

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia dos Materiais

Adriano Luiz da Silva Souza

**FILMES DE ÓXIDO DEPOSITADOS EM PLASMA DE ACETILACETONATO DE
ALUMÍNIO**

Sorocaba

2022

Adriano Luiz da Silva Souza

FILMES DE ÓXIDO DEPOSITADOS EM PLASMA DE ACETILACETONATO DE ALUMÍNIO

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

Sorocaba

2022

Souza, Adriano Luiz.

Filmes de Óxido Depositados em Plasma de Acetilacetonato de Alumínio/ Adriano Luiz Souza, 2022. 100 f.: il.

Orientadora: Elidiane Cipriano Rangel

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências de Bauru, 2022.

1. Al₂O₃. 2. *Etching*. 3. Filmes protetivos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências de Bauru. II. Título.



Câmpus de Bauru

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ADRIANO LUIZ DA SILVA SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 31 dias do mês de agosto do ano de 2022, às 15:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ADRIANO LUIZ DA SILVA SOUZA, intitulada **FILMES DE ÓXIDO DEPOSITADOS EM PLASMA DE ACETILACONATO DE ALUMÍNIO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Instituto de Ciencia e Tecnologia de Sorocaba / Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Teórica e Experimental / UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **aprovado**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua misericórdia.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Elidiane Cipriano Rangel, por toda disposição, ajuda e paciência.

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

A equipe do Laptec, pelas dicas e compartilhamento de experiências.

Ao Rafael Parra pela ajuda nas caracterizações, apoio e suporte.

A Larissa Solano e o Ricardo Blanco pela ajuda nas deposições e comprometimento.

A todos aqueles que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Tão boa é a sabedoria como herança, e dela tiram proveito os que vêem o sol.”

(BÍBLIA, Eclesiastes, 7, 11)

Souza, L. A. **Filmes de Óxido Depositados em Plasma de Acetilacetato de Alumínio**. 2022. 100f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências, Sorocaba, 2022.

RESUMO

Plasma de argônio modificado pela injeção de (0,80 g) de acetilacetato de alumínio (AAA) foi utilizado para deposição de filmes sobre substratos de diferentes materiais. Foram investigados os efeitos do tempo de tratamento, potência de aplicação e concentração de O₂ na atmosfera do plasma. Um reator de plasma de baixa pressão acoplado capacitivamente foi usado para produzir os filmes, com o pó de AAA acondicionado no centro do eletrodo inferior e os substratos acomodados ao seu redor. O processo de deposição dos filmes é dividido em 3 etapas em função do tempo de exposição a atmosfera do plasma. A primeira ocorre com $\Delta t < 4$ min, em que o *etching* é o processo de deposição dominante formando uma estrutura contendo óxidos de alumínio, grupos orgânicos e altos teores de hidróxidos de alumínio. Na segunda fase, a deposição é favorecida por uma alta densidade de fragmentos, por meio da sublimação do AAA ($4 < t < 8$ min) aumentando o conteúdo orgânico e reduzindo o conteúdo de hidróxido. A terceira fase ocorre com $t > 8$ min, etapa caracterizada por altas temperaturas e baixas pressões, devido ao esgotamento do composto precursor e conseguinte remoção da camada depositada por meio dos gases residuais, formando uma estrutura predominantemente oxidada. A redução do bombardeio iônico diminui a taxa de deposição e a espessura da camada, mas resulta em menor contaminação orgânica da estrutura que pode ser classificada como predominantemente composta por óxido de alumínio. No entanto, para tempos de processo mais longos, a supressão do bombardeio de íons não afeta a composição e a estrutura, mas afeta a morfologia do material resultante. A variação na proporção de oxigênio incorporado na atmosfera de deposição modifica a estrutura e morfologia dos filmes depositados. Enquanto nos plasmas com 25, 75 e 100% de O₂ é formado um filme de óxido de alumínio, nos plasmas com 0% e 50% de O₂,

forma-se um oxideto de alumínio hidrogenado com maior incorporação de defeitos. Os processos com 0% de oxigênio apresentam uma estrutura com direção cristalográfica preferencial, cuja intensidade é reduzida com a diminuição da proporção de Ar. O aumento da potência proporciona filmes com maior espessura, rugosidade e defeitos potencializados.

Palavras-chave: tempo, pulverização catódica, estrutura, etching

Souza, L. A. **Oxide Films Deposited on Aluminum Acetylacetonate Plasma**. 2022. 100s. Dissertation (Master in Materials Science and Technology)- UNESP, Faculty of Science, Sorocaba, 2022.

ABSTRACT

Oxide films were deposited using aluminum acetylacetonate (AAA) powder as precursor and plasma as deposition method. The objective of this work was to investigate the effect of the process time, the power of the excitation signal, the ionic bombardment and the O₂% incorporated in the deposition atmosphere, varying from 0 to 100%, on the properties of the films obtained by means of sputtering reactive and AAA sublimation in pulsed direct voltage (DC) excited plasmas. For the production of the films, a capacitively coupled low pressure plasma reactor was used, with the AAA powder packed in the center of the lower electrode and the substrates accommodated around it. The plasma was established by applying a pulsed DC signal (-300 to -400 V, 20 kHz, 48/50 μs pulses) on the single electrode (sample holder) while the entire housing and top cover remained grounded. 3 series of deposition were carried out. The first investigated the effect of time. For this, the power was fixed at 400 W, the O₂% at 50% and the time varied between 2 and 70 min. In the second series of experiments, the effect of ion bombardment was investigated by varying the polarization state of the samples and the time between 0 and 7 min. The plasma excitation power was kept at 400 W in these experiments. In the third series of experiments, he investigated the effect of oxygen proportion and excitation power, such that the deposition time was fixed at 4 min, the power varied between 400 and 500 W and the O₂ proportion varied from 0 to 100%. The deposition time was fixed at 4 min and the power at 400 and 500 W. The layer thickness was obtained by means of a profilometer and the deposition rate as the ratio between thickness and deposition time. The molecular structure of the films was investigated using infrared spectroscopy techniques. The elemental composition was investigated by energy dispersive spectroscopy. The microstructure was

investigated by scanning electron microscopy. Roughness was derived from topographic profiles acquired by profilometry. The process is divided into 3 phases depending on time. The first one occurs with $t < 4$ min, in which sputtering is the dominant deposition process, forming a structure containing aluminum oxides, organic groups and high contents of aluminum hydroxides. In the second phase, deposition is favored by a high fragment density and high AAA sublimation rates ($4 < t < 8$ min) increasing the organic content and reducing the hydroxide content. The third phase occurs with $t > 8$ min, a stage characterized by high temperatures and low pressures, favored by the depletion of the precursor compound that favors the removal of material from the deposited layer, forming a predominantly oxidized structure. Inhibition of ion bombardment reduces deposition rate and layer thickness, but results in less organic contamination of the structure which can be classified as predominantly composed of aluminum oxide. However, for longer process times, suppression of ion bombardment does not affect composition and structure, but does have an effect on the morphology of the resulting material. The variation in the proportion of oxygen incorporated into the deposition atmosphere modifies the structure and morphology of the deposited films. While in plasmas with 25, 75 and 100% of O₂ an aluminum oxide film is formed, in plasmas with 0% and 50% of O₂, a hydrogenated aluminum oxycarbide is created with greater incorporation of defects. The increase in power provides films with greater thickness, roughness and potentialized defects.

Keywords: time, sputtering, structure, etching

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: Aparato utilizado para os processos de deposição.....	19
FIGURA 2: Disposição dos substratos em relação ao precursor	20
FIGURA 3: Temperatura do eletrodo em função do tempo de exposição ao plasma.....	24
FIGURA 4: Pressão do processo em função da temperatura.....	26
FIGURA 5: Tensão, corrente e potência em função do tempo de processo.....	28
FIGURA 6: Fotografias do porta amostras.....	29
FIGURA 7: Espessura da camada e taxa de deposição em função do tempo.....	31
FIGURA 8: Espectro de transmissão no infravermelho da amostra exposta por 2 min.....	33
FIGURA 9: Espectros de transmissão no infravermelho das amostras expostas por diferentes tempos.....	33
FIGURA 10: Modelo molecular do acetilacetato de alumínio.....	34
FIGURA 11: Espectro de transmissão no infravermelho na região de absorção do grupo Al_2O_3	36
FIGURA 12: Difratoograma de ângulo de incidência rasante dos filmes.....	39
FIGURA 13: Proporções atômicas dos elementos químicos que constituem o filme.....	40
FIGURA 14: Micrografias de elétrons secundários das amostras.....	42
FIGURA 15: Rugosidade média das amostras em função do tempo de exposição ao plasma.....	45
FIGURA 16: Temperatura do eletrodo em função do tempo, com amostras não polarizadas e polarizadas	47

FIGURA 17: Pressão em função do tempo de processo com amostras sem polarização e polarizadas.....	49
FIGURA 18: Fotografias do porta amostras, com amostras polarizadas e sem polarização.....	51
FIGURA 19: Espessura do filme e taxa de deposição, com e sem polarização das amostras.....	52
FIGURA 20: Espectros no infravermelho dos filmes depositados com e sem polarização.....	54
FIGURA 21: Modelo molecular do acetilacetonato de alumínio.....	56
FIGURA 22: Espectros no infravermelho na região de absorção do grupo Al_2O_3	57
FIGURA 23: Difratoograma de ângulo de incidência rasante para as amostras não polarizadas.....	59
FIGURA 24: Proporções atômicas dos elementos químicos nas amostras polarizadas e sem polarização.....	60
FIGURA 25: Micrografias de elétrons secundários das amostras polarizadas e sem polarização.....	62
FIGURA 26: Rugosidade média para as amostras polarizadas e sem polarização.....	65
FIGURA 27: Temperatura do eletrodo e pressão do plasma em função do tempo e da proporção de O_2	67
FIGURA 28: Temperatura do eletrodo e pressão, em função do tempo e da proporção de O_2 , para plasmas de 500 W de potência.....	71
FIGURA 29: Espessura e taxa de deposição em função da proporção de O_2 , para amostras expostas a plasmas de 400 e 500 W.....	74

FIGURA 30: Espectros no infravermelho variando-se as proporções de O ₂ em 0, 25, 50, 75 e 100%.....	76
FIGURA 31: Modelo molecular do acetilacetato de alumínio.....	78
FIGURA 32: Espectros no infravermelho em plasmas de 500 W, variando-se as proporções de O ₂ em 0, 25, 50, 75 e 100%.....	80
FIGURA 33: Espectros no infravermelho com polarização modulada para as amostras preparadas com 25, 75 e 100% de O ₂ em plasmas de 500 e 400 W.....	82
FIGURA 34: Difratomogramas das amostras preparadas em plasma de 400 W variando-se as proporções de O ₂ em 25, 50, 75 e 100%.....	83
FIGURA 35: Difratomogramas das amostras preparadas em plasma de 500 W variando-se as proporções de O ₂ em 25, 50, 75 e 100%.....	84
FIGURA 36: Proporções atômicas detectados nas amostras expostas ao plasma de 400 e 500 W em função da proporção de O ₂	85
FIGURA 37: Mapeamento dos elementos químicos em função da variação da proporção de O ₂ ao plasma de 400 W e 500 W.....	87
FIGURA 38: Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio, no plasma de 400 W e 500 W.....	88
FIGURA 39: - Rugosidade média das amostras para os tratamentos conduzidos com potência de 400 e 500 W, em função da variação da proporção de O ₂	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL.....	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
3.1. Efeito do Tempo de Deposição na Cinética de Deposição e Propriedades dos Filmes.....	24
3.1.1. Análise das condições do plasma e do eletrodo.....	24
3.1.2. Caracterização das amostras.....	31
3.2. Efeito do Tempo de Deposição e do Estado de Polarização das Amostras.....	46
3.2.1. . Análise das condições do plasma e do eletrodo.....	44
3.2.2. Caracterização das amostras.....	52
3.3. Efeito da Proporção de Oxigênio na Atmosfera de Deposição, da Potência e do Tempo.....	66
3.3.1. . Análise das condições do plasma e do eletrodo.....	66
3.3.2. Caracterização das amostras.....	74
4. CONCLUSÕES.....	91
5. REFERÊNCIAS.....	92

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de alumina são materiais que apresentam uma ampla variedade de aplicações práticas na atualidade como camadas de proteção contra a abrasão em altas temperaturas para ferramentas de usinagem, para a proteção de superfícies metálicas contra a corrosão e aplicações em que a resistência ao desgaste é de grande importância, devido a sua alta dureza e módulo de Young (DING et al., 2018; GARCÍA-MAYORGA et al., 2018; MURTHY; MIYA, 2017; SUÁREZ-CAMPOS et al., 2020; ZHOU et al., 2018). Na indústria alimentícia tem sido aplicado como barreira contra a difusão de gás em embalagens de alimentos e refrigerantes pressurizados (GAVRILOV et al., 2018; PRAVEEN KUMAR et al., 2020; ZHANG et al., 2007). Na microeletrônica e optoeletrônica, tem sido considerado um material de imensa potencialidade por suas excelentes propriedades dielétricas, gap óptico elevado, boa adesão, baixa permeabilidade dos íons alcalinos, alta resistência à radiação, alta transparência, excelente estabilidade química e alta condutividade térmica (HANBY et al., 2018; LUO et al., 2018; MURTHY; MIYA, 2017; PRAVEEN KUMAR et al., 2020; ZHOU et al., 2018). Filmes de óxido de alumínio também são usados como guias de onda ópticos, sensores e como dielétricos altamente isolantes mesmo em altas temperaturas (DERAKHSHANI; HASHAMZADEH; AMINI, 2018; DING et al., 2018; HAO; WU; WU, 2018; SCHUBERT et al., 2018)

A diversidade de aplicações da alumina e sua vasta gama de propriedades, está relacionada às suas diferentes fases cristalinas possíveis, ou seja, os polimorfos metaestáveis da alumina convencionalmente denominados de aluminas de transição (γ Al_2O_3 , δ Al_2O_3 , θ Al_2O_3 , κ Al_2O_3 , χ Al_2O_3 , η Al_2O_3 , λ Al_2O_3) (DING et al., 2018; HAO;

WU; WU, 2018; JBARA et al., 2017). A fase metaestável mais estudada é a gama (γ Al_2O_3), sendo amplamente utilizada como catalizador e suporte de catalizador, devido a sua elevada área específica de superfície e maior estabilidade térmica quando comparada com as fases de alumina de baixa temperatura (DERAKHSHANI; HASHAMZADEH; AMINI, 2018; SOBHANI et al., 2018).

Outra fase da alumina bastante utilizada é alumina amorfa (ρ Al_2O_3), podendo ser aplicada, entre outros, como camada de passivação em dispositivos semicondutores, em células solares, revestimentos superficiais em alumínio em diferentes tipos de dispositivos ou como moldes para a síntese de nanofios (CARVALHO, 2012; OLARINOYE; OGUNDARE, 2017; PRAVEEN KUMAR et al., 2020). Filmes de alumina cristalina, por sua vez, apresentam maior densidade, dureza, resistência química e térmica do que a fase amorfa, (PRAVEEN KUMAR et al., 2020; SCHUBERT et al., 2018; ZHOU et al., 2018) razão pela qual são os mais almejados para aplicações práticas.

Na natureza existe apenas uma fase termodinamicamente estável da alumina, a alfa (α Al_2O_3), chamada de *corundum* ou, na sua forma monocristalina de safira. Sua estrutura consiste de planos compactos de íons de oxigênio empilhados na sequência A-B-A-B que se repete uma camada após a outra. Esses planos são do tipo (001), formando um arranjo hexagonal compacto dos ânions O^{2-} e os cátions de Al^{3+} ocupando apenas dois terços dos sítios octaédricos disponíveis. Sendo um sólido de forte característica iônica, a alumina alfa se destaca pela elevada resistência ao calor com uma temperatura de fusão por volta de 2072°C . Sua estrutura hexagonal compacta (HC) possui poucos sistemas de escorregamento ativos, deste modo sua resistência mecânica é bastante elevada com uma dureza que atinge 25 GPa, alto módulo de Young e resistência à corrosão atribuída aos baixos coeficientes de difusão. Além disso, sua condutividade elétrica à temperatura ambiente é baixa ($<10^{-13} \Omega\text{m}^{-1}$), pois sua estrutura de banda eletrônica é característica de

materiais isolantes. As aplicações estruturais para a alumina são limitadas quase inteiramente a esta fase. Todas as aluminas de transição podem ser convertidas irreversivelmente em alumina α por tratamentos térmicos apropriados acima de 1200°C (ASHBY; JONES, 2007; ASKELAND; WRIGHT, 2008; CALLISTER JR., 2008; CASTRO, 2005; GAVRILOV et al., 2018; HAO; WU; WU, 2018; SCHUBERT et al., 2018).

A metodologia mais comumente aplicada para a deposição de revestimentos de alumina cristalina, especialmente daqueles constituídos pela alumina α , é a de CVD (Chemical Vapor Deposition), que envolve a ativação do composto precursor mediante calor. Dhonge et al., produziu revestimentos de alumina em substratos de silício com microestrutura de nanoplaquetas constituídas por diferentes grãos de α e θ alumina via deposição de vapor químico por combustão, utilizando acetilacetinado de alumínio dissolvido em etanol como precursor e atingindo temperaturas de chama superiores a 1150°C.

Contudo, devido à alta temperatura exigida no processo de deposição por CVD apenas alguns materiais podem ser recobertos, limitando a escolha do substrato. Deste modo novas técnicas vêm sendo investigadas como possíveis alternativas ao CVD para permitir o revestimento de materiais sensíveis à altas temperaturas como polímeros para ferramentas de modelagem, aços ferramenta de baixo ponto de fusão, componentes de fundição ou ferramentas soldadas (GAVRILOV et al., 2018; LI et al., 2018; SUÁREZ-CAMPOS et al., 2020; ZHANG et al., 2017).

Na tentativa de suprimir as limitações da técnica de deposição de vapor químico (CVD), muitos estudos estão sendo desenvolvidos com base em métodos que envolvem o plasma, como o PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) que tem se

destacado devido a algumas de suas particularidades (DING et al., 2018; GAVRILOV et al., 2018; HOCHAUER et al., 2010).

Diferentemente da técnica CVD, em que a energia térmica favorece o processo de deposição, no método PECVD a deposição ocorre por meio de precursores na fase gasosa ativados por uma descarga luminescente. O plasma é gerado pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados a um gás a baixa pressão. O processo é seco, limpo, relativamente barato e a temperatura expressivamente reduzida em relação à deposição por vapor químico (ROCHA, 2007; TIWARI; HIHARA; RAWLINS, [s.d.]; VENDEMIATTI et al., 2015).

Dentre os precursores normalmente utilizados no processo de deposição dos filmes de alumina, quais sejam, o isopropóxido de dimetilalumínio, trimetilalumínio e o tricloreto de alumínio, há a desvantagem de geração de subprodutos corrosivos, sendo caros e de difícil manuseio. À vista disso, o acetilacetonato de alumínio AAA um complexo metálico com três ligantes de acetilacetona, tem se destacado por ser um precursor barato, não-tóxico, estável à temperatura ambiente e fácil de manusear (HANBY et al., 2018; KYRYLOV; CREMER; NEUSCHÜTZ, 2003; MAHNKE et al., 2001; RODRIGUEZ et al., 2012).

Nielsen et al., com o objetivo de obter filmes amorfo de alumina utilizando AAA como precursor no método de deposição PECVD, empregou uma nova abordagem na qual o pó de acetilacetonato de alumínio foi acondicionado diretamente no eletrodo por onde o plasma de argônio foi excitado promovendo, por meio de íons de argônio, o *sputtering* do AAA para a atmosfera de plasma. Além de demonstrar a dependência das propriedades dos filmes em relação à potência do sinal da radiofrequência, foi constatado a viabilidade do método para obtenção de filmes de alumina amorfa. Neste trabalho

também foi possível observar a incorporação substancial de carbono na estrutura do filme, atribuída à incompleta oxidação do precursor.

Battaglin et al., visando aperfeiçoar a metodologia proposta por Nielsen (2011), investigou o efeito da incorporação de oxigênio no plasma de argônio, tornando o processo um *sputtering* reativo. A adição de quantidades moderadas de oxigênio proporcionou um aumento da reatividade geral do plasma, acelerando a taxa de deposição. A afinidade do oxigênio com a porção orgânica do acetilacetonato de alumínio permitiu uma transição de uma estrutura predominantemente orgânica para outra de óxido de alumínio. Deste modo ficou constatado a possibilidade de modificar as características do filme resultante, alterando a cinética do plasma e sem a necessidade calor.

Diante do exposto, a proposta deste trabalho é a de investigar o processo de deposição de filmes a partir do pó de acetilacetonato de alumínio em plasmas DC pulsado de oxigênio e argônio, aperfeiçoando a metodologia desenvolvida por Nielsen (2011) e Battaglin (2016). Para tanto, foram variados os parâmetros de deposição: tempo de deposição, proporção dos gases, potência aplicada e polarização do eletrodo e foram monitoradas a temperatura do eletrodo e a pressão no reator em função do tempo, para correlacionar com os parâmetros do processo de plasma. Para tal, tensão contínua pulsada será aplicada ao eletrodo contendo o AAA. Esta configuração elétrica permitirá que o sinal aplicado seja efetivamente usado para o estabelecimento do plasma, tão bem como para o aquecimento dos substratos que serão acomodados no mesmo eletrodo, fator que pode favorecer a precipitação de fases cristalinas e estequiométrica da alumina. Oxigênio será incorporado ao argônio para compor a atmosfera de deposição, promovendo a obtenção de filmes por meio do *sputtering*, *etching* e da sublimação do composto precursor.

2. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

A Fig. 1 representa, de forma esquemática, o reator de plasma de baixa pressão que foi utilizado neste trabalho. O sistema é composto por uma câmara de aço inoxidável AISI 316L em formato cilíndrico, vedada em suas extremidades por tampas removíveis acopladas a duas flanges. Dentro da câmara existe uma placa circular, também de aço inoxidável, com 180 mm de diâmetro e 12 mm de espessura, utilizada como eletrodo e porta amostras. A descrição completa deste sistema é apresentada em trabalho anterior (SGARBI ROSSINO et al., 2018).

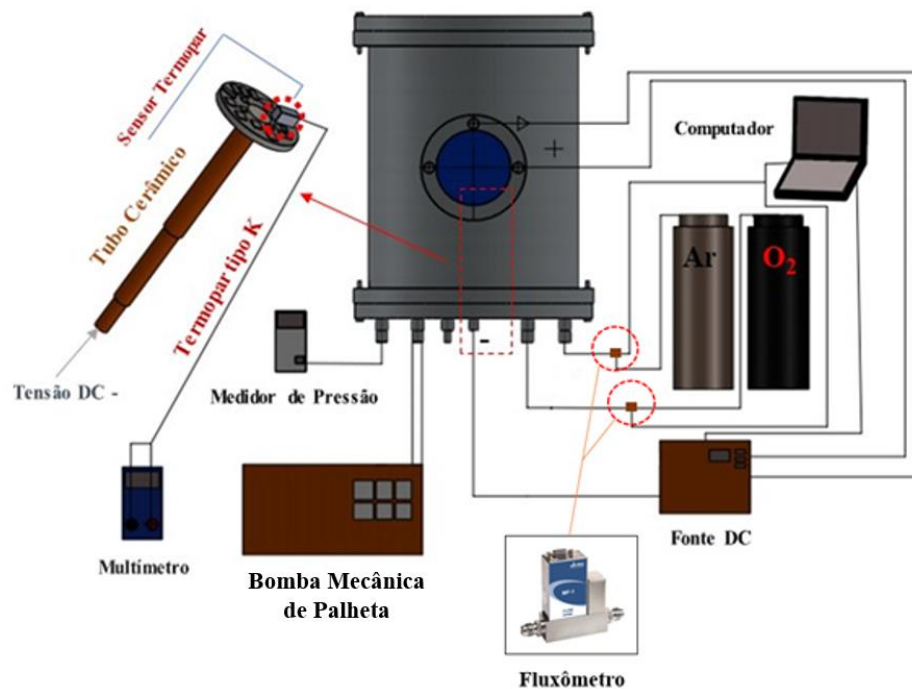


Figura 1 – Ilustração do aparato utilizado para os processos de deposição de filmes a plasma.

A pressão do sistema é reduzida por uma bomba mecânica de palheta rotativa Edwards EM-18, enquanto as medições de pressão são realizadas com um medidor do tipo Pirani, da PFEIFFER (TPR 270 ActveLine). A inserção dos gases no sistema é controlada por válvulas agulha EDWARDS-LV-10K, passando por fluxômetros automatizados (MKS medidor de fluxo mássico digital tipo A modelo GE50A).

O plasma foi gerado por meio de sinal DC pulsado (-300 até -400 V, 20 kHz, pulsos 48/50 μ s), aplicado ao eletrodo inferior (cátodo), por uma fonte GX100/800 da ADL. A carcaça do reator funciona como ânodo e foi aterrada por questões de segurança. A temperatura do eletrodo no decorrer dos tratamentos foi medida por um termopar do tipo K acoplado a um multímetro digital modelo Minipa ET-2231 e conectado a um dispositivo de aço inoxidável posicionado sobre o porta amostras, conforme esquematizado na Fig. 2.

Placas de vidro tipo soda-cal-sílica (1,0 x 2,5 cm), aço carbono SAE 1005 (1,0 x 2,5 cm e 0,7 x 1,0 cm) e aço inoxidável polido AISI 304 (1,5 x 1,5 cm) foram utilizadas como substratos para as deposições. Os substratos passaram por um procedimento de limpeza, descrito em detalhes por Battaglin (2016).

Para a realização dos tratamentos, 0,8 gramas de acetilacetonato de alumínio ($C_{15}H_{21}AlO_6$) com 99% de pureza (Sigma Aldrich), foi acondicionado no centro do porta-amostras, com o dispositivo para fixação do termopar e os substratos distribuídos ao seu redor, mas sem contato direto com o precursor, conforme ilustrado na Fig. 2.

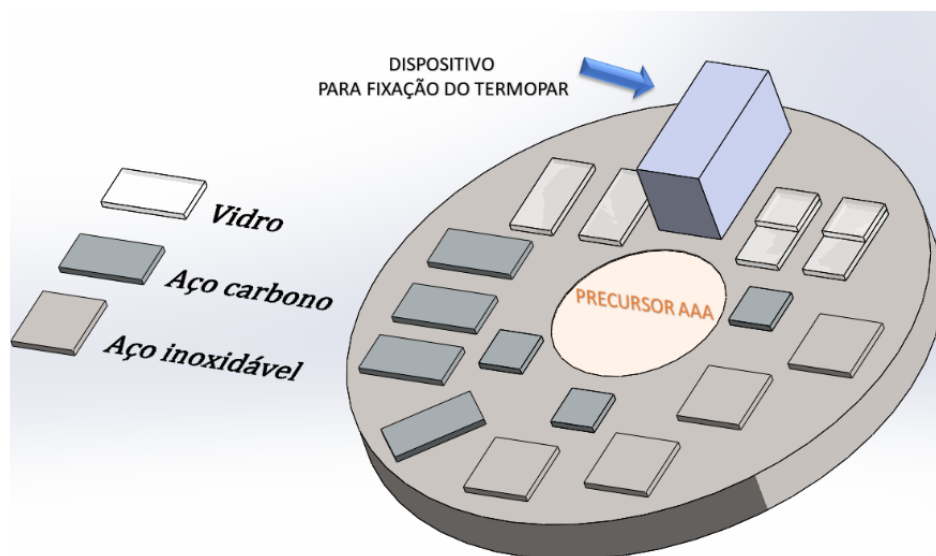


Figura 2 – Ilustração mostrando a disposição dos substratos em relação ao precursor (centro) e o dispositivo de aço inox para fixação do termopar no porta-amostras.

No primeiro conjunto de experimentos, o tempo de deposição foi o parâmetro variado. Para a segunda série de experimentos, variou-se o estado de polarização das amostras (isolamento das amostras sobre o eletrodo inferior), e tempos de deposição reduzidos, sendo assim, as amostras foram isoladas do eletrodo inferior por meio de placas de vidro do tipo soda-cal-sílica. Na terceira série de experimentos, variou-se a composição química da atmosfera do plasma por meio do aumento da proporção de oxigênio ($O_2\%$) na mistura de gás (0 a 100%), enquanto a de argônio foi proporcionalmente diminuída. O tempo de deposição foi fixado em 4 min e a potência em 400 e 500 W. Os parâmetros experimentais são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 –Detalhamento dos parâmetros de deposição

Parâmetros de Deposição							
Experimento	Pressão de Fundo (Pa)	Pressão de Trabalho (Pa)	Proporção de Argônio (%)	Proporção de Oxigênio (%)	Potência do sinal elétrico (W)	Polarização das amostras (Isolamento)	Tempo de exposição a atmosfera do plasma (min)
1	15	114	50	50	400	Não	0 e 70
2						Sim	0 e 7
Experimento 3 - 400 W							
Deposição	Pressão de Fundo (Pa)	Pressão de Trabalho (Pa)	Proporção de Argônio (%)	Proporção de Oxigênio (%)	Potência do sinal elétrico (W)	Polarização das amostras (Isolamento)	Tempo de exposição a atmosfera do plasma (min)
1	15	90	100	0	400	não	4
2		106	75	25			
3		113	50	50			
4		133	25	75			
5		146	0	100			
Experimento 3 - 500 W							
Deposição	Pressão de Fundo (Pa)	Pressão de Trabalho (Pa)	Proporção de Argônio (%)	Proporção de Oxigênio (%)	Potência do sinal elétrico (W)	Polarização das amostras (Isolamento)	Tempo de exposição a atmosfera do plasma (min)
1	15	92	100	0	500	não	4
2		104	75	25			
3		115	50	50			
4		132	25	75			
5		147	0	100			

Deste modo, buscou-se estudar os parâmetros que favorecessem a obtenção de filmes com baixa incorporação de orgânicos, taxas de deposição elevada e tempo de deposição reduzido.

A espessura e a taxa de deposição dos filmes foram inspecionadas, pois além de serem relevantes para aplicações práticas, fornecem indícios sobre os mecanismos segundo os quais a deposição ocorre. Para a determinação destes parâmetros, foi empregada a técnica de perfilometria, por meio de um perfilômetro Dektak D150. As varreduras foram conduzidas com ponta de diamante de 12,5 μm de raio, carga da ponta de 3 mg e comprimento de varredura de 200 μm . A caracterização foi realizada nos filmes depositados sobre lâminas de vidro tipo soda-cal-sílica. Para delineação do degrau, uma lâmina de vidro foi colocada sobre outra para atuar como máscara durante as deposições. Foram realizadas medições de altura em 10 pontos diferentes da região do degrau. A taxa de deposição foi calculada como sendo razão entre a espessura do filme e o tempo de deposição (h/t). Perfis topográficos de linha foram adquiridos por meio da técnica de perfilometria, utilizando-se a mesma ponteira e carga empregadas nas medidas de espessura, o que permitiu a determinação da rugosidade média (R_a) das amostras. Para tal inspeção, foram utilizadas amostras produzidas sobre aço inoxidável AISI 304. Doze perfis topográficos lineares (500 μm) foram adquiridos a partir de diferentes regiões das superfícies depositas com o filme.

