

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.


João Pedro Magalhães Chaves

**ESTUDO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR
CAMADA ATÔMICA ASSISTIDA POR ÁGUA
ATIVADA À PLASMA PARA SÍNTESE DE FILMES
FINOS DE Al_2O_3 VISANDO APLICAÇÕES EM
RECOBRIMENTO DE MATERIAIS**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:


Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa

Orientador


Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho

Coorientador

Prof^ª Dr^ª. Emília Villani
Pró-Reitora de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2022

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Magalhães Chaves, João Pedro

Estudo do processo de deposição por camada atômica assistida por água ativada à plasma para síntese de filmes finos de Al_2O_3 visando aplicações em recobrimento de materiais / João Pedro Magalhães Chaves.

São José dos Campos, 2022.

65f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física. Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2022. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa. Coorientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho.

1. Filmes finos. 2. Processamento de materiais a plasmas. 3. Alumina. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MAGALHÃES CHAVES, João Pedro. **Estudo do processo de deposição por camada atômica assistida por água ativada à plasma para síntese de filmes finos de Al_2O_3 visando aplicações em recobrimento de materiais**. 2022. 65f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: João Pedro Magalhães Chaves

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo do processo de deposição por camada atômica assistida por água ativada à plasma para síntese de filmes finos de Al_2O_3 visando aplicações em recobrimento de materiais.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2022

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

João Pedro Magalhães Chaves
Rua Helena David Neme, 148
12.245-310 – São José dos Campos–SP

**ESTUDO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR
CAMADA ATÔMICA ASSISTIDA POR ÁGUA
ATIVADA À PLASMA PARA SÍNTESE DE FILMES
FINOS DE Al_2O_3 VISANDO APLICAÇÕES EM
RECOBRIMENTO DE MATERIAIS**

João Pedro Magalhães Chaves

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Coorientador	-	ITA
Prof. Dr. Douglas Leite	Membro Interno	-	ITA
Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior	Membro Externo	-	UFRN

Dedico este trabalho a todos os amigos que fiz na Graduação e Pós- Graduação do ITA pela motivação no campo de pesquisa da Física de Plasmas e, de modo especial e singular, agradeço ao Professores Doutores Rodrigo Pessoa e William Chiappim pelos valorosos ensinamentos. E que venham novos desafios neste campo: uma área nova, intrigante e bastante divertida!

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e a Jesus Cristo por me guiar através da fé, por permitir que eu pudesse trilhar caminhos oblíquos e encoberto de escuridão em direção à sua luz. Sou abençoado por ter uma família maravilhosa que me apoia e incentiva, independentemente das grandes dificuldades que a vida impõe no seu desenrolar. E as bênçãos divinas se estenderam até chegar ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica, o qual sempre sonhei em fazer parte. Logo, cada momento vivido aqui no ITA, seja de risos ou de lágrimas, foi e sempre será de eterna alegria em minha mente e no meu coração. Um conjunto de momentos preciosos.

E esse conjunto está repleto de professores, doutores, mestrandos e alunos de I.C. do ITA que foram essenciais no desenvolvimento da Física, Química e Ciência dos Plasmas para esta dissertação. Não poderia deixar de mencionar os funcionários e servidores deste instituto que orientaram de forma necessária a solução de problemas burocráticos.

Decerto, destaco o Prof. Dr. Manuel Máximo Bastos Malheiro de Oliveira por sua crença em minha pessoa e incentivo desde os primeiros passos, ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa e ao meu coorientador Prof. Dr. Argemiro Soares Sobrinho que me guiaram, auxiliaram, cobraram, fazendo o papel de pais diante de um filho, parabenizando e incentivando sempre a aprender mais sobre os processos, técnicas e conceitos da área. Destaco também o Prof. Dr. William Chiappim e Prof. Dr. Felipe Miranda que me aconselharam e ensinaram como trabalhar de forma correta, misturando obrigação e divertimento: são exemplos de amigos honestos e sinceros.

A todos estes senhores, fontes de conhecimento, eu agradeço por todos os conselhos, opiniões, apoio diante das crises pessoais e momentos, pesados ou pífios, mas que vivi nesta jornada do mestrado. Mesmo diante de todas as minhas imperfeições e defeitos, sempre me olharam por um outro ângulo, exaltaram os pontos bons e deram a oportunidade de atuar no Laboratório de Plasmas e Processos (LPP).

Por fim, agradeço o apoio do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo acolhimento e pelo espaço fornecido para que este trabalho fosse realizado.

Deus abençoe cada um de vocês, e que todos os seus sonhos também se realizem!

*"Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico:
Também é uma criança colocada à frente de fenômenos naturais
que impressionam como se fossem um conto de fadas."*

