

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Ricardo Rodrigues Blanco

**FILMES DE ALUMINA DEPOSITADOS POR METODOLOGIA HÍBRIDA DE
PLASMA**

SOROCABA

2019

Ricardo Rodrigues Blanco

**FILMES DE ALUMINA DEPOSITADOS POR METODOLOGIA HÍBRIDA DE
PLASMA**

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 ciência e engenharia de interfaces, sob a orientação da Prof.^a Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

Sorocaba

2019

Blanco, Ricardo Rodrigues.

Filmes de alumina depositados por metodologia híbrida de plasma/ Ricardo Rodrigues Blanco, 2019.
77 f.: il.

Orientadora: Elidiane Cipriano Rangel

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências de Bauru, 2019.

1. Al₂O₃. 2. *Sputtering* reativo 3. Filmes protetivos.
I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências de Bauru. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RICARDO RODRIGUES BLANCO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de março do ano de 2019, às 13:30 horas, no(a) Auditório da Biblioteca - ICT - UNESP/Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Pro^{fa} Dr^a ELIDIANE CIPRIANO RANGEL - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP/Sorocaba, Pro^{fa}. Dr^a. LUCIANA SGARBI ROSSINO do(a) Departamento de Materiais / FATEC - Sorocaba, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RICARDO RODRIGUES BLANCO, intitulada **FILMES DE ALUMINA DEPOSITADOS POR METODOLOGIA HÍBRIDA DE PLASMA**. 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.


Pro^{fa} Dr^a ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Pro^{fa}. Dr^a. LUCIANA SGARBI ROSSINO


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Dedico este trabalho a minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nunca desistir de mim.

À minha orientadora Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, por toda disposição, atenção e confiança.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino Cruz, por todo o apoio e ensinamentos.

Aos Profs. Steven e Bortoleto, pelos ensinamentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Pedro Miguel Rebelo Resende, pelo apoio e orientação no estágio docência.

Aos técnicos do LaPTec, Sandro, Jamille, Larissa e Luan pelas ajudas nas análises.

Aos companheiros da UFSCar (Profa. Dra. Adriana)

Aos Profs. Da Fatec Profa. Dra. Luciana e Prof. Me. Marcos Dorigão Manfrinato

Ao Rafael Parra Ribeiro, pela ajuda nas deconvoluções de XPS, além da amizade, comprometimento, apoio e suporte.

técnico em todos os equipamentos do LaPTec, presença e apoio na banca de qualificação.

Ao CNPEM pela realização das análises de AFM.

À Bruna Pomim Massucato do laboratório LNNano/CNPEM pela realização das análises de XPS.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À FAPESP pelo auxílio financeiro e equipamentos.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho e minha formação, ficam aqui meus sinceros agradecimentos.

A persistência é o menor caminho do êxito”.
(Charles Chaplin)

BLANCO, R. R. **Filmes de Alumina Depositados por Metodologia Híbrida de Plasma**. 2019. 77 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2019.

RESUMO

O composto acetilacetonato de alumínio, AAA, é normalmente utilizado para sintetizar filmes de alumina pelo método de deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*). Estudos recentes têm demonstrado também a possibilidade de se criar filmes à base de alumínio a partir do *sputtering* reativo deste composto em plasmas de radiofrequência de misturas de argônio e oxigênio. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a possibilidade de utilizar tensão contínua pulsada, DC, diferentemente dos relatos da literatura, para depositar filmes à base de Al pelo *sputtering* reativo do AAA. Esta proposta é justificada pelo fato da excitação com tensão contínua pulsada na configuração elétrica aqui empregada, permitir o simultâneo aquecimento do composto precursor e das amostras, ao mesmo tempo em que proporciona o estabelecimento do plasma. Além de favorecer a criação de estrutura estequiométrica, pela remoção de orgânicos, o aquecimento pode possibilitar a precipitação de fases cristalinas da alumina. Para realização deste trabalho foi utilizado um reator capacitivamente acoplado em que o pó do AAA foi acondicionado no centro do eletrodo inferior e os substratos acomodados ao seu redor. O plasma foi estabelecido pela aplicação de sinal DC pulsado (-300 à -400 V, 20 kHz, pulsos 48/50 μ s) no único eletrodo (porta amostras) enquanto toda a carcaça e tampa superior permaneceram aterrados. Foram investigadas duas diferentes condições. A primeira avaliou-se o efeito da potência do sinal de excitação do plasma, P, variada de 200 a 500 W e o efeito do tempo, t, em filmes produzidos com plasmas de baixa (200 W) e alta potência (500 W), nos mecanismos de deposição e propriedades dos filmes produzidos por esta nova metodologia, mantendo-se os demais parâmetros do processo

constantes. Determinou-se também a relação entre a potência de excitação do plasma e a temperatura do eletrodo onde encontravam-se as amostras e o composto precursor. A espessura dos filmes, h , foi medida pela técnica de perfilometria e, com o auxílio do tempo do processo, t , derivou-se a taxa de deposição dos filmes pela relação h/t . A microestrutura superficial foi avaliada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, MEV, e de força atômica, AFM. A composição química e o estado de ligação das espécies foram investigados por espectroscopia de energia dispersiva, EDS, e de fotoelétrons de raios X, XPS. A estrutura molecular e a estrutura cristalina dos revestimentos foram avaliadas, respectivamente, por espectroscopia no infravermelho (*Infrared Reflectance Absorbance Spectroscopy*) e por difração de Raios X, DRX. Os filmes podem ser caracterizados como óxidos de alumínio uma vez que são majoritariamente compostos por Al e O com C surgindo como um contaminante. A proporção de orgânicos na estrutura é observada ser progressivamente reduzida com o aumento de P. Há contínua elevação na temperatura do processo com o aumento de P produzindo reduções na taxa de deposição, espessura e densidade de camada. A segunda condição avaliou-se o efeito do tempo de processo de deposição t , variada de 7,30 e 70 min para $P = 200$ W e 2,4,7,30 e 70 min para $P = 500$ W. Para deposições com baixa potência ($P = 200$ W) e tempo reduzido ($t = 7$ min) nenhum elemento característico do filme foi identificado, somente quando este tempo foi superior há 30 minutos caracterizou-se um filme com elevadas proporções de orgânicos e com baixa incorporação de Al e O. Os filmes produzidos com alta potência e com tempos reduzidos ($t = 2$ e 4 min), apresentaram elevadas taxas de deposição (400 até 500 nm/min), quando este tempo foi prolongado, a houve uma queda na taxa de deposição devido a extinção do precursor. Estes apresentaram baixa incorporação de orgânicos e elevadas proporções dos elementos Al e O.

Palavras chaves: Al_2O_3 , *sputtering* reativo, filmes protetivos.

BLANCO, R. R. **Alumina films deposited by Hybrid Plasma Methodology**. 2019. 77 p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) - UNESP, Sorocaba, 2019.

ABSTRACT

The aluminum acetylacetonate compound, AAA, is usually used to synthesize alumina films by the chemical vapor deposition method (CVD). Recent studies have also demonstrated the possibility of creating aluminum-based films from the reactive sputtering of this compound in radiofrequency plasmas of argon and oxygen mixtures. The purpose of the present study was to evaluate the possibility of using pulsed DC voltage, another the literature reports, to deposit Al based films by AAA reactive sputtering. This proposal is justified by the fact that pulsed continuous voltage excitation in the electrical configuration employed here allows the simultaneous heating of the precursor compound and samples, while providing the establishment of the plasma. In addition to favoring the creation of a stoichiometric structure, by the removal of organic, the heating may allow the precipitation of crystalline phases of the alumina. To perform this work, a capacitively coupled reactor was used in which the AAA powder was conditioned at the center of the lower electrode and the substrates accommodated around it. Plasma was established by applying pulsed DC signal (-300 to -400 V, 20 kHz, pulses 48/50 μ s) on the single electrode (sample holder) while the entire housing and top cover remained grounded. Two different conditions were investigated. The first one evaluated the effect of plasma excitation signal power, P, varied from 200 to 500 W and the effect of time, t, on films produced with plasma (200 W) and high power (500 W), in the mechanisms of deposition and properties of the films produced by this new methodology, keeping the other parameters of the process constant. The relationship between the plasma excitation power and the electrode temperature was also determined, where the samples and the

precursor compound were placed. The thickness of the films, h , was measured by the profilometry technique and, with the aid of process time, t , the deposition rate of the films was derived by the h / t ratio. The surface microstructure was evaluated by scanning electron microscopy, MEV, and atomic force, AFM. The chemical composition and binding state of the species were investigated by dispersive energy spectroscopy, EDS, and X-ray photoelectrons, XPS. The molecular structure and the crystalline structure of the films were evaluated, respectively, by Infrared Reflectance Absorbance Spectroscopy and by X-ray diffraction, XRD. Films can be characterized as aluminum oxide since they are mainly composed by Al and O with C appearing as contaminant. The proportion of C decreases with increasing P. There is continuous rise in the process temperature with increasing P producing a reduction in deposition rate, film thickness and density. Interpretation is proposed in term of the P effect on the plasma kinetics and holder temperature. The second condition was evaluated the effect of the deposition process time t , varied from 7.30 and 70 min for $P = 200$ W and 2,4,7,30 and 70 min for $P = 500$ W. For depositions with low ($P = 200$ W) and time reduced ($t = 7$ min) no characteristic element of the film was identified, only when this time was higher 30 minutes was characterized a film with high proportions of organic and with low incorporation of Al and ($T = 2$ and 4 min) showed high deposition rates (400 to 500 nm / min), when this time was prolonged, there was a drop in deposition rate due to extinction of the precursor. These presented low incorporation of organic and high proportions of the elements Al and O.

Keywords: Al₂O₃, reactive sputtering, protective films.

SUMÁRIO

FILMES DE ALUMINA DEPOSITADOS POR METODOLOGIA HÍBRIDA DE PLASMA	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL	15
3. RESULTADOS	21
Efeito da Potência do Sinal de Excitação do Plasma	21
<i>Temperatura do Processo, Espessura e Taxa de Deposição</i>	21
<i>Estrutura Química</i>	27
<i>Composição Elementar, Estado de Ligação e Estrutura</i>	35
Efeito do Tempo do Processo	48
<i>Estrutura química</i>	52
<i>Composição Elementar e Estado Químico dos Elementos</i>	55
<i>Morfologia e Rugosidade</i>	60
<i>Conclusões</i>	64
4. REFERÊNCIAS	66
APÊNDICE A	74
APÊNDICE B	77

FILMES DE ALUMINA DEPOSITADOS POR METODOLOGIA HÍBRIDA DE PLASMA

**Ricardo R. Blanco¹, Larissa S. de Almeida¹, Luciana S. Rossino^{2,3}, Adriana O. D. Silva³,
Nilson C. Cruz¹, Elidiane C. Rangel¹**

¹São Paulo State University (UNESP), Institute of Science and Technology, Sorocaba, Av. Três de Março, 511, Sorocaba, São Paulo 18087-180, Brazil.

² Sorocaba Technological College – FATEC, Av. Engenheiro Carlos Reinaldo Mendes, 2015, 18013-280, Alto da Boa Vista, Sorocaba, SP, Brazil

³Federal University of São Carlos (UFSCAR), Sorocaba Campus, Rod. João Leme dos Santos, km 110, 18052-780 Sorocaba, SP, Brazil.

RESUMO

O composto acetilacetato de alumínio, AAA, é normalmente utilizado para sintetizar filmes de alumina pelo método de deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). Estudos recentes têm demonstrado a possibilidade de se preparar filmes à base de alumínio a partir do *sputtering* reativo deste composto em plasmas de radiofrequência de misturas de argônio e oxigênio. Neste trabalho foi avaliada a possibilidade de utilizar tensão contínua pulsada, DC, e pressões elevadas, diferentemente dos relatos da literatura, para depositar filmes à base de Al pelo *sputtering* reativo do AAA. Para tal, foi utilizado um reator de plasma capacitivamente acoplado em que o composto AAA foi acondicionado no centro do eletrodo e os substratos acomodados ao seu redor. O plasma foi estabelecido pela aplicação de sinal DC pulsado (-300 à -400 V, 20 kHz, pulsos 48-50 μ s) ao eletrodo (porta amostras) enquanto toda a carcaça e tampa superior permaneceram aterrados. A excitação com tensão contínua pulsada na configuração elétrica aqui empregada permite o simultâneo aquecimento do composto precursor e das amostras, ao mesmo tempo em que proporciona o estabelecimento do plasma. Investigou-se o efeito da potência do sinal de excitação do plasma, P, (200 a 500 W) e do tempo de processo, t, (2 a 70 min) nos mecanismos de deposição e propriedades dos filmes. Foram avaliadas as influências de P e t na temperatura do eletrodo. A espessura dos filmes, h, e a taxa de deposição foram obtidas a partir de dados de perfilometria. A microestrutura superficial foi investigada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, MEV, e de força atômica, AFM, enquanto a composição química e o estado de ligação das espécies foram investigados por espectroscopia de energia dispersiva, EDS, e de fotoelétrons de raios X, XPS. A estrutura molecular e cristalina dos revestimentos foram avaliadas, respectivamente, por espectroscopia no infravermelho (*Infrared Reflectance Absorbance Spectroscopy*) e por difração de Raios X, DRX. Observou-se contínua elevação na temperatura do processo com o aumento de P, produzindo quedas na taxa de deposição, espessura e densidade de camada. Os filmes são essencialmente compostos por C, Al e O sendo as proporções destes elementos dependentes de P. A proporção de orgânicos na

estrutura é progressivamente reduzida com o aumento de P, permitindo a obtenção de estruturas orgânicas com inclusões de Al até óxidos de alumínio amorfos.

Palavras chaves: Acetilacetonato de Alumínio, Al_2O_3 , *sputtering* reativo, filmes protetivos.

1. INTRODUÇÃO

O óxido de alumínio ou alumina, Al_2O_3 , é um material polimórfico (CALLISTER, 2008), sendo encontrado em diferentes estruturas cristalinas, e na forma amorfa ($a-Al_2O_3$) (BOIDIN et al., 2016). Dentre as cristalinas estão as estruturas metaestáveis, conhecidas como aluminas de transição ($\gamma-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\kappa-Al_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$ e $\rho-Al_2O_3$) tão bem como a estrutura estável, denominada alfa alumina ($\alpha-Al_2O_3$) (BOUMAZA et al., 2009). Filmes de óxido de alumínio podem exibir uma ou várias destas estruturas. O fato é que filmes compostos majoritariamente pela $\alpha-Al_2O_3$ apresentam convenientes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e óticas. São largamente utilizados em processos industriais quando estabilidade química e dureza em condições de elevadas temperaturas são exigidas na aplicação (FALLQVIST et al., 2012). Pode-se destacar, por exemplo, aplicações de filmes de alumina como revestimentos protetivos em ferramentas de corte e em dispositivos óticos, para o isolamento térmico de peças de motores (ZHANG; ZHOU; CHEN, 2012) e como camada passivadora de superfícies metálicas (NATALI et al., 2005).

Dentre os métodos para a síntese de filmes de alumina, o mais utilizado é o processo de deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*) em que o composto precursor contendo alumínio é ativado pelo calor (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Halvarsson e Vuorinen (1996), por exemplo, depositaram filmes de óxido de alumínio por esta técnica a partir de atmosfera de $AlCl_3$, CO_2 e H_2 , aquecendo as paredes do reator até $1000^\circ C$. Foram utilizados substratos de WC-Co revestidos com TiC, TaC e NbC Ti. Mesmo

nestas temperaturas, os filmes apresentaram, em sua maioria, estrutura cristalina κ -Al₂O₃, mas entre as camadas κ -Al₂O₃, ocorreu precipitação da α -Al₂O₃.

Em virtude das elevadas temperaturas envolvidas no método CVD, a aplicação destes revestimentos torna-se inviável para uma série de substratos, inclusive algumas ligas metálicas (ANDERSSON et al., 2004). Devido a este fato, a busca por metodologias de deposição que permitam a redução da temperatura necessária para a preparação de filmes de alumina tem sido foco de estudos na literatura. Dentre eles, Ding et al., (2018) demonstraram a possibilidade de produzir filmes com nano cristais de γ -Al₂O₃ a 300°C pela pulverização catódica reativa (*magnetron sputtering*) de pulso bipolar (DC) com deposição assistida por fonte de íons. Todavia, quando a deposição foi realizada sem aquecimento do substrato, um filme amorfo (α -Al₂O₃) foi obtido. Já Gavrilov et al., (2018) relatam a obtenção de filmes de alumina cristalina (α -Al₂O₃) a 600°C pelo método de evaporação térmica reativa a arco do alumínio com assistência intensiva de íons. Filmes com durezas entre 10 e 28 GPa e estrutura colunar foram depositados sobre aço inoxidável revestido com uma camada de Cr₂O₃ (200 nm), utilizado como molde para o crescimento da estrutura alfa da alumina.

De uma forma geral, os relatos evidenciam que a alumina α é a fase mais complexa de ser produzida, pelo fato de exigir elevadas temperaturas de processamento ou sub camadas, e pelas fases metaestáveis interferirem na precipitação da fase estável da alumina (SARAKINOS et al., 2010) (GAVRILOV et al., 2018).

Em trabalho prévio do grupo (NIELSEN, 2011), foi demonstrada a possibilidade de depositar filmes à base de alumínio a partir do *sputtering* do composto acetilacetonato de alumínio, AAA, em plasmas de radiofrequência (13,56 MHz) de argônio. Muito embora este composto seja amplamente usado para preparar filmes de alumina por CVD, ele é raramente utilizado em outras metodologias. No trabalho mencionado, foram utilizadas diferentes potências de excitação do plasma promovendo, por meio de íons de argônio, o *sputtering* do

AAA. Com o aumento da potência, a disponibilidade de fragmentos do AAA na fase plasma cresceu, aumentando a taxa de deposição dos filmes. Todavia, como não houve aquecimento do substrato e a deposição de espécies ocorreu com baixas energias, os filmes apresentaram elevadas proporções de orgânicos, estrutura amorfa e reduzido valor de dureza.

No intuito de aprimorar os resultados obtidos no trabalho de Nielsen (2011), Battaglin (2016) incorporou o gás oxigênio à atmosfera de argônio, tornando o processo um *sputtering* reativo. Com esta alteração, a quantidade de carbono nos fragmentos precursores enviados para a fase plasma foi reduzida, pelo processo de oxidação, produzindo filmes com maior teor óxido. Como resultado, foram obtidos filmes de alumina amorfa estequiométrica, mas ainda contendo baixas proporções de carbono que, juntamente com a falta de aquecimento, não possibilitou a precipitação de fases cristalinas na estrutura.

Considerando-se tais aspectos torna-se evidente que o fornecimento de energia durante o crescimento da estrutura é um requisito primordial para a obtenção de filmes cristalinos de alumina. A sequência lógica desta linha de pesquisa seria então realizar a deposição dos filmes nas condições que proporcionaram estrutura de alumina amorfa, mas com aquecimento das amostras. Com isto, seria determinada para esta nova metodologia, a mínima temperatura necessária para a obtenção de diferentes fases cristalinas, considerando-se a sinergia do plasma, da oxidação de espécies pela incorporação de oxigênio e do aquecimento durante o processo.

Assim, a proposta geral do presente trabalho foi a de avaliar a possibilidade de utilizar tensão contínua pulsada, DC, para depositar filmes à base de Al pelo *sputtering* reativo do AAA, diferentemente dos relatos existentes na literatura. A excitação do plasma por tensão contínua pulsada permite o estabelecimento do plasma e, ao mesmo tempo, o aquecimento do composto precursor (AAA) e das amostras. Além de favorecer a criação de estrutura estequiométrica, pela remoção de orgânicos, o aquecimento deverá permitir a precipitação de

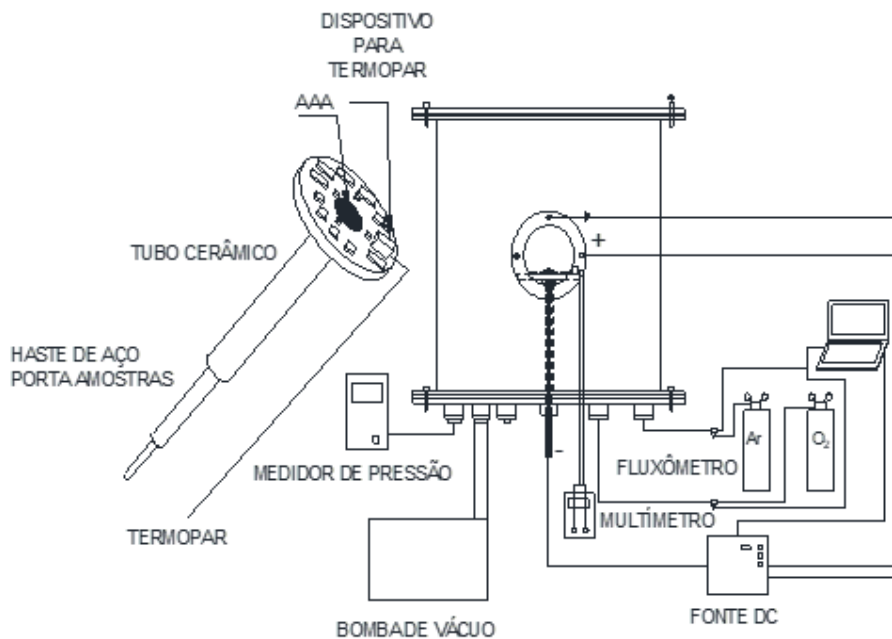
fases cristalinas da alumina. Para tal, propôs-se acomodar o composto e os substratos no eletrodo dirigido (inferior). As proporções de oxigênio e argônio otimizados no estudo de Battaglin (2016) foram utilizadas, sendo variada a potência do sinal de excitação do plasma e o tempo de deposição.