A estrutura química dos filmes foi inspecionada por meio da espectroscopia no infravermelho, utilizando-se um espectrômetro Jasco FTIR-410. Os ensaios foram conduzidos em filmes preparados sobre o substrato de aço inoxidável polido a partir do método IRRAS (*Infrared Reflectance Absorbance Spectroscopy*). Foram realizadas 128 varreduras em cada amostra com resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados apresentados correspondem à média dos 128 espectros.

A análise da estrutura cristalina dos filmes depositados sobre lâminas de vidro tipo soda-cal-sílica foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, utilizando-se 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).

Já a avaliação da composição elementar das amostras foi realizada 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. As análises foram realizadas utilizando-se feixes de elétrons com energias 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. Os ensaios foram conduzidos em filmes preparados sobre o substrato de aço inoxidável polido.

A avaliação da morfologia dos revestimentos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Jeol JSM-6010LA. Em todos os casos, as análises foram realizadas com feixe de elétrons de 8 keV de energia, 60 de *spot size* (diâmetro de feixe de 5 nm), 10 mm de *work distance* e ampliações de 9500x. Para evitar o carregamento, as superfícies foram revestidas com filme condutor pela pulverização catódica de uma liga de Au-Pd em metalizadora Denton Vacuum (Desk). Os ensaios foram conduzidos em filmes preparados sobre o substrato de aço inoxidável polido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Efeito do tempo de deposição na cinética de deposição e propriedades dos filmes

3.1.1. Análise das condições do plasma e do eletrodo

A Fig. 3 mostra a curva de temperatura do eletrodo em função do tempo de exposição, Δt , ao plasma de 400 W de potência. A linha tracejada horizontal representa a temperatura, ΔT , de sublimação (120°C) do acetilacetonato de alumínio indicada na literatura (JAIN et al., 2011; PFIESTER et al., 2020; SINGH; SHIVASHANKAR, 2002) e a linha vertical o tempo para se atingir tal temperatura.

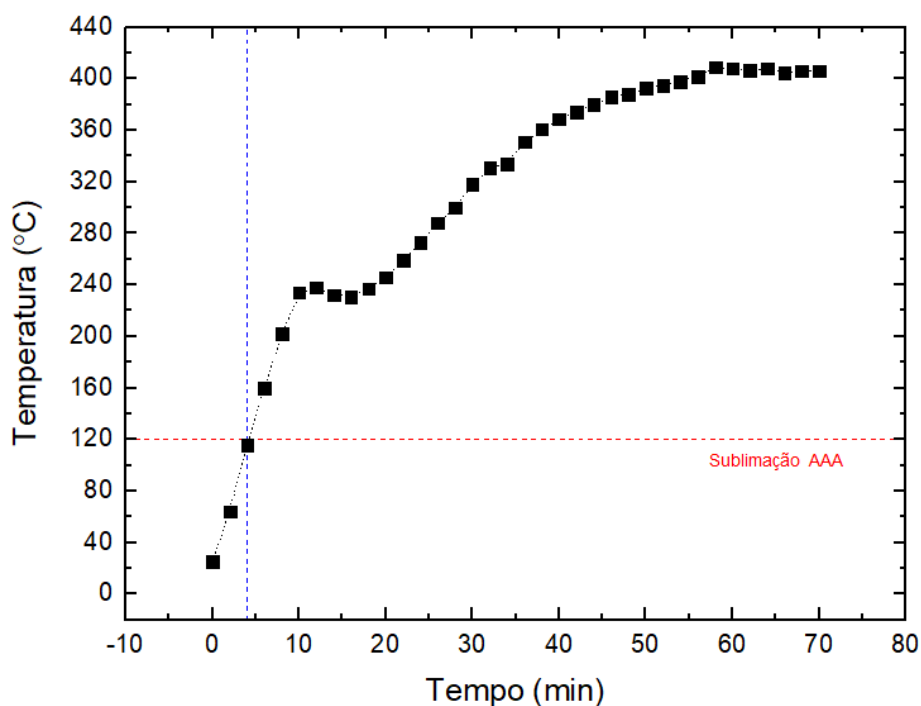


Figura 3- Temperatura do eletrodo (porta amostras) em função do tempo de exposição ao plasma de 400 W. A linha tracejada horizontal representa a temperatura de sublimação do AAA.

A análise desta curva permite distinguir três etapas. Inicialmente, a temperatura aumenta de forma praticamente linear de 23 (temperatura ambiente) para 234°C no intervalo de tempo entre 0 e 10 min. Após atingir 234°C, a temperatura permanece constante por um curto período ($10 < \Delta t < 16$ min), porém volta a aumentar de forma

gradativa estabelecendo um patamar em 408°C para os maiores tempos (> 55 min). A temperatura de sublimação do AAA é superada no período inicial do processo: 4 min. Assim, para tempos maiores, a sublimação também faz parte do processo de deposição. Além disso, nenhuma fonte externa de calor foi utilizada, o aquecimento do eletrodo é inteiramente causado pelo plasma, gerado a partir do sinal pulsado DC negativo. Nos pulsos "on-time", os íons positivos de argônio e oxigênio são acelerados em direção ao eletrodo polarizado, colidindo inelasticamente com sua superfície. A energia cinética dos íons é então convertida em energia térmica do material (ALVES JUNIOR, 2001; BESSELER, 2008; KOLAWOLE et al., 2020; YOSHIMURA et al., 2022), formando fontes de calor em pontos localizadas na superfície do eletrodo, de modo que a quantidade de calor absorvido varia em função do calor específico de cada material. O AAA, possui elevada rigidez dielétrica e alto calor específico (AGUILAR-FRUTIS et al., 2001; BORATTO, 2014), logo ocorre uma variação de ΔT da região periférica do eletrodo (mais quente) em relação a região central (mais fria), assim o aquecimento do AAA é favorecido por meio da condução da energia térmica através do eletrodo das regiões de maior temperatura. Deste modo, a variação da temperatura do eletrodo com Δt pode ser atribuída a mudanças na taxa de conversão de energia cinética em energia térmica e a variação da temperatura do AAA com Δt pode ser atribuído a diferença de temperatura ao longo de um segmento de comprimento Δx .

A Fig. 4 mostra o comportamento da pressão do sistema, Δp , em função da temperatura do porta amostras para processo conduzidos em plasma de 400 W. A linha tracejada vertical representa a temperatura de sublimação do AAA enquanto a horizontal representa a pressão do sistema naquela condição (JAIN et al., 2011; PFIESTER et al., 2020; SINGH; SHIVASHANKAR, 2002).

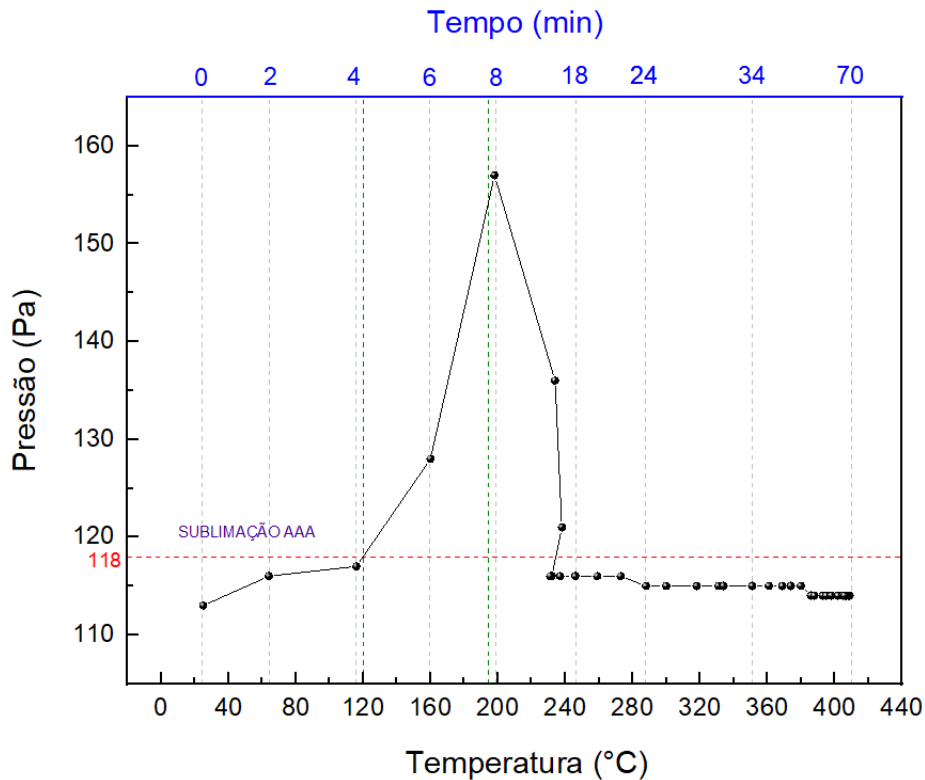


Figura 4 - Pressão do processo em função da temperatura. A curva refere-se ao valor obtido em plasma de 400 W. A linha tracejada vertical representa a temperatura de sublimação do AAA e a horizontal a pressão do sistema nesta situação.

No início do processo ($\Delta t < 4$ min), Δp aumenta lentamente ($113 < \Delta p < 117$ Pa) com o aumento da temperatura (até 116°C) e depois aumenta abruptamente ($4 < \Delta t < 8$ min) até o valor máximo ($\Delta p = 158$ Pa) com o aumento da temperatura (116 a 200°C). Entretanto, para $\Delta T > 200^\circ\text{C}$, a pressão cai rapidamente para 116 Pa ($8 < \Delta t < 14$ min), retornando ao seu nível inicial ($\Delta t > 16$ min). É interessante observar que o pico de pressão ocorre no intervalo entre 4 e 16 minutos.

O ligeiro aumento da pressão com Δt no estágio inicial do processo ($\Delta t < 4$ min), ocorre em virtude do processo de corrosão química (*etching*), potencializado pela alta proporção de oxigênio (50%). As partículas reativas difundem até superfície do AAA e são adsorvidas pela mesma, em seguida ocorre a migração destas espécies para a atmosfera de deposição, formando espécies reativas por dissociação e ionização.

(CAMPINAS et al., [s.d.]; ITOH et al., 2006; JING et al., 2007; LI et al., 2018; MUNDRA et al., 2021; OHRING, 2002). Outro processo que pode contribuir nesta etapa (0 – 4 min) é a evaporação da água retida no AAA (BLANCO, 2019; GRIMM et al., 2021). Além desses, deve-se considerar que a própria elevação da temperatura pode proporcionar um aumento da pressão (AGUILAR-FRUTIS et al., 2001; BESSELER, 2008; SGARBI ROSSINO et al., 2018; VESEL et al., 2020). O aumento inicial da pressão é observado até que a temperatura de sublimação do precursor seja atingida e o número de moléculas liberadas para a atmosfera de plasma aumente, elevando repentinamente a pressão do processo (BLANCO, 2019). Assim, variações de pressão de 117 a 158 Pa ($116 < \Delta T < 200^\circ\text{C}$) revelam, com maior precisão, a duração do processo de sublimação do AAA ($4 < \Delta t < 16$ min). Para tempos mais longos ocorre a extinção do precursor e, assim, o restabelecimento dos níveis de pressão iniciais (116 Pa). Considerando tais evidências experimentais, pode-se inferir que espécies de AAA são carregadas para o plasma desde o início do processo, quando atinge a temperatura de sublimação. Finalmente, após o término do pulso de pressão (16 min) o processo de deposição não ocorre mais.

A tensão do processo (V), corrente (I) e potência (P) são representadas nas Figs. 5 (a) e (b) em função do tempo de processo. É interessante lembrar que a potência do plasma foi ajustada no início do experimento, definindo os valores de V e I, e nenhum ajuste posterior foi realizado. Mas os gráficos das Figs. 5 (a) e (b) mostram variações de V, I e P com Δt . Os maiores gradientes nas curvas V e I ocorrem entre 8 e 16 min, ou seja, no mesmo período em que o pico de pressão foi detectado. Antes do início da sublimação, $\Delta t < 4$ min, a corrente e a tensão aumentam com Δt , explicando a tendência de crescimento de ΔP . No período de sublimação do AAA ($4 < \Delta t < 16$ min), houve uma queda repentina na corrente, que pode ser consequência do (i) processo de perda dos portadores de carga para a deposição do filme; (ii) isolamento do eletrodo pelo

crescimento da camada dielétrica e (iii) redução do caminho livre médio com o aumento de Δp .

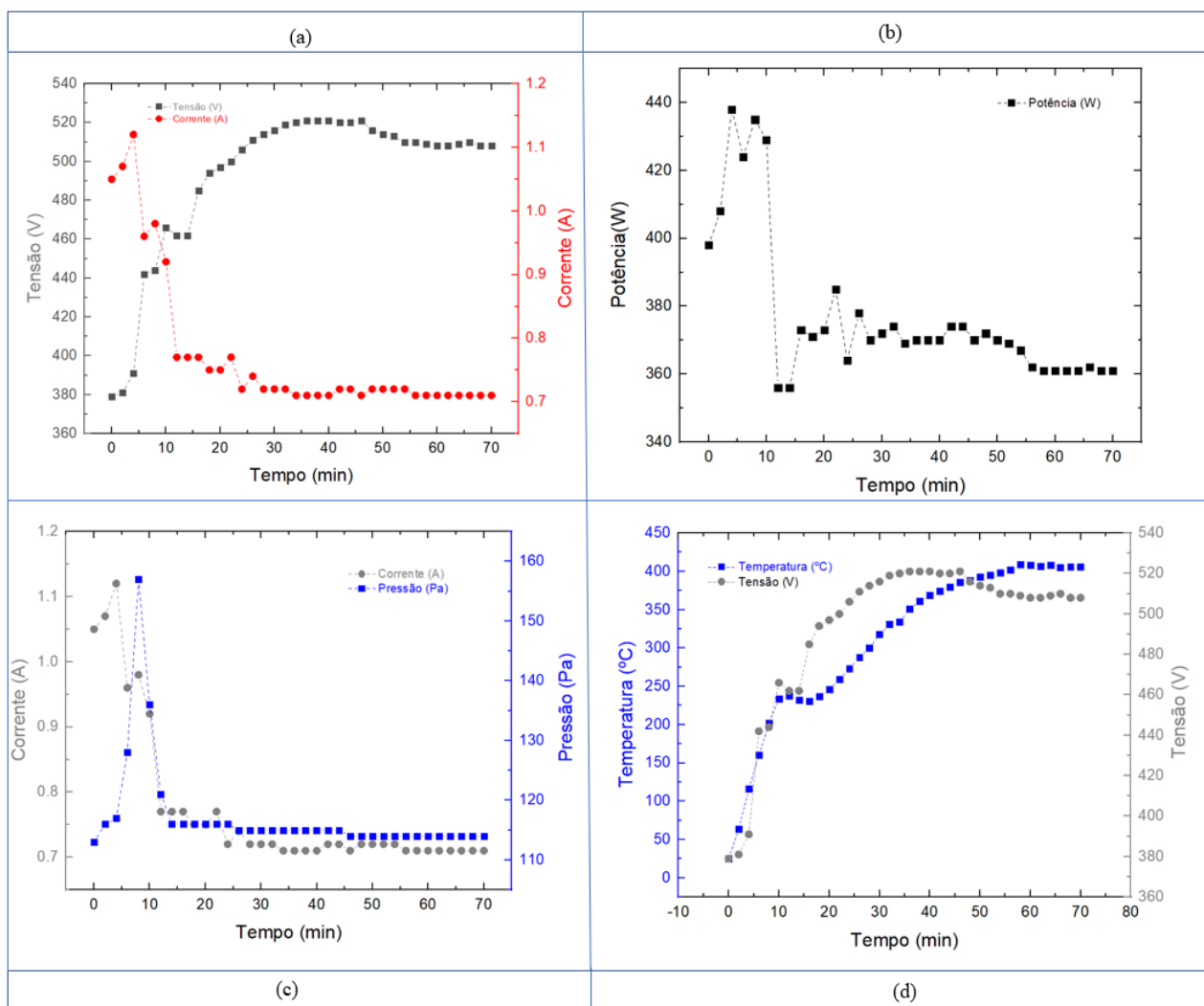


Figura 5 - (a) Tensão (quadrados) e corrente (círculos) do plasma (400 W) em função do tempo de processo. **(b)** Potência do plasma em função do tempo de processo. **(c)** Corrente (círculos) e pressão (quadrados) em função do tempo de processo. **(d)** Temperatura (quadrados) e tensão (círculos) em função do tempo de processo.

No entanto, o aumento do potencial neste mesmo intervalo de tempo revela um aumento no número de portadores ao invés de um decréscimo como postulado em (i). A estabilização da curva de corrente em baixos valores de corrente mesmo após o processo de sublimação ($\Delta t > 16$ min) revela que as variações no caminho livre médio dos portadores não são o principal motivo da queda de corrente sugerida em (iii). Portanto, a queda de corrente é atribuída principalmente ao isolamento do eletrodo. Finalmente, para

tempos maiores (> 20 min), quando todo o AAA foi sublimado/revestido, a tensão e a corrente do processo se estabilizam. A mesma tendência de estabilização é, portanto, observada para a potência (~ 370 W) em um valor cerca de 8% inferior ao inicialmente utilizado (400 W).

Portanto, pode-se inferir que o aumento da temperatura, causado pela elevação do potencial, sublima o AAA, potencializando a blindagem do eletrodo pela deposição do filme. Nesta situação, a corrente cai abruptamente e o potencial é ainda mais elevado. As tendências de estabilização na tensão e corrente são observadas para tempos de processo mais longos. Com isso, a estabilização da temperatura do eletrodo, observada entre 10 e 16 min, pode ser interpretada como consequência da estabilização da potência do plasma neste intervalo de tempo. Ou seja, a presença de AAA no sistema de deposição afeta substancialmente os parâmetros do processo.

As fotografias da região próxima do eletrodo, obtidas durante diferentes tempos do processo, são apresentadas na Fig. 6.

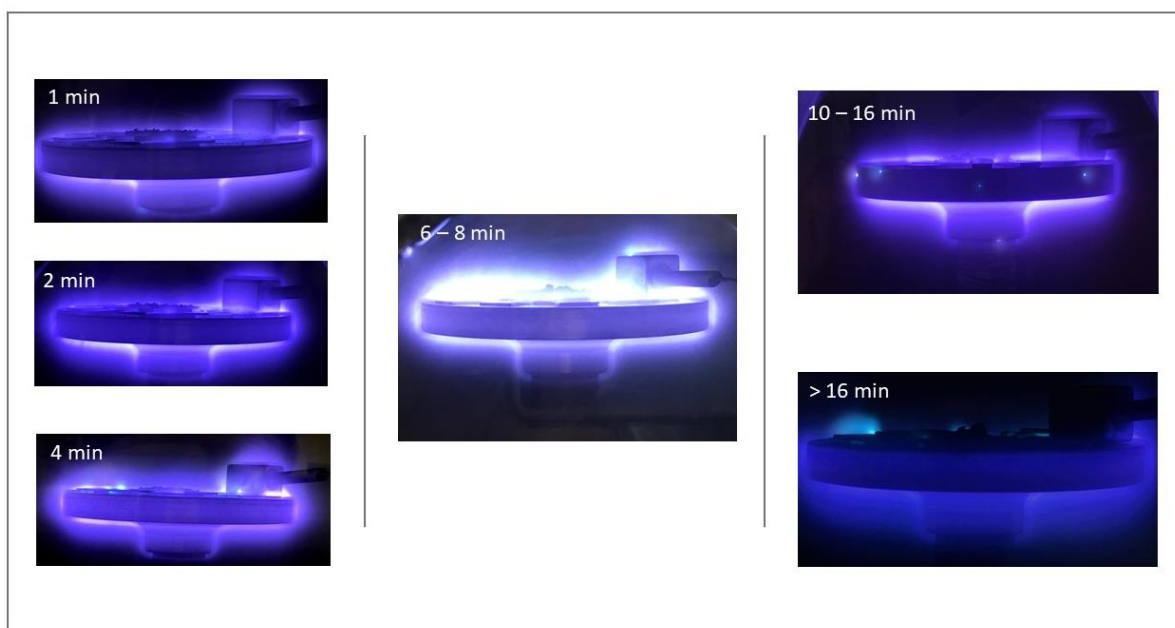


Figura 6 - Fotografias do porta amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo no decorrer do tratamento.

Como no início do processo o nível da pressão é baixo e o caminho livre médio da espécie é alto, o processo de excitação é limitado pela reduzida frequência de colisões. O ligeiro crescimento da intensidade luminosa, observado entre 1 e 4 min, indica um aumento na produção de espécies excitadas (DORRANIAN; ALIZADEH, 2014), em conformidade com a sutil elevação de pressão observada com emissão de AAA para o plasma (Fig. 4). O plasma está em um regime deficiente de monômeros, no qual as reações são limitadas pelo conteúdo de espécies disponíveis. Este intervalo representa a primeira etapa do processo, em que o AAA é enviado para a atmosfera de plasma por *etching*. O crescimento vigoroso da intensidade luminosa, observado para $t > 4$ min, é consistente com uma redução no caminho livre médio das espécies e com uma elevação na frequência de colisões, produzida pela maior disponibilidade de espécies com o aumento de Δp ($4 < t < 8$ min). As mudanças observadas neste regime caracterizam a segunda etapa do processo que é dominado pela sublimação do AAA. A diminuição da intensidade luminosa, observada entre $10 < t < 16$ min, reflete o retorno da pressão ao seu nível inicial. O caminho livre médio das espécies aumenta novamente e a frequência de colisões diminui correspondentemente, reduzindo a probabilidade de excitação. Tais tendências, são consistentes com a terceira etapa do processo em que o AAA não está mais disponível. Para tempos superiores a 16 min, a retomada do crescimento da temperatura é atribuída à maior energia transferida ao eletrodo por impactos iônicos, o que está de acordo com a elevação do potencial do plasma no mesmo intervalo. Embora haja uma queda na frequência de colisão, a energia média dos íons é aumentada. Interessante observar que os três estágios identificados nas curvas de temperatura e pressão, também foram detectados na intensidade luminosa.

3.1.2. Caracterização das amostras

A Fig. 7, mostra a espessura do filme, h , e a taxa de deposição, R , em função de Δt , para processos realizados em plasmas de 400 W (50% Ar + 50% O₂).

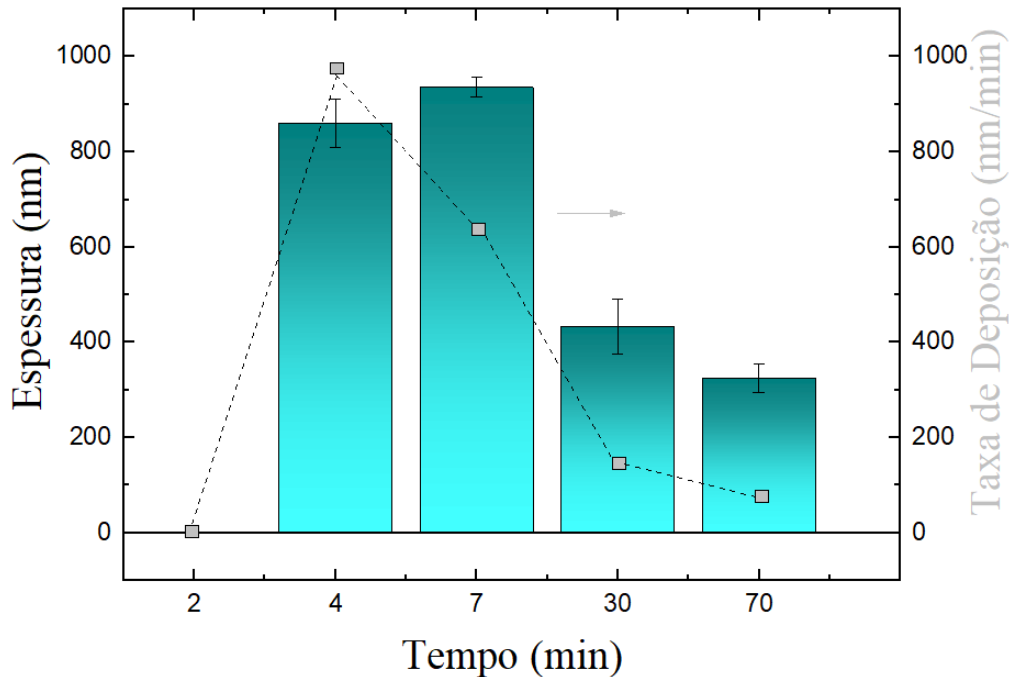


Figura 7 - Espessura da camada e taxa de deposição em função do tempo de processo.

Nenhuma espessura de camada foi detectada por perfilometria na amostra exposta ao processo pelo menor tempo ($\Delta t = 2$ min). Por esta razão, a taxa de deposição é definida como nula nesta condição. Quando o tempo de exposição é aumentado para 4 e 7 min, a espessura da camada aumenta (860 e 938 nm, respectivamente), enquanto a taxa de deposição aumenta para 215 nm/min (4 min), mas cai para 134 nm/min (7 min). O aumento da espessura da camada com o tempo é um resultado comum quando a pressão do processo é mantida constante, condição não aplicada aos presentes experimentos. Assim, a queda na taxa de deposição para $\Delta t > 4$ min é mais uma evidência das mudanças de pressão causadas pelas variações de temperatura. O crescimento da taxa de deposição para $2 < \Delta t < 4$ min é consistente com a elevação da pressão no mesmo intervalo. A maior disponibilidade de moléculas precursoras na fase plasmática, aumenta as probabilidades

de ativação e deposição, condição conhecida como regime deficiente de monômeros. No entanto, quando a pressão continua a aumentar até atingir um pico ($\Delta t = 8$ min), o aumento da disponibilidade de espécies começa a ter efeito contrário na taxa de deposição. Embora o plasma apresente maior intensidade luminosa (Fig. 6), a energia aplicada ao processo passa a ser distribuída entre um maior número de espécies, tornando o grau de fragmentação e ionização menor. Como estes últimos fatores são decisivos para o crescimento do filme, a taxa de deposição cai. Ou seja, o aumento da pressão além de um determinado nível, tende a reduzir a taxa de crescimento, regime conhecido como deficiente em energia. A queda repentina na taxa de deposição em $\Delta t = 30$ e 70 min, reflete a depleção de AAA disponível para ser emitido ao plasma e atuar como precursor do filme (GRENADYOROV et al., 2022). Outro fator que contribui para o declínio na taxa de deposição é o aumento da temperatura com o aumento de Δt . A remoção de grupos já depositados (bombardeamento iônico e *etching*) pode ser favorecida pelo aumento da temperatura (ANGELES, 2003; CALLISTER JR., 2008; CAMPINAS et al., [s.d.]; GOBBI; NANOTECHNOLOGY, 2015).

Considerando tais resultados, é possível identificar uma primeira etapa do processo, evidenciada por baixas temperaturas e pressões, em que o *etching* é o processo de transporte de fragmentos precursores para o plasma. Com o aumento do tempo de processo, a entrega do precursor ao plasma é favorecida pela sublimação repentina do AAA, proporcionando um mecanismo de deposição em altas pressões e médias temperaturas. Finalmente, com o esgotamento do AAA, o processo retorna ao regime de baixa pressão, mas agora com altas temperaturas, o que favorece a remoção do material ao invés da deposição (MILLER et al., 2010; XIE et al., 1999).

A Fig. 8, mostra os espectros de infravermelho entre 400 a 4000 cm^{-1} , para o filme depositado com 2 min de tratamento. Observam-se picos com baixa intensidade de

absorção, o que pode estar correlacionado com a reduzida quantidade de material depositado, em boa concordância com os resultados de espessura de camada (Fig. 7).

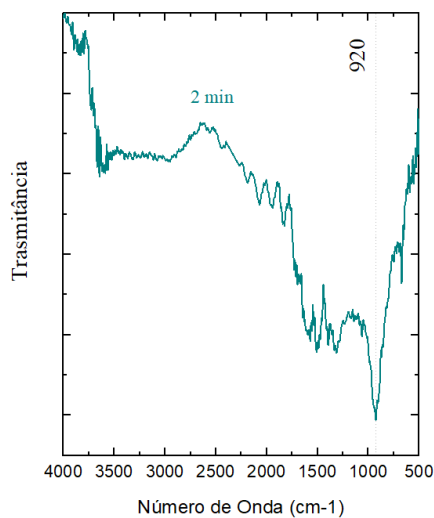


Figura 8 - Espectro de transmissão no infravermelho da amostra exposta por 2 min ao plasma de 400 W, para a faixa de números de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} .

A Fig. 9, apresenta os espectros de infravermelho das amostras expostas por diferentes tempos ao plasma de 400 W nas regiões entre 4000 e 400 cm^{-1} (a) e 2000 e 400 cm^{-1} (b).

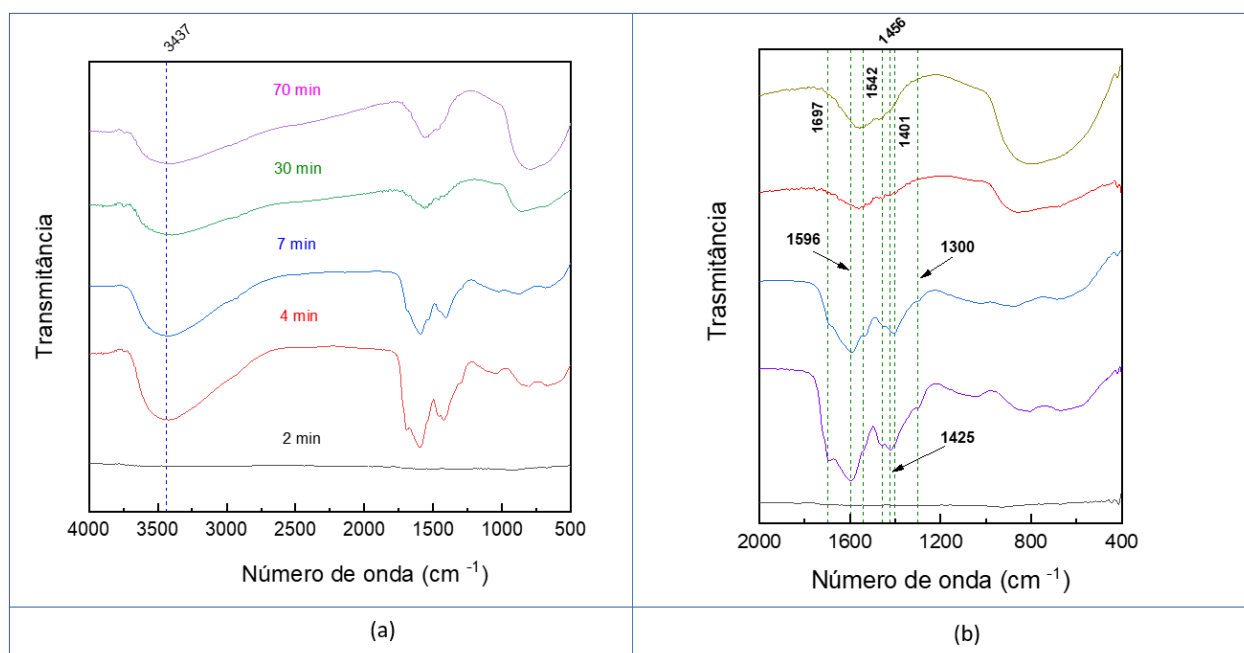


Figura 9 - Espectros de transmissão no infravermelho das amostras expostas por diferentes tempos aos plasmas de 400 W, para a faixa de números de onda entre (a) 400 a 4000 cm^{-1} e (b) 400 a 2000 cm^{-1} .

