

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Guilherme Fernandes Nielsen

**FILMES ORGÂNICOS CONTENDO ÓXIDO DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS A
PLASMA**

**SOROCABA
2011**

Guilherme Fernandes Nielsen

**FILMES ORGÂNICOS CONTENDO ÓXIDO DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS A
PLASMA**

Dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Curso de Mestrado, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em ciência e engenharia de interfaces sob a orientação da Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

**SOROCABA
2011**

Fernandes Nielsen, Guilherme
Filmes Orgânicos Contendo Óxido de Alumínio
Depositados a Plasma/ Guilherme Fernandes Nielsen,
2011.

82 f. : Il.


Orientadora: Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, 2011.

1. Filmes finos. 2. PEVCD. 3. Óxido de Alumínio 4.
Acetilacetato de Alumínio. 5. FTIR. 6. MEV. 7. DRX.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GUILHERME FERNANDES NIELSEN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de junho do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Campus Experimental da UNESP de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Campus Experimental de Sorocaba, Prof. Dr. ROGÉRIO VALENTIM GELAMO do(a) Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas / Universidade Federal do Triângulo Mineiro - Uftm, Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI do(a) Campus Experimental de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GUILHERME FERNANDES NIELSEN, intitulado "FILMES ORGANICOS CONTENDO ÓXIDO DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS A PLASMA". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Prof. Dr. ROGÉRIO VALENTIM GELAMO


Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pela orientação deste trabalho.

À minha amiga Rita por me ajudar nas discussões deste trabalho e, principalmente, pela amizade.

Aos professores do posmat: Elidiane Cipriano Rangel, Nilson Cristino da Cruz, José Roberto Ribeiro Bortoleto, Steven Frederick Durrant e Sandro Donnini Mancini.

Ao Luiz Henrique Ferreira Silva pela ajuda na montagem do aparato experimental e nas deposições.

Ao aluno de iniciação científica Leonardo Arruda Duarte Bandeira.

Aos colegas do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo: Selma Luiza e Silva, o pessoal da divisão de caracterização física, Damaris Fernandes e Luis Cláudio de Oliveira.

Ao Gilvan Junior da Silva pelas análises de MEV.

Ao pessoal da UNESP: Lilian, Janete e Amanda.

À Eliziane pela ajuda em algumas etapas deste trabalho.

À minha amiga Thalita Benetello.

Aos colegas do POSMAT.

À minha Família pelo apoio.

À Gleice pelo apoio na fase final deste trabalho.

Ao CNPq, Capes e Fapesp que deram suporte financeiro a este trabalho.

*"Montanhas não podem ser
vencidas, exceto por caminhos
sinuosos."*

Johann Goethe

Nielsen, G. F. **FILMES ORGÂNICOS CONTENDO ÓXIDO DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS A PLASMA**. 2011. 82f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2011.

Resumo

Filmes finos de alumina vêm sendo amplamente estudados em função de suas propriedades físicas e químicas. Em aplicações industriais, filmes de alumina são utilizados, por exemplo, em ferramentas de corte e em circuitos microeletrônicos. Neste trabalho empregou-se o processo de PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) para sintetizar filmes contendo óxido de alumínio. Os filmes foram depositados a partir de plasmas excitados por radiofrequência (13,56 MHz) em misturas de acetilacetato de alumínio e argônio. Uma configuração experimental inédita foi empregada para permitir a incorporação de alumínio nos filmes: o pó do organometálico foi colocado diretamente no eletrodo por onde um plasma de argônio foi excitado. A pulverização catódica aliada a sublimação do organometálico faz com que haja, em determinadas condições, a deposição de filmes contendo alumina. Foram avaliados os efeitos da pressão do plasma e da potência do sinal de excitação nas propriedades dos filmes resultantes. A técnica de perfilometria foi utilizada para determinar a espessura da camada depositada. Difração de raios-X (DRX), com a incidência de ângulos rasantes, foi empregada para investigar a estrutura do material. As técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram respectivamente utilizadas para analisar a estrutura e a composição química dos filmes. A morfologia das amostras preparadas sobre aço-inoxidável foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) enquanto a dureza foi avaliada por nanoindentação. Foram obtidos filmes amorfos com espessuras de até 7 μm que contêm carbono, alumínio, oxigênio e hidrogênio. Observou-se que as proporções de alumínio e carbono são altamente dependentes da energia cinética dos íons presentes no

plasma. Os filmes apresentaram uma matriz uniforme com a presença de particulados e, em alguns casos, de trincas. A proporção destes defeitos depende dos parâmetros de excitação dos plasmas.

Palavras chaves: Filmes Finos, PEVCD, Óxido de Alumínio, Acetilacetonato de Alumínio, FTIR, MEV, DRX.

Nielsen, G. F. **PLASMA DEPOSITED ORGANIC FILMS CONTAINING ALUMINUM OXIDE**. 2011. 82f. Dissertation (Master of Science in Materials Science and Technology) - UNESP, Sorocaba, 2011.

Abstract

Recently aluminum oxide thin films have been widely studied due to their important physical and chemical properties. Depositions in cutting tools and in microelectronic circuits are examples of industrial applications of aluminum oxide films. In this work, alumina-containing films were prepared by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) using a new configuration of the plasma system: the metalorganic powder was placed directly on the powered electrode while the substrates were mounted on the grounded topmost electrode. The plasma was excited by applying radiofrequency (13.56 MHz) power to the lower electrode in an argon atmosphere. The sputtering combined with the sublimation of the organometallic compound enabled the growth of an alumina-containing organic layer. The effect of the plasma excitation parameters on the properties of the resulting films was studied. Film thickness was measured using profilometry. Grazing angle incidence X-ray diffractometry (GAXRD) was used to determine the structure of the films. Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques were used to analyze chemical structure and composition, respectively. The surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) while film hardness was evaluated by nanoindentation. Amorphous organic films were deposited with thicknesses of up to 7 μm . The films were composed of aluminum, carbon, oxygen and hydrogen, the proportions of carbon and aluminum being strongly dependent on the kinetic energy of the ions. The film surface was uniform but presented particulates and, in some cases, wrinkles. The proportion of such defects depends on the plasma excitation parameters.

Key words: Thin Films, PECVD, Aluminum Oxide, Aluminum Acetylacetonate, FTIR, SEM, GAXRD.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO TEÓRICA	15
2.1	O Plasma	15
2.2	PECVD	17
3	MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	21
3.1	Perfilometria	21
3.2	Difração de Raios-X	22
3.2.1	Difração de raios-X utilizando ângulo rasante	23
3.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	23
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	25
3.4.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva	27
3.5	Nanoindentação	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	Materiais	29
4.2	Deposição de filmes	29
4.2.1	Limpeza das amostras	29
4.2.2	Método de deposição	30
4.3	Caracterização dos filmes	32
4.3.1	Espessura	32
4.3.2	Difração de Raios-X	33
4.3.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	33
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	34
4.3.5	Dureza	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Filmes Depositados em Plasmas de 19 Pa	35
5.1.1	Espessura e Temperatura	35
5.1.2	Estrutura	37
5.1.3	Estrutura Molecular e Composição Química	39
5.1.4	Morfologia e Composição Química	44
5.1.5	Dureza	55
5.2	Filmes Depositados em Plasmas de 11 Pa	57
5.2.1	Espessura	57
5.2.2	Estrutura	59
5.2.3	Estrutura Molecular e Composição Química	61
5.2.4	Morfologia e Composição Química	64

5.2.5	Dureza.....	71
6	CONCLUSÕES	73
7	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	75
	TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS.....	76
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Filmes de óxidos de alumínio (alumina) possuem várias aplicações. Normalmente, filmes de alumina são utilizados como camadas passivadoras da corrosão em dispositivos expostos a ambientes agressivos, como revestimentos endurecedores em ferramentas de corte (KHANNA e BHAT, 2006) e como barreira dielétrica em circuitos eletrônicos (OGITA, 2008). Tais aplicações devem-se às propriedades como elevada dureza, alta resistência ao desgaste e à corrosão, estabilidade física a elevadas temperaturas e resistividade elétrica apresentadas pela alumina.

A alumina estequiométrica Al_2O_3 pode existir nas fases amorfas e cristalinas. Dentre as fases cristalinas podem ocorrer as variações α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 e κ - Al_2O_3 , sendo que a mais atrativa para aplicações tecnológicas é a fase termodinamicamente estável α (KHANNA e BHAT, 2006), que associa inércia química a elevados valores de dureza (até 28,8 GPa) (CIBERT et al, 2008).

Os filmes de alumina podem ser obtidos através de diversas técnicas, tais como *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*), pulverização catódica (*Sputtering*), *PECVD* (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), *ALD* (*Atomic Layer Deposition*), ablação a laser, Sol-gel e evaporação reativa. O método mais utilizado para o preparado destes materiais é o *CVD* (CHOWDHURI e TAKOUDIS, 2004; MARUYAMA e ARAI, 1992) que envolve a dissociação iônica e/ou reações químicas de vapores de compostos contendo alumínio ativados pelo calor, formando um produto sólido e estável que pode ser um pó ou um filme (CHOY, 2003). Esta técnica, no entanto, possui uma grave limitação: a precipitação de fases cristalinas estáveis da alumina exige temperaturas acima de 1000 °C (SCHNEIDER et al, 1997), tornando o método inviável para o recobrimento de uma série de materiais sensíveis a

altas temperaturas como o aço carbono, que pode sofrer transição de fase em torno de 727°C (CALLISTER, 2007).

ALD é um processo que vem sendo muito utilizado para depositar filmes finos de alumina. Esta técnica consiste na reação química controlada de organometálicos a partir de ciclos alternados da injeção entre moléculas precursoras e gases. Com esta técnica, tem-se obtido filmes de alumina com baixas taxas de contaminação e a temperaturas reduzidas, porém, sob uma taxa de deposição consideravelmente baixa (LIANG, 2008; NISKANEN et al, 2005; SEMAN et al, 2008).

A técnica de deposição de vapor químico estimulada a plasma (PECVD) aparece como uma alternativa interessante para a síntese de filmes contendo óxidos de alumínio (MIYAJIMA et al, 2010). Como no plasma as espécies precursoras são, de maneira geral, energéticas, o que contribui efetivamente para a formação das fases cristalinas, a temperatura do substrato pode ser reduzida. Há relatos da obtenção de α -, γ - Al_2O_3 e da mistura destas fases para temperaturas entre 450 e 650 °C (TABERSKY et al,1996; TÄSCHNER et al, 1998). A redução na temperatura é considerável, mas as taxas de deposição ainda são baixas, inviabilizando aplicações práticas em larga escala.

Uma técnica de deposição a plasma que apresenta resultados promissores é a deposição por *magnetron sputtering*. Filmes amorfos foram obtidos a baixas temperaturas (BUNSHAH e SCRRAMM, 1977; CREMER et al, 1999; SCHNEIDER et al, 1997) enquanto que os constituídos pela fase α foram sintetizados a 780 °C (ZYWITZKI e HOETZSCH, 1996; ZYWITZKI e HOETZSCH, 1997). Verificou-se, em outro estudo, que a associação de aquecimento e polarização do substrato com radiofrequência, permitiu a redução da temperatura de formação da α - Al_2O_3 para 460 °C (YAMADA e TAKAMURA, 2001). Khanna e Bhat (2006) obtiveram filmes γ - Al_2O_3 por *magnetron sputtering* sem nenhum aquecimento do substrato. Este resultado foi atribuído ao aumento na taxa de

bombardeamento iônico do filme, promovido pelo aumento do fluxo de íons em tal configuração do sistema. Kyrylov et al (2005) demonstraram que o grau de bombardeamento iônico da estrutura em crescimento tem papel decisivo na formação de fases cristalinas. Portanto, a diminuição na temperatura de obtenção das fases cristalinas, abre um amplo leque de aplicações para os óxidos de alumínio como camadas protetoras para uma série de materiais.

Nas técnicas de deposição a plasma são normalmente usados precursores organometálicos como o trimetilalumínio (VASQUES et al, 2005), trimetilalano (CHRYSSOU e PITT, 1997) e acetilacetonato de alumínio (YU-WEN ZHAO e SUHR, 1992) e o haleto inorgânico cloreto de alumínio (WANG; LIN; HON, 1997). Destes precursores citados, o acetilacetonato de alumínio se destaca devido ao seu baixo preço e a facilidade com o manuseio comparado aos outros organometálicos (NABLE et al, 2004). Dessa forma, este organometálico é o mais versátil e mais viável para uma possível aplicação industrial.

Neste trabalho, plasmas de misturas de argônio e de vapor de acetilacetonato de alumínio foram utilizados para a deposição de filmes contendo óxido de alumínio, empregando-se uma configuração original para o processo de PECVD. Investigou-se qual a condição de pressão e potência que produziram a maior incorporação de óxido de alumínio nas amostras nestas condições.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 O Plasma

O plasma é considerado o quarto estado da matéria. Trata-se um gás consideravelmente ionizado composto por elétrons, radicais livres, espécies em estados neutros, excitados ou ionizados. Neste sistema, a distribuição de cargas é praticamente neutra, ou seja, o plasma possui concentrações equivalentes de espécies com cargas de sinais opostos (GOLDSTON e RUTHERFORD, 1995). Na natureza, o plasma é encontrado em descargas elétricas, auroras boreais, etc. Já em laboratório, o plasma pode ser gerado a partir de campos elétricos, reações nucleares e calor.

A maneira mais simples de se gerar e manter um estado de plasma é através da aplicação de um campo elétrico a um gás a baixa pressão (plasmas de baixa pressão). Os elétrons livres do gás são acelerados pela ação do campo, aumentando consideravelmente suas energias cinéticas. Colisões inelásticas entre elétrons rápidos e átomos ou moléculas do gás podem transferir energia suficiente para a produção de íons, mais elétrons, radicais livres e espécies em estados excitados. A formação do filme ocorre quando compostos orgânicos ou organometálicos são utilizados como atmosferas para gerar o plasma. O impacto de elétrons energéticos com moléculas orgânicas produz fragmentos reativos, os radicais livres, que devido à sua natureza altamente instável, tende a se recombinar com espécies das superfícies expostas ao plasmas, formando um filme. Além disto, espécies em estados excitados, que possuem tempos de vida da ordem de 10^{-8} s, retornam continuamente para o estado fundamental com a emissão do excesso de energia na forma de luz. Desta forma, os plasmas de baixa pressão apresentam luminescência, característica do processo de deexcitação atômica e, por esta razão, são conhecidos como plasmas de descarga luminescente (YASUDA, 2005).

Como estes plasmas são gerados em atmosferas com pressões menores do que a atmosférica, reatores, como o ilustrado na figura 2.1.1, são utilizados para controlar o processo. Nesta figura é ilustrado um sistema composto por uma câmara de vácuo (a), dois eletrodos circulares e paralelos no interior do reator (b), entradas (c) e saídas (d) de gases do reator e um sistema de vácuo. Durante a descarga de plasma, o gás ou a mistura de gases normalmente flui através do reator. O plasma é gerado pela aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. O campo elétrico gerado entre as placas acelera os elétrons livres do gás, sendo este fenômeno essencial para o estabelecimento da fase plasma. Vale ressaltar que diferentes tipos de configurações (capacitiva, indutiva, etc) e de sinais de excitação (tensão contínua, de baixa, média ou alta frequência) podem ser empregados para o estabelecimento da descarga. As propriedades do plasma resultante certamente dependem dos parâmetros utilizados para a sua excitação (MOROSOFF, 1990).

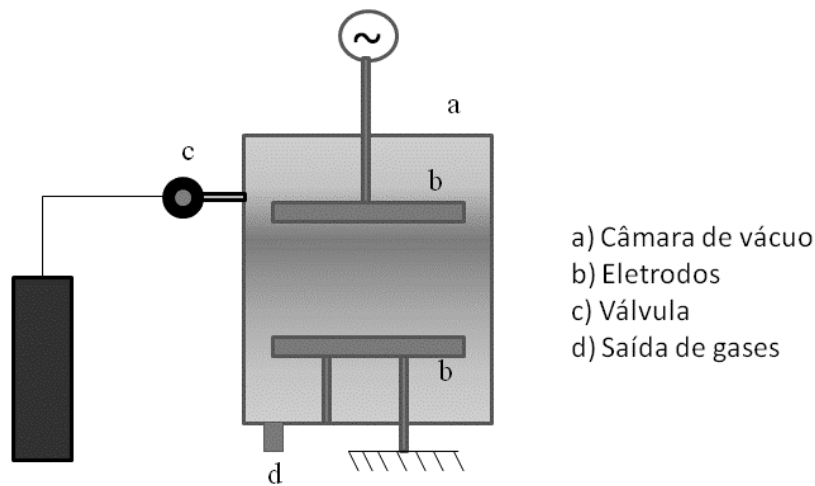


Fig. 2.1.1: Esquema de um reator para a descarga de plasma.

2.2 PECVD

A técnica de deposição de vapor químico estimulada a plasma (PECVD, do inglês: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) é um processo onde ocorre a formação de filmes quando o plasma é estabelecido a partir de atmosferas contendo compostos orgânicos ou organometálicos. Ao colidirem inelasticamente com elétrons rápidos, as moléculas precursoras podem receber energia suficiente para serem fragmentadas em uma série de diferentes espécies. A recombinação destas espécies pode dar origem à formação de filmes ou de pós nas superfícies próximas ou em contato com a descarga (MOROSOFF, 1990). Dependendo da atividade do plasma, os radicais livres podem se recombinar na fase plasma antes de estabelecer ligações com a superfície. Estes novos radicais podem ser mais uma vez fragmentados por ação do plasma e se recombinar novamente antes de passar para a fase sólida. Na verdade, esta multiplicidade de diferentes reações que podem ocorrer no plasma, torna o processo de crescimento do filme totalmente aleatório e, desta forma, empírico (YASUDA, 2005).

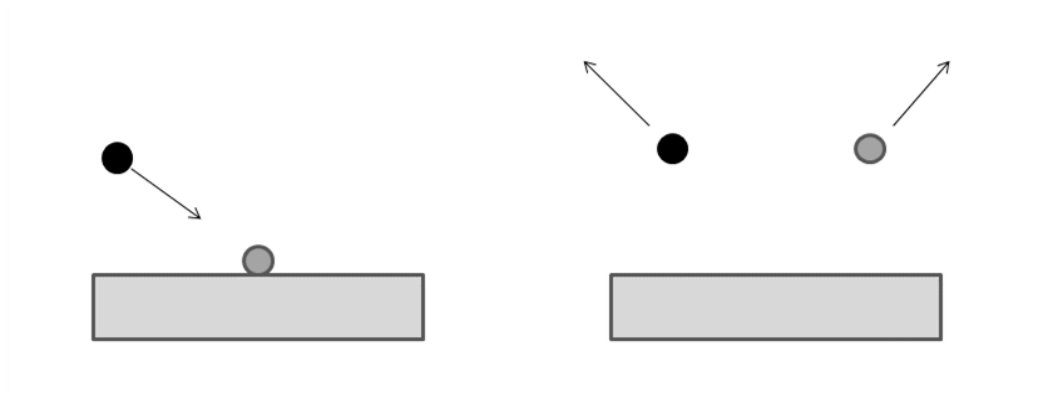
A energia cinética média dos elétrons numa descarga de plasma, pode variar entre 1 - 10 eV, sendo que alguns elétrons podem ser mais enérgicos que este valor médio (MOROSOFF, 1990). Elétrons com esta faixa de energia podem quebrar ligações químicas, visto que a energia de ligação entre as moléculas orgânicas varia de 4,6 a 8,4 eV, conforme os valores apresentados na tabela 2.2.1. Já a energia de ionização destas espécies é maior que 10 eV (YASUDA, 2005). Portanto a concentração de radicais livres é maior do que a de íons no plasma (MOROSOFF, 1990).

Além de depositar filmes, o plasma pode propiciar a remoção de material contido na superfície, processo chamado de ablação ou corrosão. O processo de ablação pode ocorrer de forma física, a pulverização catódica ou química, o *etching*.

Tabela 2.2.1: Energia associada a ligações covalentes (YASUDA, 2005).

Ligação	Energia de ligação (eV)
C-H	4,3
C-N	2,9
C-Cl	3,4
C-F	4,4
C=O	8,0
C-C	3,4
C=C	6,1
C≡C	8,4

O *sputtering* ocorre quando íons massivos colidem com a superfície e a energia transferida concentra-se em uma ligação química específica. Esta se rompe, liberando a espécie para a fase plasma. A figura. 2.2.1 ilustra esquematicamente o processo de *sputtering*. A espécie emitida pode ser reativada pelo plasma e incorporada novamente ao sólido ou pode ser removida do reator pelo sistema de vácuo.

Fig. 2.2.1: Ilustração do processo de ablação das espécies por interações físicas - “*sputtering*”.

O processo químico de ablação, o *etching*, consiste na remoção do material por meio da formação de compostos voláteis a partir de recombinações entre espécies do plasma e

espécies da superfície (exemplo: O_2 , H_2O e H_2). Este processo é ilustrado esquematicamente na figura 2.2.2.

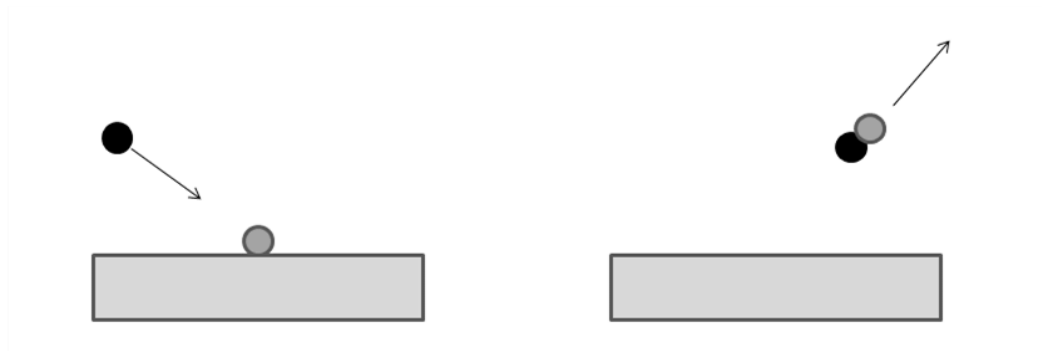


Fig. 2.2.2: Representação do processo de ablação das espécies por interações químicas - “*etching*”.

O processo de ablação, que também ocorre de forma simultânea ao processo de deposição, pode ser potencializado no plasma e utilizado para a limpeza de superfícies, e também para a deposição de filmes através do processo de PVD (do inglês: *Physical Vapor Deposition*). Neste processo, a transferência de momento ocasionada pelo bombardeamento iônico remove átomos da superfície do material base do filme, comumente chamado de alvo, que são depositados num substrato, formando um filme fino.