Especificamente, objetivou-se investigar os mecanismos em que a deposição de filmes ocorre nesta nova metodologia tão bem como determinar as propriedades dos filmes resultantes, quais sejam, a espessura e taxa de deposição, microestrutura cristalina e superficial (morfologia e topografia), composição e estado das ligações químicas e estrutura molecular dos revestimentos produzidos. Todas estas propostas visam reduzir a temperatura e tempo de deposição para a obtenção de filmes de alumina com propriedades convenientes que viabilizem novas aplicações práticas para o material resultante.

2. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em um sistema de plasma de baixa pressão esquematicamente ilustrado na Figura 1. O sistema é composto por um reator cilíndrico (1450 mm de altura, 500 mm de largura e 6 mm de espessura) fabricado em aço inoxidável AISI 316L. O único eletrodo deste sistema (12,5 cm de diâmetro) é utilizado para acomodar as amostras e o composto precursor AAA. A carcaça do sistema permanece aterrada e é utilizada como anodo. O reator é conectado a uma bomba mecânica rotativa Edwards EM-18 e a sensores de pressão Pirani, da PFEIFFER (TPR 270 ActveLine). Gases, acondicionados em cilindros comerciais, são admitidos na câmara por mangueiras de poliuretano, passando por fluxômetros automatizados (MKS medidor de fluxo mássico digital tipo A modelo GE50A) para o controle de fluxo, o detalhamento completo deste sistema foi descrito por Sgarbi (2018).

Figura 1- Aparato experimental utilizado nas deposições dos filmes.



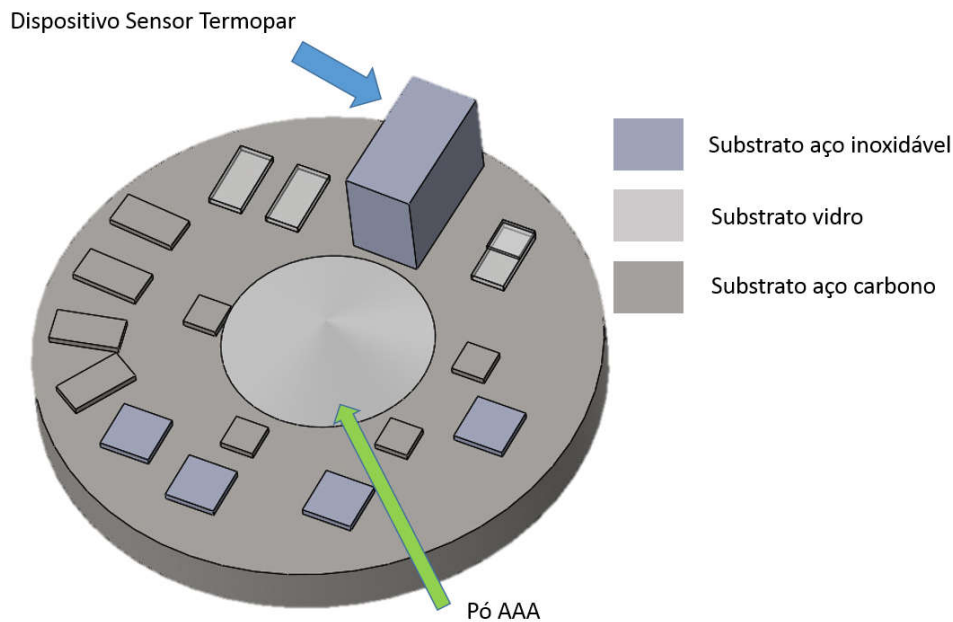
Fonte: Elaborado pelo autor

Lâminas de vidro tipo soda-cal-sílica (1,0 x 2,5 cm), placas de aço carbono SAE 1005 (1,0 x 2,5 cm e 0,7 x 1,0 cm) e de aço inoxidável AISI 304 (1,5 cm x 1,5 cm) foram utilizadas como substratos nestes experimentos. Antes de serem submetidas ao processo de deposição as amostras passaram por um procedimento de limpeza, descrito em detalhes por Battaglin (2016). A Figura 2 ilustra a posição dos substratos de aço carbono, aço inoxidável e de vidro em relação ao pó de acetilacetato de alumínio e ao dispositivo para alojamento do sensor termopar.

Seguindo-se o estipulado no trabalho pioneiro de Nielsen (2011), 0,80 g de acetilacetato de alumínio ($C_{15}H_{21}AlO_6$) com 99% de pureza (Sigma Aldrich), foi acondicionado no centro do eletrodo do reator da Figura 1, simplesmente alocado sem

nenhum tipo de compactação ou processo adicional, com os substratos já limpos distribuídos ao seu redor, mas sem contato direto com o acetilacetonato de alumínio.

Figura 2– Disposição das amostras em relação ao dispositivo de sensor termopar para o eletrodo porta amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

Realizou-se duas diferentes séries de deposição. Nelas o sistema foi evacuado até atingir a pressão de base (~ 15 Pa). A pressão de trabalho (143 Pa) foi estabelecida quando 64 Pa de argônio e 64 Pa de oxigênio foram admitidos no reator, por meio de fluxômetros automatizados pelos quais foram introduzidos 150 sccm de cada gás, perfazendo uma pressão total de gases de 128 Pa. A alta pressão de trabalho é justificada pelas elevadas temperaturas de processo atingidas nestas condições, conforme relatado em estudo anterior (CRUZ, 2017). As proporções de 50% de Ar (99,999%) e 50% de O₂ (99,99%) foram estipuladas de acordo com o trabalho de Battaglin (2016).

O plasma foi estabelecido pela aplicação de tensão contínua pulsada negativa (-300 até -400 V, 20 kHz, pulsos 48/50 μ s) ao eletrodo mantendo-se a flange superior do reator aterrada.

Na primeira série de experimentos, a potência do sinal elétrico foi variada entre 200 e 500 W de modo a alterar a temperatura das amostras e, conseqüentemente, os mecanismos de deposição. O tempo de deposição foi de 30 min em todos os cinco diferentes procedimentos realizados. A segunda série de amostras foi preparada variando-se o tempo de deposição entre 7 e 70 min ($P= 200 \text{ W}$) e entre 2 e 70 min ($P = 500 \text{ W}$). Com tal configuração elétrica e composição química da atmosfera de plasma buscou-se efetivar a remoção do carbono por via química e energética e propiciar um ambiente favorável para a formação de estruturas estequiométricas e cristalinas.

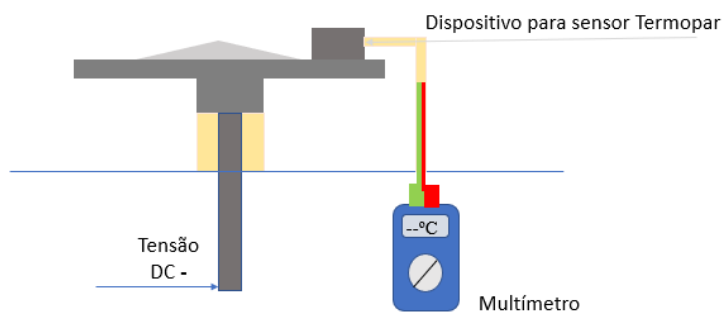
As variações de temperatura do eletrodo em função da potência aplicada e do tempo de processo foram medidas com um termopar do tipo K e um multímetro digital modelo Minipa ET-2231A. O termopar foi alocado ao dispositivo de aço inoxidável posicionado no topo do eletrodo imediatamente ao lado das amostras conforme esquematizado na Figura 3.

A espessura dos filmes foi obtida por perfilometria, utilizando-se o método do degrau e substratos de vidro. Para delimitação do degrau, em condições de tempo de deposição ≤ 4 min, parte da superfície do vidro foi coberta por uma fita adesiva (Kapton) que atuou como uma máscara. Após finalização do processo de deposição, a máscara foi retirada e a diferença de altura entre a região exposta ao plasma e a protegida determinada. Para tempos ≥ 7 min, um substrato de vidro foi colocado sobre o outro, devido à elevada temperatura não mais foi usada a fita de Kapton. A medição da altura do degrau foi realizada em perfilômetro Veeco Dektak 150. Nestes experimentos, utilizou-se 200 μm de comprimento de varredura, ponta de diamante com 12,5 μm de raio e carga da ponta de 3,0 mg. Foram realizadas medições em 10 pontos diferentes da região do degrau. A partir destes resultados calculou-se a taxa de deposição como a razão entre a espessura do filme e o tempo de deposição (h/t). A rugosidade média (R_a) das amostras produzidas sobre substrato de aço inoxidável AISI 304 também foi obtida a partir dos resultados de perfilometria. Para tal, doze perfis topográficos lineares das

superfícies (500 μm) foram adquiridos a partir de regiões uniformemente revestidas pelo filme com a mesma ponteira (12,5 μm de raio) e carga (3,0 mg) utilizadas nas medidas de espessura.

Análises qualitativas e semiquantitativa dos grupos orgânicos (C-H, C-O, C-C, etc.) e inorgânicos (Al-O) presentes na estrutura do material resultante foram conduzidas por espectroscopia no infravermelho. Estes testes foram realizados em filmes preparados sobre substratos de aço inoxidável polido pelo método IRRAS (*Infrared Reflectance Absorbance Spectroscopy*), utilizando-se um espectrômetro Jasco FTIR-410. Cada espectro foi obtido a partir a partir da média entre 128 varreduras conduzidas com 4 cm^{-1} de resolução. Para melhor interpretação das bandas largas em números de onda entre 1200 e 400 cm^{-1} elas foram ajustadas com suas possíveis componentes, utilizando-se o software Origin V8.6.

Figura 3- Esquema do sistema para monitoramento da temperatura durante as deposições.



Fonte: Elaborado pelo autor

A composição elementar das amostras foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) utilizando-se um detector de raios X (Dry SD Hyper Detector modelo EX-94410T1L11) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM610LA. A resolução do detector para a linha Mn $k\text{-}\alpha$ à 3000 cps é de 129 a 133 eV. As análises foram realizadas em áreas representativas das amostras utilizando-se

feixes de elétrons com energia de 5 e 10 keV, *spot size* de 15 a 50 (diâmetro do feixe de 3 a 5 nm) e distâncias de trabalho de 10 e 11 mm. Já a composição química do aço inoxidável e aço carbono não revestidos foi caracterizada pela Espectrometria de Emissão Óptica por fonte de centelha em dispositivo Ametek Spectromaxx LMF05.

A composição química e o estado de ligação das espécies presentes nas superfícies foram avaliados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X, XPS. Tais experimentos foram realizados utilizando-se fonte de radiação monocromática Al K α em um espectrômetro k-Alpha Thermo Scientific e amostras produzidas sobre o aço inoxidável. Foram conduzidas 10 varreduras em 3 pontos distintos de cada amostra, sendo os espectros de alta definição registrados com *pass energy* de 100.000 eV e com *energy step* de 0,10 eV. Os espectros foram analisados com os softwares Thermo Advantage V5.98 e CasaXPS V2.3.17PR1.1.

A técnica de difração de raios X foi empregada no estudo da estrutura cristalina das amostras. Filmes produzidos sobre lâminas de vidro tipo soda-cal-sílica foram analisados em um difratômetro Panalytical X'Pert Powder XRD-6000. Nestes experimentos, utilizou-se fonte de radiação de Cu K α (45 kV, 40 mA) com ângulo de incidência rasante de 1,5°, variando-se o ângulo do detector entre 10 e 70° (0,09°/min).

Perfis topográficos das amostras foram obtidos por microscopia de força atômica, (*Atomic Force Microscopy*, AFM) empregando-se microscópio Park Systems (Park NX10). Nestas inspeções, utilizou-se o modo de contato intermitente, com taxas de varreduras de 0,4 Hz enquanto a inspeção do substrato como recebido (aço inoxidável polido) foi realizada com 0,5 Hz. Em todos os casos, utilizou-se frequência de ressonância de 330 kHz e constante de força de 42 N/m. As áreas de varredura foram de 2x2 μm .

Micrografias de elétrons secundários com ampliações de 9500x foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM610LA a partir de amostras preparadas sobre aço inoxidável polido. Estes experimentos foram realizados com feixes de elétrons de 8 keV

de energia, 60 de *spot size* e 10 mm de *work distance*. Para evitar o carregamento as superfícies foram revestidas com filme condutor preparado a partir do *sputtering* de um alvo Au-Pd (1 min, 30 mA) em metalizadora Denton Vacuum (Desk).

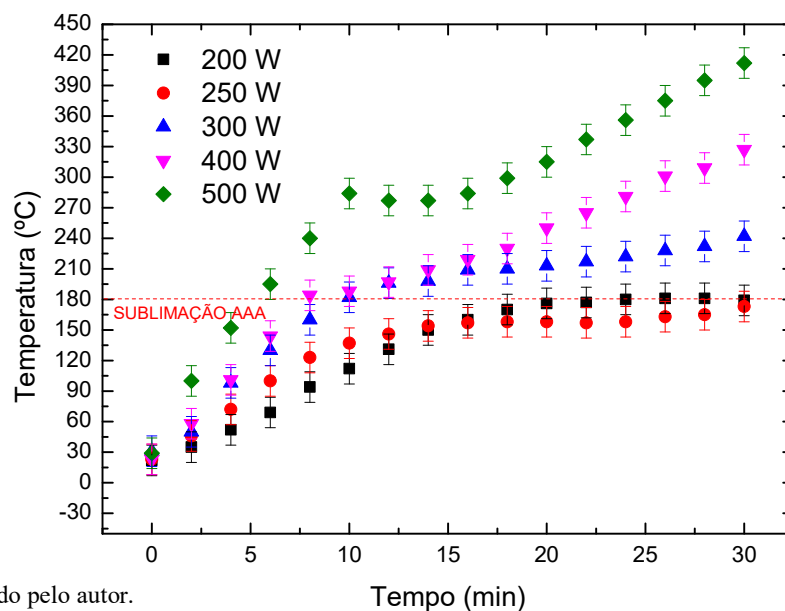
3. RESULTADOS

Efeito da Potência do Sinal de Excitação do Plasma

Temperatura do Processo, Espessura e Taxa de Deposição

A Figura 4 apresenta a evolução da temperatura do eletrodo em função do tempo de processo, inspecionada a cada 2 minutos. As diferentes curvas nesta figura representam valores obtidos em plasmas de diferentes potências. A linha horizontal pontilhada representa a temperatura de sublimação do acetilacetato de alumínio para a pressão de 150 Pa (SIDIQI; SIDIQI; ATAKAN, 2007).

Figura 4- Temperatura do eletrodo (porta amostras) em função do tempo do processo. As diferentes curvas referem-se aos valores obtidos em plasmas de diferentes potências. A linha pontilhada representa a temperatura de sublimação do AAA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Há um crescimento progressivo na temperatura do eletrodo com o tempo de processo

independentemente da condição de potência utilizada. Interessante notar que a temperatura no final do processo (30 min) atinge valores em torno de 180°C para tratamentos em plasmas de menor potência (200 W) e ultrapassa 412°C para o de maior potência. Ou seja, a temperatura do processo atingiu a de sublimação do AAA (180°C à 150 Pa) em todas as condições empregadas, mas em tempos distintos. Isto permite classificar as deposições em diferentes categorias, quais sejam, plasmas de baixas potências (200 e 250 W) em que a temperatura de sublimação do AAA foi superada a partir da metade do tempo de processo (> 15 min) e plasmas de médias e altas potências (300, 400 e 500 W) nos quais a temperatura de sublimação do AAA é atingida em tempos reduzidos (até 10 min).

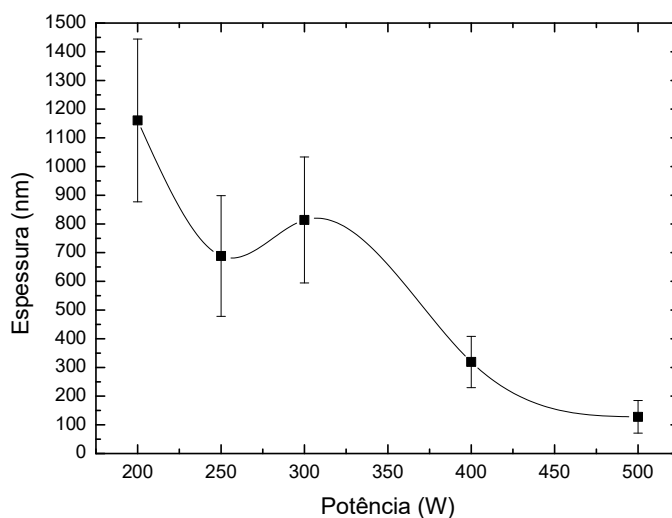
O aquecimento do eletrodo pode ser atribuído a dois fatores: o primeiro refere-se ao processo de bombardeamento iônico. A grande maioria está relacionada a energia cinética obtida pela aceleração dos íons é transformada em energia térmica quando estes colidem com o eletrodo (HOMERO SANTIAGO MACIEL; ALVES, 2001). O segundo está relacionado com o efeito Joule. Com a aplicação da corrente elétrica, o eletrodo e a haste atuam como resistores, dissipando energia na forma de calor. Estes fatores atuam de forma associada, e com diferentes intensidades, nos resultados aqui obtidos.

A Figura 5 apresenta a espessura do filme, h , em função da potência de excitação do plasma. Nota-se uma tendência geral de queda em h entre 1160 até 127 nm com o aumento de P entre 200 e 500 W. Para as deposições conduzidas em plasmas de 250 até 300 W, há uma estabilização de h em torno de 700 nm, indicando que a espessura é independente da potência nesta faixa de valores.

Como o tempo de deposição foi mantido constante (30 min) em todos os procedimentos, a taxa de deposição segue exatamente a mesma tendência da espessura de camada, variando de 38,0 até 4,2 nm/min com o aumento da potência entre 200 e 500 W. Estes valores são condizentes com os encontrados na literatura (1 - 50 nm/min) para filmes de

óxido de alumínio depositados a partir de diferentes compostos e metodologias, tais como pulverização catódica reativa (*magnetron sputtering*) de pulso bipolar (DC) assistida por fonte íons (DING et al., 2018), deposição por *thermionic vacuum arc* (ŞENAY et al., 2016) e *PECVD* assistido por implantação iônica (BATTAGLIN et al., 2017). Portanto, a potência do sinal de excitação afeta a taxa de deposição e a espessura de camada neste processo, indicando mudanças na cinética de deposição.

Figura 5- Espessura da camada em função da potência de excitação do plasma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na metodologia de deposição aqui estudada, pode-se estabelecer correlação entre a taxa de deposição e as variações produzidas por P na taxa de *sputtering*, temperatura do processo e na cinética do plasma.

Primeiramente, a taxa de *sputtering* do composto precursor cresce com P pela potencialização do bombardeamento iônico, conforme demonstrado nos resultados da Tabela 1 que mostra a taxa de *sputtering* para cada elemento constituinte do AAA promovida por íons monovalentes de Ar para a mínima e máxima tensão de aceleração utilizadas neste

trabalho 300 (P = 200 W) e 400 V (P = 500 W). O aumento na tensão aplicada ao eletrodo eleva o número de átomos emitidos para a fase plasma (C, H, O, Al) e espécie iônica empregada (Ar). A taxa de *sputtering* também cresce com o aumento da tensão (H.M. WINDAWI, 1976). Assim, a disponibilidade de fragmentos precursores do filme cresce com P. Como a taxa de deposição segue tendência oposta, outros fatores afetam mais proeminentemente a cinética de deposição que a taxa de *sputtering*. Um dos mais importantes é a elevação da temperatura do processo com o aumento de P (Figura 3). A energia extra das espécies durante a deposição favorece a emissão de orgânicos (C, H, CH_x) grupos passíveis de serem incorporados e mais fracamente ligados à estrutura. A redução da espessura de camada, com o aumento da temperatura, foi reportada por Caussat et al. (2012), em deposição de filmes com AAA pela técnica de CVD. A mesma tendência foi observada por MUTHITAMONGKOL et al, (2017) em deposições de filmes de óxido de alumínio produzidos por fontes DC pulsadas.

