

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Danielle Cristina Fernandes da Silva Spigarollo

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS MULTICAMADAS $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ POR DEPOSIÇÃO
ATÔMICA ASSISTIDA À PLASMA**

SOROCABA

2023

Danielle Cristina Fernandes da Silva Spigarollo

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS MULTICAMADAS $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ POR DEPOSIÇÃO
ATÔMICA ASSISTIDA À PLASMA**

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

Sorocaba
2023

S755d Spigarollo, Danielle Cristina Fernandes da Silva.
Deposição de filmes finos multicamadas
SiO₂/Al₂O₃ por deposição atômica assistida à
plasma. / Danielle Cristina Fernandes da Silva
Spigarollo. - Bauru, 2023
95 p.: il., tabs

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru

Orientadora: Elidiane Cipriano Rangel

1. Corrosão. 2. PEALD. 3. Montmorilonita. 4.
SiO₂. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE DANIELLE CRISTINA FERNANDES DA SILVA SPIGAROLLO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 10 dias do mês de outubro do ano de 2023, às 10:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de DANIELLE CRISTINA FERNANDES DA SILVA SPIGAROLLO, intitulada **Deposição de filmes finos multicamadas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por deposição atômica à plasma**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL (Orientadora - Participação Virtual) do Departamento de Engenharia de Controle e Automação do Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. RODRIGO SAVIO PESSOA (Participação Virtual) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica de São José dos Campos - SP, Prof. Dr. MAURICIO ANTONIO ALGATTI (Participação Virtual) do Departamento de Física da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP, Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA (Participação Virtual) do Departamento de Física e Meteorologia da Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Participação Virtual) do Departamento de Física da Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru. Após a exposição pela doutoranda e a arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato de forma virtual, a discente recebeu o conceito final **Aprovado**. Ao final da arguição ficou acordada a alteração no título do trabalho para **Deposição de filmes finos multicamadas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por deposição atômica assistida à plasma**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado eletronicamente
 ELIDIANE CIPRIANO RANGEL
Data: 10/10/2023 11:12:31 -0300
Endereço: <http://pgea.unesp.br>

Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

AGRADECIMENTOS

À Deus, porque Dele são todas as coisas.

Aos meus pais base de todo meu viver.

Ao meu melhor amigo, esposo, companheiro de vida, Irã, por fazer o impossível para que essa tese se tornasse realidade.

Aos meus maiores e melhores amigos, mais que irmã e cunhado, Camila e Diego, pelos conselhos de vida, carinho e todo apoio em cada jornada maluca que eu resolvo traçar.

À minha pequena, Valentina.

À minha Orientadora, Elidiane, por acreditar na minha ideia, pela paciência e muitos ensinamentos ao longo dessa jornada. Obrigada por caminhar comigo até o final.

Ao Marcelo, Davi e Mariane, e toda equipe do LNNano, por todo o processo de deposição dos filmes.

À Ângela, também da equipe do LNNano, pela ajuda com análises de XPS.

Ao Tiago, Cleber e Marcos do LAMFI – USP, pelas análises de RBS

À equipe do Laboratório de Plasma da UNESP, pela companhia no dia a dia, apoio com as incontáveis análises, parceria na utilização dos equipamentos e toda convivência, em especial nesse último ano: Júlia, César (Júnior), Maura e João.

Ao Rafael pelas incontáveis dicas e ensinamentos sobre as análises e equipamentos e tudo mais que fosse preciso.

Ao professor Nilson pelos ensinamentos, correção e ajuda durante todo o processo.

À Rita pelas ideias, ajuda com procedimentos e discussão, sempre de um jeito leve.

À professora Eliziane pela ajuda com as discussões de corrosão.

À amiga Aline, pela companhia desde o início dessa jornada, amizade, apoio e todo suporte que precisei.

À amiga Ruralina Alda, por tantos anos de amizade e inspiração, dicas acadêmicas e ideias do trabalho.

À querida Merlin, por compartilhar seu conhecimento, me tratar com tanto carinho e ajudar sempre que foi preciso.

Aos amigos (irmãos) de mais longa data, Caroline e Rodrigo, para quem eu corro sempre que preciso, que me apoiam em todas as dificuldades e me incentivam em cada fase de minha vida.

Aos amigos que nossa vida nômade nos trouxe, que acompanharam toda ou parte da etapa “Doutorado” e me presentearam com dias incríveis e leves em cada cidade percorrida: Carla, Felipe, Larissa, CH (e os pequenos Arthur e Lulu), Danilo, Jaqueline, Hebe e Hiago.

“The difference between winning and losing is most
often not quitting.”

Walt Disney

SPIGAROLLO, D.C.F.S. **Deposição de Filmes Finos Multicamadas SiO₂/Al₂O₃ por Deposição Atômica Assistida à Plasma**. 2023. 95 p. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2023.

RESUMO

A corrosão de materiais metálicos, como o aço, tem sido uma grande preocupação dos países desenvolvidos onde há uma grande utilização desse material. A argila montmorilonita (MMT), um argilomineral composto basicamente por camadas lamelares de SiO₂ e Al₂O₃ intercaladas, é abundante em nosso país e vem sendo estudada como aditivo na proteção à corrosão. Por outro lado, a busca por novas técnicas de tratamento de superfície eficientes e com elevada qualidade tem aumentado a procura por tratamentos a plasma e ALD (*atomic layer deposition*). Neste trabalho propõe-se o desenvolvimento de uma rota de deposição menos energética para produção de camadas SiO_x a partir do PEALD (*plasma enhanced atomic layer deposition*) de um precursor ainda pouco estudado, o tris(dimetilamino)silano (TDMAS). Com isto, propõe-se desenvolver um processo de deposição de filmes tipo MMT intercalando-se as camadas de SiO_x otimizadas e de Al₂O₃, visando avaliar os mecanismos de proteção destas camadas contra a corrosão metálica. Foram estudadas as condições de deposição de filmes a base de silício em aço AISI 1020 e alumínio, avaliando-se a melhor condição para essa deposição. Foi ainda depositada uma camada de Al₂O₃ em aço AISI 1020 e silício, e avaliadas as características do filme. A deposição de Al₂O₃ foi realizada utilizando o trimetilalumínio (TMA) e vapor d'água como precursores à temperatura de 150°C. Para a deposição das camadas de SiO_x foi utilizado o TDMAS na etapa de deposição e plasma de O₂ para oxidação. Para os filmes à base de silício foram avaliados os efeitos de tempo de purga do precursor, do tempo de plasma de oxidação e da composição química do plasma de oxidação (O₂ ou O₂ + Ar) nas propriedades do filme. A presença de Ar no plasma e o menor tempo de plasma de O₂ favoreceram a formação de um filme de SiO_x, permitindo a total quebra das ligações metil-amino do precursor utilizado. Pequenas contaminações de C encontradas nos filmes foram atribuídas a susceptibilidade de reincorporação provenientes de reações pós-deposição, ou à captura desses grupos atmosféricos quando a amostra é exposta ao ar. A taxa de deposição do filme de Al₂O₃ foi de 1,5 Å/ciclo, e apresentou características de um filme amorfo, com estrutura regular recobrando toda superfície. O filme multicamada foi depositado utilizando-se a melhor condição de deposição para o SiO_x via PEALD e o procedimento já conhecido para Al₂O₃. Foram depositadas duas camadas de SiO₂ intercaladas com uma de Al₂O₃, com 50 nm cada. Avaliou-se as propriedades de proteção à corrosão dos filmes via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os

filmes de SiO₂, Al₂O₃ e multicamadas apresentaram valores de impedância de $6,8 \times 10^4$, $2,3 \times 10^4$ e $2,0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente. O filme de SiO₂ apresentou duas constantes de tempo, uma em alta frequência e outra em baixa frequência, mostrando que o mecanismo de corrosão para cada filme é diferente, e que a estrutura do SiO_x tem forte influência nas propriedades do filme multicamadas.

Palavras-chave: SiO₂, PEALD, TDMAS, Corrosão, Montmorilonita.

SPIGAROLLO, D.C.F.S. **Deposition of SiO₂/Al₂O₃ Multilayer Thin Films by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition.** 2023. 95 p. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2023.

ABSTRACT

The corrosion resistance of metallic materials, such as steel, has been a major concern in countries where this material is widely used. Montmorillonite clay (MMT), composed of lamellar layers of Al₂O₃ interspersed with SiO₂, is abundant in Brazil and has been developed as an additive in corrosion protection formulas. On the other hand, the demand for new efficient and high-quality surface treatment techniques has increased the studies for plasma and atomic layer deposition treatments. The aim of this work is proposing a less energetic route to deposition SiO_x layers by PEALD (plasma enhanced atomic layer deposition) from a precursor still few studied, tris(dimethylamino)silane (TDMAS). Therefore, it is proposed to develop a process for deposition of montmorillonite-like films by interspersing the optimized SiO_x and Al₂O₃ layers, aiming to evaluate the protection mechanisms of these layers against corrosion on steel surfaces. For this purpose, the conditions for deposition of silicon-based films on AISI 1020 steel and aluminum were studied, to evaluate the best condition for this deposition. A layer of alumina was also deposited on AISI 1020 steel and silicon, to evaluate the characteristics of the film. For the deposition of aluminum oxide, trimethylaluminum (TMA) and water vapor were used as precursors at a temperature of 150°C. For the deposition of the silicon-based layers, tris(dimethylamino)silane (TDMAS) was used in the deposition stage and O₂ plasma in the oxidation stage. For silicon-based films, the effects of precursor purge time, oxidation plasma time, and chemical composition of the oxidation plasma (O₂ or O₂ + Ar) on film properties were evaluated. According to the data found in the chemical analyzes of the films, the presence of Ar in the plasma and the shorter O₂ plasma time favor the formation of a SiO_x film, allowing the complete breaking of the methyl-amino bonds of the precursor. Small contaminations of C found in the films were attributed to the susceptibility of reincorporation arising from post-deposition reactions as well as to the capture of atmospheric groups when the sample is exposed to air. The grow per cycle of deposition of alumina was 1.5 Å/cycle. The film presented characteristics of an amorphous film, with a regular structure covering the entire surface. The multilayer film was deposited using the best deposition condition for SiO₂ and the already known procedure for Al₂O₃, by PEALD. The corrosion protection properties of the films were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIE). The SiO₂, Al₂O₃ and multilayer films presented impedance values of 6.8×10^4 , 2.3×10^4 and $2.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$

respectively. The SiO₂ film presented two different time constants, one at high frequency and another at low frequency, showing that the corrosion mechanism for each film is different, and that the SiO_x structure has a strong influence on the properties of the multilayer film.

Keywords: SiO₂, PEALD, TDMAS, Corrosion, Montmorillonite clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura cristalina de uma MMT (Fonte: Melo, 2014(MELO, 2014))	20
Figura 2: Esquema representativo do processo ALD, Adaptado de George, 2010(GEORGE, 2010).	23
Figura 3: Processo ilustrativo de deposição via PEALD utilizando TDMAS esquematizado por etapas. (Elaborado pela autora)	24
Figura 4: ilustração esquemática do modelo de adsorção atômica da molécula do TDMAS na superfície do substrato (Adaptado de Maeda(MAEDA; NABATAME; HIROSE; INOUE et al., 2020b) e colaboradores).	26
Figura 5: Representação da molécula do precursor TDMAS. Em vermelho estão os grupos amina e em azul os grupos metil. Elaborado pela autora.	27
Figura 6: (a) Esquema ilustrativo da configuração do plasma indutivo acoplado ao reator OpAL da Oxford (retirado do manual do equipamento(PISA, 2010)); (b) foto do reator instalado no LNNano.	30
Figura 7: (a) Espectros de infravermelho (IRRAS) dos filmes depositados a partir do TDMAS com tempos de plasma de oxidação (O ₂) de 6, 12 e 18 s. Ajuste das possíveis contribuições da banda entre 950 a 1300 a cm ⁻¹ do espectro de infravermelho (FTIR) do filme obtido na condição de (b) 12 s e (c) 18 s de tempo de oxidação. (d) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS.	37
Figura 8: Espectros de EDS das amostras oxidadas por diferentes tempos de plasma de oxidação: (a) 6 s; (b) 12 s; (c) 18 s.	40
Figura 9: Picos de alta resolução XPS do Si 2p (linha superior) e do C 1s (linha inferior) dos filmes preparados com 6 s, 12 s e 18 s de plasma de O ₂	42
Figura 10: Espectros de RBS (medido e simulado – linha contínua) dos filmes preparados com (a) 6 s, (b) 12 s e (c) 18 s de plasma de O ₂	43
Figura 11: Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados a partir de atmosferas de TDMAS e Ar por PEALD, com tempo de exposição ao plasma de oxidação (O ₂) de (a) 6 s, (b) 12 s e (c) 18 s; (d) substrato de aço carbono AISI 1020 sem revestimento.	44
Figura 12: (a) Espectros de infravermelho no modo IRRAS dos filmes depositados a partir de TDMAS, incorporando-se ou não Ar no plasma de oxidação (6 s, 250 W, 13,6 Hz); (b) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS.	47
Figura 13: Espectros de EDS dos filmes depositados a partir de TDMAS, (a) sem a presença de Ar no plasma de oxidação; (b) com a presença e Ar no plasma de oxidação.	48
Figura 14: Espectros de XPS de alta resolução do Si 2p e C 1s das amostras depositadas com diferentes composições do plasma de oxidação.	49
Figura 15: Espectro RBS das amostras depositadas com diferentes composições do plasma de oxidação.	50
Figura 16: Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados (a) sem a presença de Ar e (b) com a presença de Ar no plasma de oxidação; (c) substrato de aço carbono AISI 1020 sem revestimento.	51
Figura 17: (a) Espectros de infravermelho no modo IRRAS dos filmes depositados a partir de TDMAS e oxidados em plasma de O ₂ + Ar (6 s, 250 W, 13,6 Hz); (b) Proporções atômicas dos elementos obtidos pela análise de EDS; (c) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS	56

Figura 18: Espectros de EDS dos filmes depositados a partir de TDMAS e oxidados em plasma de $O_2 + Ar$ para diferentes números de ciclos (a) 1294; (b) 2587; (c) 3018.	57
Figura 19: Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados em atmosferas de TDMAS e oxidados em plasmas de $O_2 + Ar$ (6 s, 250 W, 13,6 Hz) (a) 1294 ciclos; (b) 2587 ciclos; (c) 3018 ciclos; (g) aço carbono AISI 1020 sem recobrimento.....	58
Figura 20:(a) Espectros de infravermelho no modo IRRAS dos filmes depositados com diferentes números de ciclos, a partir de TDMAS puro, sem gás de arraste, com etapa de oxidação em atmosfera de $O_2 + Ar$ (6 s); (b) Espectros de PM-IRRAS dos filmes depositados com diferentes espessuras, a partir de TDMAS puro, sem gás de arraste, com etapa de oxidação em atmosfera de $O_2 + Ar$ (6 s); (c) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS;	60
Figura 21: Espectros de EDS dos filmes depositados com diferentes números de ciclos, a partir de TDMAS puro, sem gás de arraste, com etapa de oxidação em atmosfera de $O_2 + Ar$ (6 s) e purga de 3 s: (a) 2635 ciclos; (b) 5263 ciclos; (c) 6140 ciclos.....	62
Figura 22: Micrografia de elétrons secundários dos substratos revestidos com filmes SiO_x , depositados sem gás de arraste na etapa de ALD (100% TDMAS) com (a) 2632 ciclos; (b) 5263 ciclos; (c) 6140 ciclos; (d) substrato AISI 1020 polido e (e) micrografia dos filmes depositados em atmosferas de TDMAS + Ar por 2587 ciclos.	63
Figura 23: Espectro de infravermelho obtido pelo modo IRRAS da amostra preparada a partir de PEALD de TDMAS carregado por Ar e exposta por 4 s ao plasma de oxidação de misturas de O_2 e Ar.....	65
Figura 24: Espectros de alta resolução (a) Si 2p; (b) C1s para a amostra preparada a partir do PEALD de TDMAS carregado por Ar e exposta por 4s ao plasma de oxidação de misturas de O_2 e Ar.....	66
Figura 25: Micrografia de elétrons secundários da amostra (a) preparada a partir do PEALD de TDMAS carregado por Ar e exposta por 4s ao plasma de oxidação de misturas de O_2 e Ar; (b) aço carbono AISI 1020 polido.....	67
Figura 26: (a)micrografia confocal a laser do substrato AISI 1020 como recebido, com ampliação de 150 x; (b) micrografia confocal a laser do substrato com filme depositado, em ampliação de 150 x; (c) perfil topográfico do substrato AISI 1020 como recebido; (d) perfil topográfico do substrato com filme de Al_2O_3 depositado.....	68
Figura 27: Micrografia de elétrons secundário do substrato AISI 1020 (a) polido e (b) com o filme depositado, em ampliação de 5000 x.	69
Figura 28: Difrátogramas de raios X da amostra de aço carbono AISI 1020 (a) como recebido e (b) após a deposição.	69
Figura 29: (a) Espectro de infravermelho (PM-IRRAS) do filme depositado sobre silício; (b) Ajuste das possíveis componentes do pico centrado em torno de 1000 cm^{-1}	70
Figura 30: (a) Espectro de infravermelho, obtido no modo IRRAS, para o filme multicamada; (b) proporções atômicas obtidas via EDS da amostra de alumínio revestido com filme multicamada.	72
Figura 31: Micrografias de elétrons secundários do substrato de alumínio (a) polido e (b) com o filme multicamada depositado, em ampliação de 3000 x.	73
Figura 32: Diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% (a) para o aço carbono AISI 1020 polido; (b) para o aço recoberto com os filmes de Al_2O_3 , SiO_2 e multicamadas.	74

Figura 33: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (a) módulo de impedância x frequência (b) ângulo de fase x frequência do material base e dos filmes depositados, obtidos em solução de NaCl 3,5%.....	74
Figura 34: Diagrama de polarização linear para as amostras de aço polido com e sem filme depositado, em solução de NaCl 3,5% em peso	78
Figura 35: Modelos de circuitos equivalentes utilizados no ajuste pela EIE das amostras de aço carbono (a) sem filme depositado; (b) para o filme de SiO ₂ (c) para os filmes de Al ₂ O ₃ e multicamadas.	79

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 CORROSÃO	16
2.2 MONTMORILONITA	18
2.3 PLASMA.....	21
2.3.1 DEPOSIÇÃO DE CAMADAS ATÔMICAS ESTIMULADAS À PLASMA.....	22
3. MOTIVAÇÃO	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	29
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
4.2.1 CAMADAS À BASE DE SI	29
4.2.2 CAMADAS DE Al_2O_3	32
4.2.3 FILME MULTICAMADA	32
4.3 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 FILMES À BASE DE SILÍCIO	34
5.1.1 EFEITO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO	35
5.1.2 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO PLASMA DE OXIDAÇÃO.....	45
5.1.3 EFEITO SINÉRGICO DO TEMPO DE PURGA DO TDMAS E DO FLUXO DE O_2	52
5.1.4 EFEITO DA ESPESSURA DE CAMADA.....	53
5.1.5 EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CICLO DE DEPOSIÇÃO E DO TEMPO DE PURGA DO TDMAS	58
5.1.6 FILME DE SiO_2 – MELHOR CONDIÇÃO DE DEPOSIÇÃO	64
5.2 DEPOSIÇÃO DO FILME DE Al_2O_3	67
5.3 FILME MULTICAMADAS – $SiO_2/Al_2O_3/SiO_2$	70
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	81
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1. INTRODUÇÃO

O aço carbono é um dos materiais mais utilizados na indústria devido às suas boas propriedades mecânicas, baixo custo de produção e versatilidade de aplicações. O desenvolvimento de um país muitas vezes é mensurado de acordo com a quantidade de aço produzida e utilizada por ano (LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C., 2018). A associação de propriedades faz com que o aço seja utilizado para confecção de dispositivos simples até os de alto valor agregado, como as peças da indústria automobilística e de maquinários de grande porte na construção civil. Contudo, o aço apresenta um grande problema que afeta todas as aplicações: a corrosão (GENTIL, 2000).

A corrosão do aço carbono proporciona a formação de óxido de ferro que, diferentemente de alguns outros filmes óxidos, não passiva a superfície metálica. A corrosão ocorre continuamente em contato com o meio e, quando não interrompida, pode proporcionar desde falhas pequenas, de fácil solução, até danos substanciais, que podem levar à grandes perdas financeiras e/ou a catástrofes ambientais e à vida humana. Em conjunto com a preocupação econômica, a questão ambiental também tem preocupado estudiosos da área de corrosão. A sustentabilidade de materiais traz consigo a busca por materiais duradouros e soluções efetivas para evitar o desperdício de recursos naturais (HERNANDEZ; ARROYAVE, 2020).

Uma solução antiga é substituir as peças de aço comum por aço inoxidável, entretanto, além de elevar o custo de produção, as propriedades mecânicas podem ser diferentes, e em determinadas situações não justificam o custo/benefício (TOMIELLO, 2014).

Uma opção a essa substituição é o emprego de métodos que retardem a corrosão do aço carbono ou ainda que ofereçam uma barreira química ou física ao processo de corrosão. Dentre as estratégias já utilizadas para esse fim pode-se citar a utilização de inibidores de corrosão, de metais de sacrifício, de proteção catódica, de revestimentos poliméricos e do tratamento da superfície à plasma (HABIB; SHAKOOR; KAHRAMAN, 2021).

De uma maneira geral, revestimentos protetivos na forma de barreiras físicas, como as tintas poliméricas, possuem uma grande fatia do mercado de proteção à corrosão. As variadas formas pelas quais tais barreiras podem atuar abrem um amplo leque de possibilidade de estudos nesta área, principalmente para desenvolvimento de novos materiais com mais tecnologia envolvida, variedade de funções e cada vez mais finos (GONÇALVES, 2019).

Neste contexto, um tipo de barreira física bastante utilizada são os revestimentos orgânicos. Contudo, revestimentos orgânicos simples não possuem uma vida útil longa e a falta

de estabilidade temporal faz com que as propriedades de barreira sejam perdidas, permitindo o contato de entre o meio corrosivo e a superfície metálica. Assim, variados e recentes estudos vêm sendo realizados na busca por melhorias nesses tipos de filmes(HABIB; SHAKOOR; KAHRAMAN, 2021). Nessa busca pela melhoria nos revestimentos orgânicos, uma nova classe de revestimentos tem se destacado nos últimos anos: os revestimentos inteligentes. Dentro dessa classe pode-se englobar os revestimentos autolimpantes, anti-embaçamento, anti-incrustação, sistemas superhidrofóbicos, revestimentos sensíveis à variação de pH, antimicrobianos, retardantes de chama, autocurantes, entre outros(ULAETO; RAJAN; PANCRECIOS; RAJAN *et al.*, 2017).

Uma classe bastante utilizada na proteção à corrosão é a de revestimentos autocurantes, comumente identificados como “*self-healing*”. Nessa classe, os revestimentos são conhecidos pelo poder de se regenerar após serem submetidos a algum dano físico, como um risco ou algum arranhão na superfície do material(MANASA; SILVA; SATHIYANARAYANAN; SUBASRI, 2018; ULAETO; RAJAN; PANCRECIOS; RAJAN *et al.*, 2017; ZHANG; JU; PAN; ZHANG *et al.*, 2018). Essa reconstrução acontece, muitas vezes, de maneira autônoma, ou seja, quando o revestimento se rompe já é liberado o agente reparador. Entretanto pode-se ainda ter a necessidade de um gatilho externo para essa reparação, como temperatura, variação no pH, entre outros(ULAETO; RAJAN; PANCRECIOS; RAJAN *et al.*, 2017; ZHANG; JU; PAN; ZHANG *et al.*, 2018).

Geralmente, esse tipo de revestimento é criado utilizando-se um agente reparador, que pode se um inibidor de corrosão ou pares de monômeros/catalisadores. O rompimento do revestimento criado ocasiona a liberação do agente reparador, protegendo assim a área afetada pela falha no revestimento. Recentemente, alguns estudos vêm sendo realizados utilizando-se argilas naturais tanto como agente reparador, como meio para armazenamento de inibidores, em formas de nanocápsulas(ADSUL; SIVA; SATHIYANARAYANAN; SONAWANE *et al.*, 2018; CARVAS; AOKI, 2018; MANASA; SILVA; SATHIYANARAYANAN; SUBASRI, 2018; MOHAMMADI; IZADI; SHAHRABI; FATHI *et al.*, 2019).

As argilas naturais possuem características interessantes para serem utilizadas como aditivos em formulações poliméricas, que incluem propriedades de inchamento (armazenamento de água), alta resistência à solventes e à temperatura, capacidade de troca catiônica – podendo ser utilizadas como armazenador de íons inibidores(LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P., 2018).

Dentre as argilas utilizadas, a montmorilonita tem sido bastante empregada ao longo dos últimos anos em aditivos, tintas, formação de nanocápsulas ou simplesmente como barreira

física, para a proteção à corrosão (ALVES, 2017; BERTOULI; FRIZZO; PIAZZA; SCIENZA *et al.*, 2014; COELHO; SANTOS, 2007; FENG; WANG; MAO; WANG *et al.*, 2017; HOSSEINI; JAFARI; NAJJAR, 2011; MICCICHÈ; FISCHE; VARLEY; ZWAAG, 2008; SCAFFARO; MAIO, 2012; ZHANG; SHAO; SHI; MENG *et al.*, 2017). A montmorilonita é um argilomineral da classe das bentonitas, amplamente conhecidos pela sua capacidade de inchamento e formação de géis tixotrópicos. Ela é constituída basicamente por aluminossilicatos, intercalados em camadas lamelares tetraédricas referentes à sílica e octaédricas, referentes ao íon Al^{3+} ou seus substitutos, geralmente íons alcalinos ou alcalinos-terrosos (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} entre outros) (LIMA, 2018; MOHAMMADI; IZADI; SHAHRABI; FATHI *et al.*, 2019).

Entretanto, apesar do estudo de Lima (LIMA, 2018; LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P., 2018) mostrar que a Montmorilonita tem efeito positivo na proteção à corrosão do aço carbono AISI 1020, existem lacunas a serem preenchidas quanto à utilização desse material. Dentre elas destaca-se a maneira de se depositar esse material na superfície para melhorar sua aderência, demonstrada ser reduzida no mesmo trabalho. Alternativas ao tipo de tratamento utilizado, que se mostrem mais eficientes, mais limpas e ainda forneçam pequeno impacto ambiental podem se mostrar mais atrativas para o tratamento industrial do aço, principalmente para peças que possuam maior vida útil e maior valor agregado.

Nesse cenário, estudos de tratamentos de superfície que visam melhorar as propriedades mecânicas, tribológicas e anticorrosivas do aço carbono tornam-se de evidente importância. Algumas metodologias de deposição de filmes a plasma (TOMIELLO, 2014) têm se destacado por possibilitarem a alteração das propriedades de superfície sem alterar as convenientes propriedades de volume do material. Dentre elas estão o *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), a Oxidação Eletrolítica à Plasma (PEO), *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* (PEALD) entre outras.

Além de possibilitar a deposição de compostos não polimerizáveis pelos métodos químicos convencionais, a deposição de filmes orgânicos à plasma (PECVD) permite produzir revestimentos de espessuras controladas com a incorporação simultânea de diversos compostos (RANGEL, 1999). Além disso, possibilita a realização de tratamentos em poucas etapas, de forma limpa, rápida, na ausência de cromatos e solventes tóxicos, com custo de processo relativamente baixo e com fácil execução (MASCAGNI; SOUZA; FREIRE; SILVA *et al.*, 2014; YASUDA, 1995). Filmes SiO_x vêm sendo produzidos por essa metodologia a partir

de organosilanos, apresentando características semelhantes às da sílica e, como tal, com convenientes propriedades de barreira(RIBEIRO, 2017).

Além de estudos empregando as técnicas mais tradicionais de plasma visando aumentar a proteção de superfícies metálicas contra a corrosão, surgem recentemente, estudos relacionados com a produção de barreiras contra a corrosão via PEALD (LEE; YUN; LEE; HONG *et al.*, 2020; LI; JIN; ZHANG; BAI *et al.*, 2019). O PEALD é um método relativamente recente, que pode ser entendido como uma derivação do ALD, no qual a deposição pode ser realizada em temperaturas menos elevadas, utilizando-se gases como O₂ e O₃ como agentes oxidantes, aplicando-se uma potência e frequência elevada(KIM; KIM; PARK; JEONG *et al.*, 2014). Muito embora já bastante difundida para deposição de filmes em altas temperaturas, a ALD ainda é pouco utilizada para o recobrimento de substratos sensíveis a altas temperaturas(NAPARI; LAHTINEN; VESELOV; JULIN *et al.*, 2017).

Com o intuito de expandir essa técnica para vários tipos de substratos surgiu o PEALD, utilizando plasma ao invés de calor para proporcionar a oxidação de precursores metálicos. A técnica destacou-se por aumentar a gama de possibilidades de deposição e por permitir a deposição de filmes com elevada uniformidade e à baixa temperatura, trazendo alternativas ao PECVD e ao ALD. As características do filme resultante do processo de PEALD dependem da composição química dos precursores metálico e oxidante, tempo de pulso do precursor, tempo de purga e tempo de exposição ao plasma oxidativo, dentre outros parâmetros do plasma(NAPARI; LAHTINEN; VESELOV; JULIN *et al.*, 2017; SHIN; SONG; LEE; PARK *et al.*, 2018). Por conseguinte, há uma série de pesquisas recentes sendo realizadas com o PEALD, demonstrando a possibilidade de produção de novos materiais a temperaturas mais baixas que as normalmente utilizadas na ALD, com espessuras e estruturas altamente controladas para as mais diversas aplicações(BASUVALINGAM; MACCO; KNOOPS; MELSKENS *et al.*, 2018; HONG-PING MA AND LIN GU AND YI SHEN AND WEI HUANG AND YU-HANG LIU AND JING-TAO ZHU AND QING-CHUN, 2022; KIM; KIM; PARK; JEONG *et al.*, 2014; NAPARI; LAHTINEN; VESELOV; JULIN *et al.*, 2017; PARK; KIM; CHO; JANG *et al.*, 2017; SHIN; SONG; LEE; PARK *et al.*, 2018; VALLAT; EYCHENNE; VALLÉE, 2017)

A deposição de camadas de Al₂O₃ já é bastante conhecida devido à boas propriedades do óxido de alumínio em relação à aderência, elevado ponto de fusão, alta temperatura de cristalização, entre outras. Várias técnicas já foram utilizadas para depositar esse tipo de material, como o PECVD e sputtering, por exemplo. Entretanto, nos estudos mais recentes, esse composto sem sendo depositado por ALD ou PEALD(KIM; KIM; PARK; JEONG *et al.*, 2014),

com uma temperatura de processo não muito elevada (150°C) e utilizando-se vapor d'água ou O₂ como agentes oxidantes, respectivamente.(GEBHARD; MAI; BANKO; MITSCHKER *et al.*, 2018; SILVA, 2018). O precursor trimetilalumínio (TMA), bastante utilizado por ser altamente reativo, sofre uma reação química ao entrar em contato com a superfície, se ligando a ela e preenchendo parte dos sítios ativos durante seu tempo de exposição. Assim, findada a possibilidade de ligação com a superfície, a reação cessa e sobram subprodutos do processo, que são removidos através de um fluxo de Ar. Posteriormente H₂O_(v) é injetado para oxidar a camada anterior à óxido de alumínio. Todo esse processo pode ocorrer a partir de temperaturas que se iniciam à 80°C e vão até o limite de fragmentação do precursor, na ordem de 400°C, entretanto sabe-se que 150°C é uma boa temperatura para o processo, não necessitando de maiores temperaturas para ocorrer(SILVA, 2018). Além disso, devido à sua elevada conformidade e estabilidade, esse processo de deposição através do TMA via ALD acabou ficando conhecido como procedimento padrão, e é muitas vezes utilizado para a calibração de novos sistemas de deposição(GEORGE, 2010).