As modificações impostas às superfícies pelo plasma são influenciadas pelos parâmetros de processo. Esses parâmetros incluem a composição química e a pressão do plasma, a frequência e a potência do sinal de excitação, além de fatores geométricos como, por exemplo, localização do substrato e da injeção dos gases no reator e a dimensão dos eletrodos. A modificação desses parâmetros de processo implica na alteração das características intrínsecas do plasma, como a densidade de íons e elétrons, a função distribuição de energia destas espécies e o potencial do plasma. Ou seja, controlando-se tais parâmetros pode-se ajustar o resultado obtido em um procedimento a plasma, tornando o processo bastante versátil (MOROSOFF, 1990). Neste trabalho, investigou-se o efeito da

potência do sinal de excitação e da pressão total dos gases no reator nas propriedades dos filmes resultantes.

O aumento da potência do sinal de excitação da descarga gera um aumento na intensidade do campo elétrico proporcionando crescimento na densidade de corrente entre os eletrodos. Esses dois efeitos resultam no aumento da densidade de elétrons e um aumento no bombardeamento do eletrodo por íons energéticos. Dessa forma, a potência de excitação do plasma está diretamente relacionada com a sua atividade (MOROSOFF, 1990).

Já a pressão do plasma influencia a energia média dos elétrons e o tempo de residência (tempo em que o monômero permanece na região do plasma sem ser fragmentado) que é proporcional a pressão. A energia média dos elétrons é inversamente proporcional a pressão. Este efeito pode ser explicado em termos do livre caminho médio, ou seja, a distância média percorrida pela espécie entre duas colisões sucessivas. Como a pressão é diretamente proporcional a quantidade de moléculas contidas em um sistema, quanto menor a pressão do plasma maior será o livre caminho médio e, portanto, a energia das espécies do plasma (MOROSOFF, 1990).

3 MÉTODOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.1 Perfilometria

Perfilometria é uma técnica normalmente usada para determinar espessuras de filmes finos. Seu princípio de funcionamento consiste em varrer horizontalmente uma ponta de diamante sobre a superfície da amostra. Quando a agulha encontra algum obstáculo, ela o contorna verticalmente, sendo este movimento detectado por um transdutor que o converte em sinais elétricos. Estes, por sua vez, são calibrados em unidade de comprimento (FREGOSI, 2000) fornecendo a altura da irregularidade. Para a determinação da espessura de camada por perfilometria, geralmente constrói-se um degrau na superfície da amostra durante o processo de deposição. Este degrau é detectado pelo perfilômetro e sua altura é então determinada, conforme esquematicamente representado na figura 3.1.1. É interessante ressaltar que, em equipamentos como este, pode-se medir espessuras menores que 100 Å e também determinar a rugosidade de amostras adquirindo-se o perfil fora do degrau.

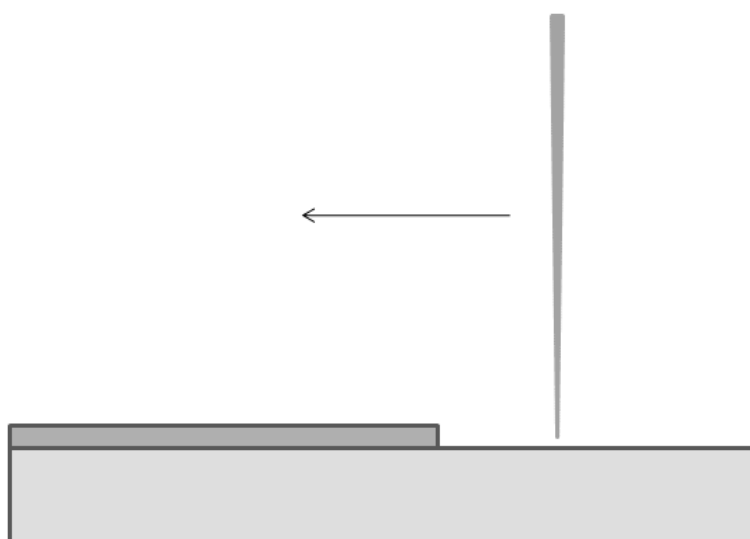


Fig. 3.1.1: Ilustração esquemática do processo de perfilometria. A seta indica a direção do percurso da agulha do perfilômetro.

3.2 Difração de Raios-X

Difração de raios-X (DRX) é uma poderosa ferramenta para identificar a estrutura cristalina da matéria. O fenômeno da difração ocorre quando o feixe de luz incidente tem a sua trajetória desviada ao incidir em um anteparo de tamanho próximo ao de seu comprimento de onda. Se os átomos forem ordenados periodicamente como em uma estrutura cristalina e se a onda incidente tiver comprimento aproximado ao espaçamento entre os átomos, então poderá ocorrer difração. Com esta condição, poderá ser notado que a difração ocorre em vários ângulos de incidência da radiação (CULLITY, 1956). Para determinar a distância interplanar em materiais cristalinos é necessário que a radiação incidente satisfaça a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{equação 1})$$

Onde n é a ordem de reflexão (número inteiro), λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar para o conjunto de planos cristalinos e θ o ângulo de incidência dos raios-X. A figura 3.2.1 ilustra este fenômeno.

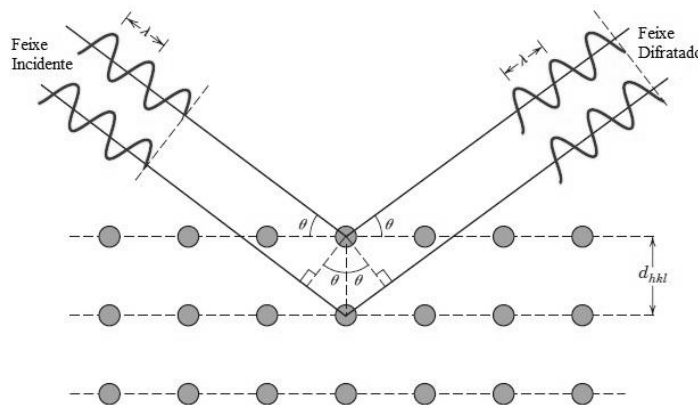


Fig. 3.2.1: Esquema da difração de raios-X. Adaptado de Callister (2007).

3.2.1 Difração de raios-X utilizando ângulo rasante

Quando a difração de raios-X é realizada utilizando-se ângulo rasante, o ângulo de incidência do feixe (ψ) é mantido fixo em pequenos valores com o intuito de diminuir a profundidade de penetração da radiação. O difratograma obtido nestas condições corresponde à região mais próxima à superfície, diminuindo, assim, a influência do substrato (WONG-NG, 2000).

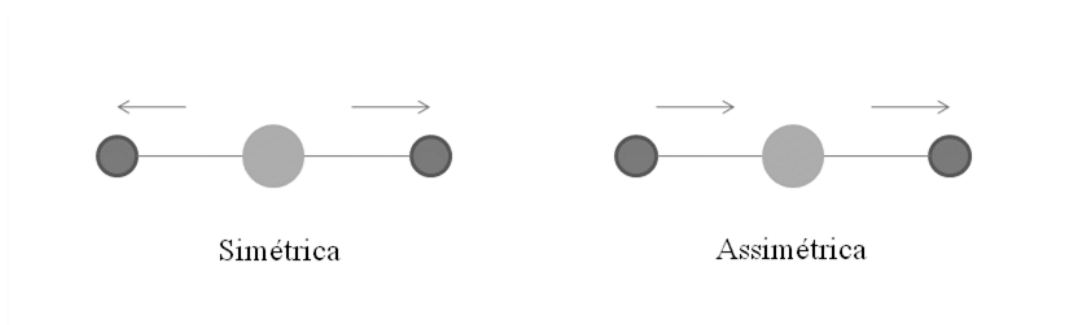
3.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica usada para identificar ligações químicas de amostras nos estados sólido, líquido ou gasoso.

A radiação eletromagnética no infravermelho tem energia suficiente (entre 8×10^{-2} e 5×10^{-1} eV) para causar excitações vibracionais e rotacionais nas moléculas uma vez que a maioria das ligações químicas vibra com frequências entre 4000 a 400 cm^{-1} . No entanto, esta energia não é suficiente para causar uma excitação eletrônica. A energia entre dois níveis rotacionais de uma molécula é da ordem de 5×10^{-5} eV, sendo um intervalo de energia relativamente baixo. Por isto, as transições vibracionais, que envolvem energias em torno de 10^{-1} eV, são as mais importantes e as mais utilizadas na espectroscopia no infravermelho (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

Os modos vibracionais podem ser diferenciados entre vibrações de estiramento axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*). O estiramento axial é caracterizado pela oscilação das distâncias entre os núcleos. Já as deformações angulares são variações no ângulo formado entre as ligações. Os modos de vibração molecular estão detalhadamente representados na figura 3.3.1 (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

Estiramentos Axiais:



Deformações Angulares:

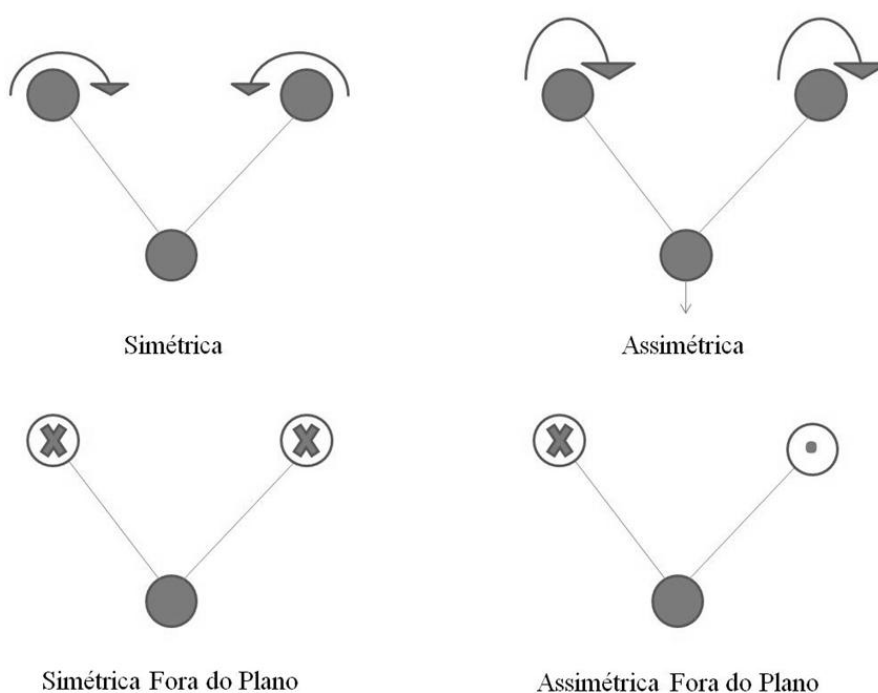


Fig. 3.3.1: Modos vibracionais de diferentes moléculas. Os sinais X e • indicam movimento pra dentro e pra fora do plano da página, respectivamente.

Cada ligação química possui frequência de vibração específica que depende da massa de cada átomo e da geometria molecular do arranjo (SILVERSTEIN et al, 2005; NAKAMOTO, 1986). Ao se incidir uma onda eletromagnética com frequência idêntica à de vibração da molécula, esta absorve energia do feixe promovendo a molécula para níveis vibracionais mais elevados. Em contrapartida, a intensidade do feixe é reduzida naquela frequência específica, originando as bandas ou picos no espectro.

Normalmente os espectros no infravermelho são medidos a partir da técnica Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). No método convencional de espectroscopia, a variação da frequência do feixe policromático é obtida variando-se o ângulo de posicionamento de uma grade de difração, o que torna o procedimento lento. Já para o método de FTIR, a radiação no infravermelho passa por um interferômetro e todas as componentes de diferentes frequências incidem simultaneamente na amostra. O sinal da radiação depois de incidida na amostra é um interferograma, e o espectro no infravermelho convencional é formado a partir das transformadas de Fourier deste interferograma. Esta técnica, portanto, torna as medições mais rápidas e precisas (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

Existem diversos métodos de aquisição de espectros no infravermelho, como, por exemplo, o IRRAS (*Infrared Reflectance-Absorbance Spectroscopy*), que exige que o filme seja depositado sobre uma superfície altamente refletora ao feixe. Desta forma, o campo elétrico do feixe de infravermelho é intensificado devido a interferência construtiva dos componentes do feixe incidente e o feixe refletido (GREENLER, 1966). Além disso, ao incidir na amostra, o feixe penetra no filme, interage com os compostos ali presentes, alcança o substrato onde é refletido de volta e cruza novamente toda a espessura do filme. Portanto, além de não ser destrutiva, o método IRRAS intensifica as bandas de absorção referentes às ligações químicas de espécies contidas na amostra e não apresenta bandas devidas a absorções do substrato, tornando a interpretação dos espectros substancialmente mais fácil.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de análise superficial baseada na interação de elétrons com a superfície. Imagens obtidas por MEV podem fornecer

um aspecto tridimensional além de possibilitar várias faixas de ampliação (10 até 1.000.000 vezes). Os elétrons são acelerados em direção à amostra, a partir de uma diferença de potencial, que pode chegar até 40 kV. Interações elásticas e inelásticas entre elétrons do feixe e espécies da amostra geram vários tipos de informações. Nas colisões elásticas, os elétrons são afetados apenas em sua trajetória, sem alteração significativa em sua energia, e ao incidir na amostra podem retornar a superfície após sucessivas colisões, como elétrons retroespalhados. Já nas colisões inelásticas, os elétrons acelerados transferem sua energia para o alvo, que por sua vez, pode emitir elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X característicos e catodo-luminescência. A figura 3.4.1 ilustra as possíveis interações de um feixe de elétrons incidente em uma amostra, com suas respectivas zonas de emissões características. Além da topografia, o produto desta interação pode informar a composição e outras propriedades, como, por exemplo, a condutividade elétrica da amostra (HENSON e JERGOVICH, 2001).

Em um MEV típico, os elétrons são gerados termiõnicamente e são acelerados por uma diferença de potencial em relação ao anodo. Em seguida, o feixe de elétrons é focado através de lentes eletromagnéticas condensadoras com planos focais fixos, que podem fazer com que os feixes atinjam um diâmetro de 2 nm. A varredura é controlada pela aplicação de um sinal elétrico a um par de bobinas. A imagem da amostra é produzida usando-se a saída de um detector para controlar a intensidade do ponto no tubo de raios catódicos.

Para obter a imagem a partir do MEV, é utilizada a informação dos elétrons secundários ou retroespalhados emitidos pelo material analisado. Os elétrons secundários detectados revelam a topografia da amostra, evidenciando seus relevos. Já os elétrons retroespalhados geram imagens por contraste de peso atômico, indicando diferentes fases que compõem a amostra.

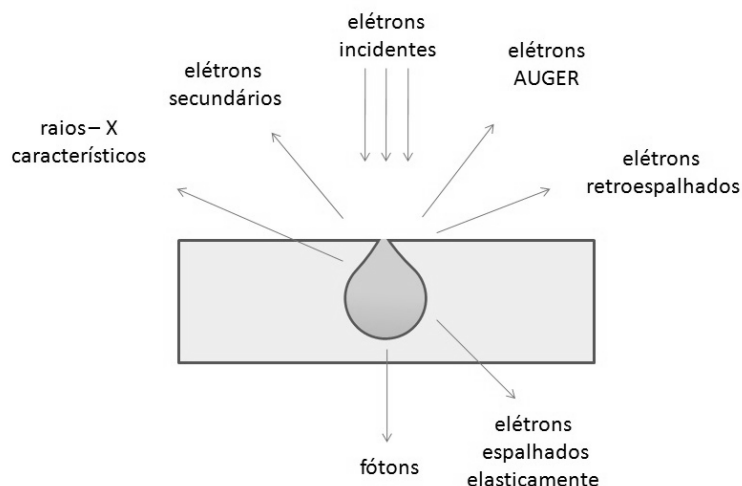


Fig. 3.4.1: Ilustração esquemática para os possíveis processos de interação elétron-amostra.

3.4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) é uma técnica de caracterização de materiais que possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa a partir da emissão de raios-X característicos. Esta análise pode ser conduzida através de um dispositivo acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Dentre as vantagens do sistema EDS destaca-se a possibilidade de obtenção dos perfis e mapas elementares que possibilitam a determinação da distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra sob análise (HENSON e JERGOVICH, 2001).

Quando o feixe incide na amostra, os elétrons penetram no material dissipando sua energia ao colidir com espécies da amostra. Algumas dessas colisões resultam na ejeção de elétrons dos átomos, produzindo espécies em estados excitados. Como os estados excitados são pouco estáveis, os átomos retornam ao seu estado estável liberando fótons, neste caso raios-X, com energia proporcional à diferença energética entre os dois níveis. Estas radiações possuem comprimento de onda e energia características para cada elemento, sendo possível a análise qualitativa dos elementos químicos presentes. Quando se considera a intensidade

relativa destas radiações, uma análise semi-quantitativa também é possível (HENSON e JERGOVICH, 2001).

Normalmente a espectroscopia por energia dispersiva pode detectar raios-X de todos os elementos da tabela periódica com número atômico, Z, acima de 10 (MICHLER, 2008). Porém, os equipamentos de EDS mais modernos detectam elementos acima do berílio (Z = 4). O limite mínimo de detecção, para o EDS em um microscópio eletrônico, é cerca de 0,1 % em peso.

3.5 Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica normalmente usada para o estudo das propriedades mecânicas dos materiais em escala nanométrica (LI e BHUSHAN, 2002). Nesses ensaios, uma ponta com suas propriedades mecânicas conhecidas (normalmente diamante) é pressionada na amostra. A carga aplicada nesta ponta, P, é aumentada até um determinado valor (Pmax) e depois é retirada. A área de impressão gerada na amostra é chamada de área da indentação residual, A. A dureza é definida como a carga máxima dividida pela área residual da indentação:

$$H = P_{max}.A^{-1} \quad (\text{equação 2})$$

A medição contínua do deslocamento da ponta conforme a carga é aplicada permite a construção de curvas de carga versus a distância de penetração. Além da determinação da dureza, esta curva fornece dados que possibilitam o cálculo da rigidez mecânica e do módulo elástico do material (LI e BHUSHAN, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais empregados no processo de deposição dos filmes são o acetilacetonato de alumínio adquirido da empresa SIGMA-ALDRICH com pureza de 99 %. O gás argônio de uso industrial foi adquirido da White Martins.

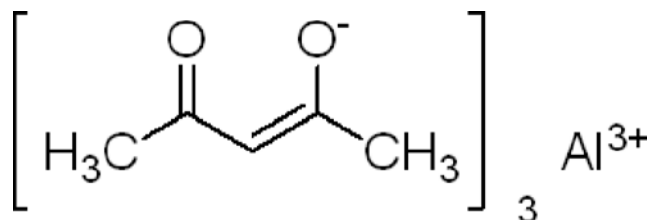


Fig. 4.1.1: Molécula do acetilacetonato de alumínio.

Foram utilizados como substratos para a sustentação dos filmes lâminas de vidro usadas em microscopia cortadas em tamanhos de 1 x 2,5 cm² e placas de aço-inoxidável (AISI 304) polidas com o tamanho de 1 x 1,5 cm².

4.2 Deposição de filmes

4.2.1 Limpeza das amostras

Para garantir que os substratos estivessem livres de impurezas, não comprometendo desta forma, a adesão do filme, eles foram limpos por meio de ciclos de 900 s em banho ultra-sônico (ULTRASONIC CLEAR CBU-100).

No primeiro ciclo, as amostras foram imersas em uma solução com água e sabão (DET LIMP S32). Subseqüentemente, elas foram enxaguadas em água corrente. Já no

segundo ciclo, as amostras foram imersas em água deionizada e destilada e depois lavadas com água deionizada. Ao fim, as amostras foram submetidas a um ciclo imersas em álcool isopropílico e secas com um soprador térmico (marca Steinel, modelo HL 1500).

4.2.2 Método de deposição

Na figura 4.2.1 está esquematizado o aparato experimental. O sistema consiste em uma câmara de vácuo cilíndrica de aço-inoxidável (a) de 13 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, que possui eletrodos circulares de placas paralelas (b) com diâmetro de 11,9 cm. O bombeamento da câmara é realizado por uma bomba de palhetas rotativas (marca Edwards, modelo E2M18) (c) de $18 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de vazão. A pressão do reator é monitorada por um medidor de pressão do tipo membrana capacitiva (marca Edwards, modelo Barocel 600). A pressão parcial do gás argônio é controlada por válvulas agulhas (marca Edwards, modelo LV-10k). O plasma é excitado por radiofrequência (13,56 MHz) através de uma fonte (marca Tokyo Hy-Power, modelo RF-300) capacitivamente acoplada ao eletrodo através de um casador de impedância (marca Tokyo Hy-Power, modelo MB-300). A temperatura do eletrodo inferior é medida a partir de um termopar do tipo K (d).

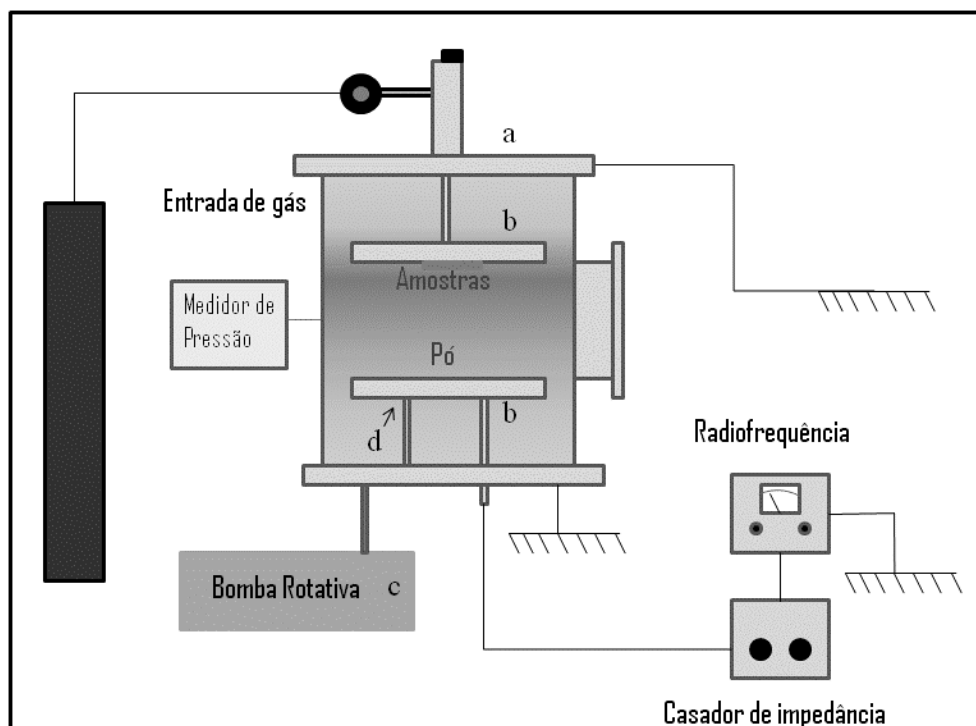


Fig. 4.2.1: Ilustração esquemática do aparato experimental empregado nas deposições dos filmes.