Tabela 1- Taxa de *sputtering* para os elementos constituintes de AAA (H, C, O e Al) por íons monovalentes de Ar com energias de 300 e 400 eV. Resultados obtidos a partir de simulações com o código STRIM (SOFTWARE STRIM 2013).

Espécie	Argônio			
	300 eV (200 W)		400 eV (500 W)	
	Átomos/Íon	eV/átomo	Átomos/Íon	eV/átomo
H	0,0718	3,21	0,1033	3,81
C	0,0112	8,01	0,0178	8,81
O	0,0291	4,13	0,0401	4,57
Al	0,0024	5,63	0,0033	5,87

Sabe-se também que, além do fluxo das moléculas emitidas para o plasma, o grau de fragmentação pode influir de maneira direta na taxa de deposição (NIELSEN et al., 2013). O crescimento de P afeta não somente o processo de bombardeamento iônico, responsável pelo *sputtering*, como também a atividade do plasma, grandeza definida como o produto entre a

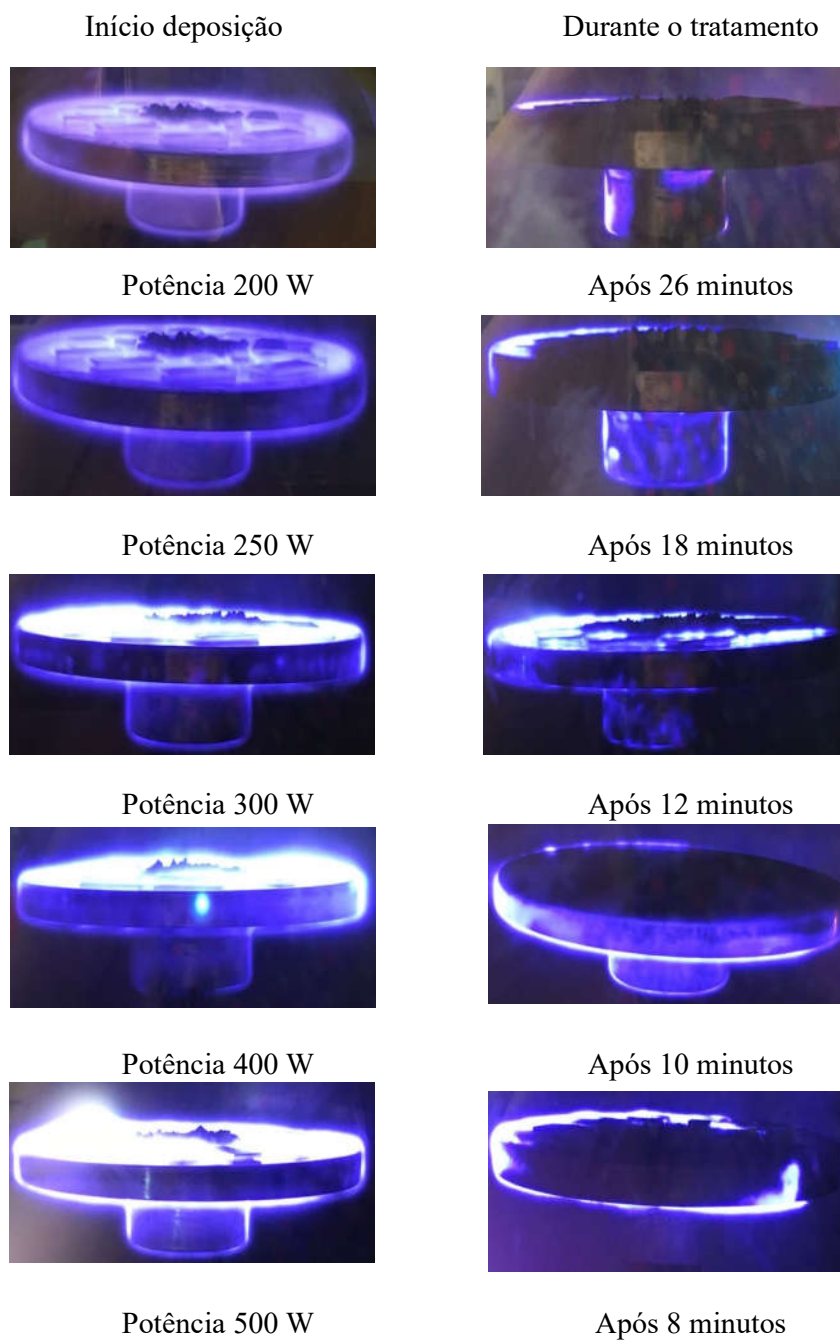
concentração média e energia média dos elétrons do plasma (DURRANT; BICA DE MORAES, 1998). A elevação da atividade aumenta o grau de ativação das espécies, tornando o plasma mais energético e reativo. A fragmentação excessiva dos precursores presentes no plasma pode originar espécies voláteis com baixa probabilidade de serem depositadas. Além disto, existe a possibilidade de oxidação destas espécies formando óxidos estáveis que também não se depositam (BATTAGLIN et al., 2014).

Todavia, uma nova luz é lançada na interpretação destes resultados quando se avalia os resultados da Tabela 2, que apresenta fotografias do eletrodo, obtidas durante as cinco diferentes deposições e em diferentes tempos do processo: logo no início (esquerda) e mais perto do término (direita). Nota-se que, no início do processo, a intensidade do plasma é substancialmente aumentada com o aumento de P, evidenciando crescimento da atividade do plasma. Mas, em todos os casos, ela é diminuída no decorrer do processo. Este fenômeno é atribuído ao fato da sublimação do AAA aumentar a pressão total dos gases e encurtar o livre caminho médio dos elétrons, reduzindo a concentração de espécies ativadas no plasma. No presente caso, todos os processos foram mantidos por 30 min sem extinção total, mas com intensidades reduzidas. Além disto, nota-se que o tempo necessário para a redução da intensidade do plasma é dependente de P: ele é menor para plasmas de maiores potências, como pode ser constatado nos resultados da Tabela 2. Este fato corrobora o observado na Figura 4, ou seja, plasmas de maiores potências atingem temperatura de sublimação do AAA mais rapidamente, promovendo queda de intensidade do plasma de maneira mais rápida.

A sublimação do AAA reduz a intensidade do plasma, afetando a taxa de *sputtering* do composto precursor. A partir do momento em que a sublimação do composto se inicia, o crescimento do filme procede em taxas reduzidas até atingir o tempo total de deposição. Isto ocorre não somente pela queda na taxa de *sputtering* como também na atividade do plasma que reduz a proporção de espécies ativadas com relação às neutras. Por outro lado, a

sublimação não afeta a temperatura do porta amostras (Figura 4), que continua a crescer com o tempo, tornando a deposição mais lenta, porém mais energética nestes casos. Ademais, a

Tabela 2- Fotografias do porta amostras obtidas no início (esquerda) e próximo ao término (direita) do processo de deposição.



Fonte: Elaborado pelo autor

queda na intensidade do bombardeamento iônico com o início da sublimação tenderia a reduzir a temperatura do eletrodo com o tempo, caso ocorresse a queda de intensidade total do plasma. Como isto não acontece, ainda há plasma no contorno do eletrodo pode-se assegurar que o aumento da temperatura com o tempo é devido a transferência de energia devido a impacto de íons e elétrons, além disso observou-se após as deposições que a haste onde é aplicada a tensão negativa não aqueceu, ou seja não se observou o efeito Joule.

Esta discussão permite atribuir as quedas na espessura de camada e na taxa de deposição em processos de maiores potências (Figura 5) ao fato de a deposição ocorrer, em sua maior parte, em um regime de menor disponibilidade de precursores ativados e a temperaturas mais elevadas. Os resultados aqui discutidos também permitem classificar a importância temporal da temperatura, da intensidade de bombardeamento iônico e da atividade do plasma com o aumento de P. O bombardeamento iônico e a atividade do plasma são intensificados com o aumento de P no início do processo, mas decrescem ao final dele. Já o aumento da temperatura com P é pequena no início e relevante ao final do processo. Além da espessura e taxa de deposição estes fenômenos devem afetar a estrutura e composição química do material resultante.

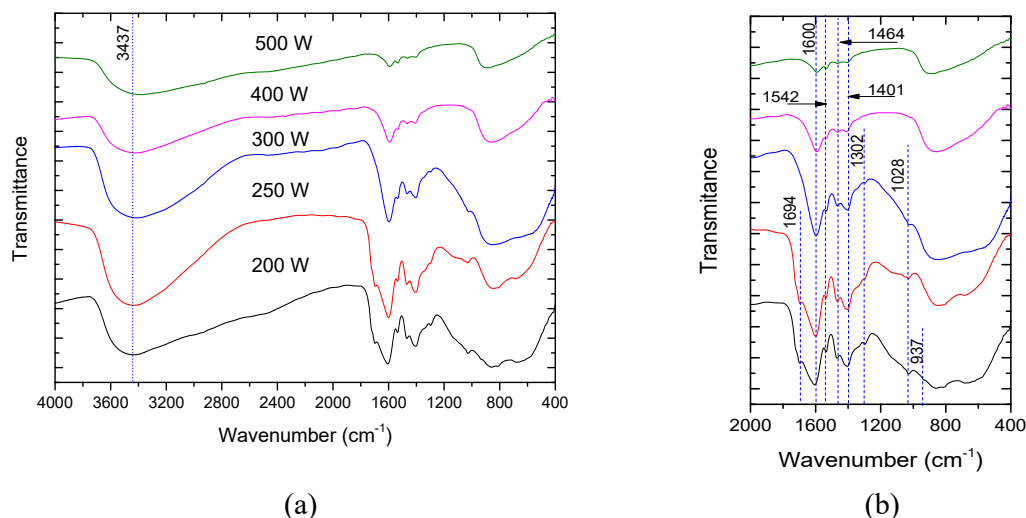
Estrutura Química

A Figura 6 mostra os espectros de transmitância no infravermelho dos filmes depositados em plasmas de diferentes potências para a faixa de números de onda entre (a) 4000 e 400 cm^{-1} e (b) 2000 e 400 cm^{-1} . Na Tabela 3 são listados os números de onda e os respectivos grupos associados a cada banda.

A presença de hidróxido de alumínio Al-OH (Tabela 3) na estrutura é evidenciada pela absorção em 3437 cm^{-1} (HASHIMOTO et al., 2003) relacionada ao estiramento (ν) O-H. A região entre 2000 e 1000 cm^{-1} apresenta uma série de absorções relacionadas a grupos orgânicos em 1694 cm^{-1} (ν C=O) (PRADO, 2015), 1542 cm^{-1} (ν C-O) (PERSSON;

KARLSSON; ÖHMAN, 1998), 1464 cm^{-1} (δ C-H), 1401 cm^{-1} (δ C-H), 1302 cm^{-1} (δ C-H) (BATTAGLIN et al., 2014) (NIELSEN et al., 2013). Além destas, uma contribuição em 1600 cm^{-1} é atribuída à deformação de O-H na molécula da água (ANTONAI et al., 2010) e outra em 1028 cm^{-1} ao estiramento do Al=O (BATTAGLIN et al., 2014). Finalmente, uma banda larga surgindo entre 1200 e 400 cm^{-1} , é designada ao modo óptico transversal (*Transverse Optical mode*, TO) da alumina em seu estado amorfo (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001).

Figura 6- Espectros de transmissão no infravermelho dos filmes depositados em plasmas de diferentes potências para a faixa de números de onda entre (a) 4000 a 400 cm^{-1} e (b) 2000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor

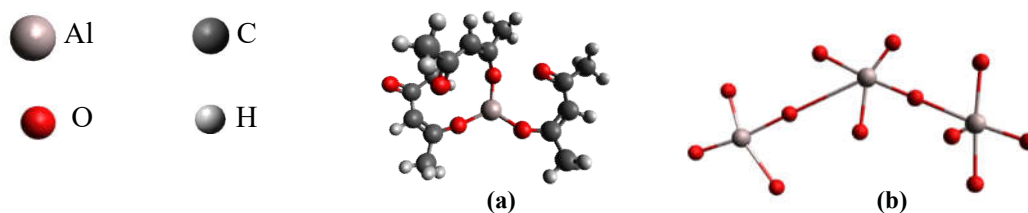
Tabela 3- Número de onda das bandas de absorção presentes nos espectros de infravermelho da Figura 6 (a) e (b).

Número de Onda (cm^{-1})	Funcional	Grupo
3437	ν O-H	Al-OH
1694	ν C=O	Al-C=O
1600	δ O-H	H ₂ O
1542	ν C-O	Al-C-O
1464	δ C-H	C-CH ₃
1401	δ C-H	C-CH ₃
1302	δ C-H	C-CH ₃
1028	ν Al=O	Al=O
937	ν Al-O	a-Al ₂ O ₃

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se, a estrutura química do composto precursor $\text{AlC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$, apresentada na Figura 7 (a), nota-se, a presença de funcionais que explicam a presença de grupos metil, bem como a de grupos Al-O na estrutura dos filmes. O bombardeamento iônico do composto gera fragmentos emitidos para a fase plasma, que constituem os precursores da formação do filme. Estes podem sofrer múltiplas reações na fase plasma, principalmente com o oxigênio presente na atmosfera de deposição, antes de serem incorporados na estrutura. Assim, os funcionais identificados nos espectros de infravermelho são consistentes com a composição do composto de partida e da atmosfera de plasma. Somente o funcional O-H não é identificado na molécula do AAA, mas vale lembrar que o composto precursor (AAA) é higroscópico, ou seja, absorve umidade quando em contato com o ar, explicando a incorporação de grupos hidroxila na estrutura do filme. Além disto, reações homogêneas (fase plasma) ou heterogêneas (plasma-superfície) durante o processo de deposição ou até mesmo a captura de grupos atmosféricos quando a amostra é exposta ao ar (NIELSEN, 2011) representam possíveis rotas de incorporação deste radical na estrutura.

Figura 7- Estrutura química: (a) acetilacetato de alumínio ($\text{AlC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$) e (b) óxido de alumínio (Al_2O_3).



Fonte: Adaptado de BATTAGLIN et al, 2017, p.6.

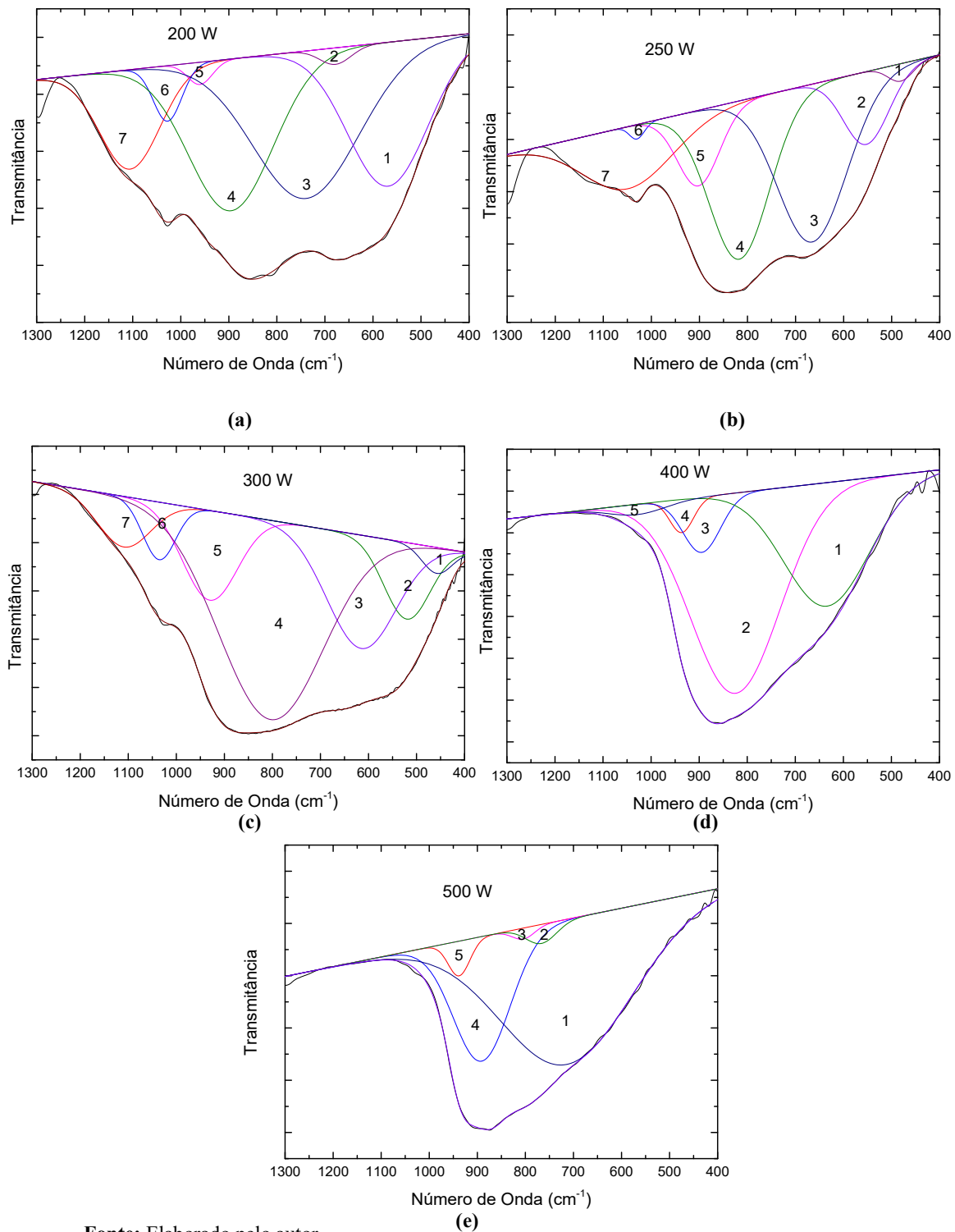
Comparando-se os espectros nota-se uma discreta redução na intensidade das absorções quando a potência é aumentada de 250 até 300 W, mesma faixa em que as camadas

apresentam espessuras similares (Figura 5). Além disto, a intensidade das bandas é progressivamente reduzida quando P é aumentada além de 300 W, consistentemente com a redução na espessura de camada para esta faixa de potência. Existem alterações nos espectros que revelam alterações estruturais. Primeiramente, deve-se discutir o fato de os filmes depositados em plasmas de 250 e 300 W apresentaram praticamente a mesma espessura (Figura 5), mas intensidades das bandas de absorção (Figura 6) distintas. A menor intensidade geral para as bandas do espectro do filme preparado a 300 W sinaliza para uma estrutura menos compacta que a produzida a 250 W. Outra constatação é o desaparecimento do pico relacionado à carbonila (1694 cm^{-1}) nos espectros dos filmes depositados com $P \geq 250\text{ W}$, claramente evidenciado na Figura 6 (b). Por fim, os filmes produzidos com $P = 400$ e 500 W , apresentam uma redução na quantidade e intensidade das bandas devidas a grupos orgânicos, não absorvendo nos comprimentos de onda 1694 e 1302 cm^{-1} , região onde se evidenciam os grupos C=O e C-H, respectivamente. Portanto, o efeito geral do aumento de P é o de reduzir o conteúdo de orgânicos presentes na estrutura transformando-a em um óxido de alumínio. A redução na proporção de orgânicos pode ser induzida pelo bombardeamento iônico que é intensificado com o aumento de P no início do processo, e pelas mais altas temperaturas ao final do processo. Além disto, deve-se considerar que a incorporação destes grupos também possa ser reduzida em virtude de suas oxidações causadas pelo aumento da atividade do plasma com a elevação de P no início do processo. Todos estes fatores certamente contribuem com o resultado observado, mas a indicação de uma estrutura menos compacta e mais espessa, sugerida para o filme depositado a 300 W, indica fortemente que a remoção de orgânicos se dá preferencialmente na fase sólida, criando porosidade.

Outra alteração observada nos espectros da Figura 6 (b) é o estreitamento da banda que surge em baixos números de onda ($1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) quando P é aumentada. Para avaliar o comportamento dos picos que compõem esta banda, realizou-se o ajuste das mesmas.

A Figura 8 apresenta os espectros de infravermelho das amostras na região entre 1300 e

Figura 8- Espectros de infravermelho das amostras preparadas em plasmas de diferentes potências na região entre 1300 e 400 cm^{-1} com os respectivos ajustes de componentes possíveis para este intervalo de número de onda.



Fonte: Elaborado pelo autor

400 cm^{-1} , para as cinco diferentes condições de potência utilizadas. Na tabela 4 são apresentadas as identificações de cada componente com seu número de onda correspondente e a proporção de cada pico na área total da banda. Avaliando-se tais resultados, nota-se, que os espectros dos filmes depositados com baixa e média potência (200 a 300 W) foram ajustados com 7 contribuições, enquanto este número foi reduzido para 5 nos espectros das amostras preparadas em plasmas de altas potências (400 e 500 W). Esta constatação permite afirmar que a vizinhança de grupos Al-O é mais diversificada, quando plasmas de menores potências são empregados, e mais seleta, quando as maiores potências são utilizadas.

