, a taxa de deposição é praticamente a mesma (15 - 20 nm/min).

Figura 44 - Espessura dos filmes em função do ciclo de trabalho dos pulsos de polarização. O resultado obtido com a configuração elétrica invertida também é apresentado para $\Delta = 20\%$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento observado para a espessura (Figura 44) é coerente com resultados reportados em trabalhos prévios em que a pulverização catódica do AAA foi realizada em atmosfera contendo somente argônio (PRADO, 2015). As mesmas inversões de tendências obtidas no trabalho de Prado (2015) foram observadas aqui, sendo alterado somente o valor do ciclo de trabalho onde ocorre o máximo da curva em cada caso. Konstantinidis et al. (2011), demonstraram que a deposição de filmes de alumina mediante bombardeamento iônico é desacelerada com o aumento no ciclo de trabalho dos pulsos acima de 15%, como consequência da intensificação do fluxo de íons colidindo com a camada em crescimento. Deste modo, os resultados obtidos no presente trabalho são consistentes com os obtidos por Konstantinidis et al. (2011) na faixa de condições ($\Delta > 15\%$) empregada pelo autor.

A tendência de inversão demonstrada no gráfico da Figura 44 pode ser explicada em termos de dois fenômenos em oposição que ocorrem simultaneamente durante o processo de deposição. Enquanto a polarização do porta-amostras tende a aumentar o fluxo de fragmentos carregados do AAA para as amostras, fenômeno que tende a acelerar a taxa de deposição, a transferência de energia de íons rápidos tende a desacelerá-la pela remoção de espécies da camada em crescimento. A perda de espécies ocorre tanto por implantações de recuo, que diluem o substrato com material do filme, quanto pela pulverização catódica. Além disto, o entrelaçamento de cadeias, induzido pela recombinação de radicais livres gerados pela perda

de espécies, tende a compactar a camada contribuindo efetivamente com a diminuição na espessura dos filmes.

Na deposição realizada com a aplicação de pulsos no eletrodo inferior (configuração invertida), local onde o precursor foi espalhado, foram obtidas as menores taxa de deposição (3 nm/min) e espessura (261 nm) de camada. Uma possível explicação para tal comportamento é obtida em termos da maior fragmentação e dissociação do carbono presente no precursor, proporcionada pelo bombardeamento iônico de mais alta energia, gerando no plasma espécies de baixo peso molecular e também espécies oxidadas (CO, CO₂, H₂CO, O₃, HCOOH) pela recombinação com oxigênio, que apresentam baixas probabilidades de serem incorporadas como material depositado (VENDEMIATTI et al., 2015). Este fenômeno tende a reduzir a incorporação de grupos orgânicos aumentando o teor inorgânico do material resultante (JIANG et al., 2010). Outra consequência desta metodologia alternativa é que a quantidade de espécies precursoras que efetivamente alcançam o substrato e que contribuem com a deposição é alterada em função da existência de um potencial continuamente atuante, conhecido como potencial de autopolarização, gerado a partir do sinal de excitação do plasma e que também acelera fragmentos carregados em direção às amostras. Com base na potência da radiofrequência utilizada, estima-se que este potencial seja de aproximadamente - 10 V (ZAJÍČKOVÁ et al., 2007). O cálculo detalhado deste parâmetro consta no Apêndice D do trabalho. Muito embora a presença deste potencial venha a atrair íons positivos, a reduzida tensão de aceleração torna a energia total depositada na camada pouco efetiva comparada com a proporcionada quando pulsos de 600 V são aplicados. Na verdade, os reduzidos valores de potencial de autopolarização e de taxa de deposição para esta condição indicam que o potencial de autopolarização não afeta nem mesmo o fluxo de íons para a superfície em crescimento.

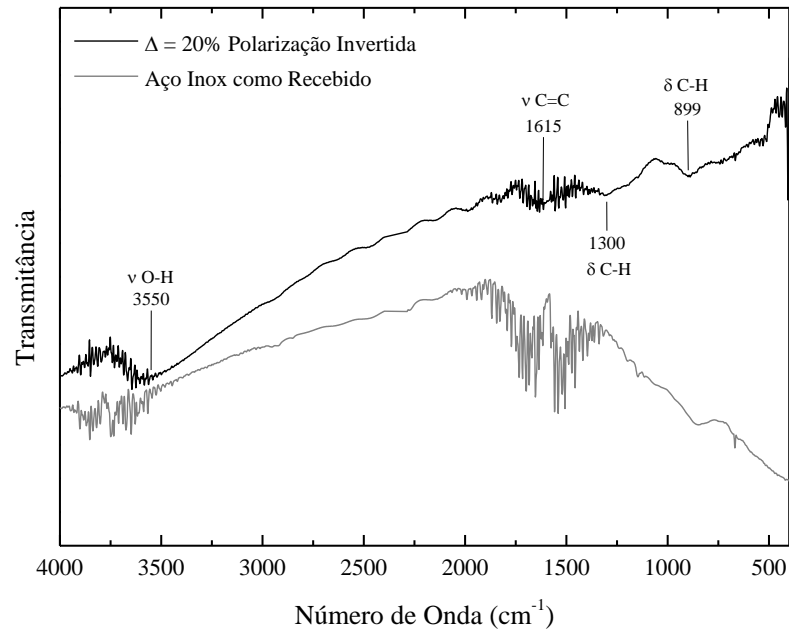
Em suma, o bombardeamento iônico afeta a velocidade de crescimento da camada por aumentar o fluxo de moléculas precursoras que incidem no substrato. O aumento do ciclo de trabalho do sinal de polarização altera a energia total e dose de íons que alcançam o substrato, influenciando, de diferentes maneiras, a cinética do processo de deposição. Apesar da diminuição da taxa de deposição e espessura com aumento do ciclo de trabalho, os filmes aqui obtidos apresentaram valores apreciáveis para tais grandezas. Esta condição é importante para a viabilidade do processo, pois conforme mencionado por Tian et al. (2007), filmes de alumina espessos são mais atrativos para aplicações práticas, por representarem melhores barreiras contra a permeação de espécies oxidativas, principalmente em altas temperaturas.

4.2.2 Estrutura molecular e composição elementar

A Figura 45 mostra os espectros de infravermelho, entre 400 a 4000 cm^{-1} , para o substrato de aço inoxidável como recebido e para o filme depositado com a configuração invertida, isto é, com pulsos de polarização aplicados ao eletrodo inferior ($\Delta = 20\%$).

Comparando os espectros de infravermelho obtidos fica comprovado que o espectro da amostra depositada com a polarização invertida não apresenta contribuições representativas muito possivelmente pela reduzida espessura da camada.

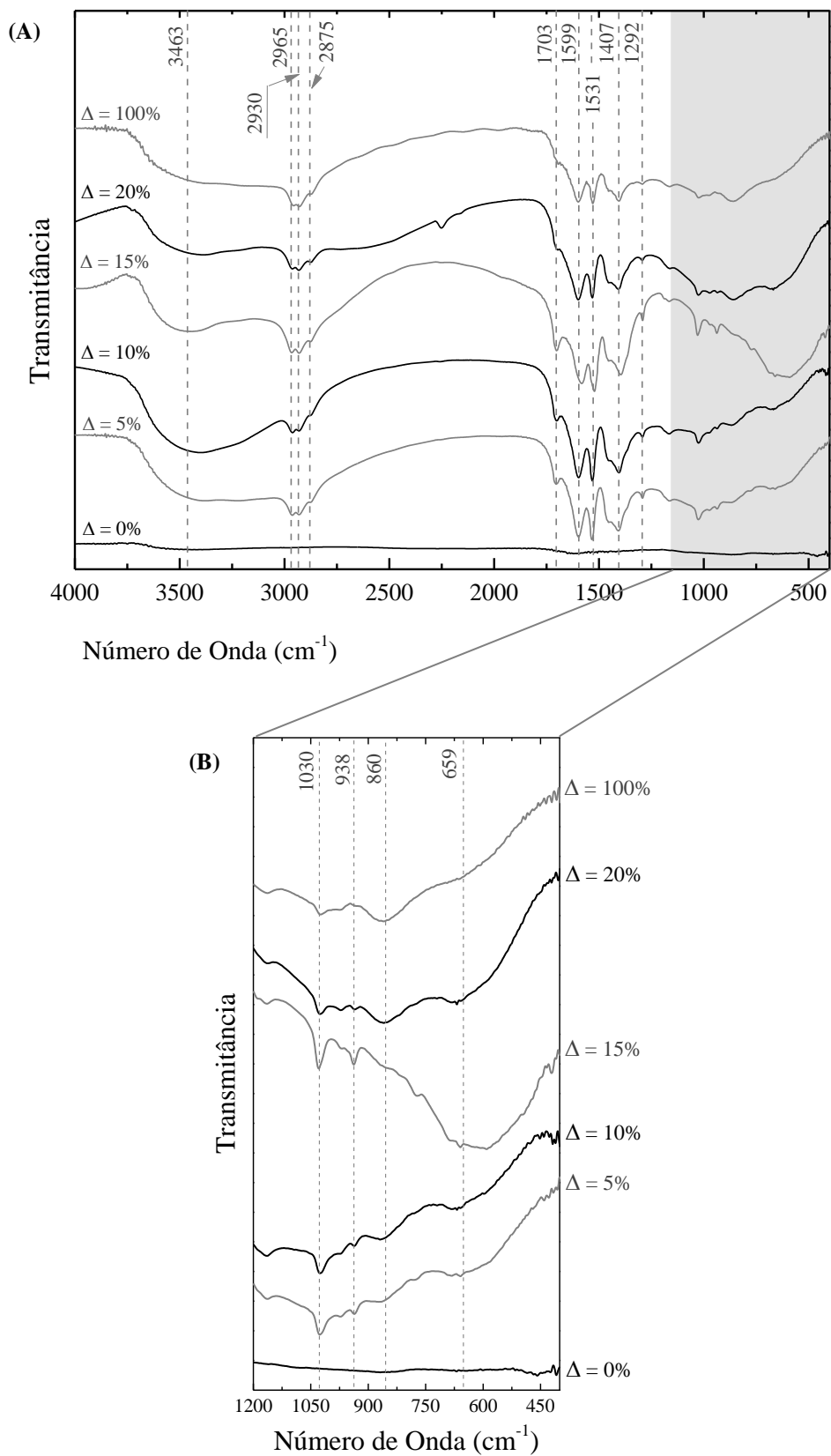
Figura 45 - Espectros de transmitância no infravermelho para o filme depositado com a configuração de polarização invertida ($\Delta = 20\%$). O espectro do aço inoxidável como recebido é apresentado como referência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já a Figura 46 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes depositados sobre aço inoxidável polido usando sinais com diferentes ciclos de trabalho (5 a 100%) nos intervalos de 400 e 4000 cm^{-1} (A) e 400 a 1200 cm^{-1} (B). O espectro da amostra preparada sem polarização, $\Delta = 0\%$, também é apresentado. O número de onda e a identificação das principais bandas (grupos funcionais) são apresentados na Tabela 10.

Figura 46 - (A) Espectros de transmitância no infravermelho para os filmes depositados com diferentes ciclos de trabalho. (B) Ampliação dos espectros na região correspondente aos grupos inorgânicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Número de onda das bandas presentes nos espectros de infravermelho, dos filmes depositados com diferentes ciclos de trabalho. As atribuições das bandas também são apresentadas.

Absorções IR	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3463	v O-H
2965	v C-H
2930	v C-H
2875	v C-H
1703	v C=O
1599	v C=O
1531	v C=C
1407	δ C-H
1292	δ C-H
1030	v Al=O
938	LO Al_2O_3 (*957 cm^{-1}) v C=C e v C=O (AAA)
860	v Al-O
659	TO Al_2O_3 (*630 cm^{-1}) Al-O (AAA)

Notas: LO - Modo ótico longitudinal da alumina amorfa.
TO - Modo ótico transversal da alumina amorfa.
(*): Referência: YAMADA-TAKAMURA et al., 2001.

Fonte: Elaborado pelo autor.

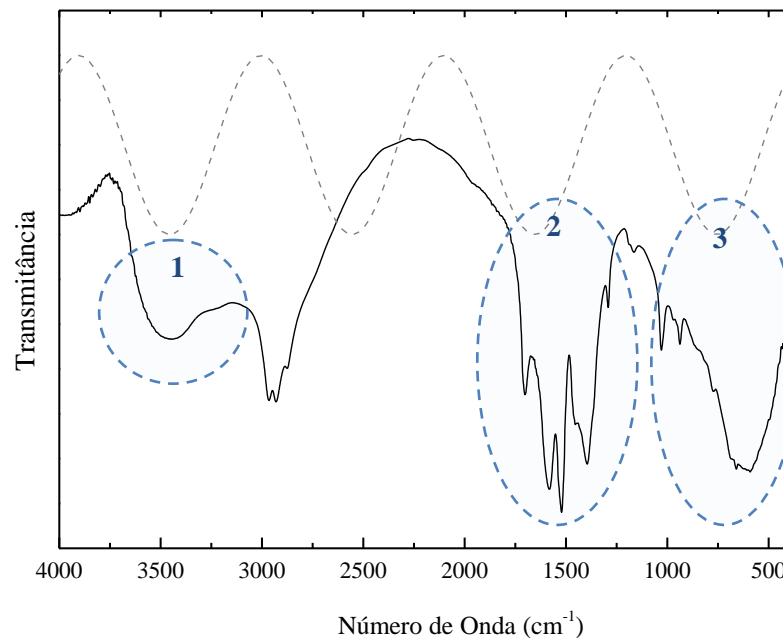
Bandas relacionadas à vibrações do tipo estiramento (v 2965, 2930 e 2875 cm^{-1}) (NIELSEN, 2011) e dobramento (δ 1407 e 1292 cm^{-1}) (NIELSEN, 2011) de grupos C-H foram detectadas juntamente com aquelas descritas como estiramento (v 3463 cm^{-1}) para grupos O-H (MARUYAMA; ARAI, 1992). Carbonilas (v C=O) são identificadas através de absorções próximas a 1703 e 1599 cm^{-1} (NIELSEN et al., 2013). Vibrações do tipo estiramento de grupos C=C foram detectadas em 1531 cm^{-1} (NIELSEN et al., 2013).

Na região de baixos números de onda (500 - 1100 cm^{-1}) (MARUYAMA; ARAI, 1992) a presença de alumínio é revelada através das absorções em 1030 (v Al=O) (NIELSEN, 2011), 938 (LO Al_2O_3) (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001), 860 (v Al-O) (NIELSEN, 2011) e 659 (TO Al_2O_3) cm^{-1} (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Estas bandas se sobrepõem a uma banda larga existente nesta região caracterizada, em outros trabalhos, como relacionada à alumina estequiométrica amorfa (YAMADA-TAKAMURA, 2001). Todavia, esta banda pode ser uma consequência do processo de interferência ótica, como demonstrado na Figura 47, onde o espectro da amostra preparada com pulsos de 15% de ciclo de trabalho é sobreposto a franjas de interferência ótica simuladas. A boa concordância de posição das franjas com mínimos no espectro, aliado ao fato da espessura da camada ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação infravermelha utilizada, sugerem a

contribuição deste processo para algumas das bandas do espectro (círculos 1, 2 e 3 da Figura 47).

Apesar desta interferência, que já foi reportada na literatura (RANGEL et al., 2000; RANGEL, 1999), é inequívoca a presença de contribuições características do óxido de alumínio pelo surgimento de bandas mais estreitas. Além disso, bandas próximas a 938 (C=C e C=O) e 686 (Al-O) cm^{-1} , geradas por vibrações de fragmentos de AAA, podem também contribuir com as absorções nesta região do espectro.

Figura 47 - Espectro de transmitância no infravermelho da amostra depositada com pulsos de 15% de ciclo de trabalho e a curva senoidal (linha tracejada) simulada para um processo de interferência ótica. Os círculos destacam as regiões do espectro em que a interferência ótica fica evidenciada.

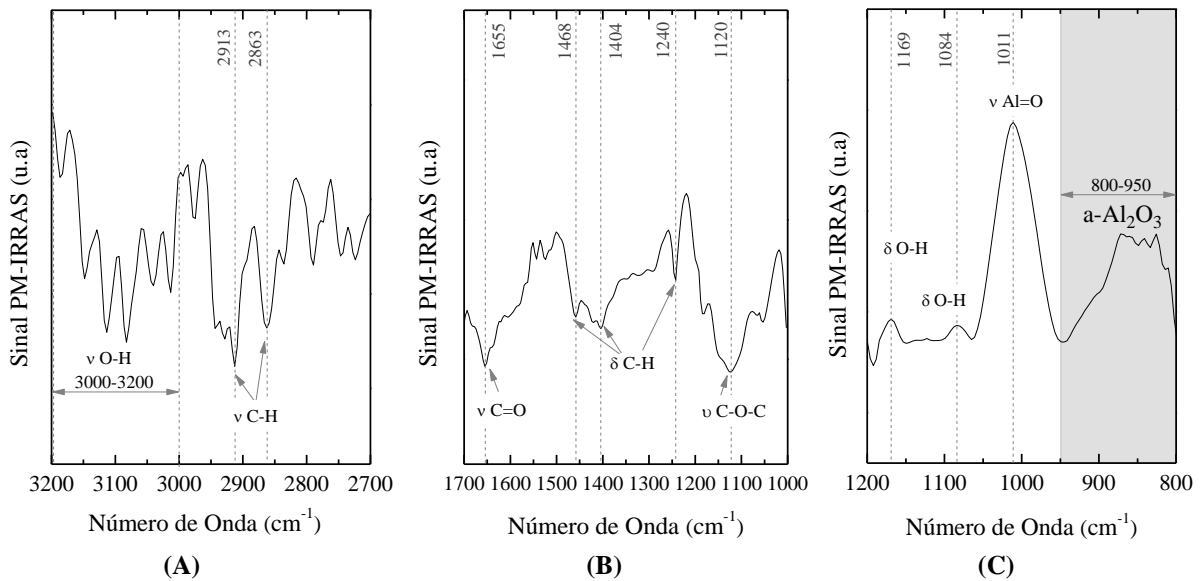


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o filme depositado com o porta-amostras aterrado não foram detectadas contribuições significativas no espectro em virtude da reduzida espessura da camada (~ 200 nm). Para esta amostra, a estrutura molecular foi avaliada através da técnica de PM-IRRAS na região próxima à superfície, sendo os resultados apresentados na Figura 48 e na Tabela 11.

A criação de uma estrutura com baixas proporções de grupos C-H (2863 e 2913 cm^{-1}) e O-H (3000-3200 cm^{-1}) é sugerida pela reduzida intensidade destas contribuições na região de altos números de onda (Figura 48.A).

Figura 48 - Espectro PM-IRRAS para o filme depositado com o porta-amostras aterrado ($\Delta = 0\%$), para as regiões de 2700-3200 cm^{-1} (A), 1000-1700 cm^{-1} (B) e 800-1200 cm^{-1} (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - Número de onda das bandas de absorção presentes no espectro de PM-IRRAS do filme depositado sem pulsos de polarização.

Absorções PM-IRRAS $\Delta = 0\%$	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3000-3200	ν O-H
2913	ν C-H
2863	ν C-H
1655	ν C=O
1468	δ C-H
1404	δ C-H
1240	δ C-H
1120	ν C-O-C
1169	δ O-H
1084	δ O-H
1011	ν Al=O
800-950	LO Al_2O_3 (*957 cm^{-1}) e /ou ν Al-O (**860 cm^{-1})

Notas: LO - Modo óptico longitudinal da alumina amorfa.

(*) Referência: YAMADA-TAKAMURA et al., 2001.

(**) Referência: NIELSEN et al., 2013.