Filmes do tipo SiO_x também vem sendo estudados via ALD ou PEALD. Entretanto, para esse tipo de deposição foi reportado por alguns autores(FANG; XU; CAO; WANG *et al.*, 2015; MAEDA; NABATAME; HIROSE; INOUE *et al.*, 2020a; SATOSHI KAMIYAMA AND TAKAYOSHI MIURA AND YASUO, 2006) que o melhor tipo de precursor, que seria altamente reativo, capaz de promover a reação autolimitante na primeira etapa do processo, seria da classe dos aminosilanos. Entretanto, devido à elevada energia necessária para se quebrar a molécula desse tipo de precursor, principalmente quando o número de ligantes é maior do que dois, os estudos presentes na literatura ainda mostram a presença de impurezas oriundos do precursor, ou ainda a formação de subóxidos de Si(HONG-PING MA AND LIN GU AND YI SHEN AND WEI HUANG AND YU-HANG LIU AND JING-TAO ZHU AND QING-CHUN, 2022; LI; WU; ZHOU; HAN *et al.*, 2009; MA; YANG; YANG; ZHU *et al.*, 2019).

Já quando se fala de filmes multicamadas, vários estudos vem sendo realizados utilizando PEALD como técnica de deposição, principalmente por conta de suas vantagens já citadas acima(PROFIJT; POTTS; VAN DE SANDEN; KESSELS, 2011). Filmes do tipo SiO_x/SiN_x, com camadas extremamente finas intercaladas, tem sido o alvo dessa técnica. Além disso a técnica permite deposição de camadas diferentes e encapsulamento, intercalando os ciclos, mantendo a característica de deposição uniforme.(HONG-PING MA AND LIN GU AND YI SHEN AND WEI HUANG AND YU-HANG LIU AND JING-TAO ZHU AND QING-CHUN, 2022; JU-HWAN HAN AND SU HO LIM AND JIN-MYUNG CHOI AND

SEONG-HYEON LEE AND WOJIN JEON AND JIN-SEONG, 2019). Os filmes multicamadas do tipo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem boa parte de sua aplicação no setor de dispositivos eletroeletrônicos. Assim, a deposição desse tipo de filme também é interessante pela técnica PEALD. Entretanto, como ainda existem lacunas a se preencher no que tange a obtenção do SiO_2 , é comum encontrar na literatura deposições que façam o processo de recozimento, após a deposição (GRACHEV; LEGKOV; CHUNIN; ERSHOV, 2017).

Desse modo, sabendo-se que a técnica PEALD permite a deposição de camadas finas de filmes de óxidos com elevada regularidade, e, levando em consideração que materiais argilosos de formação natural geralmente são mais densos, com propriedades variáveis e consequentemente mais difíceis de encontrar em uma forma padrão, a proposta global deste estudo é realizar a deposição de um filme multicamada $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ por PEALD, com estrutura semelhante à da Montmorilonita de modo a estudar os mecanismos pelos quais a proteção contra a corrosão é proporcionada por esta estrutura. Também será investigada a possibilidade de criação de rotas de menor energia para preparar camadas de SiO_2 , a partir do tris(dimetilamino)silano, TDMAS, um composto de mais fácil acesso quando comparado aos outros citados na literatura (BDMAS, por exemplo), fácil de utilizar e não corrosivo ao sistema, como haletos empregados para o preparo destas camadas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CORROSÃO

A corrosão é um conceito relativamente conhecido e difundido no meio científico. Um processo natural que ocorre geralmente devido à presença de umidade no meio, a corrosão ocasiona alterações nas propriedades dos materiais, sendo muitas vezes responsável por grandes catástrofes e perdas ambientais e humanas. Esse processo de degradação pode ocorrer nos mais variados tipos de materiais, como metais, cerâmicas e polímeros, todavia, o termo corrosão é mais empregado ao se referir a materiais metálicos. Nesses materiais a corrosão está associada à qualidade do material e à sua durabilidade, e pode ser vista como a tendência do material retornar ao seu estado de menor energia, os óxidos (TOMIELLO, 2014).

Em 1946 foi realizado o primeiro estudo relativo ao custo da corrosão anual, que começou a chamar a atenção dos pesquisadores (HERNANDEZ; ARROYAVE, 2020). A Associação Brasileira de Corrosão tem demonstrado preocupação com a situação, já que estudos publicados em 2016 apontam para um custo anual com manutenção preventiva e

corretiva de mais de 3% do PIB mundial, sem considerar os custos com danos ambientais e humanos(Melhor prevenir que remediar, 2016; HAYS, 2015). Em estudo apresentado pela Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão(HERNANDEZ; ARROYAVE, 2020), foi divulgado que cerca de 2,5 trilhões de dólares são gastos anualmente com corrosão. Em outro estudo divulgado pela revista Fator Brasil(Portal Fator Brasil, 2016) constata-se que 1 a 5% do PIB dos países é destinado à solução de problemas relacionados à corrosão, e que uma economia de cerca de 20% poderia ocorrer caso as tecnologias que vêm sendo estudadas pudessem ser aplicadas. No Brasil, em 2015, estimou-se um gasto de US\$ 236 bilhões com problemas causados pela corrosão, entre trocas repentinas de material, perdas na produção e acidentes(Portal Fator Brasil, 2016; HOU; LI; MA; DU *et al.*, 2017; KOCH, 2017). Dados mais recentes extraídos da organização mundial de corrosão (WCO) estimam que o custo anual com corrosão é de aproximadamente 1,4 trilhões de euros, o que equivale a 3,8% o PIB mundial(CHICO; DE LA FUENTE; DÍAZ; SIMANCAS *et al.*, 2017).

A corrosão pode ocorrer tanto de forma química como eletroquímica. A corrosão química é devida à ação de algum agente corrosivo que entra em contato direto com o material, geralmente em meio anidro e temperaturas mais elevadas. Já o processo eletroquímico provém da passagem de elétrons entre dois eletrodos, e para que o processo ocorra é necessário que exista um meio condutor, muitas vezes, aquoso(RIBEIRO, 2017). A corrosão eletroquímica, portanto, ocorre quando um metal (espécie capaz de ceder elétrons) entra em contato com outro material com afinidade em receber elétrons. Esse processo é chamado de oxirredução, pois o metal perderá elétrons e se oxidará, e o outro material será reduzido, devido a recepção dos elétrons(GENTIL, 2000).

É importante salientar que em situações reais, a maior parte dos danos causados pela corrosão é proveniente de ambientes atmosféricos, na presença de umidade e, portanto, podem ser considerados como processos eletroquímicos(CHICO; DE LA FUENTE; DÍAZ; SIMANCAS *et al.*, 2017).

Apesar da maior incidência de corrosão acontecer em materiais metálicos, nem sempre os metais e ligas metálicas sofrem corrosão. O que determina se o material sofrerá ou não esse processo de degradação são as condições em que ele se encontra, ou seja: o tipo de meio em que o metal se encontra e se ele está em contato ou não com outro tipo de material(GENTIL, 2000). Essa tendência de sofrer corrosão pode ser medida pelo potencial eletroquímico do metal, muitas vezes fornecido em tabelas de potencial de oxidação ou redução. Esse potencial classifica os metais de acordo com sua nobreza e de acordo com o meio eletroquímico presente. As tabelas padrão de potencial geralmente indicam a água como meio e os potenciais são

medidos com relação a um eletrodo padrão. Todavia, mesmo que o metal não esteja exatamente no meio no qual foi medido o potencial padrão, essas tabelas servem de guia para avaliar a possibilidade de corrosão do material(GENTIL, 2000).

Os materiais metálicos podem ser considerados inertes, passivos ou ativos, de acordo com o ambiente em que se encontram. Metais inertes, geralmente são os metais nobres (com menor potencial de oxidação), como ouro e platina, e quando são colocados em contato com um meio eletrolítico (que conduza elétrons) não vão sofrer ação do meio. Metais ativos são aqueles que quando colocados em meio corrosivo vão sofrer ação do meio e perder elétrons para o meio. Já os metais passivos também vão sofrer ação do meio, entretanto, o produto de corrosão formado lhe fornecerá uma proteção para futuros processos de corrosão(RIBEIRO, 2017).

A corrosão pode ser classificada de acordo com a aparência, meio corrosivo e mecanismo pelo qual ela ocorre. Portanto o estudo de proteção à corrosão é extremamente amplo e pode englobar desde aplicações para indústria automobilística, petrolífera e de construção civil, até áreas como odontologia e medicina.

Os métodos de proteção à corrosão vão depender do tipo de utilização pretendida e do custo do material produzido. Corrosão metálica em aços menos nobres geralmente é protegida por revestimentos protetivos poliméricos, como tintas, metais de sacrifício, polarização catódica. Já materiais mais nobres como próteses, muitas vezes são utilizados filmes finos, depositados via técnicas com elevada conformidade e durabilidade. Fato é que o avanço da tecnologia traz a possibilidade de utilização de novas técnicas ou ainda materiais mais avançados para proteção à corrosão. Neste cenário, filmes depositados via técnicas à plasma têm ganhado espaço(KNOOPS; FARAZ; ARTS; KESSELS, 2019).

2.2 MONTMORILONITA

As argilas são rochas encontradas na natureza constituídas predominantemente de substâncias orgânicas e sais solúveis. A bentonita é formada por partículas menores de 2 μm , proveniente de ambientes alcalinos com pouca circulação de água. As argilas da classe de bentoníticas têm ganhado espaço quando se considera proteção à corrosão. Desde 2013 uma gama de artigos vêm sendo publicados tratando das argilas bentoníticas como pigmentos protetivos à corrosão(LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P., 2018). Nessa classe de argilas, a montmorilonita é sua principal constituinte e o Brasil se

consolidou, nos anos de 2016 e 2017, como o oitavo maior produtor desse argilomineral(LIMA, 2018).

As argilas bentoníticas podem ser classificadas como cálcicas, sódicas ou mistas. Isso significa que em sua região interlamelar estarão presentes íons Ca^{2+} e/ou Na^+ (ALVES, 2017; AZIMI; PEIGHAMBARDOUST, 2017; BARBALHO, 2018; FENG; WANG; MAO; WANG *et al.*, 2017; FERREIRA; OLIVEIRA; LEITE; ARAÚJO *et al.*, 2017; LIMA, 2017; MA; LYU; GUO; FU *et al.*, 2017). Além da classificação citada anteriormente, essas argilas podem também ser classificadas de acordo com seu empacotamento, que irá lhe conferir características diferentes e consequentemente utilizações variadas. Portanto, podem ter empacotamento do tipo 1:1, formados pelo empilhamento de tetraedros de silício e octaedros de alumínio, unidas por pontes de hidrogênio; ou ainda empacotamento do tipo 2:1, formado pelo empilhamento de duas lâminas de SiO_2 com uma lâmina de Al_2O_3 entre elas, formando um “sanduíche” ligados pelos átomos de oxigênio. A montmorilonita possui estrutura lamelar do tipo 2:1, representado na figura 1. Esse tipo de estrutura é ligado apenas por forças de Van der Waals, o que lhe confere característica de expansibilidade ou inchamento, diferentemente do empacotamento 1:1(LIMA, 2018).

Na sua forma natural, os íons Si^{4+} e Al^{3+} são facilmente substituídos por íons com diferentes valências, como Mg^{2+} e Fe^{2+} , resultando na seguinte fórmula geral: $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^+$, onde M^+ geralmente é um cátion monovalente. Esses cátions aderem à estrutura da argila para compensar a carga negativa proveniente da substituição do Al^{3+} e geralmente se encontram na região interlamelar ou na superfície lateral da argila(LIMA, 2018). No Brasil, as principais bentonitas produzidas são as cálcicas. Entretanto, quando formada por esse tipo de íon na região interlamelar, a argila apresenta reduzida possibilidade de inchamento, razão pela qual muitas vezes é realizada a funcionalização dessa argila com a troca pelo íon sódio, já que, para a proteção à corrosão, tal característica de inchamento pode ser interessante(ALVES, 2017; COELHO; SANTOS, 2007; FENG; WANG; MAO; WANG *et al.*, 2017; JOU, 2016).

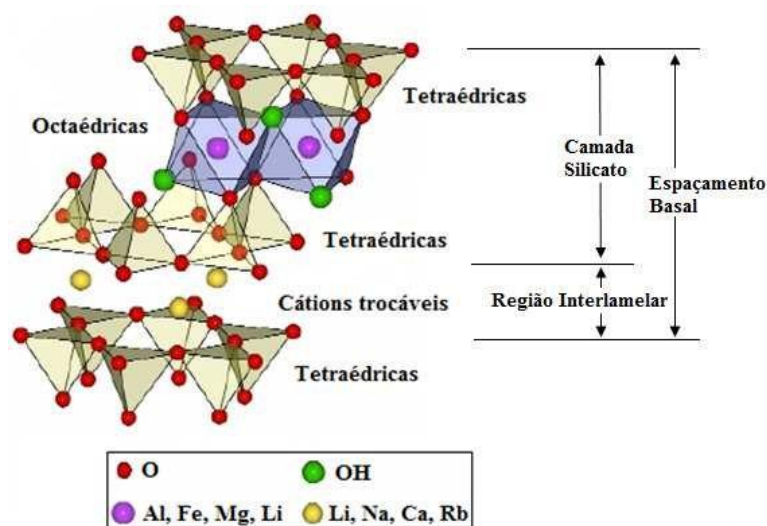


Figura 1: Representação da estrutura cristalina de uma MMT (Fonte: Melo, 2014(MELO, 2014))

As propriedades de inchamento, adsorção, plasticidade entre outras, têm aumentado o interesse e o uso da MMT em diversas aplicações, como elementos filtrantes, descoramento de óleos, catalisadores, tintas, cosméticos, fluidos de perfuração de poços, nanocompósitos poliméricos, entre outros(LIMA, 2018).

Quando adicionada em formulações poliméricas, que representam boa parte de sua utilização, a montmorilonita pode melhorar as propriedades mecânicas e químicas, a estabilidade térmica, a aderência e a hidrofobicidade, como também atuar na redução de peso e de custo dos compósitos, membranas e nanocompósitos. Para esse tipo de utilização é muito comum a funcionalização da argila para se tornar organofílica, fazendo com que uma ponta da cadeia tenha afinidade com o argilomineral e outra com o meio polimérico que está inserido(LIMA, 2018).

Além desse tipo de funcionalização, pode-se citar também a ativação ácida, onde há o aumento da porosidade do material e da área superficial, utilizada em produção de papel e fármacos, por exemplo, e a pilarização, que aumenta a resistência térmica além da porosidade do material, utilizada em catalisadores e processos de quimissorção ou fisissorção(LIMA, 2018).

Em nanocompósitos empregados no controle de corrosão, a MTT vem sendo utilizada em formulações que ficaram conhecidas mundialmente como “*nanoclay*”, por possuírem lamelas com dimensões nanométricas. Muitas vezes, essas formulações conferem à tinta anticorrosiva a propriedade de proteção por barreira, dificultando a difusão de eletrólitos pelo revestimento. Entretanto em adições em grande quantidade, as propriedades reológicas das

tintas se modificam ao ponto de atrapalhar sua aplicação (GHAZI; GHASEMI; MAHDAVIAN; RAMEZANZADEH *et al.*, 2015).

Por conseguinte, a montmorilonita se tornou foco de muitos estudos (ADSUL; SIVA; SATHIYANARAYANAN; SONAWANE *et al.*, 2018; BARBALHO, 2018; JOU, 2016; LIMA, 2018; MA; LYU; GUO; FU *et al.*, 2017), trazendo à tona a necessidade de entendimento de como o arranjo de suas lamelas pode influenciar na proteção à corrosão. Em vista desse entendimento, propõe-se, neste trabalho, estudar um filme fino, depositado com elevada conformidade, que reproduza o empacotamento da MMT, ou seja, camadas de SiO_2 e Al_2O_3 intercaladas, e avaliar se apenas o arranjo das moléculas é capaz de conferir algum tipo de proteção à corrosão metálica.

2.3 PLASMA

De acordo com a definição mais antiga, o plasma é o quarto estado da matéria, já que não se enquadra nas características de sólido, líquido ou gás. Entretanto outras definições mais específicas podem ser empregadas para elucidar o estado de plasma. O termo plasma pode ser utilizado para definir um gás ou vapor parcialmente ionizado que conduz eletricidade. Esse gás, apesar de conduzir eletricidade é eletricamente neutro, fluido e viscoso. (BATTAGLIN, 2016; YASUDA, 1995)

De acordo com a definição citada acima, o estabelecimento do estado de plasma baseia-se na ionização de um gás ou vapor. Para isso, pode-se utilizar o aquecimento (plasma quente), choques, radiação, campos elétricos ou campo magnéticos (BATTAGLIN, 2016). Considerando-se ainda a definição de plasma, eles podem ser classificados como plasmas quentes (ou plasma de fusão), plasmas térmicos e plasmas frios (não térmicos), diferenciando-se apenas pelo grau de ionização (número de espécies ionizadas/número total de espécies no gás). Geralmente plasmas frios possuem o grau de ionização extremamente baixo ($\sim 10^{-2}$) ou menor (BATTAGLIN, 2016). O plasma frio, portanto, possibilita o tratamento de materiais sensíveis à temperatura, uma vez que o mesmo não causa aquecimento do gás neutro e possui uma elevada reatividade e energia, porém em um estado de não equilíbrio termodinâmico.

Assim, o plasma frio pode ser entendido como um estado da matéria com elevada reatividade e energia que geralmente é gerado utilizando-se a aplicação de um campo elétrico a um gás a baixa pressão. Os processos de excitação de átomos e moléculas levam ao surgimento de luminescência que explicam o termo plasma de descarga luminescente (RANGEL, 2012). Além disso, como a aplicação de um campo elétrico fornece

energia suficiente para os elétrons, podem acontecer colisões entre elétrons e espécies neutras, gerando radicais livres formados pelo rompimento das ligações nas moléculas. Esses radicais podem se recombinar e depositar na superfície do substrato presente no reator(BATTAGLIN, 2016).

2.3.1 Deposição de Camadas Atômicas Estimuladas à Plasma

Filmes finos com elevada conformidade podem ser depositados ou modificados utilizando-se variadas técnicas à plasma. Entre as vantagens de se utilizar técnicas à plasma pode-se citar o fato de tal método possibilitar a modificação da superfície sem alteração no volume do material(RANGEL, 2012).

Superfícies expostas ao plasma podem ser submetidas a diferentes alterações a depender de como o processo foi estabelecido. O plasma permite deposição e remoção de material tão bem como alterações químicas, estruturais e morfológicas de superfícies. O termo tratamento a plasma é usado quando se utilizam gases inertes ou reativos em descargas luminescentes e não há deposição de filmes(RIBEIRO, 2017). As espécies energéticas geradas interagem com a superfície exposta criando sítios ativos capazes de modificar a superfície a ser tratada(RANGEL, 2012).

Já a deposição a plasma ocorre quando utiliza-se um gás orgânico molecular na geração do plasma e as espécies reativas geradas se recombinam e se depositam na superfície presente no reator, formando filmes, geralmente poliméricos altamente entrelaçados e ramificados(RANGEL, 2012).

A deposição de camadas atômicas à plasma, PEALD, se baseia na combinação dos processos de plasma de oxidação com o de deposição atômica para crescer na superfície do substrato, independentemente de sua topografia, filmes ultrafinos, com elevada uniformidade, conformidade e pouco porosos (KNOOPS; FARAZ; ARTS; KESSELS, 2019; VELLO).

A técnica de deposição atômica (ALD) baseia-se na reação química dos precursores utilizados e a superfície de interesse, permitindo alto controle no crescimento de filmes finos(SILVA, 2018; VELLO). É uma técnica autolimitante em que os precursores não entram ao mesmo tempo na câmara de deposição. O processo é realizado por etapas, onde cada composto, na fase gasosa, é injetado no reator por um tempo pré-determinado. Ao entrar em contato com a superfície a ser depositada o precursor sofre uma reação química, e se liga no sítio ativo presente na superfície. Após reagir com a superfície do substrato, os subprodutos remanescentes da reação com a superfície são purgados, utilizando-se, geralmente, argônio ou

nitrogênio, e o próximo precursor é injetado(GEORGE, 2010). Esse processo ocorre de forma cíclica e pode ser observado pela representação na figura 2. Por esse motivo a técnica ALD permite depositar, em nível atômico, filmes extremamente finos e ainda determinar com precisão a espessura do filme depositado, em nível de Angstroms, e ajustar a composição na deposição(GUO; YE; LI; HAN *et al.*, 2017; SILVA, 2018).

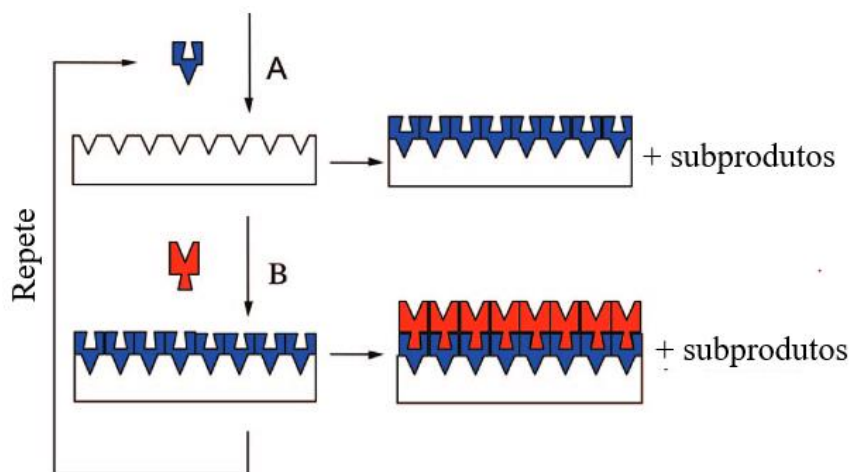


Figura 2: Esquema representativo do processo ALD, Adaptado de George, 2010(GEORGE, 2010).

Entretanto, uma limitação do processo ALD é o fato de que, para que a reação entre o precursor e o substrato ocorra, é necessário que o precursor esteja aquecido a uma temperatura que permita sua ligação química com os sítios ativos do substrato. No entanto, diversos precursores requerem temperaturas elevadas para que tal processo ocorra, o que inviabiliza a utilização da técnica em substratos termo sensíveis, ou ainda faz com que elevada energia seja necessária em alguns tipos de processo(KNOOPS; FARAZ; ARTS; KESSELS, 2019). Além disso, o processo ALD pode ainda se tornar um processo de CVD (*Chemical vapor deposition*) caso o precursor utilizado não seja reativo o suficiente para completar todos os sítios ativos do substrato e finalizar a etapa autolimitante do processo, necessitando de alta temperatura para a quebra do precursor(EMSLIE; CHADHA; PRICE, 2013).

Uma maneira de mitigar os problemas relacionados à elevada temperatura é a utilização de plasma, geralmente de O_2 ou O_3 , na etapa de oxidação do processo de deposição atômica. Assim, o plasma ALD, (PEALD), combina a deposição atômica por camadas, na fase de deposição com a oxidação das espécies pelo plasma. A representação do processo de deposição pelo PEALD pode ser visualizada na figura 3. A primeira etapa é a injeção do precursor para a reação com a superfície, em uma etapa ALD. Ou seja, a partir do momento em que o precursor satura a superfície do substrato, acaba a etapa de deposição. Após isto é feita a purga do

precursor, para a retirada dos subprodutos da reação do precursor com a superfície. A terceira etapa é o estabelecimento do plasma de oxidação. Essa etapa é responsável pela oxidação da molécula do precursor depositada à oxido. Findada essa etapa, e feita novamente uma purga com argônio, e o processo se repete, em ciclos, até que se obtenha a espessura desejada. É importante salientar que o processo PEALD é composto basicamente por duas etapas. A primeira é uma deposição convencional ALD, química, onde a reatividade do precursor tem papel fundamental, por isso o estudo de precursores para a deposição de camadas SiO_x é tão importante. A segunda seria a etapa de oxidação, que neste estudo exerce um papel fundamental no processo.

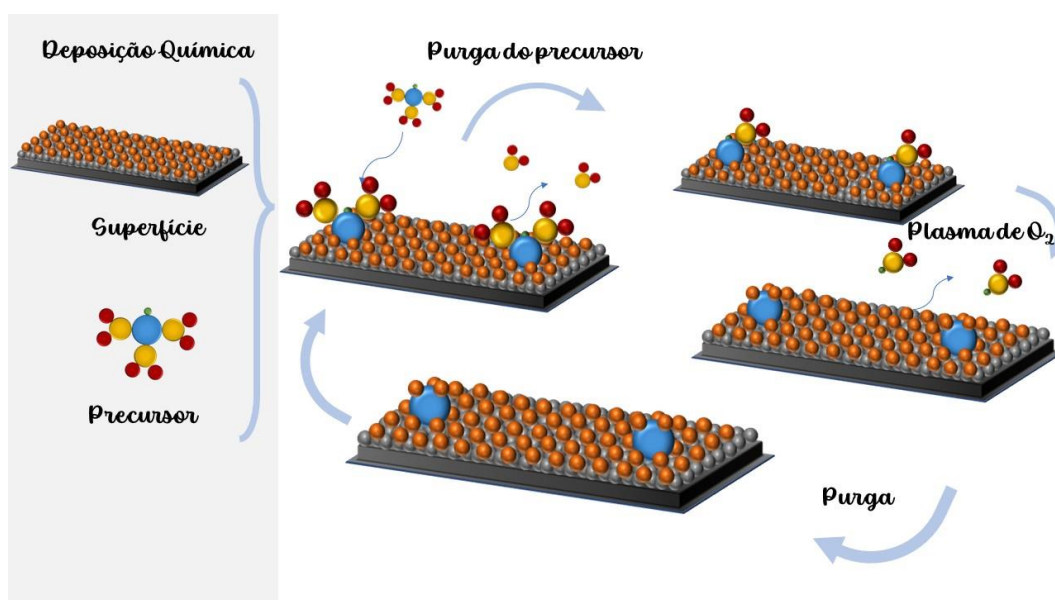


Figura 3: Processo ilustrativo de deposição via PEALD utilizando TDMAS esquematizado por etapas.
(Elaborado pela autora)

Apesar de o PEALD ter sido antes considerado apenas como uma melhoria no processo de ALD, com o avanço nos materiais utilizados, a combinação dessas técnicas abriu o leque para a deposição de filmes ultrafinos com elevada padronização. Assim, a técnica PEALD tem voltado para si grande interesse científico, principalmente em utilizações onde se necessita menor temperatura (KNOOPS; FARAZ; ARTS; KESSELS, 2019). Por conseguinte, a escolha da técnica PEALD para deposição neste trabalho também tem seu embasamento no fato que filmes de SiO_x necessitam de elevada energia para a oxidação do precursor. Assim, esse trabalho objetivou, em um primeiro momento, determinar uma condição para a etapa de plasma de oxidação que fornecesse energia suficiente, a temperaturas relativamente baixas, para transformá-lo em óxido.

Recentemente, Basuvalingam e colaboradores(BASUVALINGAM; MACCO; KNOOPS; MELSKENS *et al.*, 2018) avaliaram o crescimento de um filme de pentóxido de nióbio (Ni_2O_5) por ALD e PEALD, de forma a comparar a morfologia dos filmes crescidos. Em seus estudos os autores concluíram que a morfologia dos filmes formados pelas duas técnicas foi semelhante, e que, portanto, as duas técnicas são satisfatórias. Entretanto, o crescimento das camadas utilizando-se a técnica de PEALD foi mais rápido e uniforme, demonstrando a vantagem desta metodologia.

Napari e colaboradores(NAPARI; LAHTINEN; VESELOV; JULIN *et al.*, 2017) testaram a deposição de filmes de ZnO pelo método PEALD em vários substratos que não resistiriam à deposição em temperaturas elevadas. Foram obtidos filmes uniformes contendo, entretanto, algumas impurezas. Porém, levando-se em consideração que os substratos não suportariam temperatura elevada, os resultados foram considerados satisfatórios.

Kim e colaboradores(KIM; KIM; PARK; JEONG *et al.*, 2014) construíram camadas nanolaminadas formadas por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pela técnica de PEALD em substrato de silício. O objetivo do estudo era conseguir uma morfologia das camadas mais organizada, que diminuísse ou eliminasse a permeação de água, evitando corrosão. Observou-se que o filme cresceu de maneira uniforme apresentando uma maior densidade e estrutura amorfa, proporcionando queda na permeação de vapor d'água e na incidência de corrosão.

Em meados de 2009, a técnica de PEALD começou a ser utilizada para a produção de filmes de SiO_2 com elevada padronização, devido ao fato que a produção desse tipo de filme utilizando apenas a técnica ALD necessitava de altas temperaturas para o processo(BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009; HIROSE; KINOSHITA; SHIBUYA; NARITA *et al.*, 2009).

Shin e colaboradores(SHIN; SONG; LEE; PARK *et al.*, 2018), investigaram o efeito da temperatura do processo de PEALD na taxa de crescimento de um filme de dióxido de silício (SiO_2). A deposição foi realizada a 50, 100 e 200°C, e os resultados demonstraram que a melhor taxa de crescimento foi obtida a 50°C, mostrando assim, que o PEALD é uma metodologia consistente para deposição de SiO_2 em baixas temperaturas.

Dingemans e colaboradores(DINGEMANS; VAN HELVOIRT; PIERREUX; KEUNING *et al.*, 2012) utilizaram o precursor bis(t-butilamino)silano e plasma de O_2 para o preparo de filmes de SiO_2 via PEALD, utilizando temperaturas que variavam de 50 até 400°C. Os autores mostraram que a técnica permite a deposição de filmes com elevada conformidade, principalmente entre as temperaturas de 100 a 300°C.

Burton e colaboradores (BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009), estudaram a deposição de filmes de SiO_x pela mesma metodologia, utilizando H_2O_2 como agente oxidante. Foram utilizados vários precursores à base de silício, inclusive o tris(dimetilamino)silano, $(\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, ou TDMAS. Os resultados indicaram que a técnica é promissora para a deposição desse tipo de filme, mas, dependendo do precursor utilizado e do plasma gerado, grupos orgânicos ainda foram identificados nos espectros de infravermelho.

Maeda e colaboradores (MAEDA; NABATAME; HIROSE; INOUE *et al.*, 2020b) estudaram o efeito da eletronegatividade dos óxidos metálicos da superfície do substrato na taxa de crescimento de filmes de SiO_x depositados utilizando-se a técnica PEALD e o precursor TDMAS. Nesse estudo foi possível observar que a eletronegatividade do substrato tem ampla influência na taxa de deposição dos filmes, e que quanto maior a diferença de eletronegatividade entre o metal do substrato e o oxigênio presente na superfície (considerando óxidos nativos do substrato) maior a taxa de crescimento do filme de SiO_x . Assim, os autores propuseram um modelo (figura 4) de como o TDMAS (figura 5) estaria ligado à superfície do substrato.