— MARIE CURIE

Resumo

Na técnica de deposição por camadas atômicas (Atomic Layer Deposition ou ALD) de óxidos metálicos, em especial da alumina (Al_2O_3), quando operada em modo térmico (150°C), é praxe utilizar o vapor de água deionizada como precursor oxidante do precursor metálico trimetilalumínio (TMA). Entretanto, a taxa de crescimento por ciclo (Growth Per Cycle - GPC) do filme de Al_2O_3 sobre o substrato resultante da reação do TMA com água deionizada é limitada a, no máximo, 0,100 nm/ciclo dentro da “janela operativa ALD”. Para aumentar a taxa de crescimento, existem técnicas na literatura denominadas de “ALD assistido por métodos energéticos” (energy enhanced ALD), onde os precursores fornecem uma maior energia de ativação durante o processo de oxidação do precursor metálico TMA e, por conseguinte, permitem uma maior eficiência de geração de sítios ativos para posteriores reações. As modificações mais conhecidas, neste caso, são feitas no pulso oxidante do processo de ALD térmico como o uso de plasma de oxigênio (PEALD) ou de ozônio. Dentro deste escopo, neste trabalho de mestrado, propõe-se uma modificação inédita neste processo, fazendo uso de deposição por camada atômica assistida por água ativada a plasma (Plasma Activated Water Enhanced Atomic Layer Deposition (PAW-EALD)). A técnica consiste no uso indireto do plasma no processo de oxidação da ALD, sendo utilizada a água ativada a plasma como oxidante. O uso da tecnologia de plasma atmosférico para ativar líquidos através de modificações em sua composição química, como por exemplo na mudança de pH (geralmente para ácido) tem mostrado grande potencial em campos da medicina, odontologia e agricultura, e ainda assim é uma recente linha de pesquisa. Neste trabalho, verificou-se a capacidade da água ativada por plasma (PAW) em realizar a etapa oxidativa da molécula de TMA durante a formação do Al_2O_3 em ALD térmico. A água deionizada foi ativada em diferentes períodos de tempo utilizando um sistema de jato de plasma do tipo “Arco deslizante” operando em pressão atmosférica. Após a ativação, amostras de águas com diferentes valores de pH foram utilizadas na deposição de Al_2O_3 por ALD. Foram obtidas PAW's com pH de 3,6 (amostra PAW 3,6), 3,1 (amostra PAW 3,0) e 2,7 (amostra PAW 2,7) e determinados os GPC's para essas amostras, bem como a amostra de controle (água deionizada com pH em torno de 6,7), que foram $\text{GPC}_{\text{controle}} = 0,100$ nm/ciclo, $\text{GPC}_{\text{PAW } 3,6} = 0,110$ nm/ciclo, $\text{GPC}_{\text{PAW } 3,1} = 0,120$ nm/ciclo e $\text{GPC}_{\text{PAW } 2,7} = 0,105$ nm/ciclo. Os resultados demonstraram a capacidade da

PAW em melhorar a taxa de crescimento da alumina em processo ALD térmico em até 17 %, o que é comparável ao resultado obtido por processo PEALD. Evidenciou também que o efeito indireto do plasma é válido para processo de formação de filmes finos no processo ALD. Depois desta constatação, focou-se nos estudos da cinética de reação entre o TMA e a PAW in situ via espectrometria de massas bem como estudos ex-situ da química e morfologia do filme formado para diferentes números de ciclo e pH através das técnicas de FT-IR, EDS e FEG/SEM.

Abstract

It is known that atomic layer deposition (ALD) of metal oxides, especially alumina (Al_2O_3), when running under thermal mode (150°C), uses deionized water as an oxidizing precursor of the metallic precursor trimethylaluminum (TMA). However, the growth rate per cycle (GPC) of the Al_2O_3 film for the substrate of reaction between TMA and deionized water is limited to 0.100 nm/cycle within the “ALD window” (maximum value that can be reached). In order to increase this rate, there are some techniques known as energy enhanced ALD: the precursors provide a higher activation energy during the oxidation process of the metallic precursor TMA and generate active sites for further reactions. It can be done changing the oxidizing pulse of the thermal ALD process to increase the GPC, like oxygen plasma (PEALD) or ozone. In this present work, a new modification will be proposed: it is the enhanced atomic layer deposition assisted by plasma activated water (PAW-E-ALD). This technique uses plasma active water (PAW) as an indirect way for oxidation of ALD. Atmospheric plasma technology to activate liquids through changes in their chemical composition (change of pH, usually to acid) has shown great potential for applications in medicine, dentistry and agriculture. Thus, the aim of this work is to check the ability of PAW to carry out the oxidative step of the TMA molecule during the formation of Al_2O_3 in thermal ALD. The deionized water was activated by a “gliding arc” plasma jet system, operating at atmospheric pressure with compressed air in a flow of 5 L/min. PAW's with pH of 3.5 (PAW 3.5 sample), 3.0 (PAW 3.0 sample) and 2.7 (PAW sample 2.7) were obtained. The GPC was determined for each of these samples and also for a control sample (deionized water, pH = 6.7). Results were $\text{GPC}_{\text{control}} = 0.100$ nm/cycle, $\text{GPC}_{\text{PAW } 3.5} = 0.110$ nm/cycle, $\text{GPC}_{\text{PAW } 3.0} = 0.120$ nm/cycle and $\text{GPC}_{\text{PAW } 2.7} = 0.105$ nm/cycle. These results show the ability of PAW to improve the growth rate cycle of Al_2O_3 ALD by up to 17%, which is similar to PEALD process. In addendum, the indirect effect of plasma is also valid for the process of forming ALD thin films. Next step is studying the kinetic reactions between TMA and PAW in situ via mass spectrometry, and ex-situ of the chemistry and morphology of the film formed for different cycle numbers and pH by FT-IR, EDS and FEG/SEM techniques.