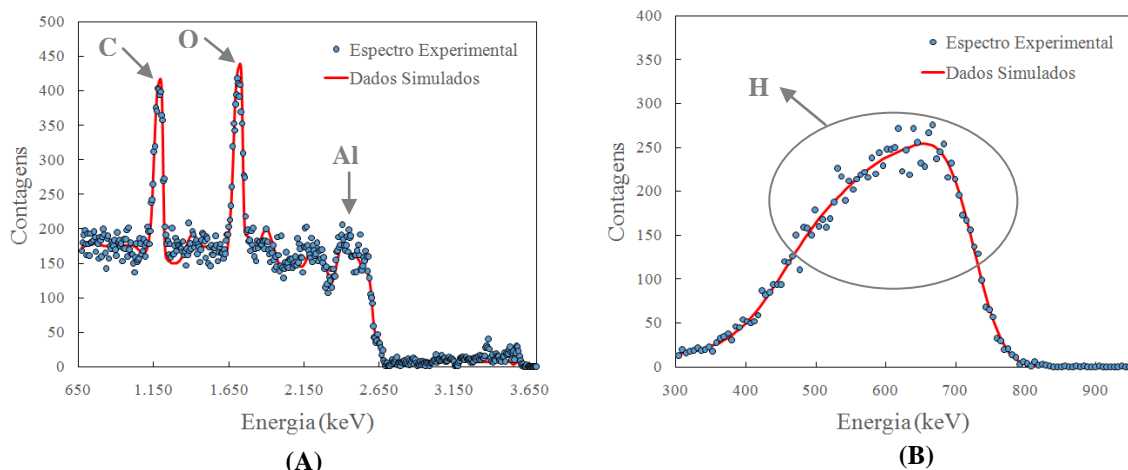
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na região do espectro entre 1000 e 1700 cm^{-1} (Figura 48.B) são observadas contribuições relacionadas ao estiramento de grupos C=O (1655 cm^{-1}) e C-O-C (1120 cm^{-1}), bem como dobramentos de grupos C-H (1468, 1404 e 1240 cm^{-1}). Ou seja, grupos orgânicos já oxidados são preferencialmente detectados. Na região de baixos números de onda (Figura

48.C), bandas características de vibrações de grupos O-H (1169 e 1084 cm^{-1}), Al=O (1011 cm^{-1}) e alumina amorfa ($800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) são encontrados. Estes resultados sugerem a formação de uma estrutura superficial de óxido de Al (subóxidos) contendo inclusões de C-H, O-H, C-O e C=O. Analisando-se os resultados de espectroscopia no infravermelho é facilmente notado que o aumento no ciclo de trabalho não promove alterações significativas na estrutura molecular da camada resultante. Todas as alterações observadas nos espectros com o aumento do Δ podem ser explicadas em termos da variação da espessura. Este resultado sugere que o aumento no fluxo de íons, com a elevação do Δ , afeta a quantidade de espécies precursoras que alcançam a superfície do substrato, mas que o aumento proporcionado na energia transferida por elas não é suficiente para promover alterações estruturais substanciais.

A composição elementar dos filmes foi determinada a partir dos espectros EDS das amostras (não apresentados). Para a amostra preparada com o porta-amostras aterrado ($\Delta = 0\%$), cuja espessura é de cerca de 200 nm , o espectro apresentou picos referentes aos elementos do substrato. Simulações computacionais com o programa CASINO (HOVINGTON et al., 1997) demonstraram que a profundidade máxima dos elétrons nesta amostra é de 170 nm . A proximidade de valores é a razão pela qual os elementos do substrato são identificados no espectro, impedindo a correta quantificação das proporções atômicas dos elementos. Em consequência disto, a composição elementar desta amostra foi analisada por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e ERD (GURBICH, 2016). Na Figura 49 são apresentados os espectros obtidos experimentalmente tão bem como suas simulações, que forneceram as concentrações volumétricas de C ($1,47 \times 10^{22}\text{ átomos/cm}^3$), O ($3,10 \times 10^{22}\text{ átomos/cm}^3$), Al ($0,77 \times 10^{22}\text{ átomos/cm}^3$) e H ($1,13 \times 10^{22}\text{ átomos/cm}^3$).

Figura 49 - Espectro experimental (pontos) e dados simulados da amostra depositada sem a polarização do porta-amostras para medidas (a) RBS (C, O, Al) e (b) ERD (H).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir destes resultados, e desconsiderando-se o H, a Tabela 12 apresenta a composição elementar do filme depositado sem a polarização do porta-amostras, juntamente com a composição da molécula do AAA, esquematicamente ilustrada na Figura 50.A.

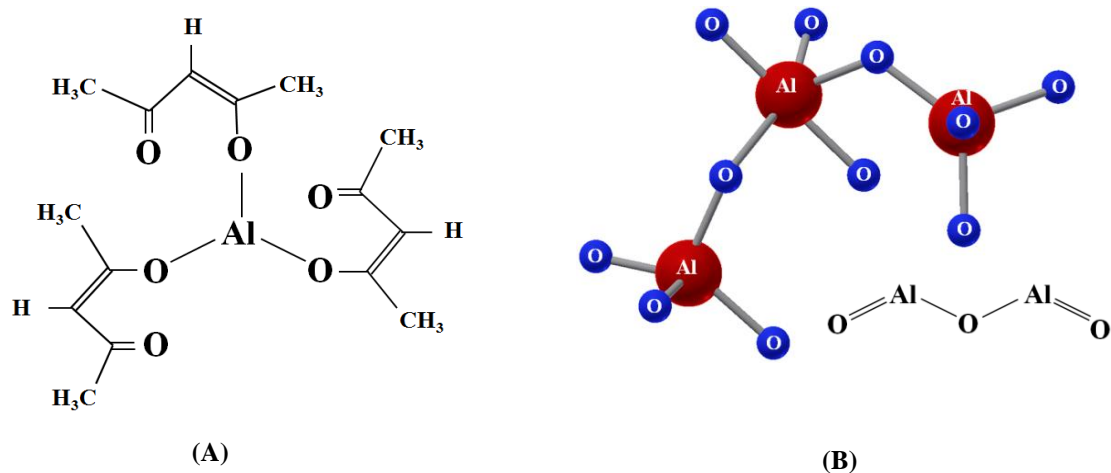
Reações homogêneas e heterogêneas ocorrendo no processo de deposição a plasma reduzem substancialmente a concentração de C e elevam as de Al e O inicialmente presentes na molécula precursora. Comparando-se a estequiometria desta amostra com a esperada para o óxido de alumínio estequiométrico, Al_2O_3 (Figura 50.B), ou seja, Al = 40% e O = 60%, nota-se que, apesar da boa concordância na proporção de O, a de Al é diferente em virtude da presença de orgânicos (C-H, C=O, C-O, C-O-C). Estes resultados são consistentes com os derivados por espectroscopia no infravermelho tão bem como com os apresentados por Schmidt et al. (2010) que demonstraram crescente incorporação de C em filmes de óxido de alumínio depositados a partir da pirólise do isopropóxido de dimetilalumínio pela deposição de vapor químico em alto vácuo, quando a temperatura de deposição é aumentada (659°C).

Tabela 12 - Composição elementar do filme depositado com o porta-amostras aterrado ($\Delta = 0\%$) e do precursor (AAA), desconsiderando-se o hidrogênio.

Composição Elementar		
Elemento	Precursor -AAA	Filme depositado $\Delta = 0\%$
Carbono (%)	68	28
Oxigênio (%)	27	58
Alumínio (%)	5	14

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 - (A) Esquemático da molécula AAA. (B) Óxido de alumínio estequiométrico (Al_2O_3) acompanhado de sua representação estrutural na fase amorfa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de RBS e ERD para as concentrações volumétricas dos elementos ($C = 1,47 \times 10^{22}$ átomos/cm³, $O = 3,10 \times 10^{22}$ átomos/cm³, $Al = 0,77 \times 10^{22}$ átomos/cm³ e $H = 1,13 \times 10^{22}$ átomos/cm³) também permitem inferir sobre o mecanismo de deposição quando a proporção de H é considerada nos cálculos.

A partir destes resultados obtém-se que o filme depositado com o porta-amostras aterrado apresenta 23% de C, 48% de O, 12% de Al e 17% de H enquanto que o esperado para a molécula precursora ($AlC_{15}H_{21}O_6$) é de 35% de C, 14% de O, 2% de Al e 49% de H. Ou seja, para a transformação do AAA no filme a proporção de C deve ser reduzida em 12 pontos percentuais enquanto a de H em 32 pontos percentuais, mostrando que a remoção de H é bem maior que a de C. A abundância de oxigênio ativo na fase plasma estimula a recombinação deste elemento com H e C da molécula formando grupos voláteis como OH, H₂O, CO, CO₂ que apresentam baixo coeficiente de deposição e acabam sendo retirados da atmosfera de deposição pelo sistema de vácuo.

Já na amostra preparada na configuração elétrica invertida ($\Delta = 20\%$)⁶, elementos do substrato não foram identificados no espectro muito embora a espessura desta seja comparável àquela preparada com o porta-amostras aterrado. Este resultado pode indicar que a deposição conduzida com a polarização invertida pode proporcionar uma densificação da estrutura o que tornaria a penetração do feixe menos profunda.

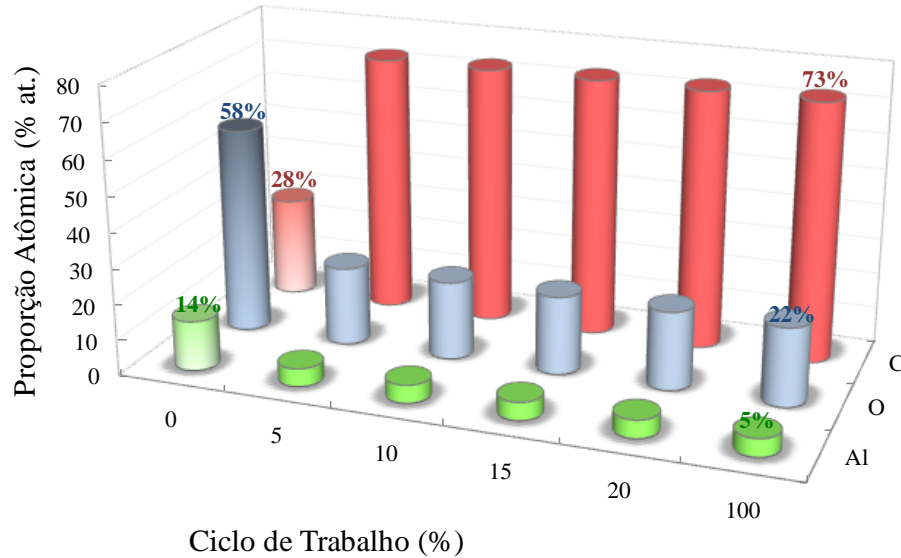
Contudo, flúor também foi detectado, indicando que o bombardeamento iônico atacou as vedações de politetrafluoretileno (PTFE) do eletrodo inferior, removendo material que é incorporado na estrutura durante o processo de deposição, fato este coerente com a literatura (WANG, 2007).

Para efeito de comparação as proporções atômicas dos elementos, obtidas a partir dos espectros de RBS ($\Delta = 0\%$) e de EDS ($\Delta = 5, 10, 15, 20$ e 100%), são apresentadas na Figura 51 em função do ciclo de trabalho dos pulsos de polarização.

Com relação aos dados de EDS os valores de erro foram considerados como a diferença, em pontos percentuais, entre os resultados de EDS para o AAA e os previstos pela fórmula estequiométrica da molécula precursora, ou seja, $C = 9\%$, $O = 7\%$ e $Al = 2\%$.

⁶ Composição elementar: C = 56%, O = 25%, Al = 9% e F = 10%.

Figura 51 - Concentrações atômicas de C, O e Al nas amostras em função do ciclo de trabalho do sinal de polarização. Os valores para $\Delta = 0\%$ foram obtidos via RBS, os demais resultados são provenientes dos espectros de EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

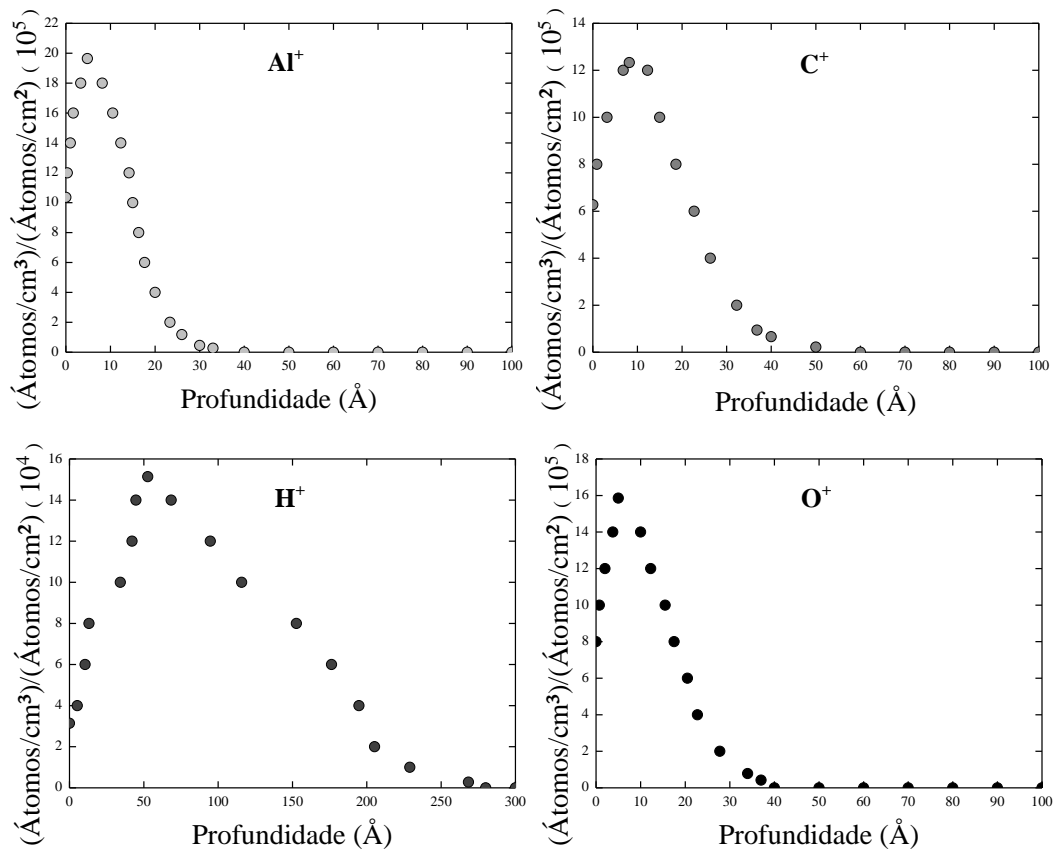
Comparando-se os resultados obtidos para a amostra depositada sem bombardeamento iônico com os das demais (Figura 51), nota-se que a associação do bombardeamento iônico ao processo de deposição eleva o teor de C e reduz o de O e de Al, revelando que íons de carbono são abundantes no plasma e contribuem efetivamente para a deposição quando são atraídos para o substrato. Ou seja, proporções de oxigênio no plasma maiores que a empregada neste trabalho (25%) seriam necessárias neste caso para proporcionar a remoção de carbono de forma também mais eficiente.

Ademais, a concentração dos elementos constituintes do filme mantém-se constante independentemente do ciclo de trabalho empregado (Figura 51). Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que todas as deposições ocorreram sob as mesmas condições de composição química do plasma, pressão dos gases e potência do sinal de excitação. Como resultado, o mecanismo de plasma, responsável pelo *sputtering* do AAA, permaneceu inalterado, resultando em espécies precursoras similares em todos os ciclos de deposição. Por sua vez, a variação do ciclo de trabalho influenciou de forma substancial apenas a quantidade destas espécies que chegaram ao substrato, afirmação esta comprovada pela espessura que foi significativamente alterada com a variação do ciclo de trabalho.

4.2.3 Mecanismos de deposição de energia e estrutura cristalina

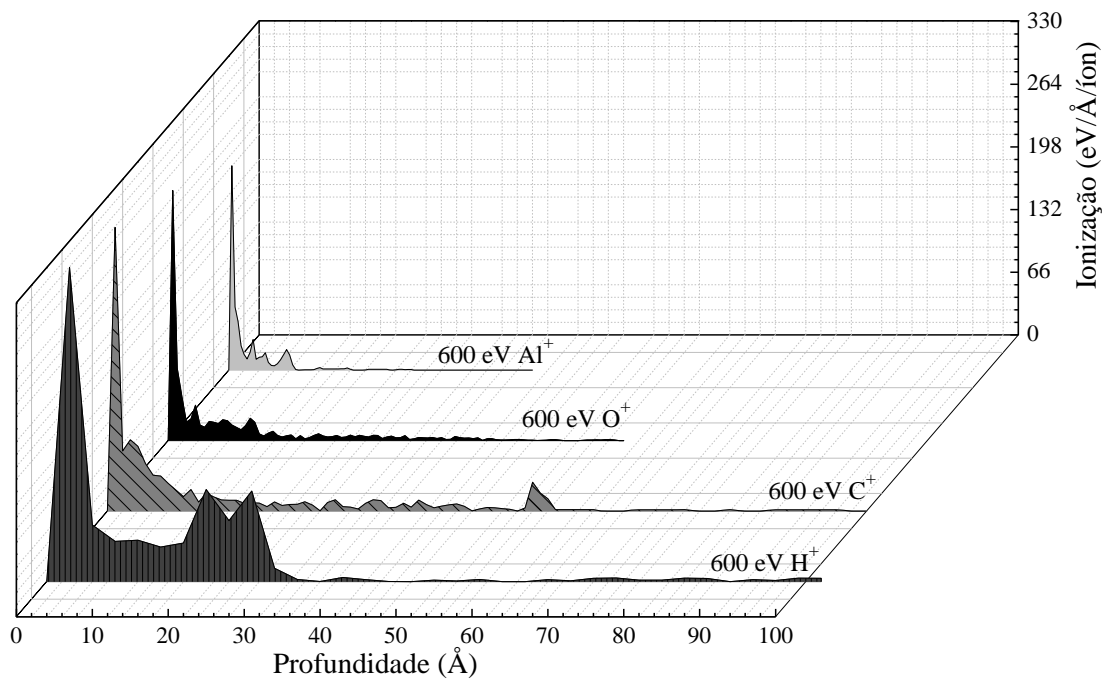
Os gráficos da Figura 52 e 53 mostram os resultados das simulações do processo de implantação iônica, realizadas com o programa SRIM/TRIM (HAUFFE; ZIEGLER, 1993), considerando-se íons Al^+ , C^+ , O^+ e H^+ na condição de energia otimizada (0,6 keV). A estequiometria das camadas foi derivada dos resultados de EDS e a densidade dos filmes foi calculada automaticamente pelo programa computacional SRIM/TRIM. No entanto, é importante ressaltar que considerando-se as pressões de fundo (4,3 Pa) e total (11,0 Pa) empregadas neste trabalho, espera-se que o plasma possua grande quantidade de impurezas (CO_2 , O_2 e H_2O atmosféricos) e também de espécies com energias inferiores a 0,6 keV. Aliado a estes fatos, a quebra da molécula precursora gera fragmentos (CH_x , C-O, AlO_x , etc.), contribuindo também para que o processo de bombardeamento iônico não envolva somente íons de Al^+ , O^+ , H^+ e C^+ . Portanto, apesar da impossibilidade da consideração destes fatores nas simulações realizadas, os resultados obtidos possuem papel fundamental no entendimento dos mecanismos de transferência de energia para a camada.

Figura 52 - Distribuição dos íons Al^+ , O^+ , C^+ e H^+ ao longo da espessura dos filmes.