Neste sistema, a deposição de filmes ocorreu excitando-se o plasma pelo eletrodo inferior e mantendo-se o eletrodo superior aterrado. As amostras são fixadas no eletrodo superior por meio de fitas dupla face e Kapton. A disposição das amostras está ilustrada esquematicamente na figura 4.2.2. Já no eletrodo inferior, foi espalhado 0,8 g do pó de acetilacetato de alumínio.

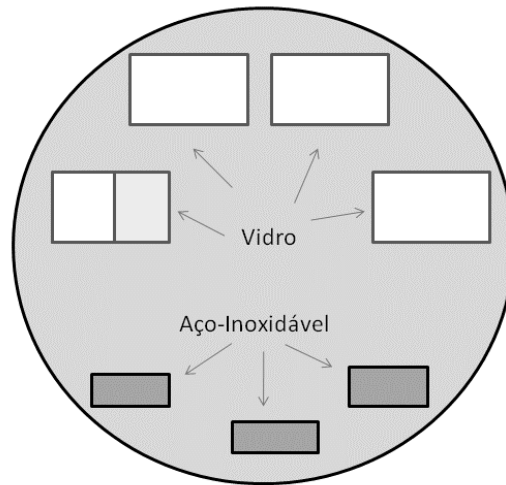


Fig. 4.2.2: Disposição das amostras no eletrodo superior empregada no processo de deposição. A região demarcada em uma amostra de vidro indica que esta amostra está parcialmente coberta com fita Kapton.

Foram realizadas duas séries de deposições variando-se a potência de excitação do plasma, P , de 50 a 300 W. O sistema foi bombeado até que a pressão de fundo atingisse 4 Pa e argônio foi introduzido até se completar 19 Pa (primeira série) e 11 Pa (segunda série). O tempo de deposição foi de 5400 s em todos os experimentos. A temperatura no eletrodo inferior foi medida em três intervalos de tempo (1350 , 2700 e 5400 s). Os procedimentos da caracterização dos filmes estão descritos na seção seguinte.

4.3 Caracterização dos filmes

4.3.1 Espessura

Para a análise de espessura foi utilizada a técnica de perfilometria. Usou-se uma lâmina de vidro com uma região coberta com fita Kapton (modelo 5413, marca 3M), com o intuito de formar uma região na amostra sem filme, ou seja, forma-se um degrau entre o filme

e o substrato. O perfilômetro detecta este degrau e analisa esta diferença de altura. As medidas de espessura foram realizadas no perfilômetro Dektak 150 da marca Veeco do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus de Sorocaba – UNESP. Este instrumento possui a capacidade de medir espessuras a partir de 100 Å. Foram realizadas 9 medidas de espessura em diferentes regiões do degrau para cada amostra. Os resultados apresentados correspondem às médias aritméticas acompanhadas de seus respectivos desvios padrão.

4.3.2 Difração de Raios-X

Para análise de difração de raios-X com incidência rasante, utilizaram-se as amostras preparadas sobre vidro. O feixe foi incidido sob a superfície da amostra com um ângulo de incidência de 3°. A varredura do eixo 2 θ foi entre 20-80° a uma taxa de 2 ° min⁻¹. A radiação foi Cu K $_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54060$ Å) e a potência do tubo foi de 1600 W. Vale destacar que foi feita a análise do substrato pelo método convencional de DRX. Foi utilizado o equipamento XRD-6000 da marca Shimadzu do Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Para a análise de espectroscopia no infravermelho pela técnica de IRRAS, foram usados substratos de aço-inoxidável polidos. As amostras foram analisadas no modo de transmitância em um espectrômetro JASCO, FT/IR- 410 do Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Sorocaba – UNESP. Cada espectro foi o resultado do acúmulo de 124 varreduras. A transmitância foi medida no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹. É importante ressaltar que o espectro da molécula do acetilacetato de

alumínio foi obtido utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR) (MOORE e SPENCER, 2001).

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A topografia e a composição química foram analisadas por MEV e EDS, respectivamente. As análises foram conduzidas nos filmes depositados sobre o aço-inoxidável polido. As micrografias foram obtidas a partir do detector de elétrons secundários e retroespalhados, com energia do feixe de elétrons de 20 kV. Foi utilizado na maior parte das análises o microscópio eletrônico de varredura Quanta Inspect S – FEI Company do Laboratório Metalúrgico - Engenharia de Materiais da empresa Schaeffler Brasil Ltda-Divisão INA. Também foi utilizado o MEV XL30 - Philips do Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo.

Já nas análises conduzidas por EDS, foram obtidos os espectros de algumas regiões que são destacadas nas imagens. Para esta análise, foi utilizado o espectrômetro INCAx-sight - Oxford Instruments do Laboratório Metalúrgico - Engenharia de Materiais da empresa Schaeffler Brasil Ltda-Divisão INA.

4.3.5 Dureza

A dureza foi determinada utilizando um nanoindentador Hysitron TriboIndenter, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP de Sorocaba. O valor da dureza foi avaliado estatisticamente nas amostras onde seu substrato foi o vidro, sendo que cada amostra foi analisada em oito posições diferentes da superfície. Antes da medição de dureza dos filmes foi feita a calibração do nanoindentador com o padrão de quartzo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados e discutidos neste capítulo, os resultados obtidos a partir de filmes preparados por PECVD em misturas de acetilacetato de alumínio e argônio em diferentes valores de potência do sinal de excitação e pressão total.

5.1 Filmes Depositados em Plasmas de 19 Pa

Nesta seção são apresentados os resultados das análises conduzidas em filmes depositados em plasmas de misturas de argônio e vapor de acetilacetato de alumínio. A pressão total dos gases foi de 19 Pa e a potência do sinal de excitação do plasma, P, foi variada de 50 a 300 W.

Investigou-se o efeito destes parâmetros na espessura, estrutura química e morfologia dos filmes, conforme resultados apresentados a seguir.

5.1.1 Espessura e Temperatura

A figura 5.1.1 mostra a espessura dos filmes, h, em função de P. É importante ressaltar que na amostra produzida com $P = 50$ W não foi detectado o filme pela técnica de perfilometria. Os resultados da figura 5.1.1 revelam tendência geral de crescimento em h com o aumento de P. Este resultado sugere que quanto maior a potência de excitação do plasma, maior será a energia cinética dos íons de argônio o que, conseqüentemente, aumentará a taxa de ablação da molécula precursora (KAKATI et al, 2010) para a fase plasma. Além disto, a temperatura no ambiente de deposição será maior, podendo levar a sublimação do acetilacetato de alumínio, formando um vapor que reage na fase plasma (SIDDIQI et al,

2007). É interessante notar ainda nesta figura que a taxa de crescimento de h ocorre de forma mais rápida para potências entre 100 e 200 W e de forma mais lenta quando P é aumentada além de 200 W. Este efeito pode ser uma consequência do aumento da temperatura do substrato não ocorrer de forma linear com o aumento da potência.

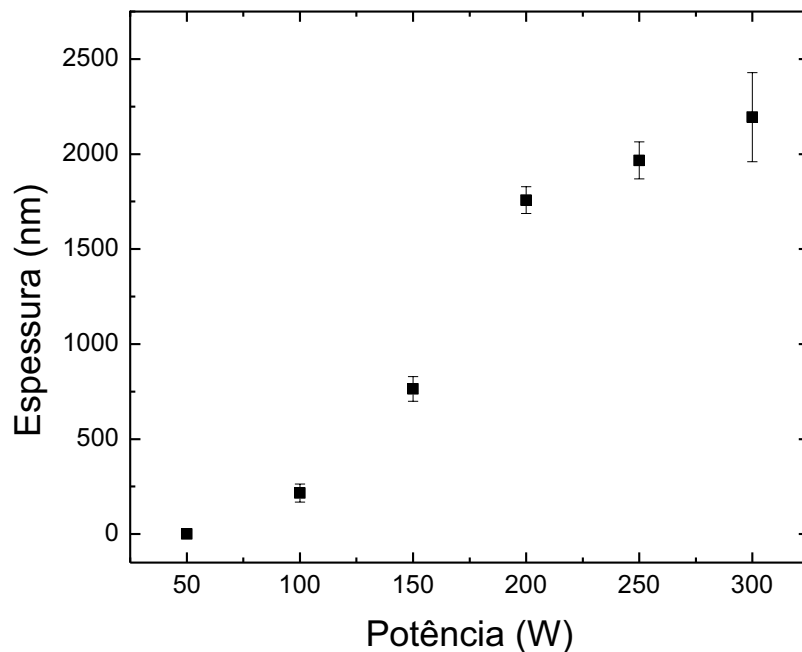


Fig. 5.1.1: Espessura dos filmes em função da potência do sinal de excitação em plasmas gerados em pressões de 19 Pa.

A figura 5.1.2 mostra a temperatura do eletrodo inferior onde se encontrava espalhado o pó de acetilacetato de alumínio. As medições foram realizadas em três tempos distintos: 1350, 2700 e 5400 s. De uma forma geral, a temperatura aumenta com o aumento da potência, independentemente do tempo considerado durante o processo de deposição. Nota-se também que para uma potência fixa, a temperatura do eletrodo cresce com o tempo de deposição. Conforme evidências já obtidas nos dados de espessura, a taxa de crescimento na temperatura não é linear com P e ocorre mais rapidamente para potências entre 100 e 200 W.

Em todos os casos a temperatura tende a se estabilizar para P entre 200 e 250 W e volta a crescer quando a potência é aumentada de 250 para 300 W. Este crescimento final da temperatura não tem influência significativa na espessura do filme (Fig.5.1.1). Deve-se mencionar ainda que, como o termopar foi acoplado na borda do eletrodo, a temperatura medida pode ser ligeiramente menor que a obtida na região central devido às diferentes configurações de linhas campo do elétrico.

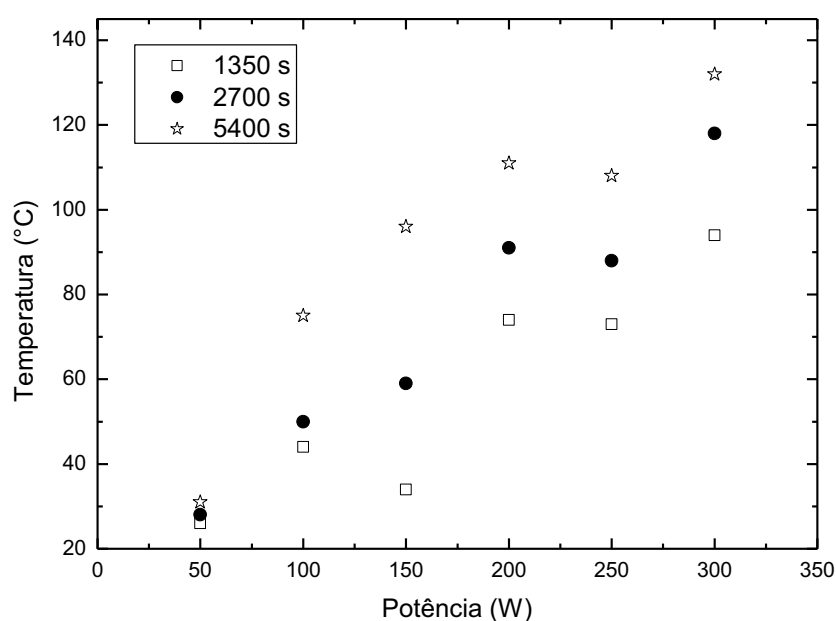


Fig. 5.1.2: Temperatura atingida no eletrodo inferior em função da potência do sinal de excitação em plasmas gerados em pressões de 19 Pa. A temperatura foi obtida em 3 intervalos de tempo indicados no gráfico.

5.1.2 Estrutura

A figura 5.1.3 mostra os difratogramas obtidos em função de P. É importante ressaltar que a análise foi feita incidindo o feixe de raios-X a um ângulo de 3° com a superfície da amostra e que a análise do substrato foi realizada pelo método de DRX convencional. Analisando-se tais difratogramas nota-se que não surgiram picos difratados. Portanto, os filmes são amorfos.

Filmes amorfos de alumina são comumente depositados em baixas temperaturas (NABLE; SUIB; GALASSO, 2004, CHRYSSOU e PITT, 1997). Uma alternativa para obter filmes cristalinos seria o aquecimento do substrato durante o processo de deposição, assim como nos trabalhos de Kohara et al (2004) e Andersson et al (2004). O aquecimento, além de eliminar os radicais orgânicos contidos nos filmes, faz com que haja precipitação de fases cristalinas de alumina. Uma outra alternativa seria induzir bombardeamento iônico polarizando-se as amostras com pulsos de tensão negativa. Em ambas as situações aumentar-se-ia a energia térmica e conseqüentemente, a energia cinética (mobilidade) dos átomos da superfície que poderiam atingir os patamares necessários para a formação de fases cristalinas da alumina (KYRYLOV; KURAPOV; SCHNEIDER, 2005).

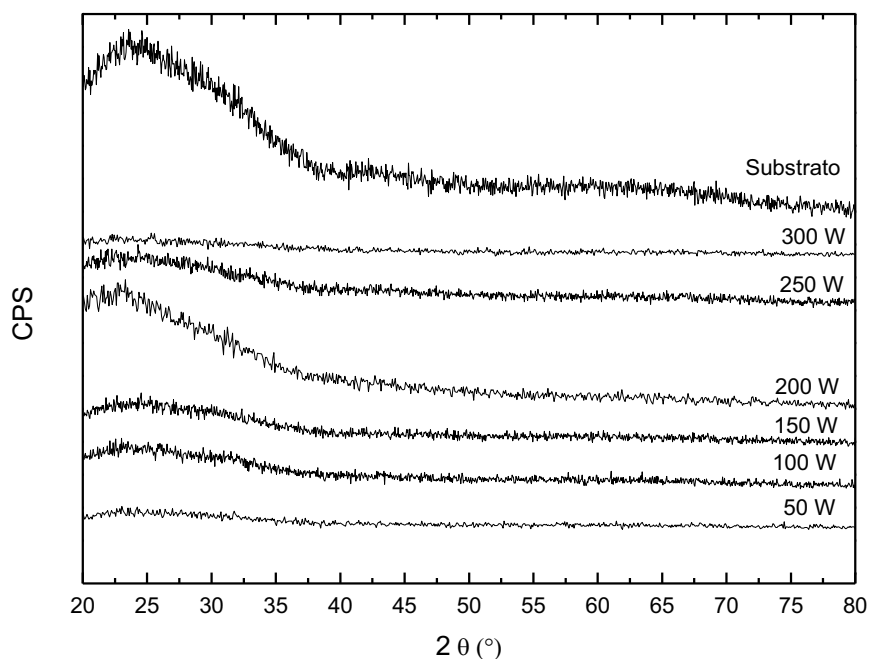


Fig. 5.1.3: Difratoograma de filmes depositados em plasmas de 19 Pa excitados com diferentes valores de P.

Deve-se lembrar aqui que os substratos não foram aquecidos durante o crescimento dos filmes, uma vez que o objetivo principal do estudo foi o de determinar as condições de potência que favorecem a incorporação de óxido de alumínio em relação a de

grupos orgânicos. Este procedimento deve permitir a obtenção de condições de deposição mais rápidas dos óxidos de alumínio quando o aquecimento for associado.

5.1.3 Estrutura Molecular e Composição Química

A figura 5.1.4 apresenta os espectros de infravermelho da molécula do acetilacetonato de alumínio. O espectro desta molécula apresentou, em geral, bandas de absorção relacionadas aos grupos orgânicos, como as que surgem em torno de 2950, 2920 e 2860 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de grupos C-H. A presença de oxigênio no organometálico é evidente pela presença das bandas em 1155 cm^{-1} (ν O-H), 1520 cm^{-1} (ν C=O).

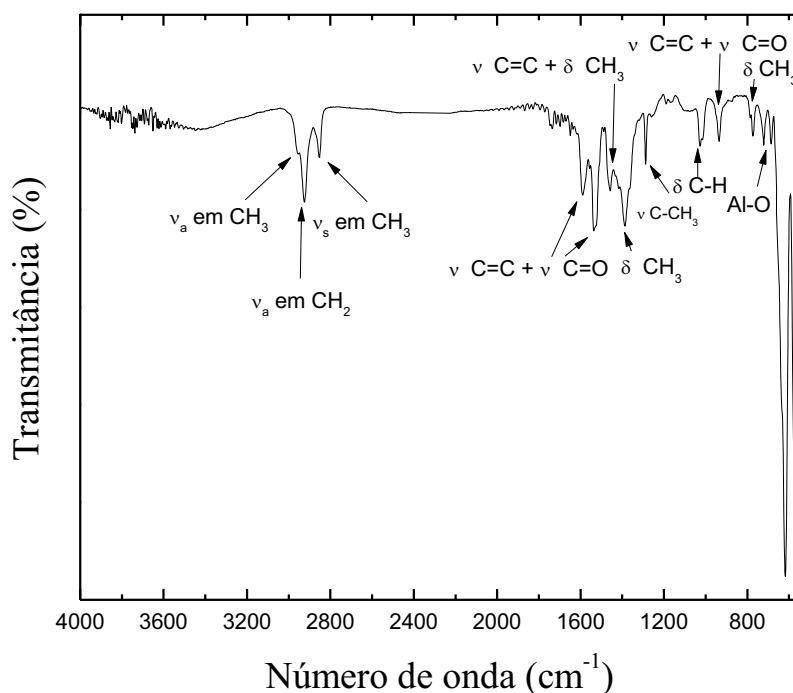


Fig. 5.1.4: Espectro de infravermelho da molécula de acetilacetonato de alumínio. As vibrações de cada grupo molecular são indicadas. Os símbolos ν_a e ν_s representam, respectivamente, vibrações de estiramento assimétrico e simétrico e δ representa vibração de deformação das moléculas.

Absorções devidas a outros grupos orgânicos também são evidenciadas em 1585 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$ e $\nu\text{ C=C}$), 1520 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$ e $\delta\text{ C-H}$ em CH_3), 1450 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$ em CH_3), 1390 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$ em CH_3), 1270 cm^{-1} ($\nu\text{ C-C}$ em C-CH_3), 1020 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$ em CH_3), 930 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$ e $\nu\text{ C=O}$) e 774 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$ em CH_3) (CHAO E TSAI, 2001; NAKAMOTO, 1986). Já a absorção encontrada em 680 cm^{-1} é atribuída ao grupo inorgânico Al-O (NAKAMOTO, 1986).

A figura 5.1.5 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes depositados com diferentes valores P sobre aço-inoxidável polido. Vale destacar que os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a sua análise. A princípio, nota-se que os espectros obtidos nesta figura são similares ao espectro da molécula do acetilacetato de alumínio (Fig. 5.1.4), pois apresentaram, de uma forma geral, bandas de absorções com mesmo número de onda que são atribuídas aos mesmos grupos encontrados no espectro da molécula desse organometálico (C=O, C-H, C=C e Al-O).

A incorporação de oxigênio no filme é também notada a partir da presença das bandas em 3500 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} que são atribuídos, respectivamente, ao estiramento de grupos O-H e de grupos C=O. Muito embora haja oxigênio na molécula do composto orgânico utilizado, a atmosfera residual de oxigênio no reator durante as deposições também pode contribuir para a presença destas espécies no filme. Outro processo que também favorece a incorporação de oxigênio em filmes depositados a plasma é a provável recombinação de radicais residuais deixados no filme com oxigênio e vapor d'água atmosféricos quando a amostra é retirada da câmara de vácuo. Ou seja, o teor de oxigênio no filme pode ser utilizado como um indicativo da proporção de radicais residuais deixados ativos no filme durante a deposição.

Segundo Nakamoto (1986), metais ligados a moléculas orgânicas provocam um deslocamento no número de onda das vibrações em relação ao valor onde naturalmente ocorre

a absorção. Na figura 5.1.5, por exemplo, foram encontradas bandas de absorção em 1700 e 1600 cm^{-1} que estão relacionadas ao estiramento de grupos de C=O não-ligados e ligados ao metal, respectivamente.

De acordo com Ram (2001), a banda em 1155 cm^{-1} também pode ser devida a vibrações de ligações O-H enquanto a que surge em 1020 cm^{-1} pode ter a contribuição de grupos Al=O (vibração de estiramento). Já a absorção em 1520 cm^{-1} é característica de grupos Al-O (RAM, 2001).