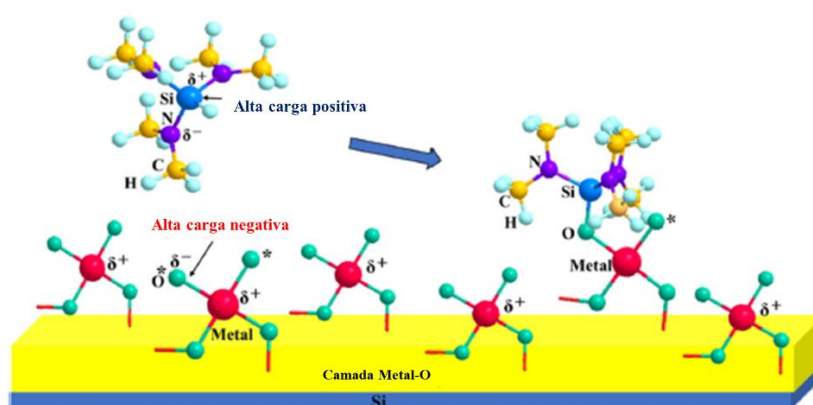


Figura 4: ilustração esquemática do modelo de adsorção atômica da molécula do TDMAS na superfície do substrato (Adaptado de Maeda(MAEDA; NABATAME; HIROSE; INOUE *et al.*, 2020b) e colaboradores).

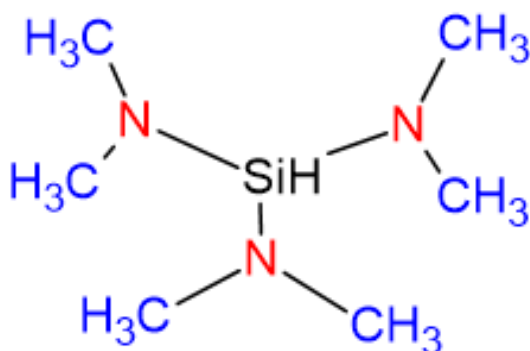


Figura 5: Representação da molécula do precursor TDMAS. Em vermelho estão os grupos amina e em azul os grupos metil. Elaborado pela autora.

Ma e colaboradores(MA; YANG; YANG; ZHU *et al.*, 2019) estudaram a deposição via PEALD de filmes não estequiométricos de SiO_x , utilizando o TDMAS. Os autores investigaram o efeito da temperatura (de 100 a 250°C), do pulso do precursor (2 a 8 s) e do tempo de plasma de oxidação (2 a 16 s), na espessura e estequiometria dos filmes. Foi observado por eles que a taxa de crescimento aumentava até a temperatura 175°C, um tempo de plasma de oxidação de 10 s e pulso do precursor de 8 s, mas ainda assim, os filmes obtidos não apresentavam características de um óxido estequiométrico de Si. Os autores indicaram que os filmes formados apresentaram características de subóxidos do tipo $\text{SiO}_{1,6}$ e $\text{SiO}_{1,8}$. Posteriormente, os mesmos autores(HONG-PING MA AND LIN GU AND YI SHEN AND WEI HUANG AND YU-HANG LIU AND JING-TAO ZHU AND QING-CHUN, 2022), estudaram a deposição de um filme em super-redes intercaladas de $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, utilizando novamente TDMAS em deposição por PEALD. Entretanto, apesar da temperatura do processo ter sido de 275°C, o tempo de plasma de oxidação de 10 s e o filme ter passado por processo de *annealing* até 1000°C, os autores ainda encontraram ligações do tipo Si-CHN e Si-H, remanescentes da molécula do precursor.

Finalmente, é importante mencionar que nos trabalhos mais recentes utilizando tanto ALD quanto PEALD para deposição de filmes de SiO_x , diferentes precursores foram avaliados, principalmente amino silanos(BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009; KIM, 2019; KINOSHITA; HIROSE; MIYA; HIRAHARA *et al.*, 2007; LI; CHENG; ZHENG; LIU *et al.*, 2023). O grande desafio era encontrar precursores com elevada reatividade que não gerassem subprodutos tóxicos ou corrosivos ao sistema. Desta maneira, os haletos de Si passaram a ser inutilizados(PUTKONEN; BOSUND; YLIVAARA; PUURUNEN *et al.*,

2014). Novos estudos indicaram que os aminosilanos são compostos altamente reativos e possuem uma pressão de vapor favorável à deposição, sendo muitos deles, vapores à temperatura ambiente (BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009). Alguns deles são tetrakis(dimetilamino)silano (TKDMAS), tri(vinilmetoxi)silano (TVMOS), vinil(trimetoxi)silano (VTMOS), bis(dimetilamino)silano (BDEAS) e o TDMAS. Em estudos comprando-se esses precursores (AHN; KIM; KANG; IM *et al.*, 2016; BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009; LI; CHENG; ZHENG; LIU *et al.*, 2023), foi possível afirmar que, apesar das condições favoráveis, os precursores com moléculas maiores, como TKDMAS e TVMOS por exemplo, apresentam dificuldades como alto impedimento estérico e elevada energia de ativação para quebrar a ligação Si-C. Assim desta classe de silanos, os precursores que proveriam a melhor condição para deposição seriam o BDEAS e o TDMAS. É importante salientar que, na maioria dos trabalhos reportados, o estudo da estrutura química dos filmes obtidos não é apresentado. Já naqueles em que os filmes encontrados são caracterizados quimicamente, verifica-se a presença de substancial teor de grupos orgânicos (BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009; HIROSE; KINOSHITA; SHIBUYA; NARITA *et al.*, 2009).

Assim, a escolha por utilizar o precursor TDMAS, neste trabalho, baseia-se no fato de que entre os aminosilanos estudados (AHN; KIM; KANG; IM *et al.*, 2016; BURTON, B.; KANG, S.; RHEE, S.; GEORGE, S., 2009; LI; CHENG; ZHENG; LIU *et al.*, 2023), ele apresentou uma alta reatividade, maior estabilidade térmica e não possui um impedimento estérico tão grande quanto as outras moléculas (TKDMAS e TVMOS), além de não gerar subprodutos tóxicos ou corrosivos (amônia ou cloretos). Além disso, entre os aminosilanos, o TDMAS é o precursor de mais fácil acesso no Brasil atualmente. Portanto, outro aspecto inovador deste trabalho é o estudo de uma via de deposição para filmes de SiO_x que proporcione reduzidas incorporações de grupos orgânicos, de maneira acessível para a pesquisa brasileira, utilizando-se o precursor TDMAS.

3. MOTIVAÇÃO

Este trabalho, teve, portanto, como motivação principal, a sintetização de um filme, com estrutura semelhante à montmorilonita para avaliar a proteção à corrosão do aço, conferida por ele. Para isso propõe-se a construção de um filme com camadas intercaladas de SiO_2 e Al_2O_3 , via deposição atômica. Ainda, a necessidade de maiores estudos sobre a deposição de filmes de

SiO_x via deposição atômica assistida à plasma, motivou a busca por uma rota menos energética e com um precursor de mais fácil acesso no Brasil, o TDMAS.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

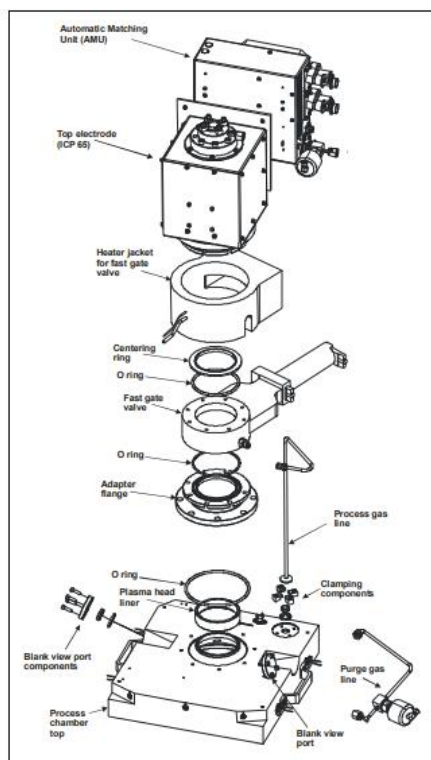
4.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os filmes aqui investigados foram depositados em placas de alumínio e aço carbono AISI 1020 de aproximadamente 20 mm x 10 mm previamente polidos ao espelho. Essas amostras foram envoltas em algodão e papel macio, para evitar riscos, e armazenadas em ambiente seco, na presença de sílica. Antes da deposição as amostras foram limpas em banhos de ultrassom (Cristófoli), em ciclos de 480 s com álcool isopropílico e, posteriormente secas com soprador térmico (HG2000K, Black&Decker).

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Camadas à base de Si

A deposição dos filmes aqui estudados foi realizada em um equipamento de deposição atômica com plasma indutivo acoplado da Oxford instrumentos – OpAL, instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia(SILVA, 2018). O esquema da configuração do plasma indutivo acoplado ao reator e a foto do reator utilizado podem ser visualizados na figura 6 abaixo.



(a)



(b)

Figura 6: (a) Esquema ilustrativo da configuração do plasma indutivo acoplado ao reator OpAL da Oxford (retirado do manual do equipamento(PISA, 2010)); (b) foto do reator instalado no LNNano.

Os filmes à base de Si foram preparados utilizando-se o precursor tris(dimetilamino)silano (TDMAS) ($\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ - 99.99% - Sigma-Aldrich. Para o processo de deposição, a pressão da câmara foi estabilizada em 170-190 mTorr e o tempo de injeção do precursor foi de 20 ms. Foram variados os parâmetros de composição química da etapa de deposição, tempo de purga após a deposição, tempo de plasma de oxidação, composição química do plasma de oxidação e influência da espessura. A variação da composição química da etapa de deposição foi feita utilizando-se TDMAS puro ou a presença de Ar como gás carreador (TDMAS + 30 sccm Ar). Na etapa de purga do precursor foi utilizado Ar (30 sccm) e o tempo foi variado em 3, 4 ou 8 s. Para o processo de oxidação foi utilizado plasma de O_2 variando-se o tempo (6, 12 ou 18s) e variando-se a composição do plasma em O_2 (90 sccm) ou O_2 + Ar (90 sccm + 20 sccm). A pressão estabelecida para a etapa de oxidação foi de 260 a 270 mTorr. A potência do sinal de excitação foi de 250 W com frequência de 13,56 MHz.

A temperatura de todo o processo foi mantida a 150°C. Os parâmetros utilizados foram determinados levando-se em consideração trabalhos da literatura utilizando o TDMAS ou precursores da mesma família como também outros tipos de agentes oxidantes(BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009; HIROSE; KINOSHITA; SHIBUYA;

NARITA *et al.*, 2010). As condições de deposições são sumarizadas na tabela 1, onde para cada etapa se encontra destacado o parâmetro avaliado. Após a definição de uma condição ótima de deposição para os filmes de Si, a medida de espessura e determinação da taxa de crescimento por ciclo (GPC) da deposição foi realizada utilizando-se um perfilômetro de contato DektakXT-Bruker, por meio de litografia de linhas de 50 um de largura e 100 um de espaçamento e corrosão utilizando BOE (Buffered Oxide Etchant) à temperatura ambiente em quatro pontos vizinhos ao centro da amostra.

Tabela 1: Detalhamento das condições de deposição para os filmes à base de Si utilizados.

Condição	Deposição do TDMAS	Purga	Processo de oxidação (260 – 270 mTorr, 250 W, 13,56 MHz)		Número de ciclos
			Composição / tempo	Fluxo	
Tempo de plasma de oxidação	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	100 sccm de O ₂ ,	3227
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 12 s	100 sccm de O ₂	3227
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 18 s,	100 sccm de O ₂	3227
Composição do plasma	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ +Ar 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	3018
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂	3227
Tempo de purga do TDMAS e Fluxo de O ₂	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂	3227
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	100 sccm de O ₂ ,	3227
Espessura de camada	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	1294
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	2587
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	3018
Composição química da deposição e tempo de purga	20 ms, 170 – 190 mTorr	3 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	2632
	20 ms, 170 – 190 mTorr	3 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	5263
	20 ms, 170 – 190 mTorr	3 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	6140

4.2.2 Camadas de Al_2O_3

Já os filmes à base de Al foram depositados a partir do trimetilalumínio (TMA) ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ – Sigma-Aldrich, 97%) e oxidados em ambiente contendo vapor d'água. O procedimento para a deposição de filmes de Al_2O_3 é bastante conhecido e o próprio manual do equipamento (Oxford instrumentos – OpAL) fornece os parâmetros de deposição. Entretanto, os parâmetros utilizados no presente trabalho foram baseados no trabalho de Kim e colaboradores (KIM; KIM; PARK; JEONG *et al.*, 2014) como também no de Silva (SILVA, 2018), desenvolvido no mesmo equipamento aqui utilizado. A deposição foi, portanto, realizada no mesmo equipamento (reator de deposição atômica com plasma indutivo acoplado da Oxford instrumentos – OpAL). A deposição foi realizada em duas etapas. A primeira, utilizando TMA como precursor, em um pulso de 20 ms + Ar (30 sccm). A pressão nesta etapa é de 135 – 140 mTorr. Após essa etapa foi realizada a purga por 10 s, com um fluxo de Ar de 30 sccm. A segunda etapa é a injeção de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$ por 200 ms + Ar (30 sccm) e uma pressão de 250- 260 mTorr. Posteriormente foi feita a purga, utilizando-se novamente Ar (30 sccm) por 15 s. A temperatura da câmara foi mantida em 150°C para todas as etapas.

4.2.3 Filme Multicamada

O procedimento de fabricação do filme multicamadas foi realizado utilizando a melhor condição de deposição de SiO_2 encontrada. Portanto, a etapa de SiO_2 foi realizada a partir do TDMAS, em um pulso de 20 ms de precursor e Ar como agente carreador (30 sccm). A pressão do processo de deposição foi mantida em 170 – 190 mTor e a temperatura da câmara foi mantida em 150°C. O tempo de purga estabelecido foi de 4 s, com um fluxo de 30 sccm de Ar. O processo de oxidação à plasma foi realizado utilizando-se a mistura de O_2 e Ar previamente estabelecida como melhor condição de oxidação (90 sccm de O_2 + 20 sccm de Ar) por 4 s. A pressão na etapa de oxidação foi mantida em 260 -270 mTor e a potência do sinal de excitação foi de 250 W com frequência de 13,56 MHz. O crescimento por ciclo dessa etapa de SiO_2 foi de 0,5 Å/ciclo. Após o crescimento da camada de SiO_2 foi realizado o processo de crescimento da camada de Al_2O_3 pelo procedimento acima mencionado. O crescimento por ciclo da camada de Al_2O_3 foi de 1,5 Å/ciclo. Foram depositadas 2 camadas de SiO_x e uma de Al_2O_3 , ambas de 50 nm.

4.3 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

Após as deposições, foram realizadas as análises de composição química, estruturais, morfológicas e de proteção à corrosão. Com exceção das análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e das análises de micrografia confocal a laser, todas as outras análises foram realizadas em equipamentos presentes no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (UNESP- Sorocaba).

A análise da estrutura química dos filmes foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro da marca Jasco, modelo 410 FTIR no modo ATR (MIRacleTM Single Reflection ATR, PIKE). As varreduras foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Foram realizados 128 scans, no modo de transmitância. Em alguns casos foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho com modulação de polarização (PM-IRRAS) no equipamento PMA 50 – Bruker. As varreduras foram realizadas de 4500 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os ajustes das curvas de infravermelho foram realizados através do software OriginPro (versão 2018 b9.5.1.195).

A composição química e o estado das ligações dos filmes à base de Si foram avaliados por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, XPS, utilizando-se um equipamento de modelo K-Alpha da marca Thermo Scientific, instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – Campinas/SP). Foi utilizada uma fonte de radiação monocromática Al $K\alpha$. As análises foram realizadas em filmes depositados em alumínio utilizando energia de 200,00 eV e número de varredura 10, enquanto os espectros de alta definição foram adquiridos com energia de 100,00 eV, número de varredura 10 e *energy step* de 0,05 eV em três posições diferentes. Os espectros foram analisados utilizando o software Advantage 5.9925, e todas as curvas foram calibradas em função do carbono C1s em 284.9 eV. Além disso, para investigar se a presença de C na superfície das amostras foi proveniente do processo de oxidação ou da exposição à atmosfera, foi realizada a limpeza da superfície antes da aquisição dos dados via *sputtering* em modo cluster com 8000 eV de energia de ionização e 30 s de tempo de pulverização.

A composição química das amostras foi também analisada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI -USP). Um feixe de íons He^+ , foi direcionado sobre amostras em uma câmara de vácuo com incidência de 7° e ângulos de espalhamento de 170°, 120° e 90° utilizando-se um acelerador Pelletron-tandem da National Electrostatic Corporation (NEC) modelo 5SDH. A

energia dos íons foi de 2,2 MeV e a carga do feixe foi de 20 μC . A composição química e os perfis de profundidade elementar foram determinados por simulações computacionais usando os softwares RUMP e SIMNRA.

A topografia dos filmes à base de Al foi inspecionada por perfis topográficos adquiridos em um microscópio confocal de varredura a laser 3D (LSCM) da Keyence, modelo série VK-X200, Osaka, Japão, operando com comprimento de onda fixo de 408nm. Já a estrutura dos filmes à base de Al foi realizada por meio de difratometria de raios X (DRX), em um difratômetro da Panalytical X'Pert Powder, XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1544 \text{ nm}$, 45 kV, 40 mA) e variando-se o ângulo do detector de 10 a 70° com uma taxa de 0,09 min^{-1} . O ângulo de incidência do feixe foi de 1,5.

A análise de morfologia dos filmes foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento JEOL JSM-6010- Peabody, operando em tensões de até 15 kV. As micrografias foram adquiridas em ampliações de 3000 ou 5000 x utilizando-se uma tensão de 10 ou 12 kV, com *spot size* de 50. As análises de composição elementar, foram obtidas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), em um detector de raios-X Dry SD Hyper (EX-94410T1L11) com resolução de 129 a 133 eV para a linha Mn $\text{K}\alpha$ à 3000 cps, acoplado ao equipamento JEOL -Peabody, em ampliações de 3000x, com *spot size* de 50 e tensão de 12 kV. Para a estimativa de penetração do feixe do EDS foi utilizado o software Casino (versão 2.48).

Os ensaios de resistência à corrosão, foram realizados via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em um potenciostato Autolab (PGSTAT 128N), com célula de três eletrodos convencional, em solução salina de NaCl 3,5 % em peso. A área exposta do corpo de prova variou para cada eletrodo. Os eletrodos utilizados foram: contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3M. O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido por 300 segundos antes das medidas de impedância eletroquímica e as medidas de EIE foram tomadas em relação ao OCP variando-se a frequência na faixa de 10^5 a 10^{-1} Hz, com amplitude de aquisição de 0,01. Entretanto, para o aço carbono, material base, essa faixa de frequência se mostrou muito alta, e foi alterada para 10^4 até 10^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FILMES À BASE DE SILÍCIO

Nesta seção são apresentados os resultados dos filmes depositados a partir do TDMAS, cuja fórmula química foi esquematicamente apresentada na Figura 5, em processos de PEALD, utilizando-se variadas condições de processo de deposição, purga e de oxidação das camadas.

5.1.1 Efeito do Tempo de Oxidação

Nesta seção são apresentados os resultados dos filmes preparados por PEALD em atmosfera contendo mistura de TDMAS (20 ms) e Ar (30 sccm) no processo químico autolimitante de deposição. O processo de purga pós ciclo de deposição foi realizado com fluxo de argônio (30 sccm, 8 s) e foi seguido do processo de oxidação a plasma em atmosfera de O₂ (100 sccm, 13,56 MHz, 250 W), variando-se o tempo de exposição. O número de ciclos foi mantido em 3227, em todos os três experimentos realizados. Investigou-se o efeito do tempo da etapa de oxidação, fixado em 6, 12 e 18 s, nas propriedades dos filmes. As condições detalhadas utilizadas em cada processo, apresentadas na tabela 1 na seção “Camadas à base de Si”, são repetidas aqui (Tabela 2) para maior clareza das condições empregadas. Vale mencionar que a seleção destes parâmetros foi baseada em relatos encontrados na literatura considerando-se PEALD, tentativas já reportadas com TDMAS e casos bem-sucedidos de outros compostos (BURTON, B.; KANG, S.; RHEE, S.; GEORGE, S., 2009; HIROSE; KINOSHITA; SHIBUYA; NARITA *et al.*, 2009).

Tabela 2: Parâmetros utilizados na preparação das amostras pelo método de PEALD variando-se o tempo de plasma de oxigênio.

Condição	Deposição do TDMAS	Purga	Processo de oxidação (260 – 270 mTorr, 250 W, 13.6 MHz)		Número de ciclos
			Composição / tempo	Fluxo	
Tempo de plasma de oxidação	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	100 sccm de O ₂ ,	3227
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 12 s	100 sccm de O ₂	3227
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 18 s,	100 sccm de O ₂	3227

Na figura. 7(a) é mostrado o espectro de infravermelho obtido no modo IRRAS das amostras expostas, por diferentes tempos, ao plasma de oxidação (O₂). Nota-se contribuições

em 3644 cm^{-1} (ν O-H), 3379 e 1646 cm^{-1} (ν N-H)(RANGEL; DURRANT; RANGEL; KAYAMA *et al.*, 2006). Uma banda muito sutil em torno de 2990 cm^{-1} é um indicativo de estiramentos de ligações C-H em CH_2 e CH_3 .

Outras duas contribuições proeminentes surgem em torno de 1235 e 1058 cm^{-1} (RIBEIRO, 2017). A contribuição em 1235 cm^{-1} pode estar relacionada a vibrações de grupos:

* **SiO** (modo LO) relatada em torno de 1230 cm^{-1} por Sobrinho e colaboradores(DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998), em 1216 cm^{-1} por Burton e colaboradores(BURTON, B.; KANG, S.; RHEE, S.; GEORGE, S., 2009) e em 1256 cm^{-1} por Batan e colaboradores(BATAN; FRANQUET; VEREECKEN; RENIERS, 2008), e modo de alongamento assimétrico em 1225 cm^{-1} relatada por Niemiec e colaboradores(WIKTOR NIEMIEC AND PRZEMYSŁAW SZCZYGIEL AND PIOTR JELENÍ AND MIROSŁAW, 2018);

* **Si(CH_x)_y**: relatada em torno de 1230 cm^{-1} por Sobrinho e colaboradores(DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998), em torno de 1257 cm^{-1} por Rangel e colaboradores(RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020) e Ribeiro(RIBEIRO, 2017);

* **SiN**: (modo LO) relatada entre 1190 e 1220 cm^{-1} por Sobrinho e colaboradores(DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998) e em 1125 cm^{-1} por Batan e colaboradores(BATAN; FRANQUET; VEREECKEN; RENIERS, 2008);

* **SiN-CH₃**: relatada em 1260 cm^{-1} por Wrobel e colaboradores(WROBEL; BLASZCZYK-LEZAK; UZNANSKI; GLEBOCKI, 2010)

Como a contribuição de grupos metil, em torno de 2900 e entre 1440 e 1500 cm^{-1} , não aparecem no espectro, elimina-se a possibilidade da banda em 1234 cm^{-1} ser relacionada a grupos $\text{Si}(\text{CH}_x)_y$ e SiN-CH_3 . Desta forma, restam somente duas das possibilidades de atribuição acima elencadas, quais sejam: SiO e SiN. Como o estiramento de grupos SiN resulta em uma banda em comprimentos de onda substancialmente diferentes de 1235 cm^{-1} (1190 e 1220 cm^{-1}), postula-se que esta banda seja principalmente devida a estiramentos de grupos SiO(DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998).

A segunda banda, em 1058 cm^{-1} , pode estar relacionada a vibrações dos grupos:

* **SiO**: (modo TO) relatada em torno de 1080 cm^{-1} por Sobrinho e colaboradores(DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998), entre 1076 e 1256 cm^{-1} por Batan e colaboradores(BATAN; FRANQUET; VEREECKEN;

RENIERS, 2008) (modos TO e LO respectivamente), em 1052 cm^{-1} por Burton e colaboradores (BURTON, B.; KANG, S.; RHEE, S.; GEORGE, S., 2009) e em torno de 1050 cm^{-1} por Rangel e colaboradores (RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020);

* **SiN**: relatada em 1125 cm^{-1} por Batan e colaboradores (BATAN; FRANQUET; VEREECKEN; RENIERS, 2008) (modo LO) e entre $950\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ por Sobrinho e colaboradores (DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998).

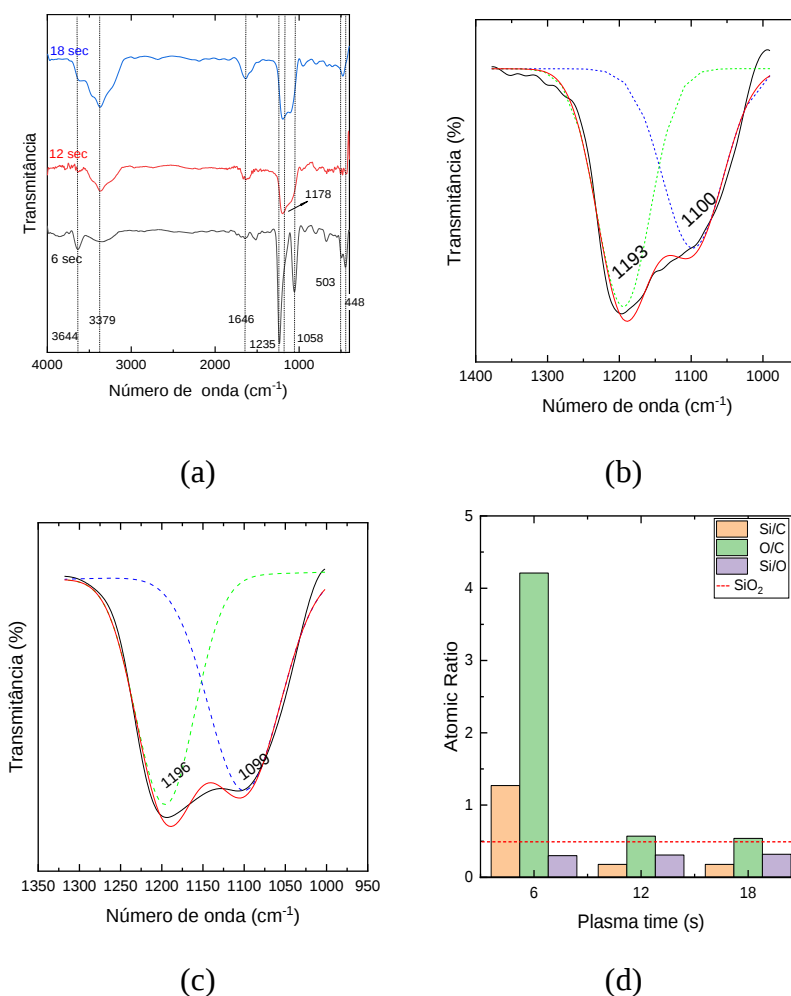


Figura 7: (a) Espectros de infravermelho (IRRAS) dos filmes depositados a partir do TDMAS com tempos de plasma de oxidação (O_2) de 6, 12 e 18 s. Ajuste das possíveis contribuições da banda entre $950\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$ do espectro de infravermelho (FTIR) do filme obtido na condição de (b) 12 s e (c) 18 s de tempo de oxidação. (d) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS.

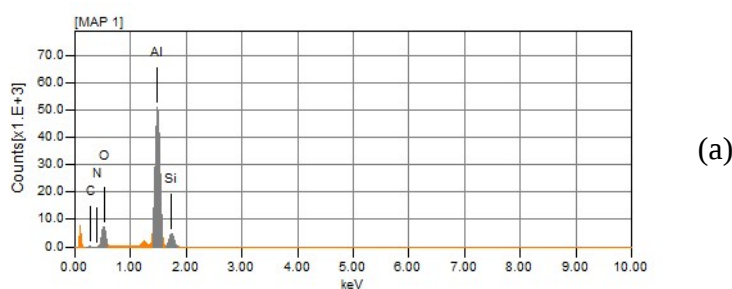
Dentre tais atribuições e, consistentemente com o proposto anteriormente, a contribuição de grupos Si-O é a mais provável pela maior proximidade da faixa de números de

onda. Deve-se ressaltar ainda que grupos $C\equiv N$ (2190 cm^{-1}), $Si-H$ (2100 cm^{-1}) e $N-H$ ($1500-1700\text{ cm}^{-1}$)(RANGEL; DURRANT; RANGEL; KAYAMA *et al.*, 2006) não foram identificados nos espectros, normalmente observados em filmes preparados a partir do TDMA-S pelo PEALD(HONG-PING MA AND LIN GU AND YI SHEN AND WEI HUANG AND YU-HANG LIU AND JING-TAO ZHU AND QING-CHUN, 2022; KINOSHITA; HIROSE; MIYA; HIRAHARA *et al.*, 2007), corroborando a ausência de C e a baixa contribuição de grupos contendo N. Muito embora as bandas principais sejam atribuídas a grupos SiO , grupos SiN também podem ter uma parcela de contribuição em sua constituição visto que as bandas são relativamente largas. Além disso, outro funcional contendo também $N-H$ pode contribuir com as bandas em mais altos números de onda (~ 3350 e 3240 cm^{-1})(CHOU; LEE, 1995; DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998; LU; SANTOS-FILHO; STEVENS; WILLIAMS *et al.*, 1995), indicando a presença de N na amostra. Uma pequena absorção em torno de 950 cm^{-1} , relacionada a grupos $N-H$ (LOPES; DE OLIVEIRA FURQUIM; RANGEL; DURRANT, 2021), corrobora tal proposta. Ainda que as contribuições anteriormente mencionadas (3350 , 3240 e 950 cm^{-1}) também possam estar relacionadas a grupos $O-H$, o que estaria perfeitamente consistente com a formação de uma estrutura SiO_x , a possibilidade de incorporação de grupos $N-H$ deve ser considerada.

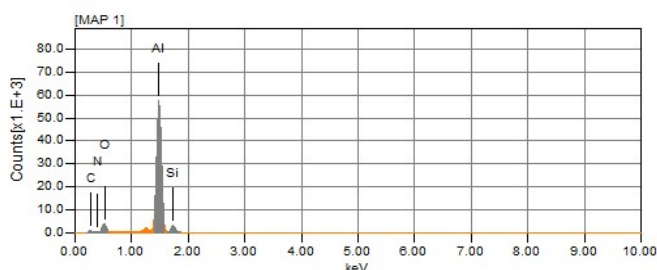
Pode-se observar que o tempo de duração do plasma de oxidação afeta a estrutura química dos filmes. Com o aumento do tempo de duração do processo de oxidação de 6 para 12 e 18 s, há crescimento das contribuições em 1632 e 3377 cm^{-1} , que indicam a presença de ligações $N-H$ e/ou $C=N$, relacionadas à presença de ligações não quebradas do precursor(KINOSHITA; HIROSE; MIYA; HIRAHARA *et al.*, 2007; RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020). Outra modificação constatada é o surgimento de uma única banda larga em torno de 1195 cm^{-1} no lugar das bandas em 1234 e 1054 cm^{-1} . O ajuste desta banda com suas componentes, apresentado nas figuras 7 (b) e (c), permite constatar duas componentes: a primeira em torno de 1193 e 1196 e a segunda entre 1099 e 1100 cm^{-1} . Enquanto a primeira pode estar relacionada ao estiramento da ligação $Si-O$ no grupo $Si-Si-O_3$, a segunda é atribuída a vibrações de estiramento de ligações $Si-O$ em grupos $Si-O-Si$ (CHOU; LEE, 1995; RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020; TSU; LUCOVSKY; MANTINI, 1986; WIKTOR NIEMIEC AND PRZEMYSŁAW SZCZYGIEL AND PIOTR JELEŃ AND MIROSLAW, 2018). O alargamento da banda com o aumento do tempo de oxidação também pode estar relacionado a um enriquecimento da vizinhança química da sílica com fragmentos contendo N, C e H. Componentes entre 430 a 470 cm^{-1} também corroboram a ideia de uma estrutura tipo $Si-O-Si$ (RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020; TSU; LUCOVSKY; MANTINI, 1986; WIKTOR

NIEMIEC AND PRZEMYSŁAW SZCZYGIEL AND PIOTR JELENÍ AND MIROSLAW, 2018). No entanto, ligações entre 450 e 500 cm^{-1} também foram reportadas como devidas ao estiramento de grupos Si-N(LU; SANTOS-FILHO; STEVENS; WILLIAMS *et al.*, 1995). Ou seja, as modificações identificadas apontam para uma maior retenção de grupos originais do precursor com o aumento do tempo de oxidação.