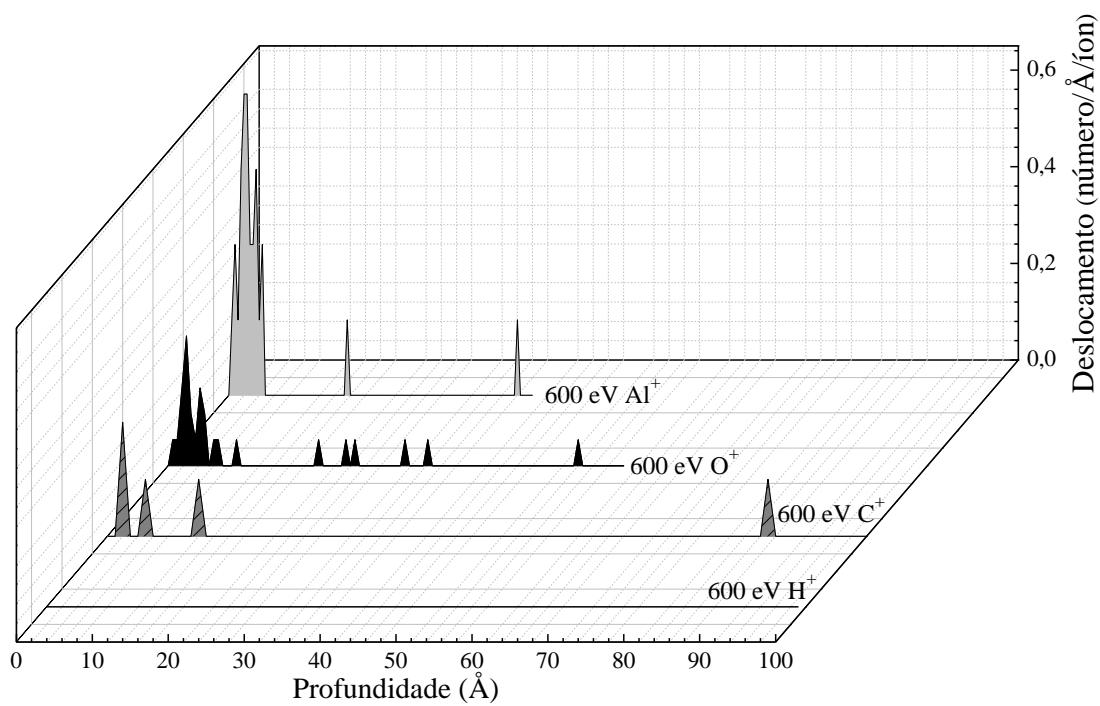


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 - Número de eventos eletrônicos (A) e nucleares (B) para os íons Al^+ , O^+ , C^+ e H^+ em função da profundidade de penetração no material. Resultados obtidos considerando a condição de energia otimizada (0,6 keV).



(A)



(B)

Fonte: Elaborado pelo autor.

O alcance projetado médio e o alcance máximo dos íons, derivados dos gráficos da Figura 52, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Alcance projetado médio e o alcance máximo dos íons Al^+ , O^+ , H^+ e C^+ na estrutura em crescimento, derivados das simulações SRIM/TRIM. Resultados obtidos considerando a condição ótima de energia (0,6 keV).

Simulação SRIM/TRIM		
Íon Incidente	Alcance Projetado Médio (Å)	Alcance Máximo (Å)
Al^+	9	33
C^+	14	50
H^+	94	265
O^+	11	37

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que os alcances projetados médios para o Al^+ , C^+ e O^+ são praticamente os mesmos enquanto o H^+ tem um alcance substancialmente maior, resultado atribuído à reduzida seção de choque desta espécie (SANT'ANA, 2014). Uma grande fração dos íons implantados fica na interface filme-ar, mas a maioria se encontra imediatamente abaixo dela. Considerando-se a cauda das distribuições nota-se que C^+ penetra mais profundamente que O^+ e Al^+ .

As Figuras 53.A e B mostram, respectivamente, o número de eventos eletrônicos e nucleares para os íons de Al^+ , O^+ , H^+ e C^+ que pode ser usado como uma estimativa da perda de energia por eventos eletrônicos e nucleares, em função da profundidade de penetração na camada. Nota-se que, todos os íons dissipam a maior parte de sua energia em eventos eletrônicos nas primeiras camadas da superfície.

Quanto aos eventos nucleares, pouca energia é transferida para a camada por eles em comparação à dissipada por eventos eletrônicos, independentemente da espécie considerada. Além disto, a energia dissipada por colisões nucleares se concentra em regiões ligeiramente mais profundas que a transferida por eventos eletrônicos, em virtude da baixa energia dos íons (0,6 keV). Enquanto o pico de eventos eletrônicos é maior para espécies mais leves, os de eventos nucleares são maiores para as mais massivas.

A energia transferida por colisões eletrônicas proporciona a remoção de espécies de baixa massa e o entrelaçamento da estrutura, enquanto que a depositada por eventos nucleares tende a romper conexões já existentes pelo deslocamento de átomos de suas posições na rede.

Assim, tanto a menor fração de energia depositada por eventos nucleares como a maior fração transferida por colisões eletrônicas favorecem o aumento na conectividade da estrutura.

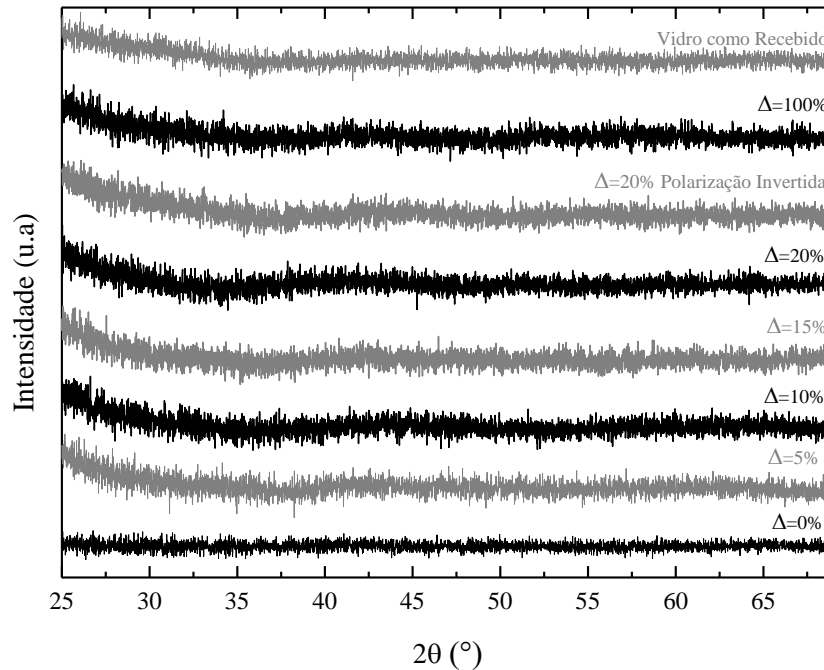
Embora a penetração dos íons seja pequena, o processo é conduzido simultaneamente ao de deposição do filme. A menor taxa de deposição mediante bombardeamento iônico foi de 16 nm/min, ou seja, 3 Å/s. Portanto, durante os primeiros segundos do processo íons são implantados no substrato contribuindo para sua diluição com os constituintes do filme. A partir do momento em que a espessura da camada ultrapassa o valor do alcance projetado médio, íons passam a ser implantados no filme. Enquanto os íons de baixa energia contribuem com o aumento na velocidade de crescimento da camada, os de mais alta energia (considerados na simulação) produzem alterações *in situ* nas características do material.

Portanto, H presente na região próxima da superfície da amostra, é a espécie mais provável de ser emitida pelo processo de bombardeamento iônico, uma vez que apresenta baixas energias de ligação e constitui grupos laterais e terminações de cadeia na estrutura. Por outro lado o carbono, espécie que apresenta mais conexões, é mais difícil de ser liberado. Ou seja, a energia depositada pela implantação iônica é mais efetiva para dehidrogenar a estrutura.

Além disto, o bombardeamento iônico contribui para a incorporação de orgânicos, visto íons de C e H serem abundantes na atmosfera de deposição e serem implantados em regiões próximas da superfície. Aliado a este fato, íons com energias menores que 0,6 keV existem na atmosfera de deposição e contribuem com a condensação de orgânicos na superfície. Desta forma, o efeito líquido do processo de implantação iônica na concentração de orgânicos é um balanço entre a taxa de remoção e de incorporação. Mesmo que o fluxo de íons incidentes seja reduzido, o último processo não é conveniente para a formação de um óxido estequiométrico.

Assim sendo, além de incorporar orgânicos na estrutura, o bombardeamento iônico não forneceu energia suficiente para transformar a camada em um óxido estequiométrico cristalino, mas sim para aumentar o grau de entrelaçamento das cadeias e a densidade dos filmes. A redução das tensões internas da camada é esperada como consequência. Esta interpretação é consistente com os resultados de GXR, obtidos a partir dos filmes depositados sobre vidro (Figura 54), que revelam o não surgimento de picos referentes a estruturas ordenadas da alumina, indicando que a alumina detectada encontra-se na fase amorfa.

Figura 54 - Difrátograma de ângulo de incidência rasante dos filmes depositados com pulsos de diferentes ciclos de trabalho. Os difratogramas do vidro não revestido e da amostra depositada aplicando-se pulsos ($\Delta = 20\%$) no eletrodo contendo o pó do AAA e sinal de radiofrequência ao porta-amostras também são apresentados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

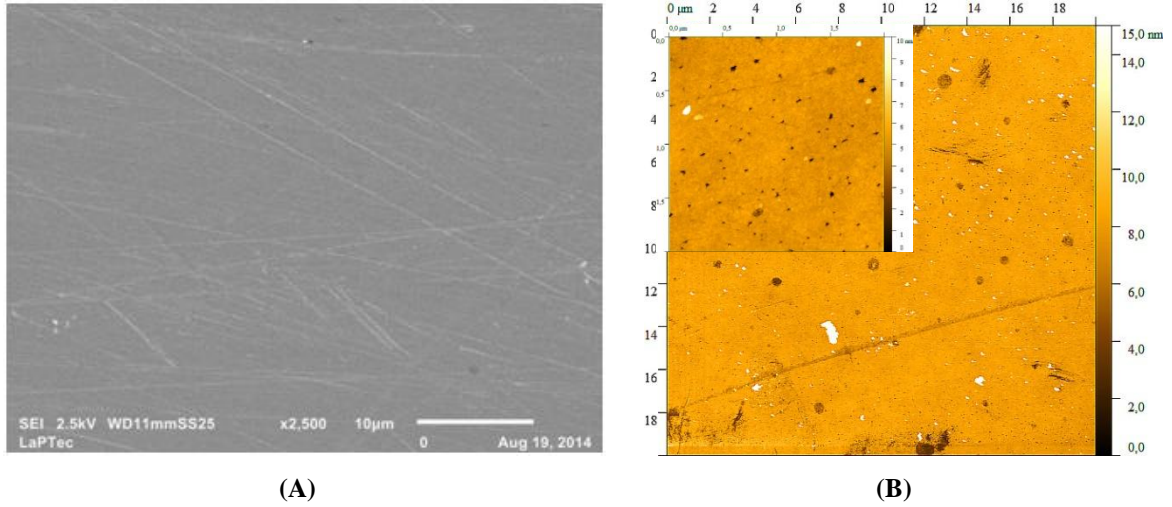
O resultado apresentado na Figura 54 também é consistente com outros trabalhos da literatura em que deposições de filmes de alumina em atmosfera de baixa temperatura ou empregando-se bombardeamento iônico em condições amenas (CHRYSSOU; PITT, 1997; NAKAO et al., 2002) resultaram em estruturas amorfas.

4.2.4 Morfologia e topografia

A Figura 55 mostra a micrografia de elétrons secundários para o aço inoxidável e o perfil topográfico 2D da placa de vidro, respectivamente empregados como substratos das amostras submetidas às análises morfológicas e topográficas.

A micrografia do aço revela uma superfície lisa contendo riscos. Já o substrato de vidro apresenta topografia regular com alguns defeitos, gerados tanto pelo processo de fabricação do material como pelo procedimento de limpeza a que as amostras foram submetidas.

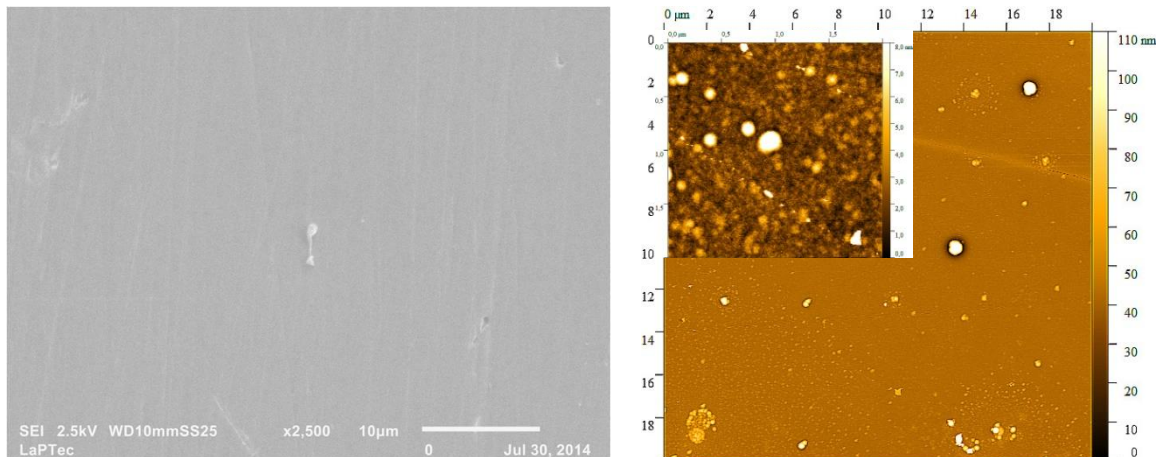
Figura 55 - (A) Micrografia de elétrons secundários do aço inoxidável como recebido. (B) Perfil topográfico de AFM para o substrato de vidro, considerando varreduras de 20 μm x 20 μm e 2 μm x 2 μm .



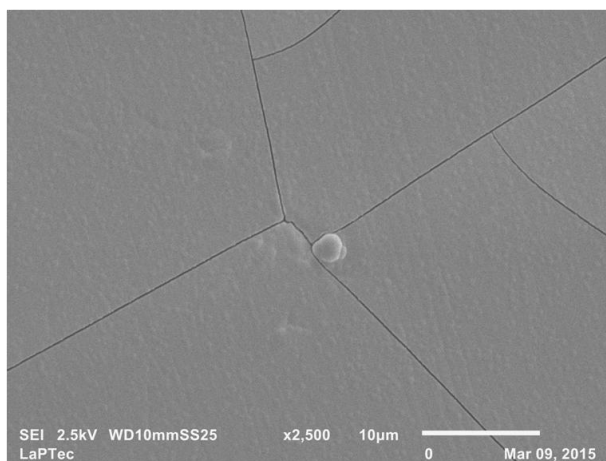
Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias e perfis topográficos das amostras contendo os filmes são apresentados na Figura 56. Para o filme depositado com o porta-amostras aterrado (Figura 56.A), nota-se a criação de uma superfície que segue as imperfeições presentes no substrato, em função da reduzida espessura da camada (~ 200 nm). No perfil topográfico de maior varredura (20 μm x 20 μm) é possível identificar grãos de diferentes dimensões que parecem assentados sobre a superfície. Já o perfil de menor varredura (2 μm x 2 μm) revela a natureza granular da estrutura, característica dos filmes de alumina (CIBERT et al., 2008), e a incorporação de poros em virtude da baixa energia das espécies durante o processo de deposição.

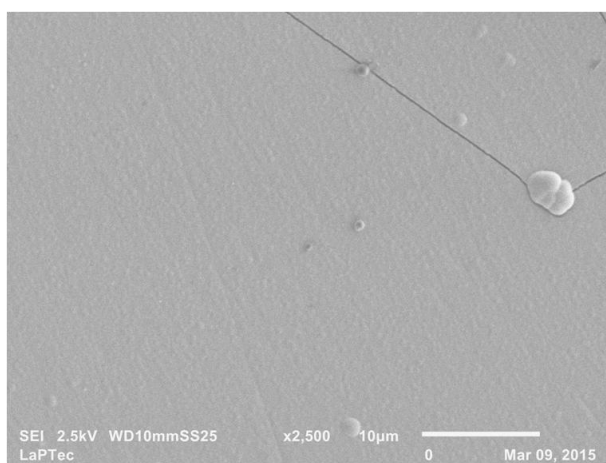
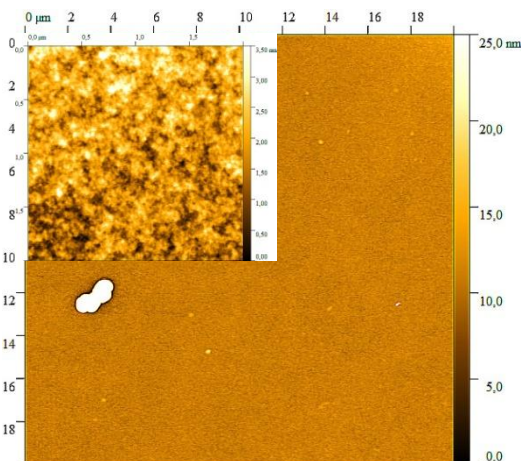
Figura 56 - Micrografias de elétrons secundários (esquerda) e perfis topográficos (direita - 20 μm x 20 μm e inserto - 2 μm x 2 μm) para os filmes depositados com Δ dos sinais de polarização entre 0 e 100%.