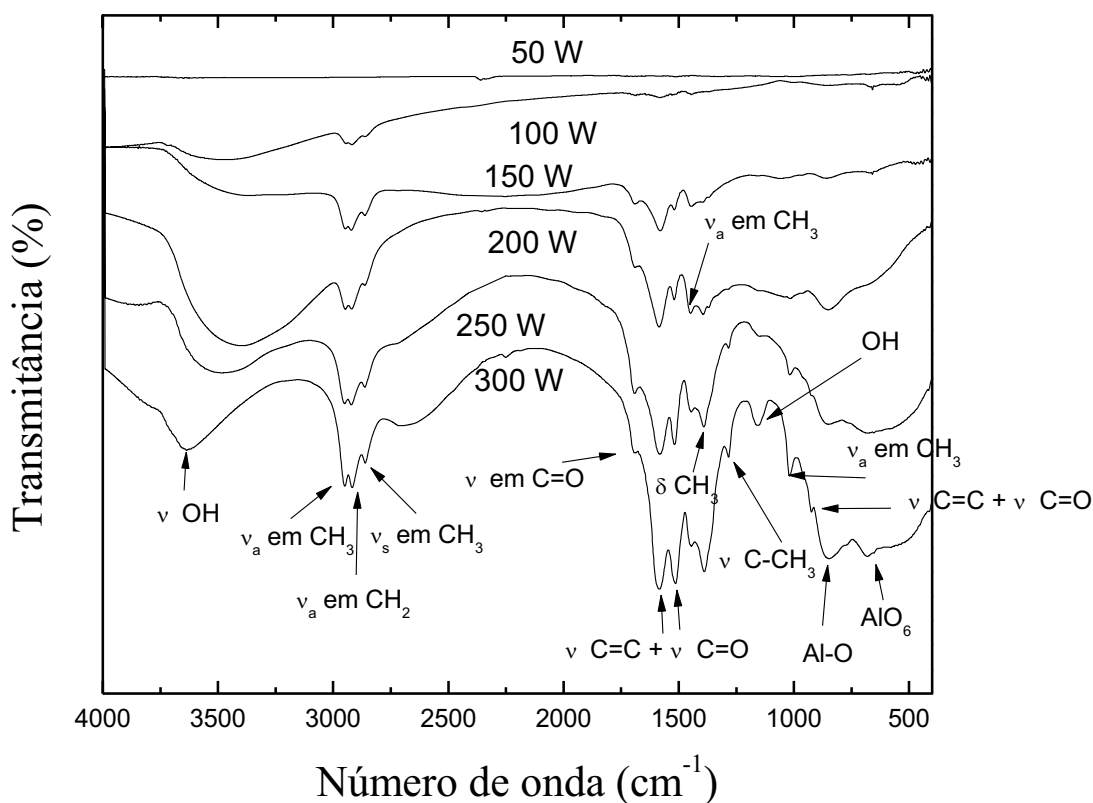


Fig. 5.1.5: Espectros de infravermelho de filmes depositados em plasmas estabelecidos com pressão de 19 Pa e excitados com diferentes de valores de P. Os símbolos ν_a e ν_s representam, respectivamente, vibrações de estiramento assimétrico e simétrico e δ representa vibração de deformação das moléculas.

A presença do elemento metálico no filme também é comprovada pelo surgimento das absorções em baixos números de onda, entre 400 e 900 cm^{-1} . Esta região do espectro é

similar à de espectros de filmes de alumina depositados por outras técnicas e outros precursores (CHRYSSOU e PITT, 1997; SEMAN et al, 2008; SZYMANSKI, SEMAN, WOLDEN, 2007; NISKANEN et al, 2005). Uma banda pouco proeminente, observada em torno de 683 cm^{-1} é relacionada, de acordo com Schroeder e Lyons (1966) ao estiramento de Al-O em grupos de AlO_6 . Esta banda pode ser resolvida em duas ou três componentes na presença das fases alfa ou boemita (KISS; KERESZTURY; FARKAS, 1980), respectivamente. Outra banda ligeiramente mais intensa que a anterior é observada em torno de 850 cm^{-1} sendo associada ao estiramento de ligações Al-O (CHRYSSOU e PITT, 1997).

Comparando-se os espectros dos filmes depositados com diferentes potências, nota-se claramente um aumento na intensidade de todas as absorções que pode ser atribuído, em parte, ao aumento na espessura dos filmes. Em alguns casos, pode-se garantir também que o aumento na intensidade da absorção é devido ao crescimento na proporção da espécie química relacionada à banda específica. Um exemplo deste resultado pode ser obtido quando se comparam as intensidades das bandas devidas a vibrações de espécies C-H ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) com as de grupos Al-O ($\sim 850\text{ cm}^{-1}$) nos espectros dos filmes depositados com 150 e 300 W. Para baixas potências, a intensidade da absorção devida a grupos orgânicos é maior, enquanto para altas potências, a banda devida a grupos inorgânicos torna-se mais proeminente que a anterior.

A mesma comparação pode ser feita para as bandas em 1520 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . De acordo com a análise anterior, enquanto a primeira tem a contribuição de grupos orgânicos (C=O) e orgânicos ligados ao alumínio (Al-C=O), a segunda refere-se somente a vibrações em grupos orgânicos (C=O). Para baixas potências a intensidade de ambas as absorções é praticamente a mesma. Já para altas potências a intensidade da banda relacionada a grupos inorgânicos torna-se expressivamente maior que a devida somente a espécies orgânicas (1700 cm^{-1}). A partir deste resultado pode-se dizer que vibrações de grupos contendo alumínio

contribuem, de fato, para a absorção em 1520 cm^{-1} e que há aumento na proporção de grupos inorgânicos no filme quando a potência é aumentada.

Outras alterações observadas nos espectros são o deslocamento da banda relacionada a vibrações de grupos O-H ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) para maiores números de onda e o estreitamento da mesma com o aumento da potência. Este deslocamento pode variar de acordo com o composto ligado ao grupo hidroxila. Segundo Peri (1967), bandas de absorção na região entre $3600\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ são devidas ao estiramento de O-H ligado a átomos de Al. Quando esta banda de absorção encontra-se entre $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ a ligação da hidroxila ocorre através de ponte de hidrogênio (SILVERSTEIN et al, 2005; SHIRAI et al, 2005). Este resultado também corrobora a interpretação de evolução de uma estrutura polimérica para outra contendo maiores teores de óxidos amorfos cristalinos ou ambos.

A evolução de um filme orgânico para um orgânico-inorgânico é consequência da variação do mecanismo de deposição com P. Para baixas potências, a energia cinética dos íons de argônio que colidem com as moléculas de acetilacetonato de alumínio é baixa. A proporção de moléculas do monômero disponíveis na fase plasma é baixa tanto quanto como a taxa de crescimento do filme. Com o aumento de P, aumenta-se a intensidade do bombardeamento iônico e a taxa de fragmentação da molécula orgânica. A velocidade de crescimento do filme cresce, como também o processo de ativação de grupos contendo alumínio, fenômeno essencial para a deposição de óxido de alumínio. Na verdade, a molécula ativada de alumínio deve reagir na fase sólida com o oxigênio para a formação do óxido. De acordo com Wolden (2005), este processo é necessário para a formação de filmes cerâmicos, pois o óxido de alumínio é um composto inerte e estável que não possui ligações pendentes para se ligar à estrutura em formação do composto gerado na fase plasma e também para se aderir ao substrato. Assim, a ativação das espécies do plasma é de fundamental importância na incorporação de óxido de alumínio nos filmes.

Combinando-se os resultados obtidos nestas duas seções pode-se afirmar que os filmes são carbonos amorfos hidrogenados contendo inclusões de óxido de alumínio. A proporção deste último cresce com P. O processo de deposição que gerou o filme que combinou boa estabilidade física com a maior proporção de Al e a maior espessura foi o preparado em plasmas de 300 W.

5.1.4 Morfologia e Composição Química

As figuras 5.1.6 a 5.1.11 mostram as imagens superficiais obtidas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, das amostras preparadas por PECVD com diferentes potências do sinal de excitação. As imagens foram obtidas detectando-se elétrons secundários e, em algumas amostras, retroespalhados. A análise da composição química por EDS foi feita em alguns pontos indicados nas micrografias destas amostras é apresentada.

Realizando uma análise geral das imagens, nota-se a presença de partículas aderidas em todas as superfícies. A partir dos espectros de EDS, notou-se, em princípio, que os filmes são compostos por alumínio, carbono e oxigênio. Também é notado que, com o aumento de P, a proporção de alumínio é aumentada e, contrariamente, é diminuída a proporção de carbono. Além disso, é importante destacar que o feixe de elétrons penetra no filme e atinge substrato de aço inoxidável de tal modo que é detectada a interação entre o feixe de elétrons e o substrato, razão pela qual os elementos da liga do substrato também são evidentes nos espectros.

Combinando-se as informações obtidas nos espectros de EDS e na imagem da superfície da figura 5.1.6.a pode-se afirmar que o tratamento realizado com P = 50 W, não resultou na deposição de um filme, visto que o espectro de EDS da região uniforme na imagem (região 2, Fig. 5.1.6.c) resultou somente em picos de elementos da liga de aço.

Partículas contendo alumínio, oxigênio e carbono, com cerca de 4 μm de diâmetro, foram detectadas espalhadas sobre a superfície do substrato de acordo com o espectro da região 1 desta imagem (Fig. 5.1.6.b). Estas partículas são muito provavelmente aglomerados de moléculas de acetilacetonato de alumínio que são emitidas para a fase plasma sem serem fragmentadas devido à baixa energia dos íons de argônio neste tratamento.

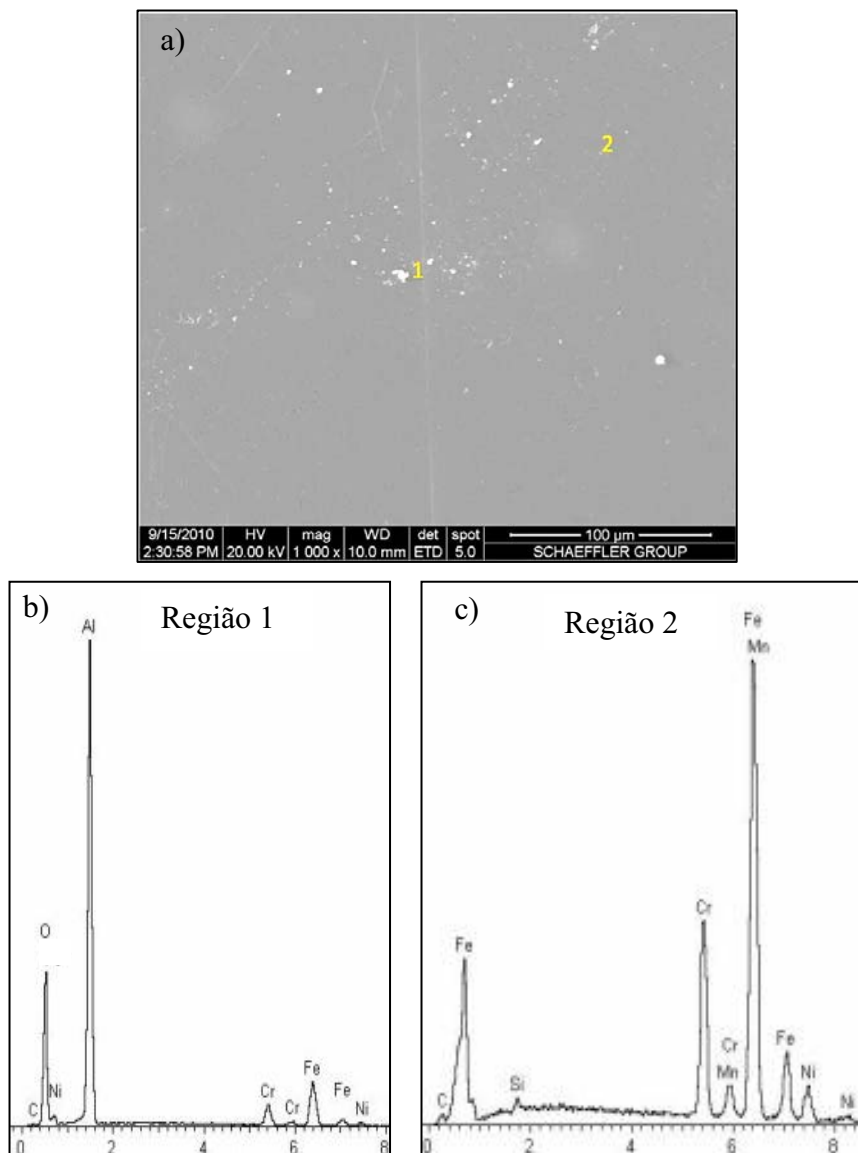


Fig.5.1.6: (a) Imagem da superfície obtida por elétrons secundários da amostra preparada com $P = 50 \text{ W}$ e pressão total de 19 Pa. (b e c) Espectros de energia dispersiva foram adquiridos nos pontos destacados.

Já no processo com $P = 100 \text{ W}$ (Fig. 5.1.7), nota-se que houve a formação de um filme uniformemente distribuído sobre o aço inoxidável, visto o espectro de EDS desta região 2 (Fig. 5.1.7.c) apresentar elevadas proporções de carbono, comparada com a obtida na liga não revestida, e também alumínio e oxigênio. Partículas relativamente maiores que as obtidas na amostra anterior foram observadas dispersas sobre o filme, revelando que aglomerados de acetilacetato de alumínio pulverizadas para a fase plasma assentam na superfície. Estas partículas podem ser pulverizadas já nas dimensões em que são encontradas ou podem reagir na fase plasma aumentando gradativamente o seu diâmetro.

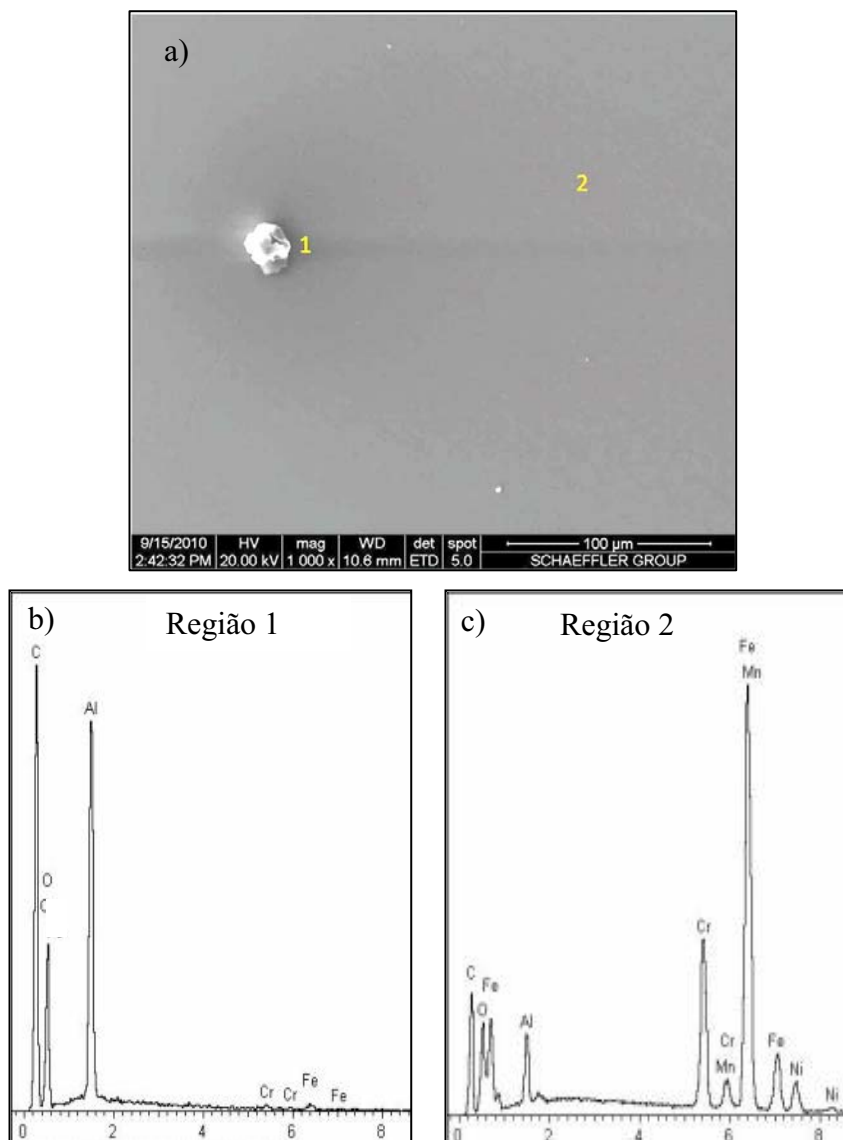


Fig.5.1.7: (a) Imagem da superfície obtida por elétrons secundários da amostra preparada com $P = 100$ W e pressão total de 19 Pa. (b e c) Espectros de energia dispersiva foram adquiridos nos pontos destacados.

A figura 5.1.8.a ilustra a superfície da amostra preparada com $P = 150$ W. Nota-se que o filme, constituído por C, O e Al (espectro de EDS da região 3, Fig. 5.1.8.d) apresenta uma maior quantidade de defeitos superficiais e partículas em relação à amostra tratada em plasma de 100 W. A imagem revela defeitos caracterizados pelos pontos claros e cinza, sendo os primeiros típicos de aglomerados de acetilacetato de alumínio (espectro da região 1, figura 5.1.8.b). Os segundos representam regiões em que houve falha no recobrimento

possivelmente devido ao desprendimento do filme ou ainda pela formação de poros quando partículas de acetilacetonato de alumínio são removidas de seus sítios originais. Esta interpretação é corroborada pelo resultado de EDS, que apresentaram espectros com intensos picos de elementos da liga nesta região.

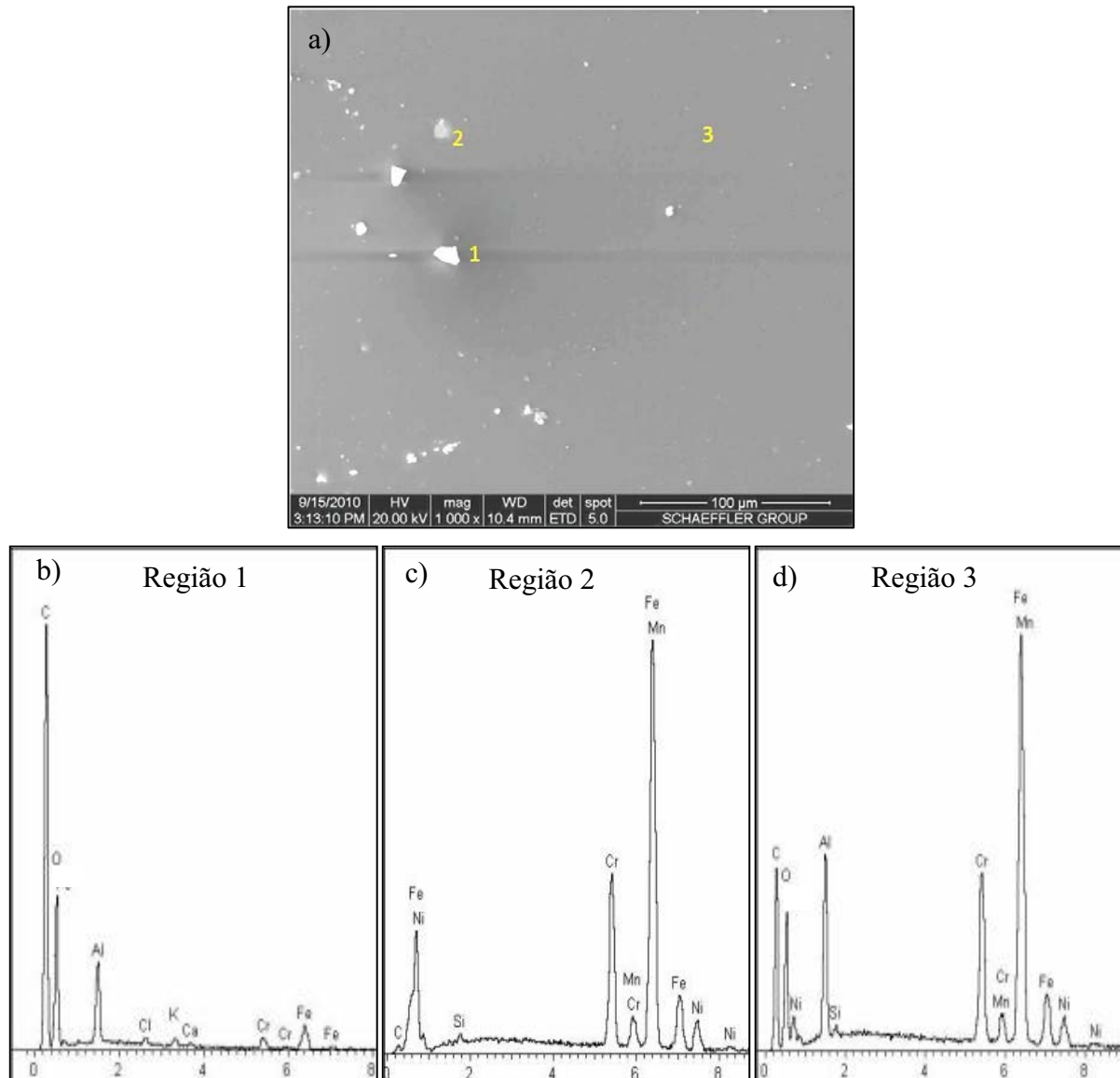


Fig.5.1.8: (a) Imagem da superfície obtida por elétrons secundários da amostra preparada com $P = 150$ W e pressão total de 19 Pa. (b, c e d) Espectros de energia dispersiva foram adquiridos nos pontos destacados.

O aumento da potência do sinal da radiofrequência para 200 W resultou em filmes com as superfícies mostradas na figura 5.1.9.a. Avaliando-se esta imagem, percebe-se que

este tratamento proporcionou resultados muito similares aos obtidos na amostra anterior: partículas de acetilacetonato de alumínio ($\sim 9 \mu\text{m}$), buracos e uma matriz uniforme de filme.