Avaliando-se as razões atômicas apresentadas no gráfico da figura 7 (d), nota-se tendência de queda na razão Si/C e O/C com o crescimento do tempo de oxidação. Em subóxidos de silício (SiO_x) a razão Si/C tenderia a ser tão mais elevada quanto menor a contaminação de C. Já no oxicarbeto de Si, segundo os estudos de Renlund e colaboradores(RENLUND; PROCHAZKA; DOREMUS, 1991), esta razão estaria em torno de 2,80 a 4,80, ou seja, substancialmente maior que a encontrada no presente trabalho ($\text{Si/C} \leq 1,2$). Ainda no oxicarbeto de Si, a razão O/C estaria entre 0,59 e 3,6, enquanto no material aqui obtido ela estaria em torno de 0,54 - 4,21. Interessante destacar também que as razões Si/O nestas estruturas foram de aproximadamente 0,30, o que está abaixo da esperada na sílica (0,5). Nas figuras 8 (a), (b) e (c) é possível observar qualitativamente os elementos detectados nos espectros obtidos via EDS para as amostras oxidadas por 6, 12 e 18 s respectivamente. Os espectros confirmam a presença apenas os elementos presentes nos filmes (Si, O, C, N) o elemento principal do substrato (Al).



(a)



(b)

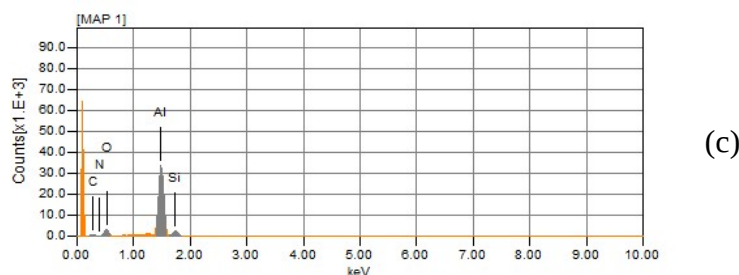


Figura 8: Espectros de EDS das amostras oxidadas por diferentes tempos de plasma de oxidação: (a) 6 s; (b) 12 s; (c) 18 s.

A figura 9 mostra os espectros de alta resolução dos elementos Si 2p e C1s obtidos por XPS para as amostras preparadas com diferentes tempos de oxidação a plasma. Os elementos presentes na molécula do precursor (C, Si e N) foram todos encontrados nas amostras de 12 e 18 s, entretanto, N não foi detectado para a amostra oxidada por 6 s. No ajuste dos picos foram encontradas as ligações Si_3N_4 para as amostras com 12 e 18 s de tempo de oxidação, enquanto a ligação Si-CH não foi detectada, já que a energia de ligação para ela se encontra em um valor maior do que detectado nos picos de XPS. Além disso, para o ajuste do pico de C1s, foram encontradas apenas ligações C-C, O-C-O e O-C=O. Isso confirma que as pequenas bandas de baixa intensidade presentes no espectro de infravermelho na região de $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à essas ligações C=O e C-O(RANGEL, 2012).

As proporções atômicas dos elementos obtidos por XPS e por RBS são apresentadas na tabela 3. Como já apresentado pelos espectros de XPS, quando o tempo de plasma de oxidação é menor (6 s), a proporção de C na amostra também é menor (23%), N não é detectado no filme. É importante observar que, apesar dos valores relativamente elevados nas proporções de carbono detectadas nas amostras preparadas com 12 e 18 s, esse o elemento não aparece no ajuste do espectro de alta resolução do Si 2p. Sendo assim, esse carbono pode ser proveniente de adsorção atmosférica e estar concentrado somente na superfície. Para avaliar essa questão, foram obtidos espectros de XPS após a limpeza da superfície com íons de Ar. Nesta situação, a proporção de carbono da amostra exposta por 6 s ao plasma cai para 6%, enquanto nas tratadas por 12 e 18 s esta proporção cai para 49 e 42 % respectivamente.

Li e colaboradores(HU LI AND TOMOKO ITO AND KAZUHIRO KARAHASHI AND MUNEHITO KAGAYA AND TSUYOSHI MORIYA AND MASAOKI MATSUKUMA AND SATOSHI, 2020) estudaram a presença de átomos remanescentes da molécula dos precursores após o bombardeamento da superfície com íons Ar^+ e O^+ . Os autores avaliaram a composição química de uma superfície de SiO_2 após a exposição ao bis(dimetilamino)silano, $\text{SiN}_2\text{C}_8\text{H}_{22}$, em apenas um ciclo, e após o bombardeamento da

superfície com os íons. Eles observaram que a intensidade dos picos mostrados no espectro de XPS dos elementos C e N foi diminuindo com o aumento da energia de bombardeamento. Esse comportamento foi explicado como mudança nas características químicas da superfície. Para eles, quando o precursor entra em contato com a superfície há a completa quebra das ligações Si-N e N-C originais da molécula, podendo permanecer na atmosfera da câmara na forma de ligações C-N ou ainda se difundir pela superfície da amostra. Após o bombardeamento, consequentemente, esses átomos são imediatamente removidos, e a eficiência dessa remoção depende apenas da energia incidida através do bombardeamento iônico.

Esse comportamento apresentado pelos autores pode explicar o carbono e nitrogênio detectado nas amostras de maior tempo de plasma de oxidação, e a diminuição da proporção de carbono em todas as amostras quando feita a limpeza antes da aquisição dos espectros de XPS. Os átomos de carbono e nitrogênio estariam presentes na atmosfera do plasma, porém não ligados ao filme formado, e no momento em se cessa a deposição, eles podem adsorver-se na superfície.

Os valores das proporções atômicas obtidas pelas análises de RBS também estão apresentados na tabela 3. Os espectros obtidos pela análise, bem como as curvas de simulação, podem ser visualizados nas figuras 10 (a), (b) e (c). Neste caso, N não foi detectado devido ao limite de detecção da técnica. Pelos resultados apresentados pode-se confirmar que o menor tempo de exposição ao processo de oxidação a plasma resulta em amostras com menor contaminação de C. Apesar dos valores serem diferentes dos apresentados pela análise de XPS, a mesma tendência de elevação da proporção de carbono com a elevação do tempo de plasma, pode ser observada. Essa mesma tendência também foi observada nas análises de XPS, infravermelho e EDS. Além disso, o fato de as proporções de carbono serem menores nas análises de RBS, quando comparada com o XPS, pode ser explicada pela profundidade de detecção da técnica, já que o XPS é uma técnica que detecta a região da superfície do filme, enquanto o RBS é capaz de analisar o volume do filme. Por conseguinte, esses resultados corroboram a hipótese de que o menor tempo de exposição ao plasma de oxidação promove a remoção dos orgânicos presentes na molécula sem favorecer a reincorporação deles como impurezas no filme.

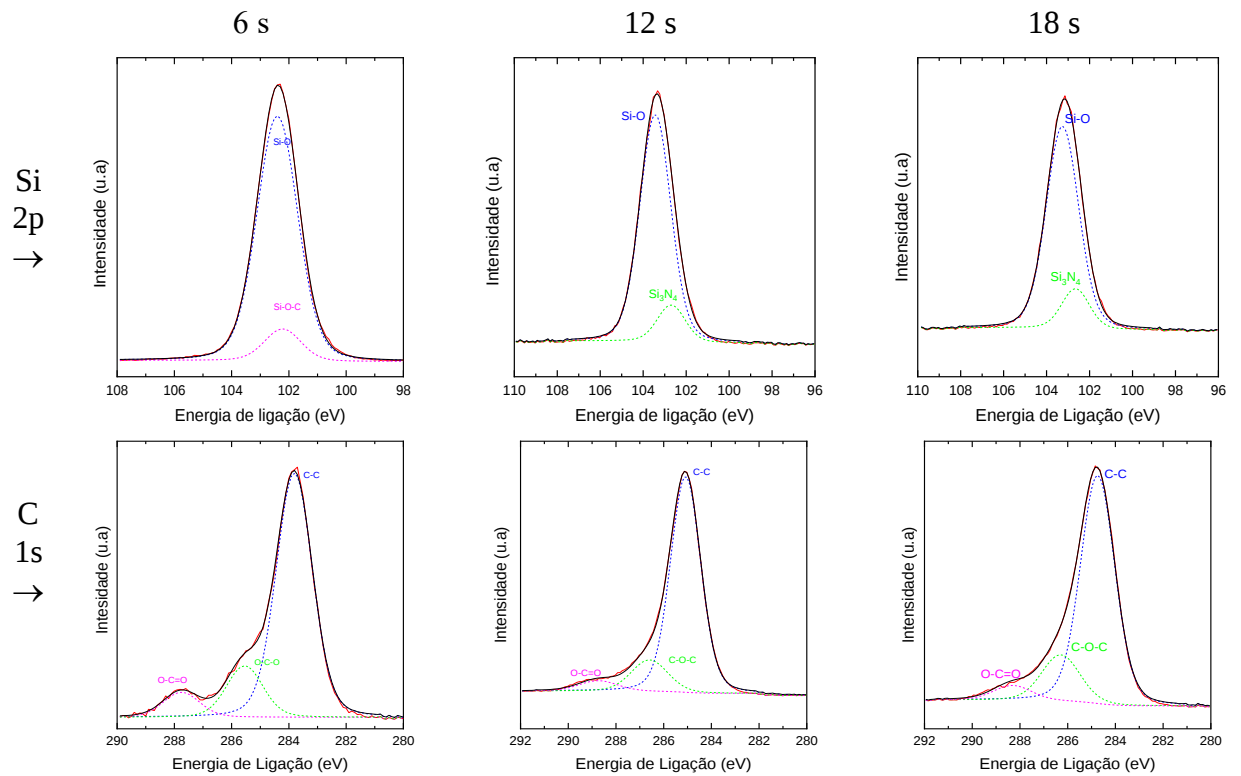


Figura 9: Picos de alta resolução XPS do Si 2p (linha superior) e do C 1s (linha inferior) dos filmes preparados com 6 s, 12 s e 18 s de plasma de O₂.

Tabela 3: Proporções atômicas dos elementos encontrados via análise de XPS e RBS nas condições com 6, 12 e 18 segundos de plasma oxidativo.

Elemento	6 s		12 s		18 s	
	XPS	RBS	XPS	RBS	XPS	RBS
C (%)	23	5	56	23	45	33
Si (%)	26	16	12	24	16	23
O (%)	51	79	27	53	33	44
N (%)	0	-	5	-	6	-

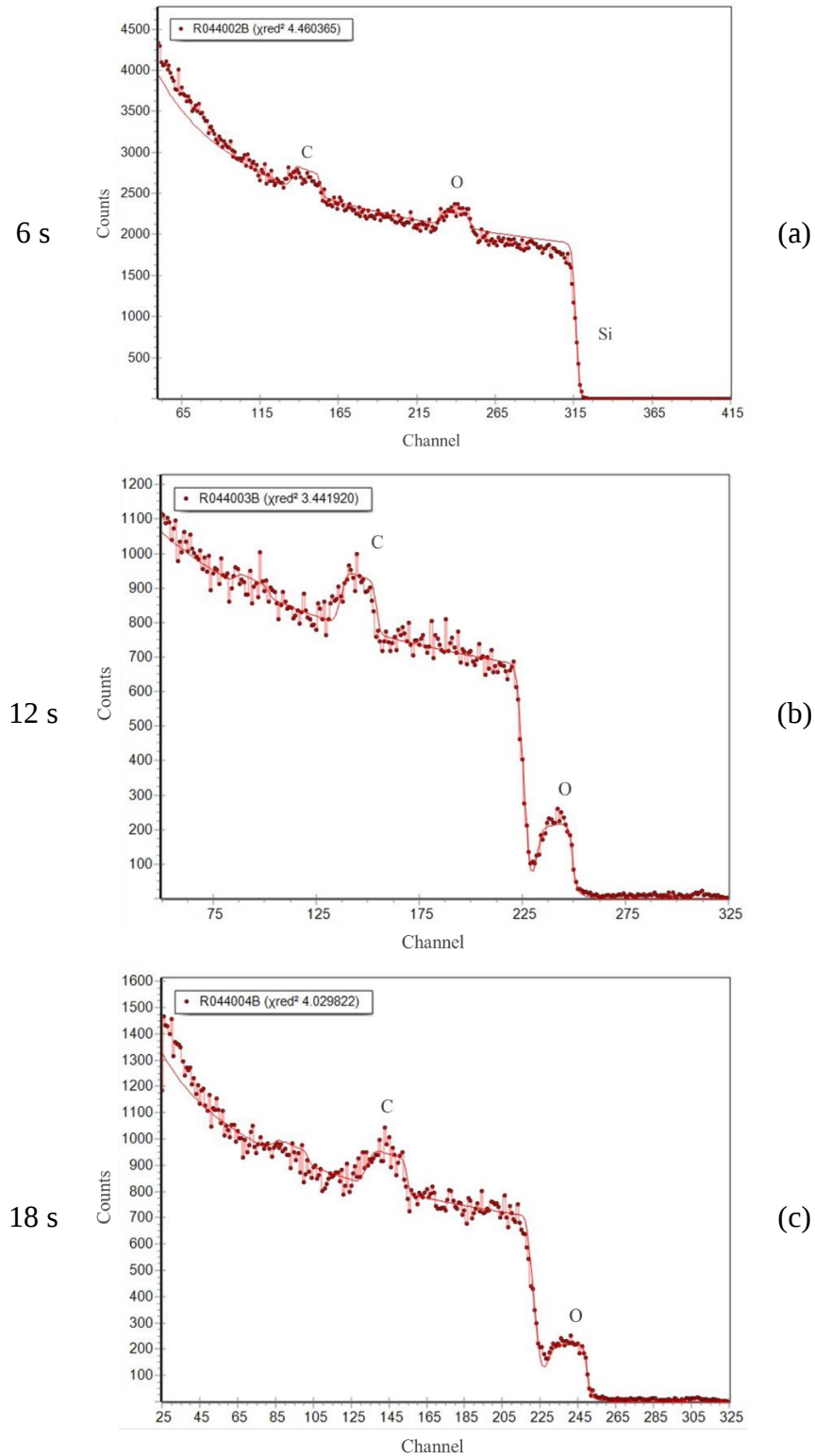


Figura 10: Espectros de RBS (medido e simulado – linha contínua) dos filmes preparados com (a) 6 s, (b) 12 s e (c) 18 s de plasma de O_2 .

O efeito do tempo da etapa de oxidação na microestrutura superficial das amostras foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias de elétrons secundários

correspondentes são apresentadas nas figuras 11 (a), (b) e (c). A micrografia do substrato não revestido (aço carbono) é apresentada na figura 11 (d) como referência.

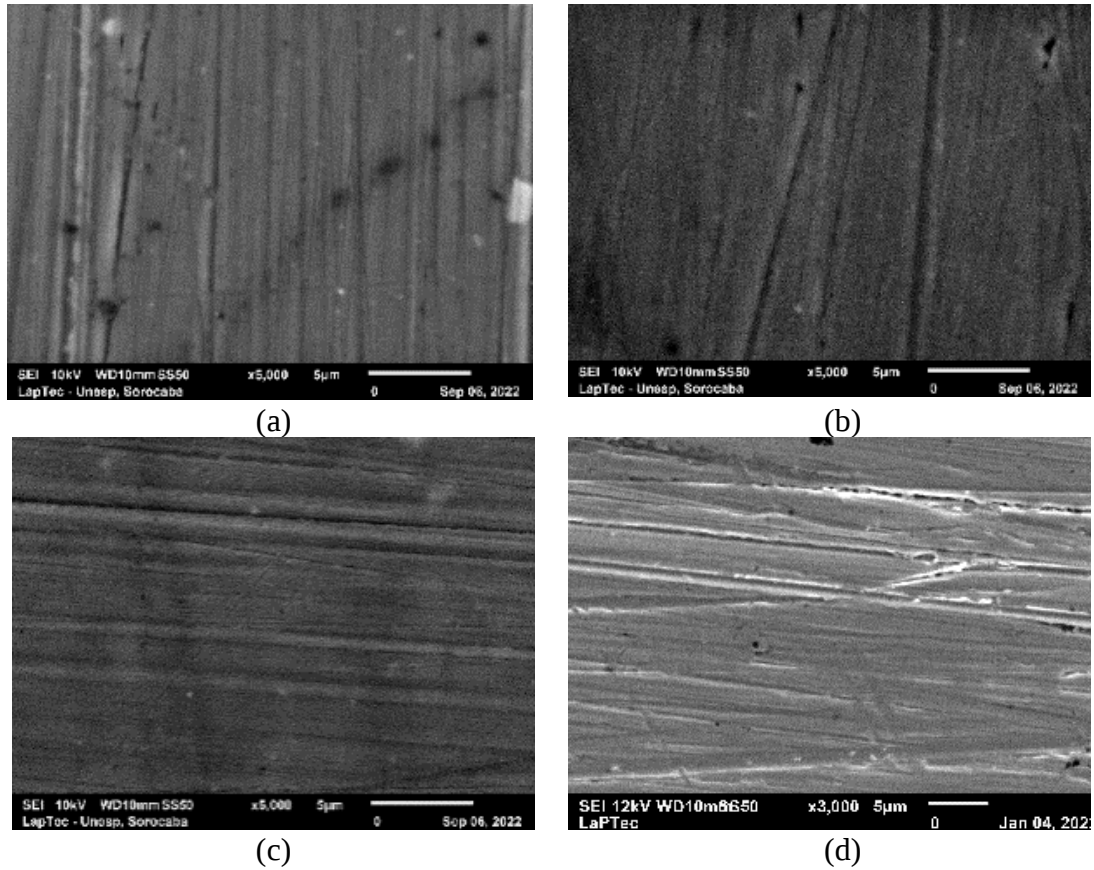


Figura 11: Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados a partir de atmosferas de TDMAS e Ar por PEALD, com tempo de exposição ao plasma de oxidação (O_2) de (a) 6 s, (b) 12 s e (c) 18 s; (d) substrato de aço carbono AISI 1020 sem revestimento.

Nota-se que o substrato possui defeitos superficiais relacionados ao processo de acabamento nele imposto. A presença do filme é prontamente identificada quando se comparam as micrografias dos substratos que foram expostos ao PEALD e a do substrato como-recebido. Há suavização dos defeitos dos substratos pela presença de uma camada conformacional, sem fases precipitadas e composta por estruturas granulares nanométricas de difícil visualização nas micrografias. Pontos escuros, relacionados a vazios estruturais, são espalhados por toda a superfície das amostras. Todavia, estes não podem ser identificados como poros, mas sim como defeitos do substrato, que causaram efeito de molde na estrutura do filme. Grânulos de dimensões submicrométricas, identificados por pontos brancos, também são dispersos na superfície. Há indicativos de que a concentração deste é maior na amostra exposta à oxidação por 6 s. Ademais, há somente sutis alterações na morfologia das amostras com o tempo de oxidação, dentre as quais pode-se destacar o aspecto mais delgado do filme exposto pelo menor

tempo à oxidação. Esta amostra revela mais detalhes do substrato o que pode ser um indicativo da menor re-deposição de material removido, conforme postulado anteriormente para interpretar a proporção de grupos orgânicos nos filmes.

Os resultados apresentados até aqui indicam que a formação de uma estrutura do tipo SiO_x , com a menor contaminação de grupos orgânicos, pode ser obtida utilizando-se o menor tempo de oxidação à plasma. Essa condição representa além de um menor gasto energético, também um menor custo de deposição. Assim, o aumento de tempo de oxidação não é vantajoso, ao invés disso, prejudica a formação de filmes de SiO_2 . As análises indicam que o filme depositado é formado por uma estrutura onde os átomos de hidrogênio e silício compartilham os átomos de oxigênio presentes, corroborando as bandas indicativas de ligações O-H presentes no espectro de infravermelho, normalmente presentes em óxidos de silício. Além disso, pode-se dizer que, comparando os resultados até aqui apresentados, os grupos orgânicos aparentam estar mais concentrados na superfície do filme, sugerindo que sua origem vem da recontaminação atmosférica.

5.1.2 Efeito da Composição do Plasma de Oxidação

Nesta seção são apresentados os resultados dos filmes preparados com o menor tempo da etapa de oxidação (6 s), otimizado na seção anterior, alterando-se a composição da etapa de oxidação. Enquanto na seção anterior o plasma de oxidação foi estabelecido apenas na presença de oxigênio, aqui ele foi conduzido em plasmas com e sem a diluição de Ar (100% O_2 e 81% O_2 + 18% Ar). Ademais, o fluxo de oxigênio na etapa de oxidação também foi alterado, de 100 sccm para 90 sccm, e o tempo de purga do precursor passou de 8 para 4 s. Todavia, ambos os filmes aqui analisados foram preparados na condição de menor fluxo de oxigênio e menor tempo de purga, e, como tal, seus resultados podem ser comparados, mas não com os do filme oxidado por 6 s da seção anterior. O número de ciclos utilizado foi de 3018 (O_2 + Ar) e 3227 (O_2). Para proporcionar mais clareza, as condições de preparo dos filmes estudados nesta seção, que foram apresentados na tabela 1, são apresentados neste ponto (tabela 4).

Tabela 4: Parâmetros utilizados na preparação das amostras pelo PEALD do TDMAS variando-se a composição do plasma de oxidação, pela incorporação ao não de Ar na atmosfera de O₂.

Condição	Deposição do TDMAS	Purga	Processo de oxidação (260 – 270 mTor, 250 W, 13,6 MHz)		Número de ciclos
			Composição/tempo	Fluxo	
Composição do plasma	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ +Ar 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	3018
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂	3227

A figura 12 (a) apresenta os espectros de infravermelho no modo IRRAS, das amostras preparadas com e sem Ar no plasma de oxidação.

Considerando-se inicialmente o espectro do filme preparado sem a incorporação de Ar no processo de oxidação, nota-se a presença de componentes relacionadas a grupos Si-O em 1219,1146, 1038, 944 além de um duplete em 825 – 755 cm⁻¹. Além disso, absorções na faixa de 1300 – 1500 cm⁻¹ podem estar relacionadas às ligações Si-CH, N-H ou O-H e SiOC/SiON (937 cm⁻¹)(BATAN; FRANQUET; VEREECKEN; RENIERS, 2008; LOPES; DE OLIVEIRA FURQUIM; RANGEL; DURRANT, 2021; RANGEL; DURRANT; RANGEL; KAYAMA *et al.*, 2006). A reduzida intensidade de grupos C-H, sugere que orgânicos não são efetivamente incorporados por meio deste funcional. O não surgimento de bandas relacionadas ao SiC (1230 a 1200, 790-826 cm⁻¹)(RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020) indica que o carbono não se conecta ao Si nesta estrutura. Este achado aponta para a formação de uma rede de óxido de silício na qual são incorporados C, N e H na estrutura por meio de grupos N-H, C-H e O-H.

Quando Ar é introduzido no plasma de oxidação nota-se que as contribuições relacionadas aos grupos N-H, C-H e O-H se tornam mais finas (3300-3500 cm⁻¹) (HIROSE; KINOSHITA; SHIBUYA; NARITA *et al.*, 2010; RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020). As contribuições entre 1300 e 1500 cm⁻¹, relacionada a grupos C-H, praticamente desaparecem(LOPES; DE OLIVEIRA FURQUIM; RANGEL; DURRANT, 2021; RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020). Outra alteração é que as bandas referentes a ligação Si-O (1232, 985, 862 e 749 cm⁻¹) se tornam mais proeminentes. Essas modificações indicam a redução da

contaminação dos grupos metilsilil, aumento nas intensidades das contribuições da ligação Si-O e uma vizinhança mais seleta ao redor da rede do SiOx, pela menor incorporação de fragmentos do precursor. A adição de Ar no plasma pode favorecer a quebra das moléculas, além de aumentar a reatividade do oxigênio. Essa hipótese é corroborada pelas razões atômicas Si/C e O/C apresentadas na figura 12 (b), que aumentam com a adição de Ar no plasma.

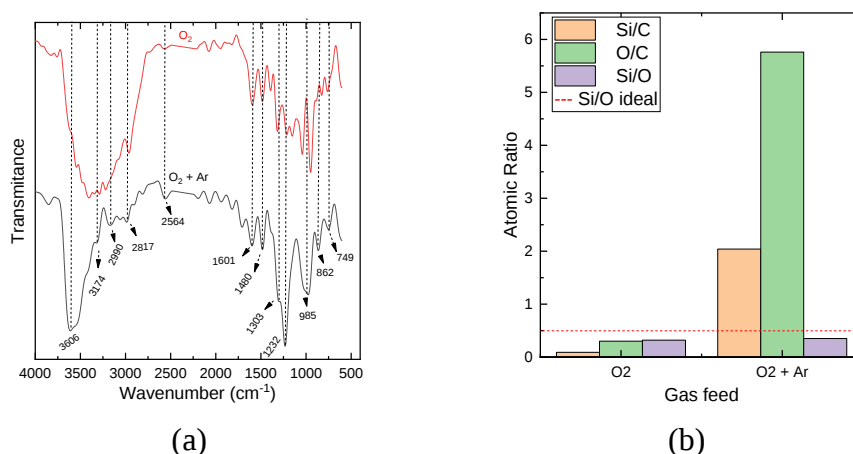


Figura 12: (a) Espectros de infravermelho no modo IRRAS dos filmes depositados a partir de TDMAS, incorporando-se ou não Ar no plasma de oxidação (6 s, 250 W, 13,6 Hz); (b) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS.

Cabe ressaltar aqui, como dito anteriormente, que o processo estabelecido nesse trabalho pode ser dividido, de forma simplificada, em duas etapas. A primeira seria a de deposição do precursor, uma etapa autolimitante, puramente química, de adsorção das moléculas do TDMAS à superfície de contato. Nessa etapa, as ligações fracas Si-N presentes na molécula se romperiam para formar a ligação Si-O, covalente (figura 5), do precursor com a superfície. Entretanto, como demonstrado em alguns trabalhos(KINOSHITA; HIROSE; MIYA; HIRAHARA *et al.*, 2007; LI; WU; ZHOU; HAN *et al.*, 2009), a energia de ativação necessária para a quebra da terceira ligação Si-N seria extremamente elevada, o que pausaria o processo. A segunda etapa do processo, associada à oxidação em plasma de oxigênio, precisa ser altamente energética para remover a terceira ligação Si-N e transformar a estrutura em óxido de Si, como postulado por Kinoshita e colaboradores(KINOSHITA; HIROSE; MIYA; HIRAHARA *et al.*, 2007), que utilizaram ozônio no processo de oxidação.

Os resultados de infravermelho apresentados nesta etapa do presente trabalho revelam que a adição de Ar ao plasma de oxidação aumentou a eficiência de remoção de orgânicos. Este resultado pode ser atribuído à sinergia da remoção de material pelo método químico, induzida pelo oxigênio, e física, promovida pelo argônio, quando estes compostos são misturados no plasma. Todavia, o efeito considerado mais importante é o de ativação do plasma pelo Ar. O

argônio aumenta a atividade global (energia média/concentração média de portadores) do plasma, tornando o processo mais agressivo (reativo/energético). Esta característica do Ar explica a razão pela qual houve aumento de eficiência no processo de oxidação quando este gás foi incluído no processo.

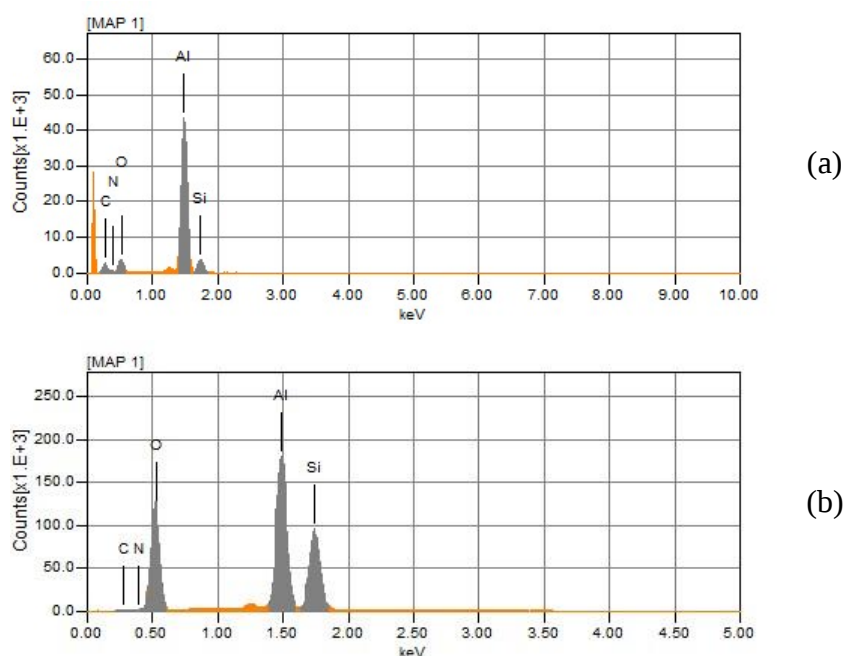


Figura 13: Espectros de EDS dos filmes depositados a partir de TDMAS, (a) sem a presença de Ar no plasma de oxidação; (b) com a presença de Ar no plasma de oxidação.

A figura 12 (b) mostra as razões atômicas Si/C, O/C e Si/O, obtidas a partir dos resultados de EDS, em função da composição do plasma de oxidação. Nota-se que as razões entre os elementos Si/C e O/C aumentam significativamente com a incorporação do Ar do plasma de oxidação, corroborando a interpretação de queda no teor de orgânicos. Todavia, a proporção Si/O se permanece inalterada, em torno de 0,4. Ou seja, apesar da redução no teor de orgânicos, a razão Si/O permaneceu próxima à do óxido de silício quando Ar foi incorporado ao processo. Este resultado pode estar relacionado à elevada contribuição de grupos O-H (3300 cm^{-1} no espectro IRRAS da amostra), na contabilização do O na amostra preparada com Ar no ciclo de oxidação. Também é possível observar, qualitativamente, pelas figuras 13 (a) e (b), os elementos presentes nas amostras com diferentes composições químicas do plasma, obtidos pela análise de EDS. Os espectros mostram apenas a presença dos elementos Si, C e N, provenientes do precursor, O devido à oxidação do filme e a presença do elemento base do substrato (Al).