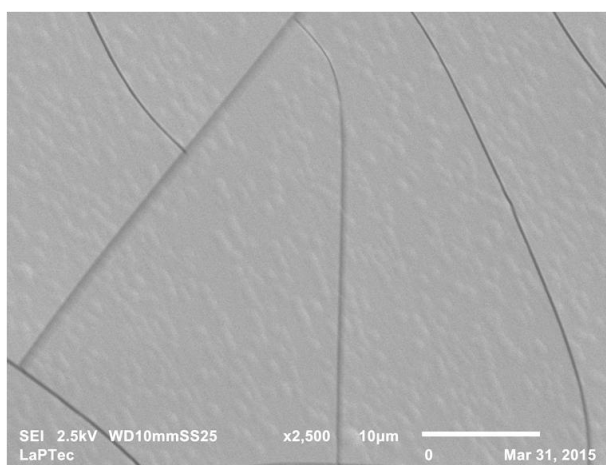
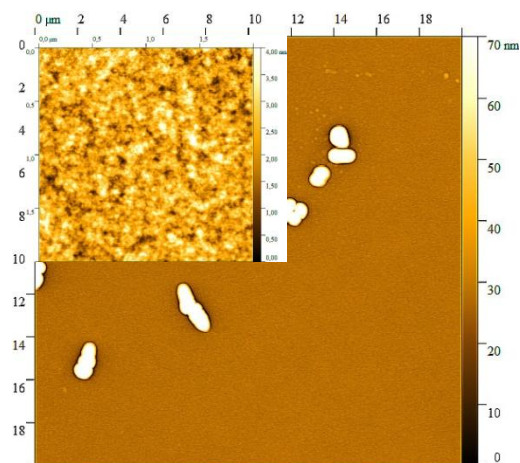
(A) $\Delta = 0\%$



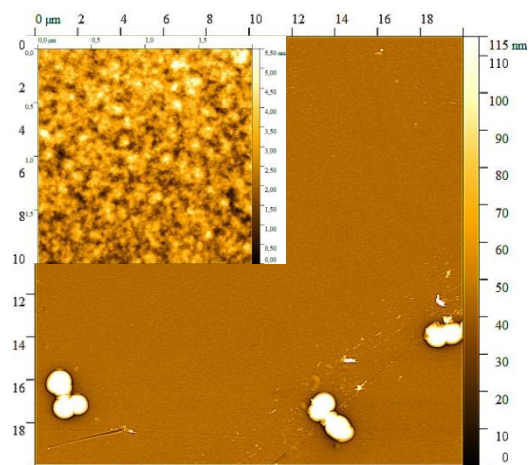
(B) $\Delta = 5\%$

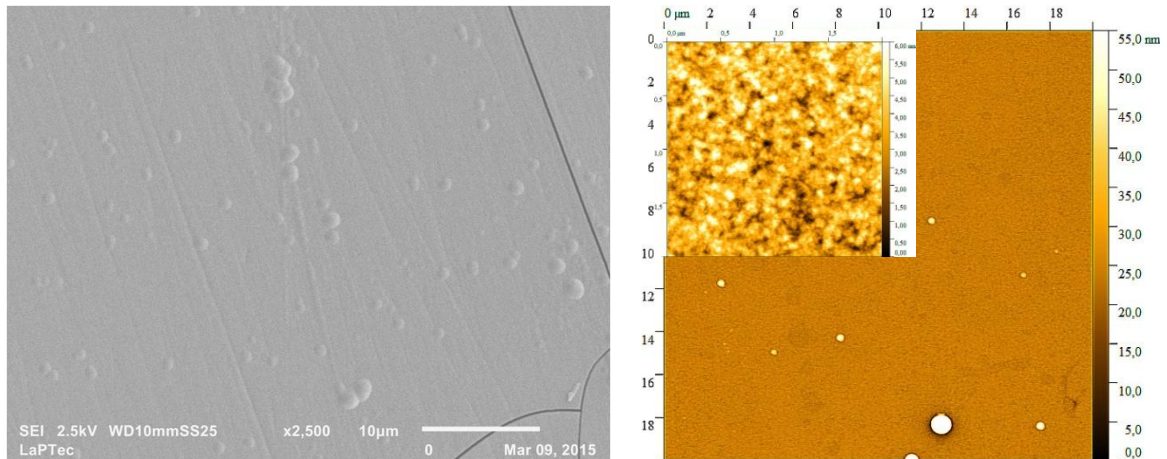
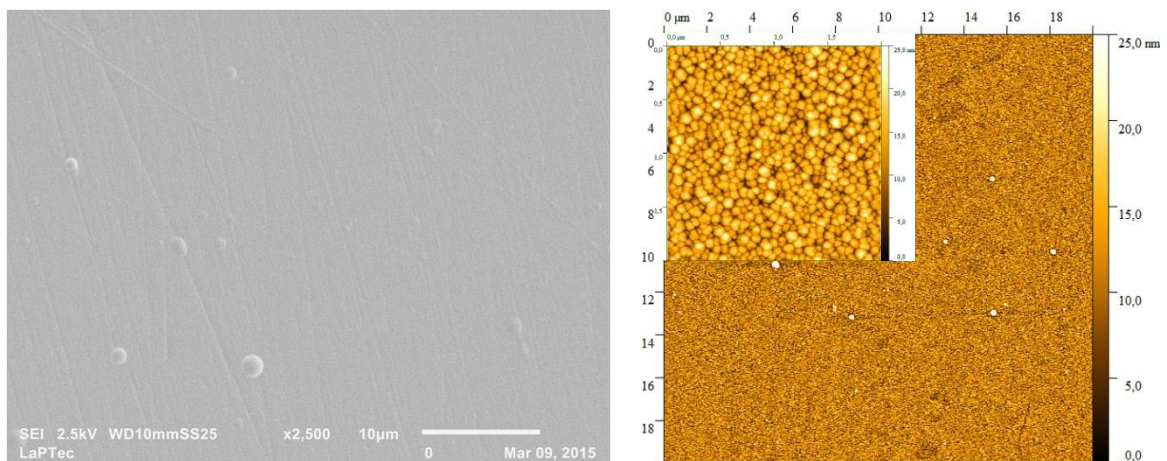


(C) $\Delta = 10\%$



(D) $\Delta = 15\%$



(E) $\Delta = 20\%$ (F) $\Delta = 100\%$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes depositados com sinal de polarização de ciclo de trabalho entre 5 e 20% (Figura 56.B-E) apresentam matriz com trincas, consistentemente com a maior espessura destas camadas em relação à obtida com o porta-amostras aterrado. As trincas encontradas podem estar relacionadas com a natureza quebradiça das camadas óxidas (SUIB; NABLE; GALASSO, 2004). Além deste fato, conforme demonstrado no trabalho de Tian et al. (2007), trincas nos filmes de alumina funcionam como mecanismos para aliviar tensões residuais existentes na camada, pois as trincas aumentam a área total do filme diminuindo as tensões. A concentração e a dimensão dos grãos assentados na superfície crescem enquanto que os de menores dimensões são eliminados. Postula-se que a energia dissipada no processo de bombardeamento iônico fragmente os aglomerados ejetando seus constituintes da superfície ou recuando-os para dentro da estrutura.

Ainda para estas amostras, os perfis topográficos de menor varredura revelam estrutura de menor escala contendo poros (pontos escuros), sendo, todavia, mais regular que a depositada sem a polarização das amostras, resultado consistente com a perda de H e o entrelaçamento das cadeias. Nota-se também que a concentração de defeitos nestas estruturas correlaciona-se indiretamente com a energia depositada e diretamente com a velocidade de crescimento, ou seja, depende da razão entre a concentração de espécies de baixa energia e a de íons rápidos alcançando a superfície.

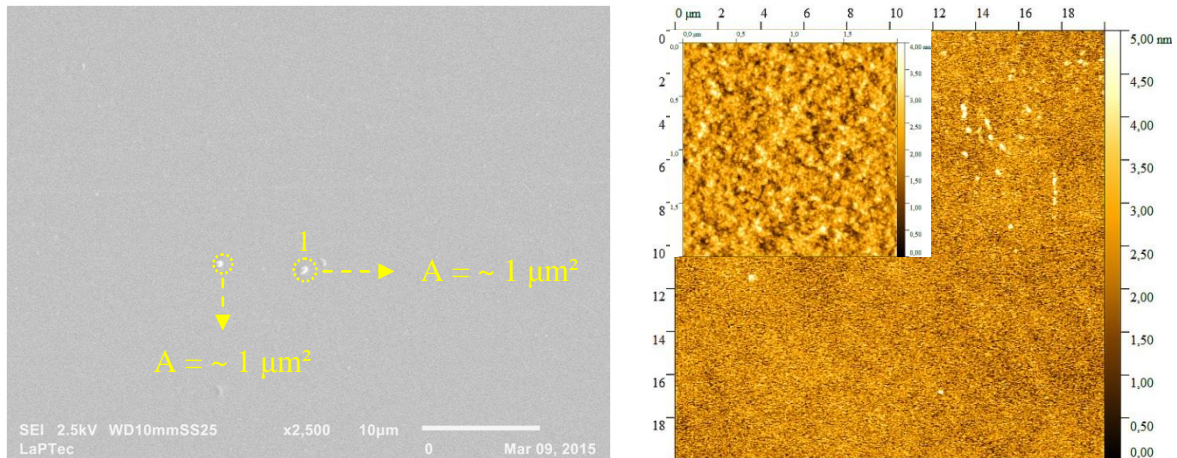
Na amostra depositada com $\Delta = 100\%$ (Figura 56.F) a concentração dos grânulos assentados foi reduzida em comparação à obtida nas amostras depositadas com pulsos de menores ciclos de trabalho (5 e 20%). Uma estrutura granular altamente definida, sem matriz de fundo, é identificada pelos perfis topográficos. O aumento do fluxo de partículas energéticas incidindo na camada, explica o desaparecimento dos grãos maiores, muito possivelmente ejetados, assim como a maior definição da matriz granular, causada pela criação de sítios (defeitos) onde precursores atômicos e moleculares assentam-se preferencialmente.

No trabalho de Konstantinidis et al. (2011) observaram-se mudanças de morfologia nos filmes de alumina, partindo de uma superfície com trincas, imperfeições e falhas de adesão para uma superfície aparentemente sem defeitos à medida que o ciclo de trabalho foi aumentado. Nakao et al. (2002) em seu estudo de cristalização da alumina amorfa obteve superfícies granulares, após o bombardeamento iônico com feixe. Suib et al. (2004) também verificou a existência de superfícies contendo estruturas granulares em filmes de alumina depositados sobre níquel, sendo que na amostra tratada termicamente o diâmetro dos grãos variou entre 1 e 5 μm , mas nas não tratadas termicamente o diâmetro dos grânulos oscilou entre 3 e 4 μm .

Para a amostra depositada na configuração de polarização invertida (Figura 57), foi observada uma superfície mais homogênea que as anteriores, sem trincas e com pequenas estruturas aglomeradas (1 μm^2) bastante similar à que foi obtida com o porta-amostras aterrado (Figura 56.A).

O perfil topográfico 2D de maior varredura apresentou ausência de grãos maiores assentados sobre a superfície, já o perfil com varredura de 2 μm x 2 μm revelou, assim como nos demais casos, a aparência granular e ondulada da estrutura (CIBERT et al., 2008).

Figura 57 - Micrografias de elétrons secundários (esquerda) e perfis topográficos (direita - 20 μm x 20 μm e inserto - 2 μm x 2 μm) para os filmes depositados com a configuração elétrica invertida



Fonte: Elaborado pelo autor.

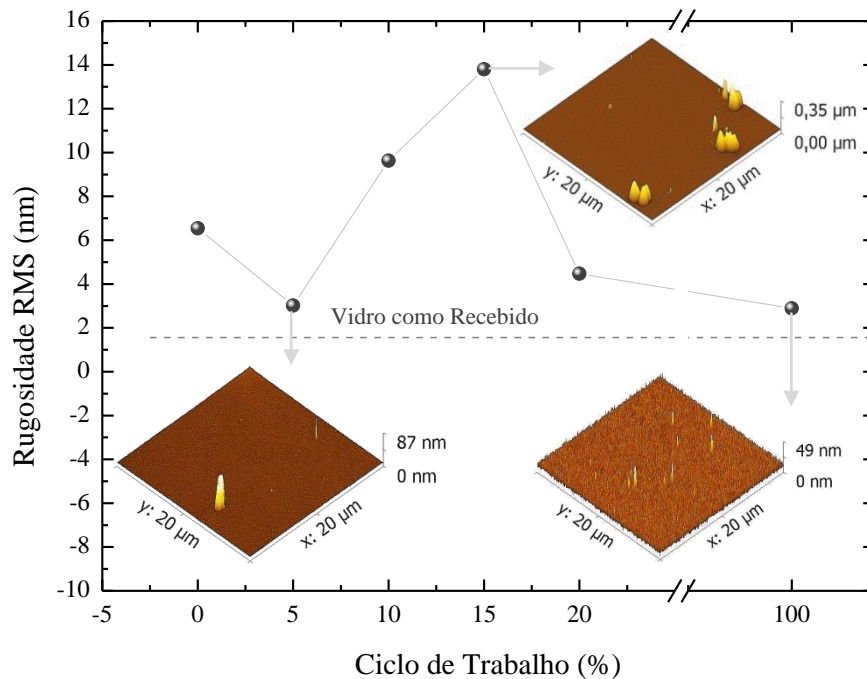
Em linhas gerais, a microestrutura superficial das amostras evoluiu à medida que o ciclo de trabalho do sinal de polarização foi aumentado, partindo de uma superfície com grãos de formatos aleatórios e com maior dispersão de tamanho assentados na superfície para outra mais regular, até chegar a uma estrutura granular com elevada definição no formato dos grãos e com menor dispersão de tamanho.

As trincas desaparecem com o aumento de Δ , indicando diminuição na tensão interna pela redução na concentração de defeitos e maior grau de entrelaçamento das cadeias (KONSTANTINIDIS et al., 2011; NAKAO et al., 2002; SUIB; NABLE; GALASSO, 2004). Ou seja, a energia depositada pelo bombardeamento altera a morfologia e topografia das amostras.

A rugosidade RMS das amostras, obtida a partir dos perfis de 20 μm x 20 μm , é apresentada na Figura 58 em função do ciclo de trabalho dos pulsos de polarização. A linha pontilhada nesta figura representa a rugosidade do substrato de vidro como recebido e os insertos mostram os perfis topográficos 3D das amostras correspondentes.

Nota-se que o ciclo de trabalho afeta a rugosidade dos filmes de forma consistente com a evolução topográfica observada nos perfis das amostras, sendo os valores encontrados similares aos reportados por Nakao et al. (2002) para filmes de alumina que sofreram bombardeamento iônico.

Figura 58 - Rugosidade RMS dos filmes em função do ciclo de trabalho do sinal de polarização. A linha pontilhada representa a rugosidade para o substrato de vidro não revestido. Os inserts representam os perfis topográficos 3D das amostras correspondentes.

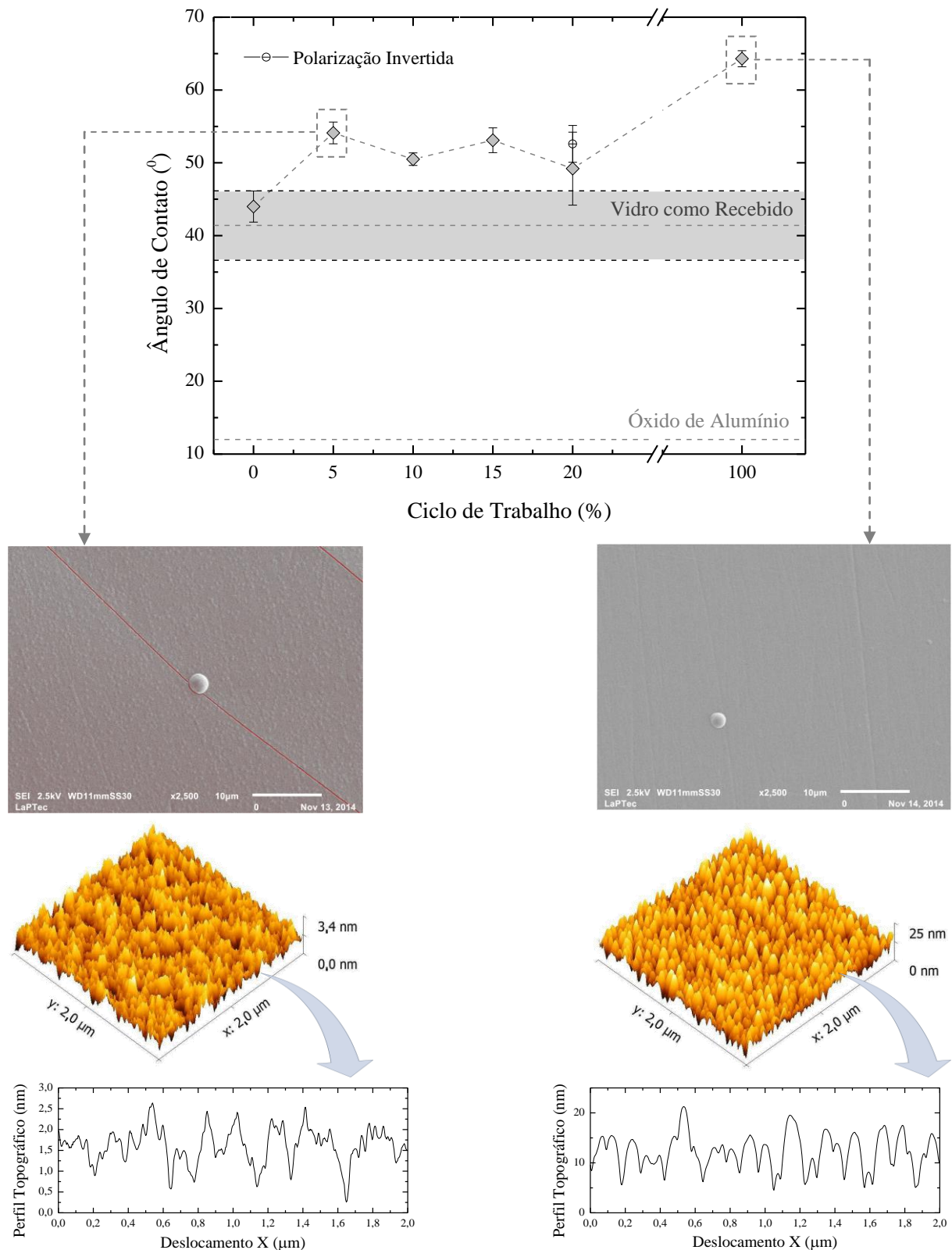


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.5 Molhabilidade da superfície

O ângulo de contato dos filmes depositados sobre o substrato de vidro, utilizando-se pulsos com diferentes ciclos de trabalho, é mostrado na Figura 59. Também são apresentados nesta figura os resultados para as amostras preparadas sem pulsos ($\Delta = 0\%$) e com pulsos aplicados ao eletrodo contendo o pó do AAA (inferior) com $\Delta = 20\%$. A linha pontilhada no gráfico representa o ângulo de contato da alumina cristalina não porosa enquanto a região sombreada mostra a faixa de valores obtidos para o vidro como recebido. Nesta mesma figura foram inseridas micrografias de elétrons secundários e imagens de AFM juntamente com os perfis topográficos da seção transversal, correspondente às amostras depositadas com $\Delta = 5$ e 100%. De uma forma geral, a associação de bombardeamento iônico ao processo de deposição eleva o ângulo de contato das amostras. O aumento do ciclo de trabalho dos pulsos entre 5 e 20% não afeta os valores de θ , que oscilam entre 49 e 54°, inclusive para amostra depositada com pulsos negativos aplicados ao eletrodo contendo o AAA. Vale ressaltar que a incorporação de F nesta amostra, revelada por EDS, torna o seu ângulo de contato ligeiramente maior ao da amostra correspondente depositada com o porta-amostras aterrado.

Figura 59 - Ângulo de contato dos filmes depositados em função do ciclo de trabalho. A linha pontilhada representa o valor de θ para a alumina cristalina não porosa e a faixa sombreada o intervalo de valores obtidos para o substrato de vidro não revestido. Micrografias de elétrons secundários (feixe de energia: 2,5 kV/spot size: 3 nm/ magnificação: 2500x) com tratamento via programa para evidenciar a ocorrência de trincas e imagens de AFM (2 μm x 2 μm) acompanhadas dos perfis da seção transversal, são apresentadas para amostras depositadas com 5 e 100% de ciclo de trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já para a amostra depositada com pulsos de $\Delta = 100\%$ foi observada uma elevação de cerca de 10% no ângulo de contato em comparação com os demais valores, apesar da composição elementar desta não ter variado. Esta diferença de comportamento está fundamentada no fato de que heterogeneidades afetam os valores de molhabilidade de uma superfície (LUZ et al.; 2008).

Analisando as micrografias obtidas por MEV e as imagens de AFM, presentes na Figura 59, fica evidenciado que diferentemente da amostra depositada com polarização de $\Delta = 5\%$ a amostra depositada com ciclo de trabalho dos pulsos de polarização de 100% não possui trincas. Além disso, apresenta grânulos em formato de cúpula sem matriz de fundo, conforme demonstra o perfil topográfico da seção transversal, o que favorece a sustentação da gota de água e contribui com os distintos resultados obtidos entre tais amostras.

Em linhas gerais os filmes depositados são hidrofílicos ($\theta < 90^\circ$), porém apresentam menor afinidade à água que a alumina cristalina e o vidro como recebido. Com o bombardeamento iônico a molhabilidade é ainda mais reduzida como uma consequência do aumento do teor de carbono e, conseqüentemente, grupos metil apolares que blindam as forças entre dipolos da superfície (Al-O, Al=O, O-H, C=O) e os da água.

4.2.6 Considerações finais

A associação de bombardeamento iônico ao processo de *sputtering* do AAA produziu alterações na espessura, morfologia (redução da quantidade de trincas), topografia e rugosidade das amostras, transformando o filme de óxido alumínio com contaminações orgânicas em um material orgânico com inclusões óxidas.

Os íons presentes no processo de deposição são implantados na interface filme-ar ou imediatamente abaixo da superfície, perdendo energia preferencialmente através de eventos eletrônicos. A energia dissipada não promove a remoção efetiva de orgânicos. Ao invés disso, a abundância de íons orgânicos na atmosfera de deposição torna sua implantação uma fonte de contaminação para o processo. As mudanças químicas mais evidentes induzidas pelo bombardeamento iônico são relacionadas à perda de hidrogênio, uma vez que o carbono é mais fortemente conectado. Com as condições empregadas aqui, o bombardeamento iônico não forneceu energia para promover a precipitação de fases cristalinas da alumina.