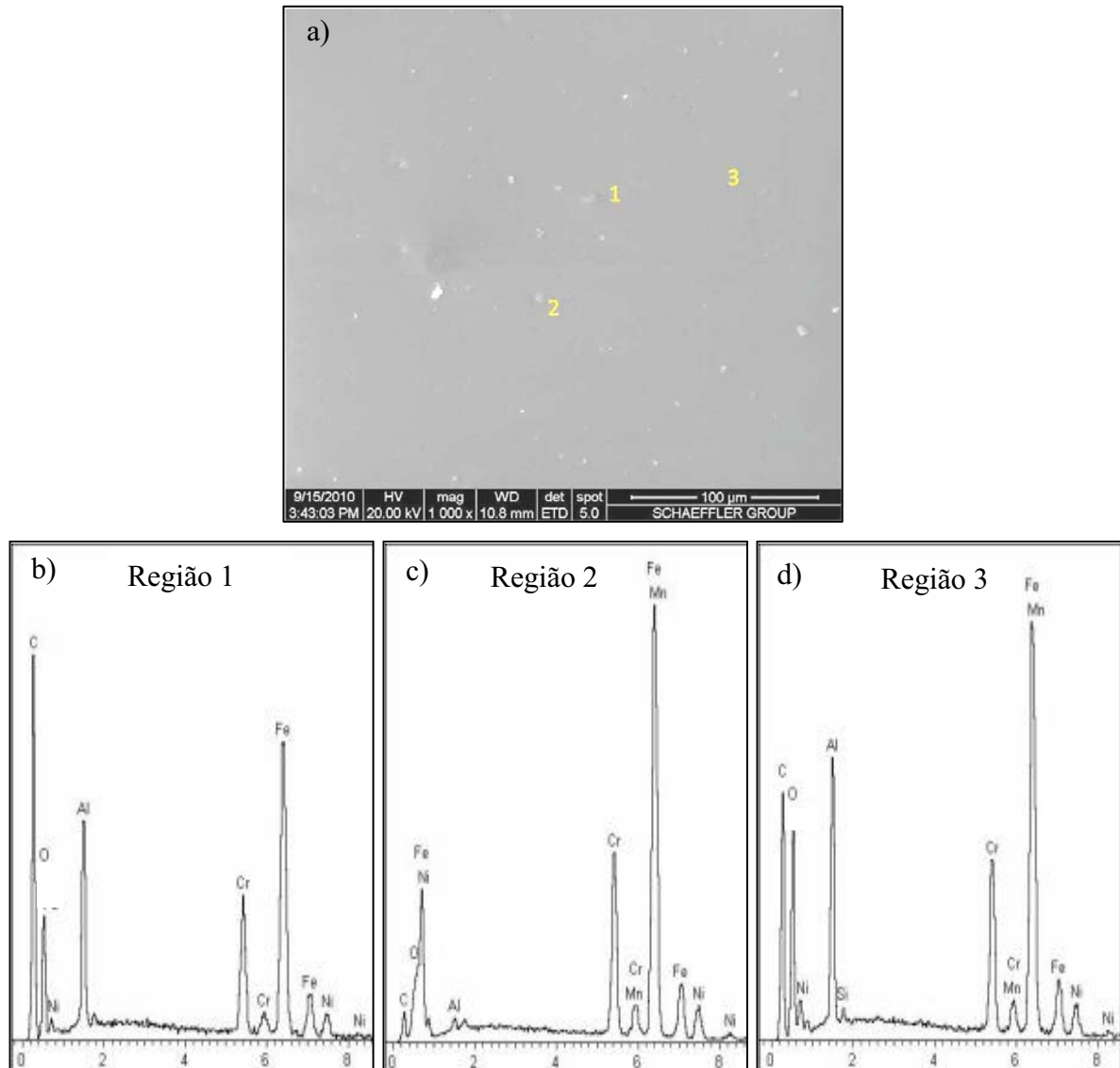


Fig.5.1.9: Imagem da superfície obtida por elétrons secundários (a) da amostra preparada com $P = 200 \text{ W}$ e pressão total de 19 Pa . Espectros de energia dispersiva (b, c e d) foram adquiridos nos pontos destacados.

O filme depositado com potência de 250 W apresentou trincas em toda a sua extensão (Fig. 5.1.10.a e b). É interessante notar nestas imagens que as trincas surgem exatamente onde as partículas estão aderidas. A adesão da partícula na superfície pode gerar pontos de fragilidade que trincam o filme, de forma muito similar à clivagem em cristais.

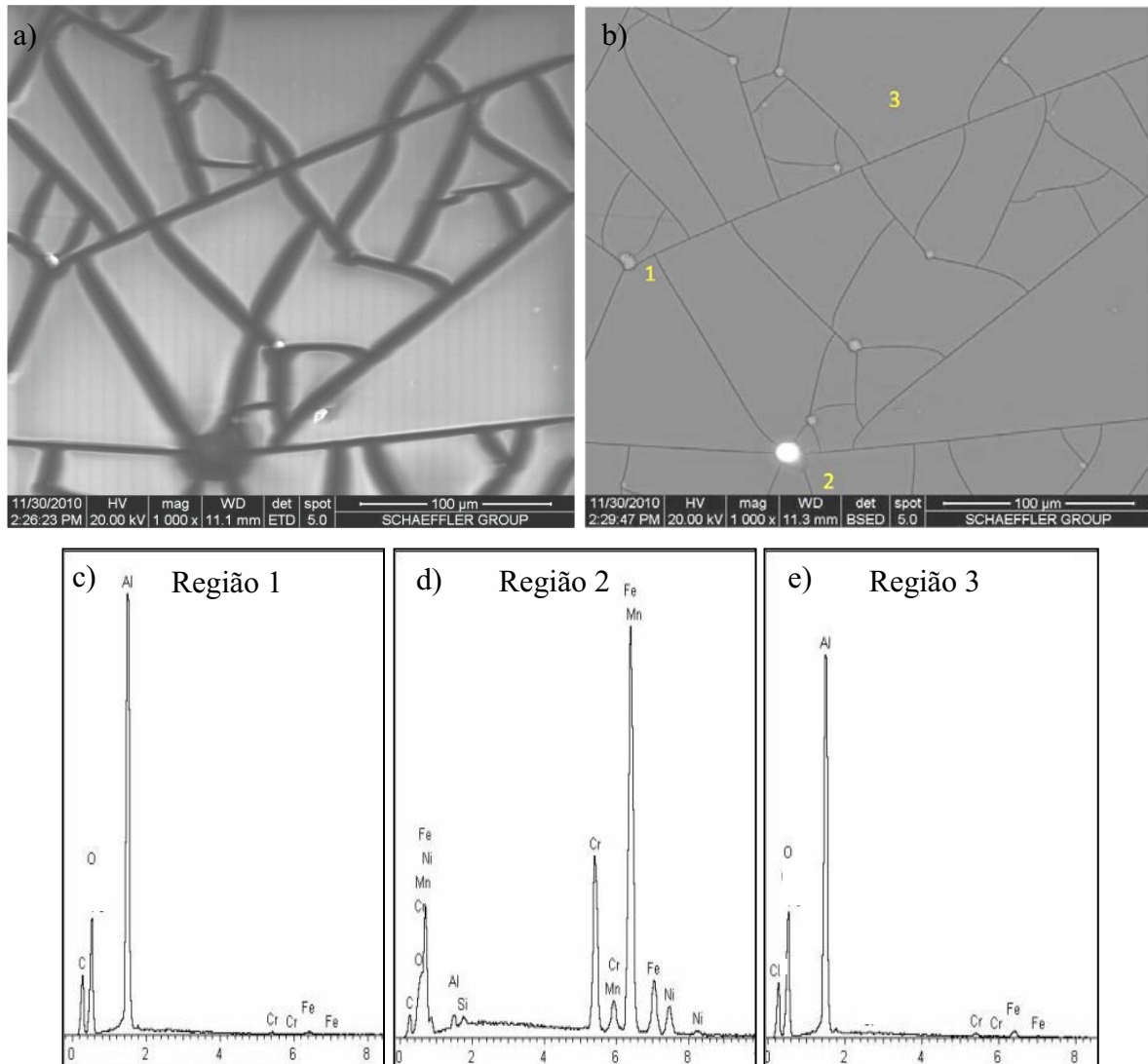


Fig.5.1.10: Imagem da superfície obtida por elétrons secundários (a) e por elétrons retroespalhados (b) da amostra preparada com $P = 250$ W e pressão total de 19 Pa. Espectros de energia dispersiva (c, d e e) foram adquiridos nos pontos destacados.

A figura 5.1.11.a mostra a imagem da superfície da amostra preparada com $P = 300$ W. Partículas provenientes da ejeção do acetilacetonato de alumínio também estão presentes na superfície desta amostra (pontos claros e espectro de EDS da região 1, Fig. 5.1.11.b). O filme, representado pela matriz uniforme, também é constituído por carbono, oxigênio e alumínio (EDS região 2, Fig. 5.1.11.c). Todavia a relação entre as intensidades dos picos de Al e C no filme torna-se maior do que a encontrada na partícula revelando que o composto orgânico é fragmentado de forma mais efetiva pelo plasma excitado nestas

condições. A análise da evolução da composição química dos filmes também pode ser obtida quando se comparam as razões entre as intensidades do pico de Al e do C para os filmes depositados com 200 e 300 W. O aumento na proporção de Al na estrutura é evidente com o aumento de P.

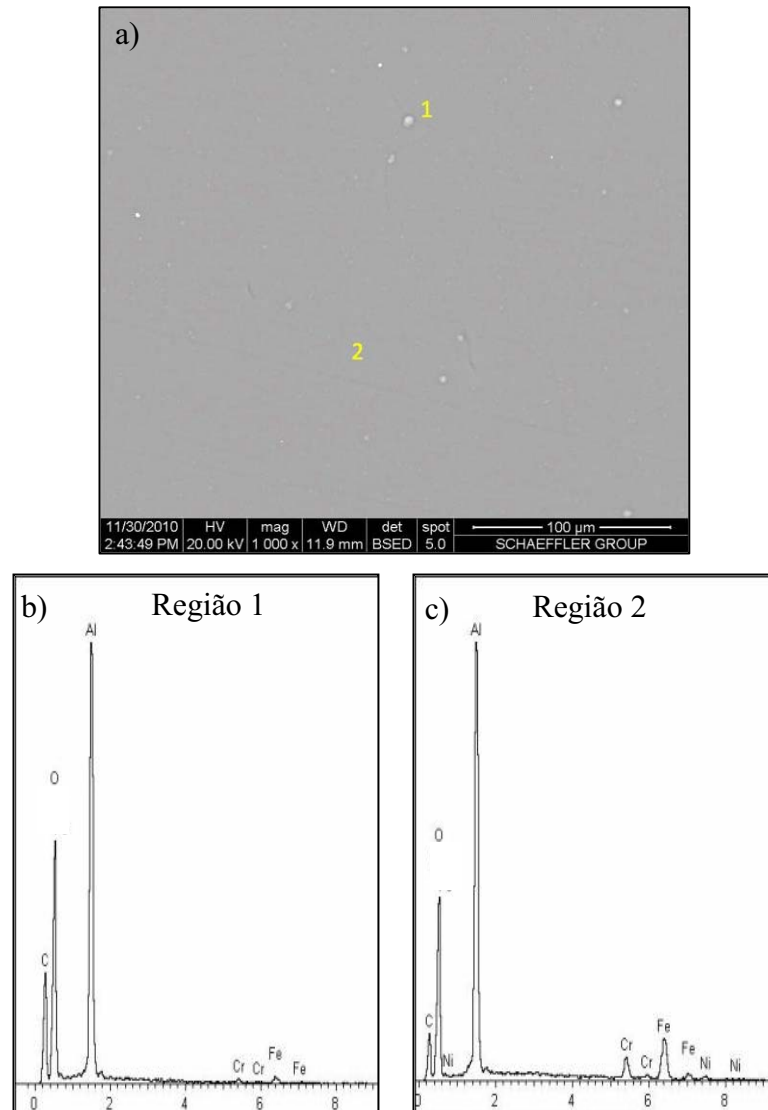


Fig.5.1.11: (a) Imagem da superfície obtida por elétrons retroespalhados da amostra preparada com $P = 300$ W e pressão total de 19 Pa. (b e c) Espectros de energia dispersiva foram adquiridos nos pontos destacados.

A presença de trincas na amostra preparada com $P = 300$ W é notada na figura 5.1.12 que mostra a micrografia da amostra obtida por elétrons secundários por outro MEV

(XL30 da Philips). Além de trincas, a micrografia revela a presença de partículas dispersas sobre a superfície.

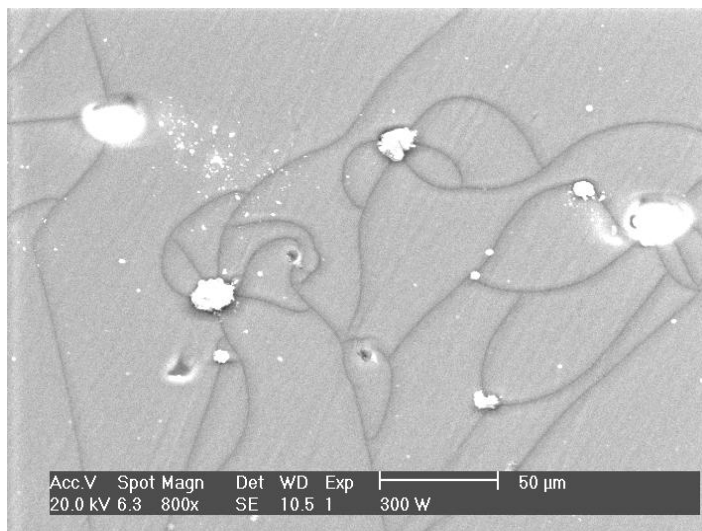


Fig.5.1.12: Micrografia obtida por elétrons secundários da amostra preparada com P = 300 W e pressão total de 19 Pa.

Comparando-se os resultados de espectroscopia no infravermelho com os de espectroscopia de energia dispersiva, nota-se que a concentração de alumínio é, de fato, aumentada com o aumento da potência do sinal da radiofrequência. Em contrapartida, a concentração de carbono é diminuída com aumento de P. Isto reforça a idéia que, de fato, o aumento da intensidade das bandas de absorção relacionadas ao Al no espectro de infravermelho (Fig. 5.1.5) não é devida somente ao aumento da espessura. O aumento da energia do plasma propicia quebra mais intensa da molécula do organometálico e favorece a ablação química do carbono.

Algumas regiões dos substratos utilizados nesta série foram cobertas por fita de poliamida do tipo Kapton com o intuito de delinear um degrau para medidas de espessura após a remoção da fita. A figura 5.1.13.a e b representa imagens da superfície das amostras preparadas com diferentes valores de P, detalhando a região entre a interface filme-substrato. As imagens foram obtidas por elétrons secundários. O espectro de EDS em cada região

também é apresentado. A amostra tratada com $P = 50 \text{ W}$ não foi adicionada, pois não houve a identificação da interface por não ter havido a deposição de filme, consistentemente com os resultados de todas as outras análises anteriormente apresentados.

Os resultados das figuras 5.1.13.a e b sugerem haver boa adesão entre o filme e o substrato em todas as condições de deposição. A interface ficou totalmente preservada mesmo após a fita adesiva ter sido removida. Além disto, a regularidade da interface da amostra preparada em plasmas de 250 W reforça a idéia de que o trincamento ocorre por crescimento na tensão interna e não por falha na adesão do filme ao substrato. Os espectros de EDS das diferentes regiões são consistentes com os apresentados nas figuras 5.1.6-11.

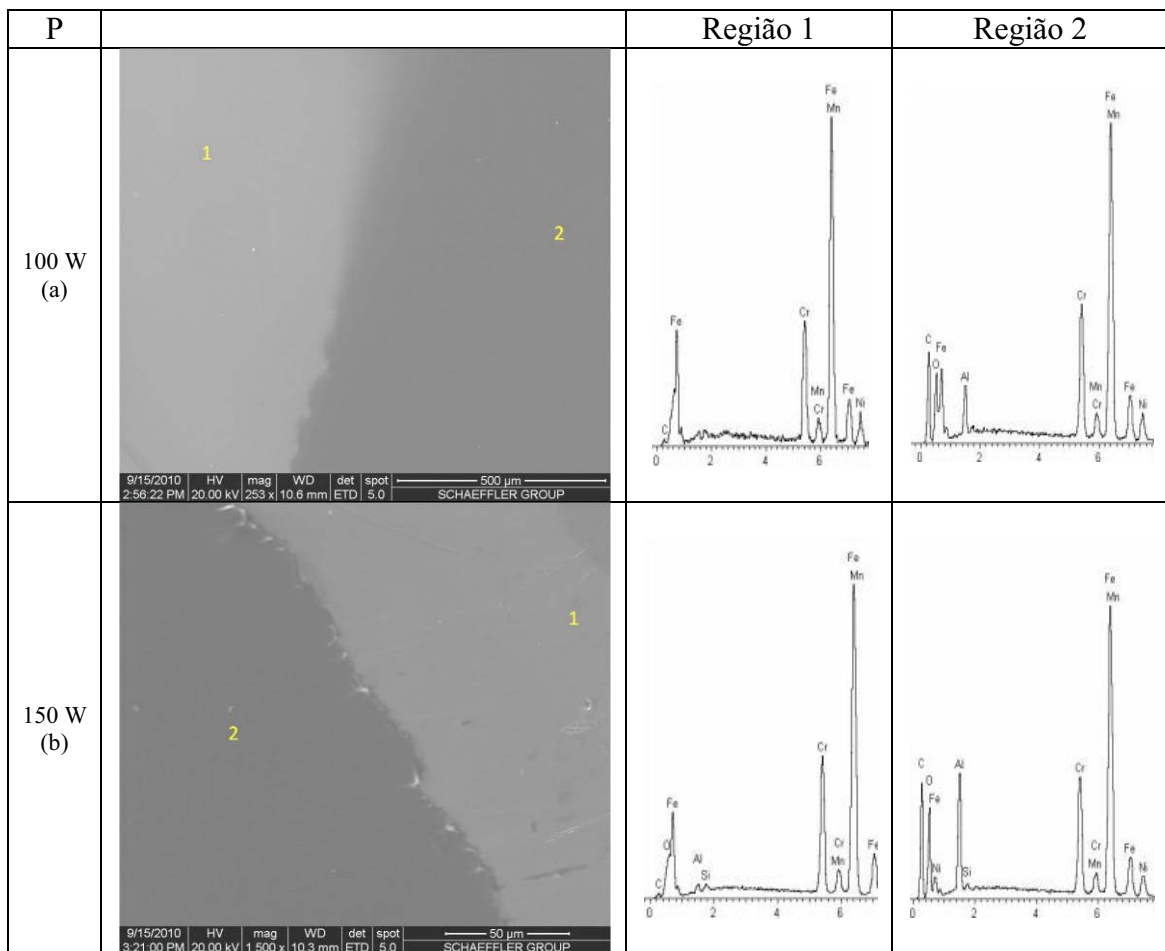


Fig.5.1.13.a: Imagens das superfícies e espectros de energia dispersiva das amostras preparadas em plasmas estabelecidos com 19 Pa de pressão de diferentes potências do sinal de radiofrequência.

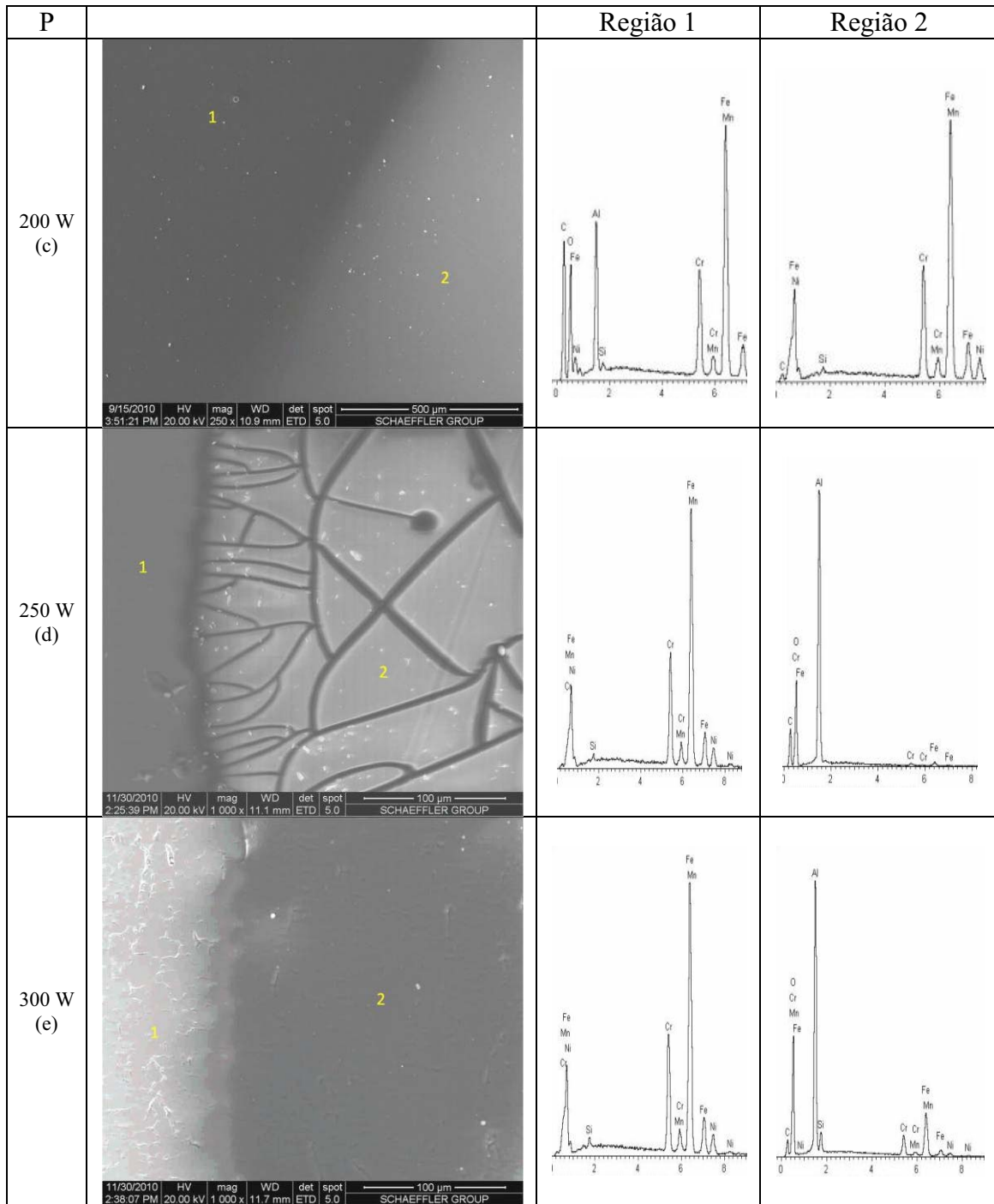


Fig.5.1.13.b: Imagens das superfícies e espectros de energia dispersiva das amostras preparadas em plasmas estabelecidos com 19 Pa de pressão de diferentes potências do sinal de radiofrequência.

5.1.5 Dureza

A dureza dos filmes, H , foi analisada por nanoindentação em função da profundidade de penetração da ponta de diamante. A figura 5.1.14 mostra a dureza dos filmes depositados em plasmas de diferentes potências P sob a pressão de 19 Pa. Vale destacar que o resultado de dureza da amostra preparada com $P = 50$ W não foi apresentado em virtude da ausência de filme, e os resultados serem similares aos obtidos no substrato de vidro.

Analisando-se a figura 5.1.14, nota-se na maioria dos casos, que a dureza dos filmes, em sua condição inicial, não atingiu 1 GPa e diminuiu ligeiramente com a profundidade de penetração, resultado que pode estar associado com o gradiente de temperatura do organometálico durante o processo de deposição. No entanto, os filmes depositados com $P = 100$ e 150 W mostraram um comportamento diferente onde H aumentou com a profundidade de penetração atingindo 1,8 GPa. Este resultado pode ser atribuído à crescente interferência das propriedades mecânicas do substrato nas medidas devido às elevadas profundidades de penetração da ponta de diamante com relação às espessuras dos filmes.