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Ilustração adaptada de (LEE, 2019) dos tipos de processos de deposição, onde temos a deposição por vapor químico (Fig. 1.1(a)) e a deposição por camada atômica em (Fig. 1.1(b))	18
FIGURA 1.2 – Esquema da ativação da água ativada (PAW) adaptada de (BAI <i>et al.</i> , 2020)	20
FIGURA 2.1 – Plasma é o gás parcialmente ou totalmente ionizado no qual as densidades de cargas positivas e negativas são aproximadamente iguais, de modo que a carga espacial resultante é muito pequena.	24
FIGURA 2.2 – Principais processos colisionais em uma descarga elétrica gerada em gases monoatômicos. As letras A e B representam átomos neutros no estado fundamental. Os símbolos *, + e – representam as espécies excitadas, e as cargas positiva e negativa, respectivamente.	25
FIGURA 2.3 – Ciclo ALD para a deposição de Al_2O_3 , adaptado de (CONCEIÇÃO, 2019)	29
FIGURA 2.4 – Janela de temperatura para os processos ALD e PEALD (MIKKU-LAINEN <i>et al.</i> , 2013).	30
FIGURA 2.5 – Número de publicações em função do ano para as palavras-chave “plasma activated water” + “plasma activated media”, segundo a base de dados Scopus.	34
FIGURA 2.6 – Tipos de descarga elétrica gerada acima da fase líquida em: (a) Plasma DBD tocando a superfície da água; (b) plasma DBD que não toca a superfície da água e (c) jato de plasma DBD tocando a superfície da água.	36

- FIGURA 2.7 – Rotas de formação de OH_{aq} em uma descarga elétrica em água, onde as espécies na figura estão em estado aquoso. Vale o ressaltar que espécies reativas, como O, N e outras partículas, podem estar na forma de íons ou átomos, adaptado de (LIU, 2019). 37
- FIGURA 3.1 – Devido a evaporação ao longo da ativação, e como prevenção para evitar o aumento da distancia entre o plasma e a água (0,3 cm ajustamos constante essa altura para padronizá-la em 0.3 cm. 41
- FIGURA 3.2 – Formas de onda da tensão e corrente do arco G operando com fluxo de ar de $5,0L * \text{min}^{-1}$ 43
- FIGURA 3.3 – Tensão de descarga e formas de onda da corrente da potência de descarga do arco G usadas para calcular a potência média através da equação 3.2. 43
- FIGURA 3.4 – Espectro OES de jato de plasma de arco deslizante operando com fluxo de ar de $5,0L * \text{min}^{-1}$ e potência de descarga de 6,8W. 44
- FIGURA 3.5 – Esquematização do reator ALD. 45
- FIGURA 4.1 – (a) Espectros UV-Vis das águas ativadas à plasma para as condições de pH = 2,5, 3,0 e 3,5. (b,c,d) Espectros de absorção de UV profundo da PAW com valores de pH de 2,5, 3,0 e 3,5, usando o espectro de absorção de água não ativada como linha de base. Deconvolução gaussiana de um espectro de absorção UV profundo de PAW com pH 2,5 (de acordo com a literatura). 50
- FIGURA 4.2 – Espectrometria de massa resolvida no tempo das espécies C_2H_6^+ , CH_4^+ e H_2O^+ durante os primeiros 20 ciclos de crescimento de filmes finos de Al_2O_3 para dois co-reagentes diferentes, respectivamente, (a), (b) água DI e (c), (d) água ativada à plasma (PAW). Os tempos de pulso ALD foram 0,15-4-0,3-4 s, ou seja, trimetilalumínio (TMA) como reagente, purga de N_2 , co-reagente de água DI/PAW (pH 2,5) e outra purga de N_2 , respectivamente. 52
- FIGURA 4.3 – Esquema do processo de crescimento de ALD Al_2O_3 para Água DI e PAW. 53
- FIGURA 4.4 – Crescimento por ciclo em função do pH do co-reagente. 54
- FIGURA 4.5 – Espectros de FTIR dos filmes finos de Al_2O_3 depositados com água DI e PAW em diferentes valores de pH. 55

FIGURA 4.6 – Imagens de MEV dos filmes finos de Al_2O_3 depositados com água DI e PAW em diferentes valores de pH	56
--	----

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Técnicas "In situ" de caracterização utilizadas para as águas.	22
TABELA 1.2 – Técnicas "Ex Situ" de caracterização utilizadas para os filmes de alumina crescidos por ALD sobre os substratos de Silício.	22
TABELA 2.1 – Listagem ALD - Materiais em ascensão e grupo de precursores metálicos usados por ALD - Nesta tabela foram utilizadas abreviaturas de todos os elementos químicos. Adaptação de (JUNIOR <i>et al.</i> , 2021)	31
TABELA 2.2 – Algumas observações: Os precursores de oxigênio incluem plasma de O ₂ , H ₂ O, O ₃ , O ₂ e vapor de H ₂ O ₂ ; Os ligantes de nitreto, sulfeto e selene incluem NH ₃ , H ₂ S e H ₂ Se, respectivamente. Vale ressaltar que devido ao esforço de todas as comunidades científicas, essas tabelas podem ser atualizadas continuamente. Adaptado de (JUNIOR <i>et al.</i> , 2021)	32
TABELA 3.1 – Para cada amostra, as medidas foram repetidas seis vezes, com a quantidade de ciclos sendo alterada somente no reator ALD. a) Tempo de tratamento da água deionizada; b) Medidas de pH; c) Potencial de eletrodo; d) Condutividade da água; e) Grau de pureza da água.	42
TABELA 3.2 – Os parâmetros definidos, compõem 1 ciclo ALD; como objetivo de estudo, foram depositados diversos substratos com diferentes números de ciclos (500, 750 e 1000, 1500), aumentando conseqüentemente a espessura do filme com o aumento do número de ciclos.	45
TABELA 4.1 – Valor de pH e respectivas concentrações relativas de RONS na água ativada à plasma. representa a água DI não ativada.	49