Bandas relacionadas à vibrações do tipo dobramento (δ 1456, 1425, 1401 e 1300 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019) e estiramento (ν 1542 cm^{-1}) (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010) de grupos C-H foram detectadas na região entre 2000 e 1200 cm^{-1} . Carbonilas (C=O) são identificadas pelas absorções próximas a 1697 e 1596 cm^{-1} (ASKELAND; WRIGHT, 2008). Na região do espectro de maiores números de onda, é detectada a presença de hidróxido de alumínio por meio da absorção de estiramento (ν 3437 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019). A região de baixos números de onda, entre 1200 e 400 cm^{-1} , apresenta uma banda larga relacionada ao modo óptico transversal (*Transverse Optical mode*, TO) da alumina em seu estado amorfo (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019).

A Fig. 10, ilustra a estrutura química do AAA ($\text{AlC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$), um complexo de coordenação formado por meio da reação ácido-base de Lewis, no qual três ligantes quelantes de acetilacetonato coordenam-se ao alumínio (Al), dando um arranjo octaédrico à estrutura.

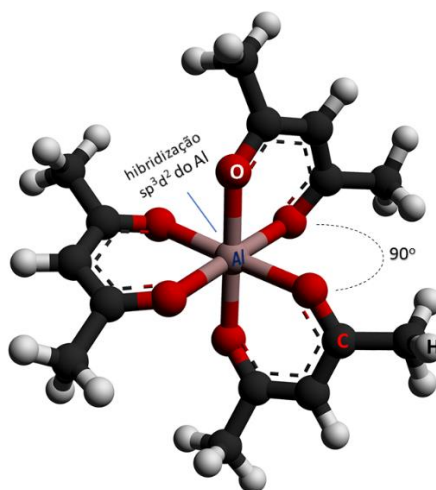


Figura 10 – Modelo molecular do acetilacetonato de alumínio ($\text{AlC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$) (adaptado de: Amir.ahrls 2012).

De forma geral, os processos de corrosão química, física e de sublimação aumentam a densidade de fragmentos precursores na atmosfera de deposição (BOISSE-

LAPORTE et al., 2004; VON KEUDELL; JACOB, 2004). Eles sofrem reações de várias etapas antes de serem incorporados à estrutura, mas os grupos funcionais identificados no espectro infravermelho são, em geral, consistentes com a composição química do composto precursor (C-H, C=C, C-O e Al-O) (GRIMM et al., 2021). Como o AAA é um composto higroscópico ele absorve umidade, explicando o surgimento de hidróxido de alumínio na estrutura resultante (BLANCO, 2019). Além disso, reações com grupos atmosféricos, quando o filme é exposta ao ar, juntamente com reações homogêneas (fase plasma) ou heterogêneas (plasma superfície), durante o processo de deposição (BLANCO, 2019; NIELSEN, 2011) representam possíveis caminhos para formação de hidroxilas na estrutura (GRIMM et al., 2021).

Há um aumento na intensidade das absorções com o aumento de Δt para 4 min, consistentemente com o aumento da espessura. No entanto, com o aumento de Δt para 7 min, há uma queda nas intensidades das bandas, apesar do aumento da espessura (Fig. 7). Curiosamente, o filme mais espesso, exposto por 7 min ao plasma, não apresenta a maior intensidade de picos no espectro infravermelho. O espectro com as absorções mais fortes, registrado a partir do filme mais fino (4 min), indica uma estrutura mais compacta do que a obtida com 7 min de deposição (GRIMM et al., 2021). Este comportamento pode estar associado às maiores energias envolvidas na etapa de deposição dominada por baixas pressões e temperaturas ($\Delta t < 4$ min). Além disso, nos espectros das amostras preparadas com $\Delta t > 7$ min detecta-se uma queda na intensidade das bandas relacionadas aos grupos orgânicos e um crescimento naquelas relacionadas ao óxido de alumínio ($1200-400\text{ cm}^{-1}$), ambas associadas à remoção de matéria orgânica em altas temperaturas (BOISSE-LAPORTE et al., 2004; NATHER; BENSCH; RANE, 2010). A banda larga identificada na região de baixo número de onda ($400-1250\text{ cm}^{-1}$) foi ajustada com seus possíveis componentes, conforme mostrado nos espectros da Fig.11.

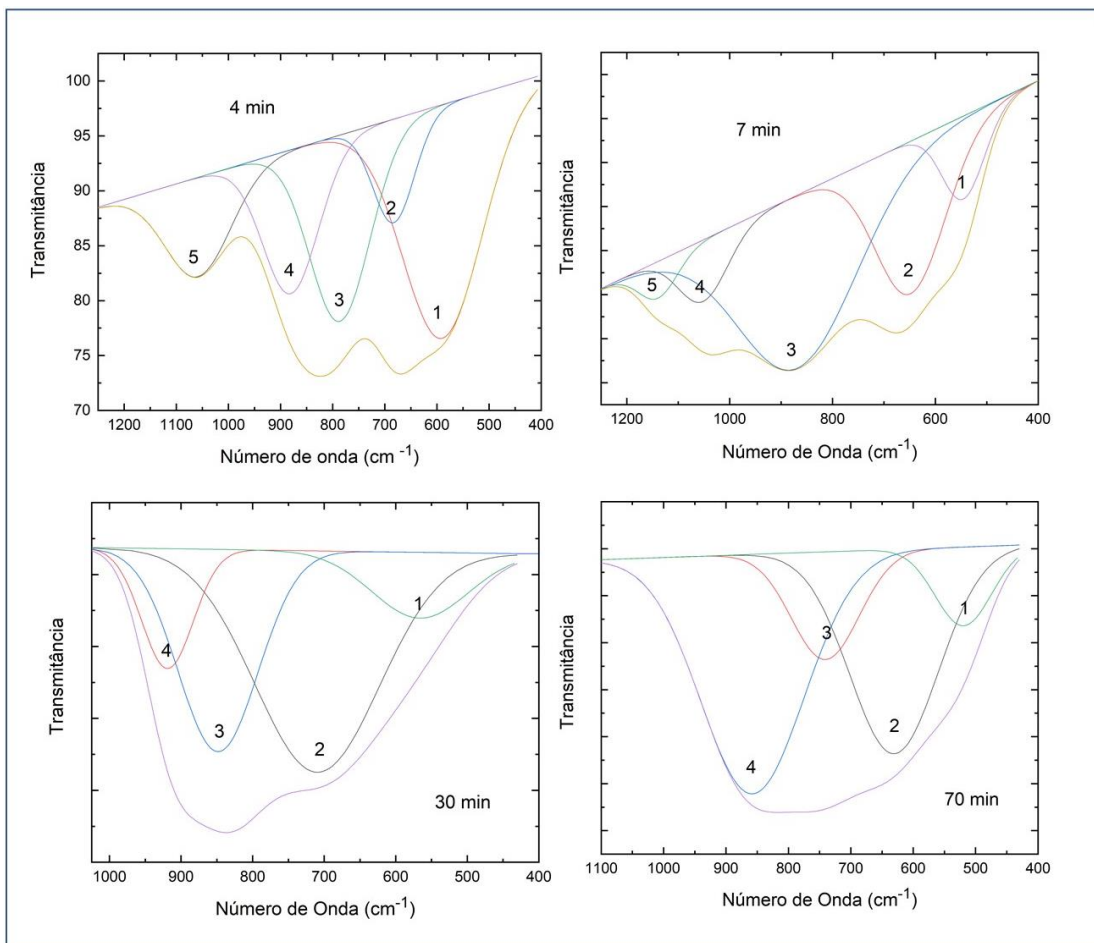


Figura 11 - Espectros de transmissão no infravermelho das amostras expostas ao plasma por diferentes tempos, na região de absorção do grupo Al_2O_3 (400 a 1250 cm^{-1}), tão bem como os ajustes das possíveis contribuições para esta banda.

Na tabela 2, são apresentados os números de onda, as atribuições para cada uma das componentes e as proporções de cada pico na área total da banda. Analisando-se estes dados, verifica-se que contribuem para esta banda a deformação de Al-OH ($519\text{-}589 \text{ cm}^{-1}$ e /ou 786 cm^{-1}) (BLANCO, 2019), o estiramento e a deformação de Al-O ($741\text{-}880 \text{ cm}^{-1}$ e $630\text{-}710 \text{ cm}^{-1}$) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019). Estes grupos aparecem nos ajustes dos espectros de todos os filmes. Além destes, aparecem também contribuições devidas ao estiramento de C-O (1135 a 1145 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010) na amostra preparada por 7

min, tão bem como ao modo longitudinal ótico (LO) da alumina estequiométrica, Al_2O_3 , (919 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019) na amostra exposta por 30 min ao processo. O estiramento de grupos inorgânicos insaturados $\text{Al}=\text{O}$ (1041 a 1058 cm^{-1}) (BLANCO, 2019) é identificado somente nas estruturas depositadas com menores tempos (4 e 7 min).

Considerando as proporções desses grupos na área do pico, observa-se que a fração inorgânica da estrutura é composta majoritariamente por hidróxido de Al (61%), quando a deposição é mantida por 4 min. Este resultado é consistente uma vez que o hidrogênio (H) é o átomo mais abundante na molécula AAA. A difusão do H neutro e, em algumas situações, o bombardeio iônico da estrutura com H^+ , podem propiciar a incorporação deste elemento em grupos Al-O. Outra possível rota de formação do Al-OH, é pela captação do O-H formado na fase de plasma ou mesmo no ar quando a amostra é retirada da câmara de vácuo. Quando o tempo de deposição é aumentado para 7 min, a contribuição de hidróxidos é substancialmente reduzida (9%) enquanto a incorporação de grupos orgânicos (C-O) cresce, consistentemente com a mudança na cinética de deposição causada pela sublimação de AAA. Uma vez que a energia do plasma é distribuída para um maior número de espécies, o grau de fragmentação é menor e, portanto, H e hidroxilas livres são menos prováveis na atmosfera de deposição. Com o aumento do tempo de processo para 30 min, além da redução do conteúdo orgânico e da conversão das ligações insaturadas ($\text{Al}=\text{O}$) em saturadas ($\text{Al}-\text{O}$), ocorre o aparecimento de óxido de Al estequiométrico. Essas tendências, que apresentam inter-relação entre si, são induzidas pela elevação da temperatura, pelo término do processo de sublimação do AAA e por meio do *etching* do material já depositado. Da mesma forma que o observado para a amostra depositada por 4 min, a fração de grupos Al-OH predomina na composição inorgânica da amostra exposta por 70 min ao processo. Neste caso, porém, a fração

orgânica da estrutura é reduzida em relação à obtida na estrutura preparada por 4 min. Essa inferência é comprovada a partir da análise das bandas relacionadas aos grupos orgânicos (1200-1600 cm^{-1}) nos espectros da Fig. 9. Assim, mesmo que os filmes obtidos com o menor (4 min) e o maior tempo de exposição a atmosfera depositante (70 min) sejam semelhantes em termos de predominância de grupos inorgânicos Al-OH, eles diferem entre si em termos de conteúdo orgânico. Essa diferença concorda com as alterações na cinética de deposição induzidas pela elevação da temperatura e pela remoção de AAA. Deste modo, além dos baixos teores de orgânicos e hidróxidos presentes no filme preparado com $\Delta t = 30$ min, este apresentou alumina estequiométrica.

Tabela 2 - Número de onda e correspondente atribuição das componentes da banda entre 1250 e 400 cm^{-1} para as amostras preparadas com diferentes tempos de deposição. A proporção de cada contribuição na área total do pico também é apresentada.

Amostras expostas por diferentes tempos ao plasma de 400 W			
4 min			
Pico	Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	% Área
1	589	O-H (Al-OH)	38
2	683	Al-O (O-Al-O)	9
3	786	O-H (Al-OH)	23
4	880	Al-O (Al-O)	17
5	1058	Al=O (Al=O)	14
7 min			
Pico	Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	% Área
1	546	O-H (Al-OH)	9
2	648	Al-O (O-Al-O)	27
3	867	Al-O (Al-O)	52
4	1041	Al=O (Al=O)	8
5	1139	C-O ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-$)	4
30 min			
Pico	Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	% Área
1	709	Al-O (O-Al-O)	60
2	919	Al-O ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	27
3	848	Al-O (Al-O)	5
4	566	O-H (Al-OH)	8
70 min			
Pico	Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	% Área
1	519	O-H (Al-OH)	8
2	631	Al-O (O-Al-O)	33
3	741	Al-O (Al-O)	13
4	558	O-H (Al-OH)	45

A Fig. 12 mostra os difratogramas das amostras expostas ao plasma de 400 W com diferentes tempos de deposição e o difratograma do substrato de vidro. Observa-se por meio da comparação dos difratogramas das amostras e do substrato a ausência de picos de difração, logo nenhum sinal relacionado às fases cristalinas foi detectado. Indicando que os filmes não possuem estrutura cristalina independentemente do tempo de deposição ou possuem cristalitos subnanométricos, menores do que a resolução de detecção.

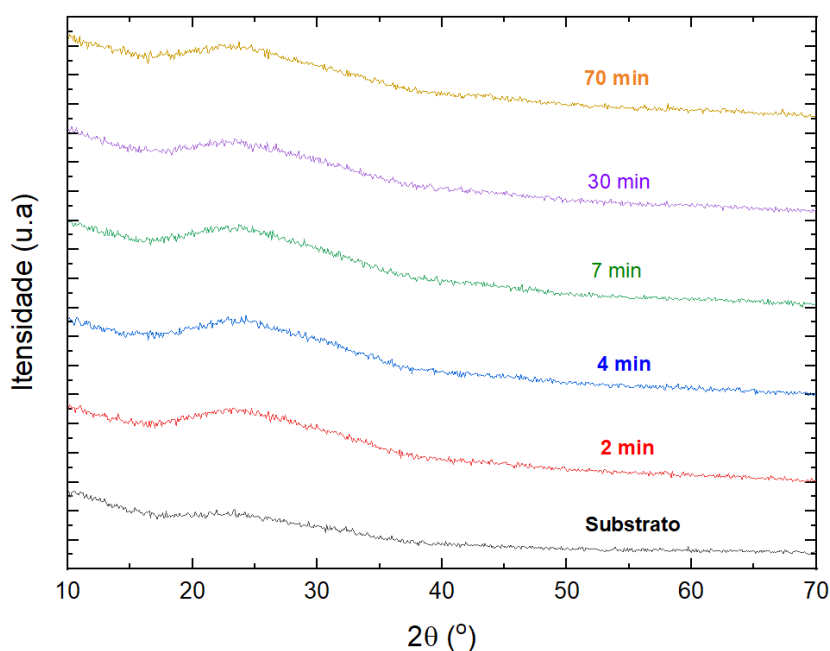


Figura 12 – Difratograma de ângulo de incidência rasante dos filmes depositados com diferentes tempos de deposição.

Este resultado é facilmente entendido quando se considera que (i) para $t < 4$ min, a baixa temperatura prevalece, inibindo a formação da fase cristalina; (ii) para $4 < t < 16$ min, altos teores de carbono contribuem para a deposição, afetando a natureza geral da estrutura e finalmente (iii) para $t > 16$ min a remoção de orgânicos previamente incorporados ainda está ocorrendo.

As proporções atômicas dos elementos detectados po EDS no substrato de aço inoxidável e nas amostras expostas ao plasma são mostradas na Fig. 13 (a) em função de

Δt . Os mapas de distribuição de carbono (C), oxigênio (O) e alumínio (Al) nas estruturas correspondentes são mostrados na Fig. 13 (b). A análise da composição elemental do substrato revela a presença dos elementos constituintes do aço inoxidável (C, Cr, Fe e Ni) mas com teor de C superestimado em relação ao estipulado para este material (0,08% C) (SILVA; MEI, 2010). Portanto, a proporção de C nos filmes também pode estar superestimada.

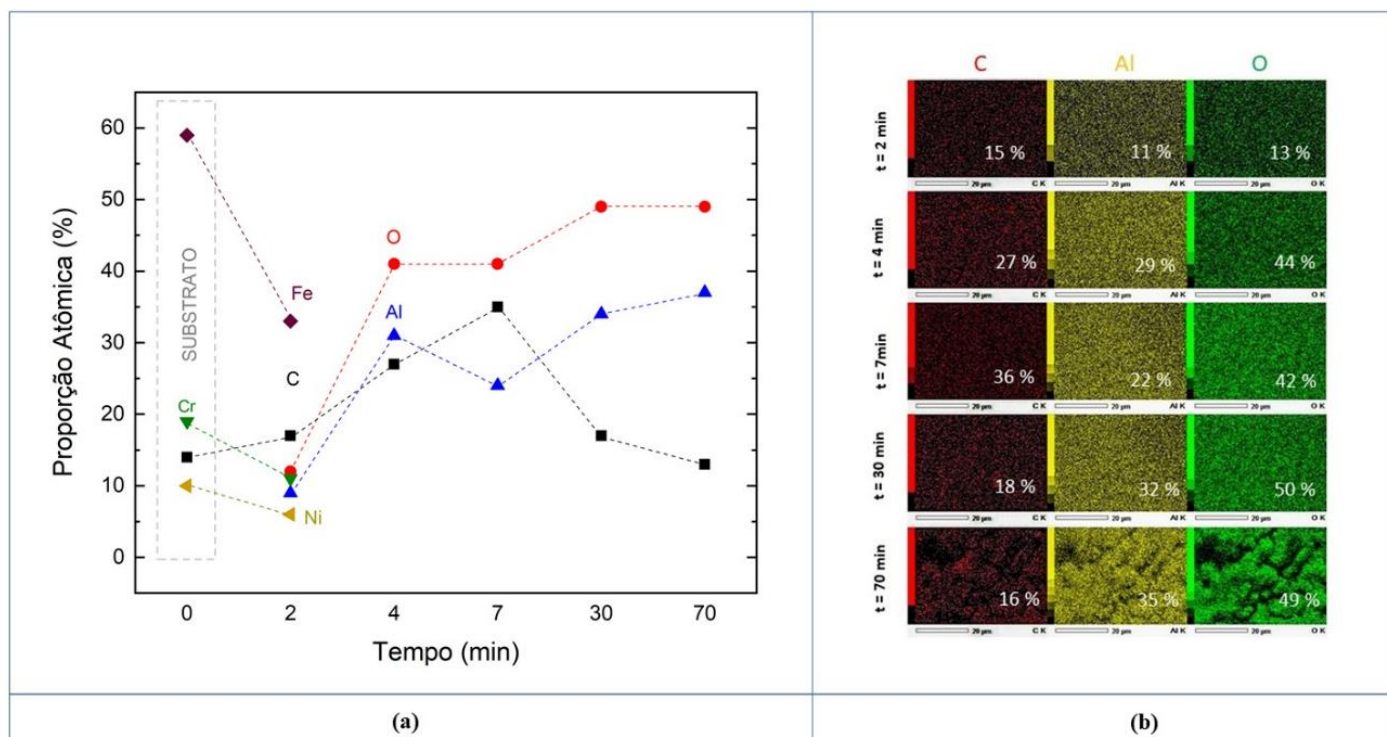


Figura 13 – (a) Proporções atômicas dos elementos químicos que constituem o filme (com exceção do hidrogênio), em função do tempo de exposição ao plasma de 400 W. (b) Mapeamento dos elementos químicos detectados.

Todos os filmes apresentaram C, O e Al, com suas proporções dependentes de t . Os elementos do substrato não foram detectados nas amostras preparadas com $\Delta t > 2$ min. É interessante observar a presença dos elementos característicos do filme na amostra preparada por 2 minutos, demonstrando que a exposição ao plasma afeta a composição química da superfície desta amostra, o que também foi verificado pelos resultados do FTIR. A proporção de C, tende inicialmente a crescer com o aumento de Δt de 4 a 7 min

e, posteriormente, a cair com o aumento de Δt . Considerando as proporções atômicas derivadas da fórmula química do AAA e ignorando o teor de H (68% C, 27% O e 5% Al), nota-se que o precursor perde uma quantidade substancial de C, enquanto os de Al e O devem ser elevados para a transformação de AAA na estrutura obtida com um tempo de processo de 7 min (36% de C, 42% de O e 22% de Al). A menor proporção de orgânicos foi encontrada no filme exposto por 70 min ao processo, fato atribuído à extinção do AAA, ao aumento da temperatura e ao ataque do plasma por *etching*. Estas tendências concordam bem com as obtidas por espectroscopia no infravermelho e com a cinética de deposição proposta para este processo.

Considerando os mapas de composição elementar (Fig. 13b), nota-se que todos os elementos estão distribuídos uniformemente nas superfícies sem indicação de gradientes composicionais, aglomerados, etc. No entanto, nos mapas da amostra preparada por 70 min há ausência de C em algumas regiões (mais escuras), gerando vazios na forma de trincas. Essas falhas são a diferença de expansão térmica entre o substrato e o filme (GRIMM et al., 2021; OHTSU et al., 2007). A incidência de orgânicos em uma determinada região sugere que, no regime de baixa fragmentação molecular (4 a 16 min), produzido sob alta pressão e baixa temperatura, fragmentos de alto peso molecular, ricos em orgânicos/hidróxidos, são criados no plasma e incorporados na estrutura crescente. Quando expostos ao plasma por mais tempo (> 16 min), eles são removidos, gerando vazios que dão origem às depleções de carbono vistas nos mapas EDS. A fissuração também pode ser influenciada por diferenças na expansão térmica entre o substrato e o filme depositado (MARCOS, 2008).

As micrografias de elétrons secundários das amostras preparadas em substratos de aço inoxidável estão representadas na Fig. 14. Independentemente do tempo de processo, a exposição ao plasma altera a morfologia das amostras em relação à do aço inoxidável.

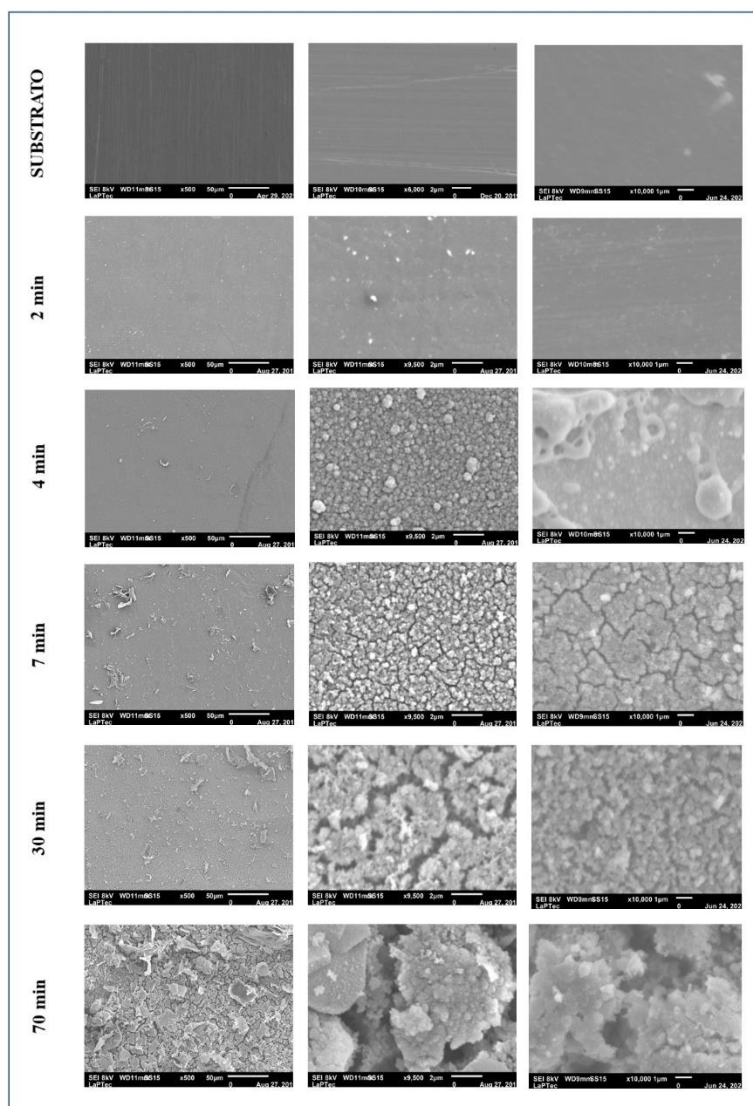


Figura 14 - Micrografias de elétrons secundários das amostras obtidas com diferentes tempos de exposição ao plasma como também do substrato de aço inoxidável não tratado.

A micrografia da amostra exposta por 2 min ao processo revela a presença de aglomerados submicrométricos imersos em uma matriz de material aparentemente uniforme, que reveste o substrato seguindo suas irregularidades. Os tratamentos conduzidos por 4 min resultaram em uma estrutura composta por grãos irregulares de diferentes dimensões (micrométricos e submicrométricos) unidos por uma matriz de filme uniforme (QIN; SUI; DI, 2019; SANCHES, 2003). A micrografia de maior aumento da mesma amostra, indica que grãos maiores são compostos pela associação de grãos menores. O fato de grãos maiores serem encontrados na superfície, sugere que sua formação ocorre na fase de plasma e que suas dimensões dependem, entre outros, do

tempo de processo. Nas etapas iniciais do processo (0 a 4 min), fragmentos e aglomerados atingem a superfície, conectando-se a ela. Com o aumento do tempo, aglomerados formados por reações homogêneas crescem e são conduzidos à superfície do substrato por forças gravitacionais e/ou eletrostáticas. A incorporação preferencial na região dos contornos de grão deve-se à maior reatividade destes sítios (CALLISTER JR., 2008; KAFROUNI et al., 2010; ROCHA, 2007). À medida que os aglomerados maiores são incorporados à estrutura, eles permanecem ligados por ligações iônicas e químicas e/ou pela ancoragem mecânica proporcionada pela matriz uniforme do filme. Com o aumento do tempo de exposição ao plasma (7 min), o contorno dos aglomerados torna-se menos evidente. O crescimento da matriz uniforme é favorecido no regime de alta pressão e baixa temperatura (4 a 16 min). Devido aos processos competitivos, os grãos incorporados tornam-se menores apesar do maior tempo de processo. A tensão residual criada pela incorporação de defeitos e a diferença na expansão térmica substrato-filme dão origem a fissuras (ABEGUNDE et al., 2019; CALLISTER JR., 2008; HODGKINSON; SHEEL, 2013; JIAO et al., 2012). De fato, as trincas começam a aparecer, de forma sutil, na amostra exposta por 4 min ao plasma, e tendem a crescer com o aumento de Δt . Interessante observar que a amostra com Δt de 4 min tem aproximadamente a mesma espessura de camada que a de 7 min (Fig. 7). Então infere-se que as trincas se iniciam com a tensão interna do material (4 min), crescem com o aumento de Δt (7, 30 e 70 min) devido a aspectos relacionados à temperatura, permitindo que o material seja eventualmente classificado como poroso (30 min) e descontínuo (70 min). Nestes casos, além da tensão interna, a elevação da temperatura e a redução da pressão promovem a remoção do material fracamente ligado. Estes incluem os orgânicos, constituintes da matriz uniforme que preenchia a estrutura entre os aglomerados, bem como os grupos hidroxila, responsáveis pelas altas proporções de hidróxido de Al nos

filmes. Assim, os processos conduzidos por *etching e anelling*, induzidos no ambiente plasmático após a extinção do AAA, são apontados como responsáveis pelo aumento do teor de óxidos, pela criação de alumina estequiométrica (30 min) e de subóxido de alumínio poroso (70 minutos).

A morfologia dos filmes de alumina, em geral, varia de acordo com o precursor utilizado e a temperatura atingida durante o processo (BRASILEIRO, 2010; JIANG et al., 2019; MARCOS, 2008). Assim, embora dependentes do tempo, as morfologias dos filmes aqui preparados com 30 e 70 min, são típicas daquelas observadas em diferentes formas de filmes de alumina (BRASILEIRO, 2010; CARLOS et al., 2007; JIAO et al., 2012; SANTOS; INFLUÊNCIA, 2017; VAN DER REST et al., 2017). Assim, a estrutura resultante muda de uma estrutura composta, contendo óxidos de alumínio, contaminantes orgânicos e altos níveis de hidróxidos de alumínio (2 a 4 min), para uma em que a contaminação com orgânicos é aumentada enquanto o teor de hidróxido é reduzido (4 a 7 min), chegando finalmente a uma rede predominantemente inorgânica (óxido de Al), na qual o teor de hidróxido de Al aumenta novamente (7 a 70 min). A morfologia do filme é sensível a essas variações de cinética. Os filmes são compostos por grãos ligados por uma matriz uniforme quando o processo de deposição é predominante, mas se transforma em uma estrutura essencialmente granular e porosa com a remoção da matriz orgânica.

Os resultados acima discutidos são consistentes com os de rugosidade média, R_a , apresentados na Fig. 15 em função do tempo de exposição das amostras ao plasma. A rugosidade média do substrato de aço inoxidável não tratado, também apresentada na mesma figura, é de dezenas de nanômetros. A exposição ao plasma por 4 e 7 min aumenta, em cerca de uma ordem de grandeza, a rugosidade das amostras. Interessante ressaltar que as diferentes morfologias das amostras depositadas por 4 e 7 min (Fig. 14) não afetam a rugosidade das amostras na escala investigada. Isto pode ser atribuído ao fato da

rugosidade também ser dependente da espessura de camada (Fig. 7), além disso, neste intervalo houve mudança abrupta na pressão. Nesse caso, pode mudar também o mecanismo de deposição, uma vez que a bainha catódica está menos espessa. Há substancial aumento na rugosidade com o aumento de Δt além de 7 min, fato consistente com a intensa remoção de material observado nestas condições.