Relatos na literatura revelam que a dureza de filmes de óxido de alumínio amorfo encontram-se entre 10 e 12 GPa (WANG et al, 2001) e de filmes cristalinos acima de 25 GPa (CIBERT et al, 2008; WANG et al, 2001). Esta diferença de pelo menos uma ordem de grandeza entre os resultados obtidos no presente trabalho e os encontrados na literatura justifica-se pela incorporação de grupos orgânicos na estrutura (ROBERTSON, 1991).

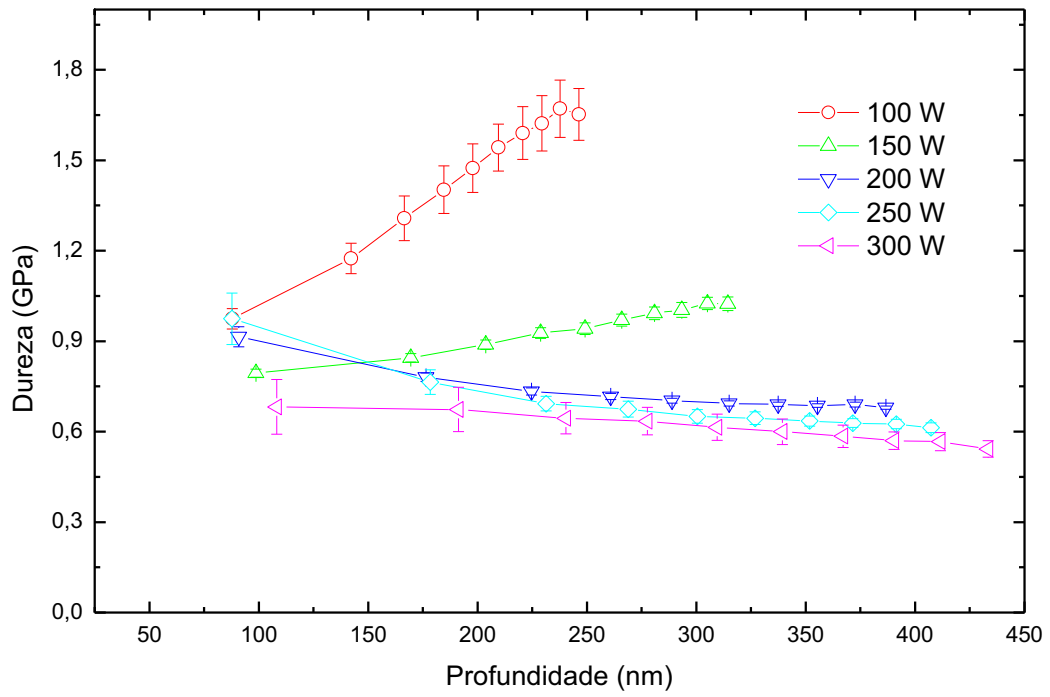


Fig. 5.1.14: Dureza dos filmes depositados em diferentes valores de P em plasmas de pressão de 19 Pa.

5.2 Filmes Depositados em Plasmas de 11 Pa

Nesta seção são apresentados os resultados das análises conduzidas em filmes depositados em plasmas de argônio e vapor de acetilacetato de alumínio. Nesta série, a pressão total usada foi de 11 Pa e a potência da radiofrequência, P, foi variada de 50 a 300 W.

O efeito destes parâmetros foi investigado na espessura, estrutura química e morfologia dos filmes, conforme resultados apresentados a seguir.

5.2.1 Espessura

A figura 5.2.1 mostra a espessura dos filmes, h, em função de P. Como no resultado obtido na seção anterior (Fig. 5.1.1), o filme não foi detectado por perfilometria na amostra exposta ao plasma de 50 W. A figura 5.2.1 indica tendência geral de crescimento em h com o aumento de P. São observadas duas tendências de crescimento distintas: entre 50 e 150 W e entre 200 e 300 W. A taxa de deposição do filme cresce linearmente com P entre 50 e 150 W, estabiliza-se quando $150 < P < 200$ W e volta a crescer para maiores valores de potência. Este resultado indica que quanto maior a energia cinética dos íons de argônio, governada pela potência de excitação do plasma, maior será a taxa de ablação da molécula precursora (KAKATI et al, 2010).

Outro fator que deve ser considerado é o efeito de P na temperatura do eletrodo inferior, e conseqüentemente, na sublimação do acetilacetato de alumínio (SIDDIQI et al, 2007). A Fig.5.2.2 mostra a influência de P na temperatura do eletrodo inferior em três diferentes momentos do processo de deposição. Como pode ser notado nesta figura, a temperatura aumenta com o aumento da potência até 150 W, tornando-se praticamente estável (em torno de 100°C) a partir deste valor. Este comportamento é consistente com o aumento na espessura dos filmes para P até 150 W e com a manutenção de h em valores constantes para P

entre 150 e 200 W. Entretanto, ele não justifica o aumento em h para maiores valores de P . Neste caso, o efeito da potência do sinal de excitação nos parâmetros intrínsecos do plasma, tornam-se predominantes na definição dos mecanismos de deposição dos filmes. Os resultados da Fig.5.2.2 também mostram o efeito de crescimento da temperatura com o tempo de deposição.

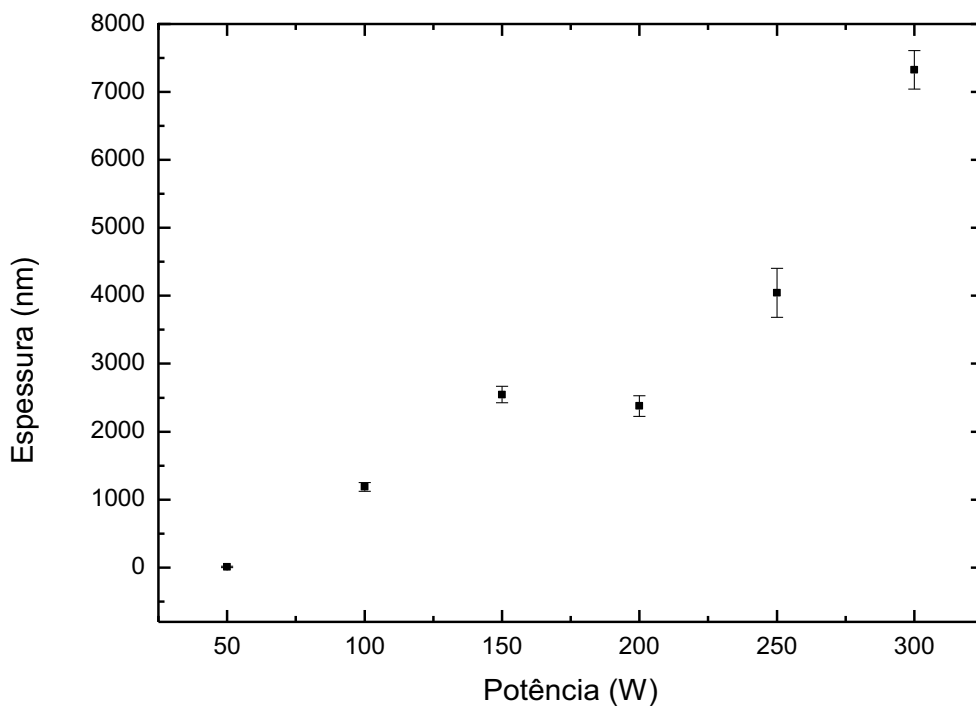


Fig. 5.2.1: Espessura dos filmes em função da potência do sinal de excitação para plasmas estabelecidos com 11 Pa de pressão.

Comparando-se os resultados obtidos nesta seção e na anterior (Fig. 5.1.1) nota-se que a pressão do plasma tem forte influência na espessura dos filmes resultantes. Para $P = 300$ W, por exemplo, a diminuição em 42 % na pressão (19 para 11 Pa) acarretou em aumento de 3,3 vezes em h muito embora a temperatura da região do composto tenha diminuído perto de 30%. Para entender tal comportamento deve-se considerar que a diminuição na pressão, para uma mesma potência, produz aumento na energia média das espécies do plasma e

conseqüentemente, no grau de ativação das espécies e de deposição do filme. Isto indica que a presença do composto organometálico no plasma não é função somente de sua temperatura dentro do reator mas que o plasma tem papel fundamental na pulverização destas espécies.

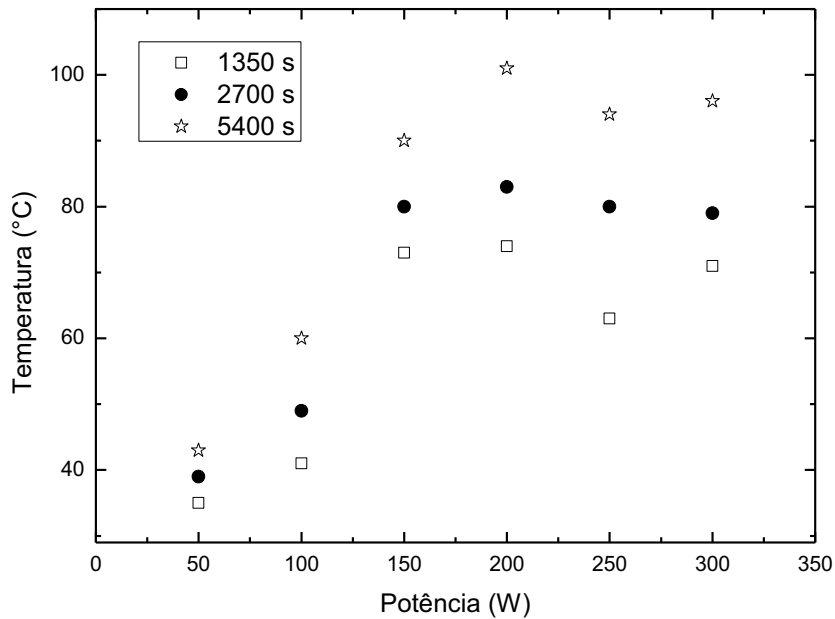


Fig. 5.2.2: Temperatura atingida no eletrodo inferior em função da potência do sinal de excitação em plasmas gerados em pressões de 11 Pa.

5.2.2 Estrutura

A figura 5.2.3 mostra o difratograma de filmes depositados em plasmas com diferentes valores de potência. A partir desta figura, nota-se o não surgimento de picos com intensidade relevante, indicando que os filmes são amorfos assim como os depositados com a pressão total de 19 Pa.

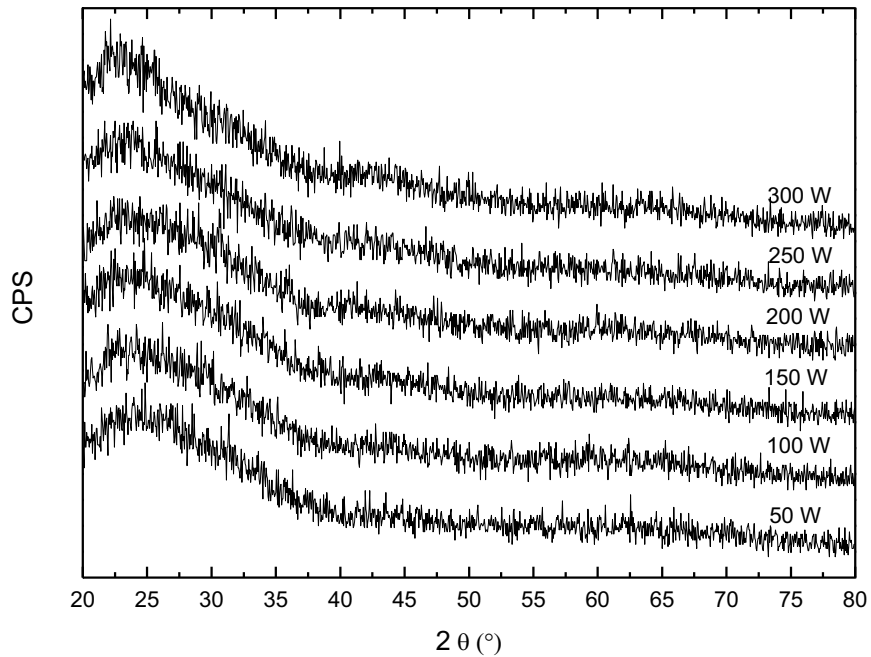


Fig.5.2.3: Difratoograma de filmes depositados em plasmas de 11 Pa excitados com diferentes valores de P.

Filmes cristalinos crescem a partir de uma alta energia cinética e térmica empregada durante o processo de deposição para que haja mobilidade dos átomos e assim, energia mínima para a formação dessas estruturas cristalinas (KYRYLOV; KURAPOV; SCHNEIDER, 2005). Mesmo com a diminuição da pressão total, que propiciou um aumento da energia cinética dos íons, sugere-se que ainda não houve energia suficiente para precipitação destas fases.

5.2.3 Estrutura Molecular e Composição Química

A figura 5.2.4 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes depositados com diferentes valores P sobre o substrato de aço-inoxidável polido.

A primeira constatação é a ausência de absorções para o material exposto ao plasma de 50 W indicando ausência de filme. Os demais espectros apresentam, como nos resultados obtidos na seção anterior, bandas relacionadas aos grupos orgânicos presentes na molécula do acetilacetonato de alumínio (figura 5.1.4). São encontradas absorções atribuídas ao estiramento de grupos C-H (2950, 2920 e 2860 cm^{-1}). Absorções devidas a outros grupos orgânicos são evidenciadas em 1700 cm^{-1} (ν C=O), 1585 e 1520 cm^{-1} (ν C=C e ν C=O), 1450 cm^{-1} (δ C-H em CH_3), 1390 cm^{-1} (δ C-H em CH_3), 1270 cm^{-1} (ν C-C em C- CH_3) e 1020 cm^{-1} (δ C-H em CH_3) (CHAO e TSAI, 2001; NAKAMOTO, 1986). Também são encontradas bandas devidas ao estiramento de grupos O-H entre 3200-3500 cm^{-1} . As bandas de absorção encontradas em 1150 e 1022 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, a deformação angular de grupos O-H e ao estiramento de Al=O (RAM, 2001).

Também foram observadas absorções em baixos números de onda. Uma banda larga e pouco proeminente, observada em torno de 670 cm^{-1} é relacionada, de acordo com Schroeder e Lyons (1966), ao estiramento de Al-O em grupos AlO_6 . Esta banda pode ser resolvida em duas ou três componentes na presença das fases alfa ou boemita (KISS; KERESZTURY; FARKAS, 1980), respectivamente. Ainda nesta região, uma outra banda é observada em torno de 850 cm^{-1} sendo associada ao estiramento de ligações Al-O (CHRYSSOU e PITT, 1997).

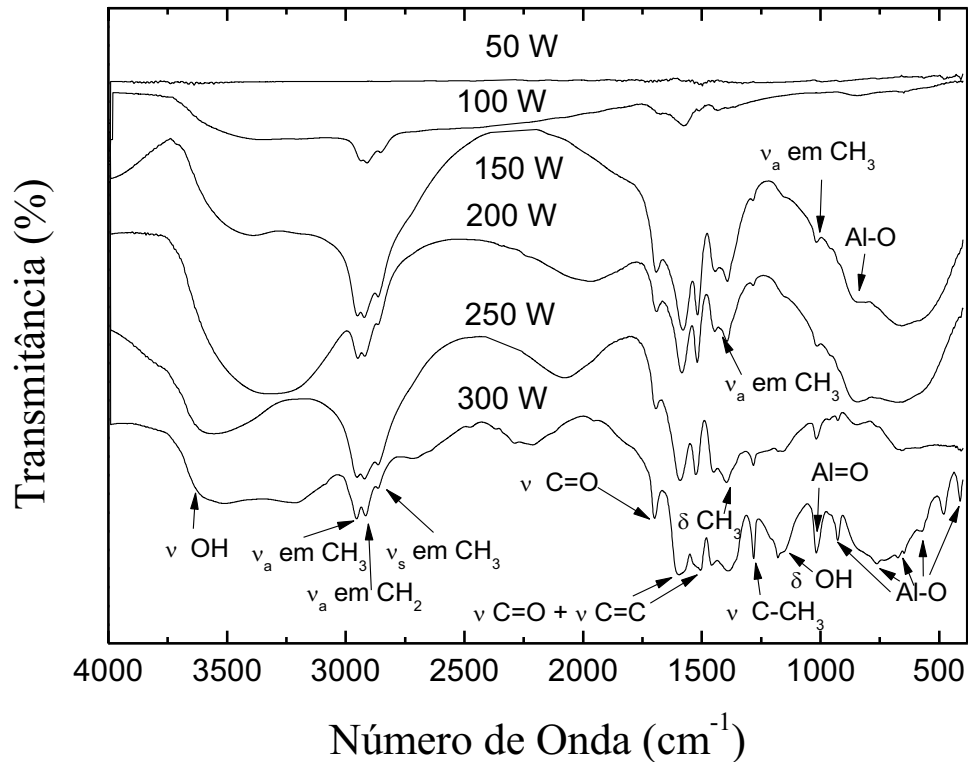


Fig.5.2.4: Espectros de infravermelho de filmes depositados em plasmas de 11 Pa excitados com diferentes de valores de P. Os símbolos ν_a e ν_s representam, respectivamente, vibrações de estiramento assimétrico e simétrico e δ representa vibração de deformação das moléculas.

Comparando-se os espectros apresentados na figura 5.2.4 (11 Pa) com os da figura 5.1.5 (19 Pa) notam-se diferenças significativas. A primeira delas é o deslocamento da banda relacionada a estiramentos de grupos O-H, onde novas contribuições foram evidenciadas em 3564 e 3085 cm^{-1} (RAM, 2001). Há surgimento de bandas em 2093 e 1955 cm^{-1} , que segundo Ram (2001), podem ser harmônicos das bandas encontradas em 1020 e 965 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos de Al=O (RAM, 2001). Outras absorções são evidenciadas em 1534 cm^{-1} (δ O-H) (OZER ET AL, 1999), e em 763 cm^{-1} (δ Al=O) (RAM, 2001). Kiss, Keresztury e Farkas (1980) atribuem as bandas de absorção encontradas em 413, 482, 574, 650, e 763 cm^{-1} a grupos Al-O e Tsameret e Raveh (1995) também atribui a banda encontrada em 732 cm^{-1} a este grupo.

Consistentemente com os resultados de espessura, nota-se um aumento na intensidade de todas as absorções com a potência. No entanto, o espectro no infravermelho da amostra preparada com $P = 300 \text{ W}$ se diferenciou das demais. Neste espectro ocorreu o alargamento de algumas bandas. O alargamento da banda encontrada entre $1390\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ pode ter ocorrido devido à sobreposição de estiramento de grupos $\text{Al}=\text{O}$ encontrados em 1350 cm^{-1} (TSAMERET e RAVEH, 1995). Também é notado o alargamento da banda entre $1520\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$. Este comportamento pode ter ocorrido devido à presença de grupos O-H ligados à alumina (OZER et al, 1999). Foi notado também, assim como nos trabalhos de Dillon et al (1995) e Ozer et al (1999), o alargamento da banda de absorção em $2600\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ devida ao estiramento de grupos O-H . Esta banda se sobrepôs à absorção relacionada ao estiramento de grupos C-H . O alargamento das bandas pode estar relacionado com o aumento na incorporação de elementos inorgânicos, diminuindo a ordem nas vizinhanças da ligação. Outra alteração observada no espectro do filme preparado com $P = 300 \text{ W}$ é o surgimento de bandas de absorção mais resolvidas em baixo número de onda. A maioria dessas bandas é atribuída a grupos Al-O , $\text{Al}=\text{O}$ e O-H . Para baixas potências, a intensidade de absorções devidas a grupos orgânicos é maior, enquanto para altas potências, as bandas devidas a grupos inorgânicos tornam-se mais proeminentes.

A variação na estrutura química dos filmes depositados em plasmas de diferentes pressões está relacionada com a energia do sistema. Diminuindo-se a pressão de argônio, ou seja, o número total de moléculas no sistema, aumenta-se o livre caminho médio das espécies do plasma. Com o aumento do livre caminho médio, os elétrons e/ou íons terão um acréscimo na energia cinética adquirida pela aceleração produzida pelo campo elétrico. Aumenta-se a energia transferida para moléculas do acetilacetonato de alumínio na fase plasma e/ou sólida através de colisões eletrônicas e/ou iônicas. Com isto, a remoção da parte orgânica ligada ao alumínio é acelerada, havendo energia suficiente para quebrar a molécula do organometálico e

eliminar os radicais orgânicos ligados ao alumínio. O filme torna-se mais inorgânico como consequência.

5.2.4 Morfologia e Composição Química

As figuras 5.2.5 a 5.2.10 mostram as imagens superficiais obtidas por microscopia eletrônica de varredura, detectando-se elétrons secundários e retroespalhados emitidos das amostras preparadas por PECVD em diferentes potências do sinal de excitação. A composição química das amostras foi obtida por espectroscopia de energia dispersiva de pontos de destaque em cada uma das superfícies.

De modo geral, as imagens revelam imperfeições na estrutura e a presença de partículas aderidas na superfície. Baseando-se nos resultados de EDS, a proporção de alumínio é aumentada com o aumento de P e, inversamente, é diminuída a proporção de carbono. Muito embora a espessura dos filmes seja substancialmente maior que a encontrada para os filmes depositados com pressão total de 19 Pa, os elementos da liga do substrato ainda são detectados por espectroscopia de energia dispersiva.

Mais uma vez, a amostra preparada com $P = 50 \text{ W}$ não resultou na deposição de filme (Fig. 5.2.5). Segundo a análise conduzida por EDS, a superfície (espectro de EDS da região 3, Fig. 5.2.5.e) é composta, em geral, por elementos da liga do substrato. Na imagem, foi constatado um ponto mais escuro na superfície. A análise de EDS deste ponto (1) revelou picos intensos de oxigênio e alumínio. O alumínio pode ser uma impureza do aço-inoxidável que foi revelada através do procedimento de limpeza a plasma.