O controle do ciclo de trabalho do sinal de polarização permite adequar a concentração de fragmentos carregados que chegam ao substrato, mas não o tipo de fragmento, definido

pelas condições de *sputtering* reativo, mantidas invariantes neste trabalho. Este achado pode ser de suma relevância quando for necessário aumentar a velocidade de deposição de um filme, sem, todavia alterar sua estrutura. A microestrutura e a rugosidade da superfície são influenciadas pelo ciclo de trabalho do sinal de polarização enquanto a composição química é fracamente afetada. A probabilidade de entrelaçamento de cadeias é aumentada através da perda preferencial de H, alterando a conformação estrutural.

A polarização dos substratos com sinal de autopolarização gerado pela potência de radiofrequência aplicada ao porta-amostras (polarização invertida) não afetou de forma significativa o processo de bombardeamento iônico durante a deposição. Amostras depositadas nesta condição foram equivalentes às obtidas com o porta-amostras aterrado, exceto pelo fato que flúor foi gerado como um contaminante no plasma e incorporado nas amostras em proporções maiores que a de alumínio. Portanto, considerando-se a viabilidade do processo esta condição poderia ser descartada, pois necessitou de duas fontes de alimentação, uma de tensão pulsada e outra de radiofrequência para produzir uma superfície similar à obtida somente com a fonte de radiofrequência na metodologia aqui proposta.

De uma forma geral, a associação de bombardeamento iônico ao processo de deposição foi benéfica, quando considerado o aumento na estabilidade física dos filmes resultantes, mantendo a espessura elevada. Com base nos resultados obtidos, considera-se que a condição ótima foi a que empregou tensão contínua ($\Delta = 100\%$) em virtude da maior simplicidade e custo deste equipamento em comparação ao pulsado. Além deste fator, o aumento no fluxo de íons foi favorável para redução na tensão interna dos filmes, fornecendo maior estabilidade física à estrutura. Estes fatores compreendem aspectos favoráveis para muitas das aplicações que os filmes de alumina são destinados (SUIB; NABLE; GALASSO, 2004; TIAN et al., 2007). Todavia, a condição de $\Delta = 100\%$ empregada, não favorece a formação de filmes de óxido de alumínio estequiométrico ou a precipitação de fases cristalinas deste material.

Fundamentado nos resultados obtidos e no fato de que a incorporação de orgânicos é consequência da fragmentação incompleta do precursor (CAUSSAT et al., 2012; LEE et al., 2012), verificou-se a necessidade de refinamento da metodologia empregada, sendo que maiores energias devem ser fornecidas para a camada em crescimento, seja reduzindo a pressão durante a deposição, aumentando a intensidade dos pulsos de polarização, aplicando aquecimento resistivo ou pela combinação deles para que a estrutura seja convertida em alumina estequiométrica e eventualmente em cristalina.

4.3 Deposições envolvendo mais altas energias

Nesta seção são apresentados os resultados de filmes depositados pelo *sputtering* reativo a partir de atmosferas contendo 25% de O₂ e 75% de Ar e em condições mais energéticas que as utilizadas nos ciclos anteriores. Para tal um primeiro conjunto de amostras foi preparado mediante aquecimento resistivo do porta-amostras (410°C) em plasma de menor pressão (4,0 Pa) que a anteriormente utilizada. Um segundo ciclo de deposições foi realizado associando-se bombardeamento iônico de mais alta energia, pela aplicação de pulsos de 1200 V (20% ciclo de trabalho) ao porta-amostras e também reduzindo a pressão da atmosfera de deposição para 4,0 Pa. Comparou-se os resultados obtidos nestes experimentos aos equivalentes obtidos anteriormente. Muito embora os parâmetros de deposição sejam distintos caso a caso, a comparação permitirá verificar tendências de uma forma mais ampla para esta nova metodologia. A Tabela 14 lista os parâmetros de deposição utilizados em cada uma das amostras aqui analisadas.

Tabela 14 - Parâmetros de deposição utilizados para depositar as amostras aqui analisadas.

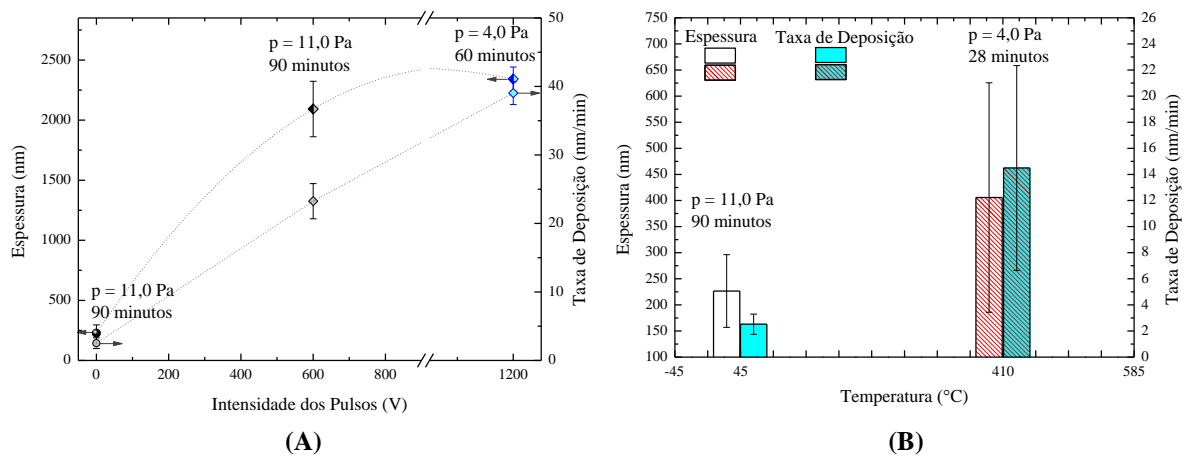
Parâmetros de Deposição									
Efeito Bombardeamento Iônico									
Ciclo	Intensidade dos Pulsos de Polarização (P)	Temperatura Porta-Amostras (T)	Ciclo de Trabalho (Δ)	Tempo de Deposição	Composição Química		Pressões		
					O ₂	Ar	Gases	Base	Trabalho
1	0 V	45°C	0%	90 min.	25%	75%	6,7 Pa	4,3 Pa	11,0 Pa
2	600 V	52°C	20%	90 min.	25%	75%	6,7 Pa	4,3 Pa	11,0 Pa
Deposições Envolvendo Mais Altas Energias									
Efeito do Aquecimento e do Bombardeamento Iônico									
Ciclo	Intensidade dos Pulsos de Polarização (P)	Temperatura Porta-Amostras (T)	Ciclo de Trabalho (Δ)	Tempo de Deposição	Composição Química		Pressões		
					O ₂	Ar	Gases	Base	Trabalho
3	0 V	410°C	0%	28 min.	25%	75%	2,0 Pa	2,0 Pa	4,0 Pa
	1200 V	75°C	20%	60 min.	25%	75%	2,0 Pa	2,0 Pa	4,0 Pa

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.1 Espessura e taxa de deposição

A Figura 60.A mostra a espessura, h , e a taxa de deposição dos filmes, R , em função da intensidade dos pulsos de polarização, P . Nota-se que a associação de bombardeamento iônico ao processo, aumenta a espessura dos filmes, conforme também constatado na seção 4.2.1 deste trabalho. Além disso, o aumento de P de 600 para 1200 V proporcionou um ligeiro aumento em h , fato importante considerando-se que para esta série (1200 V) o tempo de deposição foi diminuído de 90 para 60 minutos. Prado (2015) observou queda na espessura de filmes depositados a partir do *sputtering* do AAA em plasmas de argônio quando a intensidade dos pulsos de polarização das amostras foi aumentada além de 600 V. O autor atribui este comportamento ao efeito de remoção de espécies da camada em crescimento pelos processos de *sputtering* e de implantações de recuo tão bem como à densificação da camada. Assim, o incremento em h com o aumento de P entre 600 e 1200 V é, muito possivelmente, um efeito combinado do aumento de P e da diminuição da pressão do plasma, p . A redução em p torna mais eficiente a ejeção de fragmentos do AAA para a fase plasma aumentando, conseqüentemente, a taxa de deposição. Ou seja, o efeito da diminuição da pressão compensou a diminuição no tempo de deposição e o crescimento na intensidade dos pulsos, afetando h .

Figura 60 - Espessura e taxa de deposição dos filmes em função da (A) intensidade dos pulsos de polarização e (B) temperatura do porta-amostras. As alterações da pressão total dos gases e do tempo de deposição também são indicadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 60.B mostra a espessura e a taxa de deposição dos filmes obtidos por *sputtering* reativo em condições de menor (45°C) e maior energia (410°C). Nota-se que a

associação do aquecimento resistivo à diminuição da pressão, promoveu aumento na espessura e taxa de deposição da camada. De acordo com Caussat et al. (2012), a elevação da temperatura de deposição de filmes de alumina por CVD a partir do AAA produz queda substancial na espessura da camada em função do maior grau de fragmentação do precursor e da oxidação de sua fração orgânica. Este é o típico comportamento encontrado em vários trabalhos da literatura (CARTA et al., 2005; CAUSSAT et al., 2012) e mostra que o crescimento em h aqui encontrado também está relacionado com o efeito da variação da pressão do plasma.

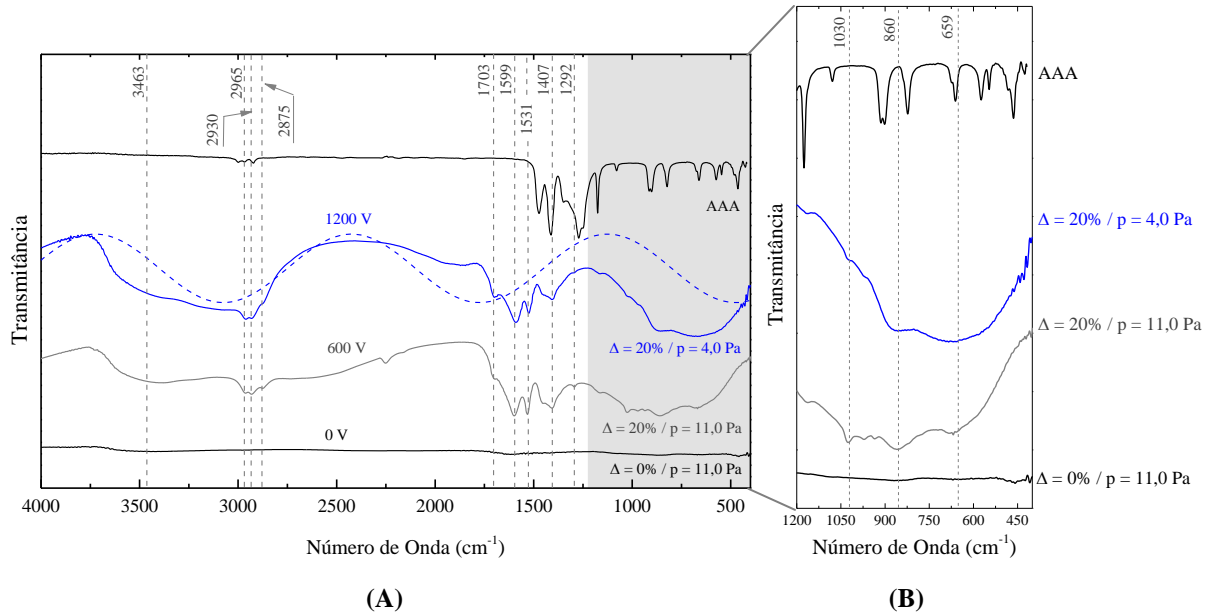
Em suma, a pressão durante o processo de deposição tem efeito mais proeminente sobre os resultados de espessura e taxa de deposição que a implantação iônica e o aquecimento. Este comportamento é explicado pelo fato da pressão afetar diretamente o livre caminho médio e, conseqüentemente, a energia das espécies (MOROSOFF, 1990) proporcionando um aumento na taxa de pulverização catódica do precursor (NIELSEN, 2011) que supera o aumento da energia de bombardeamento iônico tão bem como a energia dissipada pelo aquecimento resistivo. Ou seja, a pressão de deposição pode ser ainda mais reduzida para diminuir a ejeção de fragmentos do AAA para a fase plasma, fazendo com que o processo de deposição ocorra no regime de carência de monômero. Isto aumentaria a razão entre espécies energéticas/baixa energia alcançando o substrato e o mecanismo de formação da camada.

Por fim, vale mencionar que os resultados de espessura apresentados estão condizentes com demais relatos da literatura, tanto para as deposições com aquecimento (CARTA et al., 2005; CAUSSAT et al., 2012) como para as que envolveram bombardeamento iônico (KONSTANTINIDIS et al., 2011; PRADO, 2015).

4.3.2 Estrutura molecular, composição elementar e microestrutura

A Figura 61 mostra os espectros de infravermelho dos filmes depositados com sinais de polarização de diferentes intensidades nas regiões entre 400 e 4000 cm^{-1} (A) e 400 a 1200 cm^{-1} (B). As variações de pressão do plasma de deposição promovidas em cada caso também são indicadas. O número de onda e a identificação das principais bandas são apresentados na Tabela 15.

Figura 61 - Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes depositados com sinal de polarização de diferentes intensidades nas regiões entre 400 a 4000 cm^{-1} (A) e 400 a 1200 cm^{-1} (B). A curva senoidal pontilhada sobreposta ao espectro da amostra preparada com 1200 V de polarização representa um processo de interferência óptica simulada. O espectro do AAA é incluído nos gráficos (A) e (B) para comparação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15 - Número de onda das bandas presentes nos espectros de infravermelho dos filmes avaliados nesta seção com suas respectivas atribuições.

Absorções IR	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3463	ν O-H
2965	ν C-H
2930	ν C-H
2875	ν C-H
1703	ν C=O
1599	ν C=O
1531	ν C=C
1407	δ C-H
1292	δ C-H
1030	ν Al=O
860	ν Al-O
659	TO Al_2O_3 (*630 cm^{-1}) Al-O (AAA)

Notas: TO - Modo ótico transversal da alumina amorfa.

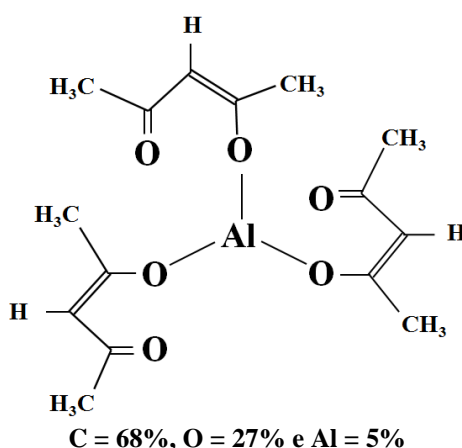
(* Referência: YAMADA-TAKAMURA et al., 2001.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando-se o espectro do filme depositado com sinal de 1200 V (Figura 61.A), nota-se o surgimento de contribuições relacionadas ao estiramento de grupos O-H (3463 cm^{-1}) (MARUYAMA; ARAI, 1992), C-H (2965, 2930 e 2875 cm^{-1}) (NIELSEN, 2011), C=O (1703

e 1599 cm^{-1}) e $\text{C}=\text{C}$ (1531 cm^{-1}) (NIELSEN et al., 2013). Vibrações de deformação de grupos C-H também são identificadas pelas absorções em 1407 e 1292 cm^{-1} consistentemente com o trabalho de Nielsen que utilizou plasmas de Ar a $11,0\text{ Pa}$ para promover a pulverização catódica do AAA (NIELSEN, 2011). Comparando-se estes grupos com os detectados no espectro do precursor, também apresentado nesta figura, nota-se boa concordância mostrando que a fração orgânica do composto é preservada nesta amostra. Estes resultados também mostram boa concordância com a estrutura química da molécula precursora, apresentada na Figura 62. Dentre todos os funcionais detectados no espectro, O-H , não característico do AAA, é atribuído a reações homogêneas (plasma) ou heterogêneas (plasma-superfície) que promovem a criação desta espécie.

Figura 62 - Estrutura química do acetilacetonato de alumínio ($\text{AlC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já na região de baixos números de onda (Figura 61.B), o espectro da mesma amostra (1200 V) revela a incorporação de grupos contendo Al pelo surgimento das bandas em 1030 ($\nu\text{ Al}=\text{O}$) (NIELSEN, 2011), 860 ($\nu\text{ Al-O}$) (NIELSEN, 2011) e 659 ($\text{TO Al}_2\text{O}_3$) cm^{-1} (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Estas absorções se sobrepõem a uma intensa e larga banda entre 400 e 1200 cm^{-1} , atribuída ao modo transversal ótico da alumina amorfa (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Todavia, conforme foi constatado em trabalhos prévios (BATTAGLIN et al., 2014; BATTAGLIN et al., 2016), além de vibrações da alumina estequiométrica, também pode contribuir com esta banda o processo de interferência ótica da radiação infravermelha com o filme. Quando a espessura do filme tem a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente, o que ocorre no presente caso, o processo de interferência ótica é favorecido. A curva senoidal sobreposta ao espectro desta

amostra na Figura 61.A, que representa o processo de interferência ótica nesta camada, mostra boa concordância com mínimos do espectro onde absorções não são esperadas (~ 4000 , 2100 e 500 cm^{-1}). Apesar da constatação deste efeito, a assimetria da banda e sua boa concordância em número de onda com a de absorção da alumina estequiométrica amorfa indicam que o processo vibracional também contribuiu para a intensidade e largura da banda observada neste espectro.

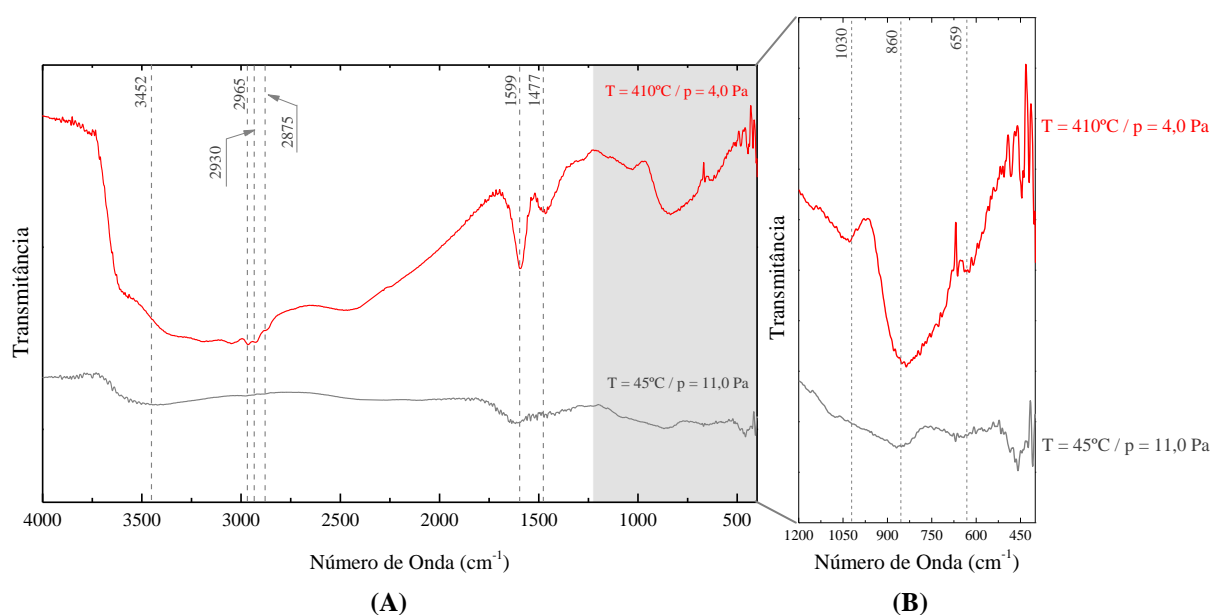
Nota-se progressiva diminuição na intensidade das bandas com a diminuição de P resultando em um espectro sem praticamente nenhuma contribuição para a amostra preparada sem sinal de polarização, $P = 0 \text{ V}$. Este resultado é atribuído à reduzida espessura desta camada ($\sim 200 \text{ nm}$) que não atenua o feixe de forma significativa para que sua estrutura molecular possa ser identificada. Entretanto, resultados prévios obtidos por PM-IRRAS (seção 4.2.2) revelam que a superfície desta amostra apresenta baixas proporções de grupos C-H e O-H, grupos orgânicos oxidados C=O e C-O-C e abundância de grupos relacionados ao subóxidos do alumínio (Al=O) indicando uma estrutura superficial de óxido de Al contendo inclusões de C-H, O-H, C-O e C=O.