A figura 14 apresenta os espectros de XPS de alta resolução para o Si 2p e C1s das amostras preparada com e sem Ar no plasma de oxidação. Pode-se observar que o pico de alta

resolução do Si a amostra exposta ao plasma com Ar foi ajustada apenas com as ligações Si-O e Si-OH, indicando que não há carbono ligado ao Si, e quando o Ar é retirado do plasma de oxidação o melhor ajuste foi feito com as ligações Si-O e Si_3N_4 . Isso indica que filmes oxidados sem a presença de Ar estão mais susceptíveis a incorporação de impurezas. Considerando os picos de alta resolução do C1s pode-se observar que o melhor ajuste encontrado foi utilizando as ligações C=O e C-O, o que corrobora a hipótese de o C não estar ligado à estrutura do Si.

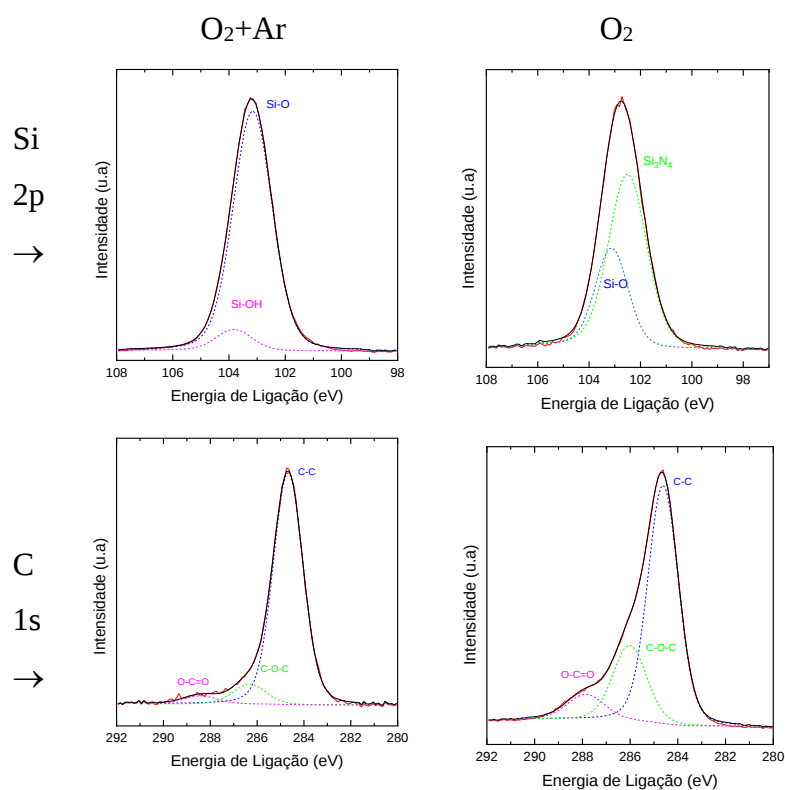


Figura 14: Espectros de XPS de alta resolução do Si 2p e C 1s das amostras depositadas com diferentes composições do plasma de oxidação.

As proporções atômicas dos elementos detectados pelas análises de XPS e RBS podem ser vistas na tabela 5, e os espectros obtidos pela análise de RBS podem ser visualizados na figura 15. Assim como na seção anterior, a proporção de carbono detectada por XPS é maior que a detectada por RBS, corroborando a hipótese de que o C detectado é mais concentrado na superfície do filme. Pode-se observar que a amostra preparada com a presença de Ar no plasma de oxidação apresentou menor proporção de C, conforme indicado pelos resultados de EDS e IRRAS. Assim como na seção anterior, visando identificar se o carbono detectado poderia ser relacionado à recontaminação no processo de oxidação ou a adsorção de grupos atmosféricos, a superfície das amostras foi pulverizada com íons Ar antes da captura dos espectros. Neste

caso as proporções de C foram reduzidas para 44% quando a oxidação foi conduzida em plasma de O_2 e para 9% quando Ar foi misturado ao oxigênio. Esses valores confirmam a ideia de que o carbono presente seja originado por adsorção de grupos atmosféricos em processos pós-deposição.

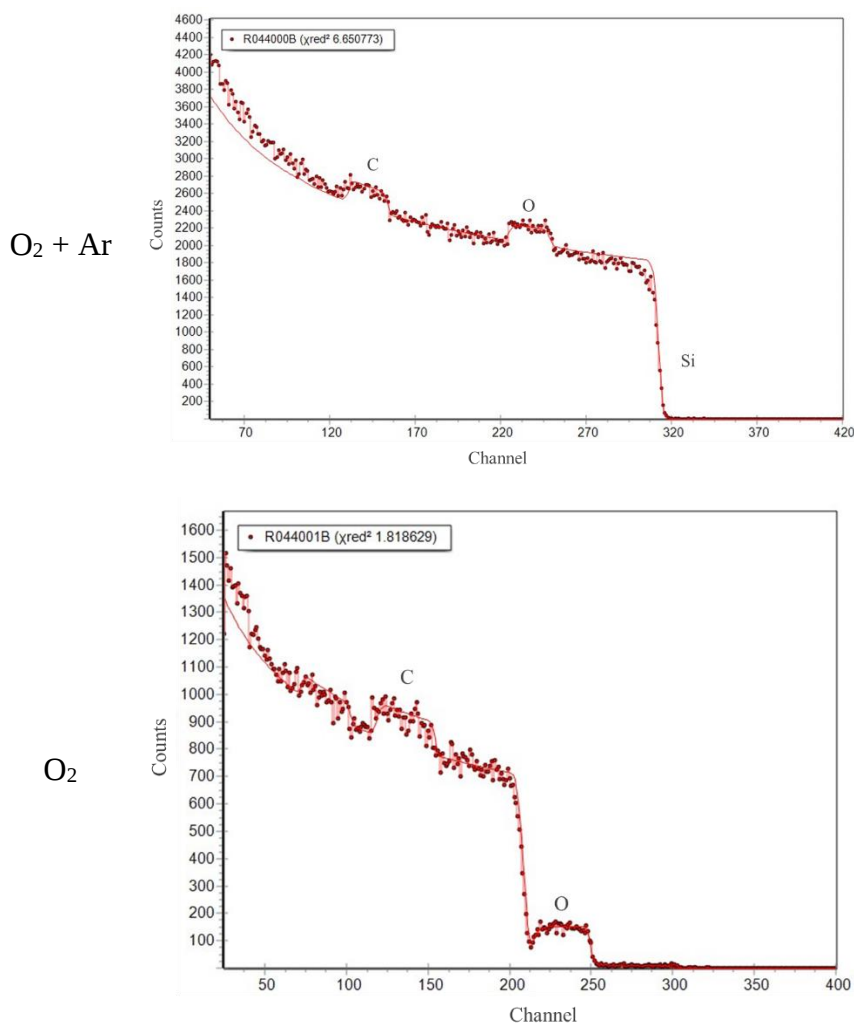


Figura 15: Espectro RBS das amostras depositadas com diferentes composições do plasma de oxidação.

Desta forma, os resultados de XPS, RBS e EDS são consistentes com os de infravermelho, revelando uma estrutura do tipo SiO_x , cuja proporção de contaminantes (N-H, O-H) é dependente da composição química do plasma de oxidação: ela diminui com a incorporação de Ar na atmosfera oxidante.

Nas figuras 16 (a) e (b) são apresentadas as micrografias de elétrons secundários obtidas a partir dos filmes oxidados em plasmas de O_2 e de misturas de O_2 e Ar, respectivamente. A micrografia do substrato de aço carbono não revestido é apresentada na figura 14 (c) para comparação. O filme preparado sem Ar no ciclo de oxidação recobre toda a superfície

inspecionada, disfarçando os defeitos do substrato e tornando a morfologia da amostra mais plana que a do material de partida (figura 16 (c)). Grânulos de dimensões micrométricas são incorporados na estrutura do filme. Pontos escuros, causados pelo efeito de molde dos defeitos presentes no substrato, também são observados nesta superfície. Por fim, a morfologia desta amostra ainda permite visualizar muitas das imperfeições do substrato. Quando Ar é incorporado ao processo de oxidação verifica-se a presença de um filme homogêneo, por sob material particulado de formatos alongados e arredondados. De acordo com inspeções realizadas por EDS, tal material é rico em sílica e pode ser uma explicação plausível para o aumento do teor de grupos inorgânicos observado quando Ar foi introduzido ao processo nos resultados EDS. O Ar pode estimular a formação de material particulado, rico em sílica, na fase plasma. Quando o plasma é interrompido, tal material assenta-se na superfície resultando na morfologia observada na figura 16(b).

Tabela 5: Proporções atômicas de C, O, Si e N nas amostras preparadas com e sem Ar no plasma de oxigênio, obtidas por XPS e RBS.

Elemento	Presença de Ar		Sem Ar	
	XPS	RBS	XPS	RBS
C (%)	15	1	66	48
Si (%)	29	20	7	14
O (%)	56	79	20	38
N (%)	0	-	7	-

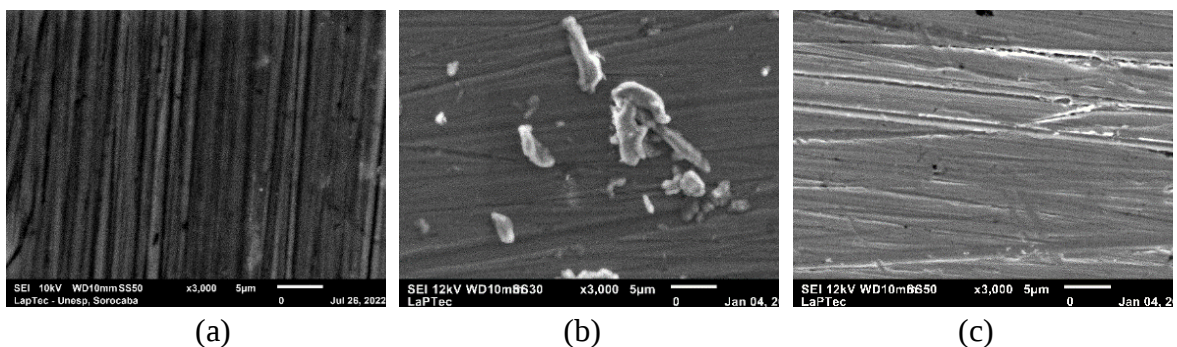


Figura 16: Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados (a) sem a presença de Ar e (b) com a presença de Ar no plasma de oxidação; (c) substrato de aço carbono AISI 1020 sem revestimento.

Os resultados apresentados nessa seção indicam que o Ar tem um efeito sinérgico na etapa de oxidação. Ainda assim, a redução de carbono na superfície da amostra após a limpeza com íons Ar e a presença dessas imperfeições na morfologia da amostra, corroboram o fato de que o C detectado em ambos os casos é resultado de adsorções que ocorrem devido à exposição da amostra à atmosfera após a etapa de plasma de oxidação. Além disso, pode-se dizer que, a terceira ligação metil-amino presente na molécula do precursor não foi identificada na estrutura química do filme.

5.1.3 Efeito Sinérgico do Tempo de Purga do TDMAS e do Fluxo de O₂

Os resultados obtidos na primeira e segunda seções também possibilitaram a avaliação do efeito do aumento do fluxo de O₂ e do tempo de purga de TDMAS (anterior à etapa de oxidação) nas propriedades resultantes. Neste caso, ambas as amostras foram preparadas em plasmas de oxidação contendo O₂ puro sendo o tempo de retirada do precursor (purga) aumentado de 4 para 8 s e o fluxo aumentado de 90 para 100 sccm. Os parâmetros detalhados de preparação destas amostras encontram-se listados na tabela 1 na seção “Camadas À base de Si”, porém foram novamente informados neste ponto (tabela 6) para maior clareza da análise conduzida.

Tabela 6: Parâmetros utilizados na preparação das amostras pelo PEALD do TDMAS variando-se o tempo de purga do TDMAS e o fluxo de O₂.

Condição	Deposição do TDMAS	Processo de Purga	Processo de oxidação (260 -270 mTorr, 250 W, 13,6 MHz)		Número de ciclos
			Composição/ tempo	Fluxo	
Tempo de purga do TDMAS e Fluxo de O₂	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O₂	3227
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	8 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	100 sccm de O₂	3227

As proporções atômicas derivadas dos espectros de XPS são apresentadas na tabela 7. Consistentemente com os resultados discutidos nas duas seções anteriores, C, N, O e Si foram detectados em todas as amostras. Quando o tempo de purga e o fluxo de O₂ no processo de oxidação são aumentados, a proporção de C incorporada é reduzida de 66 para 23% e a de N de 7 para 0%. Considerando-se o mecanismo pelo qual ocorre o processo de formação do filme, em que o há inicialmente deposição química do precursor e posteriormente a oxidação (promovida pelo plasma de oxigênio), o aumento do tempo de purga do precursor parece preparar melhor a superfície contendo a camada metil-amino-silano para receber o processo de oxidação. Já a elevação no fluxo (90 para 100 sccm) pode melhorar o arraste dos resíduos do processo de oxidação para fora do sistema, explicando a diminuição no processo de recontaminação. Estes resultados indicam duas novas possíveis vias de melhoria na obtenção de filmes SiO_x pelo processo de PEALD do TDMAS.

Tabela 7: Porcentagens atômicas de C, O, N e Si obtidas via XPS para os filmes depositados em diferentes tempos de purga de TDMAS e diferentes fluxos de O₂.

Condição (Tempo de purga (s) e Fluxo de O₂ (sccm))	Porcentagens Atômicas (%)			
	Si	C	N	O
4/ 90	7	66	7	20
8/ 100	26	23	0	51

5.1.4 Efeito da Espessura de Camada

Diante dos resultados obtidos anteriormente, deste ponto em diante, o gás Ar foi mantido na etapa de plasma oxidativo. Nesta seção são apresentados os resultados dos filmes depositados utilizando-se os mesmos parâmetros empregados na segunda seção de resultado, quando o Ar foi incorporado ao plasma oxidativo. Avaliou-se o efeito do número de ciclos do processo (1294, 2587 e 3018) nas propriedades dos filmes resultantes. Os parâmetros empregados em cada etapa (na tabela 1) foram novamente apresentados para melhor visualização do processo na tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros utilizados na preparação das amostras pelo PEALD do TDMAS variando-se o número de ciclos.

Condição	Deposição do TDMAS	Purga	Processo de oxidação (260 -270 mTorr, 250 W, 13,6 MHz)		Número de ciclos
			Composição /tempo	Fluxo	
Espessura de camada	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	1294
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	2587
	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	3018

Na figura 17 (a) são apresentados os espectros IRRAS dos filmes depositados com diferentes números de ciclos. O espectro do filme preparado com a maior número de ciclos, já discutido na segunda seção de resultados, foi caracterizado como um subóxido de silício contendo contaminações. A estrutura é caracterizada especificamente pela presença simultânea das bandas SiO (1053, 1238, 482 e 429 cm⁻¹) e pela não incidência ou pela detecção de bandas com intensidade reduzida relacionadas ao SiC em organosilicones (1200-1260 cm⁻¹) e SiN-CH₃ (1076 e 1256 cm⁻¹)(ALVES, 2017; RANGEL; DURRANT; RANGEL; KAYAMA *et al.*, 2006; RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020). Além destes, os picos na faixa de 480 – 470 cm⁻¹ podem estar associados tanto às vibrações de ligações Si-O e Si-OH, como também de Si-N(BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M., 2009; LU; SANTOS-FILHO; STEVENS; WILLIAMS *et al.*, 1995; SCARDERA; PUZZER; CONIBEER; GREEN, 2008). Já as componentes em 482 e 429 cm⁻¹ podem contar com contribuições de SiO, SiC e SiN. Entretanto, como já postulado na seção anterior, a presença de C e N seria apenas devido a adsorções pós

reação do plasma. Sendo assim, as contribuições nas faixas de $482 - 429 \text{ cm}^{-1}$ são devidas à ligação Si-O.

Com o aumento do número de ciclos há somente alterações de intensidade das bandas e diminuição da relação sinal/ruído, ambos devidos à variação de espessura. Ou seja, os espectros de infravermelho não deixam claras, no geral, variações na estrutura química do material com a variação da espessura.

A figura 17 (b) mostra as proporções atômicas dos elementos detectados nas amostras. Os resultados revelam a presença de C, O e Si em todas as amostras, bem como a presença do Fe, elemento principal do aço carbono utilizado como substrato nessas amostras. A figura 17 (c) mostra as razões atômicas dos elementos Si/C, O/C e Si/O encontradas por meio dos resultados de EDS, destas amostras. As razões Si/O nestas estruturas foram de 0,3 para a menor espessura e aproximadamente 0,4 para as outras duas espessuras, distante da estequiometria da sílica (0,5). Entretanto, apesar das razões serem diferentes, vale mencionar que a proporção do elemento principal do substrato (Fe) foi diminuindo com o aumento da espessura. Assim, essa variação na razão atômica dos elementos pode ser explicada pelo erro incutido na medida, devido à profundidade de penetração dos feixes de íons. Simulações feitas no programa Casino (v2.48) mostraram uma profundidade de penetração dos íons de aproximadamente de 385 nm, o que provavelmente é maior que a espessura dos filmes, já que, apesar de não terem sido medidas com precisão para essas amostras, as espessuras de camada foram estimadas em no máximo 350 nm. Outro fator que pode ser observado é que para o menor número de ciclos, N é detectado em pequena proporção, indicando a presença de alguma impureza. Esses resultados estão de acordo com o que foi proposto nas seções anteriores de resultados, onde se postulou que o C e o N detectados na superfície seriam devido à readsorção atmosférica. Ademais, as análises aqui apresentadas também mostram tendência de crescimento em Si/C (1,38 para 2,31) e em O/C (4,16 para 7,3) com a elevação do número de ciclos de 1294 para 2587, entretanto, o mesmo comportamento não é observado quando o número de ciclos é aumentado de 2587 para 3018. Pode-se observar também, pela figura 18 (a), (b) e (c), a presença apenas dos elementos presentes no filme (Si, O, C e N) e no substrato (Fe e C).

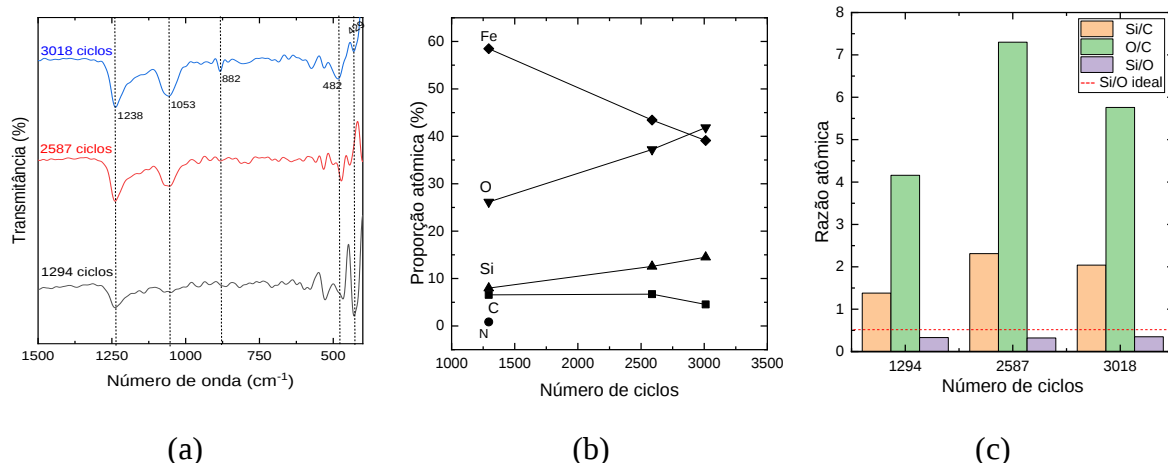


Figura 17: (a) Espectros de infravermelho no modo IRRAS dos filmes depositados a partir de TDMAS e oxidados em plasma de $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (6 s, 250 W, 13,6 Hz); (b) Proporções atômicas dos elementos obtidos pela análise de EDS; (c) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS

A figura 19 (a), (b) e (c) mostram as micrografias de elétrons secundários das amostras preparadas nesta etapa. O resultado correspondente para o aço carbono não revestido é apresentado na figura 19 (d). De maneira geral o filme recobre toda a superfície e acompanha a topografia do substrato. Não há evidências de trincas, descolamentos ou poros, indicando que os filmes são densos. Entretanto, a microestrutura superficial do filme parece se tornar mais lisa quando o número de ciclos é aumentado, escondendo melhor as ranhuras do substrato. Outra diferença relaciona-se com a presença de material particulado, que cresce substancialmente nas amostras avaliadas na presente seção. Este material pode ser formado no plasma, na etapa de oxidação e assentar na superfície quando o plasma é extinto. Avaliando-se estas estruturas por EDS verificou-se tratar-se de material com maior quantidade de Si e O.

Diante dos resultados aqui apresentados demonstra-se não haver alteração substancial na natureza química dos filmes com o aumento do número de ciclos. Há essencialmente alterações de espessura e, possivelmente no teor de átomos adsorvidos, constatação importante quando se almeja variar tal propriedade para a construção das estruturas de barreiras contra corrosão propostas neste trabalho. Como uma etapa final desta fase de inspeção do processo PEALD, foram realizados estudos promovendo-se alterações no ciclo de deposição do processo de ALD, conforme detalhado na próxima seção.

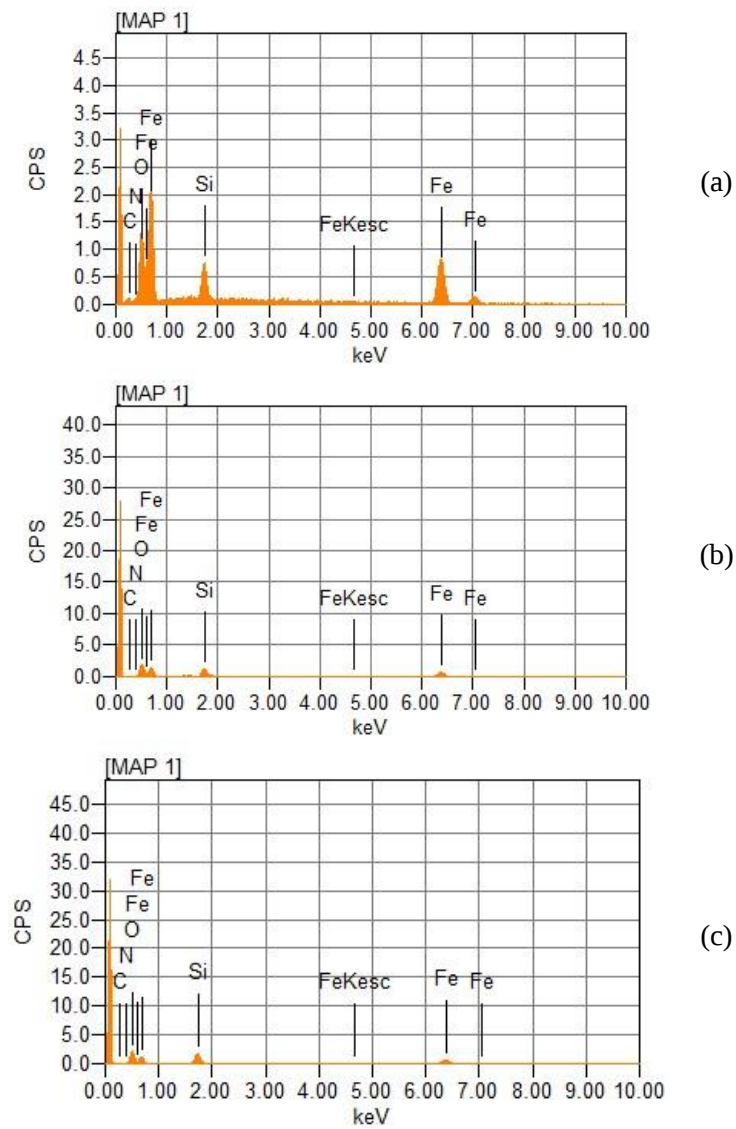


Figura 18: Espectros de EDS dos filmes depositados a partir de TDMAS e oxidados em plasma de $O_2 + Ar$ para diferentes números de ciclos (a) 1294; (b) 2587; (c) 3018.

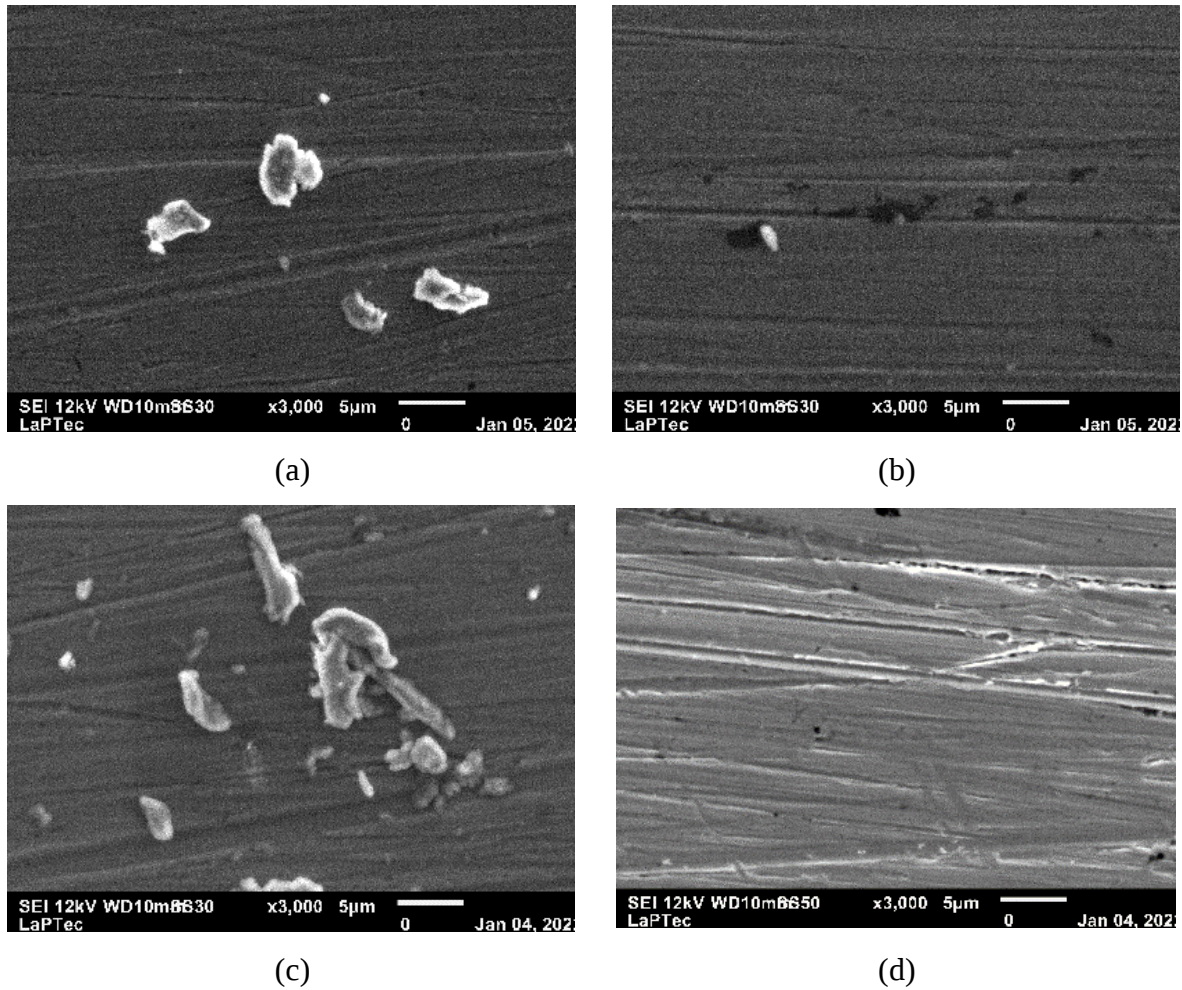


Figura 19: Micrografias de elétrons secundários dos filmes depositados em atmosferas de TDMAS e oxidados em plasmas de $O_2 + Ar$ (6 s, 250 W, 13,6 Hz) (a) 1294 ciclos; (b) 2587 ciclos; (c) 3018 ciclos; (g) aço carbono AISI 1020 sem recobrimento

5.1.5 Efeito da Composição Química do Ciclo de Deposição e do Tempo de Purga do TDMAS

Com o intuito de proporcionar outras rotas para o processo em questão, verificou-se a possibilidade de remover o argônio presente na etapa de deposição do TDMAS. Esta proposta visou entender o papel do gás de arraste nas propriedades finais do filme. Simultaneamente a esta variação, o tempo de purga da etapa de deposição foi diminuída de 4 para 3 s, na tentativa de aumentar a eficiência do processo. Os demais parâmetros utilizados foram mantidos da deposição anterior (20 ms de pulso de TDMAS, $O_2 + Ar$ no plasma de oxidação – apresentados na tabela 1), porém, para melhor compreensão, também podem ser visualizados na tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros utilizados na preparação das amostras pelo PEALD do TDMAS, variando-se o tempo de purga e a composição química do ciclo de deposição.

Condição	Deposição do TDMAS	Purga	Processo de oxidação (260 - 270 mTorr, 250 W, 13,6 MHz)		Número de ciclos
			Composição /tempo	Fluxo	
Composição química da deposição e tempo de purga	20 ms, 170 – 190 mTorr	3 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	2632
	20 ms, 170 – 190 mTorr	3 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	5263
	20 ms, 170 – 190 mTorr	3 s, 30 sccm Ar	O ₂ , 6 s	90 sccm de O ₂ e 20 sccm de Ar	6140

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier das amostras preparadas com diferentes números de ciclos, apresentados na figura 20 (a), revelaram que os principais picos observados se encontram em torno de 1046 e 1237 cm⁻¹.

A contribuição em 1237 cm⁻¹ é associada ao modo LO do SiO_x, uma vez que a possibilidade de contribuição de grupos Si(CH_x)_y, SiN e SiN-CH_x é descartada, conforme já discutido na primeira seção de resultados (BATAN; FRANQUET; VEREECKEN; RENIERS, 2008; DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998; RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020; WROBEL; BLASZCZYK-LEZAK; UZNANSKI; GLEBOCKI, 2010).

A segunda banda no espectro, em 1046 cm⁻¹, também é associada a grupos SiO (modo TO) (DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998) pelo fato das demais possibilidade de contribuição (Si-N) também serem eliminadas por evidências dos espectros, já discutidos na primeira seção de resultados. Sendo assim, os filmes podem ser caracterizados como óxidos de silício com baixa incorporação de contaminantes.