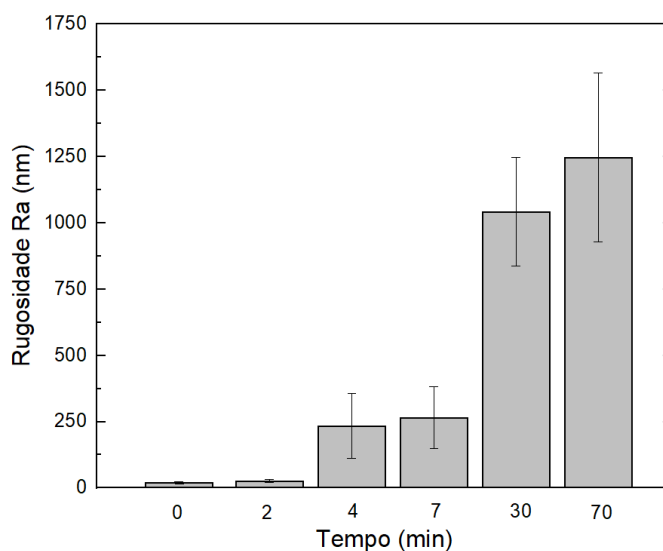


Figura 15 - Rugosidade média das amostras em função do tempo de exposição ao plasma como também para o substrato como-recebido.

O conjunto de resultados aqui apresentados, revela que a cinética do processo é fortemente dependente do tempo, pois a tensão, corrente, temperatura, pressão e composição do plasma variam com este parâmetro. O processo vai de uma deposição com alta densidade de íons rápidos e espécies fragmentadas, para um processo de deposição dominado pela sublimação do AAA, e se torna um processo de tratamento por *etching* e *annealing*. Essas transições são impulsionadas pelo aumento de temperatura, promovido pelo bombardeio de íons, bem como por variações substanciais de pressão. A estrutura resultante transita de uma estrutura compósita, contendo óxidos de alumínio, grupos orgânicos e altos teores de hidróxidos de alumínio para outra em que a contaminação com

orgânicos é aumentada enquanto o conteúdo de hidróxido é reduzido, chegando até àquelas predominantemente óxidas em que o conteúdo de hidróxido de Al volta a crescer.

A morfologia do filme é sensível a estas variações de cinética. Os filmes são compostos por grãos ligados por uma matriz uniforme quando o processo de deposição é predominante, mas transforma-se em estrutura essencialmente granular e porosa com a remoção da matriz orgânica. A morfologia de filmes de alumina em geral varia de acordo com o precursor utilizado e com a temperatura atingida durante o processo (BRASILEIRO, 2010; JIANG et al., 2019; MARCOS, 2008). Filmes de alumina podem apresentar uma morfologia de partículas dispersas e tamanhos diferentes, como fragmentos aglomerados irregulares, placas finas de diferentes tamanhos e cristais com faces hexagonais ou prismáticos (BRASILEIRO, 2010; CARLOS et al., 2007; JIAO et al., 2012; SANTOS; INFLUÊNCIA, 2017; VAN DER REST et al., 2017). Deste modo, a morfologia adquirida possui características da morfologia da alumina com a formação de fragmentos granulares.

Com os resultados aqui apresentados pode-se verificar que, além da morfologia, espessura, estrutura química, composição química e cristalinidade, as alterações na cinética do processo devem afetar outras propriedades, tópico que será considerado em estudos futuros. Todas as amostras obtidas apresentam características interessantes para diferentes áreas de aplicação prática.

3.2. Efeito do tempo de deposição e do estado de polarização das amostras

3.2.1. Análise das condições do plasma e do eletrodo

Nesta seção são apresentados os resultados de experimentos que visaram avaliar o efeito do bombardeamento iônico de baixa energia, inerente ao processo de deposição, nas propriedades dos filmes. Assim, para evitar bombardeamento iônico intenso durante

o crescimento dos filmes, as amostras foram isoladas do eletrodo (não polarizadas). Para tal, os substratos foram posicionados, durante o processo de deposição, sobre lâminas de vidro de microscópio (2,5 mm), material dielétrico que isola as amostras do potencial negativo do eletrodo dirigido. Os resultados obtidos a partir das amostras polarizadas são comparados aos das preparadas sem polarização, em diferentes tempos de processo. Face aos resultados obtidos na seção anterior, optou-se por avaliar o processo de deposição em tempos reduzidos, razão pela qual os experimentos relatados nesta seção foram conduzidos com tempos entre 0 e 7 min.

A Fig. 16, ilustra a temperatura (ΔT) do porta-amostras em função do tempo nos tratamentos realizados com as amostras não polarizadas e polarizadas. Conforme experimento relatado na seção anterior, os dados foram obtidos em plasmas de 400 W de potência. A linha tracejada horizontal representa a temperatura de sublimação do acetilacetonato de alumínio (JAIN et al., 2011; PFIESTER et al., 2020; SINGH; SHIVASHANKAR, 2002) relatada na literatura.

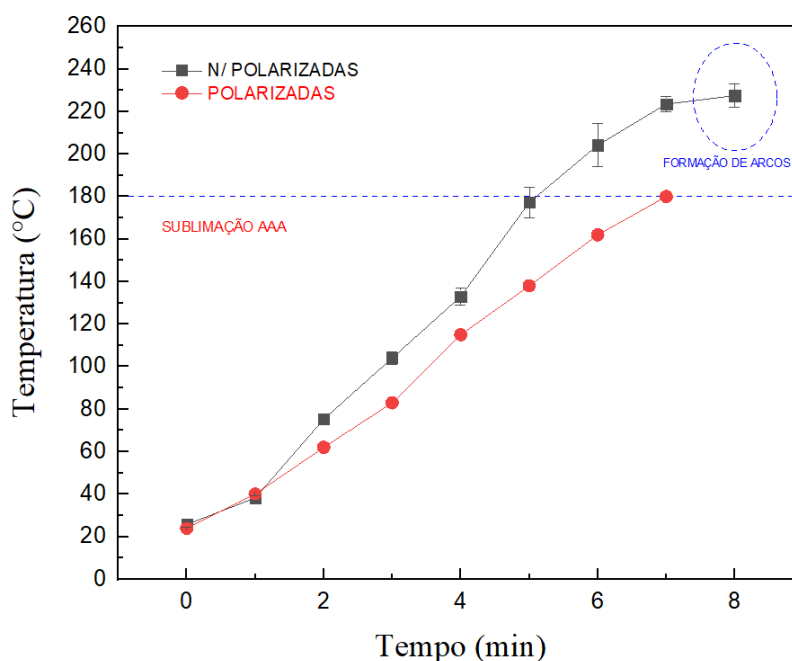


Figura 16 - Temperatura do eletrodo (porta amostras) em função do tempo de processo. As diferentes curvas representam valores obtidos em plasma de 400 W, com amostras não polarizadas e polarizadas. A linha tracejada horizontal representa a temperatura de sublimação (120°C) do AAA.

Consistentemente com os resultados anteriormente obtidos, há tendência geral de crescimento da temperatura do processo com o aumento de Δt . Entretanto, a variação da temperatura procede em taxas diferentes em função de haver o isolamento das amostras. De forma geral, o crescimento é mais pronunciado para processos não polarizados. Nota-se também, que a diferença de temperatura entre os diferentes processos cresce com Δt .

A utilização de suportes isolantes sob as amostras afeta a área total do eletrodo dirigido. O isolamento de grande parte do eletrodo pelos suportes de vidro diminui a área disponível, o que tende a intensificar o plasma nas demais regiões condutoras (JIANG et al., 2019; OHTSU et al., 2007). O aumento da assimetria, por si, altera a atividade do plasma, parâmetro diretamente relacionado à temperatura das espécies. Ademais, o acúmulo das linhas de campo elétrico nas áreas superficiais localizadas do eletrodo que não encontram-se isoladas, intensificam o fluxo elétrico nestas regiões, aumentando a densidade de potência (TIPLER; MOSCA, [s.d.]; WEHNER; FORCE; DAYTON, [s.d.]) e o conseqüente aquecimento destas regiões localizadas (ALVES JUNIOR, 2001). Tais fenômenos, são apontados como os responsáveis pela maior temperatura dos processos conduzidos com as amostras não polarizadas. Deve-se observar, que a temperatura também muda em função da capacidade térmica dos materiais presentes na superfície do eletrodo. Sendo assim, postula-se que o aumento de temperatura seja maior nas regiões próximas ao termopar (inox), e menor no centro do eletrodo onde se encontra o AAA, que possui maior calor específico (AGUILAR-FRUTIS et al., 2001; BORATTO, 2014).

Interessante observar que o tempo para alcançar a temperatura de sublimação do AAA indicada na literatura (120°C) foi reduzido ($3 < \Delta t < 4$ min) quando houve isolamento das amostras, pois a densidade de energia na região próxima ao AAA aumenta, sugerindo que o isolamento também pode ter efeito sobre outras propriedades do processo tão bem como do material resultante. Interessante observar também a

tendência de estabilização da temperatura do processo, fenômeno que foi claramente evidenciado na curva da Fig. 3. Quando o tratamento com amostras não polarizadas é conduzido com tempos maiores que 7 min, observa-se a formação de arcos elétricos, gerando manchas visíveis e fusão localizada na superfície do reator e dos substratos. A alta densidade da potência em pontos localizados resulta na ruptura dielétrica, causando um superaquecimento localizado na superfície da peça. A descarga se concentra nesta região superaquecida, desencadeando arcos de alta energia térmica (SGARBI ROSSINO et al., 2018). Por este motivo, o tratamento foi interrompido com 8 min, quando a temperatura atingiu 225°C (~185 Pa) com incidência de arcos.

A Fig. 17 é um gráfico da pressão (p) *versus* tempo para os processos conduzidos em plasmas de 400 W. As diferentes curvas na figura representam os valores obtidos nos processos realizados com amostras polarizadas e não polarizadas do prato dirigido do reator.

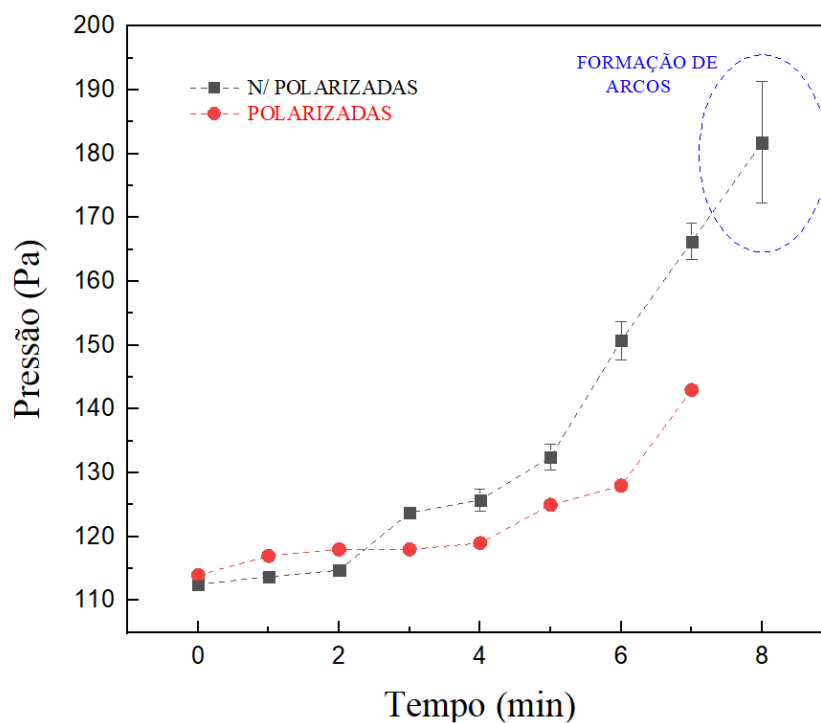


Figura 17 - Pressão em função do tempo de processo. As curvas referem-se aos valores obtidos em plasma de 400 W com amostras sem polarização e polarizadas.

Independentemente do tipo de processo, há tendência de crescimento da pressão com o tempo do processo, o que é atribuído tanto ao crescimento da emissão de grupos do AAA para o plasma como ao aumento da temperatura do gás com Δt . Para menores tempos ($0 < \Delta t < 2$ min) o crescimento é mais rápido para os processos contendo as amostras não polarizadas, de modo que a taxa de aquecimento do AAA depende da configuração das áreas condutoras. Todavia, para tempos maiores que 2 min há inversão nesta tendência e a pressão do processo contendo as amostras não polarizadas torna-se maior até o final (7 min). O tempo em que esta inversão acontece (2 min) correlaciona-se diretamente com o tempo em que a temperatura de ambos processos começa a se diferenciar (Fig. 16). Essa diferença é o tempo de difusão térmica da fonte de calor para a vizinhança do AAA. Quando $\Delta t > 2$ min, a maior temperatura das regiões não isoladas explica a maior pressão para os processos realizados com amostras sem polarização.

A primeira tendência de crescimento observada em cada curva da Fig. 17, revela o efeito do estabelecimento do plasma na pressão do sistema. A pressão do processo conduzido com as amostras em contato elétrico com o eletrodo é mais fortemente afetada pela ignição do plasma, permitindo a identificação de uma mudança de inclinação da curva. Após o estabelecimento do plasma há sutil crescimento na pressão com Δt , devido ao efeito da temperatura e do *etching*. Para o processo conduzido sem polarização das amostras este efeito é mais duradouro, como mostrado pela segunda inclinação desta curva (1-4 min). Muito embora a temperatura varie de 40 a 80°C neste intervalo, variações de pressão são pouco substanciais, ou seja, a taxa de fragmentação de espécies do plasma e a taxa de dessorção promovida pelo *etching* de grupos do AAA não parecem ser influenciadas por esta variação de temperatura. Postula-se que o *etching*, seja o processo predominante de envio de espécies do AAA para o plasma neste intervalo. Somente quando a temperatura ultrapassa os 100°C é que maiores variações de pressão são

detectadas. A terceira inclinação verificada nas curvas, mais acentuada que as anteriores, revela o efeito da sublimação do AAA na pressão do processo. Então, por meio desta análise pode-se identificar que a sublimação do AAA, tem início entre 4 e 5 min para amostras polarizadas e entre 3 e 4 min para as não polarizadas quando a temperatura atinge os 120°C.

A Fig. 18 ilustra, por meio de fotografias do porta amostras, as variações na cinética do processo, identificadas pelas alterações da intensidade de luminescência do plasma com o tempo.

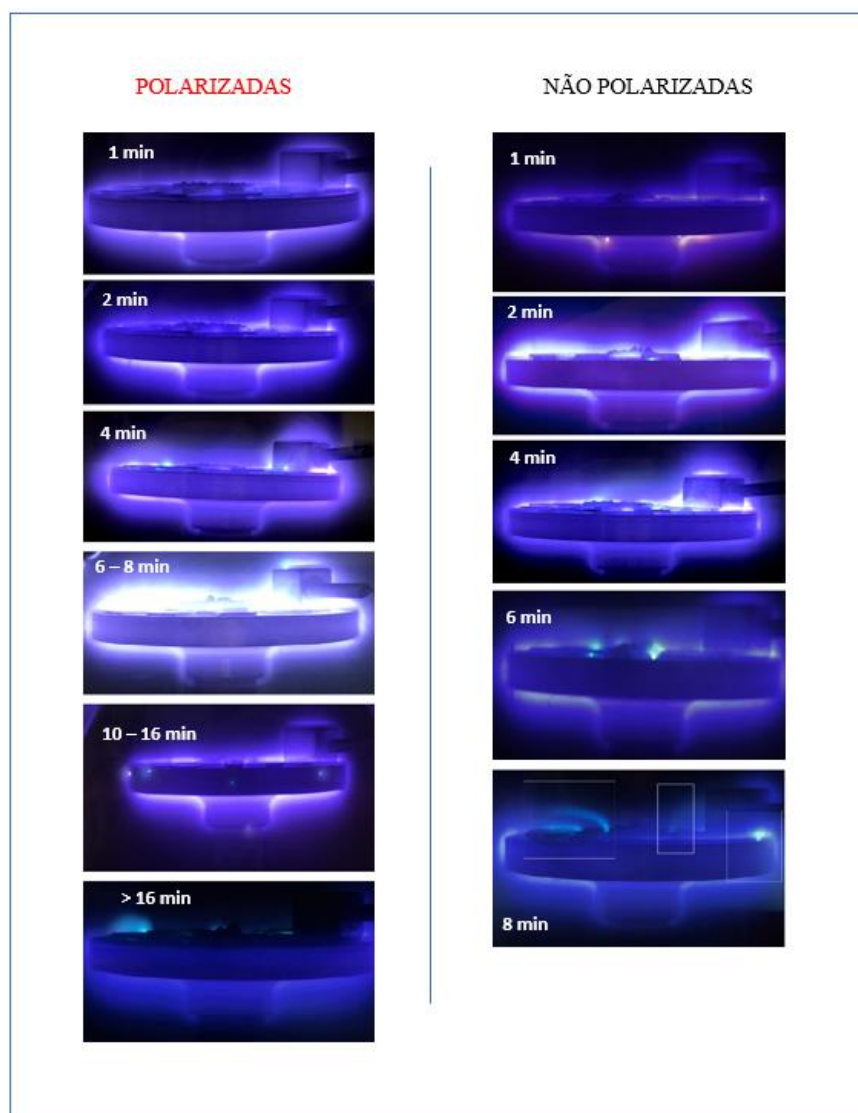


Figura 18- Fotografias do porta amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo, dos processos com amostras polarizadas (coluna A) e sem polarização (coluna B) do eletrodo.

Avaliando-se as intensidades luminosas dos diferentes processos há indícios de que o início da sublimação do AAA ocorre entre 2 e 4 min nos processos conduzidos com as amostras não polarizadas (coluna B) e entre 4 e 8 min quando não se isola deliberadamente as amostras. A formação de arcos, processo detrimental tanto para o filme como para o substrato, é demonstrada para o processo realizado sem polarização das amostras (coluna B) aos 8 min de tratamento.

3.2.2. Caracterização das amostras

A Fig. 19 mostra a espessura e a taxa de deposição dos filmes em função de t para os processos conduzidos com as amostras não polarizadas e polarizadas.

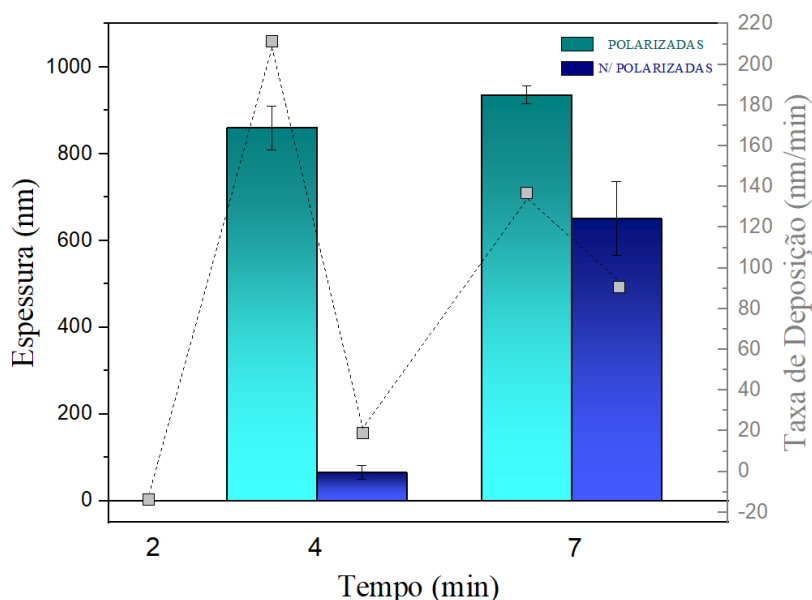


Figura 19 - Espessura do filme e taxa de deposição em função do tempo de exposição ao plasma para processos conduzidos com e sem polarização das amostras.

Independentemente da configuração elétrica empregada, nenhum filme foi detectado por perfilometria, para processos com duração menor que 2 min. Já para maiores tempos, filmes foram identificados nas superfícies dos substratos com espessuras dependentes de Δt e do estado de polarização das amostras. Em ambos os casos de configuração elétrica há crescimento da espessura de camada com a elevação de Δt , resultado consistente com os obtidos na seção anterior. Já o efeito do isolamento das

amostras é o de reduzir a espessura de camada e a taxa de deposição. Muito embora, a pressão do processo tenha sido maior para as amostras sem polarização, a deposição é mais efetiva para processos polarizados (de menor pressão). Este comportamento pode ser resultado de diferentes fatores. Primeiramente, deve-se considerar a possibilidade de redução na energia média das espécies do plasma com o aumento da pressão. Esta variação poderia explicar a queda na taxa de deposição, mas ela vai de encontro ao aumento da intensidade luminosa dos plasmas para tempos entre 1 e 4 min nas imagens da Fig. 18 (b). Outro fator é o aumento da temperatura que, além de reduzir a taxa com que espécies condensam na estrutura, pode promover ejeção de grupos orgânicos já depositados. Todavia, considerando-se que variações de temperatura (20°C) entre os dois processos são sutis para explicar as alterações de espessura das amostras expostas por 4 min, postula-se que o principal efeito responsável por este resultado seja relacionado à intensidade de bombardeamento iônico. Há redução da contribuição de fragmentos precursores ionizados para o processo de crescimento do filme quando a amostra não está polarizada. A menor densidade de linhas de campo elétrica nas superfícies isoladas, diminui a quantidade de partículas aceleradas na direção e sentido dos substratos (DERGEZ et al., 2015; VERDONCK et al., 2011). O desfavorecimento deste processo, afeta a espessura de camada e a taxa de deposição. Com isso, nos processos realizados sem bombardeio, é necessário uma temperatura maior para proporcionar aumento na taxa de deposição, como o observado quando Δt é aumentado de 4 para 7 min. Interessante notar que esta tendência da taxa de deposição é contrária à obtida para os processos polarizados. Desta forma, o efeito do bombardeamento iônico na taxa de crescimento e espessura de camada fica evidente pelos resultados da Fig. 19. De forma geral o processo é semelhante a uma deposição química a vapor, na qual a formação e/ou deposição dos filmes sobre a superfície dos substratos isolados, ocorre por meio de reações físico-

químicas entre as partículas reagentes na fase vapor com a superfície dos substratos (HOCHAUER et al., 2010; MARTIN et al., 2004).

As Figs. 20 (a) e (b) mostram, respectivamente, os espectros de infravermelho nas regiões entre 4000 e 400 cm^{-1} (a) e 2000 e 400 cm^{-1} (b), para as amostras preparadas por diferentes tempos sem polarização e com polarização. A Fig. 20 (c) apresenta o espectro da amostra preparada sem polarização por 4 min e do substrato como-recebido e (d) o espectro da amostra preparada por 2 min sem polarização.

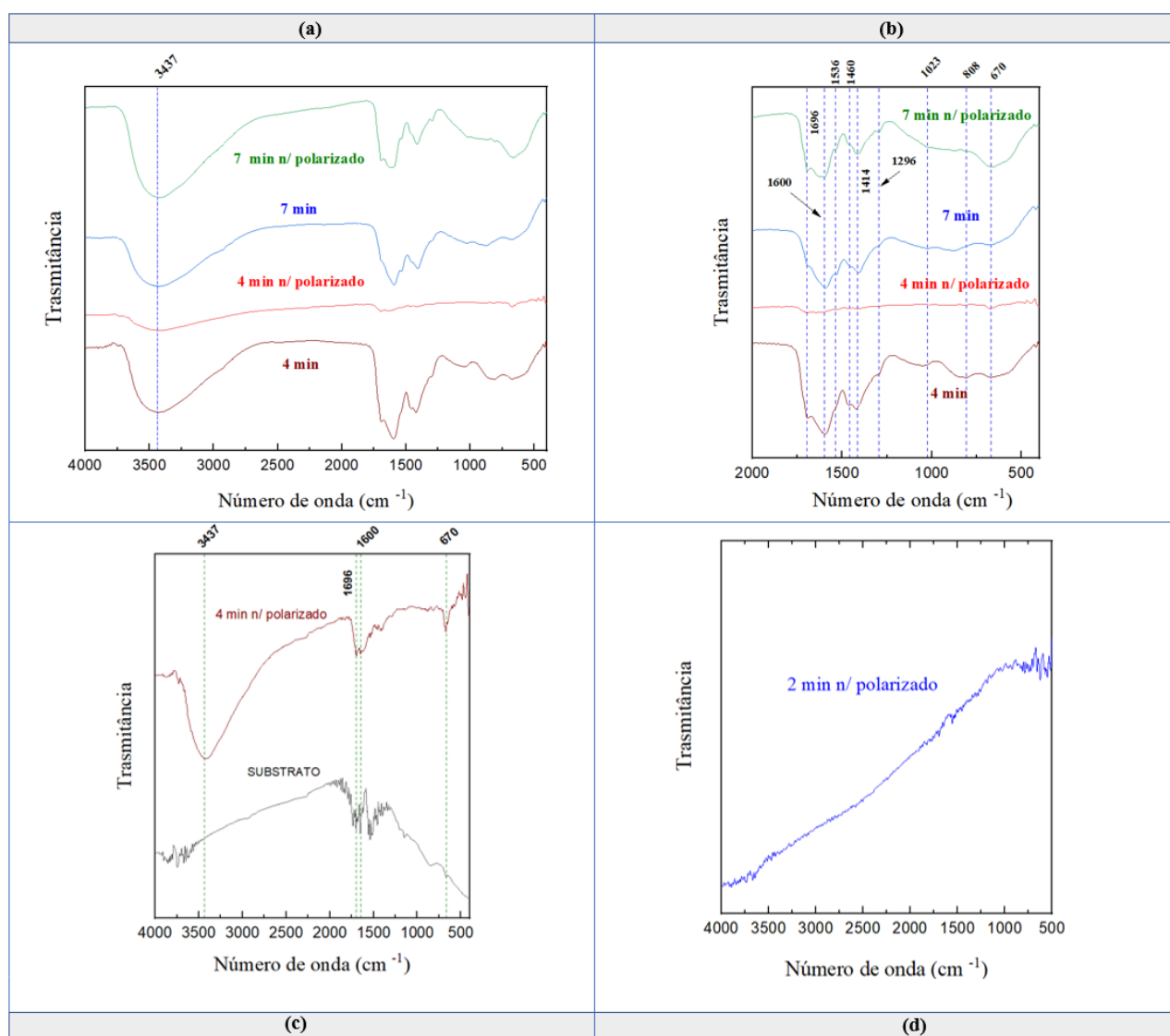


Figura 20 - (a) Espectros de transmissão no infravermelho dos filmes depositados com e sem polarização, por diferentes tempos e para a faixa de números de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} e (b) 2000 a 400 cm^{-1} . (c) Espectros da amostra preparada por 4 min sem polarização e do substrato como-recebido em destaque e (d) espectro da amostra preparada por 2 min sem polarização.

Nenhum espectro de absorção foi detectado para a amostra exposta ao processo de menor tempo ($\Delta t = 2$ min), consistentemente com os resultados de espessura de camada (Fig. 19). De forma geral, são observadas absorções relacionadas a grupos contendo alumínio, quais sejam, Al-OH (3437 cm^{-1}), Al=O (1023 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019) e Al-O (808 e 670 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019). A incorporação de grupos orgânicos oxidados é evidenciada pelas contribuições de C=O (1600 e 1696 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019). Vibrações do tipo estiramento de grupos C=C foram detectadas pela absorção de reduzida intensidade em 1536 cm^{-1} (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019). Grupos orgânicos não oxidados também são constatados pelas absorções de 1460 , 1414 , 1296 cm^{-1} , devidas ao dobramento do grupo C-H (BLANCO, 2019; DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010). Estes, muito provavelmente são ligados à estrutura do filme por meio de grupos AIOC(CH)_x uma vez que não se observa nesta estrutura a contribuição de grupos C-H em cadeias alifáticas, normalmente evidenciados por banda em torno de 3000 cm^{-1} . Todas estas absorções são evidenciadas nos três espectros que apresentam contribuições nas Figs. 20 (a) e (b) e são consistentes com os grupos funcionais presentes na estrutura o AAA, que é ilustrada na Fig. 21. Já para a amostra exposta ao plasma por 4 min, sem polarização, as absorções são muito sutis em virtude da reduzida espessura desta camada. Quando este espectro é ampliado (Fig. 20 (c)), as contribuições tornam-se evidentes. As mesmas absorções que foram destacadas para os outros espectros também são observadas, mas com redução substancial de bandas relacionadas a grupos orgânicos não oxidados (1200 - 1536 cm^{-1}). Este resultado revela que, sob condições de temperatura (133°C) e pressão (126 Pa) reduzidas, e com supressão do bombardeamento iônico, a incorporação de orgânicos não saturados na estrutura é desfavorecida. Esta cinética de deposição reduz a fração orgânica da estrutura e corrobora a menor taxa de deposição

imposta neste processo (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019). Outra diferença deste espectro para os demais é o estreitamento da banda em 670 cm^{-1} (Al-O), indicando a criação de uma vizinhança química mais seleta do Al-O nesta condição de deposição.

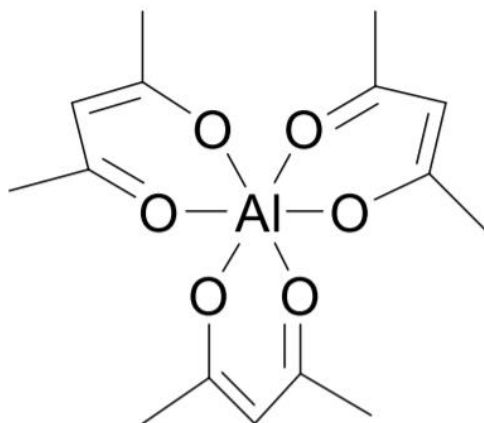


Figura 21 – Modelo molecular do acetilacetonato de alumínio $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (adaptado de: Amir.ahrils 2012).

Com o aumento de Δt , a taxa de deposição cresce para os processos não polarizados (Fig. 19) e o espectro da amostra exposta ao plasma por 7 min, apresenta bandas com maiores intensidades devido ao substancial aumento da espessura. A presença de orgânicos oxidados e não oxidados nos filmes depositados por 7 min sem polarização (ausência do bombardeamento iônico), indica que a incorporação de orgânicos é favorecida não somente pela atração de fragmentos ionizados do AAA, como também pelo aumento de disponibilidade destes com o crescimento da temperatura e pressão do processo. Finalmente, é interessante observar a semelhança entre os espectros dos filmes depositados por 4 min polarizados e por 7 min sem polarização. As amostras sem polarização parece atrasar os fenômenos que ocorrem nos processos polarizados. A banda larga identificada na região de baixo número de onda ($400\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) foi ajustada com seus possíveis componentes, conforme mostrado nos espectros da Fig.22.