Observando-se as contribuições para o espectro dos filmes depositados com potências entre 200 e 300 W (Figura 8 (a), (b) e (c)), nota-se, o surgimento de componentes devidas ao estiramento de grupos C-O (1110 a 1048 cm^{-1}) (CAI; LI; ZHANG, 2007), ao estiramento de Al=O (1035 a 1027 cm^{-1}) (BATTAGLIN et al., 2017), à α -Al₂O₃ no modo óptico longitudinal (*Longitudinal Optical mode*, LO) (959 a 900 cm^{-1}) (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001), à deformação de O-H fora do plano em Al-OH (895 a 890 cm^{-1}) (FROST, 1998), ao alongamento de Al-O (850 a 750 cm^{-1}), ao dobramento de O-Al-O (700 a 650 cm^{-1}) (RICHTER; GLUNZ, 2016) e às sobreposições de vibrações fora do plano para O-H (650 cm^{-1}) e Al-O (500 cm^{-1}) (KUMARA et al., 2010). No espectro do filme depositado com a menor potência (200 W), surge uma contribuição em 739 cm^{-1} , atribuída à torção de O-H (BOUMAZA et al., 2009) e a alongamentos simétricos de O-H (713 cm^{-1}) (ARMSTRONG; DANN, 2000). Por fim, observa-se em 481 cm^{-1} uma contribuição relacionada ao dobramento de O-H (ZHANG et al., 2003) e outra em 457 cm^{-1} atribuída à deformação angular de Al-O em (PRETO, 2013).

Tabela 4- Número de onda e correspondente atribuição das componentes do ajuste da banda entre 1200 e 400 cm^{-1} para os espectros das amostras preparados em plasmas de diferentes potências (a) $P \leq 300$ W e (b) ≤ 500 W. A proporção de cada componente na área total do pico também é apresentada.

Pico	Potência (W)											
	200 W				250 W				300 W			
	cm^{-1}	Funcional	Grupo	% Área	cm^{-1}	Vibrações	Grupo	% Área	cm^{-1}	Funcional	Grupo	% Área
1	578	O-H	Al-OH	24	481	O-H	Al-OH	1	457	Al-O	Al-O	2
2	678	Al-O	O-Al-O	1	552	O-H	Al-OH	10	520	O-H	Al-OH	8
3	739	O-H	Al-OH	32	665	Al-O	O-Al-O	33	614	O-H	Al-OH	19
4	895	O-H	Al-OH	27	816	Al-O	Al-O	29	803	Al-O	Al-O	49
5	959	Al-O	Al_2O_3	1	901	Al-O	a- Al_2O_3	9	930	Al-O	a- Al_2O_3	12
6	1027	Al=O	Al=O	3	1030	Al=O	Al=O	1	1035	Al=O	Al=O	4
7	1105	C-O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-$	12	1048	C-O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-$	17	1109	C-O	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-$	6

Pico	Potência (W)							
	400 W				500 W			
	cm^{-1}	Funcional	Grupo	% Área	cm^{-1}	Funcional	Grupo	% Área
1	634	O-H	Al-OH	34	713	O-H	Al-OH	69
2	824	Al-O	Al-O	55	766	Al-O	Al-O	2
3	894	O-H	Al-OH	7	803	Al-O	Al-O	1
4	937	Al-O	a- Al_2O_3	2	890	O-H	Al-OH	25
5	1028	Al=O	Al=O	2	937	Al-O	a- Al_2O_3	3

(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

O ajuste dos espectros dos filmes depositados em plasmas de 400 e 500 W (Figura 6 (d) e (e)), resultou em contribuições relacionadas a dois tipos de funcionais O-H em Al-OH e Al-O. Nos filmes depositados em plasmas de 400 W eles surgem em 934 cm^{-1} (a- Al_2O_3 LO) (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001), 894 cm^{-1} (O-H) (FROST, 1998), 824 cm^{-1} (Al-O) (RICHTER; GLUNZ, 2016) e 634 cm^{-1} (O-H) (KUMARA et al., 2010). Já no espectro do filme depositado em plasma de mais alta potência, 500 W, (Figura 6 (e)) elas aparecem em 937 cm^{-1} (a- Al_2O_3 LO) (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001), 890 cm^{-1} (O-H) (FROST, 1998), 803 e 750 cm^{-1} (Al-O) (RICHTER; GLUNZ, 2016) e 713 cm^{-1} (O-H) (ARMSTRONG; DANN, 2000). A presença da absorção em 937 cm^{-1} indica a formação de óxido estequiométrico.

A análise do comportamento destas componentes permite interpretar o estreitamento da banda na região de maiores números de onda como consequência da redução da contribuição relacionada a grupos C-O ($1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$) (CAI; LI; ZHANG, 2007) com o aumento de P até 500 W. Permite inferir também que a alumina insaturada (Al=O) está se convertendo em saturada (Al-O) aumentando o grau de oxidação do Al, fator que aproxima a estrutura do a- Al_2O_3 . O rompimento da ligação Al=O e a perda de grupos C-O podem ser atribuídos ao *etching* promovido por H, espécie abundante na atmosfera do plasma, como também ao aumento de temperatura que afeta tanto reações na fase plasma como na sólida. Ressalta-se que os mesmos processos também podem ocorrer na fase plasma e também são intensificados com o aumento da atividade do plasma induzido com o aumento de P.

O fenômeno, que explica o estreitamento observado na região de menores números de onda, é o deslocamento da componente relacionada a grupos Al-O (678 a 457 cm^{-1}) e O-H (578 a 481 cm^{-1}) para maiores números de onda, quando P é aumentada para 400 e 500 W, fato que também sugere a conversão de um tipo de óxido

de alumínio em outro. Então, apesar de ainda possibilitar a inclusão de orgânicos, as condições de mais alta potência (400 e 500 W) foram as que proporcionaram as camadas com maior teor de óxido na estrutura.

Na tabela 4 também são apresentados os resultados das proporções das áreas de cada componente do ajuste com relação à área total do pico. Comparando-se os resultados para as amostras depositadas em plasmas de 250 e 300 W nota-se redução, superior a 50%, na contribuição relacionada a grupos orgânicos (C-O) e aumento proporcional das componentes relacionadas a hidróxidos e óxidos de Al. Mesmo com um ΔP de somente 50 W há um crescimento significativo no conteúdo de grupos hidróxidos e óxidos no filme que, aliados aos resultados de invariância de espessura (Figura 5), corroboram a hipótese de formação de uma estrutura menos densa pela formação de poros induzida pela remoção de orgânicos.

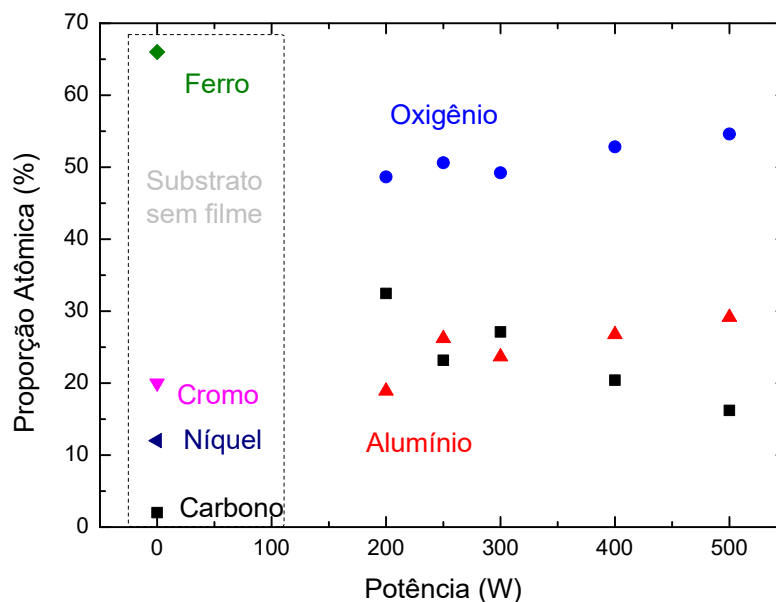
Composição Elementar, Estado de Ligação e Estrutura

A Figura 9 apresenta as proporções atômicas de C, Cr, Fe e Ni para o substrato de aço inoxidável ($P = 0$ W) e as de C, Al, e O para os filmes depositados com potências de 200 a 500 W, conforme determinado por EDS. O substrato apresenta Fe (66%), Cr (20%), Ni (12%) e C (2%). Resultados obtidos por espectrometria de emissão óptica a partir do mesmo material revelaram 19% de Cr, 8% de Ni, 0,05% de C além de Si, Mn e P cujas proporções somadas totalizam 1,7%. Muito embora os elementos presentes em baixas proporções (Si, Mn e P) não sejam detectados por EDS, as proporções de Cr, Ni e Fe apresentam boa concordância entre as duas metodologias. A proporção de carbono é superestimada nos resultados de EDS. Com a deposição dos filmes, os elementos característicos do aço inoxidável não são mais detectados (ANEXO A) indicando que o filme recobre uniformemente o substrato.

Para o filme depositado em plasma de menor potência (200 W) são detectadas

elevadas proporções de C (32%). Com o aumento da potência do plasma de deposição há queda progressiva na proporção deste elemento e aumento nas de O e Al. Nas condições de mais alta potências (400 e 500 W) foram encontrados cerca de 15% de C, 30% de Al e 55% de O. O cálculo destas proporções para o óxido de alumínio estequiométrico (Al_2O_3) resulta em 40% de Al e 60% de O. Então, mesmo nas condições mais severas de deposição, que atingiram temperaturas de até 412°C , a presença de contaminantes orgânicos ainda é verificada. Muito embora a proporção de C possa estar superestimada nestes resultados, eles são consistentes com os obtidos por espectroscopia no infravermelho que demonstram que o aumento na potência do plasma eleva a proporção de grupos óxidos e reduz a de orgânicos, mas com a permanência dos últimos na estrutura.

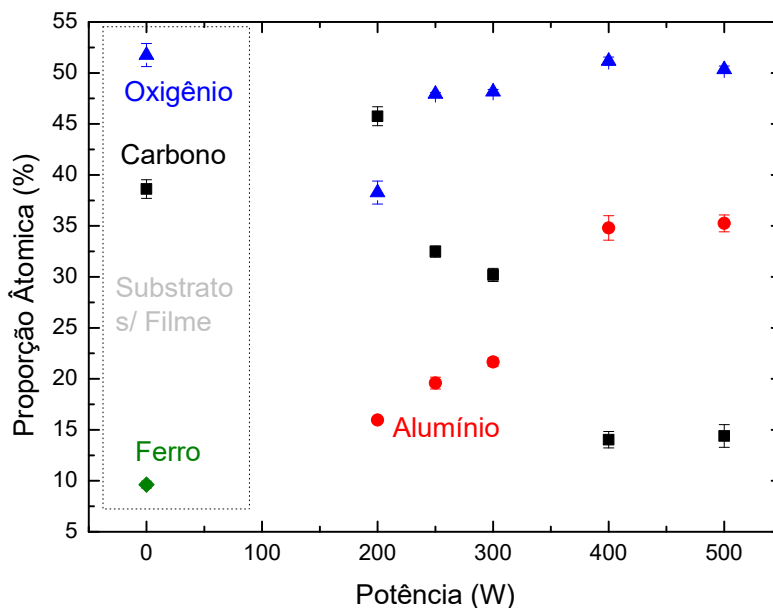
Figura 9- Proporções atômicas de C, N, O e Al, em função da potência de excitação do plasma, derivadas das análises de EDS. Os resultados para a poliamida sem filme são apresentados em P = 0 W.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 10 mostra as proporções atômicas de C, O, Al e Fe detectados por XPS na superfície das amostras revestidas e do substrato como-recebido (aço-carbono).

Figura 10- Proporções atômicas de C, Fe, O, e Al, em função da potência de excitação do plasma, derivada da análise de XPS. O resultado correspondente para o substrato sem filme é apresentado em P = 0 W.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Oxigênio (~52%), ferro (~10%) e carbono (38%) foram detectados na superfície do aço carbono, indicando a presença de um óxido nativo (BALLES, 2004) com elevada contaminação orgânica. Esta contaminação da superfície metálica com orgânicos, também indicada nos resultados de EDS, é relacionada ao processo de fabricação e estocagem destes materiais. Considerando-se a superfície preparada em plasma de baixa potência (200 W) nota-se que C é o elemento predominante (45%) seguido pelo O (40%) e pelo Al (15%), revelando uma estrutura orgânica contendo inclusões de Al, como acontece no composto precursor. Com o aumento na potência de excitação, observa-se redução gradativa no percentual de carbono das superfícies, de forma consistente com os resultados de EDS. Na Tabela 5, são apresentadas as

proporções atômicas obtidas pelas duas metodologias, XPS e EDS. Os resultados revelam discrepâncias menores que 14% nas proporções atômicas apesar das diferentes profundidades analisadas nos dois casos. Quando as deposições são conduzidas em plasmas de baixas e médias potências (200-300 W) a proporção de orgânicos é sempre maior na superfície (XPS) que na média tomada em uma região mais ampla (EDS). Já para as deposições em altas potências (400-500 W) a situação se inverte e a superfície torna-se mais enriquecida em grupos óxidos que a camada mais ampla (EDS). De uma forma geral, as diferenças nas proporções atômicas obtidas pelas diferentes metodologias tendem a diminuir, indicando a formação de uma estrutura mais uniforme ao longo de toda a espessura com o aumento de P.

Tabela 5- Concentrações atômicas de C, O e Al nas amostras, obtidas por EDS e XPS, em função da potência aplicada ao porta amostras.

Potência (W)	200		250		300		400		500	
Técnica	EDS	XPS	EDS	XPS	EDS	XPS	EDS	XPS	EDS	XPS
%C	32	45	24	32	27	30	20	14	15	15
%O	49	40	51	48	49	48	53	51	55	50
%Al	19	15	25	20	24	22	27	35	30	35

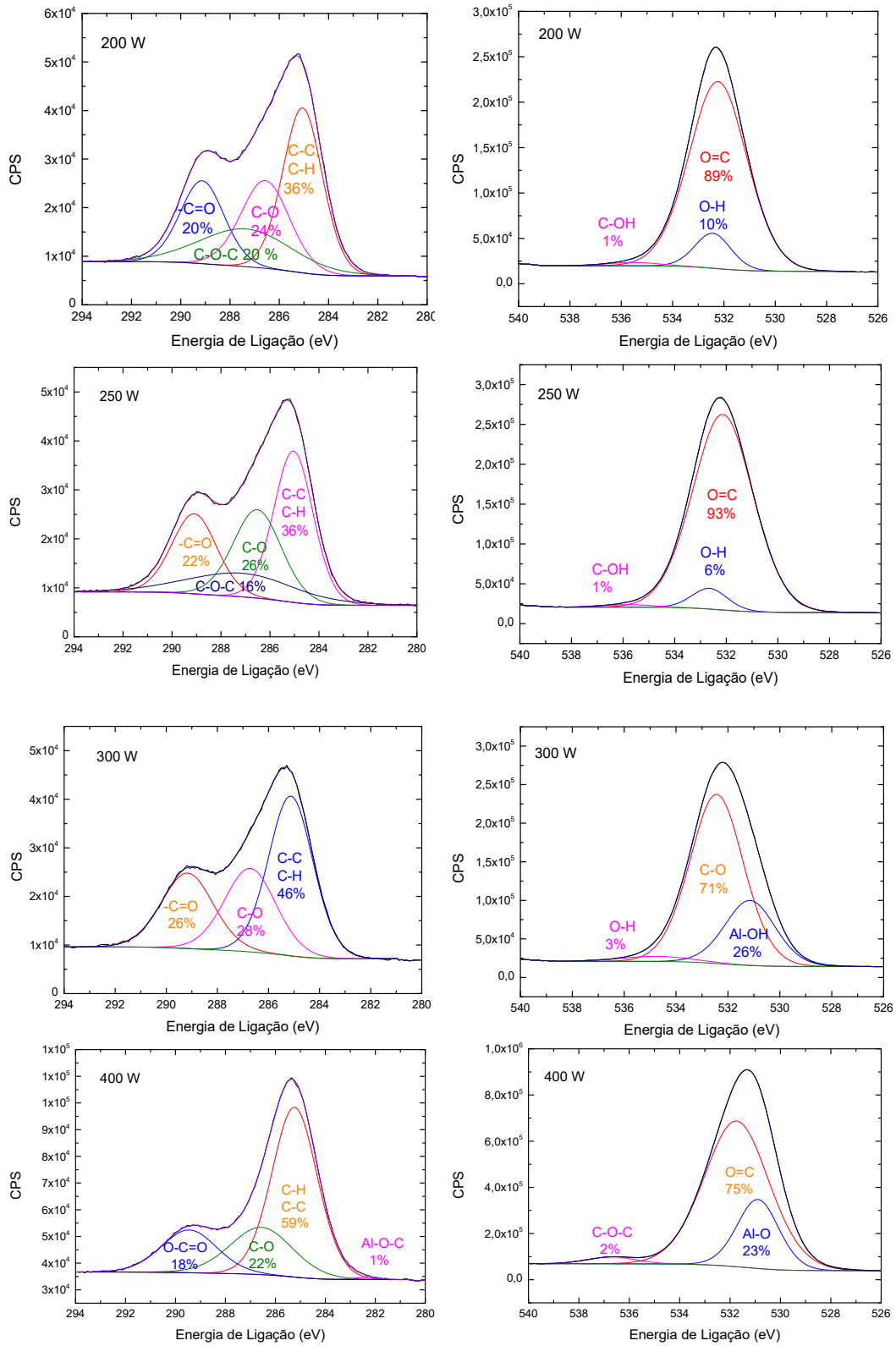
Fonte: Elaborado pelo autor.

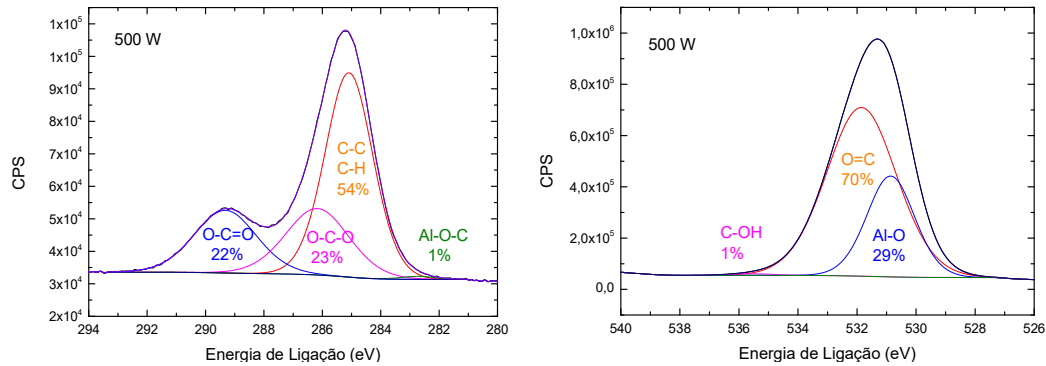
Mesmo nas superfícies preparadas em plasmas de mais alta potência, a proporção de oxigênio (XPS) ainda é menor que a existente na alumina estequiométrica (60%) revelando incompleta oxidação do composto precursor/estrutura. Além disto, parte do oxigênio detectado pode estar conectada ao carbono, o que desviaria ainda mais a estequiometria do filme daquela da Al_2O_3 . Grupos orgânicos oxidados são de fato detectados por espectroscopia no infravermelho (Figura 5 (a) e (b)) mesmo nos filmes depositados com maiores P, indicando que uma pequena fração de oxigênio está realmente ligada ao C. Portanto, uma maior proporção de oxigênio que a utilizada na

atmosfera de plasma (50%), deve ser empregada para aumentar a oxidação do composto e favorecer a obtenção da alumina estequiométrica. A remoção de orgânicos por vias químicas é um mecanismo desejável por favorecer a obtenção da alumina com redução de recursos energéticos.