As variações observadas no espectro com o aumento de P refletem mais o aumento da espessura de camada que variações na estrutura molecular, indicando que o aumento da energia depositada pelo bombardeamento iônico não é suficiente para alterar a natureza química do material. A constância na estrutura química dos filmes acompanhadas pelas variações de espessura são outros indícios de que o bombardeamento iônico afeta mais intensamente o fluxo de íons que a energia entregue a camada. Portanto, o filme formado nestas condições tem a estrutura química similar à do AAA com inclusões de alumina estequiométrica.

A Figura 63 mostra os espectros dos filmes depositados pelo *sputtering* reativo com e sem aquecimento resistivo nas regiões entre 400 e 4000 cm^{-1} (A) e 400 a 1200 cm^{-1} (B). O número de onda e a identificação das principais bandas são apresentados na Tabela 15. As variações de pressão no processo também são indicadas na figura. A primeira diferença observada é relacionada à intensidade das bandas que é substancialmente maior para amostra que foi aquecida durante a deposição. Este fato é atribuído ao aumento na espessura desta amostra. Para o espectro desta amostra, a região dos altos números de onda (Figura 63.A), apresentou indícios da incorporação de grupos hidroxilas (3452 cm^{-1}), além de contribuições em 1599 cm^{-1} , que pode ser atribuída tanto a vibrações de estiramento de grupos orgânicos oxidados (C=O) (NIELSEN et al., 2013) como a dobramentos de grupos O-H (MAGNI et al., 2001), e em 1477 cm^{-1} (δ C-H em CH_3 ou δ O-H) (MAGNI et al., 2001; NIELSEN et al.,

2013). Já na região de baixos números de onda (Figura 63.B) foram detectadas bandas em 860 (v Al-O) (NIELSEN, 2011) e 659 (TO Al₂O₃) cm⁻¹ (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001), sem indícios de processo de interferência óptica uma vez que a espessura é reduzida nesta condição. Interessantemente, os grupos orgânicos, abundantes nas amostras preparadas mediante bombardeamento iônico e na molécula precursora não foram detectados. Este resultado indica que o aquecimento das amostras é um processo mais eficiente para remoção dos orgânicos presentes no processo. Outro ponto que merece ser destacado é que além de se tornar mais rica em óxidos uma camada também mais espessa foi obtida na condição mais energética de deposição. Ou seja, a associação de aquecimento simultaneamente à redução da pressão do plasma de deposição foi benéfica quando se considera a produção de um filme de óxido de alumínio estequiométrico e sua velocidade de crescimento.

Figura 63 - Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes depositados em função da temperatura do porta-amostras para as regiões entre 400-4000 cm⁻¹ (A) e 400 a 1200 cm⁻¹ (B).



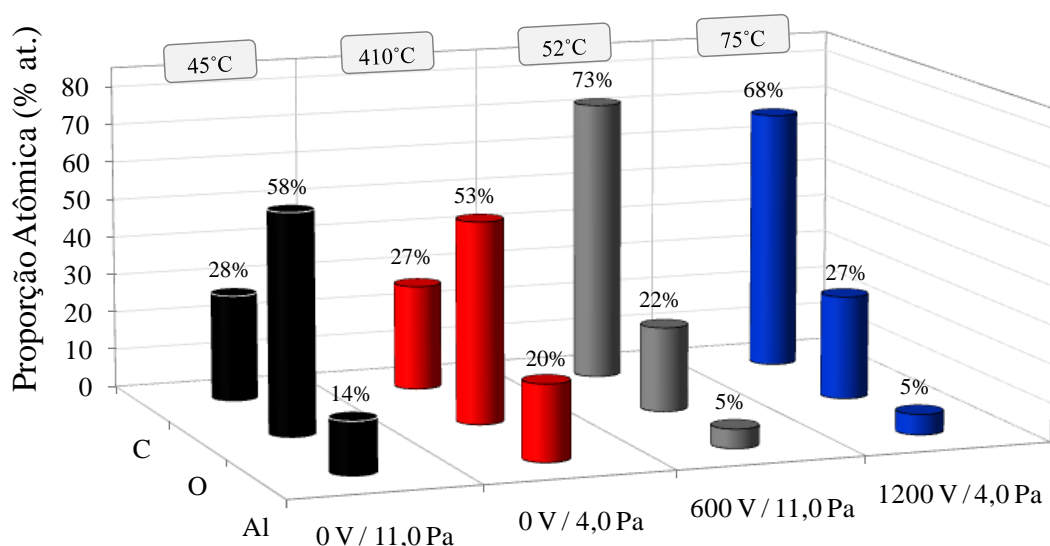
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com estes resultados fica claro que o bombardeamento iônico de alta energia também não afetou de forma substancial a estrutura molecular dos filmes, assim como o de baixa energia. Postula-se que camadas mais ricas em óxidos de Al serão obtidas por este processo quando a pressão de *sputtering* relativo for ainda mais reduzida, proporcionando diminuição na taxa de deposição e aumento na energia por espécie que alcança o substrato. O aumento da proporção de oxigênio na fase plasma para melhorar a oxidação do composto também é outra alternativa. Já a associação de aquecimento resistivo revelou que a metodologia aqui proposta

proporciona resultados similares aos obtidos por outras já consolidadas usando um precursor não tóxico e não poluente e temperaturas substancialmente menores.

A composição elementar dos filmes aqui investigados é apresentada na Figura 64. Os valores foram obtidos a partir dos espectros de EDS adquiridos em toda a área das micrografias, sendo o desvio estimado para o C = 9%, O = 7% e Al = 2%. Estes valores foram derivados das diferenças, em pontos percentuais, entre as proporções atômicas adquiridas do espectro de EDS do AAA e da fórmula química do mesmo, revelando a boa concordância entre eles. Para a amostra depositada pelo *sputtering* reativo (sem aquecimento ou bombardeamento iônico), as proporções atômicas não puderam ser quantificadas a partir do espectro de EDS pelo surgimento de picos de elementos do substrato. Com isso, espectros de RBS desta amostra foram adquiridos e simulados pelo programa SIMNRA *code* (MAYER, 1999), obtendo-se 28% de C, 58% de O e 14% de Al. Como o EDS avalia uma extensão maior do material que a inspecionada por RBS, os resultados são discrepantes, porém na seção 4.1.5 foi demonstrado uma boa concordância entre os resultados de RBS e EDS, motivo pelo qual eles foram dispostos e analisados juntamente na Figura 64.

Figura 64 - Concentrações atômicas de C, O e Al nos filmes depositados pelo *sputtering* reativo em condições mais energéticas de bombardeamento iônico e de aquecimento das amostras. As variações de pressão do plasma também são indicadas. Os valores para 0 V/11,0 Pa foram obtidos via RBS, os demais resultados são provenientes dos espectros de EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amostra depositada pelo *sputtering* reativo (0 V / 11,0 Pa), os resultados obtidos por PM-IRRAS (seção 4.2.2) revelaram a formação de uma camada superficial rica em óxido

(subóxidos) de Al com proporções reduzidas de grupos contendo C, coerente com os resultados apresentados na Figura 64. Isto pode estar relacionado com o fato do plasma afetar a composição química do precursor durante o processo, assim como acontece no envenenamento de alvos no processo de *sputtering* reativo com alvos sólidos. Como nos instantes iniciais do processo o composto é mais rico em orgânicos, camadas mais profundas do filme apresentam a mesma característica enquanto as superficiais são menos contaminadas por C. Portanto, apesar da concordância com os dados obtidos por PM-IRRAS, não é excluído a possibilidade de que haja gradiente composicional. Análises da composição química superficial desta amostra devem ser realizadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios X para obtenção de mais subsídios para se verificar tal aspecto.

Comparando-se os dados da Figura 64 nota-se que alterações significativas na composição química foram obtidas com a associação de bombardeamento iônico ao processo de *sputtering* reativo. A incorporação de C é aumentada visto haver abundância de íons orgânicos na fase plasma que são atraídos pelo potencial de polarização e incorporados na estrutura em crescimento. O aumento na energia de bombardeamento iônico, causado pela elevação de P (1200 V) e também pela redução na pressão (4,0 Pa), pode ser apontado como responsável pela tendência de queda na concentração de C desta amostra. Esta hipótese é consistente com a ideia que o aumento na intensidade dos pulsos promove elevação na energia entregue à camada em crescimento. A diminuição na pressão promove o mesmo efeito, mas aumenta também a fração de grupos precursores de baixa energia que alcançam o substrato. Assim, o aumento na taxa de deposição equilibra o aumento na energia de bombardeamento iônico mantendo os resultados praticamente inalterados. Somente a espessura de camada é alterada. Para que o efeito do bombardeamento iônico pudesse ser mais efetivo no processo de remoção de orgânicos, a taxa de *sputtering* deveria ser ainda mais reduzida e o livre caminho médio das espécies ainda mais aumentado. Todavia, estas ações devem levar a uma substancial redução na taxa de crescimento do filme.

Quando o aquecimento resistivo foi empregado (410°C) houve redução significativa na proporção de carbono e crescimento na de alumínio e de oxigênio corroborando os resultados de infravermelho. A maior energia fornecida às espécies na superfície em crescimento possibilita que grupos orgânicos sejam liberados e os grupos óxidos, mais estáveis, sejam mantidos. Este fenômeno prevalece mesmo com o aumento da taxa de *sputtering* resultando em óxido de Al com moderada contaminação de C e mais alta taxa de deposição que o obtido sem o aquecimento resistivo. A partir das proporções atômicas mostradas na Figura 64 foi possível obter a fórmula estequiométrica dos filmes, que são

apresentadas na Tabela 16. Para efeito de comparação também são apresentadas as fórmulas teóricas correspondentes do precursor e da alumina estequiométrica.

Tabela 16 - Fórmulas estequiométricas dos filmes derivadas dos resultados de EDS e RBS (0 V/ 11,0 Pa). As fórmulas estequiométricas teóricas do precursor, desconsiderando o hidrogênio, e da alumina também são apresentadas.

Material			Fórmula Estequiométrica
Alumina Estequiométrica			Al_2O_3
AAA - Precursor			AlO_6C_{15}
0 V	11,0 Pa	45°C	AlO_4C_2
0 V	4,0 Pa	410°C	AlO_3C
600 V	11,0 Pa	52°C	AlO_4C_{15}
1200 V	4,0 Pa	75°C	AlO_5C_{14}

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que os filmes depositados não são estequiométricos (AlO_x), sendo as estruturas preparadas mediante bombardeamento iônico muito similares à do composto precursor. Mesmo o filme depositado sem bombardeamento iônico apresentou estequiometria mais próxima à de um óxido que as obtidas mediante bombardeamento iônico. Ou seja, o bombardeamento iônico favorece o aumento na taxa de deposição pela maior incorporação de orgânicos na estrutura. Já o aquecimento resistivo (410°C) proporcionou aumento no teor de óxido da estrutura mesmo com o aumento da taxa de *sputtering* promovido pela redução simultânea da pressão (4,0 Pa). Postula-se que a contaminação com orgânicos teria sido ainda menor se a pressão do plasma tivesse sido mantida em 11,0 Pa, uma vez que a taxa de deposição seria menor tornando a energia fornecida pelo aquecimento resistivo mais efetiva na remoção de orgânicos.

De acordo com Caussat et al. (2012) a não precipitação das fases cristalinas nestas estruturas pode estar relacionada à contaminação com orgânicos. De modo a avaliar este aspecto, a microestrutura dos filmes depositados sobre substratos de vidro foi avaliada por difração de raios X por ângulo rasante. Os difratogramas (não apresentados) revelaram que, independentemente da condição de deposição empregada, filmes amorfos são obtidos. Apesar da maior energia fornecida pela redução de pressão dos gases, aumento da intensidade dos pulsos de polarização e da temperatura das amostras, novamente não foram encontrados picos referentes às estruturas ordenadas da alumina. Segundo Lee et al. (2012) a geração de filmes de alumina amorfos e não estequiométricos está fundamentada na decomposição incompleta

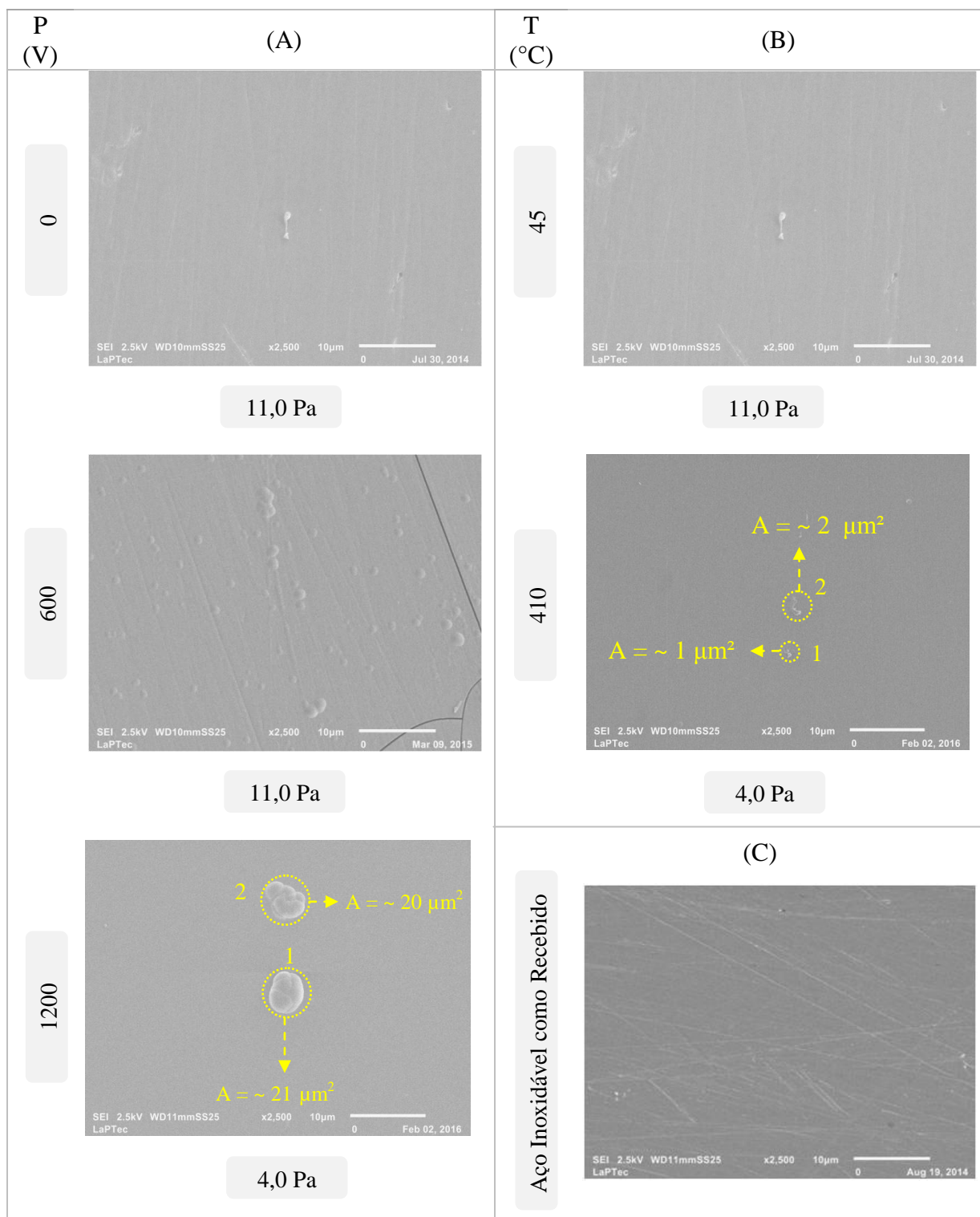
do precursor. Algumas das energias de ligações envolvidas com as espécies presentes no AAA são de 511 kJ/mol (Al-O) (LEE et al., 2012), 413 kJ/mol (C-H), 351 kJ/mol (C-O) e 348 kJ/mol (C-C) (MITCHELL, 2004). Apesar dos grupos orgânicos apresentarem menor energia de ligação que os inorgânicos, a maior quantidade de carbono perante a de alumínio na molécula do AAA (C:Al = 15:1), favorece a incorporação de tal elemento mesmo com aquecimento. Esta contaminação é então apontada como a responsável pela natureza amorfa do material.

4.3.3 Morfologia e rugosidade

A Figura 65 mostra as micrografias de elétrons secundários das amostras analisadas nesta seção. Considerando-se as micrografias da coluna A, que mostram as superfícies depositadas mediante diferentes condições de bombardeamento iônico e pressão, notam-se alterações com o aumento de P consistentemente com os resultados de espessura, composição elementar e estrutura molecular anteriormente discutidos. A dimensão dos grãos assentado na superfície, que são postulados serem formados na fase plasma, cresce com P alcançando aproximadamente 20 μm^2 . Os riscos provenientes do substrato tornam-se menos evidentes pelo crescimento da espessura da camada, tornando a matriz de fundo mais regular. A maior dimensão dos aglomerados pode ser explicada pela menor pressão empregada na deposição (4,0 Pa), que faz com que a proporção de fragmentos reativos ejetados para o plasma cresça, aumentando a reatividade da fase plasma e as possibilidades de aglutinamentos.

Já as micrografias da coluna B, que revelam a superfície das amostras preparadas sob diferentes condições de aquecimento e pressão revelam somente o desaparecimento dos riscos característicos do material do substrato também devido ao aumento na espessura da camada, mas sem alterações na fase granular. Os grãos, analisados por EDS, não apresentam diferenças composicionais com relação à matriz mostrando homogeneidade química entre as fases. Muito embora a reatividade da fase plasma também tenha sido aumentada nesta condição de deposição pela redução da pressão (4,0 Pa), a energia fornecida à camada em crescimento pelo aquecimento resistivo possibilita a decomposição dos aglomerados (1-2 μm^2) com emissão dos orgânicos.

Figura 65 - (A) Micrografia de elétrons secundários das amostras depositadas com sinais de polarização de diferentes intensidades e (B) com diferentes temperaturas do porta-amostras. As pressões do plasma em cada caso são informadas. (C) Micrografia do aço inoxidável como recebido é apresentada embaixo à direita.