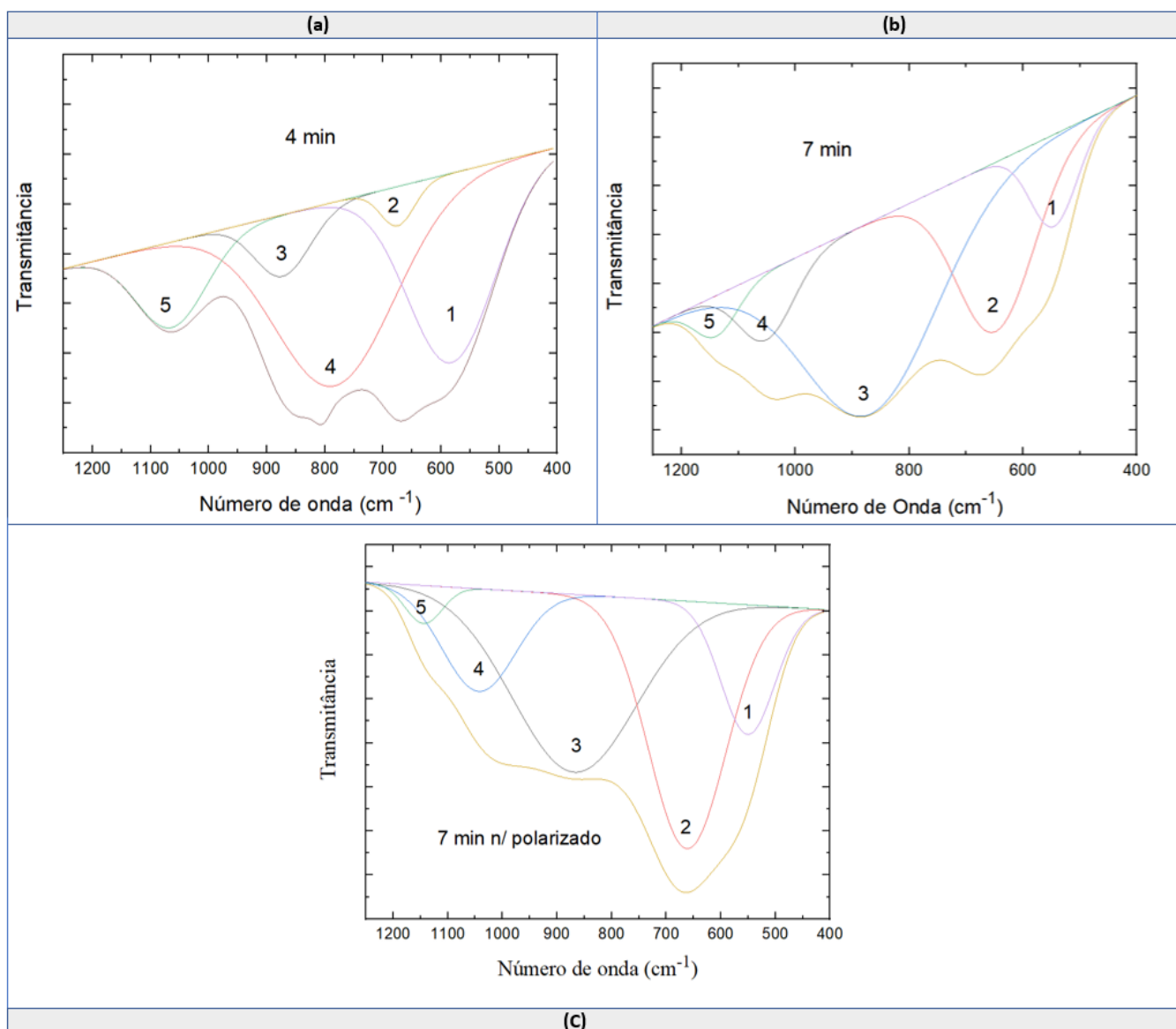


Figura 22 - Espectros de transmissão no infravermelho das amostras expostas ao plasma por diferentes tempos, na região de absorção do grupo Al₂O₃ (400 a 1250 cm⁻¹), tão bem como os ajustes das possíveis contribuições para esta banda.

Na tabela 3, são apresentados os números de onda, as atribuições para cada uma das componentes e as proporções de cada pico na área total da banda. Analisando-se estes dados, verifica-se que contribuem para esta banda a deformação de Al-OH (519-589 cm⁻¹ e /ou 786 cm⁻¹) (BLANCO, 2019), o estiramento e a deformação de Al-O (741-880 cm⁻¹ e 630-710 cm⁻¹) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019) e o estiramento de grupos

inorgânicos insaturados Al=O (1041 a 1058 cm^{-1}) (BLANCO, 2019). Além destes, aparecem também contribuições devidas ao estiramento de C-O (1135 a 1145 cm^{-1}) (AUGUSTO et al., 2016; DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010).

As amostras expostas ao plasma por 7 min sem polarização, apresentam aumento da incorporação de orgânicos e fragmentos de maior peso molecular, em virtude da maior disponibilidade de radicais de AAA na atmosfera de deposição. Além disso, a proporção das áreas atribuídas aos compostos relacionados a grupos com ligações insaturadas aumenta, pois com o aumento da pressão a energia de ativação diminui.

Tabela 3 - Número de onda e correspondente atribuição das componentes da banda entre 1250 e 400 cm^{-1} para as amostras preparadas com tempos de deposição até 7 min com e sem polarização. A proporção de cada contribuição na área total do pico também é apresentada.

Amostras polarizadas			
4 min			
Pico	Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuições	% Área
1	589	O-H (Al-OH)	38
2	683	Al-O (O-Al-O)	9
3	786	O-H (Al-OH)	23
4	880	Al-O (Al-O)	17
5	1058	Al=O (Al=O)	14
7 min			
Pico	Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuições	% Área
1	546	O-H (Al-OH)	9
2	648	Al-O (O-Al-O)	27
3	867	Al-O (Al-O)	52
4	1041	Al=O (Al=O)	8
5	1139	C-O ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-$)	4
Amostras sem polarização			
7 min			
Pico	Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuições	% Área
1	551	O-H (Al-OH)	7
2	662	Al-O (O-Al-O)	37
3	868	Al-O (Al-O)	34
4	1043	Al=O (Al=O)	16
5	1144	C-O ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-$)	6

A Fig. 23, mostra os difratogramas das amostras não polarizadas, expostas ao plasma de 400 W com diferentes tempos de deposição e o difratograma do substrato de vidro. Observa-se por meio da comparação dos difratogramas das amostras e do substrato a ausência de picos de difração, logo nenhum sinal relacionado às fases cristalinas foi detectado.

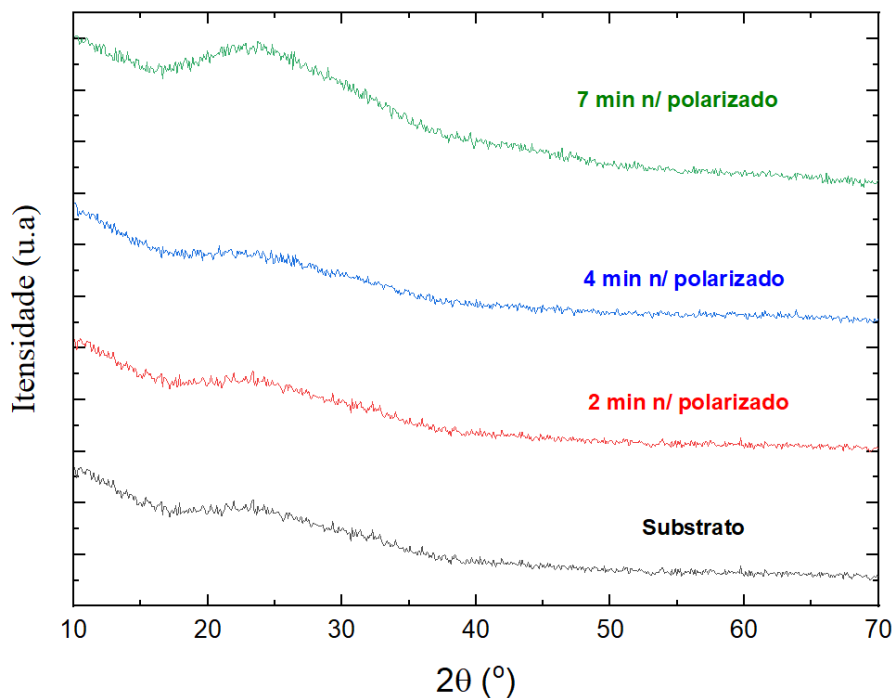


Figura 23 – Difratograma de ângulo de incidência rasante dos filmes depositados com diferentes tempos de deposição para as amostras não polarizadas.

A partir destes resultados, postula-se que todas as estruturas resultantes são amorfas ou ainda possuem cristalitos subnanométricos, menores do que a resolução de detecção.

Nas Figs. 24 (a) e (b) são mostradas as proporções atômicas dos elementos detectados no substrato de aço inoxidável e nas amostras preparadas com e sem polarização, por diferentes tempos de exposição ao plasma de 400 W.

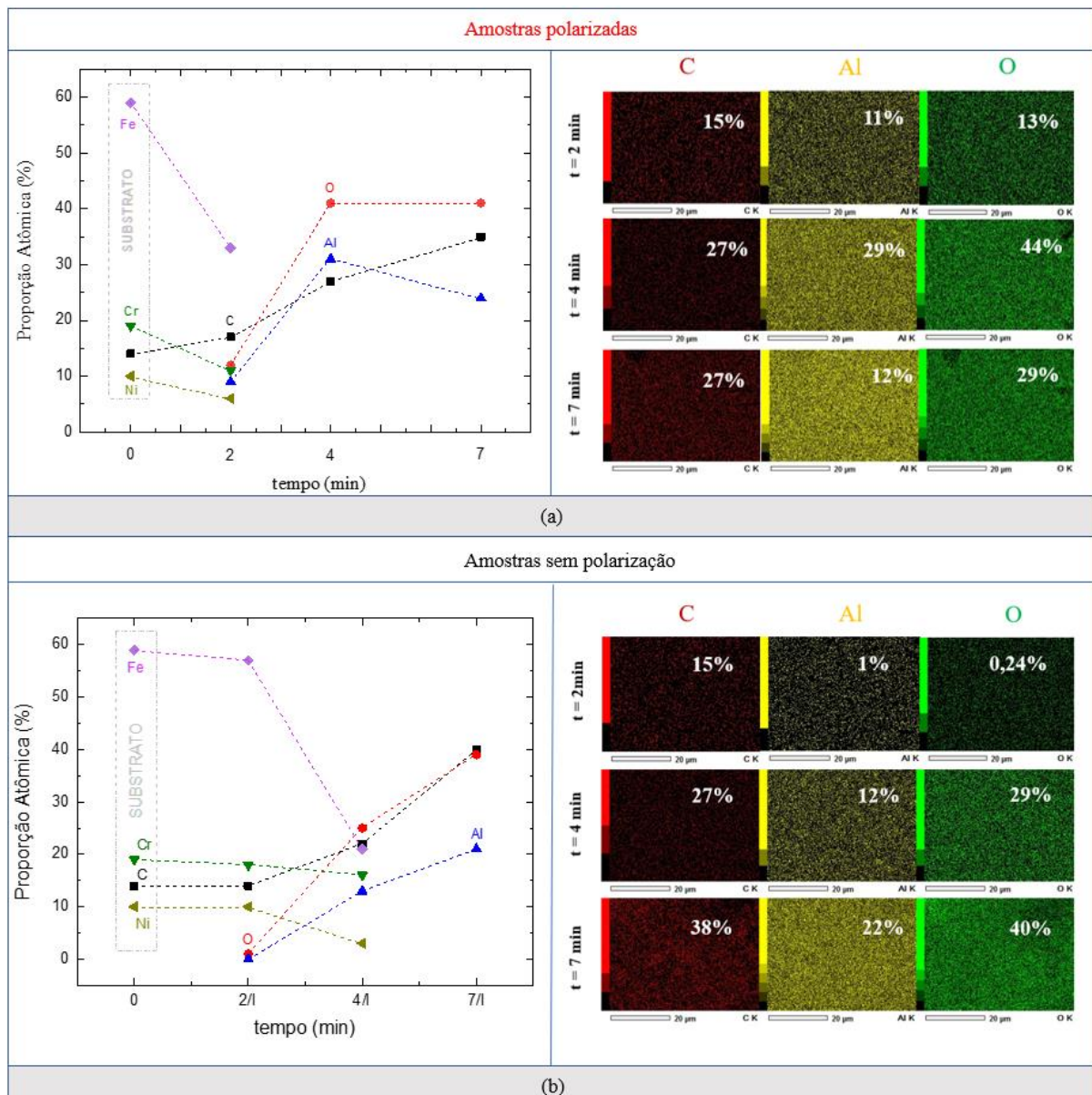


Figura 24 – Esquerda: proporções atômicas dos elementos químicos presentes nas amostras (com exceção do hidrogênio) polarizadas (a) e sem polarização (b), em função do tempo de exposição ao plasma de 400 W. **Direita:** mapeamentos dos elementos químicos nas amostras polarizadas (a) e sem polarização (b).

Os elementos químicos detectados no substrato como-recebido são consistentes com os constituintes do aço inoxidável. As proporções atômicas idealizadas para o aço são 0,08% C, 19% Cr, 10% Ni e 68% Fe (SILVA; MEI, 2010), enquanto as quantificadas nos experimentos foram 14% C, 18% Cr, 10% Ni e 58% Fe, indicando um maior conteúdo de C e menor conteúdo de Fe. Avaliando-se as amostras que foram expostas ao plasma nota-se a presença de C, O e Al em todas elas. Independentemente da configuração

elétrica empregada, há aumento na proporção de C com o aumento de Δt . Este resultado é atribuído ao aumento na disponibilidade de fragmentos do AAA contendo orgânicos na fase plasma com o aumento da temperatura e pressão do processo (sublimação). Na amostra preparada sem polarização por 4 min há detecção dos elementos que compõe o substrato, em virtude da reduzida espessura do filme. Sendo assim, o efeito da configuração elétrica não é diretamente obtida nesta situação. Todavia, quando se comparam os resultados obtidos para as amostras preparadas por 7 min, com e sem polarização, notam-se somente sutis variações composicionais de crescimento no teor de C e redução no de Al. Estas alterações não são evidentes nos espectros de infravermelho (Fig. 20) das amostras e isto pode ser uma consequência da diferença de profundidade de alcance das duas técnicas de análise. A associação dos resultados até então obtidos sugere que a supressão de bombardeamento iônico tem efeito no material resultante para o regime de baixas pressões, em que o livre caminho médio das espécies é maior e a bainha catódica é mais espessa, aumentando a energia de bombardamento. Quando pressões elevadas dominam o processo, o efeito do bombardeamento é suprimido sendo as influências da temperatura e pressão predominantes, tornando os resultados idênticos, independentemente da configuração elétrica.

Avaliando-se os mapas da Fig. 24 (b) nota-se que os elementos químicos são uniformemente distribuídos ao longo de toda a extensão das amostras. Inspeção cuidadosa revela também que o C se concentra em aglomerados espalhados em toda a superfície das amostras. A formação dos aglomerados com abundância de C é mais evidente para os maiores tempos de exposição.

A Fig. 25 apresenta as micrografias de elétrons secundários das amostras aqui investigadas. A micrografia do substrato como-recebido também é apresentada, revelando estruturas na forma de aglomerados com dimensões submicrométricas.

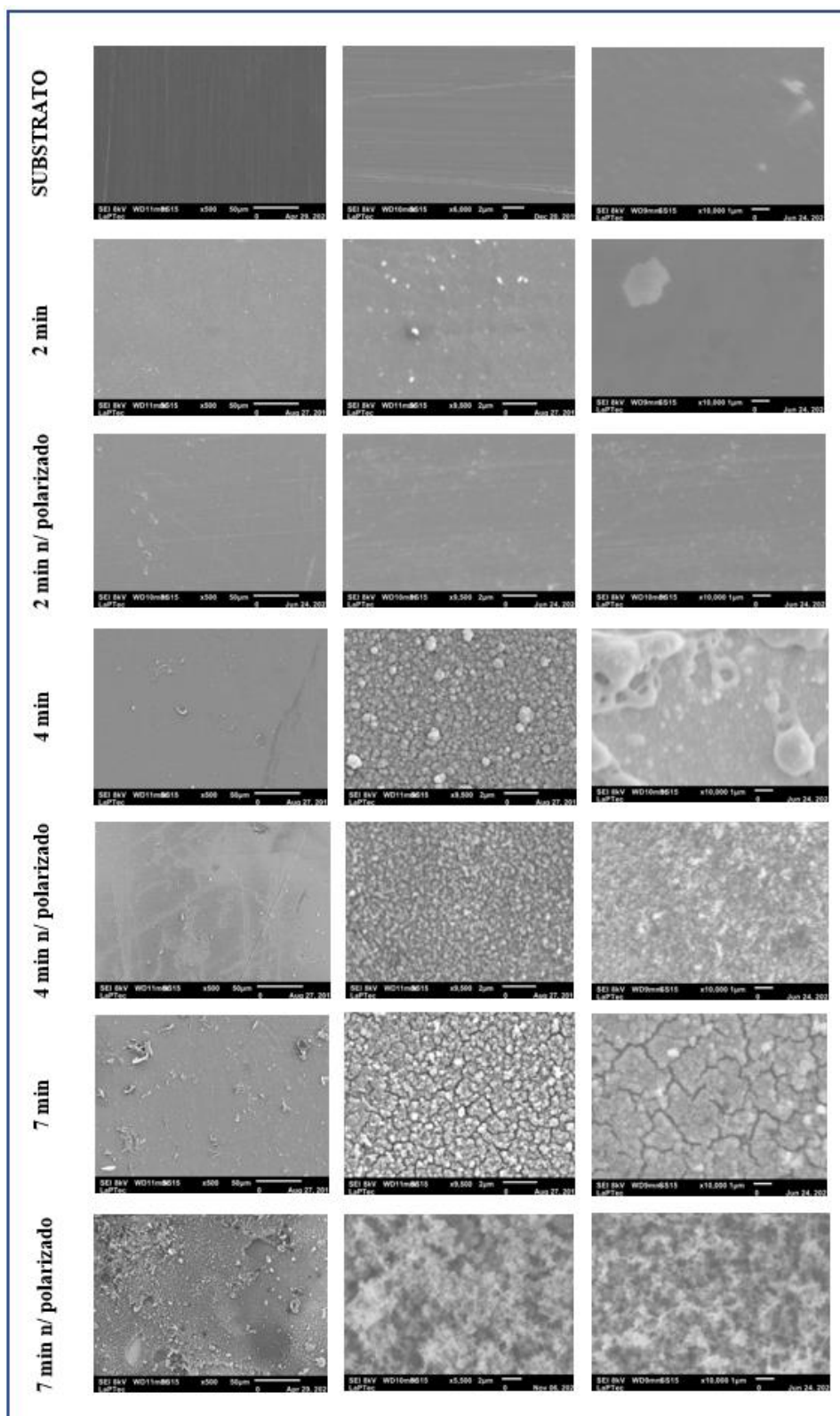


Figura 25 - Micrografias de elétrons secundários com ampliações distintas das amostras polarizadas e sem polarização por diferentes tempos. As micrografias do substrato de aço inox também são apresentadas.

Para amostra com 2 min polarizada, há surgimento de grãos imersos em matriz relativamente uniforme de filme, que reveste toda a área avaliada sem, todavia, cobrir totalmente os riscos do substrato. Este resultado é consequência da reduzida espessura de camada desta amostra, que não foi sequer identificada por perfilometria. O aumento em Δt para 4 min, na mesma configuração elétrica, resulta em crescimento na concentração e dimensão dos grãos incorporados. Grãos maiores são compostos pela aglomeração de outros menores. Considerando-se que os mapas composicionais revelaram que os elementos C, O e Al são uniformemente distribuídos na estrutura, postula-se que tanto os grãos submicrométricos quanto os nanométricos sejam constituídos do mesmo material, sem segregação de fases. Muito embora o Al não forme compostos estáveis quando ligado ao carbono, espécie mais abundante na atmosfera de plasma (KOTZ; TREICHEL, 2010), o C pode compartilhar o O de grupos Al-O. Ainda na mesma amostra (4 min) são observadas trincas na matriz do filme. Estas são atribuídas à alta taxa de crescimento imposta nestas condições, gerando tensões internas que rompem ligações menos coesas da estrutura. Com o aumento de Δt para 7 min, o contorno dos grãos nanométricos desaparece, como se fundissem ou como se mais material fosse incorporado nos contornos, enquanto o tamanho dos grãos maiores é diminuído. Esta é mais uma constatação de que neste regime de mais alta pressão e temperatura, a deposição de fragmentos orgânicos é favorecida. Além disto, as trincas transformam-se em vãos, tornando a estrutura descontínua.

Avaliando-se as micrografias das amostras preparadas em potencial flutuante, a exposta por 2 min ao processo é a que melhor revela as imperfeições do substrato. Todavia, a presença de material depositado é claramente evidenciado. Há estruturas imersas em uma matriz uniforme que distingue a morfologia desta amostra da do substrato. Avaliando-se a amostra preparada por 4 min em potencial flutuante, observa-

se o surgimento de aglomerados com formas irregulares, imersos em uma matriz relativamente uniforme. Esta morfologia é bastante distinta da obtida mediante bombardeamento iônico, que cria sítios preferencias para o crescimento de aglomerados gerando uma estrutura mais granular. Quando Δt é aumentado (7 min) nesta configuração, nota-se uma morfologia porosa, descontínua e composto pela aglomeração de grãos de dimensões submicrométricas.

A abundância de orgânicos nesta amostra e a morfologia revelada indicam a formação de uma camada porosa onde Al, C e O co-existem formando uma membrana de óxido de alumínio (Al₂O₃ e Al₄O₇) (LIHRMANN, 2008; NAKASHIMA et al., 2016; SITNIKOV et al., 2004). O óxido de alumínio, é caracterizado por estabilidade em alta temperatura, efeito antioxidante, excelente resistência à corrosão e baixo coeficiente de expansão térmica (DHONGE; MATHEWS; TYAGI, 2014; LIHRMANN, 2008; NAKASHIMA et al., 2016; SITNIKOV et al., 2004). É conhecido como um material promissor para usos refratários, abrasivos ou cerâmico. O óxido de alumínio é um material rígido com uma temperatura de fusão de 1850°C, sua morfologia é caracterizada por grão irregulares de pequenas dimensões com limitada porosidade (DHONGE; MATHEWS; TYAGI, 2014; LIHRMANN, 2008; NAKASHIMA et al., 2016; SITNIKOV et al., 2004).

Muito embora as composições elementares e as estruturas químicas das amostras preparadas por 7 min sejam muito parecidas, a morfologia superficial é substancialmente diferente. Para processos com 7 min de duração as diferenças de temperatura e pressão são maiores entre os processos conduzidos com e sem polarização, explicando tais diferenças. Vale lembrar também que, aos 7 min do processo, a cinética de deposição é influenciada mais pelas variações de pressão e temperatura que pelo bombardeamento iônico. Todavia, mesmo para este tempo de processo, o bombardeamento iônico pode ter

influenciado a morfologia das amostras polarizadas, nos momentos iniciais da deposição, proporcionando o efeito de molde para a estrutura em crescimento. Sendo assim, as diferenças morfológicas observadas podem ser devidas às variações de pressão e de temperatura como também de bombardeio da estrutura em crescimento.

A Fig. 26 apresenta a rugosidade média, Ra, para os tratamentos realizados com as amostras não polarizadas e polarizadas, para os diferentes tempos de deposição.

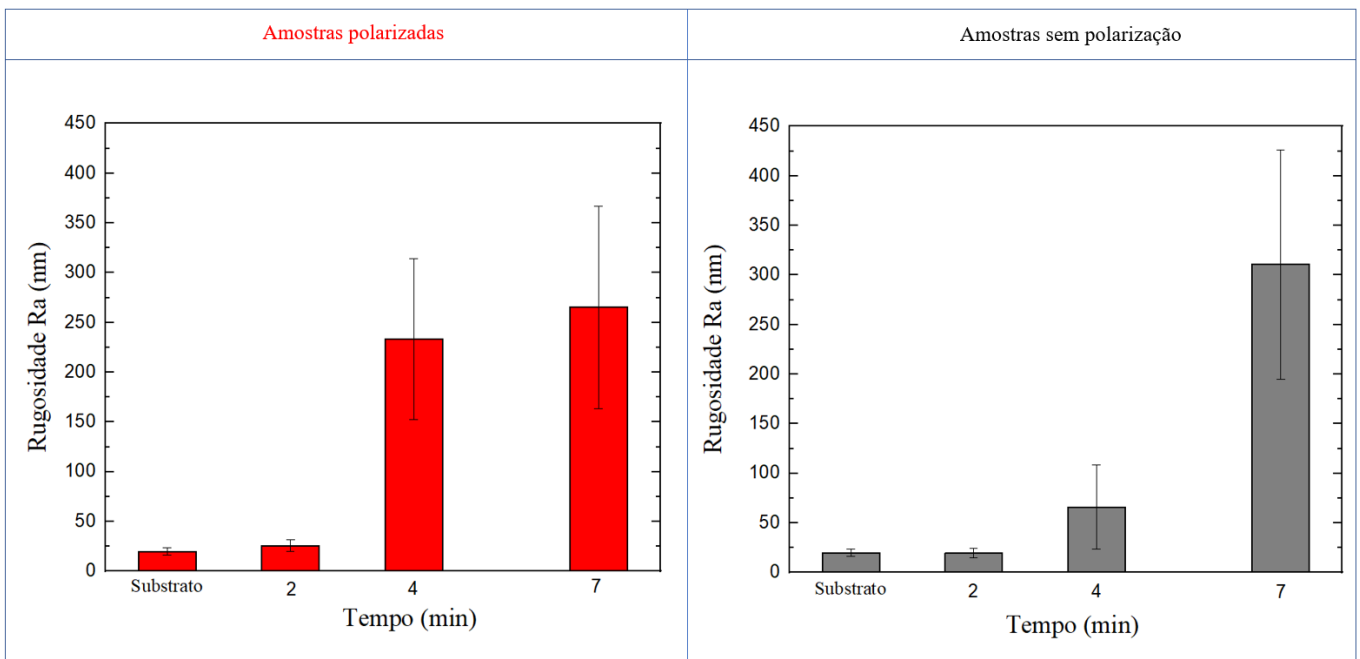


Figura 26 - Rugosidade média em função do tempo de exposição para as amostras expostas ao plasma de 400 W (a) polarizadas e (b) sem polarização.

O tratamento conduzido por 2 min não altera substancialmente a rugosidade do substrato, resultado que concorda bem com os anteriormente obtidos. Outra constatação é que, para tempos de processo de até 4 min, os revestimentos produzidos com os substratos sem polarização possuem menores rugosidades que os produzidos com polarização. Já para maiores tempos não há diferença significativa entre os resultados.

Pode-se concluir, com os resultados aqui apresentados que o bombardeamento iônico tem efeito substancial na cinética de deposição, antes da sublimação do AAA (~ 4

min) quando a pressão do processo ainda é baixa. Para os regimes de maiores pressões e temperaturas (> 4 min), estes parâmetros prevalecem na definição da cinética de deposição. O bombardeamento iônico além de remover material da camada depositada, contribui com a incorporação de orgânicos ionizados, abundantes na atmosfera de deposição (JIANG et al., 2019). A inibição deste processo reduz a taxa de deposição e a espessura de camada, mas resulta em menor contaminação orgânica da estrutura que pode ser classificada como predominantemente composta por óxido de alumínio amorfo. Para maiores tempos de processo, a supressão do bombardeamento iônico não afeta a composição e estrutura, mas tem efeito sobre a morfologia do material resultante. A incorporação de orgânicos volta a ser favorecida nestas situações criando estrutura tipo oxiacabete de alumínio hidrogenado com estrutura mais compacta ou com estrutura porosa, a depender do estado de polarização das amostras.

3.3. Efeito da proporção de oxigênio na atmosfera de deposição, da potência e do tempo.

3.3.1 Análise das condições do plasma e do eletrodo

Nesta seção são apresentados os resultados dos experimentos em que foram variadas as proporções de oxigênio (0 e 100%) e de argônio (100 e 0%) na atmosfera de deposição. A pressão de fundo, estabelecida antes da introdução dos gases, foi mantida em 15 Pa. A pressão de trabalho variou de acordo com as proporções de argônio e oxigênio admitidos. Diante dos resultados apresentados na seção anterior, optou-se pela manutenção do processo de deposição mediante bombardeamento iônico, ou seja, conduzido com as amostras em potencial catódico (com polarização). O tempo de deposição foi de 4 min, pois o bombardeamento iônico tem efeito substancial na cinética de deposição, nos momentos iniciais (~4 min) quando a pressão do processo ainda é baixa. Foram avaliados os efeitos da proporção de O₂ (%O₂), da potência (P) do sinal de

excitação (400-500 W), e da variação do tempo (Δt) de processo (0-4 min) nos mecanismos de deposição.

Os valores da temperatura do eletrodo dirigido e da pressão dos gases em função do tempo de tratamento e da proporção de oxigênio na atmosfera de deposição são respectivamente apresentados nas Figs. 27 (a) e (b). Tais valores foram registrados a cada 1 min, para os plasmas de 400 W.

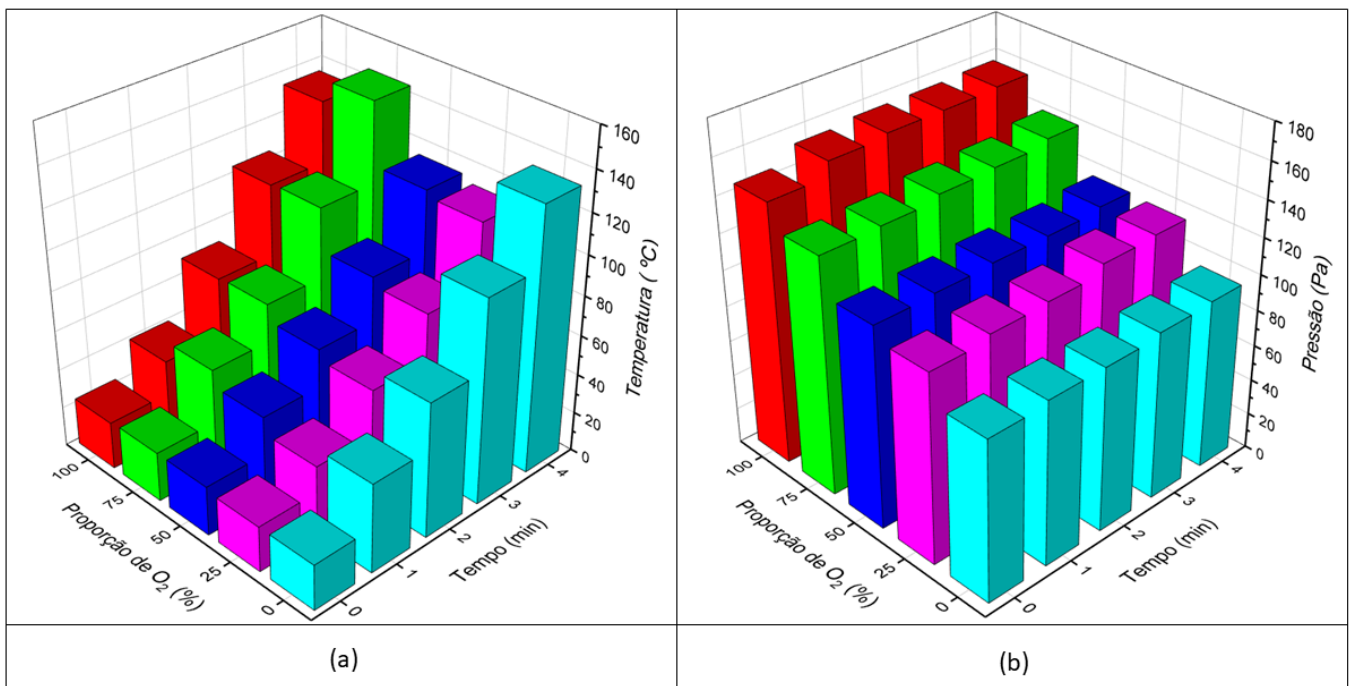


Figura 27 - (a) Temperatura do eletrodo porta amostras e (b) pressão do plasma em função do tempo de processo e da proporção de O₂ na atmosfera de deposição, para plasmas de 400 W de potência.