A Figura 11 apresenta os picos de alta resolução do C1s (esquerda) e O1s (direita) obtidos a partir dos filmes aqui investigados. Nestes espectros foram ajustadas as componentes relacionadas com os grupos funcionais esperados para esta faixa de energia. O pico do C1s de todas as amostras apresenta uma contribuição em 285 eV relacionada à ligações C-C e/ou C-H (MÚGICA-VIDAL et al., 2014). Componentes relacionadas a orgânicos oxidados são verificadas em 286,2 eV (C-O) (TAHERI et al., 2011), 286,5 eV (O-C-O) (XIE et al., 2015) e 287,3 eV (C-O-C) (HAN et al., 2011). Orgânicos oxidados insaturados (-C=O) são detectados pela contribuição em 289,1 eV (GÜRISOY et al., 2016) quando baixas e médias potências são utilizadas no processo ($P \leq 300$ W), mas deslocam-se para 289,4 eV revelando a componente O-C=O (SHIMIZU et al., 2010) para altas potências de deposição ($P \geq 400$ W). A detecção destes grupos corrobora a proposta de existência de C conectado ao O. É possível identificar a formação de Al-O-C (~282,5 eV) (MARUYAMA; OHUCHI, 1991) nos filmes depositados com $P \geq 400$ W, demonstrando, mais uma vez, a existência de oxigênio ligado ao C. Ademais, a área da componente C-H cresce com o aumento de P, concordando com os resultados de infravermelho (Figura 6(b)) nos quais observou-se manutenção das bandas relacionadas ao C-H (1464, 1401 e 1302 cm^{-1}). A reduzida intensidade destas contribuições nos espectros de infravermelho (Figura 6(b)) aliada ao fato de ligações C-H, C-C serem detectadas em proporções crescentes por XPS, indica que tais espécies se encontram na superfície dos filmes.

Figura 11- Espectros de alta resolução do C1s (esquerda) e do O1s (direita), ajustados com as respectivas componentes, para as superfícies preparadas em plasmas de diferentes potências.





Fonte: Elaborado pelo autor.

O bombardeamento iônico pode fornecer energia suficiente à superfície para remoção de espécies como também a implantação de grupos em sua estrutura. Como fragmentos orgânicos ionizados são abundantes na atmosfera de deposição, a probabilidade de incorporação de carbono na estrutura é substancial. Na verdade ela cresce na região superficial com o aumento de P. O mesmo efeito de aumento na incorporação de orgânicos mediante bombardeamento iônico foi observado em trabalho anterior (BATTAGLIN et al., 2017). Até mesmo o assentamento dos fragmentos orgânicos, abundantes na atmosfera de deposição, quando o plasma é extinto pode contribuir com este processo.

Uma evolução estrutural também é observada quando se avalia os espectros de alta resolução do O 1s das amostras (Figura 11 direita). Para baixas e médias potências (200 a 250 W) nota-se que os espectros correspondentes são compostos majoritariamente por ligações O=C (532,0 eV) (SANG et al., 2016) (IATSUNSKYI et al., 2015) e O-H (532,6 eV) (OZER; CRONIN, 1999). Contribuições com áreas reduzidas ($\leq 3\%$), relacionadas a ligações C-OH (535,5 eV) também são identificadas. Quando a potência de deposição é aumentada para 300 W, há substituição da contribuição em 532,0 eV (O=C) por aquela em 532,4 eV (C-O). A componente relacionada a grupos hidroxila se desloca de 532,6 eV (O-H) para 531,2 eV (OH-Al)

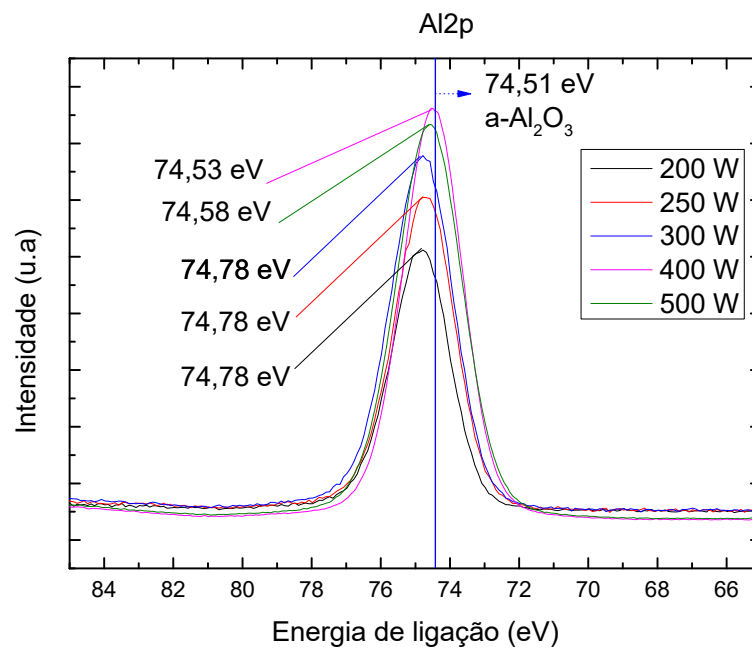
(IATSUNSKYI et al., 2015). Contudo, baixas proporções do grupo O-H se mantêm na estrutura com energia deslocada para 534,8 eV (DENG et al., 2008). Este comportamento, também observado por OZER, CRONIN, (1999), é atribuído à conversão de hidroxilas conectadas a orgânicos em hidróxido de Al pela elevação da temperatura do processo (Figura 3) e indicam a transição de uma estrutura tipicamente orgânica para outra em que o hidróxido de Al começa a se tornar relevante. Finalmente, quando altas potências são utilizadas na deposição dos filmes (400 e 500 W), a ligação Al-OH (531,2 eV) é substituída pela Al-O em 530,8 eV (CHOI et al., 2003). Há reaparecimento dos grupos orgânicos oxidados insaturados C=O (531,8 eV). Além destes, outras contribuições relacionadas a grupos orgânicos oxidados (C-O-C, C-OH) são identificados com reduzida área ($\leq 2\%$) nos espectros das amostras preparadas em condições mais severas de potência (400 e 500 W). Estas alterações permitem constatar a evolução na vizinhança do oxigênio direcionada à redução no teor de orgânicos.

Os espectros de alta resolução do Al 2p para as amostras depositadas nas cinco diferentes condições de potência são apresentados na Figura 12. Nota-se, em todos os casos, que o espectro é ajustado com uma única componente que varia de 74,0 a 74,9 eV (REDDY et al., 2014). O claro deslocamento para menores energias com o aumento de P, indica uma aproximação da alumina amorfa estequiométrica em 74,51 eV (KAMESHIMA; YASUMORI; OKADA, 2000). Em nenhum dos filmes produzidos é possível notar a presença do componente alumínio metálico em 72,3 eV (VEITH et al., 2003).

Portanto, associando-se os resultados de XPS, EDS e espectroscopia de infravermelho, verifica-se que os filmes depositados com potências de 400 e 500 W são os que mais se aproximam da composição da Al₂O₃ estequiométrica.

Avaliando-se os difratogramas adquiridos das amostras preparadas sobre vidro (Apêndice B) não se identificam contribuições relacionadas a fases cristalinas da alumina, revelando estrutura amorfa. Este resultado é consistente com os obtidos por espectroscopia no infravermelho e XPS que revelaram grupos relacionados à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e com trabalhos relatados na literatura que utilizaram temperaturas de crescimento de até 300°C (DING et al., 2018), ou produziram filmes com fonte DC pulsada (HANBY et al., 2018). A presença de orgânicos na estrutura inibe a precipitação de fases metaestáveis tão bem como da fase estável da alumina. Postula-se que quando grupos orgânicos forem eficientemente eliminados dos filmes haverá aparecimento de fases cristalinas nas condições de médias-altas potências aqui empregadas. A utilização de filmes cristalinos em subcamadas atuando como moldes também pode favorecer tal processo.

Figura 12- Picos de alta resolução Al2p, para as cinco diferentes condições de potência utilizadas neste trabalho, com os seus respectivos valores máximos de energia.

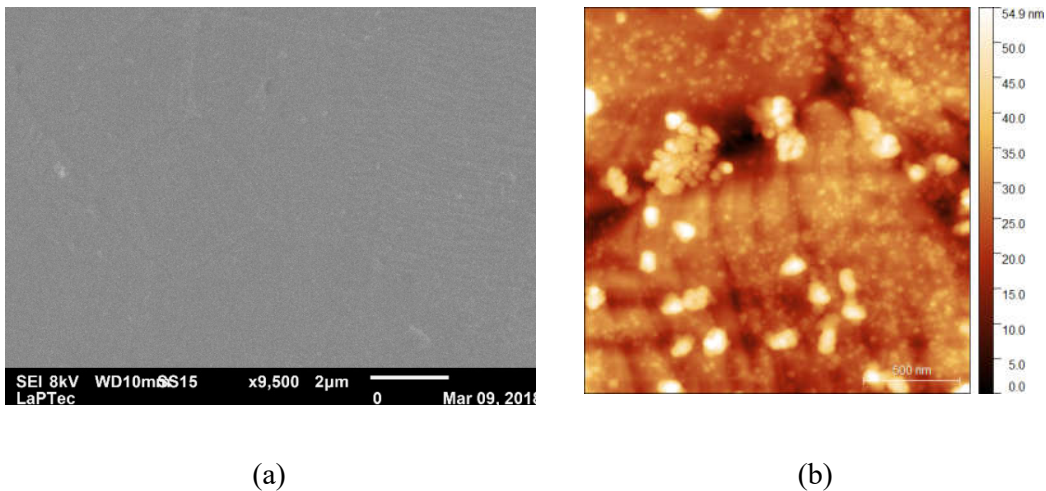


Fonte: Elaborado pelo autor.

Morfologia e Topografia

A Figura 13 apresenta a micrografia de elétrons secundários (a) e o perfil topográfico em duas dimensões, 2D, (b) obtidos para aço inoxidável sem tratamento. A existência de imperfeições na superfície do substrato na forma de riscos, particulados e contornos de grãos fica evidente em ambos.

Figura 13- (a) Micrografia de elétrons secundários do aço inoxidável sem filme. (b) Perfil topográfico em duas dimensões para o substrato de aço inoxidável sem tratamento com varreduras de 2 x 2 μm .

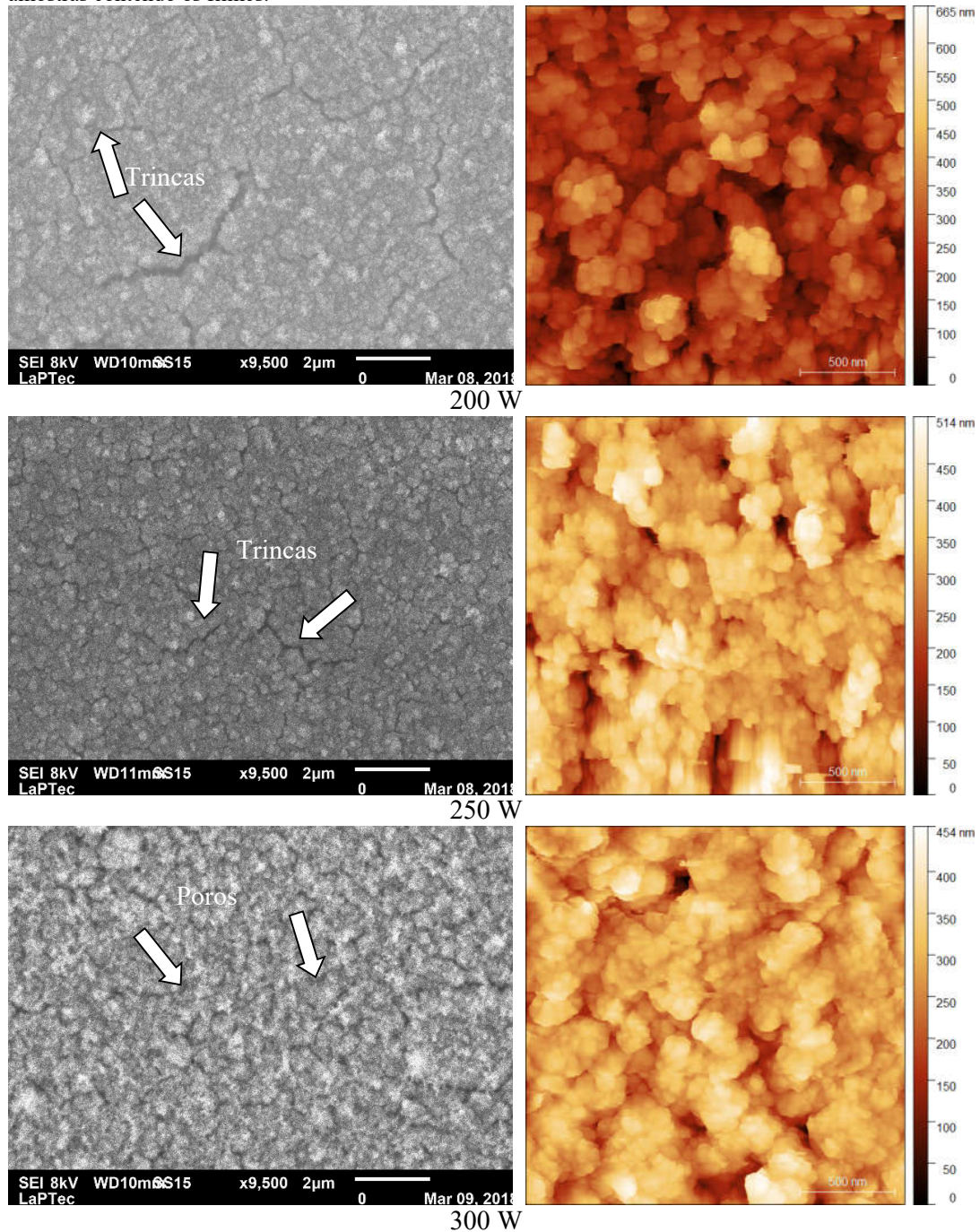


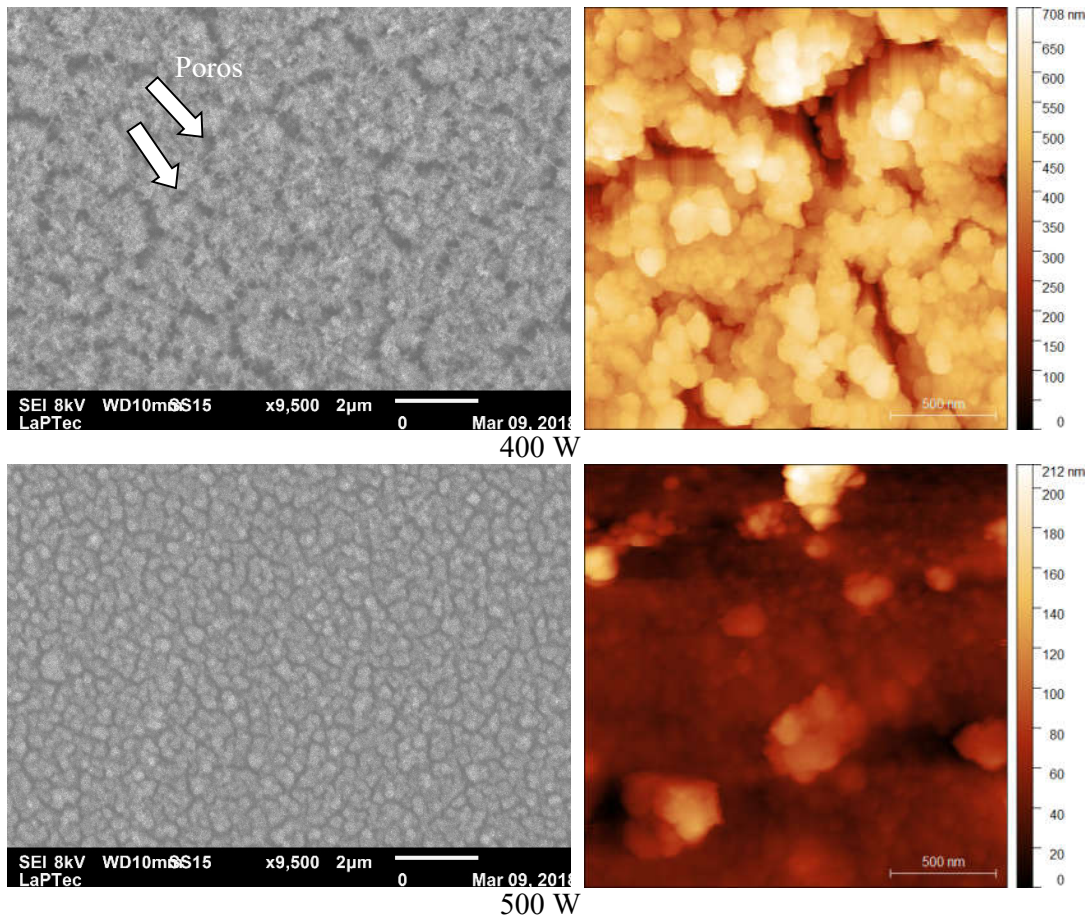
Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias e perfis topográficos para o aço inoxidável revestido com filmes depositados em plasmas de diferentes potências são apresentados na Figura 14. Alterações substanciais na microestrutura superficial das amostras são detectadas após recobrimento. Para as amostras preparadas em plasma de 200 e 250 W de potência, há evidências de que a matriz é composta pela associação de aglomerados, que são os responsáveis pelos gradientes de altura. Os perfis topográficos corroboram tal interpretação revelando que, nestas condições, uma estrutura porosa é originada. Há também evidências de trincas, principalmente para os filmes depositados em plasmas de reduzidas potências (200 e 250 W). Estes defeitos, também observados no trabalho de

BATTAGLIN et al., (2014), são proporcionados pelo rasgamento da estrutura causado pela tensão interna incorporada na estrutura durante sua deposição. Quando a espessura de camada cresce, a tensão interna supera as forças coesivas produzindo trincamentos,

Figura 14- Micrografia de elétrons secundários (esquerda) e perfis topográficos em 2D (direita) das amostras contendo os filmes.





Fonte: Elaborado pelo autor.

rachaduras e até descolamentos. No entanto, para filmes produzidos com média e alta potências ($P = 300$ até 400 W), existem falhas que revelam ausência de material. Este tipo de defeito, diferentemente do observado para plasmas de mais baixa potência, é relacionado à abstração de grupos orgânicos que foram depositados e, em algum momento do processo removidos por reações plasma-superfície (*etching*, *sputtering*) e/ou pelo aquecimento.

Conclusões

Filmes foram uniformemente depositados na superfície de diferentes materiais com a metodologia proposta. Na configuração elétrica aqui empregada, a variação da potência do sinal de excitação do plasma afeta a atividade do plasma, intensidade de

bombardeamento iônico e temperatura do processo. Foi demonstrado que a cinética de deposição varia em função destes parâmetros como também do tempo do processo por haver sublimação do composto precursor induzido pela elevação da temperatura com o tempo. Enquanto a intensidade do plasma é reduzida pelo aumento da pressão induzida pela sublimação, a temperatura cresce continuamente com o tempo do processo. Alterações nestes parâmetros impactam diretamente nas propriedades do material resultante.

A queda na atividade do plasma e o aumento na temperatura do porta amostras proporcionam redução na taxa de deposição da camada e na concentração de orgânicos incorporados. Com aumento de P há evolução de uma estrutura predominantemente orgânica para outra híbrida em que orgânicos, óxidos e hidróxidos de Al coexistem com baixa incidência de contaminantes orgânicos. Em virtude da moderada temperatura do processo (412°C máximo) e da incompleta oxidação de orgânicos nenhuma das condições possibilitou a criação do óxido estequiométrico nem a precipitação de fases cristalinas. O filme depositado em plasma de 400 W resultou em baixas proporções de grupos orgânicos, porém sua microestrutura apresentou maior quantidade de poros, rachaduras, indicando maior rugosidade superficial. Já o filme depositado em plasmas de 500 W resultou em baixas proporções de orgânicos, de defeitos e microestrutura superficial mais regular com mais baixa rugosidade. Por esta razão esta é considerada a condição ótima de deposição.

Finalmente, conclui-se que a metodologia proposta possibilita a deposição de filmes de óxido de alumínio em temperaturas e tempos reduzidos comparados aos de outras metodologias de deposição da alumina. Conclui-se também que as propriedades dos filmes podem ser controladas pela potência do sinal de excitação do plasma. Por fim, conclui-se, a partir da luz lançada sobre os mecanismos de deposição desta nova

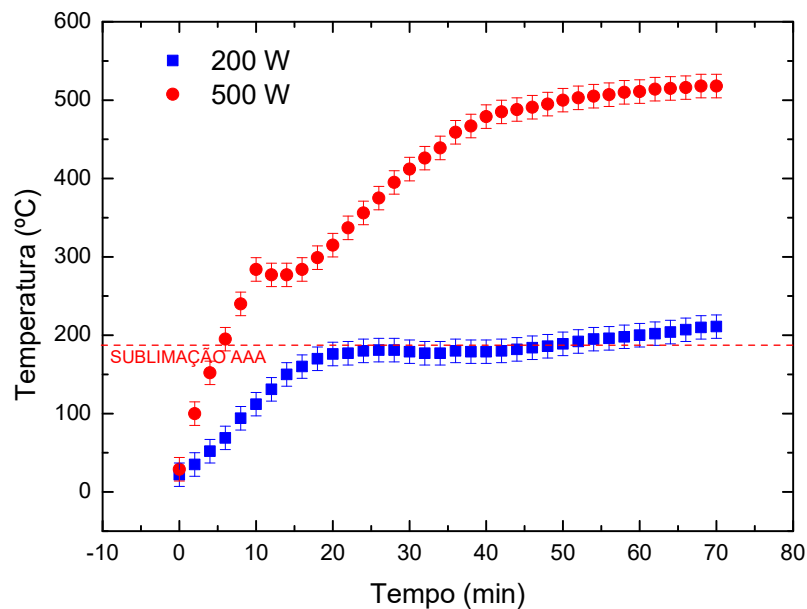
metodologia, que o aumento no grau de oxidação de compostos orgânicos é fator necessário para o estabelecimento do óxido estequiométrico e de fases cristalinas. Portanto, a proposta para dar continuidade a este trabalho baseia-se em aumentar a proporção de oxigênio admitido na atmosfera de plasma visando promover quimicamente, a completa oxidação da estrutura resultante.