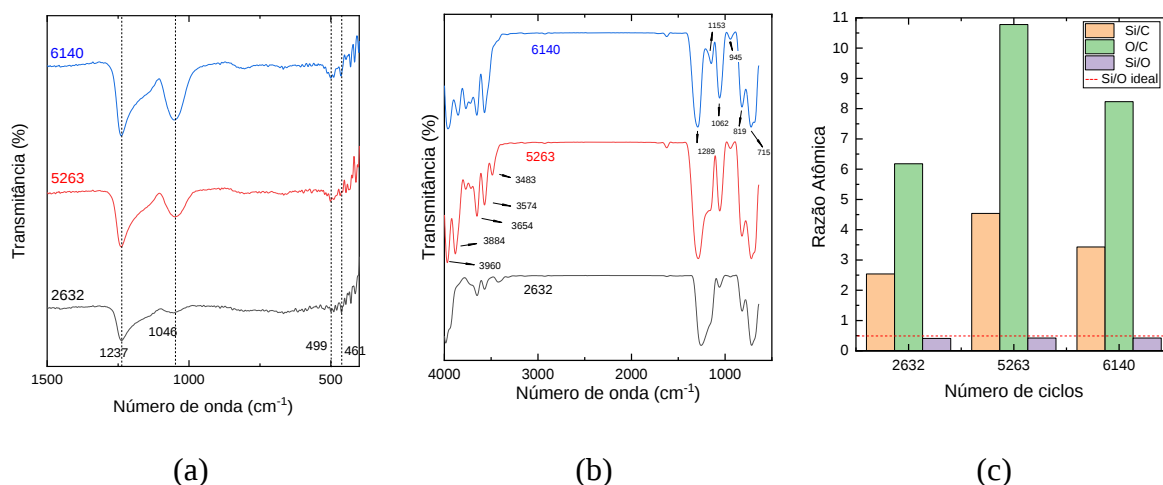


Figura 20:(a) Espectros de infravermelho no modo IRRAS dos filmes depositados com diferentes números de ciclos, a partir de TDMAS puro, sem gás de arraste, com etapa de oxidação em atmosfera de $O_2 + Ar$ (6 s); (b) Espectros de PM-IRRAS dos filmes depositados com diferentes espessuras, a partir de TDMAS puro, sem gás de arraste, com etapa de oxidação em atmosfera de $O_2 + Ar$ (6 s); (c) Razões atômicas dos elementos derivados dos resultados de EDS;

Comparando-se os espectros da figura 20 (a) não são observadas alterações nas posições das principais bandas nem o desaparecimento ou o surgimento de novas contribuições, revelando que a estrutura do material se mantém inalterada com o aumento do número de ciclos. Somente quando os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho com modulação de polarização (PM-IRRAS), apresentado na figura 20 (b), são comparados é que se observa uma separação da banda em 1237 cm^{-1} em duas, uma aproximadamente em 1299 cm^{-1} e outra em 1153 cm^{-1} , com o aumento da espessura de camada. Ainda no mesmo espectro é possível observar o aumento da intensidade do pico na região de 1050 cm^{-1} . Como essas pequenas variações podem estar relacionadas com a sensibilidade e resolução da metodologia, pode-se inferir que o aumento do número de ciclos não proporcionou alterações significativas na estrutura molecular dos filmes, o que está de acordo com resultados obtidos em seção prévia.

Quando se compara o espectro do filme depositado com aproximadamente o mesmo número de ciclos (2623 (figura 18 (a)) e 2587 (figura 17 (a)) nota-se que a retirada de Ar da etapa de deposição com TDMAS alterou apenas sutilmente a estrutura dos filmes, apresentando basicamente os mesmos picos referentes às ligações Si-O. Cabe ressaltar que os espectros de infravermelho no modo IRRAS para esses experimentos foram apresentados apenas na faixa de $400\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ pois não foi detectada nenhuma banda significativa para números de onda maiores. Entretanto, observando o espectro da figura 20 (b) (modo PM-IRRAS) é possível observar a presença de picos entre $3480\text{ e }3960\text{ cm}^{-1}$. Esses picos foram reportados na literatura

como contribuições das ligações O-H e N-H (HIROSE; KINOSHITA; SHIBUYA; NARITA *et al.*, 2010; RANGEL; CRUZ; RANGEL, 2020). Considerando que a sensibilidade da técnica de detecção de elementos na superfície é maior no PM-IRRAS do que no IRRAS, a presença desses picos está de acordo com a ideia apresentada anteriormente de que o C e o N detectados nas análises estão presentes apenas na superfície, como moléculas adsorvidas pós deposição.

A figura 20 (c) mostra as razões atômicas dos elementos Si/C, O/C e Si/O nas amostras preparada com diferentes números de ciclos. Nota-se tendência de crescimento das razões atômicas com o aumento do número de ciclos de maneira similar ao que foi observado em seção anterior. Entretanto os valores aqui encontrados são ainda maiores que os obtidos previamente (de 2,5 para 4,5 em Si/C e de 6,1 para 10,8 em O/C), apontando para menor incorporação de C. Já as razões Si/O nestas estruturas foram de 0,4, ligeiramente maiores que as obtidas quando Ar foi utilizado como gás de arraste para o TDMAS, independentemente do número de ciclos. Apesar disto, esta razão ainda é um pouco abaixo do que a esperada na sílica (0,5), o que pode estar relacionado à presença de grupos O-H na estrutura, conforme observado por espectroscopia no infravermelho. Os espectros presentes nas figuras 21 (a), (b) e (c) confirmam que apenas os elementos presentes nos filmes (Si, O, C), e os elementos principais do substrato (Fe e C) estão presentes na amostra. Considerando-se que C geralmente é superestimado em análises de EDS, principalmente na presença de elementos mais pesados, as razões atômicas aqui encontradas, juntamente com os espectros de infravermelho, apontam para um subóxido de silício com baixas contaminações de C.

Por fim, as figuras 22 (a), (b) e (c) mostram as micrografias de elétrons secundários das amostras aqui discutidas bem como a do substrato polido (aço carbono – figura 22(d)). Pode-se observar que o filme depositado recobriu toda a superfície inspecionada, sem a presença de defeitos (falhas, trincas, sombras) e acompanhou a topografia do substrato (aço-carbono). Além disto, observa-se a presença de material particulado, de dimensões submicrométricas, na superfície dos filmes pelos pontos claros.

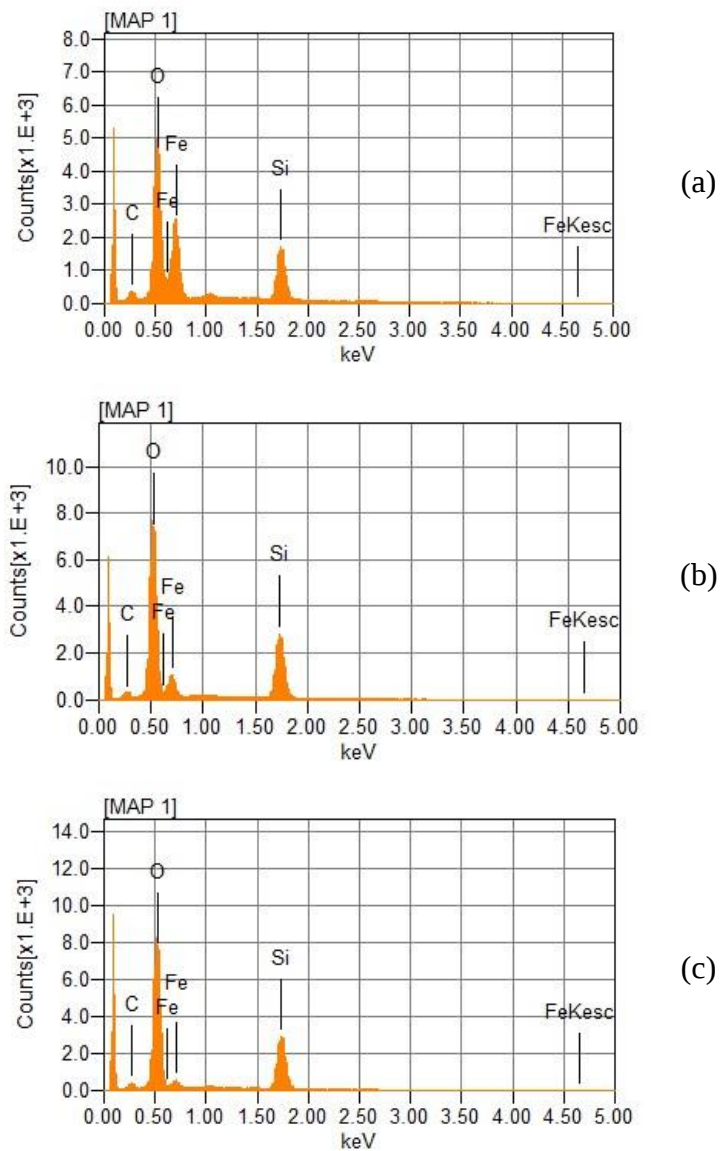


Figura 21: Espectros de EDS dos filmes depositados com diferentes números de ciclos, a partir de TDMAS puro, sem gás de arraste, com etapa de oxidação em atmosfera de $O_2 + Ar$ (6 s) e purga de 3 s: (a) 2635 ciclos; (b) 5263 ciclos; (c) 6140 ciclos.

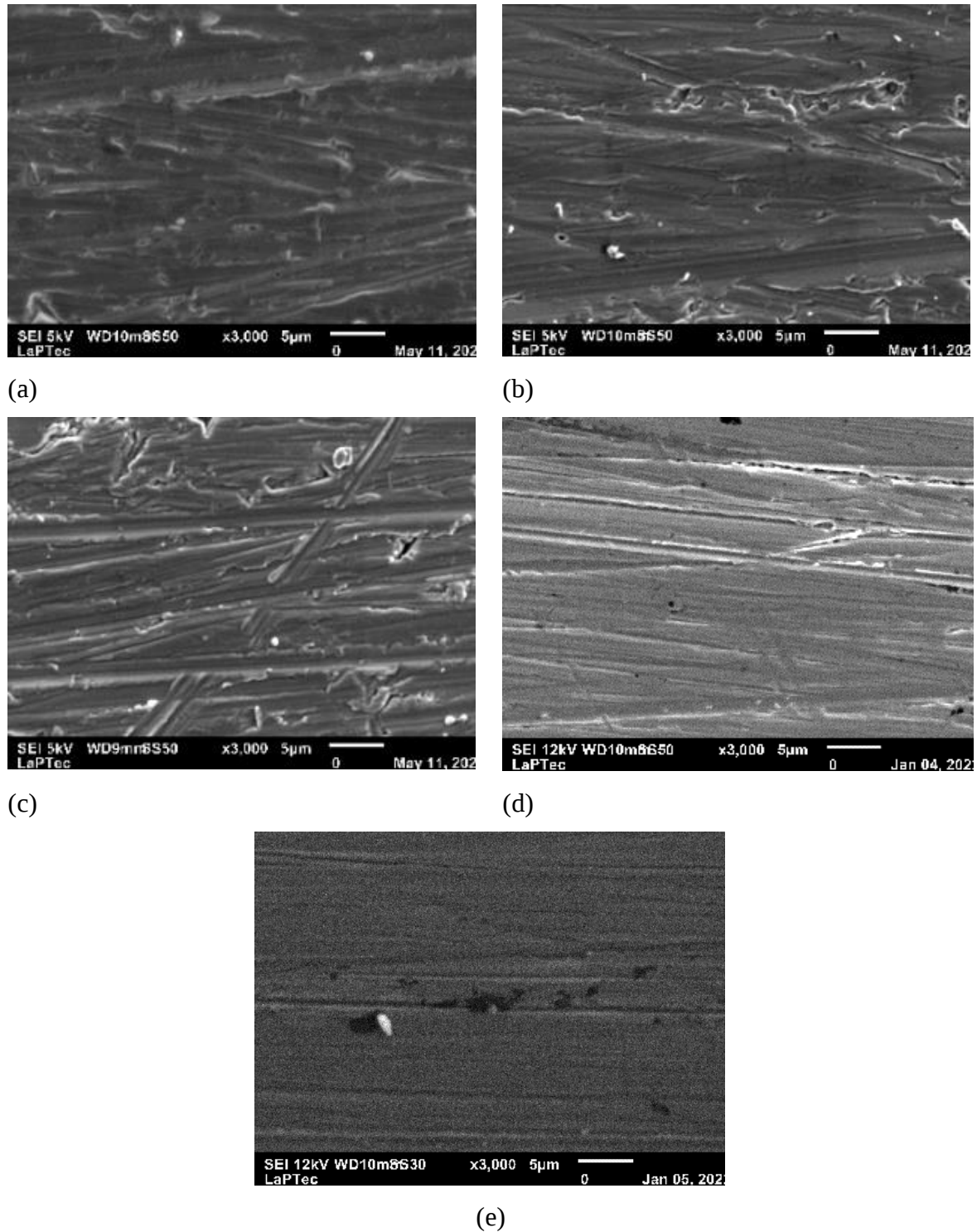


Figura 22: Micrografia de elétrons secundários dos substratos revestidos com filmes SiO_x , depositados sem gás de arraste na etapa de ALD (100% TDMAS) com (a) 2632 ciclos; (b) 5263 ciclos; (c) 6140 ciclos; (d) substrato AISI 1020 polido e (e) micrografia dos filmes depositados em atmosferas de TDMAS + Ar por 2587 ciclos.

Finalmente, é interessante observar que a diminuição no tempo de purga (4 para 3 s) simultaneamente à retirada do gás de arraste não resultou em maior incorporação de contaminantes na estrutura do óxido de silício. Como grupos C-H, N-H e Si-H não são detectados nos espectros de infravermelho dos filmes e a proporção de Si/O está muito próxima

à da sílica ideal (SiO_2), pode-se afirmar que a remoção do gás de arraste do processo de deposição proporcionou melhorias na estrutura do subóxido criado. O contaminante mais provável são hidroxilas, normalmente encontradas em subóxidos de Si. Como nitrogênio não foi detectado por EDS e não há evidências de grupos metil ou amina na estrutura química do filme, pode-se concluir que a terceira ligação do dimetilamino foi eficientemente removida quando Ar foi retirado da etapa de deposição e o tempo de purga diminuído. Sendo assim, a alteração simultânea no tempo de purga e na composição da atmosfera de ALD aumentou a eficiência do processo, tanto pela economia de tempo quando de Ar, sem afetar a qualidade do SiO_x obtido. Embora novos estudos de XPS e RBS devam ser conduzidos de forma a fortalecer esta inferência, a rota aqui estabelecida já representa outra possibilidade para a obtenção de filmes SiO_x com baixa contaminação e maior eficiência.

5.1.6 Filme de SiO_2 – Melhor Condição de Deposição

Diante dos resultados e das discussões apresentados nas seções anteriores, as rotas otimizadas para produção de filmes de SiO_x foram eleitas como sendo as realizadas com menor tempo de exposição ao plasma de oxidação (6 s) e em plasma de misturas de O_2 e Ar. Por conseguinte, para a deposição final, optou-se por diminuir o tempo de plasma de oxidação ainda mais e manter as condições de composição ($\text{O}_2 + \text{Ar}$). Assim a deposição foi realizada mantendo-se a etapa de deposição com pulso de 20 ms de precursor (TDMAS) e Ar como agente carreador (30 sccm). Após esta etapa a câmara foi purgada por 4s. A etapa de oxidação foi subsequentemente conduzida em plasma de misturas de 81% de O_2 (90 sccm) e 18% de Ar (20 sccm). Conforme mencionado, o tempo de oxidação foi reduzido para 4 s, sendo então investigado o efeito desta combinação de parâmetros na estrutura química do filme. Na tabela 10 são detalhados os parâmetros utilizados.

Tabela 10: Condições de deposição para o filme de SiO_2 escolhida após resultados apresentados nas seções anteriores.

Condição	Deposição do TDMAS	Purga	Processo de oxidação (260 – 270 mTorr, 250 W, 13.6 MHz)	
			Composição / tempo	Fluxo
Filme de SiO_2 – Melhor condição	20 ms, 30 sccm Ar, 170 – 190 mTorr	4 s, 30 sccm Ar	$\text{O}_2 + \text{Ar}$ 6 s	90 sccm de O_2 e 20 sccm de Ar

Para essa condição foi determinada a taxa de deposição e a espessura dos filmes, por perfilometria. O valor de espessura encontrado foi de 120 nm, e uma taxa de deposição de 0,05 nm/ciclo. Essa receita de deposição foi adotada como padrão.

O espectro de infravermelho para essa amostra pode ser observado na figura 23. Assim como já apresentado na seção “efeito da composição do plasma de oxidação”, o filme obtido apresenta bandas características de ligações O-H ($3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$; 3700 cm^{-1})(LOPES; DE OLIVEIRA FURQUIM; RANGEL; DURRANT, 2021; RIBEIRO, 2017), Si-O (1231 e 1060 cm^{-1}), sendo as últimas relacionadas aos modos LO e TO(BATAN; FRANQUET; VEREECKEN; RENIERS, 2008). A contribuição de baixa intensidade em 934 cm^{-1} pode ser devida a vibrações de ligações SiOC ou SiON(LOPES; DE OLIVEIRA FURQUIM; RANGEL; DURRANT, 2021), como também de Si(OH), o que seria consistente com o surgimento de hidroxilas entre 3300 e 3500 cm^{-1} (WIKTOR NIEMIEC AND PRZEMYSŁAW SZCZYGIEL AND PIOTR JELEŃ AND MIROSŁAW, 2018). Chama atenção ainda a presença de pequenas bandas na faixa de $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$, sugerindo ligações do tipo C=O e C-O(RANGEL, 2012). Foi realizada também a análise de XPS da amostra, que pode ser observada na figura 24.

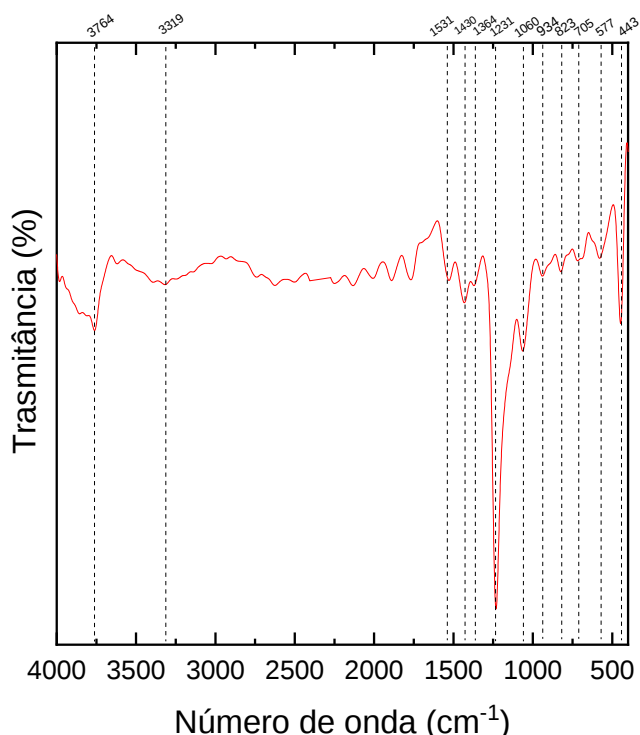


Figura 23: Espectro de infravermelho obtido pelo modo IRRAS da amostra preparada a partir de PEALD de TDMAS carregado por Ar e exposta por 4 s ao plasma de oxidação de misturas de O_2 e Ar.

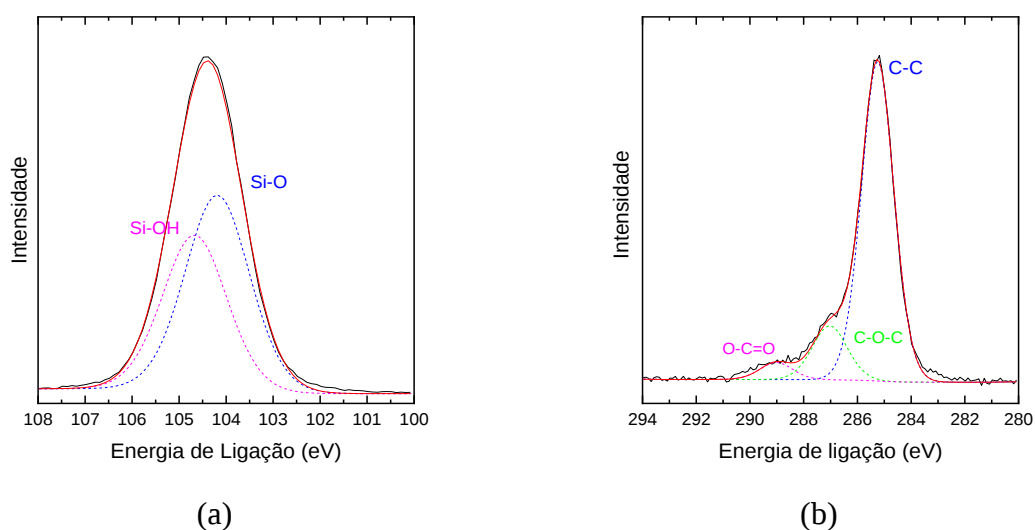


Figura 24: Espectros de alta resolução (a) Si 2p; (b) C1s para a amostra preparada a partir do PEALD de TDMAS carregado por Ar e exposta por 4s ao plasma de oxidação de misturas de O₂ e Ar.

Como pode ser observado, não foi encontrada para a amostra em questão a presença de N, assim como já observado na primeira seção de resultados. Os ajustes do pico de alta resolução para o Si 2p apresentaram apenas as ligações Si-O e SiOH, mas não Si(CH₃)_x ou SiN. Já o ajuste do pico de alta resolução do C mostrou as ligações C=O e C-O, além da comumente apresentada C-C/C-H. As porcentagens atômicas encontradas pela análise de XPS para essa amostra foram de 12% de C, 58% de O e 19% de Si. Alguns traços de N foram encontrados no espectro Survey (<1%) da amostra, mas não foram confirmados pelo espectro de alta resolução. Cabe ressaltar aqui, que após a limpeza da superfície com íons Ar, a porcentagem de carbono caiu para 3%, e as porcentagens de O e Si aumentaram para 65% e 32% respectivamente, confirmando-se a hipótese de um filme de SiO₂. Ainda não foi possível realizar as análises de RBS para essas amostras, mas considerando que nas outras etapas do trabalho, a análise de RBS confirmou a tendência encontrada no XPS, pode-se dizer que as porcentagens de C encontradas via análise de XPS são confiáveis.

Finalmente, na figura 25 pode-se observar a micrografia da superfície depositada com o filme na condição aqui avaliada (4 s de purga, 4 s de plasma de oxidação na presença de Ar). Comparando-se a figura 25 (a) com a figura 25 (b) (aço polido), pode-se dizer que o filme depositado cobriu toda a superfície inspecionada, sem a presença de defeitos (falhas, trincas, sombras) e acompanhou a topografia do substrato (aço-carbono). Além disto, a diminuição do tempo de plasma para 4 s não afetou a qualidade observada no filme. Como o processo PEALD

é um processo com elevada conformidade, o filme é capaz de se depositar por toda a superfície, acompanhando perfeitamente a topografia da superfície do material base.

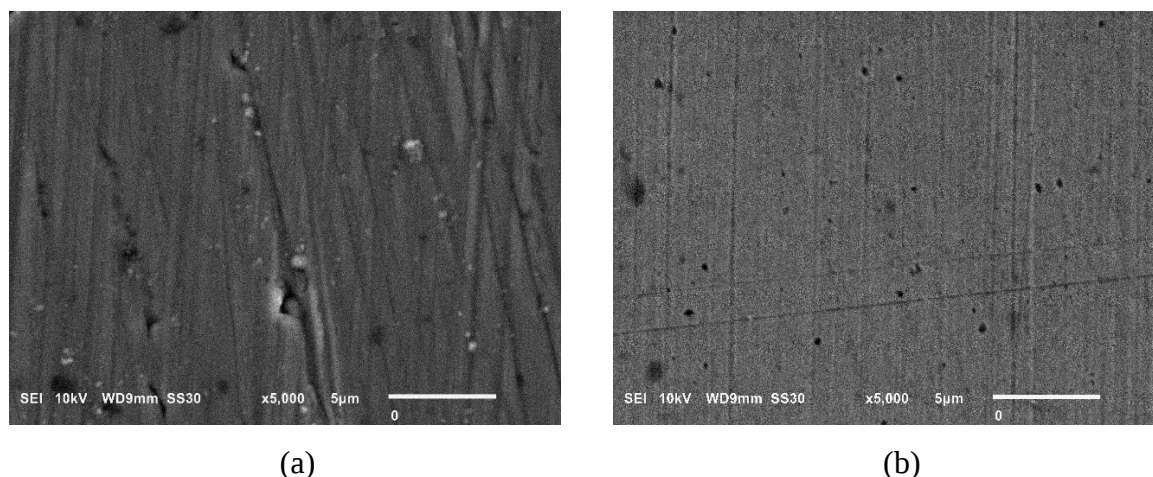


Figura 25: Micrografia de elétrons secundários da amostra (a) preparada a partir do PEALD de TDMAS carregado por Ar e exposta por 4s ao plasma de oxidação de misturas de O_2 e Ar; (b) aço carbono AISI 1020 polido.

Considerando-se tais resultados, nota-se que a proporção de C obtida na superfície foi substancialmente reduzida indicando, junto com evidências obtidas nas seções anteriores, que este elemento fica majoritariamente concentrado na superfície, e então, é proveniente de adsorção de espécies atmosféricas. Com isto pode-se afirmar que a rota que combina o menor tempo de oxidação com a presença de Ar para diluir o O_2 no plasma de oxidação é a primeira rota otimizada neste trabalho que resultou na menor proporção de C (3%), não detecção significativa de N e, por conseguinte, eliminou todos os três grupos dimetilaminosilano da camada depositada. Vale ainda mencionar que a otimização para menores tempos de plasma de oxidação significa menor custo de deposição e otimização do tempo de processo.

5.2 DEPOSIÇÃO DO FILME DE Al_2O_3

O filme de Al_2O_3 foi depositado segundo as condições de trabalho já conhecidas (SILVA, 2018). Nesta etapa do trabalho foi realizada a deposição do filme de Al_2O_3 para ser utilizado na caracterização, que será posteriormente intercalado com os filmes de óxido de silício obtidos. Portanto o enfoque dessa seção é mostrar as características do filme de alumina e seu potencial para proteção à corrosão.

A taxa de deposição encontrada neste processo foi de 1,5 Å/ciclo, e foram realizados 1667 ciclos de deposição, resultando numa espessura de 250 nm. Na figura 26 pode-se observar

as micrografias obtidas por microscopia confocal à laser do substrato de aço carbono AISI 1020 polido (figura 26 (a)) e da amostra contendo o filme junto com os perfis topográficos de ambas. É possível observar que, em virtude de a técnica de deposição utilizada permitir conformação das moléculas precursoras, o filme recobre toda a superfície do substrato e acompanha a topografia do mesmo, mostrando somente sutil alteração relacionada à planicidade da amostra.

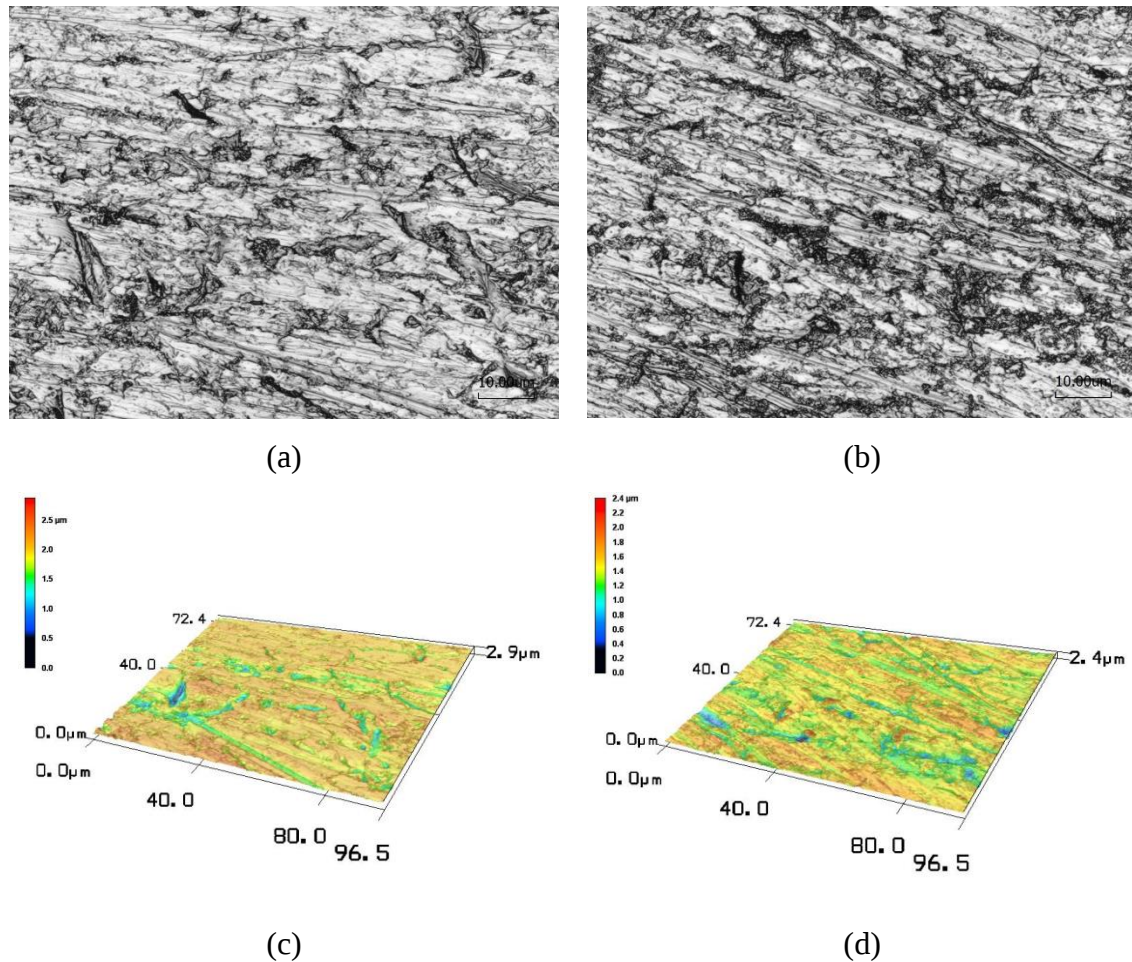


Figura 26: (a) micrografia confocal a laser do substrato AISI 1020 como recebido, com ampliação de 150 x; (b) micrografia confocal a laser do substrato com filme depositado, em ampliação de 150 x; (c) perfil topográfico do substrato AISI 1020 como recebido; (d) perfil topográfico do substrato com filme de AL₂O₃ depositado.

Na figura 27 (a) e (b) pode-se observar a micrografia de elétrons secundários do substrato metálico sem e com o filme respectivamente. Assim como o observado na micrografia confocal a laser, pode-se verificar tratar-se de uma estrutura regular que recobre toda a superfície. Dados de proporções atômicas obtidos por EDS indicam a presença de somente Al e O na amostra.

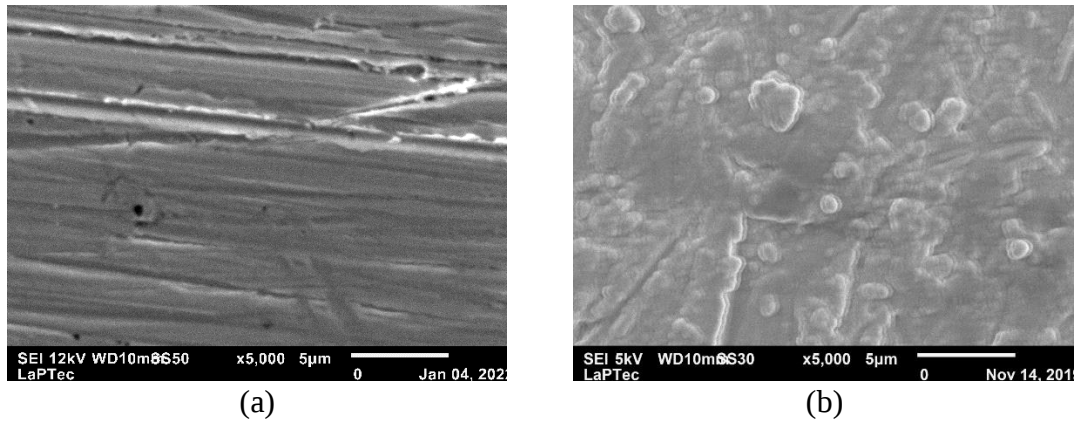


Figura 27: Micrografia de elétrons secundário do substrato AISI 1020 (a) polido e (b) com o filme depositado, em ampliação de 5000 x.