Lista de Abreviaturas e Siglas

Al ₂ O ₃	Alumina
ALD	Atomic Layer Deposition
ALE	Atomic Layer Epitaxy
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANTP	Atmospheric Non Thermal Plasma
CVD	Chemical Vapor Deposition
DI	Deionizado
FT-IR	Fourier Transform Infrared
FVR	Fluxo de Vértice Reverso
GPC	Grow Per Cicle
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ML	Molecular Layer
OES	Optical Emission Spectroscopy
PAW	Plasma Activated Water
PEALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition
PNT	Plasma Não-Térmico
RF	Radio Frequência
RONS	Reactive Oxygen and Nitrogen Species
TMA	Trimetilalumínio

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Motivação	18
1.2	Objetivos	21
1.2.1	Objetivos Específicos	21
1.2.2	Justificativa	22
1.2.3	Estrutura do trabalho	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Plasma	23
2.2	Deposição por camada atômica: contexto histórico	26
2.3	Tecnologia da deposição por camada atômica - ALD	28
2.3.1	Assinatura de qualidade ALD e PEALD	29
2.3.2	Precursores	30
2.3.3	Modo Plasma - PEALD	33
2.4	Água ativada por plasma - PAW	33
2.4.1	Descargas elétricas em líquidos	35
2.4.2	Radical hidroxila aquoso - OH	37
2.4.3	Peróxido de Hidrogênio - H ₂ O ₂	38
2.4.4	Espécies reativas do nitrogênio aquoso - N _{aq}	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	Processo de ativação da água deionizada e mensuração das suas propriedades físico-químicas	40
3.2	Técnicas de caracterização do plasma e da PAW	42

3.3	O sistema de deposição utilizado para a deposição dos filmes finos de Al_2O_3 operando no modo de térmico (ALD)	45
3.4	Técnica de limpeza do substrato de Si (100)	46
3.5	Técnicas “Ex Situ” do processo ALD	47
3.6	Técnica “In Situ” do processo ALD	48
4	RESULTADOS	49
4.1	Caracterização química da água ativada à plasma	49
4.2	Análise dos subprodutos do processo de deposição por camadas atômicas: modo térmico e modo PAW-E-ALD	51
4.3	Crescimento por ciclo dos processos ALD térmico e PAW-E-ALD	53
4.4	Análise química dos filmes de Al_2O_3	55
5	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	59

1 Introdução

1.1 Motivação

Nas últimas décadas surgiu o interesse científico e tecnológico pelo método de deposição por camada atômica (atomic layer deposition - ALD) que permite fabricar camadas de materiais inorgânicos com espessuras tão finas quanto uma monocamada, da ordem de nanômetros à alguns micrômetros [Figura 1.1] (PUURUNEN, 2005; LEE, 2019). O ALD, cuja tecnologia é baseada na deposição por vapor químico (chemical vapor deposition – CVD), pode revestir geometrias extremamente complicadas com uma camada de material de alta qualidade, diferentemente dos demais processos de deposição de filmes finos (PUURUNEN, 2005).

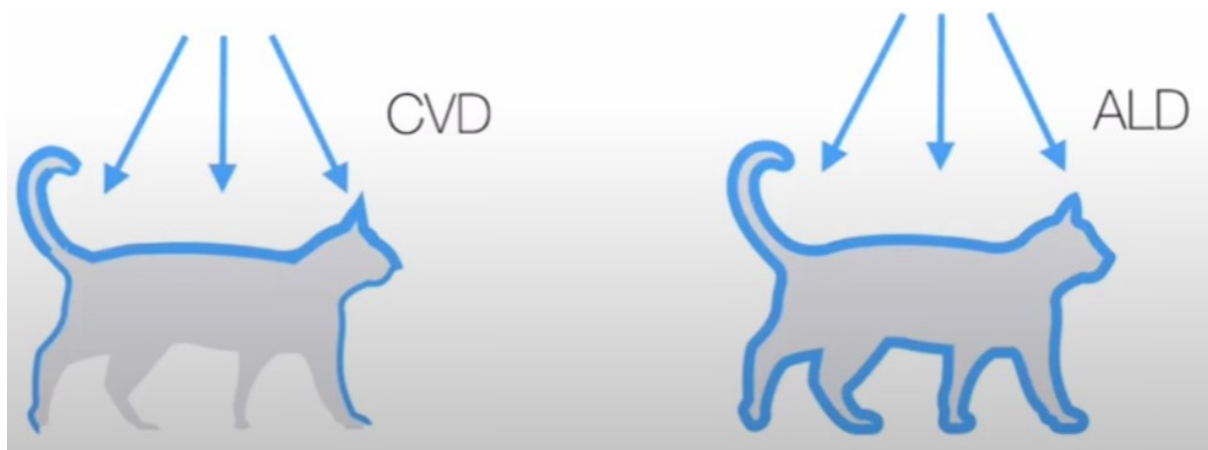


FIGURA 1.1 – Ilustração adaptada de (LEE, 2019) dos tipos de processos de deposição, onde temos a deposição por vapor químico (Fig. 1.1(a)) e a deposição por camada atômica em (Fig. 1.1(b))