De forma geral, a temperatura (Fig. 27 (a)) cresce com o tempo de processo independentemente da proporção de oxigênio incorporada ao processo. Todavia, o crescimento é mais lento quando proporções de 25 ou 50% de O₂ são incorporadas à atmosfera de deposição. Para as demais %O₂, a temperatura se mantém praticamente a mesma da observada nos processos conduzidos com 100% de Ar (0% O₂). Considerando-se a pressão no reator (Fig. 27 (b)) antes do estabelecimento do plasma ($\Delta t = 0$ min), nota-

se crescimento contínuo de 90 a 146 Pa com o aumento da %O₂. Independentemente da proporção de oxigênio considerada, há ligeiro aumento de pressão com o estabelecimento do plasma, gerando um degrau entre $\Delta t = 0$ e 1 min. Todavia, após estabelecimento do plasma as alterações da pressão com o aumento de Δt são quase imperceptíveis, resultado que concorda bem com os apresentados na Fig. 17, para as amostras polarizadas, em que foram observadas somente sutis variações de pressão (15-20 Pa) para $\Delta t < 4$ min.

Como as moléculas diatômicas de oxigênio possuem raio atômico maior que os átomos de argônio, o livre caminho médio das espécies diminui quando oxigênio é admitido ao processo, explicando a tendência praticamente linear de elevação da pressão ($90 < \Delta p < 146$ Pa) com o crescimento na %O₂ de 0 a 100% (JIANG et al., 2019; ROBERSON et al., 2007) antes do estabelecimento do plasma. Já o suave aumento da pressão após ignição da descarga tem a contribuição de diferentes processos. A dissociação do gás diatômico O₂ pela ação do plasma, tanto por vias químicas quanto físicas, aumenta a densidade de espécies por unidade de volume, o que eleva a pressão (GOLDBERG et al., 2012; ROBERSON et al., 2007; VANCOPPENOLLE; JOUAN; RICARD, 2003). Finalmente a afinidade química entre oxigênio e a fração orgânica do AAA e o envio de fragmentos do precursor por ação do *etching* são fatores que podem aumentar o número de espécies no plasma, e que explicam, juntamente com os fenômenos anteriormente mencionados, os degraus na curva de pressão entre $\Delta t = 0$ e 1 min.

A queda de temperatura com o aumento da %O₂ entre 25 e 50% pode ser associada à diminuição na intensidade do bombardeamento iônico, causada por diferentes fatores. Primeiramente deve-se considerar que a redução da proporção de Ar, em plasmas de O₂ (BOGAERTS, 2009; HIPPLER; KREDL; VARTOLOMEI, 2008; JIANG et al., 2019; VAN HEST et al., 2004; WANG et al., 2018), tende a reduzir a atividade do plasma. Por

si, a incorporação de oxigênio no plasma também contribui com esta tendência pois o oxigênio tende a capturar elétrons livres do plasma, o que afeta não somente a concentração, mas também a energia média das espécies do plasma (DORRANIAN; ALIZADEH, 2014). Aliado a estes dois fatores, o aumento da pressão com a incorporação de oxigênio na mistura também tende a reduzir a energia e concentração médias de espécies ativadas. Todos os processos do plasma, incluindo o de bombardeamento iônico, são afetados como consequência. Sendo assim, as maiores temperaturas para processos conduzidos sem a incorporação deliberada de oxigênio na mistura, é consequência do grau de bombardeamento iônico causada por íons massivos de Ar tão bem como por fragmentos ionizados do AAA presentes no plasma.

Os íons de argônio têm suas densidades reduzidas quando o oxigênio é introduzido, porém as colisões de elétrons com o oxigênio promovem de forma eficiente uma variedade de íons positivos e negativos O^+ , O_2^+ , O_4^+ , O_3^- , O_2^- , O^- , logo todos esses íons relacionados ao oxigênio podem contribuir efetivamente para o aumento da temperatura do gás (GOLDBERG et al., 2012; HAN; KIM; LEE, 1997; IMRAN et al., 2016; VAN HEST et al., 2004; VANCOPPENOLLE; JOUAN; RICARD, 2003; VERDONCK et al., 2011). O processo dissociativo pode reduzir a energia e a densidade de elétrons e contribuir para canalizar a energia para o aquecimento do gás, tudo ao mesmo tempo (KONNO et al., 2017). Além disso, alguns processos de oxidação exotérmica com átomos do precursor podem contribuir com o aumento da temperatura do gás (JOHN C. KORTZ, PAUL M. TREICHEL, 2010). Todos esses fatores contribuem para a retomada dos valores de temperatura para os processos com elevadas proporções de oxigênio. Quando a pressão aumenta, as colisões entre as partículas são intensificadas, colisões frequentes causam uma grande perda de energia de íons e uma diminuição significativa da densidade de íons de alta energia, porém para a fração de íons de O^+ e

O_2^+ , a mudança de pressão tem pouco efeito na distribuição de energia, principalmente devido ao menor tamanho dos íons, logo a seção de choque é menor e o bombardeamento iônico volta a ser favorecido mesmo com baixo rendimento na ausência do gás nobre e com a elevação da pressão (BOGAERTS, 2009; COLOMBO; GHEDINI; SANIBONDI, 2008; CURITIBA; FARIAS, 2017; JIANG et al., 2019; KWON et al., 2006; PAVANATI; CARDOSO, 2009). Diferentemente do argônio, o oxigênio pode contribuir com a geração de espécies ativas por reações químicas com moléculas do AAA disponíveis no reator.

O oxigênio é um gás reativo com eletronegatividade elevada. Quando os fragmentos do precursor são lançados para a fase plasma, cátions de Al podem reagir com ânions de O, liberando calor para o meio e aumentando a temperatura do gás para formar óxido de alumínio (BOGAERTS, 2009; JOHN C. KORTZ, PAUL M. TREICHEL, 2010). Além disso, reações exotérmicas do oxigênio com átomos da superfície do filme e do precursor formando compostos voláteis e óxidos estáveis por meio do processo *etching*, também podem contribuir para aumentar a temperatura do meio (BOGAERTS, 2009; CAMPINAS et al., [s.d.]; TAYLOR; FARRELL; ZANZUCCHI, 2006). Sendo assim, o aumento da temperatura também pode estar relacionado à liberação de energia por meio de processos exotérmicos relacionados com a oxidação de fragmentos do AAA pelo oxigênio (HAN et al., 2019).

Interessante observar que as maiores temperaturas são atingidas nos processos conduzidos com 75% de O_2 no plasma pela sinergia dos processos físico e químico para a ativação de espécies. (HAN et al., 2019; VERDONCK et al., 2011). Além disso, observa-se que a temperatura de sublimação do AAA (120°C) é superada para os tratamentos com proporção 75 e 100% de O_2 quando $\Delta t \sim 4$ min (Fig. 27 (a)), sem

variações significativas de pressão, logo as moléculas do precursor são forçadas a permanecer próximas umas das outras em um regime de maior pressão, aumentando a temperatura para sublimação do composto (BOGAERTS, 2009; CALLISTER JR., 2008; GRIMM et al., 2021). Porém, para o tratamento com proporção de 0% de O₂ a temperatura de sublimação do AAA é superada ao final do tratamento ($\Delta t = 4$ min) em um regime de baixa pressão ($\Delta p < 117$ Pa) sem aumentos significativos, logo pode-se concluir que o composto pode estar sendo sublimando, mas a perda de massa do AAA ocorre a taxas reduzidas, de modo que a quantidade de espécies por unidade de volume não é alta o suficiente para que a pressão aumente de forma significativa.

Os valores da temperatura do eletrodo dirigido e da pressão da atmosfera de deposição para os plasmas estabelecidos com 500 W de potência, coletados a cada 1 min do processo, são respectivamente apresentados nas Figs. 28 (a) e (b), em função do tempo de tratamento e da proporção de oxigênio na atmosfera de deposição.

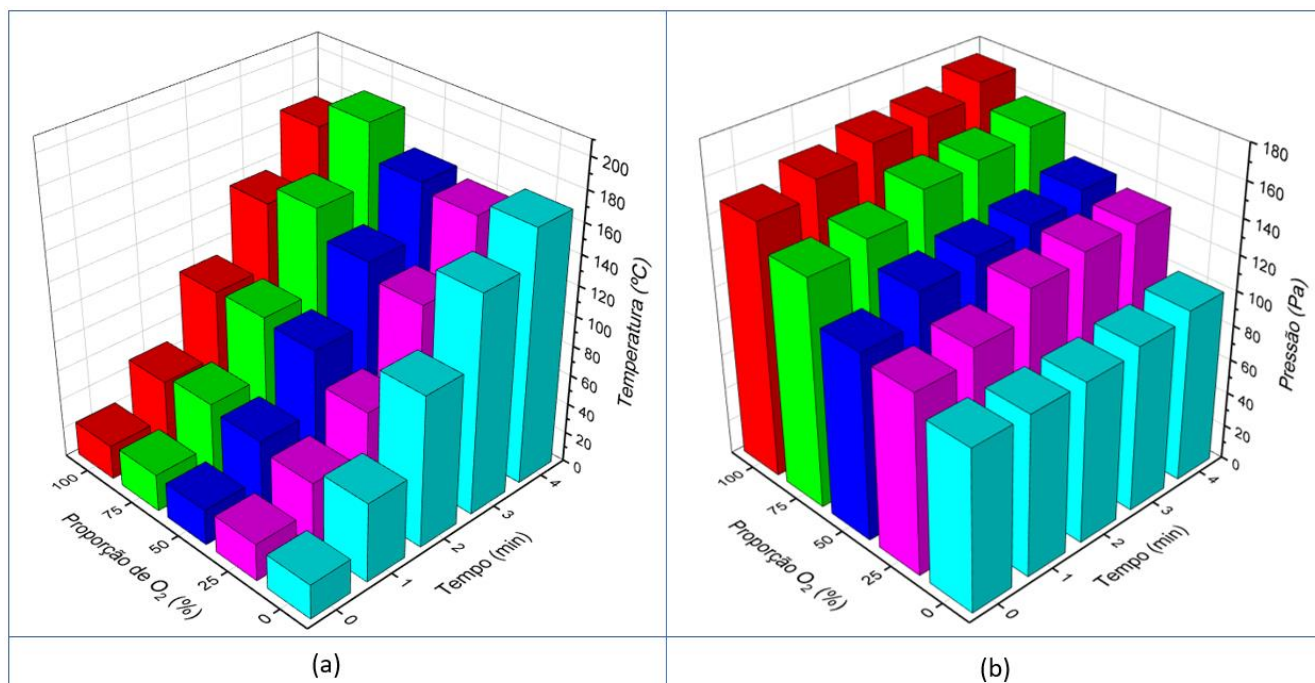


Figura 28 - (a) Temperatura do eletrodo porta amostras e (b) pressão do plasma em função do tempo de processo e da proporção de O₂ na atmosfera de deposição, para plasmas de 500 W de potência.

A análise da Fig. 28 (a) permite observar que a variação da temperatura em função da proporção de oxigênio ao longo do tratamento segue a mesma tendência geral da observada para o tratamento conduzido com plasma de 400 W. Porém, o aumento da potência (P) de tratamento, proporciona a elevação na temperatura do processo para todos os tempos e %O₂ em comparação aos obtidos com 400 W. A elevação de P é obtida devido ao aumento da energia cinética das partículas, resultante da maior potência fornecida. O bombardeamento iônico, juntamente com outros processos físicos do plasma, é potencializado como consequência (BLANCO, 2019; SGARBI ROSSINO et al., 2018; TIPLER; MOSCA, [s.d.]). Além disso, as colisões elásticas com partículas neutras na atmosfera do plasma se tornam mais energéticas, contribuindo com o aumento da temperatura do processo.

Tal como a temperatura, a variação da pressão em função da proporção de oxigênio para os tratamentos com 500 W (Fig. 28 (b)) segue a mesma tendência de evolução da pressão observada para os tratamentos conduzidos com plasma de 400 W, assim como os valores antes do estabelecimento do plasma. Entretanto, o valor máximo da pressão, atingido quando 75% de O₂ é admitido ao processo, cresce com o aumento da potência para 160 Pa. Este resultado pode ser associado à maior taxa de emissão de fragmentos do AAA para o plasma, ao maior grau de fragmentação do oxigênio molecular, e ao maior grau de agitação das espécies proporcionados pelo crescimento da atividade do plasma (SGARBI ROSSINO et al., 2018; SHANG et al., 2009; TIPLER; MOSCA, [s.d.]; VERDONCK et al., 2011). Deve-se observar, que a pressão não varia de forma significativa em função das elevadas temperaturas alcançadas ao final de cada tratamento. Deste modo, o *etching* é apontado como o principal processo de emissão de fragmentos do AAA para o plasma quando $t < 4$ min para ambas as potências de 400 e 500 W.

A espessura dos filmes obtida ao final dos 4 min de processo, é mostrada na Fig. 29 em função da proporção de oxigênio na atmosfera do plasma, para processos conduzidos com 400 e 500 W de potência. Os resultados correspondentes para a taxa de deposição também são apresentados. Avaliando-se inicialmente o efeito da potência, percebe-se claramente que a elevação da potência aumenta a espessura de camada e a taxa de deposição, independentemente da %O₂ selecionada. Isto ocorre pelo fato da potência do sinal de excitação afetar diretamente a energia e a reatividade do processo, gerando maiores proporções de fragmentos ativados, seja por reações químicas ou físicas na fase plasma e sólida (CHEN et al., 2017; ZHOU et al., 2021). O aumento da potência, também eleva a proporção de fragmentos ionizados atraídos para as superfícies dirigidas que participam do processo (SGARBI ROSSINO et al., 2018).

Por outro lado, quando se considera o efeito da proporção de O₂, nota-se tendência geral de queda na espessura de camada e na taxa de deposição quando O₂ é incorporado. A única condição em que a incorporação de O₂ não produz redução na espessura de camada é para %O₂ = 50%. Estes resultados são observados tanto para os processos de 400 quanto para os de 500 W de potência.

A queda na espessura e na taxa de deposição com o aumento da incorporação de oxigênio no plasma pode ser relacionada a dois aspectos. Primeiramente, as reações homogêneas e heterogêneas do plasma são afetadas com a elevação da proporção de oxigênio. Tanto a remoção de orgânicos dos fragmentos do AAA (reações homogêneas), que reduz a massa molar dos precursores da formação do filme, quanto o crescimento do processo de *etching* pela interação do plasma com a superfície do filme (reações heterogêneas) são favorecidas pelo aumento da proporção de oxigênio no plasma.

3.3.2. Caracterização das amostras

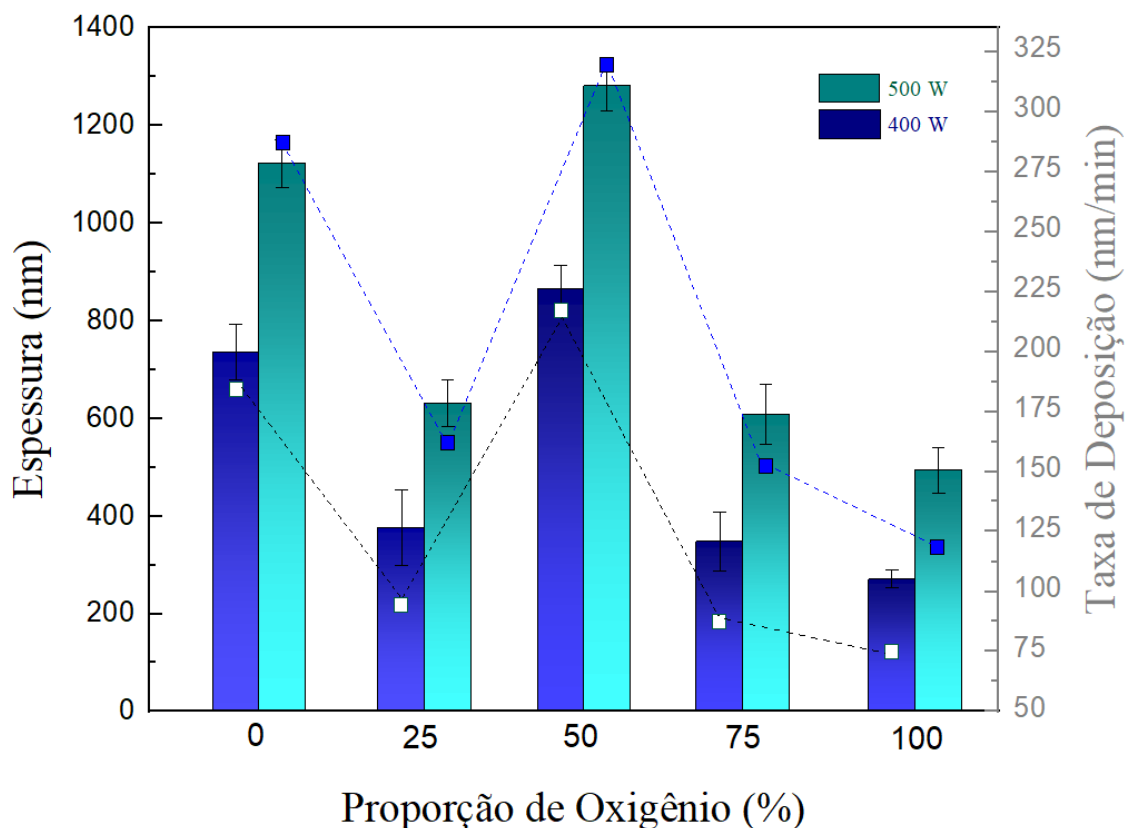


Figura 29- Espessura e taxa de deposição dos filmes em função da proporção de O₂ admitida na atmosfera de deposição para amostras expostas a plasmas de 400 e 500 W.

O segundo fator que se deve considerar é o efeito do aumento %O₂ na redução da energia média dos íons de Ar por colisões e do *etching* do AAA. A queda na espessura de camada e na taxa de deposição também podem ser provocadas pela diminuição do processo de fragmentação do AAA, promovido por meio do bombardeio de íons de Ar com alta energia. Todavia, mesmo quando todo o argônio é removido do processo, ainda há deposição de filme, indicando o aumento da densidade dos íons de O⁺ e O₂⁺ de alta energia que atingem a superfície do porta amostras (GUDMUNDSSON, 1999; ROBERSON et al., 2007; SCHMIEDT; KAŇKA; HRACHOVÁ, 2010). Além disso, a efetividade do *etching* aumenta com a elevação da temperatura. Por fim, vale observar o

aumento da eficiência do processo de deposição quando 50% de O₂ é incorporado ao plasma. A aceleração do processo de deposição nesta situação sugere uma sinergia dos processos físicos e químicos que favorecem a deposição mais que a remoção de material, num processo segundo o qual a pressão do sistema não é variada (Figs. 27 (b) e 28 (b)). Muito embora menores temperaturas tenham sido observadas nos processos conduzidos com 25 e 50% de O₂ (Figs. 27 (a) e 28 (a)) a espessura e a taxa de deposição são maiores somente quando 50% de O₂ foi admitido ao processo, mostrando que este resultado não é causado majoritariamente por variações de temperatura mas, ao invés disto, por variações no plasma (BOGAERTS, 2009; HIPPLER; KREDL; VARTOLOMEI, 2008; JIANG et al., 2019; WANG et al., 2018).

Os resultados apresentados nesta seção mostram que a proporção de oxigênio admitida na atmosfera de plasma, a potência e o tempo de exposição afetam, de diferentes formas, a cinética do processo. O aumento da %O₂ na atmosfera do plasma resulta em variações nos processos de *etching* e bombardeamento iônico que afetam a pressão, a temperatura e a atividade do plasma. Com isto, a importância dos processos de deposição e de ablação de material são alterados. Há indícios do crescimento do grau de oxidação das espécies que participam do processo com a elevação da %O₂. Muito embora a temperatura do processo varie com o tempo de deposição, a pressão é praticamente independente deste parâmetro. Não há indícios de que a sublimação do AAA esteja ocorrendo nestes processos. Já a elevação da potência tende a intensificar todos os processos químicos e físicos que ocorrem por meio de reações homogêneas e heterogêneas no plasma.

As Figs. 30 (a) e (b) mostram os espectros de absorção no infravermelho das amostras preparadas com diferentes proporções de oxigênio na atmosfera de plasma de 400 W de potência, nas regiões entre 4000 e 400 cm⁻¹. Tais valores foram coletados das

amostras com tempo de deposição de 4 min. A Fig. 30 (c) destaca o espectro da amostra preparada com 25% de O₂. Os números de onda das contribuições identificadas nestes espectros, com suas correspondentes identificações são apresentadas na Tab. 4.

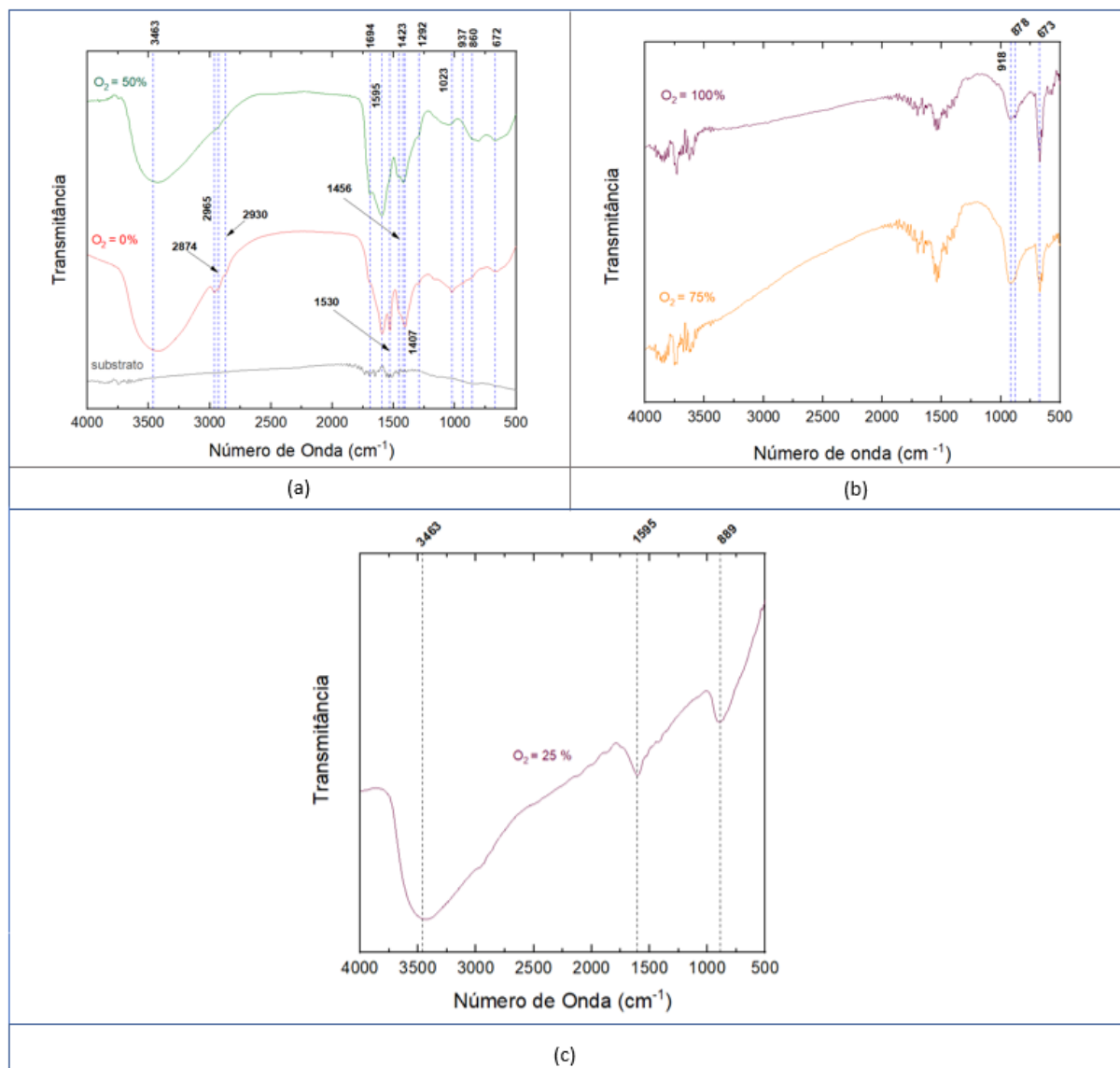


Figura 30 - Espectros de transmitância no infravermelho para as regiões entre 4000 e 400 cm⁻¹. Para as deposições conduzidas no plasma de 400 W, variando-se as proporções de O₂ em 0 e 50% (a). Já as proporções de 75 e 100% são mostrados na figura (b). O espectro do filme depositado com 25% de O₂ na atmosfera de deposição é destacado na figura (c).

A análise dos espectros revela a presença de grupos relacionados a orgânicos em 2965, 2930 e 2874 cm⁻¹ (ν C-H) (NIELSEN, 2011) como também em 1456, 1423, 1407 e 1292 cm⁻¹ (δ C-H) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019; (NIELSEN, 2011).

Bandas atribuídas a vibrações de estiramento de grupos C=C, são detectadas em 1530 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$) (AUGUSTO et al., 2019; (NIELSEN, 2011). Absorções devidas a grupos orgânicos oxidados são identificadas em 1694 e 1595 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$). Os grupos inorgânicos são identificados em 1023 ($\nu\text{ Al=O}$), $806-880$ ($\nu\text{ Al-O}$), 672 ($\nu\text{ O-Al-O}$) e 3463 ($\nu\text{ Al(O-H)}$) cm^{-1} (AUGUSTO et al., 2016; DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010), tão bem como ao modo longitudinal ótico (LO) da alumina estequiométrica, Al_2O_3 , entre 919 e 937 cm^{-1} (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019).

Tab. 4 – Números de onda das contribuições identificadas nos espectros de infravermelho das Figs. 28 (a), (b) e (c) juntamente com suas identificações.

Absorções em IR	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3463	$\nu\text{ Al(O-H)}$
2965	$\nu\text{ C-H}$
2930	$\nu\text{ C-H}$
2874	$\nu\text{ C-H}$
1694	$\nu\text{ C=O}$
1595	$\nu\text{ C=O}$
1530	$\nu\text{ C=C}$
1456	$\delta\text{ C-H}$
1423	$\delta\text{ C-H}$
1407	$\delta\text{ C-H}$
1292	$\delta\text{ C-H}$
1023	$\nu\text{ Al=O}$
937	LO Al_2O_3
918	LO Al_2O_3
889	$\nu\text{ Al-O}$
878	$\nu\text{ Al-O}$
860	$\nu\text{ Al-O}$
673	$\nu\text{ O-Al-O}$

Quando proporções de oxigênio de 0 e 50% são incorporadas ao processo, as bandas relacionadas a grupos orgânicos (1694 , 1595 , 1530 , 1456 , 1423 , 1407 e 1292 cm^{-1}) e hidroxilas (3463 cm^{-1}) predominam no espectro onde também aparecem as bandas

relacionadas a grupos contendo Al (1023 , 806 e 672 cm^{-1}). Interessante observar o surgimento da absorção em torno de 3000 cm^{-1} , relacionada ao estiramento de grupos C-H alifáticos. Estes e os anteriormente mencionados são característicos da molécula precursora do AAA, cuja estrutura é apresentada na Fig. 31. A identificação destes grupos, indica que uma estrutura tipo oxicarbeto de alumínio hidrogenado, está sendo formada nestas condições (0 e 50%). Esta interpretação é consistente com o não surgimento da banda relacionada à alumina estequiométrica em 937 cm^{-1} .

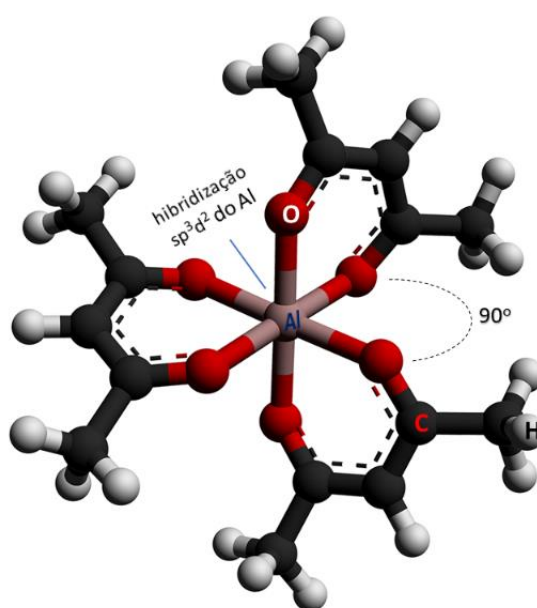


Figura 31 – Modelo molecular do acetilacetonato de alumínio ($\text{AlC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$) (adaptado de: Amir.ahrils 2012).

Quando a proporção de oxigênio admitida ao processo é aumentada além de 50%, há extinção destas contribuições do espectro, sugerindo remoção química de grupos C-H alifáticos, que são mais acessíveis na estrutura, tanto por meio de reações homogêneas quanto heterogêneas. Vale também observar, a similaridade dos espectros das amostras produzidas com 0 e 50% de oxigênio na atmosfera deposição. De uma forma geral, as mesmas bandas são observadas em ambos, exceto a relacionada a grupos C-H em cadeias alifáticas. Também há distinção pelo crescimento na intensidade das absorções quando 50% de O_2 é admitido ao plasma, o que pode ser atribuído ao aumento na espessura deste

filme. Pode-se afirmar então que muito embora a %O₂ afete a temperatura (Fig. 27(a)) e a pressão do processo (Fig. 27(b)), a cinética de deposição é muito parecida quando 0 e 50% de O₂ são utilizados. A sinergia dos processos químicos e físicos de emissão de fragmentos do AAA explica a elevada incorporação de carbono nas amostras preparadas mesmo com 50% de O₂ no plasma.