A figura 28 (a) mostra o difratograma de raios X do substrato polido e 28 (b) do substrato revestido. Considerando-se o difratograma do aço, nota-se que os picos encontrados tanto no material como recebido quanto no material revestido (44° e 65°) são os mesmos, indicando que o filme obtido é de natureza amorfa.

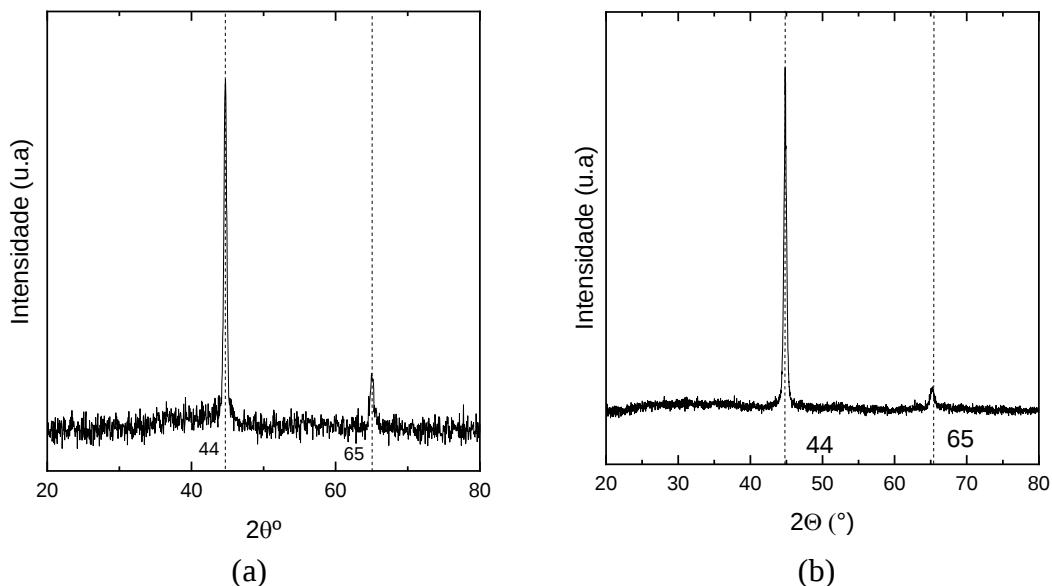


Figura 28: Difratogramas de raios X da amostra de aço carbono AISI 1020 (a) como recebido e (b) após a deposição.

A Fig. 29 apresenta os espectros de infravermelho com modulação de polarização (PM-IRRAS) do filme depositado sobre substrato de silício. Pode-se observar que o espectro apresentou uma banda intensa centrada em 1006 cm^{-1} . Esta banda foi ajustada com duas possíveis componentes (1001 e 1046 cm^{-1}) sendo os resultados apresentados na figura 29 (b). Segundo Battaglin(BATTAGLIN, 2016), nessa região estão localizados os picos característicos

da alumina. Em 1011 cm^{-1} se encontra a componente relacionada ao $\nu\text{ Al=O}$ e, entre 800 e 950 cm^{-1} da alumina estequiométrica amorfa.

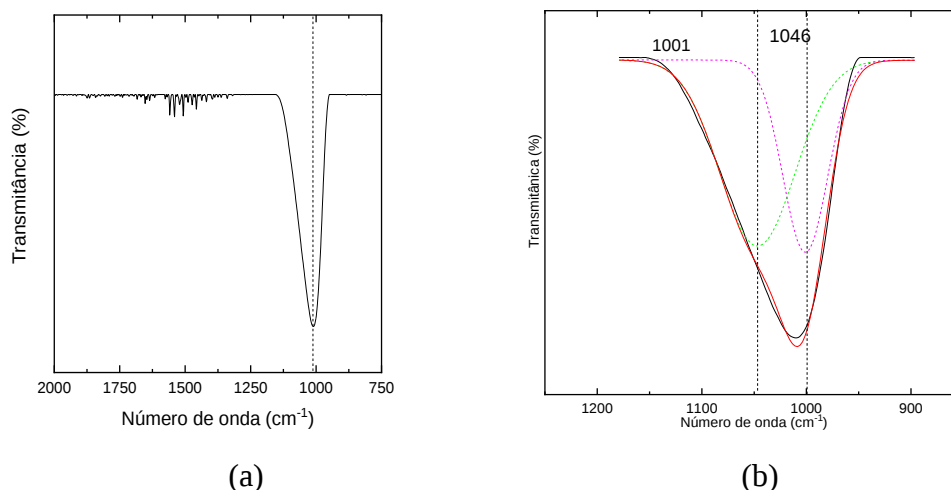


Figura 29: (a) Espectro de infravermelho (PM-IRRAS) do filme depositado sobre silício; (b) Ajuste das possíveis componentes do pico centrado em torno de 1000 cm^{-1} .

5.3 FILME MULTICAMADAS – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Após a determinação da melhor condição de deposição do filme de SiO_2 foi realizada a deposição de um filme, multicamadas, intercalando-se as receitas de deposição para o SiO_2 e o Al_2O_3 . É importante salientar que o filme apresentado aqui não é uma mimetização da estrutura da montmorilonita, e sim um filme multicamadas contendo camadas dos óxidos que compõem a estrutura da mesma, simulando um empacotamento 2:1.

Assim, em um primeiro momento, para avaliar o comportamento da multicamada $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, otimizar o processo de deposição e facilitar a caracterização do material, cada camada foi depositada com aproximadamente 50 nm de espessura, garantindo que seriam depositadas camadas uniformes de SiO_2 e Al_2O_3 . Foram realizados, portanto, nessa ordem, 1000 ciclos de deposição com a receita otimizada de SiO_2 + 385 ciclos da receita de Al_2O_3 + 1000 ciclos da receita otimizada de SiO_2 . Essa configuração simula a intercalação 2:1 da montmorilonita, porém não mimetizada ainda, como sugerida na seção de motivação.

A figura 30 (a) mostra o espectro de infravermelho obtido no modo IRRAS para o filme multicamada. As bandas características da ligação Si-O aparecem em $1235, 1066\text{ cm}^{-1}$ (modos LO e TO respectivamente)(BATAN; FRANQUET; VEREECKEN; RENIERS, 2008; DA SILVA SOBRINHO; SCHÜHLER; KLEMBERG-SAPIEHA; WERTHEIMER *et al.*, 1998),

934 cm^{-1} (SiOH ou SiON)(LOPES; DE OLIVEIRA FURQUIM; RANGEL; DURRANT, 2021) e 489 cm^{-1} (Si-O)(RANGEL; CRUZ; MILELLA; FRACASSI *et al.*, 2019). Entretanto, é importante ressaltar que as bandas presentes em 1066 e em 934 cm^{-1} podem também ter contribuições das ligações $\nu\text{-Al}_2\text{O}_3$ e modo LO(BATTAGLIN, 2016; POE; MCMILLAN; ANGELL; SATO, 1992). Além destas, as contribuições em 649, 687, 741 e 815 cm^{-1} também podem ser caracterizadas como devidas a vibrações de ligações Al-O e à alumina estequiométrica amorfa(BATTAGLIN, 2016; JAGANNATH; NARAYAN; SANTANU; SAIKAT, 2011; POE; MCMILLAN; ANGELL; SATO, 1992). Vale ressaltar que ligações em 442, 589 e 639 cm^{-1} foram reportadas por Shek e Lai(SHEK; LAI; GU; LIN, 1997) como características da fase α da alumina cristalina, entretanto, como visto na seção anterior, a deposição do filme de Al_2O_3 demonstrou apenas a presença da alumina amorfa. Um estudo realizado por Mo e Yuan(MO; YUAN; ZHANG; XIE, 1993) mostra que bandas largas evidentes entre 1800 – 1200 cm^{-1} podem estar relacionadas à presença de alumina no volume do filme. Entretanto, números de onda próximos à 1600 cm^{-1} também podem estar relacionados a vibrações de N-H(LOPES; DE OLIVEIRA FURQUIM; RANGEL; DURRANT, 2021). Ainda assim, como já mencionado em outras seções, as bandas presentes em 1442 e em 1527 cm^{-1} podem ser devidas às ligações C=O e C-O(RANGEL, 2012). Não foram encontradas bandas em números de onda maiores (2900 – 3000 cm^{-1}) e (3300 - 3600 cm^{-1}), eliminando assim a possibilidade da presença de grupos C-H e O-H respectivamente.

A figura 30 (b) mostra os resultados obtidos por EDS. Pode-se observar uma grande porcentagem de Al na amostra, bem como de oxigênio. Carbono e silício foram detectados em pequenas quantidades. Vale mencionar que a análise de EDS foi realizada em amostra em que o substrato é de alumínio, portanto, a alta detecção desse elemento pode estar relacionada à penetração dos feixes de íons. Além disso, a pequena concentração de C encontrada está de acordo com o postulado nas seções anteriores, de que o C apenas estaria adsorvido superficialmente na amostra.

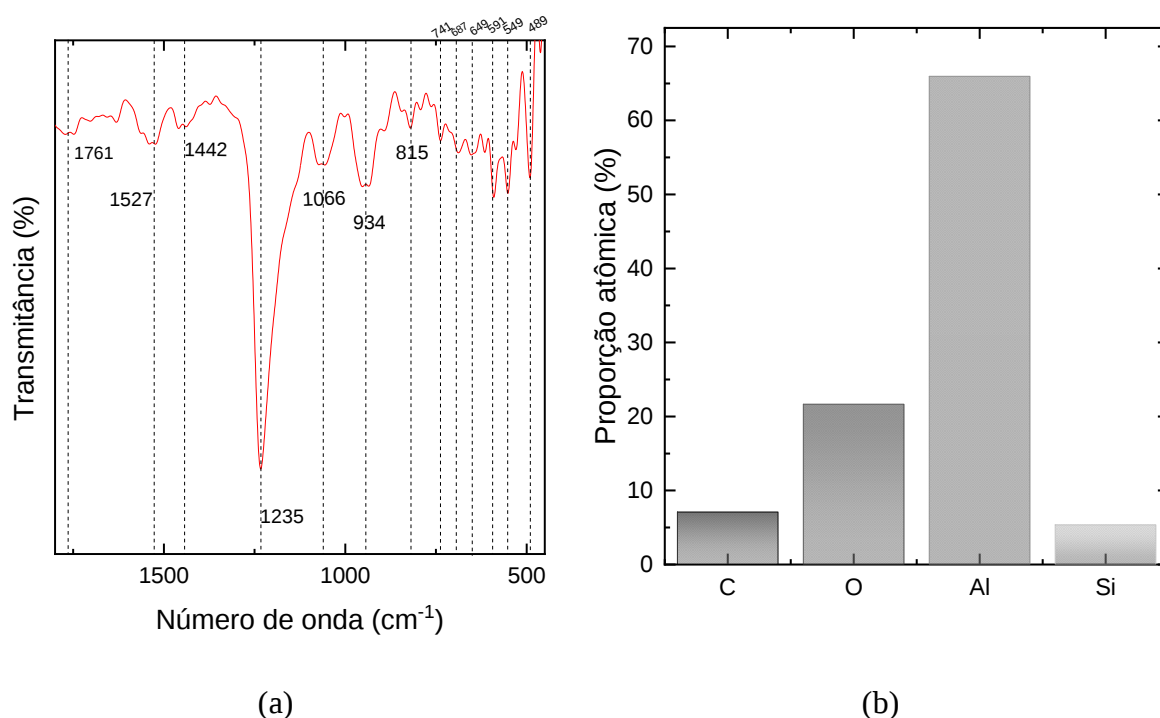


Figura 30: (a) Espectro de infravermelho, obtido no modo IRRAS, para o filme multicamada; (b) proporções atômicas obtidas via EDS da amostra de alumínio revestido com filme multicamada.

A figura 31 (b) mostra a micrografia de elétrons secundários do substrato metálico com o filme multicamadas depositado. A micrografia do substrato polido também foi incluída para referência (figura 31 (a)). Pode-se verificar tratar-se de uma estrutura regular que recobre toda a superfície. O filme apresenta-se uniforme e recobre toda a superfície. Não foram observadas a presença de poros ou descolamentos. As linhas, devidas ao polimento realizado no substrato de Al antes da deposição do filme, foram suavizadas pela deposição do filme, que acompanhou a topografia do substrato. Uma posterior análise da seção transversal do filme poderá ser realizada para determinar a composição e a morfologia de cada camada do filme depositado.

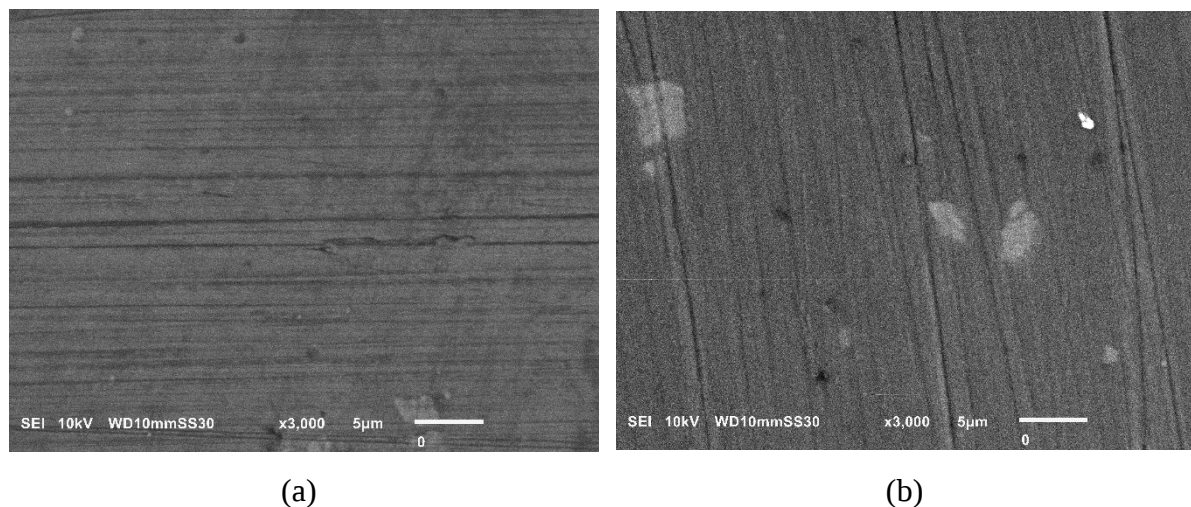


Figura 31: Micrografias de elétrons secundários do substrato de alumínio (a) polido e (b) com o filme multicamada depositado, em ampliação de 3000 x.

Após a caracterização dos filmes SiO_2 e Al_2O_3 intercalados, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de avaliar a proteção à corrosão de cada camada separadamente e em conjunto ao aço carbono. É importante salientar que os ensaios de corrosão apresentados aqui foram realizados em um ambiente altamente agressivo para o metal do substrato (aço carbono), caracterizando um ensaio de corrosão acelerada. As áreas expostas das amostras foram de $2,0352 \text{ cm}^2$ para o aço carbono polido, $3,32166 \text{ cm}^2$ para a amostra com filme de SiO_2 , $2,2308 \text{ cm}^2$ para amostra com filme de Al_2O_3 e $1,8408 \text{ cm}^2$ para a amostra depositada com o filme multicamadas. As espessuras dos filmes analisados são de 124 nm para o filme SiO_2 , 250 nm para o filme Al_2O_3 e 150 nm para o filme multicamadas.

As figuras 32 (a) e (b) apresentam o espectro de impedância eletroquímica de Nyquist obtido para o aço carbono e os espectros do aço carbono polido revestido com os filmes de Al_2O_3 , SiO_2 e multicamadas, em solução de NaCl 3,5% em peso, respectivamente. A figura 33 (a) apresenta o diagrama de módulo de impedância em função da frequência e a figura 31 (b) os diagramas de ângulo de fase em função da frequência, para as amostras de aço polido, com e sem os filmes depositados, também em solução de NaCl 3,5% em peso.

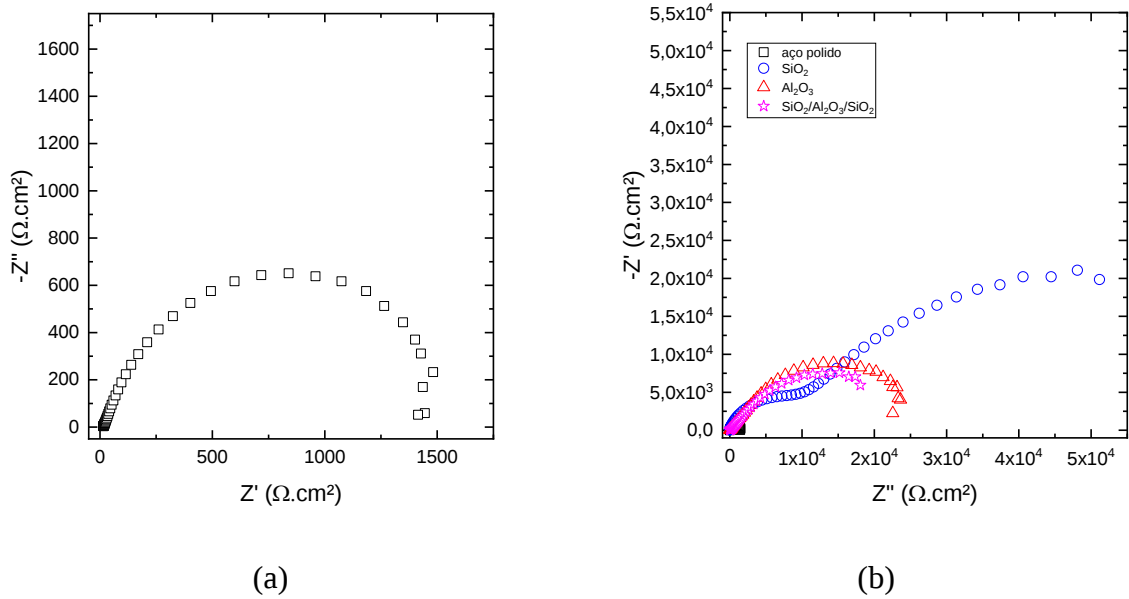


Figura 32: Diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% (a) para o aço carbono AISI 1020 polido; (b) para o aço recoberto com os filmes de Al_2O_3 , SiO_2 e multicamadas.

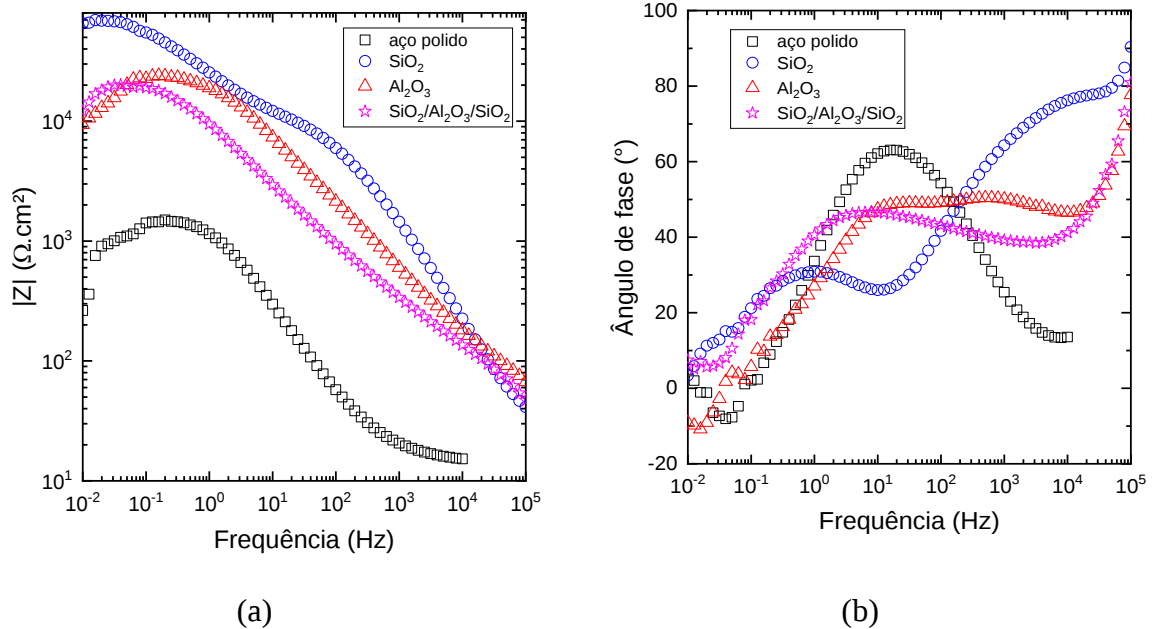


Figura 33: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (a) módulo de impedância x frequência (b) ângulo de fase x frequência do material base e dos filmes depositados, obtidos em solução de NaCl 3,5%.

Analisando-se as figuras 32 (a) e (b), pode-se dizer que os diagramas apresentam característica de arcos capacitivos, entretanto, o diagrama que representa o filme de SiO_2 apresenta dois arcos capacitivos, um em alta frequência e outro em médias frequências. Essa

característica representa a presença de duas constantes de tempo, uma delas, em alta frequência, relativa ao filme, e a outra, em média frequência, relativa à resistência à transferência de carga do material(MOHAMMADI; IZADI; SHAHRABI; FATHI *et al.*, 2019). Esse comportamento é corroborado pela pequena concavidade aparente, em médias frequências ($\sim 10^2$ Hz), no diagrama de $|Z|$ versus frequência mostrado na figura 33 (a). Já os outros filmes (óxido de alumínio e multicamadas) indicam o surgimento de um arco indutivo em baixas frequências. Esse comportamento está de acordo com o obtido por Lima e colaboradores(LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P., 2018) e por Mohammadi e colaboradores(MOHAMMADI; IZADI; SHAHRABI; FATHI *et al.*, 2019). Entretanto, vale mencionar que o tamanho dos arcos capacitivos para os filmes, mostrados na figura 32 (b), é maior que o encontrado pelos autores mencionados. Duas hipóteses podem ser levadas em consideração: 1º a organização das camadas em um filme depositado via PEALD é extremamente elevada, fazendo com que o filme provavelmente tenha maior grau de empacotamento; 2º os estudos apresentados na literatura muitas vezes são realizados utilizando extratos aquosos da MMT para o estudo da proteção à corrosão, e não a MMT de fato aplicada como revestimento

Comparando-se os diagramas da figura 32 (b), pode-se dizer que a presença dos filmes tanto de SiO_2 , quanto de Al_2O_3 , aumentam o tamanho do arco capacitivo conferindo assim algum tipo de proteção ao aço, já que a resistência à polarização do filme (relacionada com o tamanho do arco obtido no espectro) é pelo menos uma ordem de grandeza maior que no espectro do aço polido.

Analisando-se o diagrama de impedância (figura 33 (a)) na região de altas frequências ($\sim 10^3$ a 10^5) é possível observar dois comportamentos diferentes. Para o aço carbono é possível observar uma região com baixo valores de impedância, em uma inclinação de aproximadamente zero, onde $|Z|$ não varia com a frequência. Esse comportamento, é tipicamente resistivo, característico da resistência entre o eletrólito e superfície da amostra. O valor encontrado para $|Z|$ nesse ponto é de aproximadamente $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, condizente com o esperado para a solução de NaCl(LOPES; RANGEL; ANTONIO; DURRANT *et al.*, 2012). O mesmo não acontece para as amostras com filmes depositados, indicando que, mesmo para os valores de frequência mais elevada, o filme já interfere no valor da resistência. Com a diminuição da frequência de perturbação, o valor de impedância aumenta, caracterizando uma contribuição maior da componente capacitivo da amostra. Nos valores de frequências mais baixos, a valor de impedância representa a soma da resistência do eletrólito e do filme, que pode representar um indicativo da resistência a corrosão do sistema. O fato desse valor aumentar para o substrato

com filme depositado pode estar relacionada com a proteção conferida pelo filme depositado, e é muito comum em revestimentos (LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P., 2018; RANGEL; CRUZ; MILELLA; FRACASSI *et al.*, 2019).

Assim, a partir do diagrama de módulo de impedância é possível obter o valor da resistência total do sistema (R_t), já que, pelo diagrama de Nyquist, isso não foi possível devido à evolução do processo corrosivo em baixas frequências atrapalhar a aquisição dos dados. O cálculo das resistências foi encontrado seguindo a metodologia de Mansfeld (MANSFELD, 1981). Para o sistema contendo o filme de SiO_2 a R_t encontrada foi de $6,8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para o sistema contendo o filme de Al_2O_3 esse valor é $2,3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Já o valor encontrado, quando o filme intercalado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ é aplicado, o valor de R_t para é de $2,0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, próximo ao valor obtido para a camada de Al_2O_3 . Em todos os casos, os valores de resistência são maiores do que os do aço sem revestimento, indicando que ambos os filmes possuem algum mecanismo de proteção à corrosão do material.

Observando o diagrama de ângulo de fase (figura 33 (b)), pode-se dizer que o mecanismo de corrosão que ocorre no substrato sem revestimento é diferente daquele que ocorre quando os filmes são depositados. O diagrama de ângulo de fase para o aço polido apresenta apenas uma concavidade. Em altas frequências o valor de ângulo de fase do aço cai para $\sim 14^\circ$, que representa as interações entre substrato e eletrólito. Entretanto, quando uma camada de filme protetivo é depositada sobre o substrato, esse mecanismo de interação se altera. A concavidade aparente em altas frequências é relacionada às reações entre eletrólito e revestimento. Já em baixas frequências, pode estar relacionada às interações entre eletrólito e substrato. Assim, quando o aço é revestido com os filmes de óxido, um aumento no ângulo de fase em altas frequências indica que a interação mais importante é entre o filme e o eletrólito. Para o filme de Al_2O_3 o valor máximo de ângulo de fase medido é de $\sim 77^\circ$, em uma frequência de 10^5 Hz . Já o filme de SiO_2 entretanto, apresenta duas constantes de tempo de forma separada. Em alta frequência o filme é caracterizado por um ângulo de fase de $\sim 78^\circ$ ($3,16 \times 10^4 \text{ Hz}$), representando a interação do filme depositado com o eletrólito, em médias frequências ($10^2 - 10^1 \text{ Hz}$) esse valor cai abruptamente ($\sim 26^\circ$). Em baixa frequência o valor do ângulo de fase volta a subir ($\sim 31^\circ - 10^{-1} \text{ Hz}$), representando a interação entre o eletrólito e o substrato. Esse comportamento pode indicar que, ao entrar em contato com a solução, primeiro observa-se a interação do filme com o eletrólito, entretanto, logo em seguida, esse eletrólito é capaz de permear o filme diminuindo o valor de ângulo de fase. Por conseguinte, após esse processo, o aumento do ângulo de fase indica que outro mecanismo de proteção está agindo sobre o substrato, já que o ângulo de fase volta a subir, até o valor de $\sim 31^\circ$.

Para o filme intercalado $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, essa constante em baixa frequência se desloca para frequências intermediárias ($4,0 \times 10^1$ Hz) e há um aumento no ângulo de fase ($\sim 46^\circ$). Já em alta frequência, observa-se o aumento do valor de ângulo de fase para $\sim 80^\circ$ em $1,0 \times 10^5$ Hz. Esse comportamento indica que a interação filme/eletrólito passa a ter uma importância maior no processo de corrosão, modificando assim as constantes de tempo. As alterações nas constantes de tempo surgem devido às modificações nas características de impedância da penetração do eletrólito através das camadas, mostrando que elas possuem comportamentos eletroquímicos distintos. Por conseguinte, a elevação no valor do ângulo de fase em frequências mais elevadas para todas as amostras com filme depositado mostra que os filmes apresentam características capacitivas e de proteção ao substrato.

É importante salientar que, apesar dos valores de impedância para os filmes de óxidos serem ligeiramente maiores do que para o filme multicamadas, as espessuras de camada para cada tipo de filme são diferentes. Enquanto o filme SiO_2 foi depositado numa espessura de 124 nm, o filme Al_2O_3 possui espessura de 250 nm. Já o filme multicamadas foi depositado intercalando-se camadas de 50 nm de espessura cada, totalizando 150 nm, sendo a camada mais externa de SiO_2 . Assim, além do mecanismo de proteção à corrosão conferido pelas propriedades do filme, a barreira física imposta pela espessura do revestimento pode influenciar no valor final de resistência à corrosão. Todavia, as espessuras do filme de SiO_2 e multicamadas são parecidas, indicando que outro fator pode estar influenciando a resistência à corrosão do filme multicamadas.

A figura 34 mostra os diagramas de polarização para as amostras de aço carbono polido, com e sem os filmes depositados. Apesar das inúmeras críticas à determinação de corrente de corrosão e de resistência a polarização pela extrapolação dessas curvas, os diagramas apresentados podem ser úteis para uma estimativa da porosidade (LINS; REIS; ARAÚJO; MATENCIO, 2006) dos filmes e para a observação qualitativa da evolução do processo de proteção. Em primeira instância pode-se observar que o potencial de corrosão medido para a amostra de aço sem revestimento é de -0,64 V. Esse potencial se torna mais positivo para todos os tipos de filmes aqui depositados, e apresentam os valores de -0,45 V para o filme Al_2O_3 , -0,52 V para o filme de SiO_2 e -0,49 V para o filme multicamadas. Esses resultados apresentam tendência consistente com os observados pelas análises de impedância eletroquímica. Para o cálculo de porosidade das amostras foi utilizada a seguinte equação (LINS; REIS; ARAÚJO; MATENCIO, 2006):

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{-\Delta E_{corr}/\beta a}$$

Onde R_{ps} é a resistência à polarização do substrato, R_p a resistência do substrato com o filme depositado, ΔE_{corr} é a diferença entre o potencial de corrosão do substrato sem filme e com o filme, e β_a é a constante de Tafel para a parte anódica da curva de polarização. As porosidades encontradas foram de 0,035 para o filme de Al_2O_3 , 0,030 para o filme de SiO_2 e 0,250 para o filme multicamadas. Assim, os valores de porosidade encontrados corroboram o fato de que os valores de impedância encontrados, e justificam a queda no valor do ângulo de fase para o filme de SiO_2 .

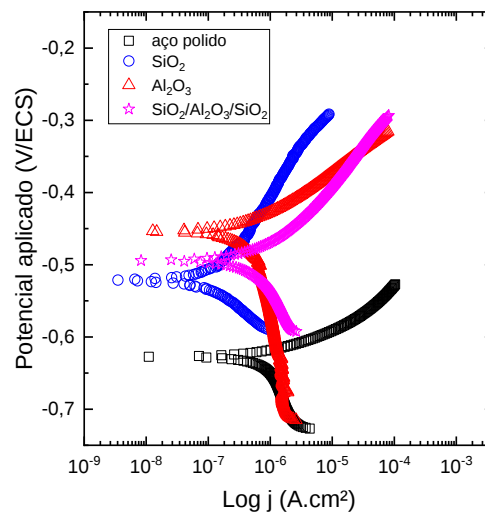


Figura 34: Diagrama de polarização linear para as amostras de aço polido com e sem filme depositado, em solução de NaCl 3,5% em peso

Após as análises de impedância, os revestimentos foram ajustados como circuitos equivalentes, através do programa Zview (versão 3.2) de forma a ajudar a elucidar o funcionamento de cada componente do sistema, e indicar seu papel na proteção do substrato. A figura 35 (a) apresenta o circuito ajustado para o aço carbono polido. Assim como já bastante difundido na literatura (WOLYNEC, 2003), o processo de corrosão do aço, quando submetido à solução de NaCl, pode ser ajustado por um circuito contendo uma resistência, representando a resistência da solução (R_s), em série com um sistema contendo um elemento CPE, que representa a dupla camada elétrica e uma resistência (R_{ct}), que representa a transferência de carga.