Em um processo ALD térmico típico, um substrato é exposto a dois reagentes A e B de forma sequencial (CHEN *et al.*, 2008; SCHMIDT *et al.*, 2010). Para a deposição de óxidos metálicos, um deles é um reagente metálico e o outro um co-reagente oxidante. O substrato é aquecido dentro de uma janela de temperatura ALD, visando evitar a decomposição térmica do reagente metálico (CHEN *et al.*, 2008). Entre pulsos alternados de reagente e co-reagente, uma purga é feita com um gás inerte afim de evitar reações no volume do reator. Assim, o chamado ciclo ALD envolve quatro etapas: a exposição do

substrato a um reagente metálico, a limpeza do reator através de uma purga, exposição ao co-reagente seguida de outra purga (KOVAČEVIĆ *et al.*, 2017). As reações na superfície são auto-limitadas devido ao número de sítios ativos disponíveis, o que possibilita o controle a nível nanométrico da espessura do filme sendo crescido sobre um substrato. Além disso, obtém-se filmes uniformes em diferentes tipos de geometrias de substrato (2D ou 3D).

No caso da técnica CVD, as reações acontecem no volume do reator. O substrato é exposto a um ou mais precursores voláteis que reagem no volume e se depositam crescendo o filme (CHEN *et al.*, 2008; SCHMIDT *et al.*, 2010). Frequentemente, também são produzidos subprodutos voláteis, que são removidos pelo fluxo de gás através da câmara de reação (SCHMIDT *et al.*, 2010). Em comparação com a técnica ALD, no método CVD, o material cresce por um fluxo contínuo de radicais e este fenômeno não garante o controle da espessura do filme em escala nanométrica, dificultando a obtenção de recobrimentos uniformes em superfícies complexas.

Como resultado, a pesquisa na área cresceu nas últimas décadas, pois os materiais crescidos com ALD possuem grande potencial para a produção de filmes muito finos, conformes, com controle da espessura e composição controlada em nível atômico. A possibilidade de produção de dispositivos de circuitos integrados cada vez menores serviu de impulso para a utilização da técnica ALD nos últimos 20 anos (LESKELÄ; RITALA, 2002; RITALA; LESKELÄ, 1999; PARSONS *et al.*, 2013; KNOOPS *et al.*, 2012) e de estudos sobre as interações gás-sólido confinados de maneira sequencial (POTTS *et al.*, 2012). Destaca-se as seguintes vantagens em utilizar o ALD na área de ciências de materiais: o controle de espessura em nível nanométrico, a uniformidade dos filmes finos em grandes áreas e excelente conformidade em superfícies irregulares incluindo poros, rugosidade superficial, nanotubos, ou seja, padrões 3D em geral (CHIAPPIM *et al.*, 2021; RITALA; LESKELÄ, 1999; LESKELÄ; RITALA, 2002). A técnica ALD vem sendo aplicada também na área biomédica, em materiais odontológicos (CHIAPPIM *et al.*, 2021; POTTS *et al.*, 2012), e na eletrônica devida a perspectiva na redução de dispositivos microeletrônicos de acordo com a lei de Moore (OVIROH *et al.*, 2019; LESKELÄ; RITALA, 2002; RITALA; LESKELÄ, 1999), por exemplo, telas eletroluminescentes, micro/nanoeletrônica, tecnologia de células solares (PUURUNEN, 2004).

O processo ALD é um campo de pesquisa ativo, com centenas de processos distintos publicados na literatura científica (PUURUNEN, 2005), embora alguns deles apresentem comportamentos que se afastam de um processo ALD ideal (MIIKKULAINEN *et al.*, 2013).

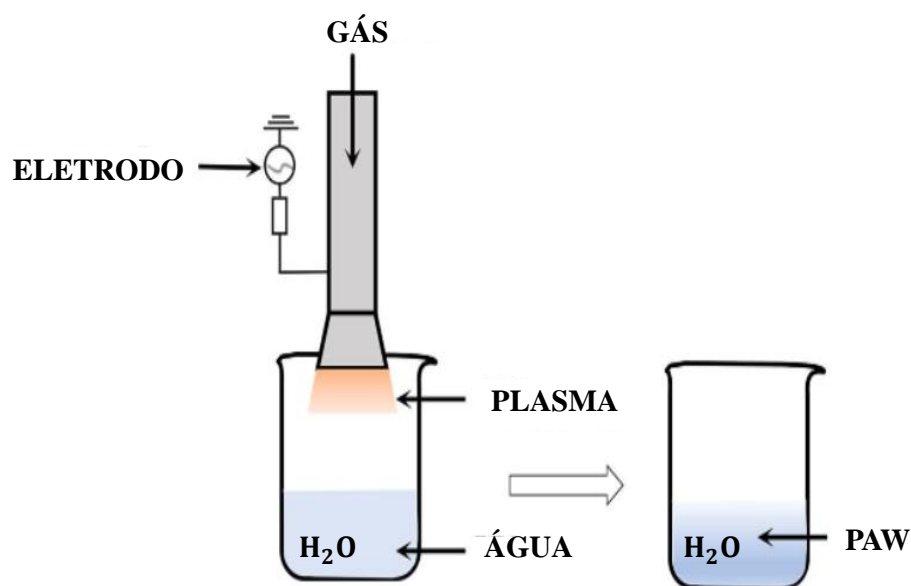


FIGURA 1.2 – Esquema da ativação da água ativada (PAW) adaptada de (BAI *et al.*, 2020)