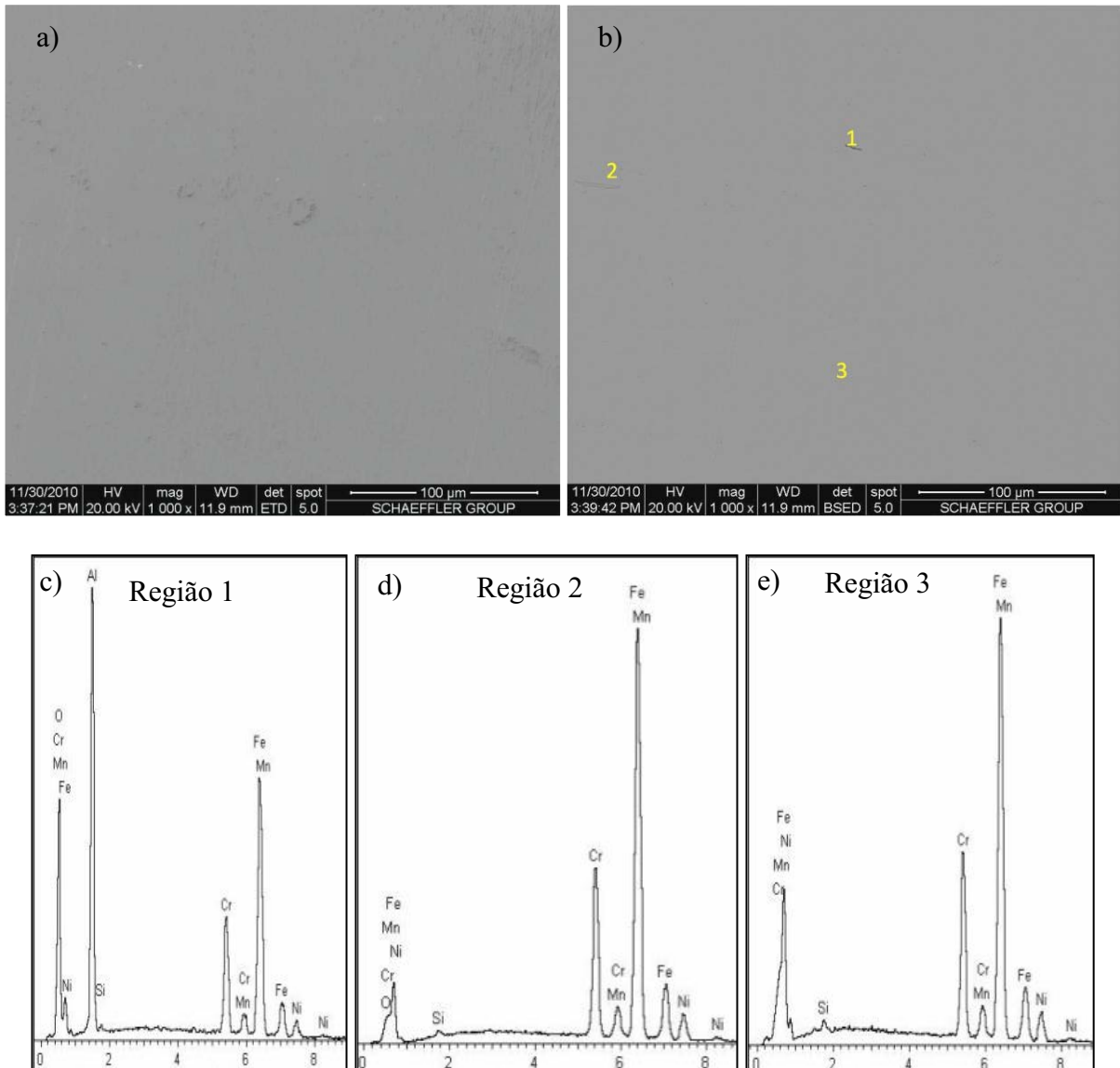


Fig.5.2.5: Imagens da superfície obtida por elétrons secundários (a) e por retroespalhados (b) da amostra preparada com $P = 50$ W e pressão total de 11 Pa. (c, d e e) Espectros de energia dispersiva foram adquiridos nos pontos destacados.

Já nas amostras preparadas com $P = 100$ W (Fig. 5.2.6), nota-se que o filme é uniformemente distribuído e que o resultado de EDS indica alto teor de carbono, mas também indica que o filme contém oxigênio e alumínio. A imagem (Fig. 5.2.6.b) evidencia buracos dispersos na superfície que são caracterizados pelos pontos brancos. Estes pontos (1) foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva, indicando altas proporções dos elementos da liga do substrato (Fig. 5.2.6.c). Conforme já dito anteriormente, esta falha no recobrimento

pode ter ocorrido devido ao desprendimento do filme ou ainda pela formação de poros quando partículas de acetilacetonato de alumínio são removidas de seus sítios originais.

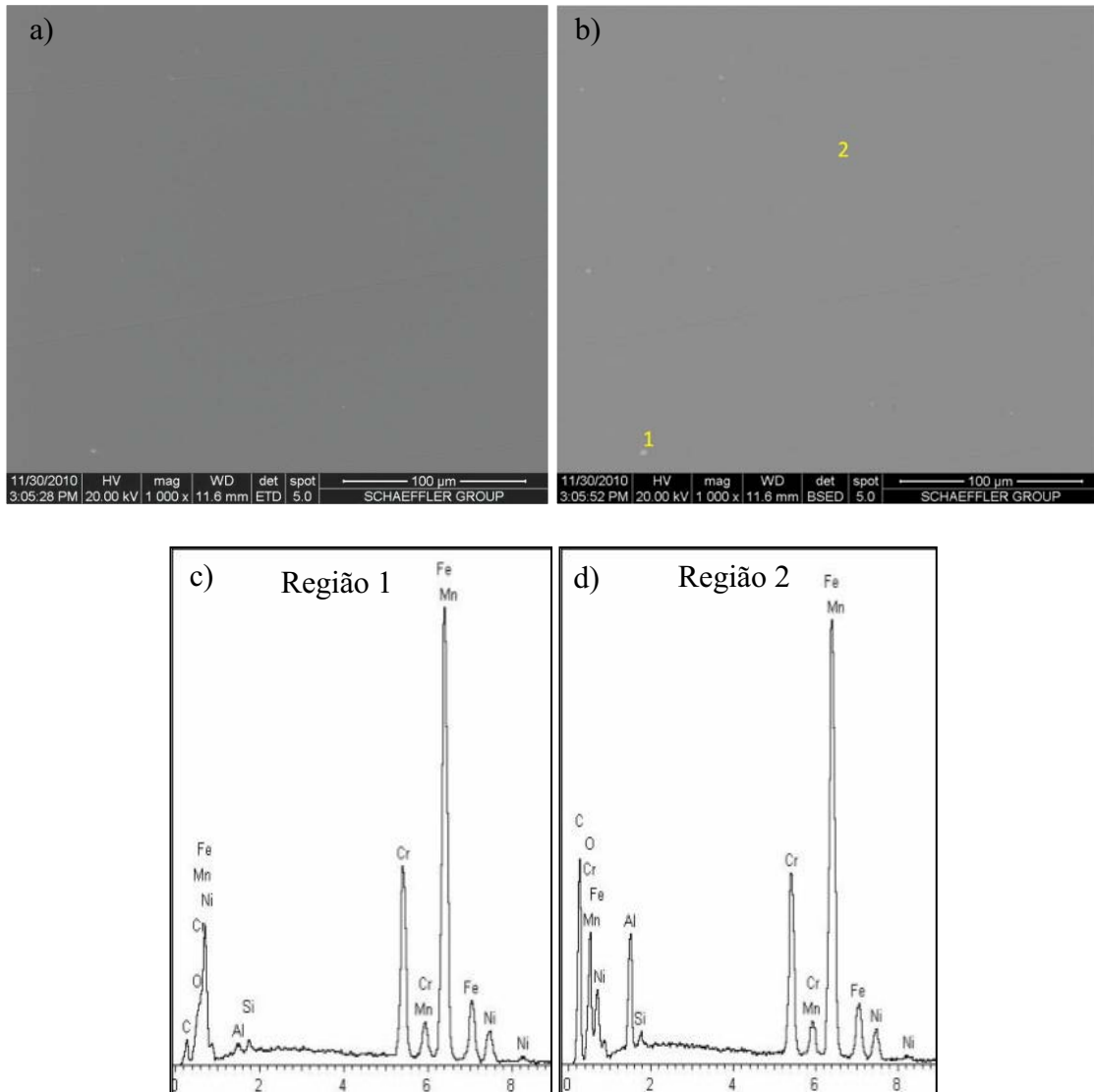


Fig.5.2.6: Imagem da superfície obtida por elétrons secundários (a) e por elétrons retroespalhados (b) da amostra preparada com $P = 100$ W e pressão total de 11 Pa. Espectros de energia dispersiva (c e d) foram adquiridos nos pontos destacados.

Aumentando a potência do sinal da radiofrequência para $P = 150$ W, resultou em filmes com as superfícies trincadas como mostra a figura 5.2.7.a e b. O filme, constituído de Al, C e O, também apresentou uma quantidade maior de buracos. Os buracos, de diâmetros

que variam de 3,5 a 15,0 μm , são caracterizados pelas regiões mais claras na imagem obtida por elétrons retroespalhados (Fig. 5.2.7.b).

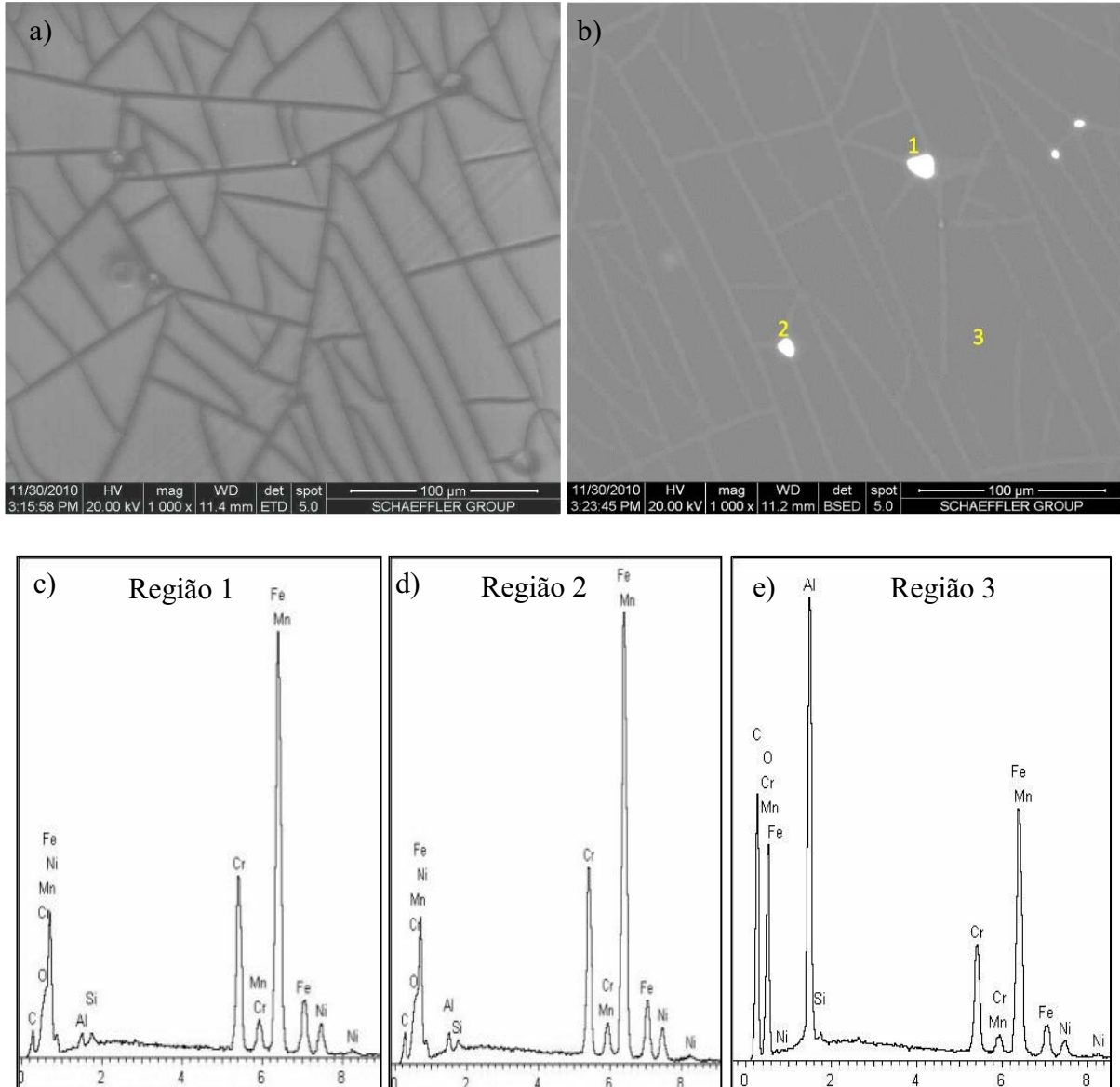


Fig.5.2.7: Imagens da superfície obtida por elétrons secundários (a) e por retroespalhados (b) da amostra preparada com $P = 150 \text{ W}$ e pressão total de 11 Pa. Espectros de energia dispersiva (c, d e e) foram adquiridos nos pontos destacados.

A figura 5.2.8.a e b, que ilustra a superfície da amostra preparada em plasmas de 200 W também revelou trincamento dos filmes. Vale destacar que foi observado um ponto, região 1 na figura 5.2.8.b, caracterizado por uma região de coloração mais escura do que a

matriz uniforme do filme. O espectro de EDS desta região (Fig. 5.2.8.c) mostra que a proporção de alumínio em relação ao carbono é maior do que a obtida na matriz uniforme do filme.

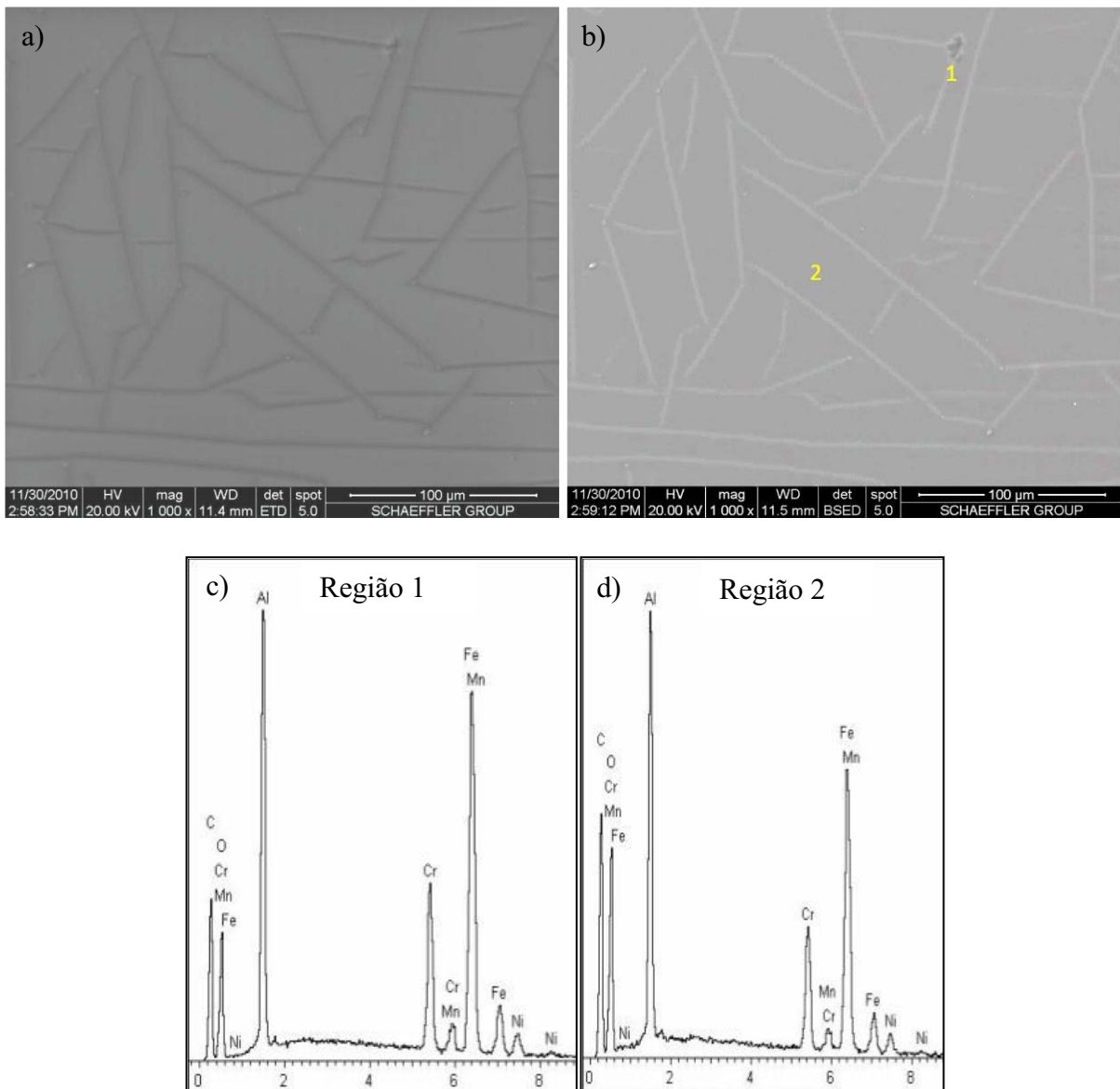


Fig.5.2.8: Topografias da amostra preparada com $P = 200$ W e pressão total de 11 Pa obtida por elétrons secundários (a) e por retroespalhados (b). Espectros de energia dispersiva (c e d) foram adquiridos nos pontos destacados.

A figura 5.2.9.a e b mostra a imagem da superfície da amostra preparada com $P = 250$ W, que também trincaram. Na região 1 da imagem obtida por elétrons retroespalhados

(Fig. 5.2.9.b), nota-se que o vão formado pelas trincas é maior do que nos outros filmes que apresentaram trincas.

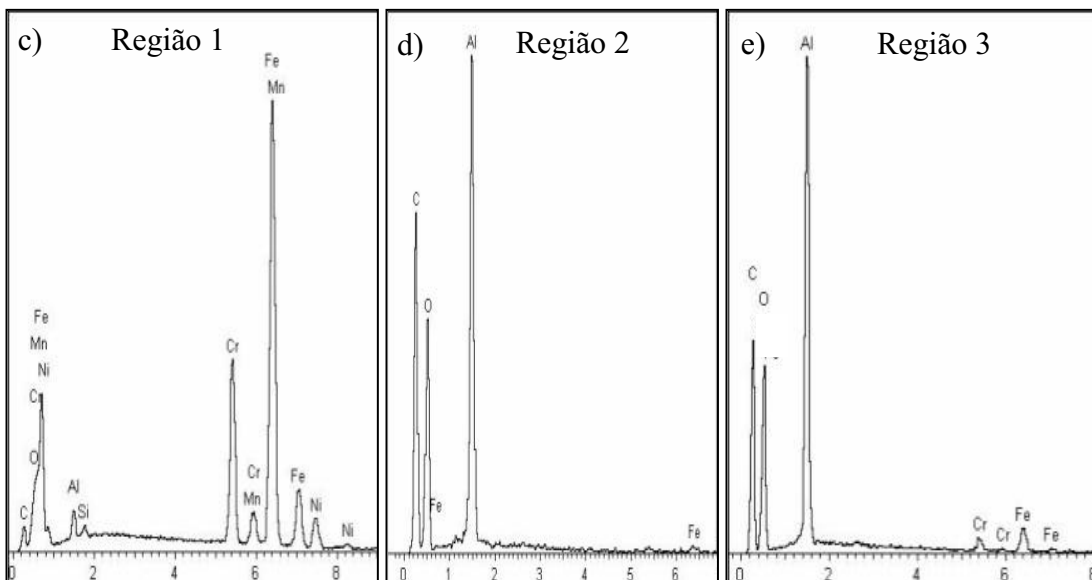
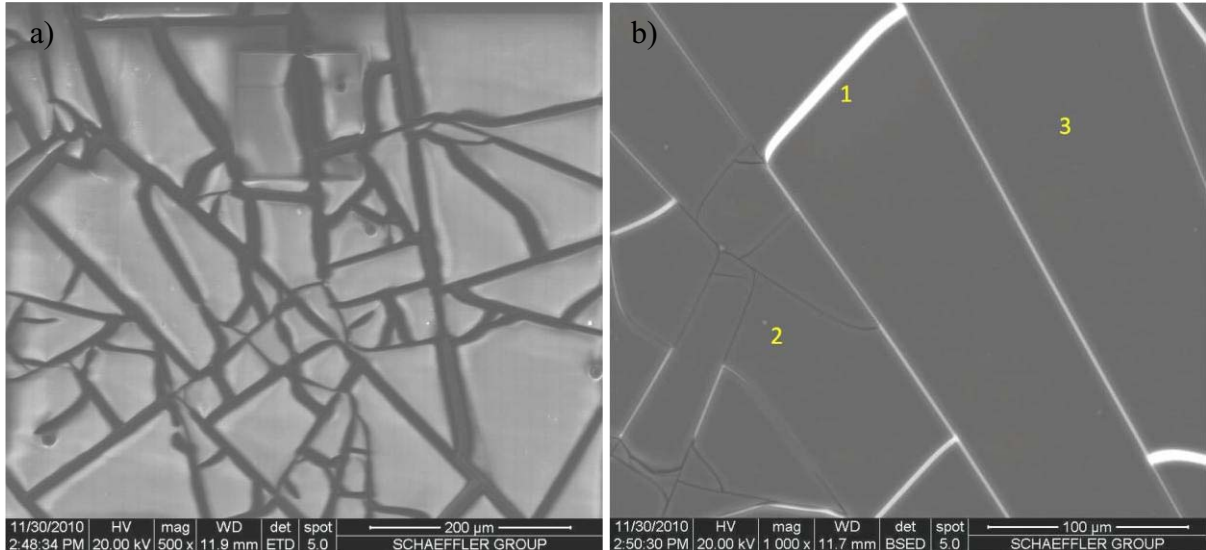


Fig.5.2.9: Imagens da superfície obtida por elétrons secundários (a) e por retroespalhados (b) da amostra preparada com $P = 250$ W e pressão total de 11 Pa. Espectros de energia dispersiva (c, d e e) foram adquiridos nos pontos destacados.

A amostra depositada com 300 W apresentou trincas e uma alta quantidade de buracos e aglomerados (Fig. 5.2.10.a e b). Os buracos são caracterizados por pontos brancos na figura 5.2.10.b, já os aglomerados por pontos cinza claros. Esses aglomerados (espectro de

EDS da região 2, Fig. 5.2.10.d) possuem alta concentração de alumínio. É interessante observar que o espectro no infravermelho desta amostra apresentou mais bandas de absorção relacionadas a grupos que contém Al, indicando que, de fato, houve uma mudança na composição do filme.