Já quando baixas proporções de oxigênio são admitidas ao processo (25%) o espectro revela a presença de hidróxidos de alumínio (3400 cm⁻¹) tão bem como de grupos orgânicos oxidados C=O (1595 cm⁻¹) e de grupos Al-O (880 cm⁻¹). O não surgimento da contribuição relacionada à alumina estequiométrica em 937 cm⁻¹ permite classificar a estrutura como um subóxido de Al com contaminações orgânicas e hidroxilas.

Por fim, quando as amostras são expostas ao plasma com elevadas proporções de O₂ (> 50%), os espectros revelam a presença de grupos Al₂O₃ (Al-O) e O-Al-O (Al-O) mas não contribuições das bandas devidas a grupos C-H. Este resultado concorda bem com a proposta de que nestas condições há intensa remoção de orgânicos dos fragmentos precursores e até mesmo do filme, por *etching*, com conseqüente diminuição da espessura da camada depositada (Fig. 29). Além disso, o rendimento do grau de fragmentação de espécies do AAA, diminui em decorrência da elevada pressão e da diminuição do fluxo do gás inerte. Contudo, o elevado fluxo de O₂ introduzido no plasma favorece a formação do óxido de alumínio. A presença de uma fraca contribuição em 1595 cm⁻¹ (C=O) sugere a presença de grupos orgânicos oxidados na estrutura. Por fim, é descartada a presença de grupos hidroxilas conectadas à estrutura formando o hidróxido de Al, que promoveriam uma contribuição em 3400 cm⁻¹.

As Fig. 32 (a) e (b) mostram os espectros de infravermelho para as regiões entre 4000 e 400 cm⁻¹, para as amostras depositadas com diferentes proporções de oxigênio na

atmosfera de deposição. Os valores foram coletados para os plasmas de 500 W com tempo de deposição de 4 min. Os números de onda das contribuições identificadas nestes espectros, com suas correspondentes identificações são apresentadas na Tab. 5.

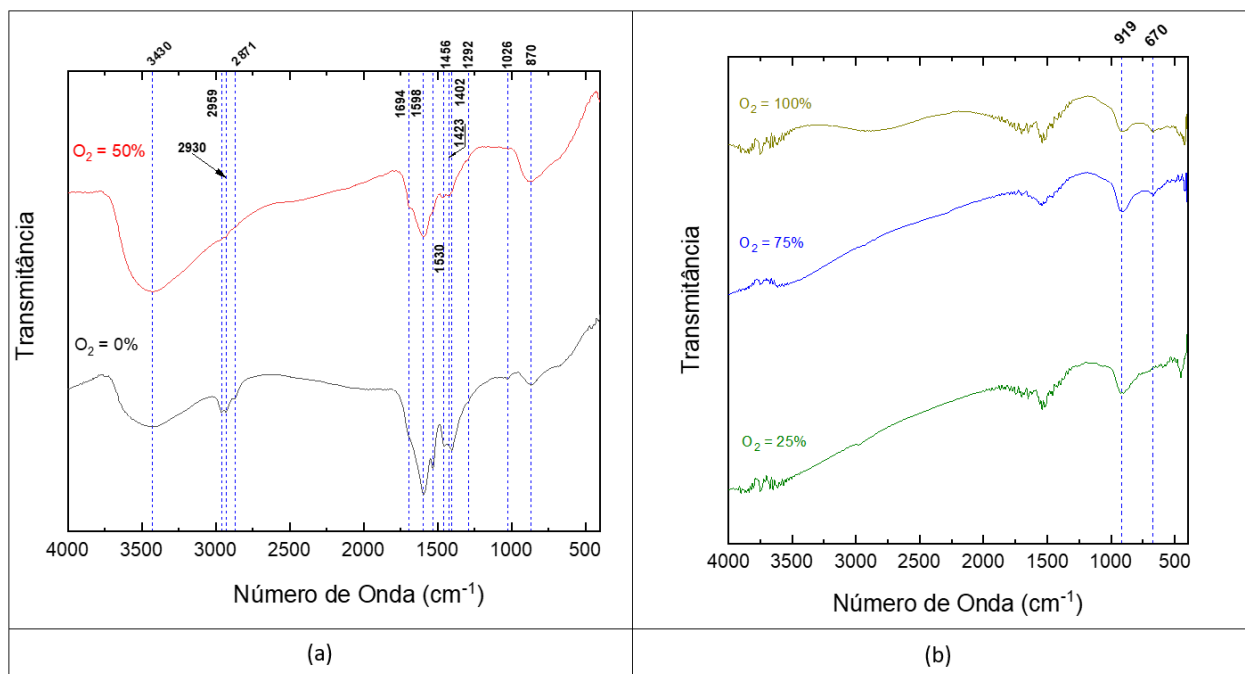


Figura 32 – (a) Espectros de transmitância no infravermelho das amostras preparadas em plasmas de 500 W para as regiões entre 4000 e 400 cm^{-1} com proporções de O_2 de (a) 0 e 50% e (b) 25, 75 e 100% (b).

A análise dos espectros revela a presença de grupos relacionados a orgânicos em 2959, 2930 e 2871 cm^{-1} (ν C-H) (NIELSEN, 2011) como também em 1456, 1423, 1402 e 1292 cm^{-1} (δ C-H) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019; (NIELSEN, 2011). Bandas atribuídas a vibrações de estiramento de grupos C=C, são detectadas em 1530 cm^{-1} (ν C=C) (AUGUSTO et al., 2019; (NIELSEN, 2011). Absorções devidas a grupos inorgânicos são identificadas em 1026 (ν Al=O), 806-880 (ν Al-O), 670 (ν O-Al-O) e 3430 (ν Al(O-H)) cm^{-1} (AUGUSTO et al., 2016; DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010), tão bem como ao modo longitudinal ótico (LO) da alumina estequiométrica, Al_2O_3 , entre 919 e 937 cm^{-1} (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019).

Orgânicos oxidados são evidenciados pelas contribuições em 1694 e 1598 cm^{-1} (ν C=O) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019; (NIELSEN, 2011).

Tab. 5 – Números de onda das contribuições identificadas nos espectros de infravermelho das Figs. 30 (a), (b) juntamente com suas identificações.

Absorções em IR	
Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições
3430	ν Al(O-H)
2959	ν C-H
2930	ν C-H
2871	ν C-H
1694	ν C=O
1598	ν C=O
1530	ν C=C
1456	δ C-H
1423	δ C-H
1402	δ C-H
1292	δ C-H
1026	ν Al=O
919	LO Al_2O_3
870	ν Al-O
670	ν O-Al-O

De forma geral, as mesmas absorções e tendências verificadas para os espectros dos filmes depositados com 400 W em função da % O_2 são observadas para os obtidos das amostras preparadas com 500 W. Nota-se, entretanto, que o aumento da potência reduz a intensidade das bandas de absorção dos grupos orgânicos ($1750\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$), especialmente para as amostras preparadas com 50% de O_2 no plasma. A redução da absorção dos hidrocarbonetos, deve-se ao aumento do grau de fragmentação e oxidação da estrutura ($1200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$), com o aumento da potência (GRIMM et al., 2021; ZHOU et al., 2021).

Assim como nos processos conduzidos com 400 W, as contribuições relacionadas a grupos orgânicos alifáticos desaparecem por completo dos espectros das amostras

expostas a plasmas contendo 25, 75 e 100% O₂ (Fig. 32 (b)). Este resultado juntamente com a presença da banda da alumina estequiométrica (937 cm⁻¹) sugerem a formação de um óxido de Al nestas condições.

Os espectros de infravermelho dos filmes de menor espessura (25, 75 e 100% O₂) para os tratamentos com 400 e 500 W obtidos pelo método de PM-IRRAS no intervalo de 7500 e 850 cm⁻¹, são apresentados na Fig. 33.

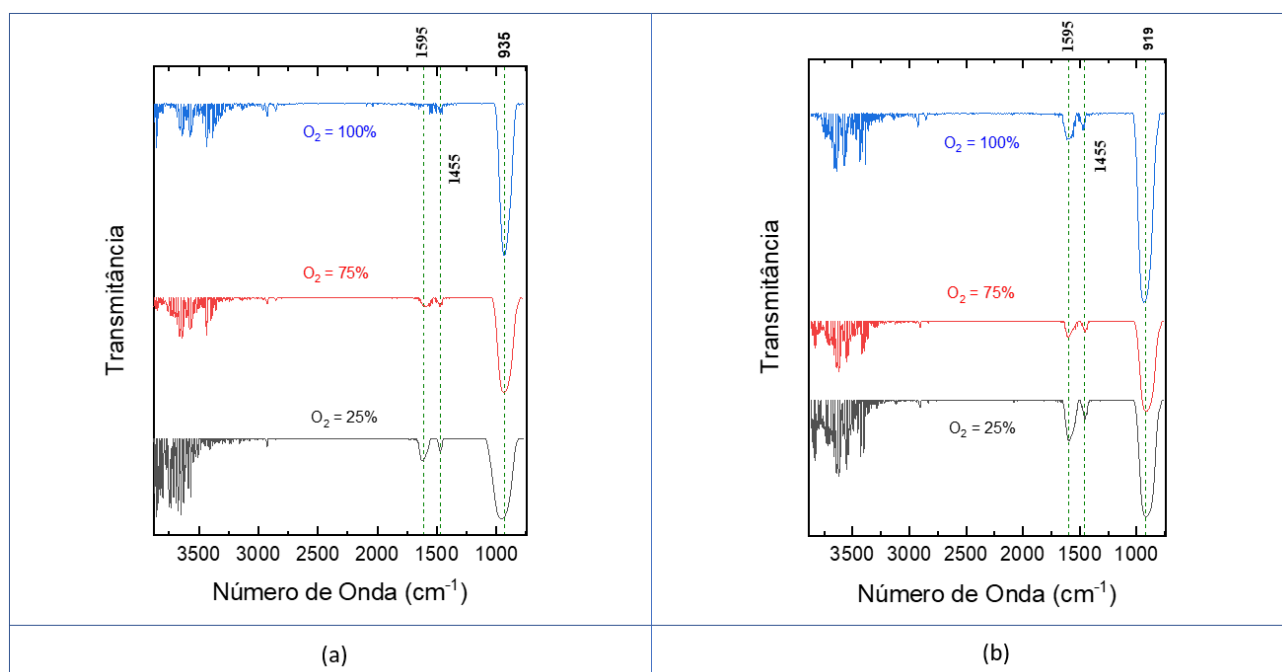


Figura 33 - Espectros no infravermelho com polarização modulada, PM-IRRAS, nas regiões entre 4000 e 850 cm⁻¹, para as amostras preparadas com 25, 75 e 100% de O₂ em plasmas de (a) 500 e (b) 400 W.

A análise dos espectros dos filmes com espessura reduzida por meio do método PM-IRRAS revela a presença de uma fraca contribuição de grupos orgânicos em 1455 cm⁻¹ (δ C-H) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019; NIELSEN, 2011) e orgânicos oxidados evidenciados pelas contribuições em 1595 cm⁻¹ (ν C=O) (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019; NIELSEN, 2011). Interessante observar a menor intensidade das contribuições relacionadas a grupos orgânicos para as amostras depositadas em plasma de maior potência (500 W), fato atribuído à maior energia fornecida ao precursor e à

estrutura em crescimento. Contudo, para ambos os processos (400 e 500 W) a formação do óxido de Al é evidenciada com a presença da banda da alumina estequiométrica entre 919 e 935 cm^{-1} (AUGUSTO et al., 2016; BLANCO, 2019).

A Fig. 34 mostram os difratogramas das amostras preparadas com diferentes proporções de oxigênio na atmosfera de plasma de 400 W e o difratograma do substrato de vidro.

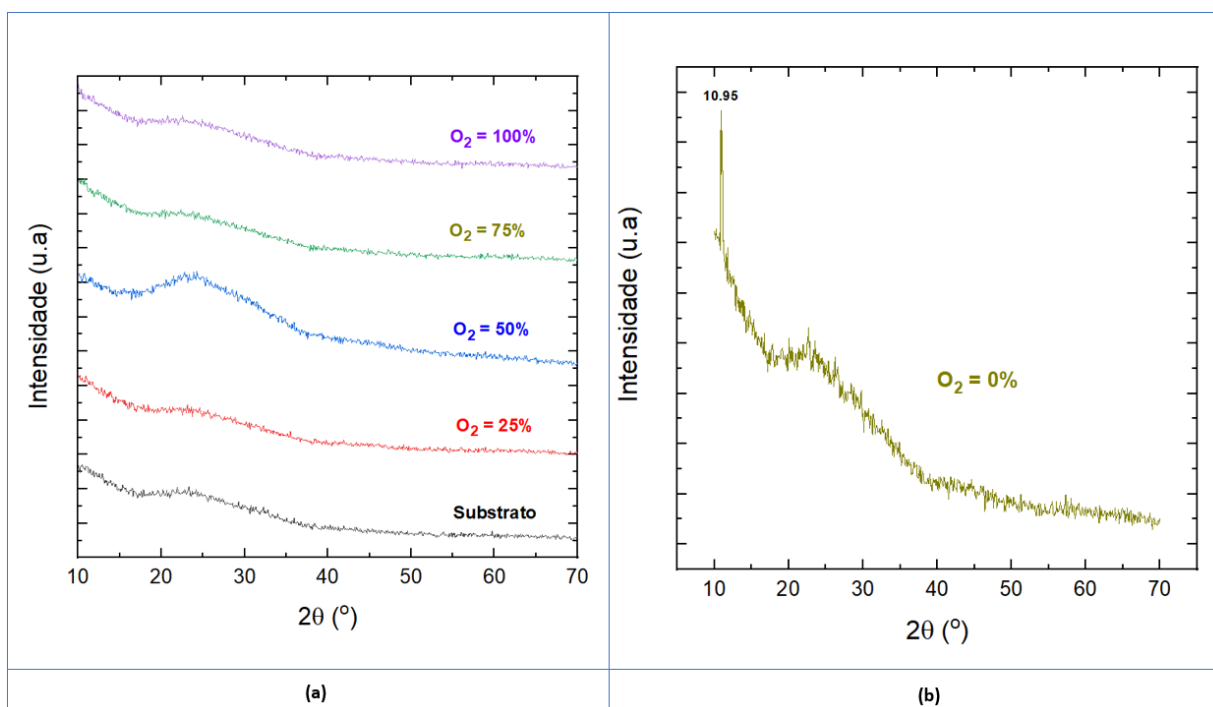


Figura 34 – Difratogramas de ângulo de incidência rasante do substrato de vidro e das amostras preparadas em plasma de 400 W, variando-se as proporções de O₂ em 25, 50, 75 e 100% (a). O difratograma do filme depositado com 0% de O₂ na atmosfera de deposição é destacado na figura (b).

A análise dos difratogramas, mostra que nenhum pico referente as fases de transição da alumina foram apresentadas (GEICULESCU; STRANGE, 2003; NAYAR et al., 2014; WANG et al., 2001; ZHOU et al., 2018). Porém, quando o processo de deposição ocorre na atmosfera com 0% de O₂, observa-se, por meio da análise do difratograma da Fig. 34 (b), um pico discreto que indica uma provável precipitação de uma estrutura semelhante ao derivado da boemita a “scarboit” (Al₂(OH)₆·6H₂O) com

ângulo de difração $2\theta - 10^\circ$, cuja a estrutura consiste em camadas duplas de octaedros de oxigênio contendo dois tipos de interações de ligação Al-O: um oxigênio é aproximadamente coplanar com os três átomos de Al circundantes e o segundo oxigênio forma uma pirâmide com os três alumínio adjacentes (DENIGRES FILHO, 2016; DJOŠIĆ et al., 2006; GEICULESCU; STRANGE, 2003).

A Fig. 35 mostra os difratogramas das amostras preparadas com diferentes proporções de oxigênio na atmosfera de plasma de 500 W e o difratograma do substrato de vidro.

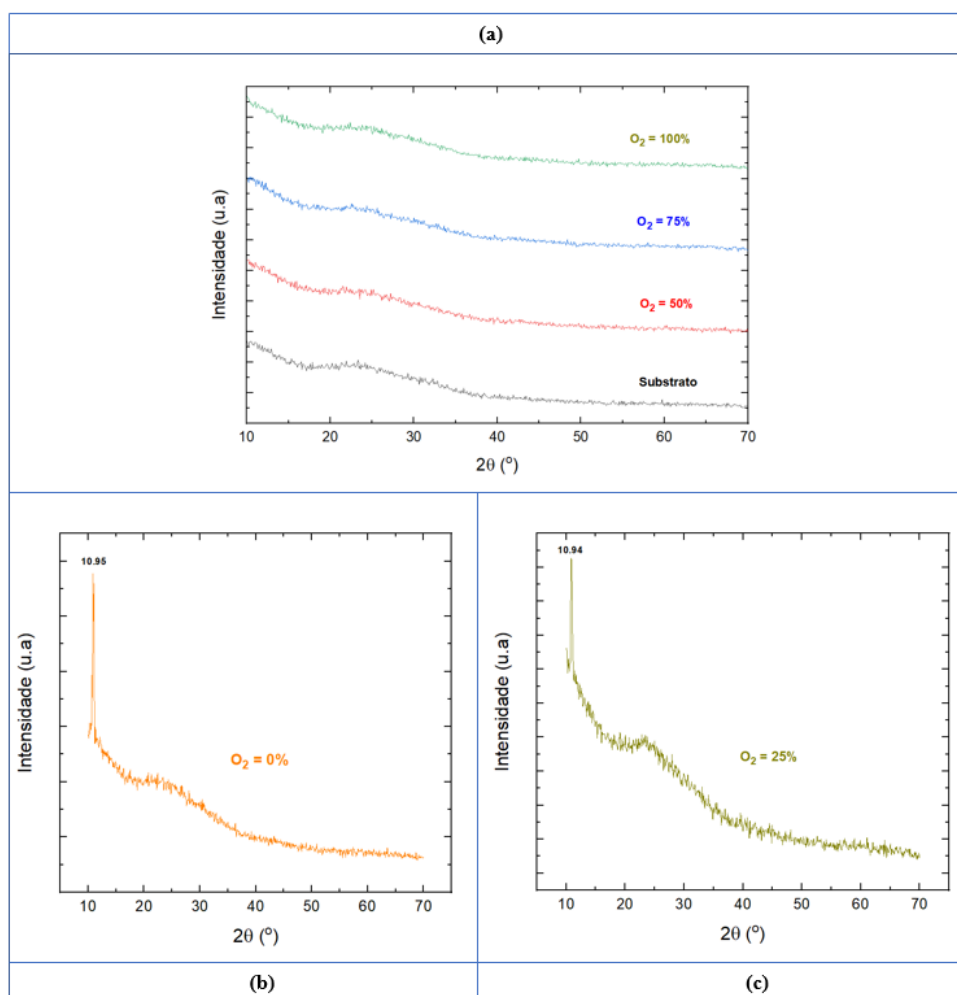


Figura 35 – Difratograma de ângulo de incidência rasante do substrato de vidro e das amostras preparadas em plasmas de 500 W, com proporções de O_2 de (a) 50, 75 e 100% e (b) 0%. O difratograma do filme depositado com 25% de O_2 na atmosfera de deposição é destacado na figura (c).

Com o aumento da potência a proporção dos cristalitos aumenta, corroborando com a maior intensidade do pico de difração demonstrado nas Figs. 35 (b) e (c) para as mesmas proporções de O_2 quando as deposições são conduzidas no plasma de menor potência (Fig. 34 (b)). Porém, com o aumento da proporção de O_2 na atmosfera de deposição, a efetividade do processo de bombardeamento iônico é reduzida, assim como a intensidade do pico de difração (Fig. 35(c)). Deste modo, para todas as demais proporções de O_2 (Fig. 35 (a)) a estrutura resultante é totalmente amorfa, não possui estrutura cristalina ou possui cristallitos subnanométricos, menores do que a resolução de detecção.

As Figs. 36 (a) e (b), mostram as proporções atômicas dos elementos detectados no substrato de aço inoxidável e nas amostras expostas ao plasma de 400 e 500 W, por 4 min de tratamento, em função da proporção de O_2 na atmosfera de deposição.

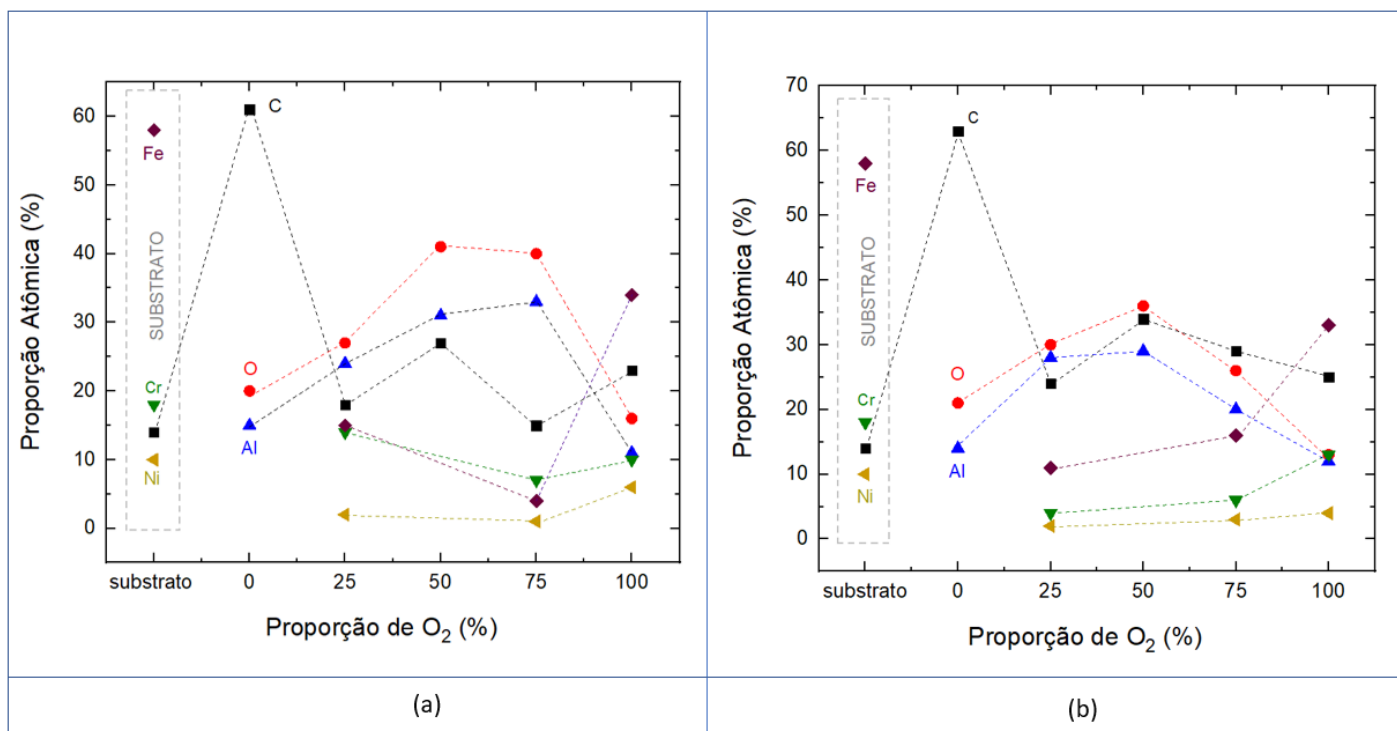


Figura 36 - Proporções atômicas dos elementos químicos detectados nas amostras expostas ao plasma de 400 (a) e 500 W (b), em função da proporção de O_2 na atmosfera de deposição. As proporções atômicas dos elementos detectados no substrato de aço inoxidável não revestido também são apresentadas.

Os resultados mostram que a composição elementar do substrato é 14% C, 18% Cr, 10% Ni e 58% Fe, revelando excesso de carbono e menor conteúdo de Fe em relação ao obtido na literatura e 0,08% C, 19% Cr, 10% Ni e 68% Fe (SILVA; MEI, 2010). Os elementos do substrato não foram detectados somente nos filmes depositados com 0 e 50% de O₂, em virtude de suas maiores espessuras. Para as demais amostras, que apresentaram espessuras menores que 740 nm, os elementos do substrato são evidenciados. De acordo com simulações computacionais com o código CASINO V2.51.0, a penetração do feixe de elétrons nestas estruturas deve ser da ordem de 600 nm. Interessante observar ainda que as maiores proporções de C foram detectadas nas amostras preparadas em plasmas contendo 0 e 50% de O₂, em boa concordância com os resultados de espectroscopia no infravermelho (Figs. 30 e 32) e com as propostas de mecanismos de deposição destas amostras. Há redução na proporção de C e aumento nas proporções de Al e O com a elevação da %O₂ no plasma de 400 W, resultados que corroboram os mecanismos de deposição propostos e com os espectros de infravermelho das amostras. Para os filmes depositados em plasmas de 500 W de potência, as proporções atômicas dos elementos detectados, seguem a mesma tendência geral da observada para o tratamento conduzido com plasma de 400 W em função da proporção de oxigênio.

As Figs. 37 (a) e (b), mostram a distribuição dos elementos químicos no material, para os tratamentos conduzidos com P = 400 W (a) e P = 500 W (b), em função da variação da proporção de O₂.

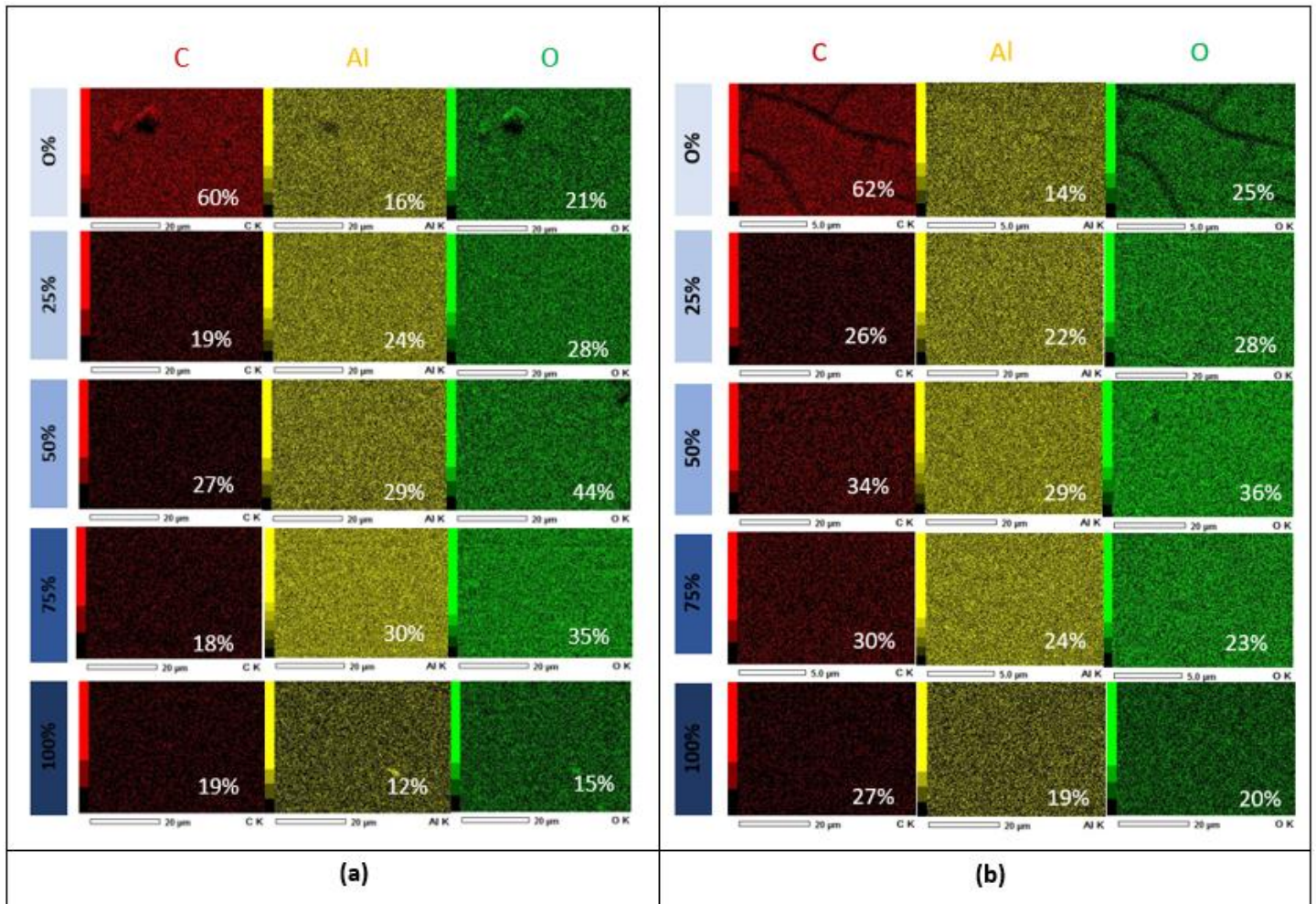


Figura 37 – Mapeamento dos elementos químicos que constituem o filme (com exceção do hidrogênio) em função da variação da proporção de O₂ ao plasma de 400 W (a) e 500 W (b).

Os mapas revelam a presença de C, O e Al uniformemente distribuído na superfície das amostras juntamente com os elementos constituintes do substrato (Cr, Fe, Ni) revelando que o feixe de elétrons, a 10 keV, ultrapassa o filme e alcança o substrato. Esta inferência é confirmada pelos resultados de simulação realizadas com o programa CASINO V2.51.0 que mostra que as profundidades de penetração do feixe de elétrons nestas estruturas devem ser da ordem de 600 nm. Nas regiões onde foram detectadas trincas, a concentração de C, O e Al é baixa como consequência da elevada proporção dos elementos do substrato nesta região (Cr, Ni, Fe, etc.). Interessante observar também

a reduzida proporção de Al nos grãos micrométricos presentes na superfície. O Al parece se concentrar nos grãos de dimensões nanométricas.

A Fig. 38 apresenta as micrografias de elétrons secundários das amostras tratadas com $P = 400\text{ W}$ (a) e $P = 500\text{ W}$ (b), em função da variação da proporção de O_2 .