Em paralelo a esta área de conhecimento, a água ativada por plasma (“Plasma activated water - PAW”) (Fig. 1.2), tem chamado atenção significativa nos últimos anos. Isso se deve a atividade química e energética dos plasmas gasosos que transferem espécies reativas do ar, nitrogênio e oxigênio para a água, na ausência de quaisquer outros produtos químicos. Sua notável atividade bioquímica ampliou a área de aplicações, como por exemplo, na agricultura com a germinação de sementes e crescimento de plantas, inativação de organismos patogênicos e preservação de alimentos (CHIAPPIM *et al.*, 2021; JUNIOR *et al.*, 2021). Na medicina, na engenharia biomédica e na odontologia, as aplicações da PAW servem na terapia do câncer, cicatrização de feridas, remoção de biofilmes de cateteres e tubos, como agente antimicrobiano, desinfecção, clareamento dental, entre outras aplicações (CHIAPPIM *et al.*, 2021; JUNIOR *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2020).

Na literatura os termos tratamento e ativação são frequentemente mal utilizados. De forma a evitar questionamentos, o termo “tratamento” é definido como um refinamento mitigando um problema (CHIAPPIM *et al.*, 2021). No caso da água tratada por plasma, refere-se ao processo de eliminação ou mineralização completa em efluentes de corantes sintéticos, produtos farmacêuticos e bactérias patogênicas, entre outros poluentes (CHIAPPIM *et al.*, 2021; JUNIOR *et al.*, 2021). Portanto, o tratamento de água com plasma é comumente usado para purificar ou descontaminar pequenas ou grandes quantidades de água. Em contraste, o termo “ativação” é entendida como atividade aumentada, potencializando, acelerando ou intensificando alguma propriedade específica (JUNIOR *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2020). Nesse caso, a água exposta ao plasma é ativada, assim, obtendo novas propriedades. Vale ressaltar que ao contrário do tratamento, a ativação é realizada

em pequenas quantidades de água, mas em ambos os casos os reatores utilizados são os mesmos (CHIAPPIM *et al.*, 2021).

Baseado nestes argumentos, este trabalho de mestrado, propõe-se em âmbito literário mundial o uso indireto do plasma no processo de oxidação ALD, ou seja, deposição por camada atômica assistida por água ativada a plasma denominada de PAW-E-ALD (Plasma-Activated Water-Enhanced Atomic Layer Deposition). Esta recente linha de pesquisa que faz uso da tecnologia de plasma atmosférico para ativar líquidos através de modificações em sua composição química, como por exemplo na mudança de pH, geralmente para ácido, tem mostrado grande potencial a nível de aplicações medicinais e agrícolas.

1.2 Objetivos

Propõe-se de forma inédita na literatura mundial o uso indireto do plasma no processo de oxidação ALD, ou seja, a deposição por camada atômica assistida por água ativada a plasma (Plasma-activated water-enhanced atomic layer deposition (PAW-E-ALD)).

1.2.1 Objetivos Específicos

- I. Investigar as assinaturas de qualidade ALD/PAW-E-ALD para os filmes de Al_2O_3 crescidos com diferentes precursores oxidantes, para os diferentes substratos utilizados de Si (1 0 0) com óxidos nativos;
- II. Realizar o processo de ativação da água deionizada e estudar seus parâmetros físico-químicos como pH e condutividade;
- III. Estudar o efeito da água deionizada e da PAW, ou seja, dos precursores oxidantes, nas propriedades dos filmes de Al_2O_3 ;
- IV. Estudar os filmes de Al_2O_3 crescidos no substrato de silício (1 0 0) visando futuras aplicações tecnológicas e biomédicas.

Os objetivos das investigações foram alcançados e comprovados “In Situ” por espectrometria de massa durante o processo ALD e PAW-E-ALD, e medições de pH para a PAW, e “Ex Situ” pelos processos de perfilometria ótica, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), conforme listados a seguir nas Tabelas 1.1 e 1.2.

<i>In Situ</i>	Métodos Experimentais	
	Espectroscopia de Massa	Medição de pH
Água Deionizada	X	X
PAW	X	X

TABELA 1.1 – Técnicas "In situ" de caracterização utilizadas para as águas.

<i>Ex Situ</i>	Métodos Experimentais			
	Perfilometria	FT-IR	FEG-SEM	UV-Vis
Silício (1 0 0)	X	X	X	X

TABELA 1.2 – Técnicas "Ex Situ" de caracterização utilizadas para os filmes de alumina crescidos por ALD sobre os substratos de Silício.

1.2.2 Justificativa

É fato que existem inúmeras aplicações de PAW em áreas relacionadas às ciências naturais, entretanto, em aplicações de nanotecnologia, por exemplo, no crescimento de filmes nanoestruturados obtidos por rotas químicas ou físicas, há poucos estudos relatados na literatura. A fim de expandir a aplicação de PAW, propõe-se o uso de PAW como co-reagente no crescimento de filmes finos de Al_2O_3 por ALD operando em modo térmico, denominada deposição por camada atômica assistida por água ativada a plasma ou PAW-E-ALD. Portanto, para melhor compreensão desses fenômenos, é necessário realizar investigações por meio de diagnóstico das propriedades da PAW e do filme de Al_2O_3 crescido, de modo a observarmos as principais características das duas técnicas, ou seja, do processo de oxidação durante o processo de deposição por camada atômica e das espécies reativas derivadas de oxigênio e nitrogênio (RONS) em água ativada por plasma. Assim, é inevitável não pensar em juntá-las de modo a melhorar e expandir os métodos ALD.