O filme de SiO_2 foi ajustado com o circuito apresenta na figura 35 (b). Nesse circuito os dois conjuntos em paralelo de CPE1 e R1 representam o comportamento do filme (alta

frequência) e CPE2 e R2 representam a interface substrato eletrólito (média e baixa frequência). Este ajuste está de acordo com os diagramas mostrados nas figuras 33 (a) e (b).

Para o filme de Al_2O_3 , assim como para o filme multicamadas, o circuito que melhor representou o sistema pode ser visto na figura 35 (c). Pode-se observar que além dos elementos presentes no circuito para o aço sem revestimento, foram adicionados um elemento R2 e uma elemento CPE. Os elementos CPE1 e R2, neste caso, representam a capacitância e resistência de poros do material, e o próximo conjunto (CPE2 e R3) representam a capacitância e a resistência de troca de carga do aço respectivamente. Esse comportamento se mostra parecido com o reportado na literatura para filmes de tintas contendo revestimentos orgânicos de montmorilonita (MANASA; SILVA; SATHIYANARAYANAN; SUBASRI, 2018; SILVA, 2006; WOLYNEC, 2003). Os valores encontrados pelo ajuste mostram uma boa concordância com os valores experimentais, com valores de χ^2 que variam de $\sim 1 \times 10^{-1}$ a 7×10^{-3} . Os valores encontrados pelo ajuste podem ser observados na tabela 11.

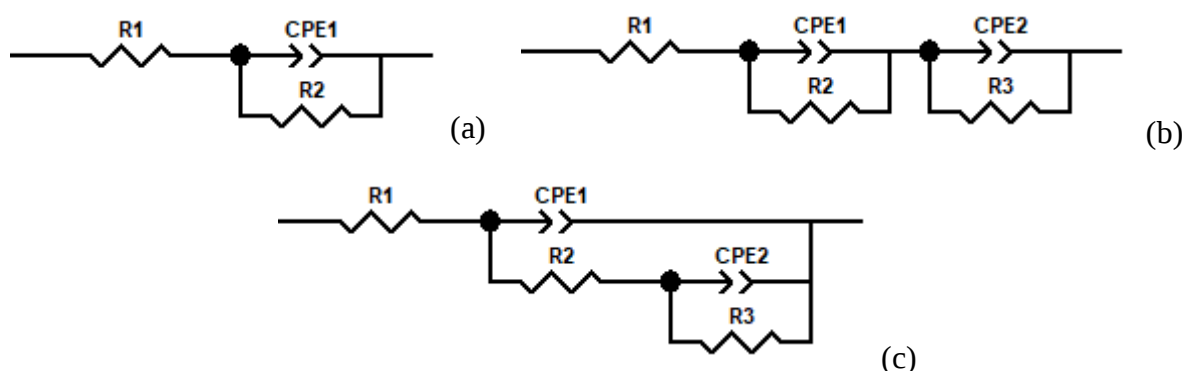


Figura 35: Modelos de circuitos equivalentes utilizados no ajuste pela EIE das amostras de aço carbono (a) sem filme depositado; (b) para o filme de SiO_2 (c) para os filmes de Al_2O_3 e multicamadas.

Tabela 11: Resultados dos circuitos equivalentes obtidos através do ajuste das curvas de impedância eletroquímica experimental.

Amostra	R1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1 (F/cm^2)	R2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2 (F/cm^2)	R3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Aço carbono	15,29	$1,2 \times 10^{-4}$	1666		
SiO_2	41,24	$5,36 \times 10^{-7}$	8528	$1,3 \times 10^{-5}$	67200
Al_2O_3	67,03	$2,98 \times 10^{-6}$	2161	$5,1 \times 10^{-6}$	25917
Multicamadas	47,08	$2,49 \times 10^{-6}$	343,5	$2,7 \times 10^{-5}$	30755

Finalmente pode-se observar que os resultados obtidos pelas curvas de impedância eletroquímica e o ajuste corroboram os resultados de porosidade. O mecanismo de proteção à

corrosão apresentado pelos filmes depositados aparenta ser semelhante ao da MMT, porém com valores de Resistência à transferência de carga maiores do que o reportado na literatura (LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C., 2018; MANASA; SILVA; SATHIYANARAYANAN; SUBASRI, 2018; MOHAMMADI; IZADI; SHAHRABI; FATHI *et al.*, 2019). Assim, pode-se dizer que os filmes depositados apresentam características de proteção à corrosão, pois apresentam um aumento no ângulo de fase à baixas frequências, um aumento no valor do módulo de impedância e consequentemente um aumento no valor da resistência do sistema. O filme SiO_2 , entretanto, apresenta um mecanismo de corrosão aparentemente diferente dos outros filmes, influenciando na resposta final de proteção do filme multicamadas.

6. CONCLUSÃO

A proposta inicial deste trabalho foi encontrar uma rota que fosse favorável à deposição de filmes de SiO_2 via deposição atômica com oxidação à plasma, utilizando TDMAS e plasma de oxigênio e variando-se os parâmetros do processo. Buscando incrementar os resultados já presentes na literatura, foi realizada uma busca intensa pelos dados publicados, pois, apesar de alguns estudos já tratarem desse assunto, muitos deles não apresentam caracterizações completas dos filmes obtidos, ou ainda indicam a necessidade de um precursor menos energético para que a deposição seja bem-sucedida. Considerando-se as variações dos parâmetros, observou-se que o aumento no tempo de exposição ao plasma de oxidação (O_2) afeta negativamente a obtenção de um filme semelhante ao óxido de silício. A incorporação de Ar ao plasma de oxidação ($\text{O}_2 + \text{Ar}$) produz um filme semelhante à um subóxido de silício, enquanto sua ausência indica formação de um filme tipo $(\text{OH})\text{SiN}_x(\text{CH}_y)$.

Já o menor tempo de purga do precursor afeta e a remoção de Ar do processo químico autolimitante de deposição alterou a estrutura do filme positivamente, no sentido de formação de um filme tipo SiO_x . O número de ciclos não demonstrou alterações significativas na estrutura do filme formado.

Foi obtida uma rota especialmente interessante para a produção de filmes de óxidos de Si com efetiva retirada da terceira molécula dimetil presente no precursor. Além disso as pequenas quantidades de C apresentadas nas análises aparentam ser provenientes de contaminação atmosférica. Assim, a melhor rota para produção de uma file SiO_2 via PEALD

foi: 4 s de plasma de oxidação, na presença de Ar na mistura do plasma ($O_2 + Ar$), presença de Ar como agente carreador no processo de deposição e 4 s de purga do precursor.

A segunda parte do trabalho visava sintetizar um filme multicamadas à base de SiO_2 e de Al_2O_3 em camadas intercaladas, com uma estrutura semelhante à montmorilonita, e identificar seu potencial no que tange à proteção à corrosão. A deposição desse filme foi realizada a partir dos parâmetros encontrados na primeira etapa, porém ainda não foi possível a deposição de um filme mimetizado da estrutura da montmorilonita. O filme multicamada depositado apresentou estrutura 2:1 de camadas finas de SiO_x e Al_2O_3 . A avaliação da proteção à corrosão do filme multicamadas mostrou que, apesar de uma resistência a corrosão menor do que o filme de SiO_2 , o filme multicamadas apresentou um aumento na impedância em baixas frequências e consequente aumento na resistência total do sistema e na resistência à polarização. Todos os resultados indicam uma boa proteção à corrosão do aço carbono em ambiente altamente agressivo para substrato e os filmes depositados.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- A deposição de filmes de SiO_2 via PEALD ainda possui lacunas como por exemplo o efeito da temperatura no processo. Diminuir a temperatura de processo seria uma boa rota para avaliar a diminuição do custo do processo;
- Os filmes aqui obtidos necessitam ser avaliados com relação ao perfil da multicamada. Uma análise da estrutura de cada camada pode ser realizada utilizando-se a seção transversal do filme;
- Realizar a deposição em nível atômico, ou de camadas mimetizadas da estrutura de MMT, e analisar o comportamento do filme.
- Uma análise do empacotamento 1:1, ou seja, do filme com apenas uma camada SiO_2/Al_2O_3 pode ser realizada em relação à proteção à corrosão.
- Realizar os ensaios de corrosão por um tempo prolongado em uma solução que não simule um ambiente altamente agressivo, e sim a utilização atmosférica do aço carbono.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- SPIGAROLLO, D.C.F.S.; CAMARGO, D.H.S.; CRUZ, N.C.; BUFON, C.C.B.; RANGEL, E.C. Deposição de filmes finos multicamadas SiO_2/Al_2O_3 por deposição atômica à plasma – 1ª Reunião técnica virtual do programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais – POSMAT, 2020.

- SPIGAROLLO, D.C.F.S.; CAMARGO, D.H.S.; CRUZ, N.C.; BUFON, C.C.B.; RANGEL, E.C. Deposition of SiO₂ thin films using Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition for corrosion protection - XLII CBrAVIC, Seropédica, RJ, 2021.
- SPIGAROLLO, D.C.F.S.; CAMARGO, D.H.S.; IVANOF, G.P.S.; CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C. Deposition of SiO₂ thin films using tris(dimethylamino) silane by plasma enhanced atomic layer deposition – XLII CBrAVIC, Sorocaba, SP, 2022.
- SPIGAROLLO, D.C.F.S.; CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C. Characterization of silicon thin films using Tris(dimethylamino)silane by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition – XXI B-MRS Meeting, Maceió, AL, 2023.
- SPIGAROLLO, D.C.F.S.; GETNET, T.G.; RANGEL, R.C.C.; SILVA, T.F.; CRUZ, N.C.; RANGEL, E.C. Less Energetic Routes for the Production of SiO_x Films from Tris (dimethylamino) silane by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition. **Coatings**, v. 13, n. 10, p. 1730, 2023.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADSUL, S. H.; SIVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S.; SONAWANE, S. H. *et al.* Aluminium pillared montmorillonite clay-based self-healing coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ91D. **Surface and Coatings Technology**, 352, p. 445-461, 2018.

AHN, S.; KIM, Y.; KANG, S.; IM, K. *et al.* Low-temperature-atomic-layer-deposition of SiO₂ using various organic precursors. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 35, n. 1, 2016.

ALVES, J. L. **ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE ORGANOMONTMORILONITA BRASILEIRA POR DIFERENTES PROCESSOS DE ORGANOFILIZAÇÃO COM SISTEMAS IÔNICOS, NÃO-IÔNICOS E HÍBRIDOS E SUA APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE PLA**. Campinas. 2017.

AZIMI, M.; PEIGHAMBARDoust, S. J. Methanol Crossover and Selectivity of Nafion/Heteropolyacid/Montmorillonite Nanocomposite Proton Exchange Membranes for DMFC Applications. **Iranian Journal Of Chemical Engineering**, 14, n. 3, p. 65-81, 2017.

BARBALHO, G. H. Incorporação de Montmorilonita Organofílica em Termoplásticos Para a Produção de Nanocompósitos. **HOLOS**, 1, n. 34, p. 14 p, 2018.

BASUVALINGAM, S. B.; MACCO, B.; KNOOPS, H. C. M.; MELSKENS, J. *et al.* Comparison of thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition of niobium oxide thin films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, p. 9 p, 2018.

BATAN, A.; FRANQUET, A.; VEREECKEN, J.; RENIERS, F. Characterisation of the silicon nitride thin films deposited by plasma magnetron. **Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films**, 40, n. 3-4, p. 754-757, 2008.

BATTAGLIN, F. A. D. Abordagem inovadora com plasma de baixa temperatura para a deposição de filmes a partir do acetilacetato de alumínio. 2016.

BERTOULI, P. T.; FRIZZO, V. P.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C. *et al.* Caracterização mecânica e de proteção à corrosão do aço carbono resvestido com tinta em pó base epoxi contendo montmorilonita funcionalizada com silano. **Tecnologia em Metalurgia, Metais e Mineração**, 11, n. 2, p. 180-186, 2014.

BURTON, B.; KANG, S.; RHEE, S.; GEORGE, S. SiO₂ atomic layer deposition using tris (dimethylamino) silane and hydrogen peroxide studied by in situ transmission FTIR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113, n. 19, p. 8249-8257, 2009.

BURTON, B. B.; KANG, S. W.; RHEE, S. W.; GEORGE, S. M. SiO₂ Atomic Layer Deposition Using Tris(dimethylamino)silane and Hydrogen Peroxide Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113, n. 19, p. 8249-8257, 2009/05/14 2009.

CARVAS, G. S. F.; AOKI, I. V., 2018, São Paulo. **Efeito autorreparador em primer carregado com inibidor de corrosão encapsulado em halosita combinado com esmalte base água.**

CHICO, B.; DE LA FUENTE, D.; DÍAZ, I.; SIMANCAS, J. *et al.* Annual atmospheric corrosion of carbon steel worldwide. An integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT databases. **Materials**, 10, n. 6, p. 601, 2017.

CHOU, J. S.; LEE, S. C. Effect of porosity on infrared-absorption spectra of silicon dioxide. **Journal of Applied Physics**, 77, n. 4, p. 1805-1807, 1995.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S. ARGILAS ESPECIAIS: ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS – UMA REVISÃO. **Química Nova**, 30, n. 5, p. 1282 - 1294, 2007.

DA SILVA SOBRINHO, A.; SCHÜHLER, N.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.; WERTHEIMER, M. *et al.* Plasma-deposited silicon oxide and silicon nitride films on poly (ethylene terephthalate): a multitechnique study of the interphase regions. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 16, n. 4, p. 2021-2030, 1998.

DINGEMANS, G.; VAN HELVOIRT, C.; PIERREUX, D.; KEUNING, W. *et al.* Plasma-assisted ALD for the conformal deposition of SiO₂: process, material and electronic properties. **Journal of the Electrochemical Society**, 159, n. 3, p. H277, 2012.

EMSLIE, D. J. H.; CHADHA, P.; PRICE, J. S. Metal ALD and pulsed CVD: Fundamental reactions and links with solution chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, 257, n. 23, p. 3282-3296, 2013/12/01/ 2013.

FANG, G.-Y.; XU, L.-N.; CAO, Y.-Q.; WANG, L.-G. *et al.* Self-catalysis by aminosilanes and strong surface oxidation by O₂ plasma in plasma-enhanced atomic layer deposition of high-quality SiO₂. **Chemical Communications**, 51, n. 7, p. 1341-1344, 2015.

FENG, Y.-L.; WANG, C.; MAO, N.; WANG, M.-T. *et al.* Research Progress of Organic Modified Montmorillonite. **Advances in Materials**, 6, n. 3, p. 20-23, 2017.

FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M. *et al.* Modificação da Morfologia de Membrana de Polietersulfona a Partir da Presença de Argila Montmorilonita. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 11, n. 3, p. 171 - 178, 2017.

GEBHARD, M.; MAI, L.; BANKO, L.; MITSCHKER, F. *et al.* PEALD of SiO₂ and Al₂O₃ thin films on polypropylene: Investigations of the film growth at the interface, stress, and gas barrier properties of dyads. **ACS applied materials & interfaces**, 10, n. 8, p. 7422-7434, 2018.

GENTIL, V. **Corrosão**. Grupo Gen-LTC, 2000. 8521617798.

GEORGE, S. M. Atomic layer deposition: an overview. **Chemical reviews**, 110, n. 1, p. 111-131, 2010.

GHAZI, A.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B. *et al.* The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating. **Corrosion Science**, 94, p. 207-217, 2015.

GONÇALVES, T. M. Efeito da oxidação eletrolítica assistida a plasma sobre a resistência à corrosão do magnésio em solução simulada de fluido corpóreo. 2019.

GRACHEV, D. A.; LEGKOV, A. M.; CHUNIN, I. I.; ERSHOV, A. V. Luminescent property modification of SiO_x/Al₂O₃ multilayers by annealing and hydrogenation. **Journal of Physics: Conference Series**, 816, n. 1, p. 012007, 2017/03/01 2017.

GUO, H. C.; YE, E.; LI, Z.; HAN, M.-Y. *et al.* Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials. **Materials Science and Engineering: C**, 70, p. 1182-1191, 2017.

HABIB, S.; SHAKOOR, R.; KAHRAMAN, R. A focused review on smart carriers tailored for corrosion protection: Developments, applications, and challenges. **Progress in Organic Coatings**, 154, p. 106218, 2021.

HAYS, G. F. **Now is th time**. 2015.

HERNANDEZ, M.; ARROYAVE, C., 2020, **Corrosion and protection challenges and opportunities in the frama of Circular Economy**.

HIROSE, F.; KINOSHITA, Y.; SHIBUYA, S.; NARITA, Y. *et al.* Low-temperature-atomic-layer-deposition of SiO₂ with Tris (dimethylamino) silane (TDMAS) and Ozone using Temperature Controlled Water Vapor Treatment. **ECS Transactions**, 19, n. 2, p. 417, 2009.

HIROSE, F.; KINOSHITA, Y.; SHIBUYA, S.; NARITA, Y. *et al.* Atomic layer deposition of SiO₂ from Tris(dimethylamino)silane and ozone by using temperature-controlled water vapor treatment. **Thin Solid Films**, 519, n. 1, p. 270-275, 2010/10/29/ 2010.

HONG-PING MA AND LIN GU AND YI SHEN AND WEI HUANG AND YU-HANG LIU AND JING-TAO ZHU AND QING-CHUN, Z. Annealing effect on SiN_x/SiO₂ superlattice

with ultrathin sublayer fabricated using plasma-enhanced atomic layer deposition. **Ceramics International**, 48, n. 15, p. 22123-22130, 2022.

HOSSEINI, M. G.; JAFARI, M.; NAJJAR, R. Effect of polyaniline-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coating on Al 5000. **Surface and coatings technology**, n. 206, p. 280 - 286, 2011.

HOU, B.; LI, X.; MA, X.; DU, C. *et al.* The cost of corrosion in China. **Materials Degradation**, 2017.

HU LI AND TOMOKO ITO AND KAZUHIRO KARAHASHI AND MUNEHITO KAGAYA AND TSUYOSHI MORIYA AND MASAOKI MATSUKUMA AND SATOSHI, H. Experimental and numerical analysis of the effects of ion bombardment in silicon oxide (SiO₂) plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) processes. **Japanese Journal of Applied Physics**, 59, n. SJ, p. SJJ A01, apr 2020.

JAGANNATH, R.; NARAYAN, B.; SANTANU, D.; SAIKAT, M. Studies on the formation of mullite from diphasic Al₂O₃-SiO₂ gel by fourier transform infrared spectroscopy. 2011.

JOU, L. M. **Montmorilonita como inibidor de corrosão**. Rio de Janeiro. 2016.

JU-HWAN HAN AND SU HO LIM AND JIN-MYUNG CHOI AND SEONG-HYEON LEE AND WOJIN JEON AND JIN-SEONG, P. Optimization of a SiO_x/SiN_xO_yCz multilayer structure for a reliable gas diffusion barrier via low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition. **Ceramics International**, 45, n. 6, p. 7407-7412, 2019.

KIM, D. H. A. L. H. J. A. J. H. A. S. B. A. K. W.-H. A. P. T. J. Thermal Atomic Layer Deposition of Device-Quality SiO₂ Thin Films under 100 °C Using an Aminodisilane Precursor. **Chemistry of Materials**, 31, n. 15, p. 5502-5508, 2019.

KIM, L. H.; KIM, K.; PARK, S.; JEONG, Y. J. *et al.* Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminate Thin Film Encapsulation for Organic Thin Film Transistors via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. **Applied Materials and Interfaces**, 6, p. 6731-6738, 2014.

KINOSHITA, Y.; HIROSE, F.; MIYA, H.; HIRAHARA, K. *et al.* Infrared study of tris (dimethylamino) silane adsorption and ozone irradiation on Si (100) surfaces for ALD of SiO₂. **Electrochemical and Solid-State Letters**, 10, n. 10, p. G80, 2007.

KNOOPS, H. C.; FARAZ, T.; ARTS, K.; KESSELS, W. M. Status and prospects of plasma-assisted atomic layer deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 37, n. 3, p. 030902, 2019.

KOCH, G. Cost of corrosion. **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies**, 2017.

LEE, W.-J.; YUN, E.-Y.; LEE, H.-B.-R.; HONG, S. W. *et al.* Ultrathin effective TiN protective films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition for high performance metallic bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Applied Surface Science**, 519, p. 146215, 2020/07/30/ 2020.

LI, J.; WU, J.; ZHOU, C.; HAN, B. *et al.* On the dissociative chemisorption of tris (dimethylamino) silane on hydroxylated SiO₂ (001) surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113, n. 22, p. 9731-9736, 2009.

LI, M.; JIN, Z.-X.; ZHANG, W.; BAI, Y.-H. *et al.* Comparison of chemical stability and corrosion resistance of group IV metal oxide films formed by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition. **Scientific Reports**, 9, n. 1, p. 10438, 2019/07/18 2019.

LI, W.; CHENG, J.; ZHENG, Z.; LIU, Q. *et al.* Impact of aminosilane and silanol precursor structure on atomic layer deposition process. **Applied Surface Science**, 621, p. 156869, 2023.

LIMA, A. C. **Montmorilonitas Como Pigmentos Anticorrosivos**. UFRJ. Rio de Janeiro. 2018.

LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. Montmorillonite as corrosion protective pigment. **Corrosion Science**, 141, p. 182-194, 2018.

LIMA, A. C.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. Montmorillonite as corrosion protective pigment. **Corrosion Science**, 2018.

LIMA, R. R. C. **Aplicação de Argilas Modificadas no Abrandamento de Águas Duras**. Natal. 2017.

LINS, V. D. F. C.; REIS, G. F. D. A.; ARAÚJO, C. R. D.; MATENCIO, T. Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels. **Applied Surface Science**, 253, n. 5, p. 2875-2884, 2006.

LOPES, B. B.; RANGEL, R. C.; ANTONIO, C. A.; DURRANT, S. F. *et al.* Mechanical and tribological properties of plasma deposited aC: H: Si: O films. **Nanoindentation in Materials Science**, 8, p. 179-202, 2012.

LOPES, J. F. S. C.; DE OLIVEIRA FURQUIM, F.; RANGEL, E. C.; DURRANT, S. F. Characterization of Plasma-deposited aC: H: Si: F: N Films. **Materials Research**, 24, 2021.

LU, Z.; SANTOS-FILHO, P.; STEVENS, G.; WILLIAMS, M. J. *et al.* Fourier transform infrared study of rapid thermal annealing of a-Si:N:H(D) films prepared by remote plasma-

enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 13, n. 3, p. 607-613, 1995.

MA, H.-P.; YANG, J.-H.; YANG, J.-G.; ZHU, L.-Y. *et al.* Systematic study of the SiO_x film with different stoichiometry by plasma-enhanced atomic layer deposition and its application in SiO_x/SiO₂ super-lattice. **Nanomaterials**, 9, n. 1, p. 55, 2019.

MA, Y.; LYU, L.; GUO, Y.; FU, Y. *et al.* Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions. **Polymer**, 2017.

MAEDA, E.; NABATAME, T.; HIROSE, M.; INOUE, M. *et al.* Correlation between SiO₂ growth rate and difference in electronegativity of metal–oxide underlayers for plasma enhanced atomic layer deposition using tris(dimethylamino)silane precursor. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 38, n. 3, p. 032409, 2020a.

MAEDA, E.; NABATAME, T.; HIROSE, M.; INOUE, M. *et al.* Correlation between SiO₂ growth rate and difference in electronegativity of metal–oxide underlayers for plasma enhanced atomic layer deposition using tris(dimethylamino)silane precursor. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 38, n. 3, 2020b.

MANASA, S.; SILVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S.; SUBASRI, S. G. R. Montmorillonite nanoclay-based self-healing coatings on AA2024-T4. **Journal of Coatings Technology and Research**, n. 15, p. 721-735, 2018.

MANSFELD, F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. **Corrosion**, 37, n. 5, p. 301-307, 1981.

MASCAGNI, D. B. T.; SOUZA, M. E. P. D.; FREIRE, C. M. D. A.; SILVA, S. L. *et al.* Corrosion Resistance of 2024 Aluminium Alloy Coated with Plasma Deposited a C:H:Si:O films. **Materials Research**, 17, n. 6, p. 1449-1465, 2014.

Melhor prevenir que remediar. **Corrosão e Proteção**, n. 61, p. 4, 2016.

MELO, J. **DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DESEMPENHO MECÂNICO DE CONCRETOS ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM NANOCOMPÓSITOS**. 2014. -.

MICCICHÈ, F.; FISCHÉ, H.; VARLEY, R.; ZWAAG, S. V. D. Moisture induced crack filling in barrier coatings containing montmorillonite as an expandable phase. **Surface and Coatings Technology** 202, p. 3346-3353, 2008.

MO, C.; YUAN, Z.; ZHANG, L.; XIE, C. Infrared absorption spectra of nano-alumina. **Nanostructured materials**, 2, n. 1, p. 47-54, 1993.

MOHAMMADI, I.; IZADI, M.; SHAHRABI, T.; FATHI, D. *et al.* Enhanced epoxy coating based on cerium loaded Na-montmorillonite as active anti-corrosive nanoreservoirs for corrosion protection of mild steel: Synthesis, characterization and electrochemical behaviour. **Progress in Organic Coatings**, 131, p. 119-130, 2019.

NAPARI, M.; LAHTINEN, M.; VESELOV, A.; JULIN, J. *et al.* Room-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of ZnO: Film growth dependence on the PEALD reactor configuration. **Surface and Coatings Technology**, 2017.

PARK, H.; KIM, T. K.; CHO, S. W.; JANG, H. S. *et al.* Large-scale synthesis of uniform hexagonal boron nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition. **Scientific Reports**, p. 8 p, 2017.

PISA, U. D. Open Leand Atomic Layer Deposition System - System Manual. INSTRUMENTS, O. 1 2010.

POE, B. T.; MCMILLAN, P. F.; ANGELL, C. A.; SATO, R. Al and Si coordination in SiO₂-Al₂O₃ glasses and liquids: A study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations. **Chemical Geology**, 96, n. 3-4, p. 333-349, 1992.

Portal Fator Brasil. 2016.

PROFIJT, H. B.; POTTS, S. E.; VAN DE SANDEN, M. C. M.; KESSELS, W. M. M. Plasma-assisted atomic layer deposition: Basics, opportunities, and challenges. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films**, 29, n. 5, 2011. Review.

PUTKONEN, M.; BOSUND, M.; YLIVAARA, O. M. E.; PUURUNEN, R. L. *et al.* Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition of SiO₂ using commercial silicon precursors. **Thin Solid Films**, p. 93-98, 2014.

RANGEL, E. C. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD**. Campinas. 1999.

RANGEL, E. C.; DURRANT, S. F.; RANGEL, R. C.; KAYAMA, M. E. *et al.* Amorphous carbon nitrogenated films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**, 515, n. 4, p. 1561-1567, 2006.

RANGEL, R. C.; CRUZ, N. C.; MILELLA, A.; FRACASSI, F. *et al.* Barrier and mechanical properties of carbon steel coated with SiO_x/SiO_xCyHz gradual films prepared by PECVD. **Surface and Coatings Technology**, 378, p. 124996, 2019.

RANGEL, R. C. C.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C. Role of the Plasma Activation Degree on Densification of Organosilicon Films. **Materials**, 13, n. 1, p. 25, 2020.

RANGEL, R. D. C. C. **EFEITO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMAS SOBRE A BIOATIVIDADE DE TITÂNIO**. Sorocaba. 2012.

RENLUND, G. M.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. **Journal of Materials Research**, 6, n. 12, p. 2723-2734, 1991.

RIBEIRO, R. P. **Efeito do tratamento de oxidação a plasma na produção de uma bicamada SiO_x/SiO_xCyHz**. Sorocaba. 2017.

SATOSHI KAMIYAMA AND TAKAYOSHI MIURA AND YASUO, N. Comparison between SiO₂ films deposited by atomic layer deposition with SiH₂ N(CH₃)₂ and SiH N(CH₃)₂ precursors. **Thin Solid Films**, 515, n. 4, p. 1517-1521, 2006.

SCAFFARO, R.; MAIO, A. Enhancing the mechanical performance of polymer based nanocomposites by plasma-modification of nanoparticles. **Polymer Testing**, p. 889 - 894, 2012.

SCARDERA, G.; PUZZER, T.; CONIBEER, G.; GREEN, M. Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films. **Journal of Applied Physics**, 104, n. 10, p. 104310, 2008.

SHEK, C.; LAI, J.; GU, T.; LIN, G. Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al₂O₃ powders. **Nanostructured Materials**, 8, n. 5, p. 605-610, 1997.

SHIN, D.; SONG, H.; LEE, M.; PARK, H. *et al.* Plasma-enhanced atomic layer deposition of low temperature silicon dioxide films using di-isopropylaminosilane as a precursor. **Thin Solids Films**, 660, p. 572-577, 2018.

SILVA, M. C. S. Correlação entre impedância eletroquímica e propriedades de revestimentos orgânicos. **Rio de Janeiro**, 2006.

SILVA, R. M. L. D. **Capacitores híbridos ultracompactos para análise da magnetocapacitância em filmes finos de semicondutor orgânico**. Sorocaba. 2018.

TOMIELLO, S. S. **Tratamento termoquímico assistido à plasma para incremento da resistência à corrosão do aço carbono**. Caxias do Sul. 2014.

TSU, D. V.; LUCOVSKY, G.; MANTINI, M. Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition. **Physical Review B**, 33, n. 10, p. 7069, 1986.

ULAETO, S. B.; RAJAN, R.; PANCRECIOS, J. K.; RAJAN, T. P. D. *et al.* Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. **Progress in Organic Coatings**, p. 294-314, 2017.

VALLAT, R.; EYCHENNE, R. G.; VALLÉE, C. Selective deposition of Ta₂O₅ by adding plasma etching super-cycles in plasma enhanced atomic layer deposition steps. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 35, p. 7 p, 2017.

VELLO, T. P. Desenvolvimento e caracterização de sensores capacitivos a partir de dielétricos híbridos para biodetecção.

WIKTOR NIEMIEC AND PRZEMYSŁAW SZCZYGIEL AND PIOTR JELEŃ AND MIROSŁAW, H. IR investigation on silicon oxycarbide structure obtained from precursors with 1:1 silicon to carbon atoms ratio and various carbon atoms distribution. **Journal of Molecular Structure**, 1164, p. 217-226, 2018.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003. 8531407494.

WROBEL, A. M.; BLASZCZYK-LEZAK, I.; UZNANSKI, P.; GLEBOCKI, B. Silicon Carbonitride (SiCN) Films by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD from Tris (dimethylamino) silane as Novel Single-Source Precursor. **Chemical Vapor Deposition**, 16, n. 7-9, p. 211-215, 2010.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Orlando: Academic Press, 1995.

ZHANG, F.; JU, P.; PAN, M.; ZHANG, D. *et al.* Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corrosion Science**, 144, p. 74-88, 2018.

ZHANG, Y.; SHAO, Y.; SHI, Q.; MENG, Y. W. A. G. *et al.* Effect of polyaniline/montmorillonite content on the corrosion protection of epoxy coating. **Anti - Corrosion Methods and Material**, 64, p. 75-82, 2017.