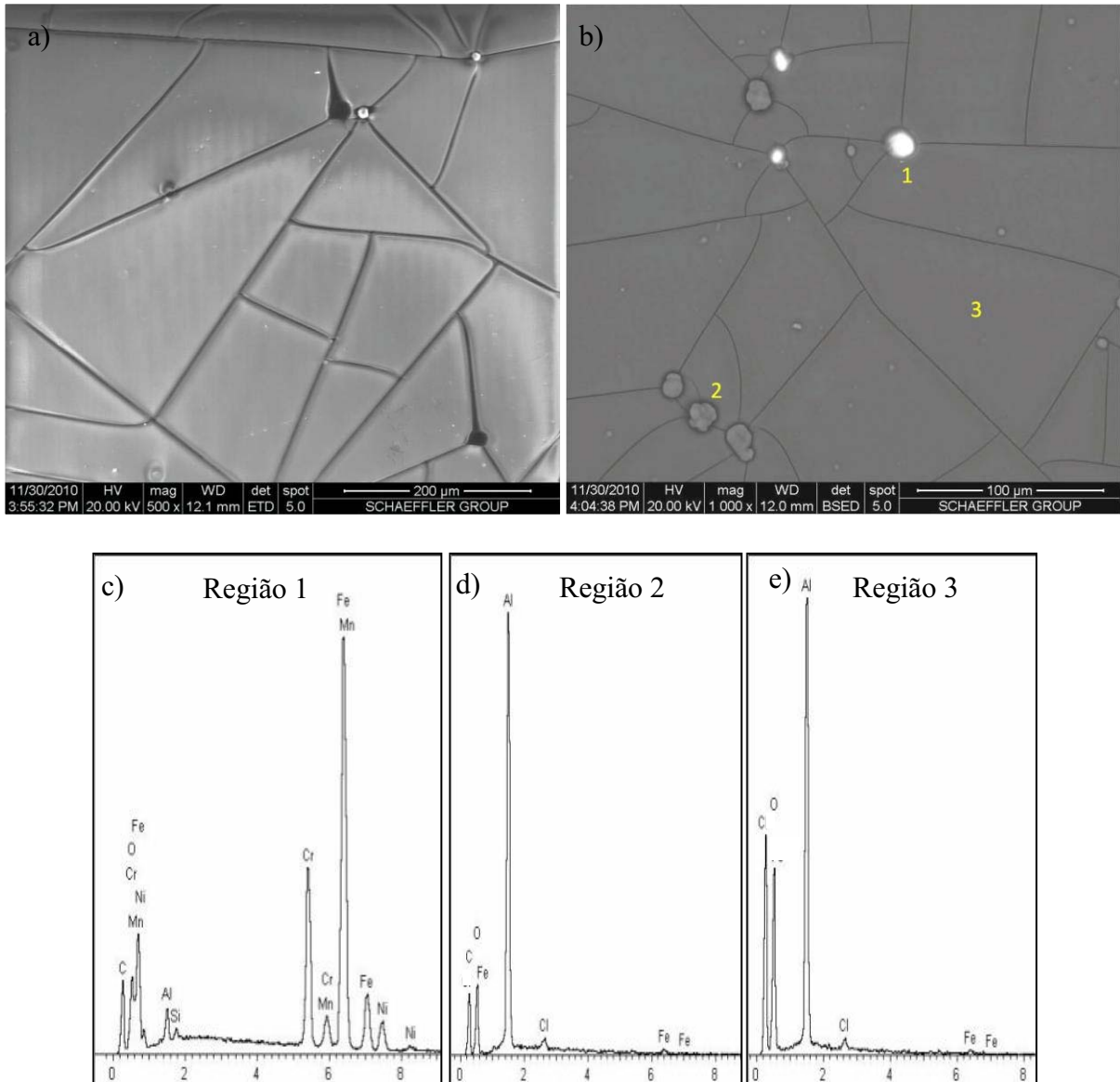


Fig.5.2.10: Imagens da superfície obtida por elétrons secundários (a) e por retroespalhados (b) da amostra preparada com P = 300 W e pressão total de 11 Pa. Espectros de energia dispersiva (c, d e e) foram adquiridos nos pontos destacados.

O surgimento trincas nos filmes pode ser explicado em termos da taxa de deposição e composição química destes materiais. É interessante observar que o processo de trincamento iniciou-se nos filmes com espessuras de aproximadamente 2 μm tanto para as deposições com 11 Pa (150 W) quanto para as de 19 Pa (250 W). Esta comparação sugere a influência da espessura no trincamento dos filmes. Se o filme crescer com uma taxa de deposição relativamente alta, poderá ter um aumento da tensão interna que poderá fazer com que o filme tenha uma tensão interna maior que a força que mantém a estrutura do filme coesa ou maior que a força que mantém o filme aderido ao substrato (MOROSOFF, 1990). Além disto, pelos resultados de espectroscopia no infravermelho e de EDS, os filmes em que ocorreram as trincas apresentaram um aumento na concentração de Al e O. Dessa forma, as trincas podem ter ocorrido, também, pela mudança composicional do filme, tornando a estrutura mais tensionada.

Uma alternativa para evitar o surgimento de trincas no filme seria a utilização de plasmas de menores potências ou a diminuição do tempo de deposição destas camadas. Além disto, poderia introduzir oxigênio, juntamente ao argônio, que além de diminuir a taxa de crescimento pelo favorecimento da ablação química do carbono, levaria à formação de uma estrutura mais inorgânica.

5.2.5 Dureza

A figura 5.2.11 mostra a dureza em função da profundidade para os filmes depositados em plasmas de diferentes potências sob a pressão de 11 Pa. Mais uma vez, os resultados referentes à amostra exposta a plasmas de 50 W não são apresentados em virtude do não crescimento de filme nesta condição.

De uma forma geral, há tendência de diminuição da dureza com o aumento da profundidade de penetração do indentador, exceção feita para a amostra preparada a 100 W, em que a dureza aumenta com P como um reflexo das altas profundidades de penetração com relação a espessura da camada. Na região próxima de 100 nm a dureza dos filmes depende de P mas em nenhum caso é superior a 1 GPa. Comportamentos idênticos foram obtidos nas amostras preparadas em plasmas de maiores pressões. Contudo, os patamares de pressão em que um dado efeito é observado em ambas as séries, são diferentes.

Assim como na série preparada com a pressão de 19 Pa, não foram obtidos filmes com durezas similares as reportadas para filmes de alumina (CIBERT et al, 2008; WANG et al, 2001), indicando que a redução na proporção de C com respeito à de Al ainda não foi suficiente para produzir alterações estruturais que afetassem a dureza destes materiais.

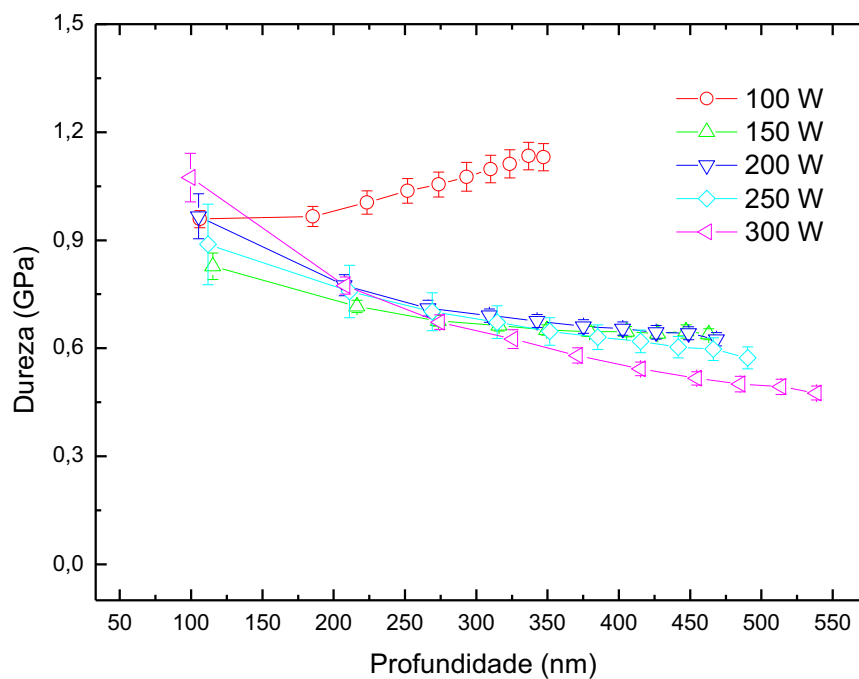


Fig. 5.2.11: Dureza dos filmes depositados em plasmas de diferentes potências e com a pressão de 11 Pa.

6 CONCLUSÕES

Os filmes depositados com pressão total de 19 Pa e de 11 Pa apresentam, em geral, características similares:

- 1) Não há detecção de filme depositado para a condição de $P = 50 \text{ W}$ e a taxa de crescimento aumenta com o aumento de P .
- 2) Foram depositados filmes amorfos compostos por carbono, hidrogênio, alumínio e oxigênio. Estes filmes são orgânicos contendo inclusões de óxido de alumínio amorfo.
- 3) A concentração de alumínio aumenta com o aumento de P , sugerindo que o aumento da potência do sinal da radiofrequência favorece a quebra da molécula do acetilacetonato de alumínio.
- 4) Os filmes apresentaram defeitos como trincas, partículas aderidas e regiões que podem ter uma espessura reduzida ou a ausência de filme depositado.
- 5) Os filmes apresentam valores de dureza característicos de carbonos amorfos com elevadas proporções de hidrogênio.

A temperatura atingida no eletrodo inferior nas deposições feitas sob pressão total de 11 Pa apresentou, de uma forma geral, um valor ligeiramente menor em relação aos valores de temperaturas obtidos na série de filmes depositados com 19 Pa, sendo então, a série obtida com 11 Pa, uma série mais atrativa para a aplicação industrial.

Já nos resultados observados por espectroscopia no infravermelho, a série preparada com menor pressão apresentou picos de compostos inorgânicos mais resolvidos e com intensidades mais proeminentes, indicando que estes compostos inorgânicos são mais estruturados do que a série de filmes depositados com 19 Pa.

Com relação à potência, o filme que apresentou os melhores resultados foi o preparado com 300 W ($P = 19$ Pa), pois nele obteve-se a maior proporção de grupos inorgânicos e a maior estabilidade física. Já para os tratamentos com 11 Pa, os melhores resultados foram obtidos com 100 W de potência. Considerando-se a razão custo-benefício, os melhores resultados foram obtidos no segundo caso.

7 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Novos estudos devem ser realizados para se investigar as propriedades tribológicas, óticas e elétricas dos filmes produzidos neste trabalho. Além disto, novos estudos, buscando-se obter filmes com baixo teor de grupos orgânicos serão realizados variando-se a composição química do plasma, através da introdução de oxigênio, pelo aquecimento resistivo das amostras e fornecendo-se energia através do bombardeamento iônico. Associando-se o bombardeamento iônico com a deposição a plasma e o aquecimento resistivo, espera-se diminuir a temperatura necessária para a formação de fases cristalinas da alumina, viabilizando a deposição deste material em uma série de substratos sensíveis a altas temperaturas.

TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

1. G. F. NIELSEN, E. C. RANGEL, L. A. D. BANDEIRA ; R. C. C. RANGEL,; N. C. CRUZ. Synthesis of Films from Aluminum Acetylacetonate Solution by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. Resumo publicado nos anais do 10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation and Deposition, 2009, São José dos Campos, p. 192, 2009.
2. R. C. C. RANGEL, T. BENETELLO, G. F. NIELSEN, E. C. RANGEL, M. H. TABACNIKS, J. H. ABURAYA, F. O. SILVA, N. C. CRUZ. Study of the Bioactivity of the Calcium Containing Films Deposited Under Ion Bombardment. Resumo publicado nos anais do 10th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation and Deposition, 2009, São José dos Campos, p. 157, 2009.
3. G. F. Nielsen, P. C. Christofani, R. G. Turri, E. C. Rangel, R. de C. C. Rangel and N. C. Cruz; Synthesis Of Films From Calcium Nitrate By Plasma Immersion Ion Implantation And Deposition Resumo publicado nos anais XXXI CBRAVIC – Campos do Jordão, São Paulo, 2010.
4. G. F. Nielsen, E. C. Rangel, L. A. D. Bandeira, N. C. Cruz, L. C. de Oliveira ; Study of Films Deposited From Aluminum Acetylacetonate by Plasma Enhanced Chemical Deposition, Resumo publicado nos anais do 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos, p. 27, Sorocaba, São Paulo, 2010.
5. G. F. Nielsen, L. A. D. Bandeira, R. C. C. Rangel, N. C. Cruz, E. C. Rangel; Properties of Films Prepared From Aluminum Acetylacetonate by PECVD and PIIID, Resumo publicado nos anais do 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos, p. 72, Sorocaba, São Paulo, 2010.

6. G. F. Nielsen, E. C. Rangel; Characterization of Aluminum Oxide-Containing Organic Films, Resumo publicado nos anais do 18º International Colloquium on Plasma Processes, p. 175, Nantes, França, 2011.

REFERÊNCIAS

- ANDERSSON, J. M.; CZIGÁNY, Z.; JIN, P.; HELMERSSON, U. Microstructure of α -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 22, p. 117-121, 2004.
- BARATON, M. I.; QUINTARD, P. Infrared evidence of order-disorder phase transitions ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$) in Al_2O_3 . **Journal of Molecular Structure**, v. 79, p. 337-340, 1982.
- BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J. B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1171–1176, 2009.
- BUNSHAH, R. F.; SCRAMM, R. J. Alumina deposition by activated reactive evaporation. **Thin Solid Films**, v. 40, p. 211-216, 1977.
- CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007, Cap. 3.
- CHAO, C. C.; TSAI, D. S. Si–Al–C gas separation membranes derived from polydimethylsilane and aluminum acetylacetonate. **Journal of Membrane Science**, v. 192, p. 209–216, 2001.
- CHOWDHURI, A. R.; TAKOUDIS, C. G. Investigation of the aluminum oxide /Si(1 0 0) interface formed by chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 446, p. 155–159, 2004.
- CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, p. 57–170, 2003
- CHRYSSOU, C. E.; PITT, C. W. Al_2O_3 thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using trimethyl-amine alane (TMAA) as the Al precursor. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 65 p. 469-475, 1997.
- CIBERT, C.; HIDALGO, H.; CHAMPEAUX, C.; TRISTANT, P.; TIXIER, C.; DESMAISON, J.; CATHERINOT, A. Properties of aluminum oxide thin films deposited by pulsed laser deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 1290–1296, 2008.
- CREMER, R.; WITTHAUT, M; NEUSCHÜTZ, D.; ERKENS, G.; LEYENDECKER, T.; FELDHEGE, M. Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 120/121, p. 213-218, 1999.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Reading: Addison Wesley, 1956.
- DILLON, A. C.; OTT, A. W.; WAY, J. D.; GEORGE, S. M. Surface chemistry of Al_2O_3 deposition using $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ and H_2O in a binary reaction sequence. **Surface Science**, v. 322, p. 230-242, 1995.
- FREGOSI, L. L. Perfilometria, 2000. Disponível em <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Perfilom.pdf> > acesso em 17/04/2011.

GOLDSTON, R. J.; RUTHERFORD, P. H. **Introduction to Plasma Physics**. Philadelphia: Institute of Physics, 1995, p. 1–18.

GREENLER, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. **Journal of Chemical Physics**, v. 44, p. 310-315, 1966.

HENSON, M. L.; JERGOVICH, T. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) for the forensic examination of paints and coatings. In: Caddy, B. **Forensic Examination of Glass and Paint Analysis and Interpretation**. Boca Raton: CRC Press, 2001, Cap. 11.

HÜBERT, T.; SVOBODA, S.; OERTEL, B. Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 487-491, 2006.

KAKATI, H.; PAL, A. R.; BAILUNG, H.; CHUTIA, J. The influence of RF power and gas pressure on the surface characteristics of aluminium oxide deposited by RF magnetron sputtering plasma. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 208, 2010.

KATZ-TSAMERET, Z.; RAVEH, A. Characterization of aluminum based oxide layers formed by microwave plasma. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 13, n. 3, p. 1121–1127, 1995.

KHANNA, A.; BHAT, D. G. Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 168-173, 2006.

KISS, A. B.; KERESZTURY, G.; FARKAS, L. Raman and ir. spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D_h^{17} space group A. B. **Spectrochimica Acta, Part A**, v. 36, p. 653-658, 1980.

KOHARA, T.; TAMAGAKI, H.; IKARI, Y.; FUJII, H. Deposition of α -Al₂O₃ hard coatings by reactive magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 185, p. 166-171, 2004.

KYRYLOV, O.; KURAPOV, D.; SCHNEIDER, J. M. Effect of ion irradiation during deposition on the structure of alumina thin films grown by plasma assisted chemical vapour deposition. **Applied Physics A**, v. 80, p. 1657-1660, 2005.

LI, X.; BHUSHAN, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. **Materials Characterization**, v. 48, p. 11–36, 2002.

LIANG, X. H.; Zhan, G.-D.; King, D. M.; McCormick, J. A.; Zhang, J.; George, S. M.; Weimer, A. W. Alumina atomic layer deposition nanocoatings on primary diamond particles using a fluidized bed reactor. **Diamond e Related Materials**, v. 17, p. 185-189, 2008.

MARUYAMA, T.; ARAI, S. Aluminum oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminum acetylacetonate. **Applied Physics Letters**, v. 60, p. 322-323, 1992.

MICHLER G. H., **Electron Microscopy of Polymers**. Berlin: Springer-Verlag, 2008, Cap 4.

MIYAJIMA, S.; IRIKAWA, J.; YAMADA, A.; KONAGAI, M. High Quality Aluminum Oxide Passivation Layer for Crystalline Silicon Solar Cells Deposited by Parallel-Plate Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. **Applied Physical Express**, v. 3, 2010.

MOORE, J. H.; SPENCER, N. D. **Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry**. Taylor & Francis, 2001, v. 2, cap. B1.22.

MOROSOFF, N. In: D'Agostino, R. **Plasma Deposition, Treatment and Etching**. New York: Academic Press, 1990, Cap. 1.

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

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds**. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

NISKANEN, A.; ARSTILA, K.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Low-Temperature Deposition of Aluminum Oxide by Radical Enhanced. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, p. F90-F93, 2005.

OGITA, Y. I.; OHSONE, S.; KUDOH, T.; SAKAMOTO, F. Electrical properties of alumina films grown on Si at low temperature using catalytic CVD. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 836-838, 2008.

OZER, N.; CRONIN, J. P.; YAO, Y.-J.; TOMSIA, A. P. Optical properties of sol-gel deposited Al_2O_3 films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 59, p. 355-366, 1999.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; G. S., KRIZ **Introduction to Spectroscopy**. 3.ed. Florence: Brooks Cole, 2001, Cap 3.

PERI, J. B. Infrared Study of Adsorption of Carbon Dioxide, Hydrogen Chloride, and Other Molecules on "Acid" Sites on Dry Silica-Alumina and γ -Alumina. **Journal of Physical Chemistry**, V. 70, n. 10, p. 3168-3179, 1966.

RAM, S. Infrared spectral study of molecular vibrations in amorphous nanocrystalline and $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \alpha \text{H}_2\text{O}$ bulk crystals. **Infrared Physics & Tecnology**, v. 42, p. 547-560, 2001.

ROBERTSON, J. Preparation and properties of amorphous carbon, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 137-138, p.825-830, 1991.

SCHNEIDER, J. M.; SPROUL, W. D.; VOEVODIN, A. A.; MATTHEWS, A. Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 15, p. 1084-1088, 1997.

SCHROEDER, R. A.; LYONS, L. L. Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, p. 1155-1163, 1966.

SEMAN, M. T.; RICHARDS, D. N.; ROWLETTE, P. C.; KUBALA, N. G.; WOLDEN, C. A. Enhancement of metal oxide deposition rate and quality using pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition at low frequency. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 26, p. 1213-1217, 2008.

SEMAN, M. T.; RICHARDS, D. N.; ROWLETTE, P.; WOLDEN, C. A. An Analysis of the Deposition Mechanisms involved during Self-Limiting Growth of Aluminum Oxide by Pulsed PECVD. **Chemical Vapor Deposition**, v. 14, p. 296-302, 2008.

SHIRAI, T.; Li, J. W.; MATSUMARU, K.; ISHIZAKI, C.; ISHIZAKI, K. Surface hydration states of commercial high purity α -Al₂O₃ powders evaluated by temperature programmed desorption mass spectrometry and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 123–128, 2005.

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

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7.ed. New York: John Wiley & Sons, 2005, Cap. 2.

SZYMANSKI, S. F.; SEMAN, M. T.; WOLDEN, C. A. Effect of wall conditions on the self-limiting deposition of metal oxides by pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 8991-8997, 2007.

TABERSKY, R.; VAN DEN BERG, H.; KÖNIG, U. Plasma Chemical Vapour Deposition of Aluminium Oxide on Hardmetals **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 14, p. 79-84, 1996.

TÄSCHNER, C.; LJUNGBERG, B.; ALFREDSSON, V.; ENDLER, I.; LEONHARDT, A. Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by bipolar pulsed d.c. PACVD. **Surface & Coatings Technology**, v. 108/109, p. 257-264, 1998.

VASQUES, B.; TIXIER, C.; KLEIN, R.; HIDALGO, H.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J. Modification of the oxidation behaviour of Si₃N₄-TiB₂ composites by PECVD alumina coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 1749-1755, 2005.

WANG, H. L.; LIN, C. H.; HON, M. H. The dependence of hardness on the density of amorphous alumina thin films by PECVD. **Thin Solid Films**, v. 310, p. 260-264, 1997.

WANG, J.; YU, Y.-H.; LEE, S.C.; CHUNG, Y.-W. Tribological and optical properties of crystalline and amorphous alumina thin films grown by low-temperature reactive magnetron sputter deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 146–147, p. 189–194, 2001.

WOLDEN, C. A. The Role of Oxygen Dissociation in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide from Oxygen and Diethyl Zinc. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 25, n. 2, p. 169-192, 2005.

WONG-NG, W. In: CHUNG, H. C; SMITH, D. K. **Industrial Applications of X-ray Diffraction**. New York: Marcel Dekker, 2000, p. 108-117.

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

YASUDA, H. **LUMINOUS CHEMICAL VAPOR DEPOSITION and INTERFACE ENGINEERING**. New York: MARCEL DEKKER, 2005, cap.3.

YU.-WEN ZHAO; SUHR, H. Aluminium oxide thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 55, n 2, p. 176-179, 1992.

ZYWITZKI, O.; HOETZSCH, G. Correlation between structure and properties of reactively deposited Al_2O_3 coatings by pulsed magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 94/95, p. 303-308, 1997.

ZYWITZKI, O.; HOETZSCH, G. Influence of coating parameters on the structure and properties of Al_2O_3 layers reactively deposited by means of pulsed magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 86/87, p. 640-647, 1996.