1.2.3 Estrutura do trabalho

O capítulo 1 contém a introdução do trabalho, onde são expostos a motivação e o objetivo do mesmo.

No capítulo 2 está a revisão bibliográfica da literatura relacionada ao tema do trabalho.

No capítulo 3 apresentamos os materiais e a metodologia para se obter o filme fino de alumina (Al_2O_3) pela técnica PAW-E-ALD, desde o preparo da PAW até o processo.

O capítulo 4 apresenta-se os resultados e discussões do trabalho elaborado.

No capítulo 5 há os debates finais e trabalhos futuros e a sua devida conclusão. Por fim, há o indicativo das referências utilizadas nessa dissertação.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico sobre os principais assuntos chave deste estudo, como uma breve contextualização da tecnologia do plasma e sua definição, seguido do histórico das técnicas ALD, PAW e PAW-E-ALD, os tipos de precursores e mecanismo de crescimento ALD, as assinaturas de qualidade da técnica ALD, os tipos reatores ALD e processo de síntese da Al_2O_3 , a tecnologia de plasma aplicada aos reatores ALD e para realizar a síntese da PAW.

2.1 Plasma

A origem da palavra “plasma” vem do grego “plasma aímatos” cujo significado é “substância moldável” e assim utilizado pelo fisiologista checo Jan E. Purkinje denotando o fluido que permanece após a remoção de todos os materiais corpusculares no sangue (ZIEBELL, 2004; NEOGI, 2020). No ano de 1928, Irving Langmuir físico-químico norte americano denominou um gás ionizado e os seus multicomponentes interagentes como plasma pelo fato de referenciar a ideia do plasma sanguíneo (NEOGI, 2020). Além disso, ele utilizou essa mesma palavra para descrever a região interna, longe das fronteiras, de uma descarga elétrica luminescente produzida num tubo sob vácuo (NEOGI, 2020; TECMUNDO, 2017).

O plasma é um gás parcialmente ou totalmente ionizado composto por um conjunto de espécies neutras e carregadas e que macroscopicamente é neutro, ou seja, a quantia de cargas positivas e negativas são aproximadamente iguais, de modo que a carga espacial resultante é muito pequena (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Há diversos tipos de plasmas na natureza e produzidos em laboratório e cada um possui propriedades químicas e físicas específicas.

Para gerar um plasma é necessário fornecer energia para o gás 2.1. Em laboratório, os plasmas são gerados através de descarga elétricas em gases nas quais o campo elétrico é responsável por fornecer energia às espécies carregadas. Elétrons presentes nesse gás após receberem energia são capazes de ionizar átomos e moléculas do gás, produzindo mais elétrons e conseqüentemente causando mais ionizações e assim o plasma é gerado e

mantido (NASSER, 1971).

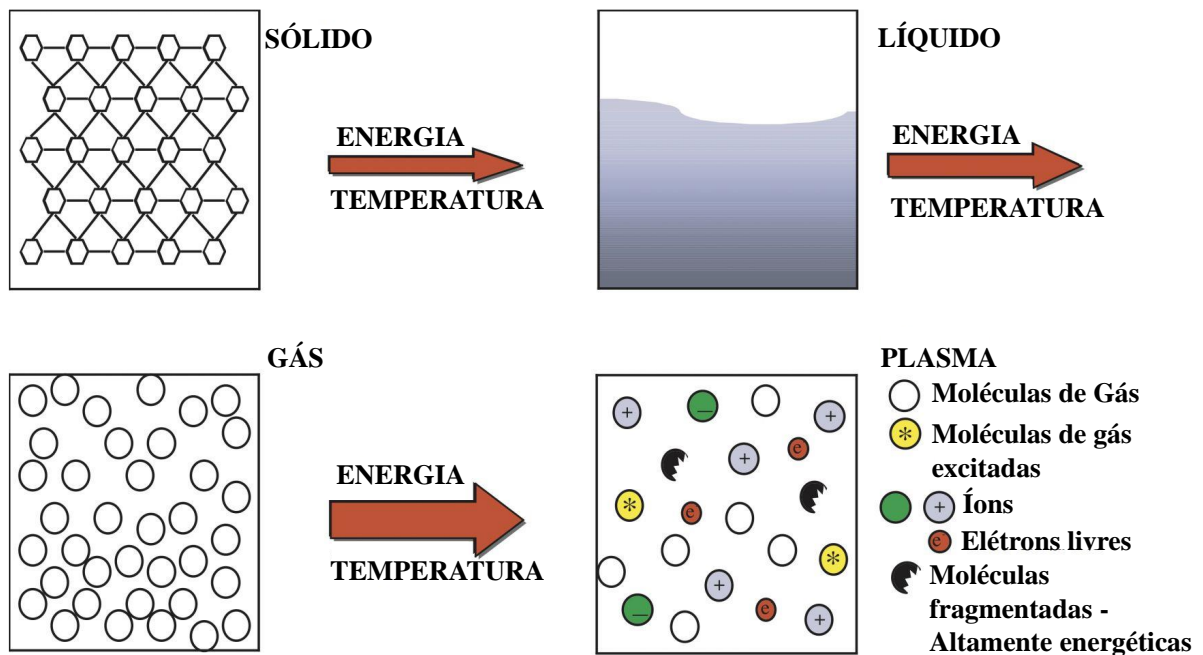


FIGURA 2.1 – Plasma é o gás parcialmente ou totalmente ionizado no qual as densidades de cargas positivas e negativas são aproximadamente iguais, de modo que a carga espacial resultante é muito pequena.