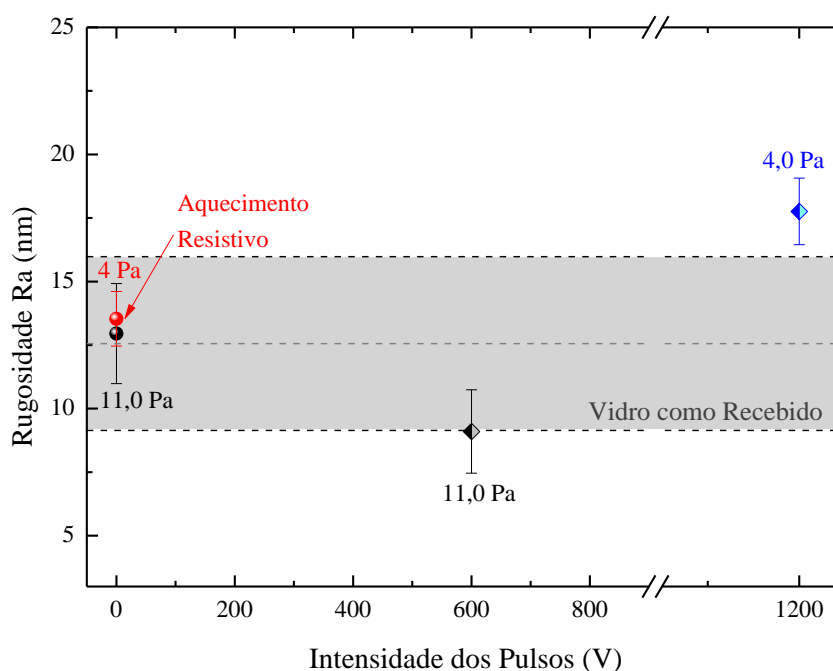
Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira geral os filmes depositados nas condições mais energéticas apresentaram boa uniformidade e ausência de trincas indicando baixo nível de tensões internas. Nestes

materiais, as trincas funcionam como mecanismos para aliviar tensões residuais existentes na camada, uma vez que aumentam a área total do filme (TIAN et al., 2007). Para a deposição conduzida mediante aquecimento resistivo, a espessura reduzida e o resfriamento em vácuo por 150 minutos, podem ter auxiliado na ausência de trincas. Por sua vez, nas amostras preparadas mediante bombardeamento iônico, o alívio das tensões internas está relacionado com a redução de defeitos produzido pelo processo de entrelaçamento das cadeias resultando em uma morfologia superficial uniforme (JIANG, 2011; KONSTANTINIDIS et al., 2011).

Na Figura 66 também é apresentado o gráfico da rugosidade média, Ra, das amostras em função da intensidade dos pulsos de polarização. As rugosidades do vidro utilizado como substrato e da amostra depositada mediante aquecimento resistivo também foram incluídas para comparação.

Figura 66 - Rugosidade média dos filmes em função da intensidade dos pulsos de polarização. A rugosidade da amostra depositada mediante aquecimento resistivo e a faixa de valores obtida para o substrato de vidro (faixa sombreada) também são apresentados. As pressões do plasma em cada caso são informadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O bombardeamento iônico é observado afetar a rugosidade somente para a condição de maior intensidade de pulso, 1200 V. A interpretação para este aumento é proposta em termos da variação nas dimensões dos aglomerados assentados na superfície do material. Para as demais condições, Ra está dentro da faixa esperada para o substrato, mostrando que a deposição segue a topografia do material base. Entretanto, é interessante ressaltar que,

utilizando-se microscopia de força atômica (seção 4.2.4), alterações foram observadas na topografia das amostras quando P foi aumentado de 0 para 600 V. Desta maneira, inspeções devem ser realizadas com esta metodologia para se avaliar, em menor escala, a topografia das amostras. Considerando-se a amostra depositada mediante aquecimento resistivo, nota-se que a rugosidade Ra ficou bastante próxima da condição sem aquecimento ou bombardeamento iônico, estabelecendo-se conseqüentemente abaixo dos valores obtidos quando bombardeamento iônico de mais alta energia foi associado ao processo de deposição. Este resultado é coerente com as micrografias obtidas, justificando o comportamento obtido.

4.3.4 Considerações finais

Filmes foram uniformemente depositados na superfície de diferentes substratos pelo *sputtering* reativo do AAA mediante condições mais energéticas de deposição. O aumento na intensidade dos pulsos de polarização das amostras aumenta a energia fornecida pelo bombardeamento iônico enquanto a simultânea redução da pressão do plasma aumenta a taxa de *sputtering* e de deposição diminuindo a energia extra fornecida à estrutura e resultando em camada mais espessas, mas de mesma natureza. Assim, a energia dissipada pelo bombardeamento iônico não foi suficiente para remover de forma efetiva orgânicos tão pouco para promover a precipitação de fases cristalinas. Camadas com menor teor de contaminação orgânica devem ser obtidas reduzindo-se ainda mais a taxa de deposição (diminuindo-se a pressão), aumentando-se a energia dissipada pelo bombardeamento iônico e aumentando-se a proporção de oxigênio incorporado na fase plasma para completa oxidação dos fragmentos precursores. A limitação desta nova metodologia de *sputtering* reativo associada ao bombardeamento iônico baseia-se na presença de íons orgânicos na atmosfera de deposição. Em geral, aumentando-se a severidade do bombardeamento iônico aumenta-se também a inclusão de orgânicos.

A elevação da temperatura de deposição permitiu a obtenção de filmes com estequiometria tendendo à de um óxido, mas ainda com substancial contaminação orgânica prevenindo a precipitação de fases cristalinas. O aumento de temperatura, conduzido de forma simultânea à diminuição na pressão do plasma, possibilitou a deposição de filmes óxidos com maior taxa de deposição que o obtido sem aquecimento resistivo. O aquecimento não afeta a topografia da amostra, conforme comprovado pelas morfologias apresentadas.

Portanto, elegem-se como condições de deposição ótimas as que proporcionaram filmes óxidos com contaminações de carbono, ou seja, a condição de *sputtering* reativo com e sem aquecimento resistivo. Muito embora os revestimentos produzidos em ambos os casos sejam estequiometricamente parecidos, o conduzido com aquecimento resistivo apresentou maior taxa de deposição. Mais oxigênio pode ser adicionado ao processo para refinamento da estequiometria.

Novos experimentos devem ser realizados para completar a caracterização composicional e topográfica destas amostras incluindo a análise do perfil composicional. Novas amostras devem ser preparadas em outras condições para completar as análises quanto ao efeito da pressão do plasma na metodologia de bombardeamento iônico ($p = 11,0 \text{ Pa}$, $P = 1200 \text{ V}$) e de aquecimento resistivo ($p = 11,0 \text{ Pa}$, $T = 410^\circ\text{C}$).

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram a possibilidade de se depositar filmes a partir do *sputtering* do AAA, um composto não tóxico, não explosivo e de mais fácil acesso que os normalmente utilizados para deposição de óxidos de alumínio.

No processo em que o oxigênio foi usado para diluir o argônio (*sputtering* reativo), comprovou-se que a alteração na composição química do plasma contribuiu para geração de camadas óxidas a baixas temperaturas, uma vez que o oxigênio atuou como removedor efetivo de orgânicos (C e H). Além disso, camadas com gradientes composicionais foram formadas em virtude da alteração química do material precursor pelo plasma. O *sputtering* reativo contendo 25% de O₂ na atmosfera resultou em estrutura com moderada contaminação orgânica e taxa de deposição, aliada a ausência de rachaduras.

Quando o *sputtering* reativo foi combinado ao processo de implantação iônica por imersão em plasma, observou-se que a espessura, composição química, morfologia, topografia e rugosidade das amostras foram afetadas. A mudança química mais evidente induzida pelo bombardeamento iônico foi relacionada à perda de hidrogênio, uma vez que o carbono é mais fortemente ligado. Deste modo, ficou evidenciado que a alteração do ciclo de trabalho dos pulsos de polarização afeta o fluxo de fragmentos carregados que alcançam a superfície em crescimento, mas não sua natureza, definida pelas condições do *sputtering* reativo que permaneceram inalteradas em todas as deposições.

Além disso, considerando as pressões utilizadas no trabalho é esperado que grandes quantidades de impurezas estejam presentes no processo de deposição e também que o livre caminho médio seja da ordem de milímetros, o que acaba gerando um número significativo de espécies com baixa energia no plasma. Entretanto, os principais contaminantes da estrutura ainda são o C e H, provenientes da decomposição incompleta do precursor. Portanto, nas condições aqui empregadas, os íons não chegaram com altas energias no substrato e conseqüentemente o bombardeamento iônico não forneceu energia suficiente para promover a precipitação de fases cristalinas da alumina ou até mesmo promover a remoção efetiva de orgânicos, logo transformou filmes óxidos com inclusões de alumina em filmes orgânicos com inclusões de alumina. Porém, de forma geral, a associação do bombardeamento iônico ao processo de deposição foi benéfica considerando a melhor estabilidade física dos filmes associada à obtenção de camadas com altas espessuras.

Para as deposições que envolveram maiores energias, notou-se que a associação do *sputtering* reativo (25% de O₂) com o bombardeamento iônico de alta energia não geraram alterações na composição química e conseqüentemente na estrutura molecular dos filmes, ou seja, resultados similares aos obtidos com bombardeamento iônico de baixa energia. Este panorama foi alterado apenas quando o *sputtering* reativo (25% de O₂) foi associado ao aquecimento resistivo do porta-amostras, gerando camadas de óxido não estequiométrico com moderada contaminação de C.

Desta forma, correlacionando todos os resultados adquiridos as condições consideradas ótimas foram as obtidas pelo *sputtering* reativo (25% de O₂), com ou sem aquecimento resistivo do porta-amostras. A vantagem da primeira foi ter aumentado a taxa de deposição enquanto a da segunda ser conduzida sem aquecimento sendo, portanto, mais simples e econômica. Muito embora refinamentos ainda sejam necessários para otimizar a pressão e a proporção de oxigênio da fase plasma tão bem como condições de temperatura que favoreça a formação de óxidos estequiométricos, a reprodutibilidade da metodologia foi observada tanto por experimentos realizados neste trabalho como em outra dissertação (PRADO, 2015). Finalmente, a hipótese de obtenção de camadas mais inorgânicas pela incorporação de oxigênio ao plasma foi comprovada enquanto que pela associação de bombardeamento iônico, tanto de baixa como de alta energia, foi refutada nas condições aqui empregadas.

6 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Apesar dos filmes obtidos não possuírem fases cristalinas o trabalho desenvolvido foi de grande valia científica, devido a compreensão da influência dos parâmetros sobre os mecanismos de deposição, comprovação dos benefícios da utilização do *sputtering* reativo, associado ou não com o aquecimento resistivo do porta-amostras, além do entendimento do motivo do bombardeamento iônico em não gerar os resultados esperados nas condições aqui empregadas.

Considerando todo o trabalho realizado esta linha de pesquisa, que envolve uma metodologia de deposição nova, simples, barata e amigável ao meio ambiente, pode gerar resultados ainda mais satisfatórios. A partir destas constatações, ações propostas para dar continuidade a esta linha incluem i) a diminuição substancial da pressão do plasma de modo a atingir o regime em que o *sputtering* é reduzido, ao invés de aumentado como constatado aqui, reduzindo a taxa de deposição e aumentando o livre caminho médio das espécies e suas energias, ii) aumentar a intensidade dos pulsos de polarização para elevar a energia entregue à camada pelo bombardeamento iônico, iii) aumentar a proporção de oxigênio na atmosfera de plasma, acima de $O_2\% = 25\%$ quando associado o bombardeamento iônico ao processo de deposição, visando aumentar o grau de oxidação do precursor e iv) otimização da temperatura do porta-amostras. A combinação destas ações com todos os conhecimentos adquiridos permite afirmar que a metodologia proposta possui grande potencial em gerar camadas cristalinas de óxido de alumínio a temperaturas inferiores as relatadas na literatura.

REFERÊNCIAS

- ABBATTISTA, F. et al. Surface characterization of amorphous alumina and its crystallization products. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 117, p. 42-51, 1989.
- ALLAN, S. Y. **Ion energy measurements in plasma immersion ion implantation**. 2009. 178 p. Tese (Doutor em Filosofia Aplicada e Física de Plasma) - The School of Physics, The University of Sydney, Sidney, 2009.
- ANDREU, J. C. Minerais industriais - aluminas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, n. 12, 2007, Belo Horizonte. **Palestras...** Belo Horizonte: Instituto Brasileiro de Mineração, 2007. p. 51. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00000941.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2014.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho**. Viçosa: UFV, 2007. 189 p.
- BATTAGLIN, F. A. D. et al. Innovative low temperature plasma approach for deposition of alumina films, **Materials Research**, [S.I.], v. 17(6), p. 1410-1419, 2014.
- BATTAGLIN, F. A. D. et al. Films deposited from reactive sputtering of aluminum acetylacetonate under low energy ion bombardment, **Surface and Coatings Technology**, [S.I.], 2016. In press.
- BOIDIN, R. et al. Pulsed laser deposited alumina thin films. **Ceramics International**, [S.I.], v. 42, p. 1177-1182, 2016.
- BORGES, L. et al. The influence of nitrogen and oxygen additions on the thermal characteristics of aluminium-based thin films. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 163, p. 569-580, 2015.
- CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares.
- CARTA, G. et al. Chemical, morphological and nano-mechanical characterizations of Al₂O₃ thin films deposited by metal organic chemical vapour deposition on AISI 304 stainless steel. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 50, p. 4615-4620, jun. 2005.
- CASTRO, A. H. R. **Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica**. 2013. 70 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.
- CAUSSAT, B. et al. Alumina coatings on silica powders by fluidized bed chemical vapor deposition from aluminum acetylacetonate. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 211-212, p. 68-76, set. 2012.
- CERIDÓRIO, L. F. **Síntese de azopolímero e preparação de misturas para aplicações em optoeletrônicos**. 2011. 155 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CHAO, C. C.; TSAI, D. S. Si-Al-C gas separation membranes derived from polydimethylsilane and aluminum acetylacetonate. **Journal of Membrane Science**, [S.I.], v. 192, p. 209-216, maio 2005.

CHRYSSOU, C. E.; PITT, C. W. Al₂O₃ thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition using trimethyl-amine alane (TMAA) as the Al precursor. **Applied Physics A Materials Science & Processing**, [S.I.], v. 65, p. 469-475, 1997.

CIBERT, C. et al. Properties of aluminum oxide thin films deposited by pulsed laser deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 516, p. 1290-1296, 2008.

COSTA, T. H. C. **Modificação superficial de filmes de poliéster usando plasma a baixa temperatura**. 2006. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DAMALIO, J. C. P. **Estudos bioquímicos, funcionais e estruturais da septina humana SEPT2: fatores que determinam a formação de agregados**. 2011. 211 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

DECOSTER, S. **Ion implantation in Ge: structural and electrical investigation of the induced lattice damage & study of the lattice location of implanted impurities**. 2009. 261 p. Tese (Doutor em Ciências) - Departement Natuurkunde en Sterrenkunde Faculteit Wetenschappen, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DEKTAK VEECO. **Dektak 150 surface profiler user's manual**. Arizona, 2007. 349 p.

GINER, I. et al. Combined in situ PM-IRRAS/QCM studies of water adsorption on plasma modified aluminum oxide/aluminum substrates. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 283, p. 145-153, jun. 2013.

GONÇALVES, R. **Revestimentos superhidrofóbicos a partir de poliestireno reciclado em solução: estudo dos parâmetros de deposição e caracterização de propriedades tecnológicas**. 2014. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

GRUNDMEIER, G. et al. Formation and stability of organophosphonic acid monolayers on ZnAl alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, [S.I.], v. 204, p. 3578-3584, abr. 2010.

GURBICH, A. F. SigmaCalc recent development and present status of the evaluated cross-sections for IBA. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S.I.], v. 371, p. 27-32, 2016.

HAUFFE, W.; ZIEGLER, J. F. (Ed.). Handbook of ion implantation technology. **Crystal Research and Technology**, North Holland, v. 28, p. 978, 1993.

HE, Y. **CuInS₂ thin films for photovoltaic**: RF reactive sputter deposition and characterization. 2003. 119 p. Tese (Doutor em rerum naturalium) - Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, 2003.

HORA, W. G. **Produção e caracterização de filmes finos de GeO₂-PBO**. 2008. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOVINGTON, P. et al. CASINO: a new monte carlo code in C language for electron beam interaction - part I: description of the program. **Scanning**, [S.I.], v. 19, p. 1-14, 1997.

JEOL LTD. **Invitation to the SEM world**. Tokyo, 2006. 50 p.

JEON, H. et al. Characteristics of Al₂O₃ thin films deposited using dimethylaluminum isopropoxide and trimethylaluminum precursors by the plasma-enhanced-atomic-layer deposition method. **Journal of the Korean Physical Society**, Korean, v. 48, n. 1, p. 131-136, jan. 2006.

JIANG, K. **Al₂O₃ thin films**: relation between structural evolution, mechanical properties, and stability. 2011. 109 p. Tese (Doutor em Engenharia) - Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch, RWTH Aachen University, Aachen, 2011.

JIANG, K. et al. Low temperature synthesis of α -Al₂O₃ films by high-power plasma-assisted chemical vapour deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S.I.], v. 43, p. 1-6, jul. 2010.

KHAN, S. et al. Role of surface oxygen-to-metal ratio on the wettability of rare-earth oxides. **Applied Physics Letters**, [S.I.], v. 106, p. 061601-1 - 061601-5, fev. 2015.

KISS, A. B.; KERESZTURY, G.; FARKAS, L. Raman and i.r. spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D¹⁷_{2h}. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, [S.I.], v. 36, p. 653-658, 1980.

KONSTANTINIDIS, S. et al. Pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition of alumina thin films: influence of the duty cycle on structure and elastic properties. **Plasma Processes and Polymers**, [S.I.], v. 8, p. 651-657, 2011.

KYRYLOV, O.; CREMER, R.; NEUSCHUTZ, D. Deposition of alumina hard coatings by bipolar pulsed PECVD. **Surface and Coatings Technology**, [S.I.], v. 163-164, p. 203-207, 2003.

LANFORD, W. A.; RAND, M. J. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride. **J. Appl. Phys.**, [S.I.], v. 49 (4), p. 2473-2477, abr. 1978.

LEE, S. S. et al. Non-stoichiometric AlO_x films prepared by chemical vapor deposition using dimethylaluminum isopropoxide as single precursor and their non-volatile memory characteristics. **Bull. Korean Chem. Soc.**, [S.I.], v. 33 (7), p. 2207-2217, 2007.

LENG, Y. **Materials characterization**: introduction to microscopic and spectroscopic methods. Singapore: WILEY, 2008. 337 p.

LIEBERMAN, M. A. Spherical shell model of an asymmetric rf discharge. *J. AppJ. Phys.*, [S.I.], v. 65(11), p. 4186-4194, 1989.

LIN, C. H.; WANG, H. L.; HON, M. H. Preparation and characterization of aluminum oxide films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, [S.I.], v. 90, p. 102-106, 1997.

LIU, Y. **Atomic force microscopy for better probing surface properties at nanoscale: calibration, design and application**. 2010. 150 p. Tese (Doutor em Filosofia) - Graduate Program in Mechanical and Materials Engineering, The University of Western Ontario, Ontario, 2010.

LUZ, A. P. et al. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, [S.I.], v. 54, p. 174-183, 2008.

MAGNI, D. et al. Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S.I.], v. 34, p. 87-94, 2001.

MAHNKE, M. et al. Aluminum oxide doped with erbium, titanium and chromium for active integrated optical applications. **International Journal of Electronics and Communications (AEÜ)**, [S.I.], v. 5, p. 342-348, jun. 2001.

MAÎTRE, N. et al. Effects of negative low self-bias on hydrogenated amorphous carbon films deposited by PECVD technique. **Diamond and Related Materials**, [S.I.], v. 12, p. 988-992, 2003.

MARUYAMA, T.; ARAI, S. Aluminum oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminum acetylacetonate. **Appl. Phys. Lett.**, [S.I.], v. 60(3), p. 322-323, jan. 1992.

MAYER, M. SIMNRA: a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATION OF ACCELERATORS IN RESEARCH AND INDUSTRY, 15th, 1999, Denton. **Proceedings...** Denton: American Institute of Physics Conference Proceedings, 1999. p. 541.

MBIYU, N. J. **Fundamental processes in growth of reactive DC magnetron sputtered thin films**. 2004. 150 p. Tese (Doutor em Ciência) - Fakultät für mathematik, informatik und naturwissenschaften, RWTH Aachen University, Aachen, 2004.