Efeito do Tempo do Processo

Temperatura e Espessura de Camada

A Figura 15 apresenta a evolução da temperatura do eletrodo com o tempo de processo, t , inspecionada a cada 2 minutos. As diferentes curvas nesta figura representam os valores obtidos em plasmas de 200 e 500 W de potência. A linha horizontal tracejada representa a temperatura de sublimação do AAA para a pressão de 150 Pa (SIDDIQI; SIDDIQUI; ATAKAN, 2007).

Figura 15-Temperatura do eletrodo em função do tempo do processo. As diferentes curvas representam dados obtidos em plasmas de baixa (200 W) e alta (500 W) potências. A linha vertical representa a temperatura de sublimação do AAA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para plasmas de 200 W a temperatura cresce mais rapidamente no início do processo ($t < 26$ min), torna-se estável entre 26 e 40 min e volta a crescer lentamente para maiores t após ter atingido a temperatura de sublimação do AAA (180°C a 150 Pa). Para o menor tempo de deposição investigado ($t = 7$ min) a temperatura atinge valores menores que 94°C enquanto para os maiores ($t = 70$ min) ela ultrapassa 211°C . Ou seja, em processos conduzidos a 200 W, existem condições de tempo em que a temperatura de sublimação do AAA não é atingida ($t < 22$ min), outras em que ela é atingida ($22 < t < 40$ min) e aquelas em que ela é superada ($t > 40$ min). A redução na taxa de crescimento da temperatura coincide temporalmente com a diminuição da intensidade luminosa do plasma (Tabela 1), corroborando a ideia de que tal fenômeno seja consequência da diminuição do livre caminho médio das espécies com o aumento da pressão induzido pela sublimação.

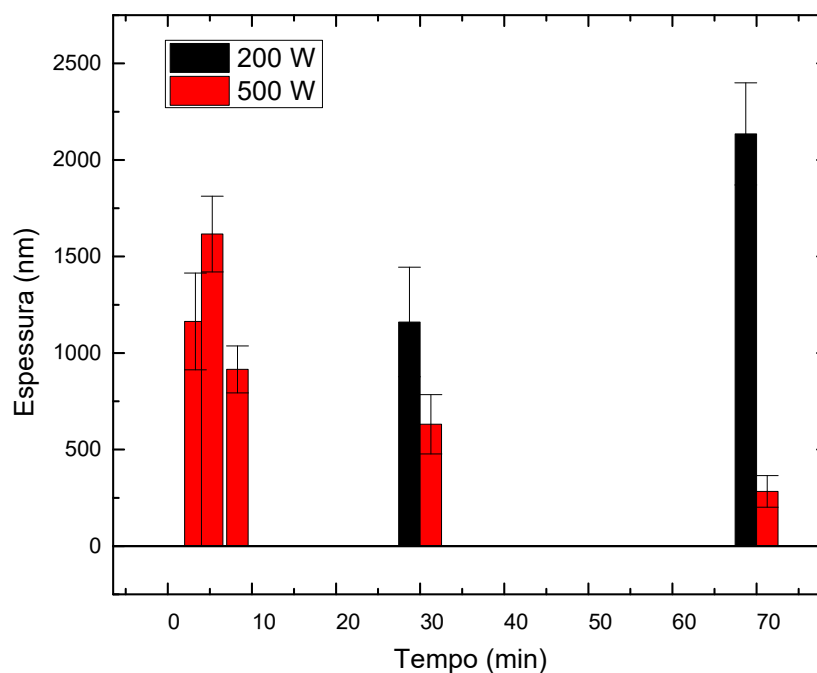
Já nos processos conduzidos a 500 W, o aumento de temperatura com t é mais rápido que no caso anterior. São identificados três regimes pelas diferentes inclinações das curvas. O crescimento mais rápido ocorre entre 0 e 10 min, atingindo cerca de 284°C . Neste caso, a temperatura de sublimação do AAA é superada já nos instantes iniciais do processo. Ou seja, somente para tempos menores ($2 < t < 7$ min) a sublimação não participa do processo. Nota-se que, por um curto período de tempo ($10 < t < 15$ min), a temperatura mantém-se estabilizada, mas volta a crescer de forma mais lenta para os maiores tempos, atingindo 518°C .

A estabilização da temperatura do sistema é consistente com a transformação de fase que ocorre com o AAA. A energia fornecida é utilizada para sublimar o composto mantendo a temperatura do processo constante por determinado tempo. Além disto,

deve-se considerar que taxa com que um composto é sublimado também é dependente da temperatura (SIDDIQI; SIDDIQI; ATAKAN, 2007). Assim, a disponibilidade de moléculas sublimadas na fase plasma depende de t .

A Figura 16 mostra a espessura dos filmes em função de t para processos de baixa (200 W) e alta (500 W) potências.

Figura 16 - Espessura da camada em função do tempo de processo. As diferentes cores representam resultados obtidos em plasmas de baixa (200 W) e alta (500 W) potências.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando-se inicialmente os processos conduzidos em regime de baixas potências, nota-se espessura de camada nula para baixos tempos de deposição ($t = 7$ min). Ou seja, não foi promovida a deposição de filme nesta condição, sendo a taxa de deposição, R , nula nesta situação. Quando o tempo de deposição é aumentado para 30 min, há detecção de um filme com cerca de 1000 nm de espessura ($R \sim 30$ nm/min). A espessura de camada cresce para além de 2000 nm quando o tempo é aumentado para

70 min ($R \sim 30$ nm/min). Interessante notar a constância na taxa de deposição para a faixa de tempo entre 30 e 70 min. A associação destes achados permite postular que não há *sputtering* do composto precursor quando baixas potências são empregadas no processo e que a deposição do filme ocorre pela sublimação do AAA. Em temperaturas moderadas, como as atingidas neste caso, a sublimação do composto parece ocorrer de forma praticamente constante mantendo a taxa de deposição também constante. As moléculas sublimadas podem ser ativadas pelo plasma e sofrer múltiplas reações na fase plasma antes de serem depositadas. A temperatura do processo não é elevada o suficiente para remover eficientemente os orgânicos e, assim, a taxa de deposição é elevada.

Já para os processos conduzidos no regime de alta potência, a espessura de camada cresce de 1000 para 1600 nm quando t é aumentado de 2 para 4 min (500 para 400 nm/min). Como nesta situação a temperatura de sublimação do AAA ainda não foi atingida, observa-se que a formação do filme é devida unicamente ao *sputtering* do composto e ocorre mediante baixas temperaturas ($\leq 150^\circ\text{C}$). Aumentando-se t para 7 min, nota-se redução em h apesar de o processo já ter atingido a temperatura de sublimação do AAA. Isto é explicado pelo fato de o sistema permanecer pouco tempo na condição de deposição em que a sublimação é o fenômeno mais relevante para conduzir moléculas precursoras para o plasma. Assim, a redução da espessura de camada é atribuída ao processo ocorrer predominantemente por *sputtering* e a temperaturas mais elevadas que as atingidas em 4 minutos de processo (150°C). Aumentando-se ainda mais o tempo de processo, produz tendência geral de queda em h que atinge valores próximos de 280 nm para 70 minutos de processo ($R \sim 4$ nm/min). Muito embora o conteúdo de moléculas precursoras cresça na atmosfera de deposição suas baixas reatividades não contribuem com o aumento em R . Ademais, a sublimação

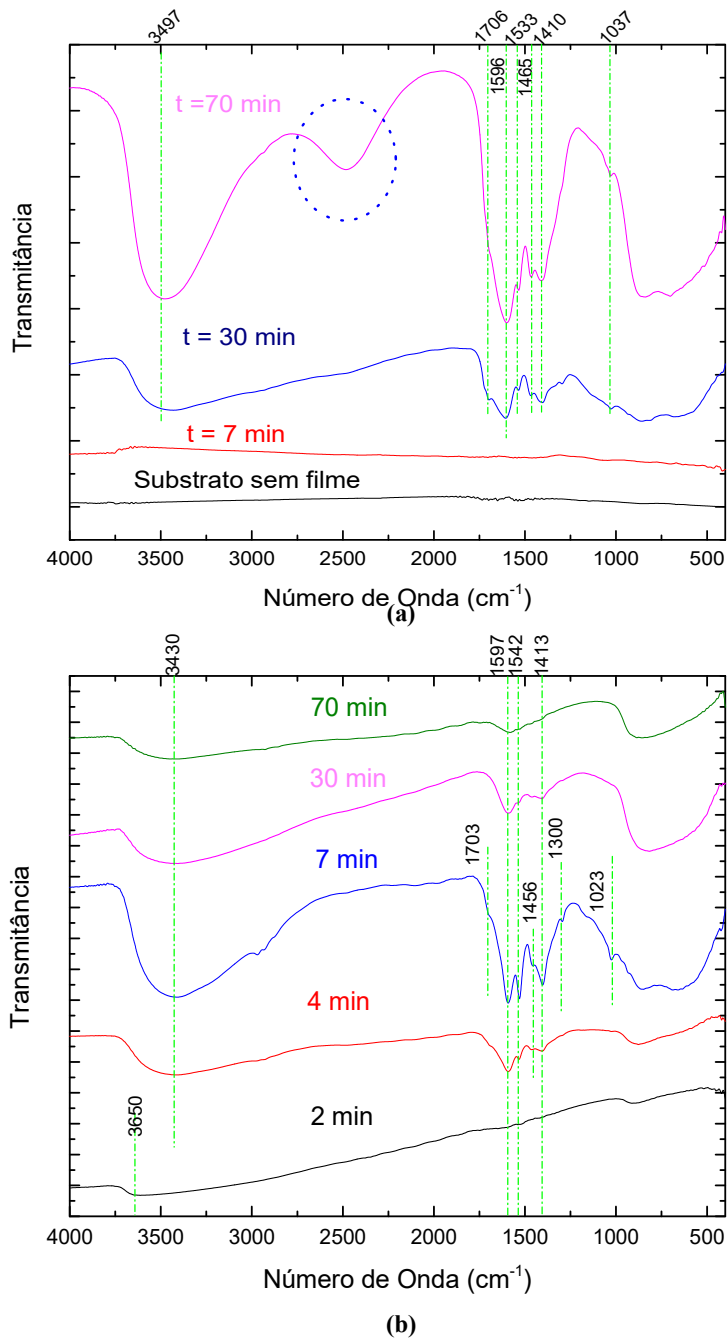
eleva a pressão do sistema reduzindo a atividade do plasma e, então, a velocidade de formação do filme. Já o crescimento da temperatura tende a aumentar a ativação do composto sublimado acelerando a deposição. Por outro lado, ela favorece a remoção de orgânicos e a densificação da camada. Como a taxa de deposição é severamente reduzida com aumento de t (500 para 4 nm/min) postula-se que o efeito da sublimação na redução da atividade do plasma e o de aumento de temperatura na remoção de orgânicos são os fenômenos proeminentes para a evolução temporal da cinética de deposição. Por fim, a sublimação do composto é mantida por longo tempo (7 a 70 min) no processo de alta potência (500 W). A extinção do composto também pode contribuir com as quedas observadas na espessura de camada e taxa de deposição. De fato, ao final do processo de deposição não havia mais indícios de composto na superfície do eletrodo confirmando tal hipótese.

Com isto pode-se afirmar que a cinética de deposição é baseada na sublimação do AAA mediante atmosfera de plasma para deposições em baixa potência. Já para altas potências há transformação do mecanismo de *sputtering* para o de sublimação com o aumento de t . Interessante observar as elevadas taxas de deposição obtidas nos processos conduzidos em reduzidos tempos e temperaturas (2-4 min) a 500 W. A efetividade deste processo pode abrir um novo leque de aplicações a este material. Portanto, é mandatório se determinar as características dos filmes formados em cada um destes diferentes regimes desta nova metodologia.

Estrutura química

As Figuras 17 (a) e (b) apresentam os espectros de infravermelho dos filmes depositados em plasmas de baixa (200 W) e alta (500 W) potências. As diferentes curvas foram obtidas de filmes depositados por diferentes tempos. O espectro do aço inoxidável não revestido é apresentado na Figura 17 (a).

Figure 17- Espectros de transmissão no infravermelho dos filmes depositados em plasmas de diferentes potências para a faixa de números de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} . Para (a) $P = 200 \text{ W}$ e (b) $P = 500 \text{ W}$. O espectro do aço inoxidável não revestido é apresentado em (a).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O substrato não revestido e aquele submetido por 7 minutos ao plasma de baixa potência não apresentam contribuições (Figura 17 (a)). Isto é mais um indicativo de não ter ocorrido deposição do filme nesta condição. Confirma também o fato de não haver

sputtering quando baixas potências são utilizadas. Já para os processos de maior tempo, nota-se uma série de contribuições nos espectros dos filmes. Dentre elas identifica-se uma absorção em 3497 cm^{-1} (ν O-H) (LIU; TRUITT, 1997), 1704 cm^{-1} (C=O), 1533 cm^{-1} (C=C) (NIELSEN et al., 2013), 1596 cm^{-1} (δ O-H) (ANTONELA et al., 2010), 1465 e 1410 cm^{-1} (δ C-H), 1037 cm^{-1} (ν Al=O) (NIELSEN, 2011). Por fim, uma banda intensa entre 1200 e 400 cm^{-1} é atribuída à fase amorfa do óxido de alumínio (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Uma intensa contribuição em torno de 2500 cm^{-1} é associada ao processo de interferência ótica entre o feixe de infravermelho e o filme, conforme também observado por Battaglin 2017 com o aumento da espessura de camada. Estes resultados revelam a formação de um filme com estrutura muito similar à do AAA. As diferenças observadas são as ligações insaturadas Al=O, C=C e C=O e grupos hidroxilas O-H. A incorporação de hidroxilas é comumente observada em filmes depositados a plasma seja durante suas sínteses ou em processos pós-deposição pela interação com o ar. Já a formação de ligações insaturadas e a oxidação de grupos orgânicos indica aumento na ativação das espécies em reações homogêneas ou heterogêneas. Com o aumento no tempo de deposição entre 30 e 70 minutos há aumento de intensidade das bandas consistentemente com o crescimento da espessura de camada. Não há indícios de alterações estruturais fato que corrobora com a taxa de deposição praticamente constante e com as variações somente sutis de temperatura que foram observadas (Figura 15) para este mesmo período de tempo.

Já para o regime de alta potência (Figura 17 (b)), há contribuições nos espectros de todas as amostras, demonstrando a presença do filme. Em todos os espectros há o surgimento da banda larga entre 1200 e 400 cm^{-1} relacionada à alumina amorfa (YAMADA-TAKAMURA et al., 2001). Há também contribuições associadas a grupos O-H em 1597 (δ) (ANTONELA et al., 2010) e 3430 - 3460 cm^{-1} (ν) (HASHIMOTO et

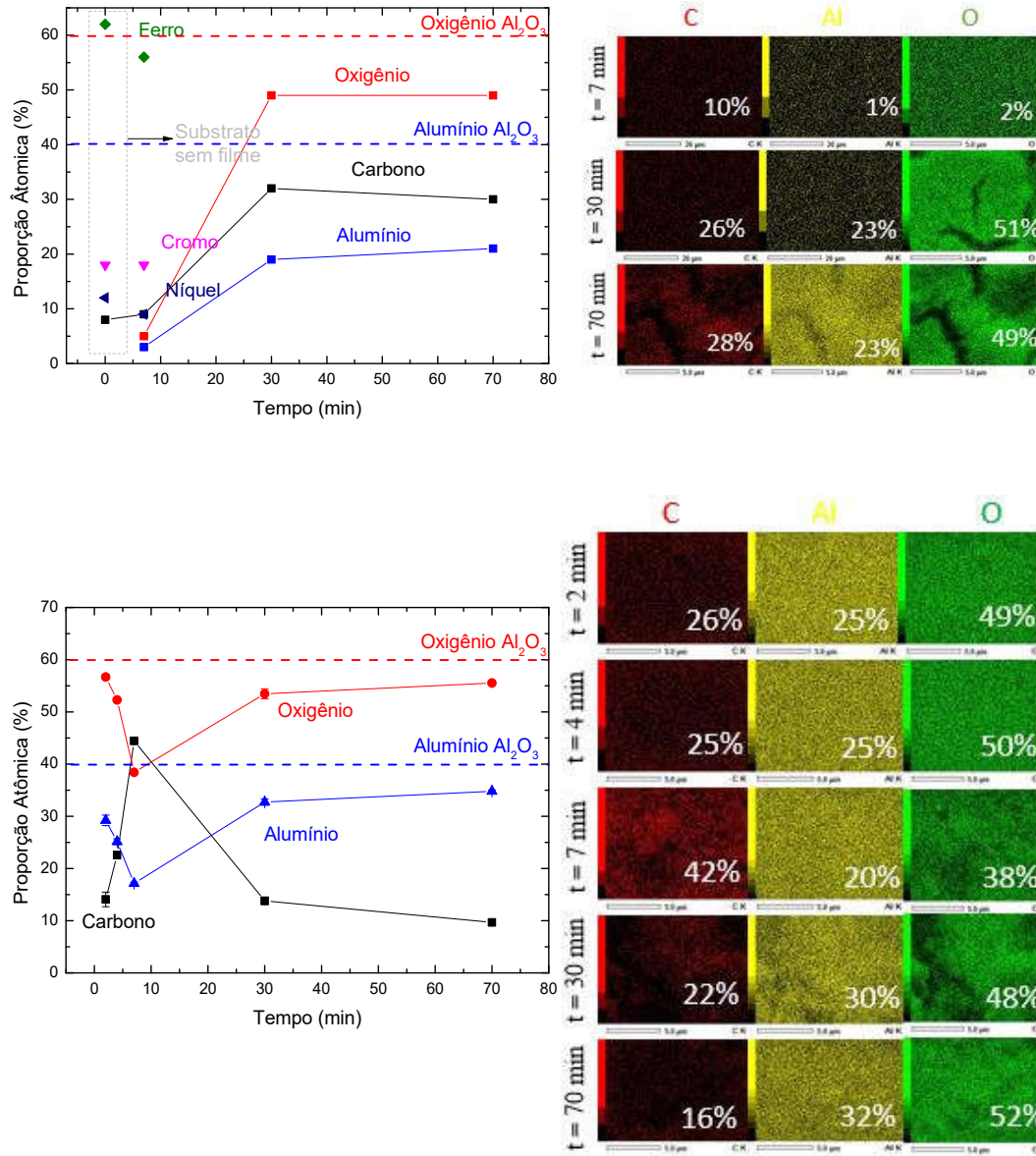
al., 2003) (NIELSEN, 2011). A incorporação de grupos orgânicos é evidenciada pelas absorções em 1542 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$) (NIELSEN et al., 2013), 1413 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$). Para os filmes depositados por 7 minutos surgem outras contribuições orgânicas em 1703 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) (PRADO, 2015), 1542 , 1456 , 1401 e 1300 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$) (BATTAGLIN et al., 2014) (NIELSEN et al., 2013). De uma forma geral, nota-se que os grupos orgânicos são mais evidentes no espectro do filme depositado por 7 minutos. A razão entre as intensidades das bandas devidas ao óxido de alumínio ($1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e a orgânicos ($1400\text{ - }1300\text{ cm}^{-1}$) tende a crescer com o aumento de t além de 7 minutos e com a sua diminuição abaixo deste valor. Grupos Al=O só são evidenciados no espectro do filme depositado por 7 minutos. O desaparecimento desta contribuição nos demais espectros sugere aumento no grau de oxidação da estrutura. Outro aspecto interessante é que o filme que apresentou o espectro contendo contribuições mais intensas não é o mais espesso, indicando estrutura mais compacta.

Composição Elementar e Estado Químico dos Elementos

A Figura 18 apresenta as proporções atômicas dos elementos detectados nas amostras depositadas, por diferentes tempos, em plasmas de baixa (200 W) (a) e alta (500 W) (b) potências. Estes resultados foram obtidos por EDS. A composição elemental do substrato de aço inoxidável também é apresentada para comparação. O mapeamento dos elementos químicos presentes também é apresentado para cada caso. Os elementos detectados no substrato não revestido são consistentes com a composição deste material.