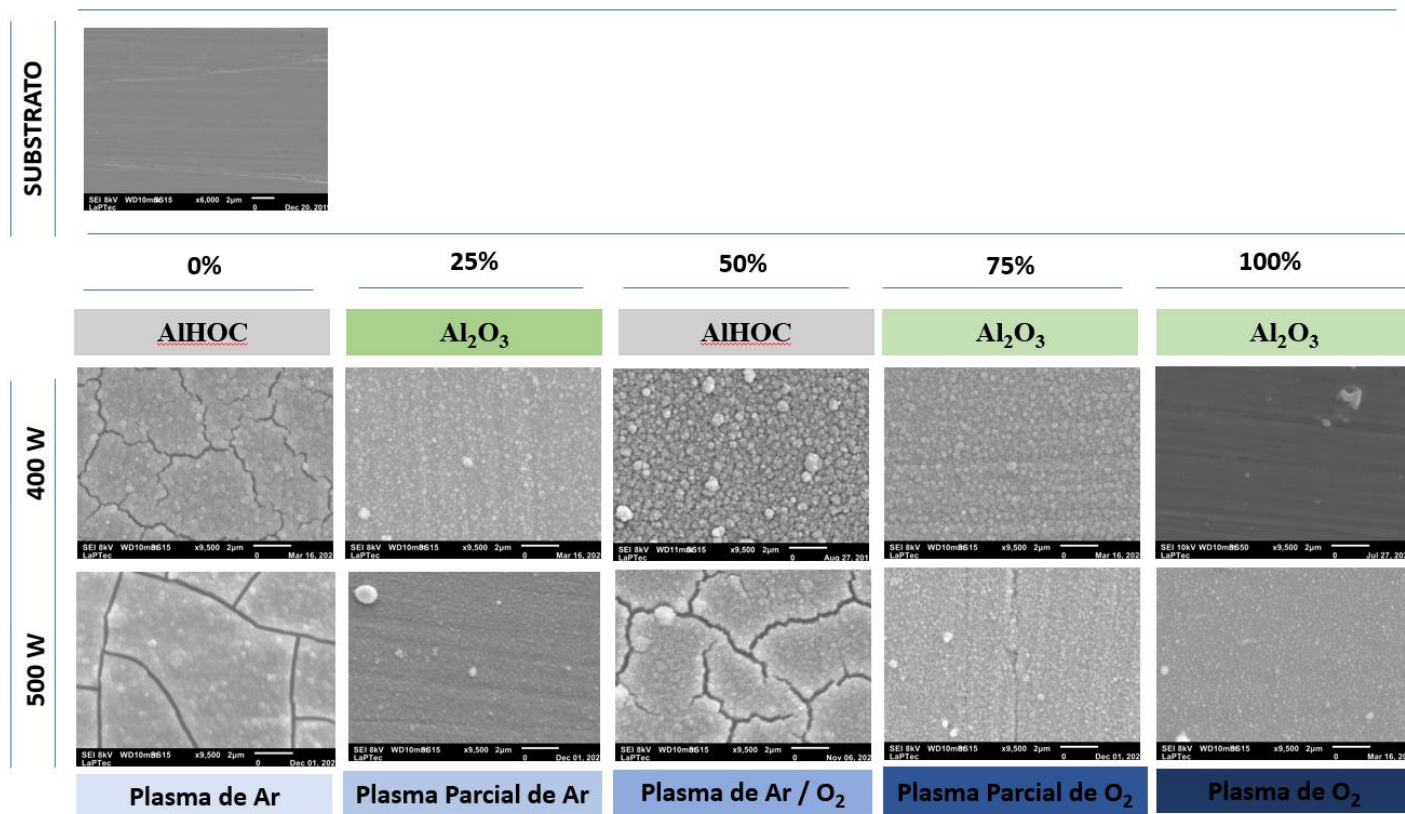


Figura 38 - Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio, no plasma de 400 W e 500 W.

Os filmes depositados com 0% de O_2 no plasma são constituídos por grãos submicrométricos que se aglomeram na superfície formando estruturas maiores. Os grãos são conectados por uma matriz mais uniforme, muito possivelmente de material orgânico. O filme é descontínuo devido a incidência de trincas. As elevadas taxas de deposição impostas nestas condições incorporam defeitos na estrutura que proporcionam tensões internas (tração ou compressão) que superam as forças coesivas da estrutura, gerando trincas (GEETHA PRIYADARSHINI; AICH; CHAKRABORTY, 2014; PFIESTER et

al., 2020). Tal efeito, é potencializado com o aumento de P. Com o aumento da %O₂, a matriz uniforme torna-se menos evidente e os contornos de grãos são destacados. As rachaduras desaparecem com o aumento do teor de oxigênio no plasma, exceto para o filme depositado com 50% de O₂ em plasmas de 500 W, onde a incorporação de orgânicos e a espessura de camada ainda são elevadas. Observa-se também que a dimensão dos grãos que constituem os filmes tende a ser reduzida com o aumento da proporção de O₂. O fato destes grãos serem menores e mais ricos em O, conforme constatado nos mapas composicionais apresentados na Fig. 37, comprova a hipótese de maior remoção de orgânicos dos fragmentos do AAA nestas condições, o que também é corroborado pela queda na taxa de deposição.

Muito embora os filmes depositados com 0 e 50% de O₂ na atmosfera de deposição apresentem espessuras e espectros de infravermelho muito parecidos, a morfologia dos mesmos é bastante distinta, fator que pode ser decisivo na seleção de uma destas condições para aplicações. A microestrutura do filme preparado com 0% de O₂ a 400 W é similar à dos filmes preparados com 0 e 50% de O₂ a 500 W. Isto mostra, que nos tratamentos com maiores teores de fragmentos orgânico e espessura elevadas há incidência de rachaduras causadas pelo aumento brusco de volume de material, elevando as tensões internas, além da diferença de expansão térmica entre o filme e o substrato

A Figs. 39 (a) e (b) mostram a rugosidade média (Ra) para os tratamentos conduzidos com P = 400 W (a) e P = 500 W (b), em função da variação da proporção de O₂.

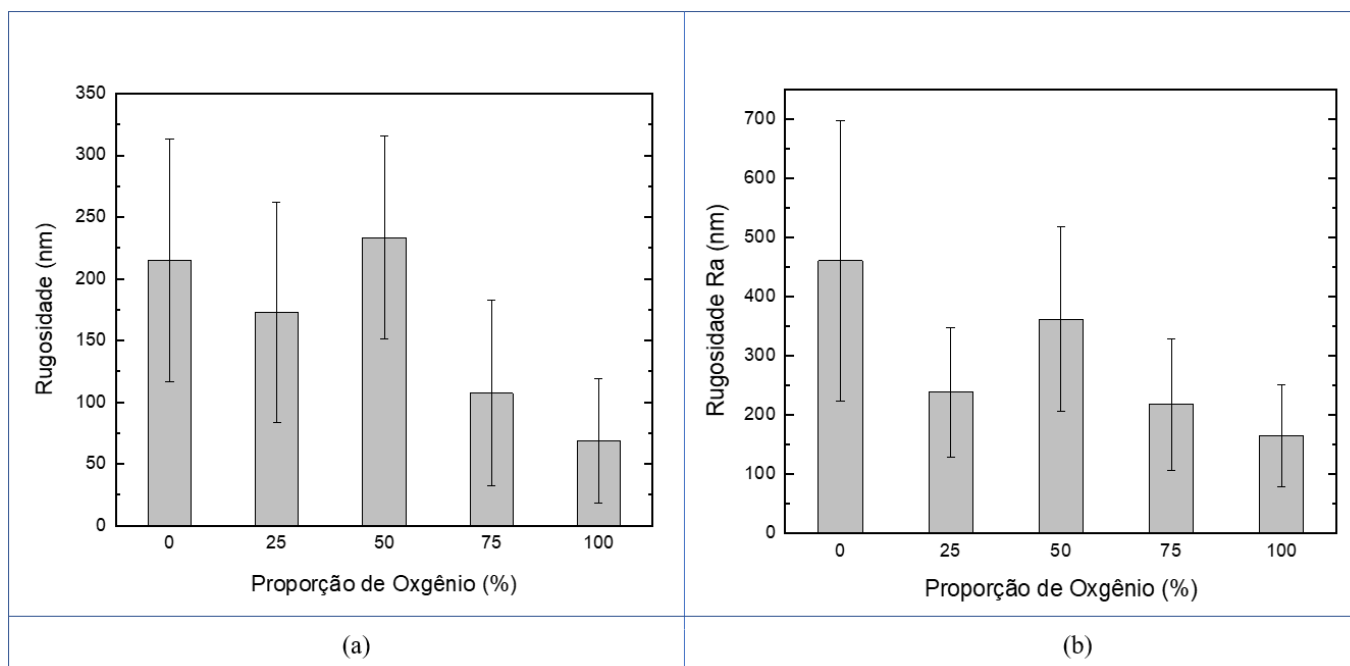


Figura 39 - Rugosidade média das amostras para os tratamentos conduzidos com $P = 400$ W (a) e $P = 500$ W (b), em função da variação da proporção de O_2 .

A rugosidade dos filmes depositados varia em função da espessura da camada depositada, devido ao crescimento das estruturas granulares que compõem o material depositado. Os tratamentos conduzidos 400 e 500 W possuem a mesma tendência de variação, contudo para os tratamentos conduzidos com maior P a rugosidade aumenta para todas as proporções de O_2 , pois os tratamentos conduzidos com maior P, proporcionam filmes de maior espessura, grãos maiores e irregulares.

Conclui-se, com os resultados aqui apresentados, que a proporção de oxigênio incorporada atmosfera de deposição afeta a temperatura e a pressão do processo, sendo que tais efeitos são potencializados com a elevação da potência entregue ao plasma. Além da proporção de oxigênio admitida na atmosfera do plasma, a potência e o tempo de exposição afetam, de diferentes formas, a cinética do processo. Enquanto nos plasmas com 25, 75 e 100% de O_2 forma-se um filme de óxido de alumínio amorfo, nos plasmas com 0% e 50% de O_2 , um oxicarbeto de alumínio hidrogenado é criado. Os processos

com 0% de O₂ forma-se uma estrutura com uma orientação cristalográfica específica, cuja intensidade é aumentada com P e reduzida em função do aumento da proporção de O₂. Além da incorporação de orgânicos na estrutura os parâmetros do processo afetam a morfologia, taxa de deposição, densidade dos materiais obtidos e orientação cristalográfica.

4. CONCLUSÕES

Filmes compósitos formados por Al, C, O e H foram obtidos durante transiente de pressão, temperatura, variação da proporção de O₂ e concentração de AAA na atmosfera depositante.

Quando a atmosfera deposição é composta por 50% de Ar e O₂, com baixa temperatura e pressão, a estrutura resultante transita de uma estrutura compósita contendo óxidos de alumínio, grupos orgânicos e altos teores de hidróxidos de alumínio (AlHOC) para outra em que a contaminação de orgânicos é aumentada, enquanto o conteúdo de hidróxido é reduzido, quando a sublimação é o processo dominante com o aumento da pressão e temperatura. Por fim, estruturas predominantemente óxidas são obtidas quando o conteúdo de AlOH volta a crescer, em um processo de tratamento com altas temperaturas, baixas pressões e tempo elevado.

Nos tratamentos sem polarização, a taxa de deposição, a espessura de camada, assim como o bombardeamento iônico foram reduzidos quando comparados aos tratamentos polarizados, porém, foi observada uma menor contaminação orgânica na estrutura. Para maiores tempos de processo, a supressão do bombardeamento iônico não afeta a composição e estrutura, mas tem efeito sobre a morfologia do material resultante. O processo de deposição é semelhante a uma deposição química a vapor.

Já a variação da proporção de oxigênio incorporada à atmosfera de deposição modifica a estrutura, a morfologia e a direção cristalográfica da estrutura dos filmes depositados. Enquanto nos plasmas com 25, 75 e 100% de O₂ forma-se um filme de óxido de alumínio amorfo (Al₂O₃), nos plasma com 0% e 50% de O₂, um oxicarbeto de alumínio hidrogenado (AlHOC) é criado com maior incorporação de defeitos. Quando atmosfera de plasma é constituída por 0% de O₂, observa-se um pico discreto que indica uma provável precipitação de uma estrutura semelhante ao derivado da boemita a “*scarboit*”.

Diante das características apresentadas, conclui-se por fim que cada etapa desse processo multifuncional pode ser antecipada, adiado, prolongado ou até mesmo eliminado. Ao associar as técnicas de controle atualmente disponíveis e acessíveis ao processo aqui desenvolvido, será possível criar metodologias que favoreçam uma das etapas e extingam outras, ajustando a tensão e a corrente do sistema. Além disso, outros compostos, além do AAA, também podem ser utilizados para produzir filmes de outras naturezas químicas por esta metodologia.

5. REFERÊNCIAS:

ABEGUNDE, O. O. et al. Overview of thin film deposition techniques. **AIMS**

Materials Science, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.

AGUILAR-FRUTIS, M. et al. A study of the dielectric characteristics of aluminum oxide thin films deposited by spray pyrolysis from Al(acac)₃. **Thin Solid Films**, v. 389, n. 1–2, p. 200–206, 2001.

ALVES JUNIOR, C. Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações. **Natal:**

EDUFRN, p. 1–108, 2001.

ANGELES, P. J. P. Estudo De Tochas De Plasma Através Da Teoria Da Similaridade.

p. 1–100, 2003.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. 1945-(DAVID R. H. **Engenharia de materiais**. [s.l.] Elsevier/Campus, 2007.

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. [s.l.] Cengage Learning, 2008.

AUGUSTO, F. et al. ABORDAGEM INOVADORA COM PLASMA DE BAIXA TEMPERATURA PARA A DEPOSIÇÃO DE FILMES A PARTIR DO ACETILACETONATO DE ALUMÍNIO. 2016.

BESSELER, E. Construção E Caracterização De Um Reator Indutivo – Icp Para Corrosão De Materiais. p. 132, 2008.

BLANCO, R. R. Filmes de alumina depositados por metodologia híbrida de plasma. 8 mar. 2019.

BOGAERTS, A. Effects of oxygen addition to argon glow discharges: A hybrid Monte Carlo-fluid modeling investigation. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 11–12, p. 1266–1279, 2009.

BOISSE-LAPORTE, C. et al. New type of plasma reactor for thin film deposition: Magnetron plasma process assisted by microwaves to ionise sputtered vapour. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 2–3, p. 176–181, 2004.

BRASILEIRO, C. placas finas de diferentes tamanhos. Palavras-chave: alumina, reação de combustão, nanopós. 536. p. 536–543, 2010.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. [s.l.] Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CAMPINAS, U. E. DE et al. Estudo e Implementação de um Processo de Fabricação de

Microponteiros de Si Utilizando Plasma de Hexafluoreto de Enxofre e Oxigênio. [s.d.].

CARLOS, A. et al. Surface Area , Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. v. 10, n. 2, p. 183–189, 2007.

CARVALHO, D. C. Estudo da Influência dos Íons Mg e Zr na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina. p. 91, 2012.

CASTRO, R. H. R. DE. Estudo Da Influência De Aditivos Na Transformação De Fase Gama-Alfa Da Alumina Transformação De Fase Gama-Alfa Da Alumina. p. 109, 2005.

CHEN, J. et al. Simulation and experimental research on the parameter distribution of low-pressure Ar/O₂ inductively coupled plasma. **Vacuum**, v. 145, p. 77–85, 1 nov. 2017.

COLOMBO, V.; GHEDINI, E.; SANIBONDI, P. Thermodynamic and transport properties in non-equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas. **Progress in Nuclear Energy**, v. 50, n. 8, p. 921–933, 2008.

CURITIBA, C. D. E.; FARIAS, C. E. Estudo da degradação de compostos em plasma de radiofrequência de argônio e oxigênio. 2017.

DENIGRES FILHO, R. W. N. Síntese e evolução térmica de boemitas com diversas morfologias. 2016.

DERAKHSHANI, M.; HASHAMZADEH, A.; AMINI, M. M. Novel synthesis of mesoporous crystalline γ -alumina by replication of MOF-5-derived nanoporous carbon template. **Ceramics International**, v. 44, n. 14, p. 17102–17106, 2018.

DERGEZ, D. et al. Impact of auxiliary capacitively coupled plasma on the properties of ICP-CVD deposited a-SiN_x:H thin films. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 224, p. 156–162, 1 abr. 2015.

DHONGE, B. P.; MATHEWS, T.; TYAGI, A. K. Synthesis of meso-crystalline Al₂O₃ nano-platelet coatings using combustion chemical vapor deposition (C-CVD).

Surface and Coatings Technology, v. 254, p. 418–422, 2014.

DING, J. C. et al. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 149, p. 284–290, 1 mar. 2018.

DJOŠIĆ, M. S. et al. Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 274, n. 1–3, p. 185–191, 2006.

DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, G. S. K. E J. R. V. **INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA - Tradução da 4ª edição norte-americana Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz e James R. Vyvyan 2020 Cengage Learning**. 4. ed. [s.l.: s.n.].

DORRANIAN, D.; ALIZADEH, M. Effect of negative oxygen ions on the characteristics of plasma in a cylindrical DC discharge. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 8, n. 2, p. 122, 3 jun. 2014.

GARCÍA-MAYORGA, J. C. et al. Electrochemical preparation of precursor phases for obtaining alpha-alumina from aluminium scrap. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 7435–7441, 1 maio 2018.

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. October 2017, p. 453–460, 2018.

GEETHA PRIYADARSHINI, B.; AICH, S.; CHAKRABORTY, M. On the microstructure and interfacial properties of sputtered nickel thin film on Si (1 0 0). **Bulletin of Materials Science**, v. 37, n. 6, p. 1265–1273, 2014.

GEICULESCU, A. C.; STRANGE, T. F. A microstructural investigation of low-temperature crystalline alumina films grown on aluminum. **Thin Solid Films**, v. 426, n. 1–2, p. 160–171, 2003.

GOBBI, A. L.; NANOTECHNOLOGY, B. D.C. Sputtering. n. February, 2015.

GOLDBERG, O. et al. Zirconium vacuum arc operation in a mixture of Ar and O₂ gases: Ar effect on the arcing characteristics, deposition rate and coating properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 21, p. 4417–4424, 2012.

GRENADYOROV, A. S. et al. Kinetics of plasma-assisted chemical vapor deposition combined with inductively excited RF discharge and properties of a-C:H:SiO_x coatings. **Vacuum**, p. 110982, 1 mar. 2022.

GRIMM, S. et al. Gas-phase aluminium acetylacetonate decomposition: revision of the current mechanism by VUV synchrotron radiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 28, p. 15059–15075, 2021.

GUDMUNDSSON, J. T. Ion energy distribution in a planar inductive oxygen discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 7, p. 798–803, 1999.

HAN, X. et al. Investigation on the parameter distribution of Ar/O₂ inductively coupled plasmas. **Vacuum**, v. 168, p. 108821, 1 out. 2019.

HAN, Y. S.; KIM, Y. K.; LEE, J. Y. Effects of argon and oxygen addition to the CH₄-H₂ feed gas on diamond synthesis by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 310, n. 1–2, p. 39–46, 1997.

HANBY, B. V. T. et al. Dielectric breakdown of alumina thin films produced by pulsed direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 662, p. 145–154, 30 set. 2018.

HAO, Z.; WU, B.; WU, T. Preparation of alumina ceramic by κ -Al₂O₃. **Ceramics**

International, v. 44, n. 7, p. 7963–7966, 1 maio 2018.

HIPPLER, R.; KREDL, J.; VARTOLOMEI, V. Ion energy distribution of an inductively coupled radiofrequency discharge in argon and oxygen. **Vacuum**, v. 83, n. 4, p. 732–737, 2008.

HOCHAUER, D. et al. Thermal stability of doped CVD κ -Al₂O₃ coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 21–22, p. 3713–3722, 2010.

HODGKINSON, J. L.; SHEEL, D. W. Advances in atmospheric pressure PECVD: The influence of plasma parameters on film morphology. **Surface and Coatings Technology**, v. 230, p. 73–76, 15 set. 2013.

IMRAN, M. et al. Correlation between excitation and electron temperature in 50 Hz pulsed Ar-O₂ mixture plasma. **Optik**, v. 127, n. 6, p. 3312–3315, 2016.

ITOH, M. et al. Plasma-assisted pulsed laser deposition of carbon films: Effect of oxygen plasma on amorphous carbon film etching. **Thin Solid Films**, v. 506–507, p. 96–100, 2006.

JAIN, H. G. et al. Carbon nanowalls deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using aluminum acetylacetonate as precursor. **Carbon**, v. 49, n. 15, p. 4987–4995, 2011.

JBARA, A. S. et al. Characterization of γ -Al₂O₃ nanopowders synthesized by Co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 188, p. 24–29, 2017.

JIANG, X. Z. et al. Diagnostic study of argon and oxygen mixtures in dual-frequency capacitively coupled plasmas using quadrupole mass spectrometer. **Chemical Physics Letters**, v. 730, n. April, p. 472–477, 2019.

JIAO, W. Q. et al. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of morphology-

controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 167–177, 2012.

JING, F. J. et al. Behavior of endothelial cells on micro-patterned titanium oxide fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition and plasma etching. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 15, p. 6874–6877, 2007.

JOHN C. KORTZ, PAUL M. TREICHEL, G. C. W. **Química Geral e Reações Químicas**. 6. ed. [s.l: s.n.].

KAFROUNI, W. et al. Synthesis and characterization of silicon carbonitride films by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using bis(dimethylamino)dimethylsilane (BDMADMS), as membrane for a small molecule gas separation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 4, p. 1196–1203, 1 dez. 2010.

KOLAWOLE, F. O. et al. Deposition and characterization of molybdenum oxide (MoO₃) nanoparticles incorporated diamond-like carbon coatings using pulsed-DC PECVD. **Materials Letters**, v. 278, p. 128420, 1 nov. 2020.

KONNO, J. et al. Excitation Kinetics of Oxygen O(1D) State in Low-Pressure Oxygen Plasma and the Effect of Electron Energy Distribution Function. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 20, n. 2, 1 jul. 2017.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. **Química geral e reações químicas**. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

KWON, O. J. et al. Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O₂) atmospheric pressure plasma. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, n. 2, p. 409–416, 2006.

KYRYLOV, O.; CREMER, R.; NEUSCHÜTZ, D. Deposition of alumina hard coatings by bipolar pulsed PECVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, p. 203–

207, 2003.

LI, H. et al. An effective low-temperature strategy for sealing plasma sprayed Al₂O₃-based coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1871–1877, 2018.

LIHRMANN, J. M. Thermodynamics of the Al₂O₃-Al₄C₃ system. I. Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbides between 298 and 2100 K. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 3, p. 633–642, 2008.

LUO, R. et al. Structure and electrical insulation characteristics of plasma-sprayed alumina coatings under pressure. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6033–6036, 2018.

MAHNKE, M. et al. Aluminum Oxide Doped with Erbium, Titanium and Chromium for Active Integrated Optical Applications. **International Journal of Electronics and Communications**, v. 55, n. 5, p. 342–348, 2001.

MARCOS, K. N. P. Área Específica , Morfología E Estrutura De Aluminas Obtidas a Partir De Alguns Precursores. p. 305, 2008.

MARTIN, S. et al. Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 177–178, p. 693–698, 30 jan. 2004.

MILLER, D. C. et al. Sensors and Actuators A : Physical Thermo-mechanical properties of alumina films created using the atomic layer deposition technique. **Sensors & Actuators: A. Physical**, v. 164, n. 1–2, p. 58–67, 2010.

MUNDRA, S. S. et al. Development of an integrated physical vapour deposition and chemical vapour deposition system. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1229–1234, 1 jan. 2021.

MURTHY, H.; MIYA, S. S. A study on film formation mechanisms and precursor/solvent compatibility in PP-MOCVD of Al₂O₃ films using aluminum tri-sec-butoxide with hexane and toluene. **Surface and Coatings Technology**, v. 328, p. 13–19, 2017.

NAKASHIMA, Y. et al. Synthesis of aluminum oxycarbide (Al₂OC) by selective microwave heating. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 1, p. 122–124, 2016.

NATHER, C.; BENSCH, W.; RANE, K. S. Synthesis and structure of tris (acetylacetonato) aluminum (III). v. 49, n. December, p. 1607–1611, 2010.

NAYAR, P. et al. Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films. **Thin Solid Films**, v. 568, n. 1, p. 19–24, 2014.

NIELSEN, G. F. Filmes Orgânicos contendo Óxido de Alumínio deositados a Plasma. p. 82, 2011.

OHRING, M. Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films. **Materials Science of Thin Films**, p. 203–275, 2002.

OHTSU, Y. et al. Effect of negative pulsed high-voltage-bias on diamond-like carbon thin film preparation using capacitively coupled radio-frequency plasma chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 15, p. 6674–6677, 23 abr. 2007.

OLARINOYE, I. O.; OGUNDARE, F. O. Optical and microstructural properties of neutron irradiated RF- sputtered amorphous alumina thin films. **Optik**, v. 134, p. 66–77, 1 abr. 2017.

PAVANATI, H. C.; CARDOSO, R. P. Apostila: Aspectos básicos sobre plasmas DC fracamente ionizados. p. 47, 2009.

PFIESTER, N. A. et al. Effect of microstructure on the optical properties of sputtered iridium thin films. **Optical Materials Express**, v. 10, n. 4, p. 1120, 2020.

PRAVEEN KUMAR, V. S. et al. Optical and morphological studies of aluminium oxide films fabricated at different leaning angles using ion assisted E-Beam deposition technique. **Optik**, v. 222, n. July, p. 165376, 2020.

QIN, X.; SUI, C.; DI, L. Influence of substrate temperature on the morphology and structure of bismuth thin films deposited by magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 166, n. 1, p. 316–322, 2019.

ROBERSON, G. et al. Global model simulations of low-pressure oxygen discharges. **Brazilian Journal of Physics**, v. 37, n. 2 A, p. 457–465, 2007.

ROCHA, O. F. DA. Caracterização de filmes finos de óxido de silício depositados de um reator HD-PECVD a partir de TEOS a ultra baixa temperatura. 2007.

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.

SANCHES, C. DE O. C. C. Crescimento E Caracterização De Filmes Finos De Óxido De Si. 2003.

SANTOS, P. H. T.; INFLUÊNCIA. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO EM MATRIZ CERÂMICA À BASE DE ALUMINA. 2017.

SCHMIEDT, L.; KAŇKA, A.; HRACHOVÁ, V. Rotational temperature of oxygen molecules in DC glow discharge in O₂-Ar mixtures sustained in discharge tube made from Pyrex glass. **Vacuum**, v. 85, n. 4, p. 489–492, 2010.

SCHUBERT, M. et al. High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina

Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of Annealing Process and Powder Impurities. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 27, n. 5, p. 870–879, 2018.

SGARBI ROSSINO, L. et al. Projeto, construção e comissionamento de um reator para tratamento de nitretação iônica a plasma em aço P20 Design, construction, and commissioning of a reactor for ionic plasma nitriding treatment in P20 steel. **Rev. Bras. Apl. Vac**, v. 37, p. 102–113, 2018.

SHANG, K. et al. Diagnosis of electron temperature in Ar/O₂ mixed gas and destruction of toluene/benzene by positive dc discharge plasma. **Journal of Electrostatics**, v. 67, n. 5, p. 746–750, 1 set. 2009.

SILVA, A. L. V. DA C. E.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. [s.l.] Edgard Blucher, 2010.

SINGH, M. P.; SHIVASHANKAR, S. A. Low-pressure MOCVD of Al₂O₃ films using aluminium acetylacetonate as precursor: Nucleation and growth. **Surface and Coatings Technology**, v. 161, n. 2–3, p. 135–143, 2002.

SITNIKOV, P. A. et al. Thermal stability of aluminum oxocarbides. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 74, n. 7, p. 989–992, 2004.

SOBHANI, M. et al. Preparation of macro-mesoporous γ -alumina via biology gelatin assisted aqueous sol-gel process. **Ceramics International**, 7 set. 2018.

SUÁREZ-CAMPOS, G. et al. Characterization of aluminum oxide thin films obtained by chemical solution deposition and annealing for metal–insulator–metal dielectric capacitor applications. **Applied Surface Science**, v. 513, n. November 2019, 2020.

TAYLOR, P.; FARRELL, D. E.; ZANZUCCHI, P. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Squid biomagnetic measurements. n. October 2011, p. 37–41, 2006.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros. vol. 2 : eletricidade e magnetismo, óptica.** [s.l: s.n.].

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros. vol. 2 : eletricidade e magnetismo, óptica.** [s.l: s.n.].

TIWARI, A.; HIHARA, L. H.; RAWLINS, J. W. **Intelligent coatings for corrosion control.** [s.l: s.n.].

VAN DER REST, A. et al. Mechanical behavior of ultrathin sputter deposited porous amorphous Al₂O₃films. **Acta Materialia**, v. 125, p. 27–37, 2017.

VAN HEST, M. F. A. M. et al. Argon-oxygen plasma treatment of deposited organosilicon thin films. **Thin Solid Films**, v. 449, n. 1–2, p. 40–51, 2004.

VANCOPPENOLLE, V.; JOUAN, P.; RICARD, A. <1-s2.0-S0169433202010851-main.pdf>. v. 205, p. 249–255, 2003.

VENDEMIATTI, C. et al. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO₂films. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 32–40, 2015.

VERDONCK, P. et al. Influence of the ion bombardment of O₂ plasmas on low-k materials. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 1, p. 464–468, 31 out. 2011.

VESEL, A. et al. Applications of highly non-equilibrium low-pressure oxygen plasma for treatment of polymers and polymer composites on an industrial scale. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, v. 62, n. 2, 2020.

VON KEUDELL, A.; JACOB, W. Elementary processes in plasma-surface interaction: H-atom and ion-induced chemisorption of methyl on hydrocarbon film surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 76, n. 1–2, p. 21–54, 2004.

WANG, J. et al. Tribological and optical properties of crystalline and amorphous

alumina thin films grown by low-temperature reactive magnetron sputter-deposition.

Surface and Coatings Technology, v. 146–147, p. 189–194, 2001.

WANG, Y. et al. The influence of oxygen ratio on the plasma parameters of argon RF inductively coupled discharge. **Vacuum**, v. 149, p. 291–296, 2018.

WEHNER, G. K.; FORCE, A.; DAYTON, B. Sputtering by. [s.d.].

XIE, F. et al. Effect of repeated Ar + bombardment on structure and properties of PCVD thin films. v. 112, p. 236–239, 1999.

YOSHIMURA, S. et al. Low-energy O⁺ ion beam induced chemical vapor deposition using tetraethyl orthosilicate for silicon dioxide film formation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 511, p. 113–117, 15 jan. 2022.

ZHANG, B. et al. First-principles investigation on stability and mobility of hydrogen in α -Al₂O₃(0001)/ α -Cr₂O₃(0001) interface. **Fusion Engineering and Design**, v. 125, p. 577–581, 2017.

ZHANG, L. et al. Annealing of Al₂O₃ thin films prepared by atomic layer deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 12, p. 3707–3713, 2007.

ZHOU, G. et al. Deposition of nanostructured crystalline alumina thin film by twin targets reactive high power impulse magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 455, n. May, p. 310–317, 2018.

ZHOU, G. et al. Influence of magnetic field configuration on plasma characteristics and thin film properties in dual magnetron reactive high power impulse magnetron sputtering discharge with Al in Ar/O₂ mixture. **Surface and Coatings Technology**, v. 409, p. 126837, 15 mar. 2021.