MEGIAS-ALGUACIL, D. et al. Contact angle and adsorption behavior of carboxylic acids on α -Al₂O₃ surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 353, p. 512-518, out. 2010.

MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003. 954 p.

MOROSOFF, N. An introduction to plasma polymerization. In: d'AGOSTINO, R. (Org.). **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. New York: Academic Press, 1990. p. 1-93.

- MOTA, R. P. **Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e ópticas de filmes poliméricos preparados em plasmas de C_2H_2 , $C_2H_2-SF_6$ e hexametildisiloxano.** 1992. 137 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- MOTTA, F. C. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água.** 2012. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- MUHSIN, A. E. **Chemical vapor deposition of aluminum oxide (Al_2O_3) and beta iron disilicide ($\beta-FeSi_2$) thin films.** 2007. 127 p. Tese (Doutor em Engenharia) - Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Duisburg, Essen, 2007.
- MURALIDHAR, G. K. et al. Plasma diagnostics of the high pressure oxygen-sputtering process. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 224, p. 137-140, 1993.
- NAKAO, S. et al. Crystallization of amorphous alumina films induced by high-energy ion irradiation. **Journal of Crystal Growth**, [S.I.], v. 237-239, p. 580-585, 2002.
- NIELSEN, G. F. et al. Preparation of films from aluminum acetylacetonate by plasma sputtering. **Surface and Interface Analysis**, [S.I.], v. 45, n. 7, p. 1113-1118, 2013.
- NIELSEN, G. F. **Filmes orgânicos contendo óxido de alumínio depositado a plasma.** 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2011.
- NOREK, M.; KRASIŃSKI, A. Controlling of water wettability by structural and chemical modification of porous anodic alumina (PAA): Towards super-hydrophobic surfaces. **Surface & Coatings Technology**, [S.I.], v. 276, p. 464-470, jun. 2015.
- OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, [S.I.], v. 4, p. 24-30, maio 2001.
- PRADO, E. S. **Técnica híbrida de plasma para deposição de filmes de alumina.** 2015. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.
- RACK, P. D. **Plasma physics.** Knoxville: University of Tennessee, 2011. 34 slides, color. Slides gerados a partir do software PowerPoint.
- RANGEL, E. C. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD.** 1999. 135 p. Tese (Doutor em Ciências) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- RANGEL, E. C. et al. Influence of Ar^+ ion irradiation on the properties of plasma polymerized acetylene films. **Surface & Coatings Technology**, [S.I.], v. 127, p. 93-98, 2000.
- ROCHA, O. F. **Caracterização de filmes finos de óxido de silício depositados em um reator HD-PECVD a partir de TEOS a ultra baixa temperatura.** 2007. 120 p. Dissertação

(Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ROSÁRIO, D. C. C. **Estudo da influência dos íons Mg^{2+} Zr^{4+} na transição de fase amorfo-gama da alumina**. 2012. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ROSÉN, D. **Studies of the reactive sputtering process and its application in electro acoustic devices**. 2006. 61 p. Tese (Doutor em Filosofia) - Faculty of Science and Technology, Uppsala Universitet, Uppsala, 2006.

RUSSELL, P.; BATCHELOR, D. SEM and AFM: complementary techniques for surface investigations. **Microscopy and Analysis Magazine**, [S.I.], p. 9-12, jul. 2001.

SANT'ANA, P. L. **Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias**. 2014. 109 p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2014.

SANT'ANA, P. L. **Tratamento a plasma de polímeros comerciais transparentes**. 2010. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.

SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S.; TOLEDO, S. P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. **Materials Research**, [S.I.], v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.

SARAKINOS, K. et al. Ionized physical vapor deposited Al_2O_3 films: Does subplantation favor formation of α - Al_2O_3 ?. **Phys. Status Solidi RRL** **4**, [S.I.], v. 7, p. 154-156, maio 2010.

SCHMIDT, B. W. et al. Carbon incorporation in chemical vapor deposited aluminum oxide films. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 518, p. 3658-3663, 2010.

SEAH, M. P. et al. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions. **Surface and Interface Analysis**, [S.I.], v. 37, p. 444-458, fev. 2005.

SILVA, G. **Implantação iônica por imersão em plasma em ligas de alumínio**. 2007. 131 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

SOBRINHO, A. S. S. Plasmas e suas Aplicações Tecnológicas. In: ENCONTRO DE VERÃO DE FÍSICA DO ITA, n. 7, 2012, São José dos Campos. **Seminários Avançados...** São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2012. p. 45. Disponível em: < <http://evfita.ita.br/evfita2012/>>. Acesso em: 7 dez. 2014.

SUIB, S. L.; NABLE, J. C.; GALASSO, F. S. Metal organic chemical vapor deposition of Al_2O_3 and Cr_2O_3 on nickel as oxidation barriers. **Surface and Coatings Technology**, [S.I.], v. 186, p. 423-430, maio 2004.

TIAN, X. et al. Optical and mechanical properties of alumina films fabricated on Kapton polymer by plasma immersion ion implantation and deposition using different biases. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 253, p. 9483-9488, jun. 2007.

TURRI, R. G. **Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos a-C:H:Cl obtidos por deposição à vapor químico assistido por plasma e deposição e implantação iônica por imersão em plasma**. 2011. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2011.

URAKAWA, A.; BÜRGI, T.; BAIKER, A. Modulation excitation PM-IRRAS: a new possibility for simultaneous monitoring of surface and gas species and surface properties. **Chimia**, [S.I.], v. 60, n. 4, p. 231-233, 2006.

VENDEMIATTI, C. et al. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ films. **Surface & Coatings Technology**, [S.I.], v. 275, p. 32-40, abr. 2015.

VISHWANATHAN, S. **Plasma enhanced chemical vapor deposition of diamondlike carbon films using acetylene**. 1998. 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Engenharia) - Department of Materials Science and Engineering, Faculty of New Jersey Institute of Technology, New Jersey, 1998.

WALLIN, E. **Alumina thin film growth: experiments and modeling**. 2007. 41 p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia) - Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, Linköping, 2007.

WANG, W. C. Ultrathin fluoropolymer films deposited on a polyimide (Kapton[®]) surface by RF magnetron sputtering of poly(tetrafluoroethylene). **Plasma Process. Polym.**, [S.I.], v. 4, p. 88-97, 2007.

YAMADA-TAKAMURA, Y. et al. Characterization of α -phase aluminum oxide films deposited by filtered vacuum arc. **Surface and Coatings Technology**, [S.I.], v. 142-144, p. 260-264, 2001.

YASUDA, H. **Plasma polymerization**. Rolla: Academic Press, 1985. 432 p.

YASUDA, H. et al. Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, [S.I.], v. 14, p. 195-224, 1976.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Sears and Zemansky's university physics: with modern physics**. 12th ed. San Francisco: Pearson Addison - Wesley, 2008. 1551 p. Contributing author A. Lewis Ford.

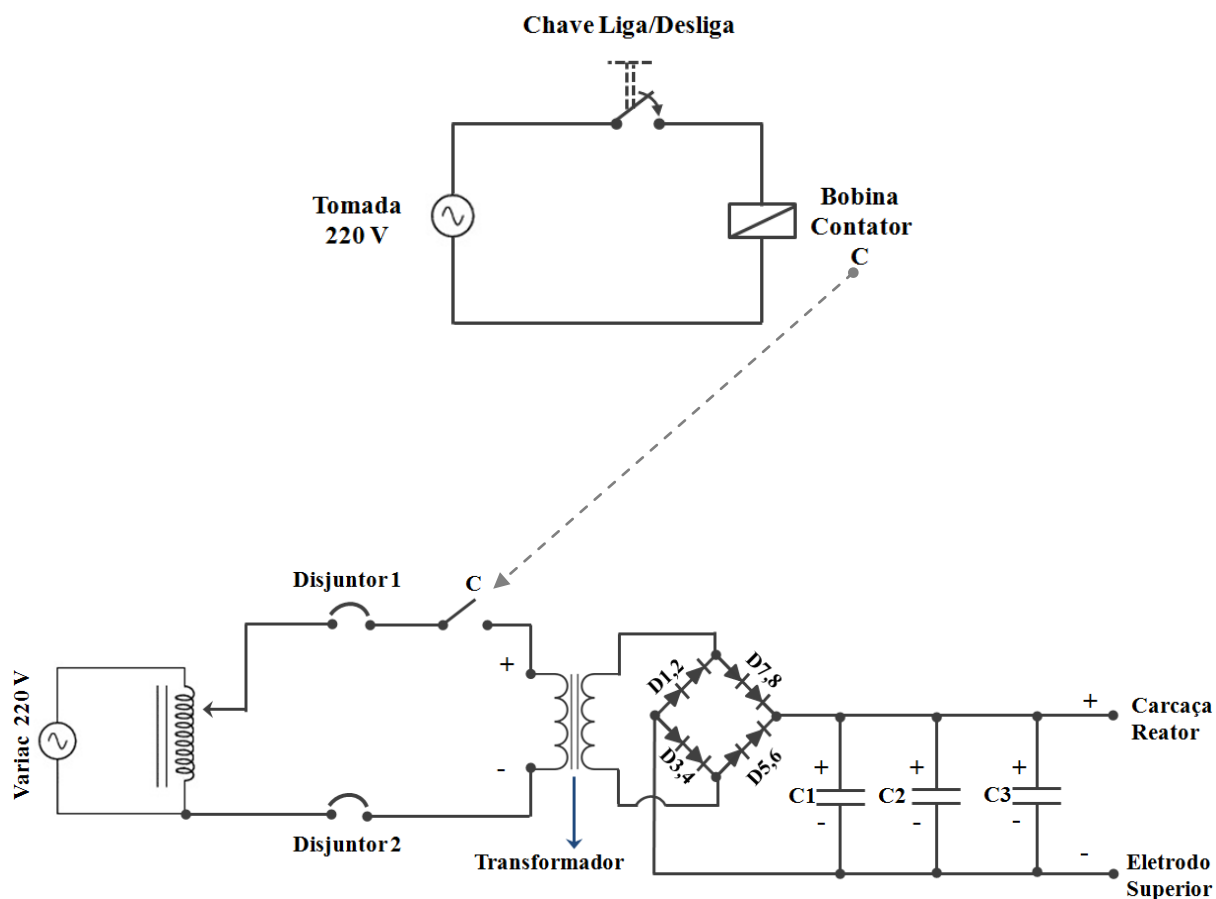
ZAJÍČKOVÁ, L. et al. Deposition of protective coatings in rf organosilicon discharges. **Plasma Sources Sci. Technol.**, [S.I.], v. 16, p. S123-S132, 2007.

ZHANG, L. et al. Annealing of Al_2O_3 thin films prepared by atomic layer deposition. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, [S.I.], v. 40, p. 3707-3713, 2007.

ZHAO, Y. W.; SUHR, H. Aluminium oxide thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Appl. Phys. A**, [S.I.], v. 55, p. 176-179, maio 1992.

APÊNDICE A - Diagrama elétrico da fonte para geração de sinais de polarização com tensão contínua

Figura A.1 - Diagrama elétrico da fonte de tensão caseira ajustável, utilizada para geração de tensão contínua.



Notas:

C - contato principal pertencente a bobina contator.

D 1,2 - diodos 1 e 2.

D 3,4 - diodos 3 e 4.

D 5,6 - diodos 5 e 6.

D 7,8 - diodos 7 e 8.

C1 - capacitor 1.

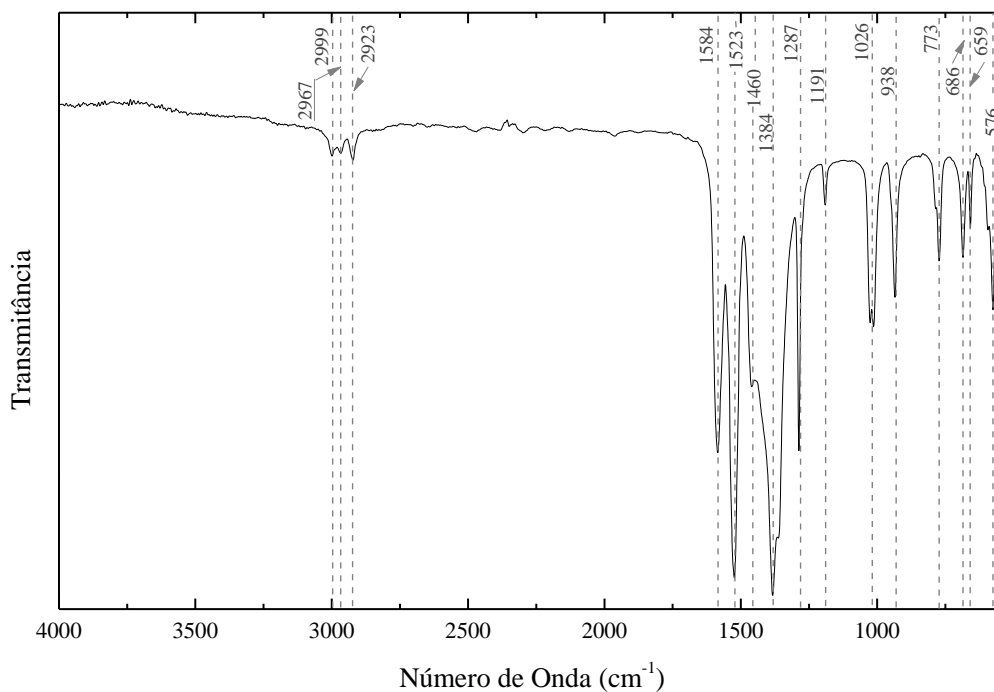
C2 - capacitor 2.

C3 - capacitor 3.

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B - Espectro de transmitância no infravermelho para o acetilacetonato de alumínio (AAA) com suas respectivas atribuições

Figura B.1 - Espectro de transmitância no infravermelho para o AAA entre 500 e 4000 cm^{-1} , acompanhado do número de onda das bandas e das suas respectivas atribuições*.



Absorções IR - AAA	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
2999	ν C-H
2967	ν C-H
2923	ν C-H
1584	ν C=O e ν C=C
1523	ν C=C e δ C-H em CH_3
1460	δ C-H em CH_3
1384	δ C-H em CH_3
1287	ν C-C em C- CH_3
1191	ν C-O
1026	δ C-H em CH_3
938	ν C=C e ν C=O
773	δ C-H em CH_3
686	Al-O
659	Al-O
576	Al-O

* Nota: Baseado em Barbosa (2007), Kiss, Keresztury e Farkas (1980) e Nielsen et al. (2013) foi possível identificar as principais bandas apresentadas no espectro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE C - Método proposto para o cálculo da absorção integrada de grupos a partir do espectro de transmitância no infravermelho

De acordo com o método proposto por Lanford e Rand (1988 apud MOTA, 1992) a absorção integrada ou densidade de ligações pode ser calculada a partir da expressão abaixo:

$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} * d\omega \approx \frac{\alpha_{\text{máx}} * \Delta\sigma}{\sigma_{\text{máx}}} \quad (\text{C. 1})$$

onde:

ω = frequência do fóton;

α = coeficiente de absorção determinado na banda correspondente;

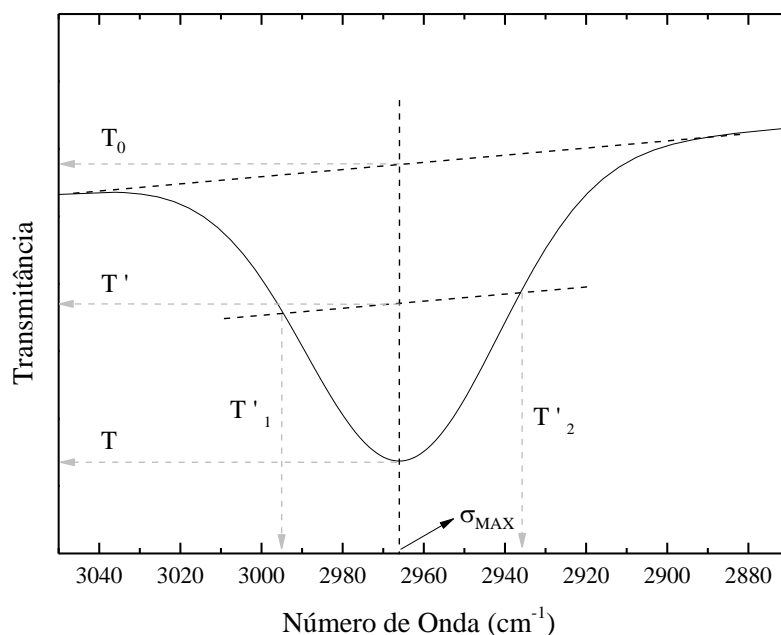
$\alpha_{\text{máx}}$ = coeficiente de absorção;

$\Delta\sigma$ = largura da banda;

$\sigma_{\text{máx}}$ = número de onda correspondente à transmitância T_0 .

Para obtenção dos parâmetros utilizados na fórmula acima, segue-se um procedimento específico (Figura C.1), conforme demonstrado a seguir:

Figura C.1 - Diagrama esquemático dos parâmetros necessários para o cálculo aproximado da absorção integrada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

- a) Traça-se uma linha entre os extremos da banda de estudo;
- b) Após encontrar o ponto de transmitância mínima T , traça-se neste ponto uma reta paralela ao eixo de transmitância. A intersecção entre esta reta e a linha traçada anteriormente, define a transmitância máxima T_0 ;
- c) A intersecção da reta paralela com o eixo do número de onda permite a obtenção número de onda correspondente à transmitância T_0 , identificado como $\sigma_{\text{máx}}$.
- d) Com os dados de T e T_0 é obtido o parâmetro T' através da fórmula:

$$T' = (T * T_0)^{1/2} \quad (\text{C. 2})$$

No ponto T' , traça-se uma reta paralela a linha que liga os extremos da banda.

- e) Nos dois pontos de intersecção da linha traçada no ponto T' com a banda de absorção, define-se T'_1 e T'_2 . Traça-se uma reta paralela ao eixo de transmitância nestes dois pontos. Com o prolongamento destas duas retas até a intersecção com o eixo do número de onda obtém-se, a largura da banda $\Delta\sigma$, através da fórmula:

$$\Delta\sigma = T'_1 - T'_2 \quad (\text{C. 3})$$

- f) Com os valores de T e T_0 e também da espessura do filme, h , determina-se $\alpha_{\text{máx}}$, através da seguinte expressão:

$$\alpha_{\text{máx}} = \frac{1}{h} * \ln \frac{T_0}{T} \quad (\text{C. 4})$$

- g) Definidos os parâmetros $\sigma_{\text{máx}}$, $\Delta\sigma$ e $\alpha_{\text{máx}}$ obtém a absorção integrada.

APÊNDICE D - Método para cálculo do potencial de autopolarização

Conforme Zajíčková et al. (2007) o potencial de autopolarização (U_b) pode ser determinado conforme expressão abaixo:

$$U_b = 0,83 * V_{rf} * \frac{\xi^q - 1}{\xi^q + 1} \quad (D.1)$$

onde:

ξ = parâmetro de assimetria definido como a razão entre a área em que está sendo aplicado a RF e as áreas das superfícies aterradas que estão em contato com o plasma, isto é:

$$\xi = \frac{A_1}{A_2} = \frac{\text{Área Aplicação RF}}{\text{Áreas Superfícies Aterradas}} \quad (D.2)$$

q = expoente de escala que depende dos modelos de bainha e descarga do plasma (LIEBERMAN, 1989);

V_{rf} = amplitude da radiofrequência, definida como:

$$V_{rf} \sim (\text{potência RF})^{\frac{1}{2}} \quad (D.3)$$

Para as condições de deposição e aparatos utilizados no trabalho, tem-se que:

- $\xi \approx 0,1$
- $q = 2,5$ (conforme Zajíčková et al. (2007) valor razoável considerando uma condição ideal, ou seja, densidade homogênea e livre caminho médio constante).
- $V_{rf} = 12,25$ V.

Com base nos dados acima, calcula-se o potencial de autopolarização em aproximadamente – 10 V.