Figura 18- Proporções atômicas dos elementos detectados nos filmes depositados em plasmas de 200 W (a) e 500 W (b), em função do tempo de deposição. Os resultados correspondentes para o substrato de aço

inoxidável não revestido também são apresentados. O mapeamento os elementos constituintes das amostras preparadas em plasmas de baixa (200 W) e de alta (500 W) potência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra exposta por 7 minutos ao plasma de menor potência apresenta praticamente a mesma composição do substrato, revelando a inexistência do filme. Já para as amostras expostas por maiores tempos (30 e 70 min), os elementos do substrato

não são mais detectados revelando que o feixe de elétrons não o atinge. Em simulações computacionais realizadas com o código CASINO V2.51.0 foram previstas profundidades de penetração de 120 e 600 nm para feixes com 5 e 10 keV, respectivamente. Como os filmes depositados em baixas potências têm espessuras substancialmente maiores, estes valores comprovam que a análise fica concentrada na região do filme. Nota-se invariância na composição do filme com o aumento do tempo de deposição entre 30 e 70 minutos, fato atribuído à sutil variação da temperatura do processo (Figura 15). A estrutura é composta por 30% de C, 20% de Al e 50% de O. Ou seja, há substancial contribuição de orgânicos que não são esperados no óxido de alumínio estequiométrico (40% de Al e 60% O). Muito embora a proporção atômica de oxigênio detectada (~50%) seja próxima à do óxido estequiométrico sabe-se, pelos resultados de espectroscopia no infravermelho (Figura 17 (a)), que tais grupos também aparecem conectados aos orgânicos (C=O) e em hidroxilas (O-H). Considerando o composto precursor, cuja estrutura é apresentada na Figura 7, contabiliza-se 68% de C, 27% de O e 5% de Al quando o H não é considerado.

Resultados de XPS (Tabela 5) obtidos para a amostra depositada por 30 minutos (200 W) revelam superfície composta por 45% de C, 40% de O e 15% de Al, mostrando maior conteúdo de orgânicos na superfície que o detectado por EDS. Os resultados XPS também revelam que o carbono aparece em grupos C-C/C-H (285,0 eV), C-O (286,2 eV), O-C-O (286,5 eV), C-O-C (287,3 eV) e -C=O (289,1 eV). Já o oxigênio aparece majoritariamente presente em grupos O-C (532,0 eV) e O-H (286,6 eV) com grupos C-OH (535,5 eV) aparecendo em pequenas proporções. O alumínio aparece na forma de Al_2O_3 (74,78 eV) em sua forma amorfa. Considerando-se todos estes achados, nota-se que a estrutura obtida em plasmas de baixa potência representa uma situação intermediária entre o AAA e o Al_2O_3 . Carbono é perdido (abstração de grupos CH_3),

ligações insaturadas são criadas em grupos orgânicos (C=C) e óxidos (Al=O), grupos orgânicos são oxidados (C=O) e grupos hidroxilas são incorporados nesta estrutura, permitindo classificar os filmes produzidos em baixa potência como oxicarbeto de alumínio.

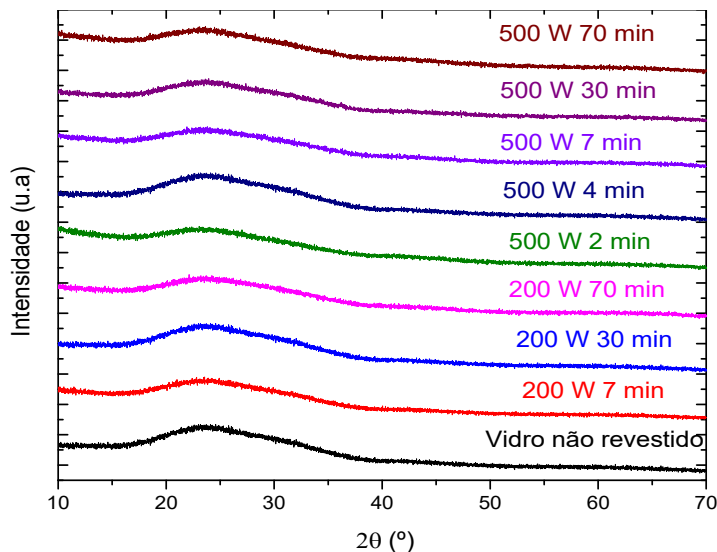
Já para os filmes depositados em plasmas de alta potência (500 W), a proporção de C é de 15 a 20%, ou seja, menor que a obtida nos plasmas de 200 W (30%), exceto para as deposições conduzidas por 7 minutos, em que ela atinge 45%. Já a proporção de O varia entre 50 e 55%, exceto para o filme depositado por 7 minutos em que ela é reduzida abaixo de 40%. Proporções entre 25 e 35% de Al são observadas nas amostras depositadas em todos os tempos exceto para 7 minutos em que ela é reduzida para perto de 15%. De uma forma geral, a amostra preparada por 7 minutos é a que mais se distancia da composição do óxido de alumínio. Esta é a condição que resulta em estrutura que pode ser classificada como um orgânico contendo inclusões de óxido de Al assim como acontece no composto precursor e é explicada pelo fato da finalização do processo ter ocorrido imediatamente após a sublimação ter ocorrido. Nas demais condições, a composição elementar se aproxima daquela do óxido, com teores de oxigênio e alumínio menores pela incorporação de C.

Os resultados de XPS para a amostra depositada com 500 W (30 minutos) revelam 15% de C, 50% de O e 35% de Al. A contaminação com orgânicos ainda é percebida, mas a composição atômica é muito mais próxima da obtida por EDS indicando uma estrutura mais homogênea ao longo da espessura. Revelam ainda que o carbono se encontra em grupos C-C/C-H (285,0 eV), O-C-O (286,5 eV), O-C=O (289,4 eV) e Al-O-C (282,5 eV). Grupos metil provenientes da molécula precursora ainda podem existir, mas a elevada potência e temperatura do processo sugerem fortemente que ligações C-C são as dominantes para a contribuição em 285,0 eV. Esta proposta

concorda com os resultados de espectroscopia no infravermelho (30 min) nos quais picos relacionados a grupos C-H são escassos. Ademais, a detecção de grupos orgânicos oxidados saturados ou insaturados e de subóxidos (Al-O-C) revela aumento no grau de oxidação induzido pelo aquecimento e pelo plasma. Considerando-se o pico de alta resolução do O, foi constatada a presença de grupos O=C (532,0 eV), Al-O (530,8 eV) e C-OH (535,5 eV). O não surgimento da componente Al=O neste espectro, assim como aconteceu nos espectros de infravermelho (Figura 17 (b)), sugere a criação de uma estrutura com menor teor de subóxidos. Por fim, o pico do alumínio de alta resolução indicou somente um componente relacionado ao óxido de alumínio amorfo em 74,58 eV. A proximidade deste da posição do pico da alumina estequiométrica (74,51 eV) permite classificar a estrutura como um óxido de alumínio com baixo teor de subóxidos evidentes pelas inclusões orgânicas e pela incorporação de hidroxilas.

Os difratogramas obtidos das amostras depositadas em regime de baixa (200 W) e alta (500 W) potência (Figura 19) não apresentaram nenhum sinal relacionado às fases cristalinas, independentemente do tempo de deposição.

Figura 19- Difratograma de ângulo de incidência rasante dos filmes depositados com duas diferentes condições de tempo e do substrato de vidro sem filme.



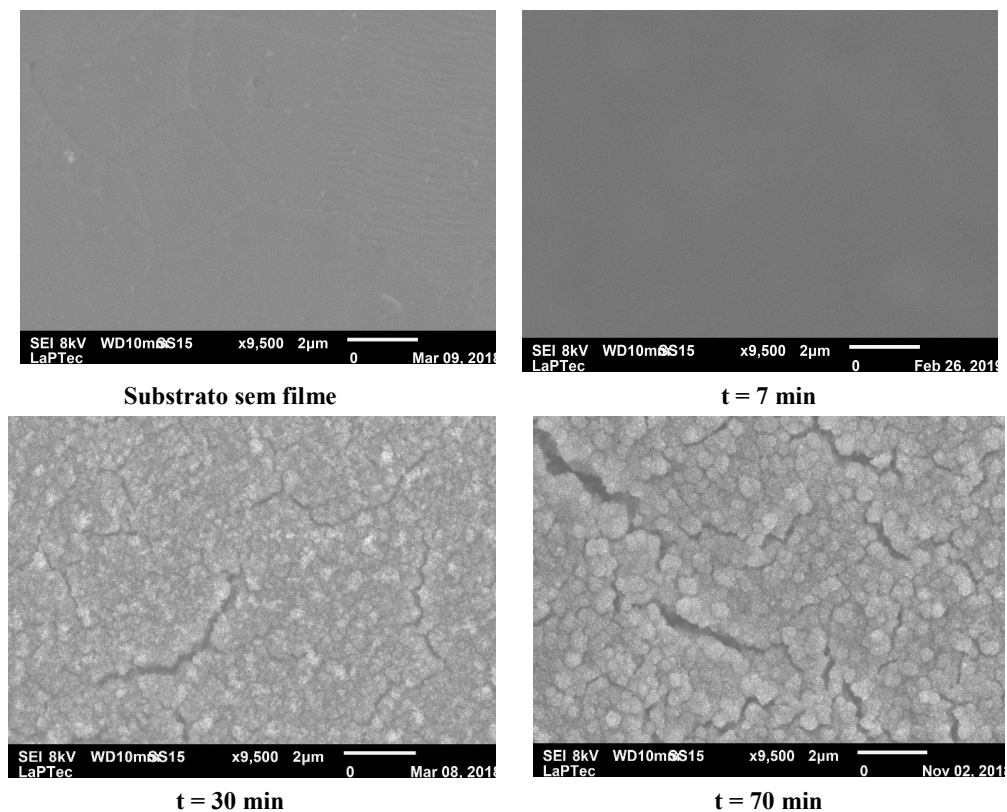
Fonte: Elaborado pelo autor.

Este resultado, que já havia sido indicado pelas análises de espectroscopia de infravermelho e de XPS, é atribuído ao fato de a presença de grupos orgânicos inibirem a precipitação de fases cristalinas. Postula-se que o aumento do grau de oxidação durante a formação da estrutura poderia criar uma estequiometria favorável à obtenção de fases cristalinas. Uma proposta para tal seria incorporar mais oxigênio à atmosfera de deposição.

Morfologia e Rugosidade

A Figura 20 apresenta as micrografias de elétrons secundários do substrato não revestido ($t = 0$ min) e dos expostos ao plasma de baixa potência (200 W) por 7, 30 e 70 minutos. O substrato não revestido é liso para a ampliação imposta.

Figura 20 - Micrografia de elétrons secundários, do substrato não revestido e das amostras expostas a plasmas de baixa potência (200 W) por 7, 30 e 70 minutos.

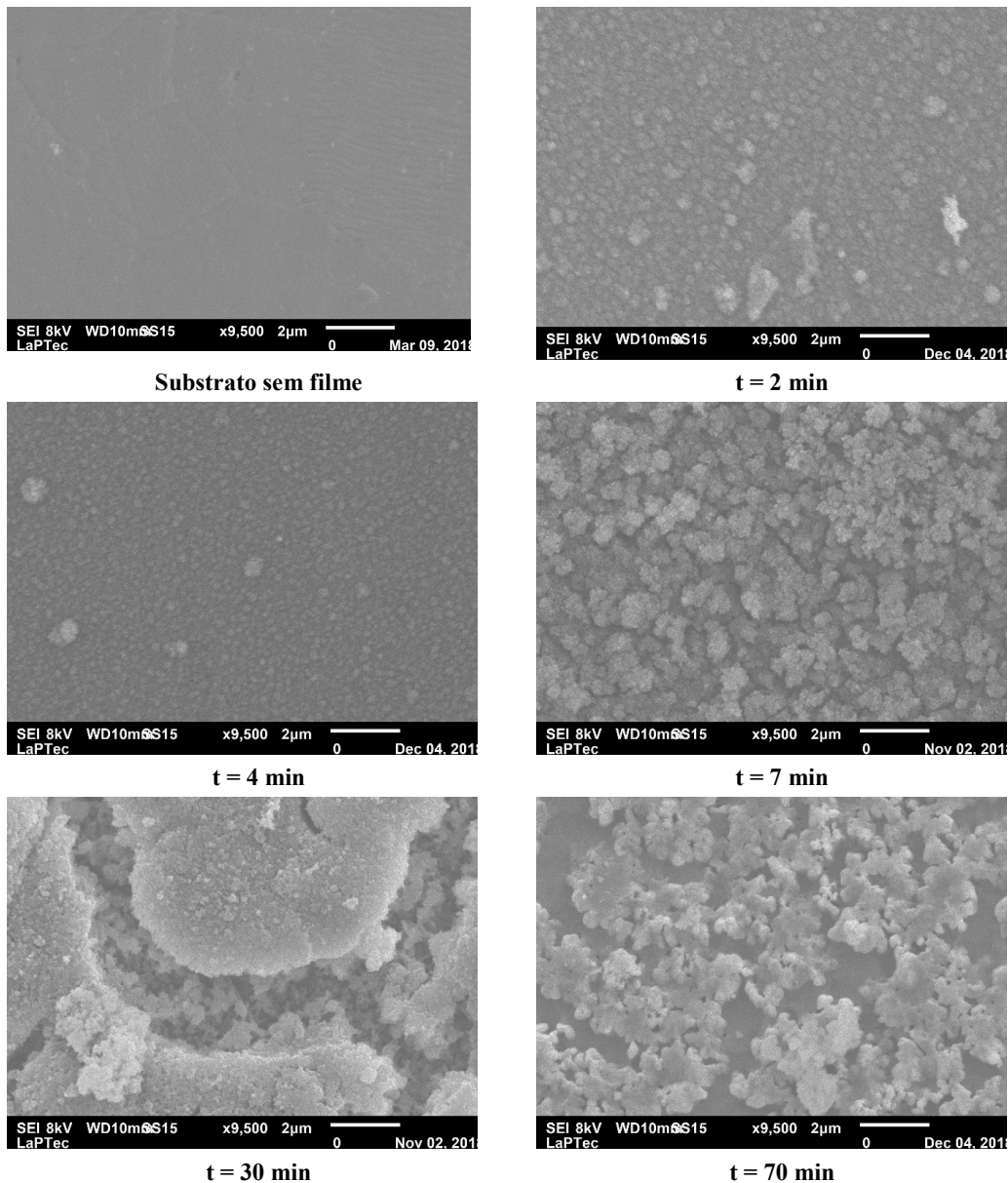


Fonte: Elaborado pelo autor.

A micrografia da amostra exposta ao plasma por 7 minutos não apresenta alterações morfológicas com relação à do substrato pelo fato de não haver sido detectada a deposição de filme nesta condição. Por outro lado, uma morfologia irregular contendo asperidades, aglomerados e trincas é observada quando o tempo de exposição é aumentado para 30 e 70 minutos. As trincas, normalmente observadas em filmes orgânicos espessos depositados a plasma, são consequência do alívio da tensão interna incorporada na estrutura durante a deposição. Este tipo de fenômeno, também observado em trabalhos anteriores relacionados ao *sputtering* do AAA, ocorreu quando a espessura atingiu cerca de 2000 nm (Battaglin 2014, Nielsen 2011). No presente trabalho, ele é observado mesmo em filmes de 1000 nm de espessura indicando que a incorporação de defeitos (e a tensão interna) é maior que a observada nos estudos anteriores em processos de mais baixa pressão e temperatura (Battaglin 2014, Nielsen 2011). Com a elevação de t de 30 para 70 min há melhor definição dos aglomerados que compõem a estrutura. Há evolução na morfologia superficial pelo aumento na concentração e diâmetro de grãos na superfície apesar das sutis alterações composicionais e estruturais observadas. A largura das trincas também é aumentada o que pode ser explicado pelo dobramento da espessura da camada.

A Figura 21 mostra as micrografias de elétrons secundários do substrato não revestido como também daqueles expostos ao plasma de alta potência (500 W) por diferentes tempos. Alterações morfológicas são evidentes nas amostras que foram submetidas ao processo de deposição.

Figura 21 - Micrografia de elétrons secundários, do substrato não revestido e das amostras expostas a plasmas de alta potência $P = 500$ W com tempos de 2,4,7,30 e 70 min.



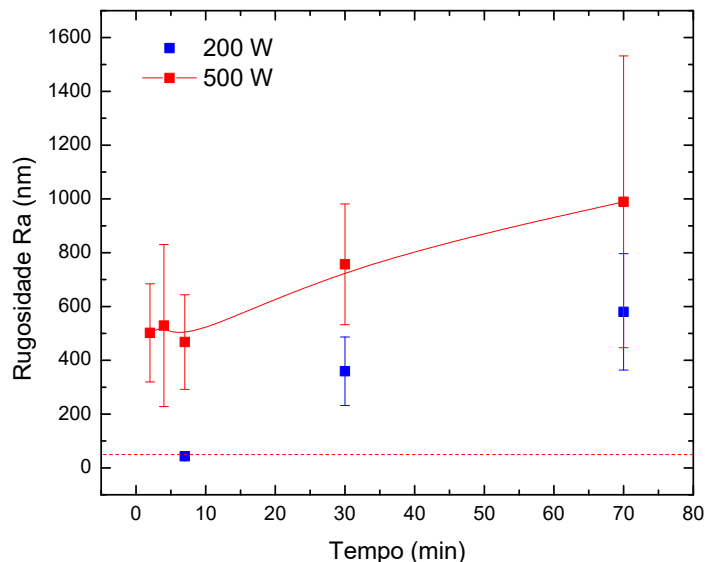
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todos os casos é detectada a presença de um filme com características que dependem de t . Para os processos conduzidos por 2 a 7 minutos há formação de uma estrutura granular muito semelhante à obtida em trabalhos da literatura para filmes de óxido de alumínio (MULTONE; LUO; HOFFMANN, 2008). A formação desta estrutura no filme depositado por 7 minutos é atribuída, principalmente, ao *sputtering* do AAA visto a similaridade com as das obtidas por 2 e 4 minutos e pelo fato da

sublimação ocorrer segundos antes do término do processo. Quando o tempo de deposição é aumentado para 30 min, há evidências de uma estrutura lisa e descontínua sobre outra granular mais abaixo. Postula-se que a estrutura granular seja a mesma observada nos processos conduzidos por 7 minutos, enquanto a lisa tenha sido formada pela sublimação do AAA. O fato de a camada sublimada permanecer exposta ao plasma e ao aquecimento por longo período (7 a 30 min), a transforma continuamente, criando regiões com ausência de material possivelmente onde predominavam grupos orgânicos. Assim, a estrutura torna-se mais porosa que a obtida por 7 minutos, fato que já havia sido postulado pela intensidade dos picos nos espectros de infravermelho das amostras (Figura 17 (b)). A não uniformidade estrutural ao longo da espessura da acamada também já havia sido evidenciada por discrepâncias entre os resultados de XPS e EDS. Aumentando-se ainda mais t (70 min), há nova evolução estrutural que revela intensa remoção de material. Nesta situação não há indícios de que a deposição ainda esteja ocorrendo, possivelmente pela extinção do precursor e ainda um *sputtering* intenso do próprio filme depositado. A elevação da temperatura e a ação do plasma promovem um tratamento híbrido criando estruturas floculares na superfície.

A Figura 22 mostra a rugosidade média, R_a , dos filmes depositados em duas condições de potência ($P = 200$ e 500 W), para diferentes tempos de deposição. A rugosidade média para o substrato não revestido, aço inoxidável, é representado pela linha pontilhada no gráfico.

Figura 22- Rugosidade média das amostras em função do tempo de deposição. A linha tracejada refere-se à rugosidade do substrato sem filme.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O filme produzido com $t = 7$ min ($P = 200$ W) apresenta rugosidade Ra obtida e próxima a rugosidade do substrato sem revestimento, para o filme com $t = 70$ min obteve-se uma rugosidade Ra de 580 nm., fato interessante, pois a rugosidade do filme produzido com a mesma potência, com um tempo menor resultou em uma rugosidade de 47 nm (Figura 12), está alteração pode ser atribuída a maior espessura do filme. A deposição com $t = 7$ min, não demonstrou uma alteração significativa na rugosidade, se comparado com o substrato sem filme, no entanto para entender melhor o resultado deve-se analisar a microestrutura superficial das amostras.

Observou-se em todas as condições ($P = 500$ W) de tempo que todos os recobrimentos aumentaram a rugosidade do aço inoxidável. Apesar da dimensão dos desvios, nota-se tendência de crescimento em Ra quando t é aumentada até $t = 70$ min.

Conclusões

Foi possível depositar filmes em diferentes tipos de substratos utilizando-se a metodologia proposta. Filmes predominantemente orgânicos com inclusões de

subóxidos de alumínio foram obtidos em regimes de baixa potência (200 W). Já no de alta potência (500 W) ambos, filmes orgânicos com inclusões de alumínio até subóxidos de alumínio foram obtidos. Em todos os casos os filmes são amorfos. O mecanismo segundo o qual a deposição ocorre depende de t pelo fato da temperatura do processo crescer com este parâmetro. Em regime de baixa potência não há *sputtering* do composto precursor, mas, ao invés disto, sua sublimação quando a temperatura do processo atinge 180°C. Para processos de alta potência, o *sputtering* é o mecanismo dominante para transportar fragmentos do precursor para a fase plasma, até que a temperatura de sublimação do AAA seja atingida e se torne o mecanismo mais importante. A atividade do plasma é afetada com a sublimação, tornando a deposição mais lenta. Juntamente com o aumento da temperatura do processo, isto reduz a espessura de camada e aumenta seu grau de oxidação. Nesta condição de potência, foi possível obter o óxido de alumínio amorfo não estequiométrico tanto pelo *sputtering* reativo a baixas temperaturas ($t < 7$ min) como pela sublimação mediante plasma e aquecimento ($7 < t < 70$ min).

A microestrutura superficial também depende de t e P . Superfícies mais homogêneas foram obtidas em plasma de baixa potência pelo preenchimento promovido pelos grupos orgânicos. Já no regime de alta potência (500 W) há formação de grânulos que evoluem para uma estrutura porosa até se tornar flocular nas condições mais severas de processo (70 min 500°C).

Considerando-se tais aspectos e a proposta deste trabalho, elege-se como a melhor condição para se depositar filmes de óxido de alumínio a estabelecida em alta potência (500 W) e por tempos reduzidos (2- 4 minutos). Esta escolha é justificada pelo fato de a deposição ocorrer em curto tempo, em taxas relativamente altas (500-400 nm/min) e em temperaturas reduzidas (100-150°C) além de proporcionar a menor incorporação de

orgânicos. Estas características podem viabilizar a aplicação deste revestimento em uma série de dispositivos práticos.

4. REFERÊNCIAS

ANDERSSON, J. M. et al. Microstructure of α -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 22, n. 1, p. 117–121, 2004.

ANTONAI, A. et al. Stability of W-Al₂O₃cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 10, p. 1604–1611, 2010.

ARMSTRONG, J. A.; DANN, S. E. Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, n. 1–3, p. 89–97, 2000.

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.

BALLES, A. C. Nitretação a Plasma : como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo carbono. **Dissertação de Mestrado**, p. 64, 2004.

BATTAGLIN, F. A. D. et al. Innovative low temperature plasma approach for deposition of alumina films. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1410–1419, 2014.

BATTAGLIN, F. A. D. et al. Films Deposited from Reactive Sputtering of

Aluminum Acetylacetonate Under Low Energy Ion Bombardment. **Materials Research**, v. 20, n. 4, p. 926–936, 2017.

BOIDIN, R. et al. Pulsed laser deposited alumina thin films. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1177–1182, 2016.

BOUMAZA, A. et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 5, p. 1171–1176, 2009.

CAI, W.; LI, H.; ZHANG, Y. Influences of processing techniques of the H₂O₂-precipitated pseudoboehmite on the structural and textural properties of γ -Al₂O₃. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 295, n. 1–3, p. 185–192, 2007.

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.

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.

CHOI, H. S. et al. Improvement of electrical properties of ferroelectric gate oxide structure by using Al₂O₃ thin films as buffer insulator. **Thin Solid Films**, v. 444, n. 1–2, p. 276–281, 2003.

Daniel. Título: **Construção de Equipamento de Tratamento de Superfície a Plasma com Fonte DC Pulsada para Tratamento de Nitrocementação Iônica.** 2017. 117 f. Monografia (Pós-Graduação em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, 2017.

DENG, X. et al. Adsorption of Water on Cu₂O and Al₂O₃ Thin Films. **The**

Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 26, p. 9668–9672, 2008.

DING, J. C. et al. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 149, p. 284–290, 2018.

DURRANT, S. F.; BICA DE MORAES, M. A. Conventional and dynamic actinometry of glow discharges fed mixtures of tetramethylsilane, sulfur hexafluoride, and helium. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 16, n. 2, p. 509–513, 1998.

FALLQVIST, M. et al. Nucleation and growth of CVD α -Al₂O₃ on Ti xO y template. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 254–261, 2012.

FROST, R. L. Hydroxyl deformation in kaolins. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 3, p. 280–289, 1998.

GAVRILOV, N. V. et al. Ion assisted deposition of α -Al₂O₃ coatings by anodic evaporation in the arc discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 337, n. February, p. 453–460, 2018.

GÜRSOY, M. et al. Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system. **Plasma Processes and Polymers**, v. 13, n. 4, p. 438–446, 2016.

HALVARSSON, M.; VUORINEN, S. Microstructure and performance of CVD κ -Al₂O₃ multilayers. **Materials Science and Engineering: A**, v. 209, n. 1–2, p. 337–344, 1996.

HAN, P. et al. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO₂⁺/VO₂⁺ and V²⁺/V³⁺ redox couples for a vanadium redox flow battery. **Carbon**, v. 49, n. 2, p. 693–700, 2011.

HANBY, B. V. T. et al. Dielectric breakdown of alumina thin films produced by pulsed direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 662, n. June, p. 145–154, 2018.

HASHIMOTO, T. et al. Comparison of infrared spectrometric characteristics of Al-OH impurities and thermoluminescence patterns in natural quartz slices at temperatures below 0 °C. **Radiation Measurements**, v. 37, n. 4–5, p. 479–485, 2003.

HOMERO SANTIAGO MACIEL, J. C. S.; ALVES, C. **Nitreção a plasma: Fundamentos e Aplicações.**

H.M WINDAWI Effect of temperature on the sputtering yield of copper. **Surface Science**, Volume 55, Issue 2, May 1976, Pages 573-588.

IATSUNSKYI, I. et al. Structural and XPS characterization of ALD Al₂O₃ coated porous silicon. **Vacuum**, v. 113, p. 52–58, 2015.

KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; OKADA, K. XPS and X-ray AES(XAES) Study of Various Aluminate Compounds. **Hyomen Kagaku**, v. 21, n. 8, p. 481–487, 2000.

KUMARA, C. K. et al. Nanogibbsite: Synthesis and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 2, p. 252–258, 2010.

LIU, X.; TRUITT, R. E. DRFT-IR Studies of the Surface of γ -Alumina. **J. Am. Chem. Soc.** 1997, 119, 9856-9860 v. 7863, n. 13, p.

MARUYAMA, B.; OHUCHI, F. S. H₂O catalysis of aluminum carbide formation in the aluminum-silicon carbide system. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 6, p. 1131–1134, 1991.

MÚGICA-VIDAL, R. et al. Atmospheric plasma-polymerization of hydrophobic

and wear-resistant coatings on glass substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, n. PC, p. 374–385, 2014.

MULTONE, X.; LUO, Y.; HOFFMANN, P. Er-doped Al₂O₃ thin films deposited by high-vacuum chemical vapor deposition (HV-CVD). **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 146, n. 1–3, p. 35–40, 2008.

MUTHITAMONGKOL, P. et al. The effects of the argon plasma treatments on transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by the pulsed DC magnetron sputtering. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 5, p. 6248–6253, 2017.

NATALI, M. 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**, v. 50, n. 23 SPEC. ISS., p. 4615–4620, 2005.

NIELSEN, G. F. **Filmes Orgânicos contendo Óxido de Alumínio depositados a Plasma**. [s.l.] 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2011.

NIELSEN, G. F. et al. Preparation of films from aluminum acetylacetonate by plasma sputtering. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 7, p. 1113–1118, 2013.

OZER, N.; CRONIN, J. Optical properties of sol-gel deposited Al₂O₃ films. **Solar energy materials and ...**, v. 59, p. 355–366, 1999.

PERSSON, P.; KARLSSON, M.; ÖHMAN, L. O. Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water-aluminum hydroxide interface: A potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 23–24, p. 3657–3668, 1998.

PRADO, E. S. **Técnica híbrida de plasma para deposição de filmes de alumina**. 2015. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015

PRETO, R. **Preparação De Soluções Sólidas Superficiais À Base De Alumina como Catalisadores Super-Ácidos Para Síntese Do Biodiesel Via Rota Etilica** . 2014. 102p Dissertação (Mestrado em em Química,) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Campus de São José do Rio Preto. 2014.

REDDY, N. et al. XPS study of sputtered alumina thin films. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 11099–11107, 2014.

Richter A, Henneck S, Benick J, Hörteis M, Hermle M, Glunz SW. Firing stable Al₂O₃/SiN_x layer stack passivation for the front side boron emitter of n-type silicon solar cells. **Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conf.**, Valencia.Spain (WIP, Munich, 2010), p. 1453-9.

RODRIGUEZ, P. et al. Alumina coatings on silica powders by Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition from aluminium acetylacetonate. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, p. 68–76, 2012.

SANG, J. et al. Self-reduction and size controlled synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 110–116, 2016.

SARAKINOS, K. et al. Ionized physical vapor deposited Al₂O₃ films: Does subplantation favor formation of α -Al₂O₃? **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 4, n. 7, p. 154–156, 2010.

ŞENAY, V. et al. Optical, morphological and mechanical properties of an Al-

Al₂O₃nanocomposite thin film grown by thermionic vacuum arc. **Optik**, v. 127, n. 6, p. 3383–3387, 2016.

SHIMIZU, K. et al. The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum: A ToF-SIMS and XPS study. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 8, p. 1432–1444, 2010.

SGARBI, L.R. et. al Projeto, construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v.37 n 3 2018.

SIDDIQI, M. A.; SIDDIQUI, R. A.; ATAKAN, B. Thermal stability, sublimation pressures and diffusion coefficients of some metal acetylacetonates. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 22–23 SPEC. ISS., p. 9055–9059, 2007.

TAHERI, P. et al. A comparison of the interfacial bonding properties of carboxylic acid functional groups on zinc and iron substrates. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1904–1911, 2011.

VEITH, M. et al. The Metastable, Glasslike Solid-State Phase of HAlO and Its Transformation to Al/Al₂O₃ Using a CO₂Laser. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 24, p. 4387–4393, 2003.

XIE, L. et al. Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 281, p. 125–132, 2015.

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

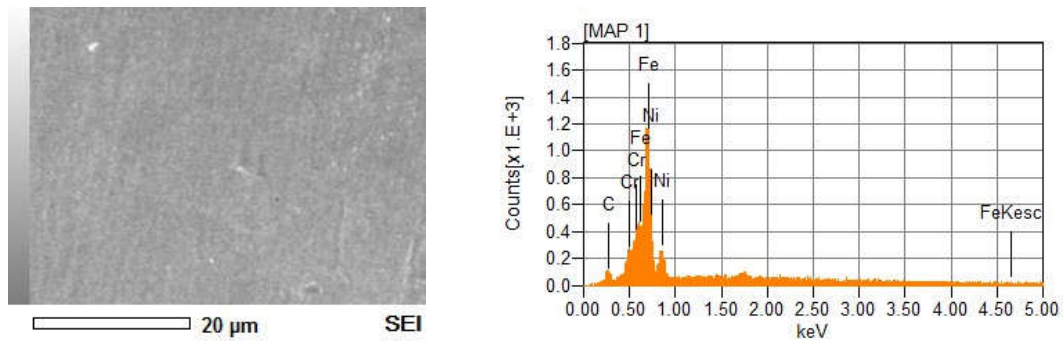
ZHANG, J. et al. Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A:**

General, v. 243, n. 1, p. 121–133, 2003.

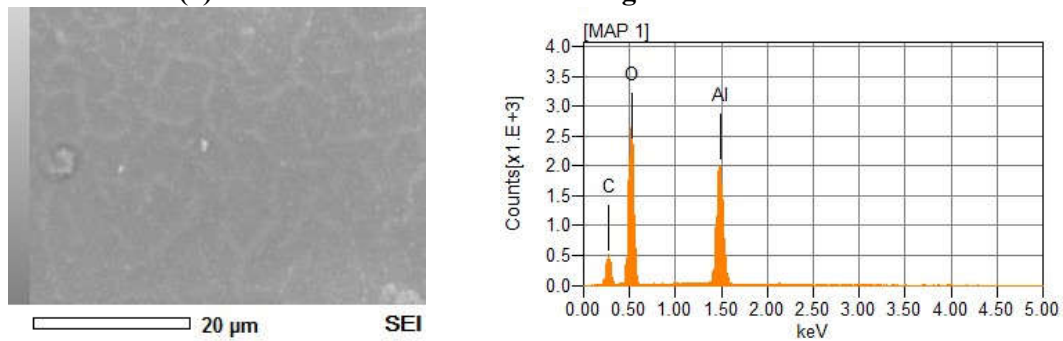
ZHANG, Z.; ZHOU, S.; CHEN, Z. Preparation and morphology of single crystal α -Al₂O₃nanoparticles by combustion chemical deposition. **Procedia Engineering**, v. 27, n. 2011, p. 1284–1291, 2012.

APÊNDICE A

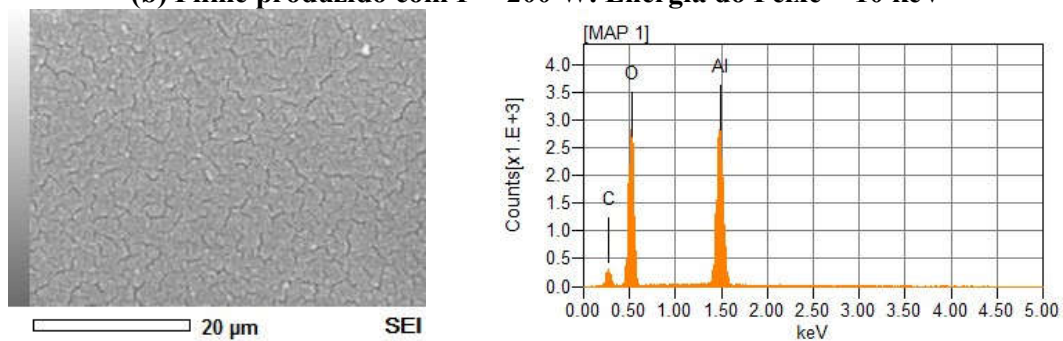
Espectros de EDS do substrato de aço inoxidável como-recebido e dos revestidos em diferentes condições de potência.



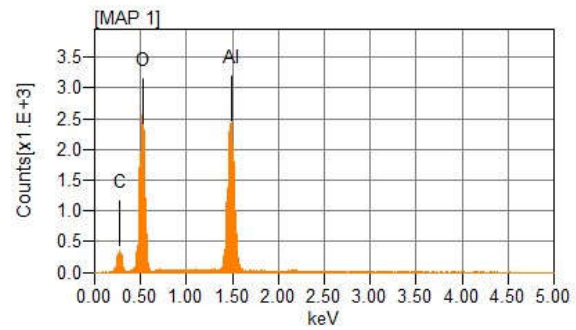
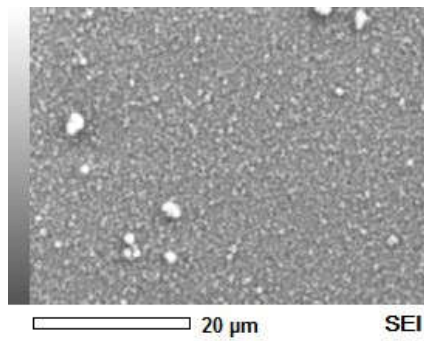
(a) Amostra sem tratamento. Energia do Feixe = 10 keV



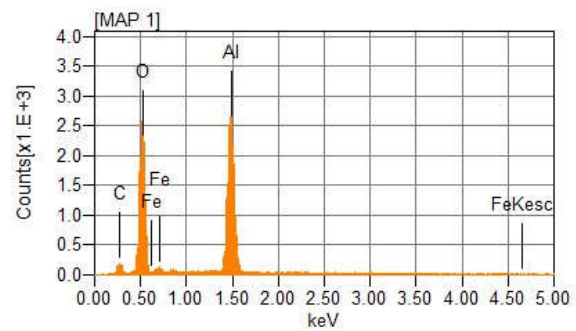
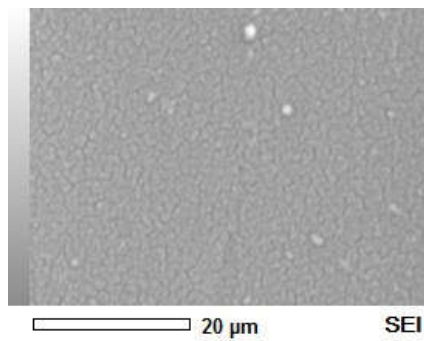
(b) Filme produzido com P = 200 W. Energia do Feixe = 10 keV



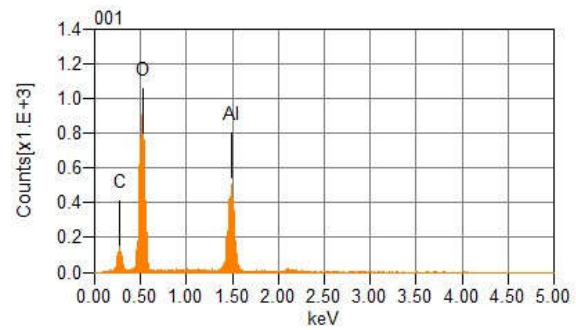
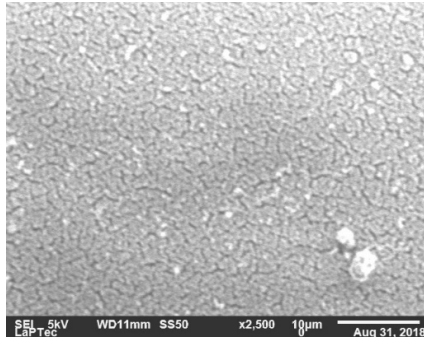
(c) Filme Produzido com P = 250 W. Energia do Feixe = 10 keV



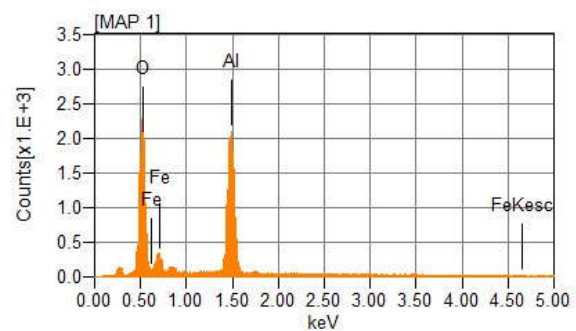
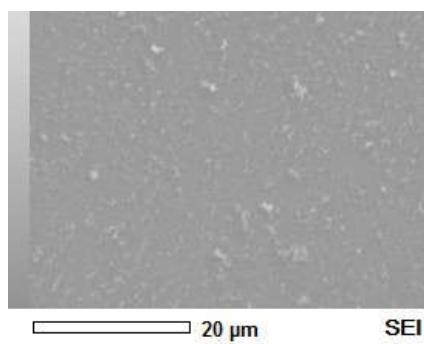
(d) Filme Produzido com P = 300 W. Energia do Feixe = 10 keV



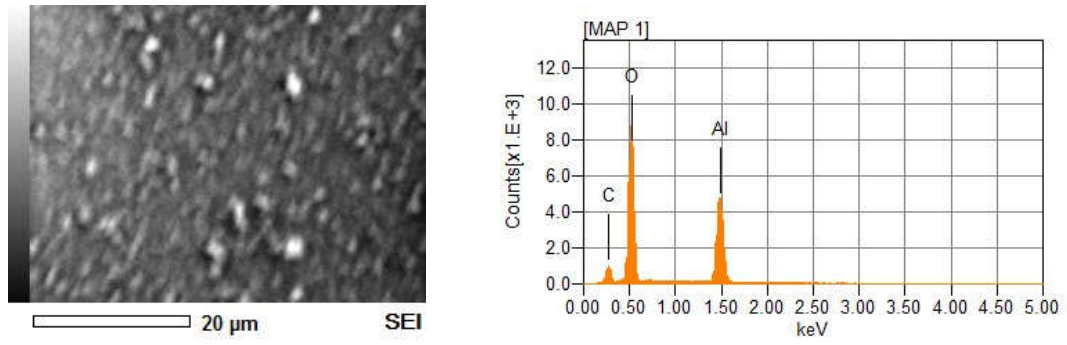
(e) Filme Produzido com P = 400 W. Energia do Feixe = 10 keV



(f) Filme Produzido com P = 400 W. Energia do Feixe = 5 keV



(g) Filme Produzido com P = 500 W. Energia do Feixe = 10 keV



(h) Filme Produzido com P = 500 W. Energia do Feixe = 5 keV

APÊNDICE B

Difratogramas de Raios X das Amostras

Difratograma de ângulo de incidência rasante dos filmes depositados com cinco diferentes condições de potência e do substrato de vidro sem filme.