Além de íons positivos e elétrons, outras espécies são produzidas no plasma, como espécies excitadas, metastáveis e radicais e íons negativos em alguns gases como o O_2 . Essas espécies são criadas e perdidas através de processos colisionais no gás que resultam em reações químicas. Diversos processos colisionais podem ocorrer, a figura 2.2 mostra as principais reações entre elétrons e átomos ou moléculas do gás. Além delas, reações entre espécies pesadas como íons e neutros também podem ocorrer (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

n°	Colisões	Tipo de processo
1	$e^- + A \rightarrow A + e^-$	espalhamento elástico
2	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2 e^-$	ionização
3	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	excitação
4	$e^- + A^* \rightarrow e^- + A + h\nu$	desexcitação
5	$e^- + A^* \rightarrow A^+ + 2 e^-$	ionização por etapas
6	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	recombinação no volume
7	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$ (ressonante para B=A)	transferência de carga
8	$A^+ + B \rightarrow B + A^+$	espalhamento elástico
9	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^*$	excitação
10	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$	ionização
11	$A^+ + B^* \rightarrow B^+ + A$	ionização Penning
12	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$	recombinação no volume

FIGURA 2.2 – Principais processos colisionais em uma descarga elétrica gerada em gases monoatômicos. As letras A e B representam átomos neutros no estado fundamental. Os símbolos *, + e - representam as espécies excitadas, e as cargas positiva e negativa, respectivamente.

Nas reações químicas causadas há troca de energia entre as partículas. Nos plasmas frios não-térmicos utilizados neste trabalho, os elétrons possuem temperaturas muito maiores do que as espécies pesadas. Eles são acelerados pelo campo elétrico e por possuírem maior mobilidade adquirem mais energia do que os íons. Devido a isto, os elétrons são os principais responsáveis por transferir energia para as espécies pesadas o resulta nas reações de ionização, excitação, dissociação, entre outras. Essas reações ocorrem quando o elétron, ao colidir em um átomo ou molécula, possui energia suficiente para quebrar as ligações químicas ou ionizar.

Os plasmas podem ser produzidos de diversas formas. Há uma gama de reatores de diferentes geometrias e que podem operar desde baixa pressão à pressões superiores à pressão atmosférica. Para produzir a descarga elétrica, podem ser usadas fontes de corrente contínua ou alternada como as de radiofrequência (RF) e microondas. Cada tipo de descarga elétrica possui características químicas e físicas próprias que são definidas pelas configurações do reator e parâmetros do processo como potência fornecida e pressão. As condições de operação da descarga afetam fortemente a química do plasma e consequentemente, as espécies produzidas. Isto faz com que o plasma seja uma incrível fonte de espécies químicas para vários processos. Este ambiente quimicamente ativo tem muitas aplicações em diversas áreas do conhecimento, como medicina, biologia, agricultura, tecnologia, engenharia, física, química e indústria (FRIDMAN, 2011).

2.2 Deposição por camada atômica: contexto histórico

A deposição por camada atômica possui duas origens distintas, a primeira possui origem acadêmica na extinta União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS) no ano de 1952 no Instituto Tecnológico de Leningrado, sob a condução e supervisão da tese de doutorado de Valentin Bisovish Aleskoviskii. Atualmente a instituição encontra-se na Rússia com o nome de Instituto Tecnológico Estatal de São Petersburgo (SPBGTI) (PARSONS *et al.*, 2013; HEIL *et al.*, 2007; LESKELÄ; RITALA, 2002). A deposição química a vapor - CVD, na época era chamada de pelo termo “Molecular Layer”– Deposição Molecular ML (PARSONS *et al.*, 2013; LESKELÄ; RITALA, 2002). A ML era visada inicialmente no instituto para objetivos gerais, desde pesquisa química fundamental, até pesquisa aplicada com catalisadores porosos, solventes e cargas para microeletrônica e além, da qual era estudada por pessoas com base e conhecimento específico em química, capazes de compreender a modificação em superfícies sólidas, mas por conta da guerra fria, possuía um número baixo de publicações (PARSONS *et al.*, 2013).

A segunda origem vem da indústria finlandesa, a “Instrumentarium Oy”, com Toumo Suntola na década de 70 (PARSONS *et al.*, 2013; KNOOPS *et al.*, 2012), com o desenvolvimento de telas eletroluminescentes de filme fino ou TFEL (Thin film Electroluminescent Displays), desenvolvendo o ALD como uma tecnologia avançada de filme fino (SUNTOLA; ANTSON, 1977). Suntola denominou o processo de epitaxia da camada atômica ALE (Atomic Layer Epitaxy) pela natureza do crescimento epitaxial, patenteada internacionalmente em mais de 20 países (PUURUNEN, 2004). Um dos principais desafios na aplicação da técnica na indústria de semicondutores tem sido fornecer produtividade suficiente para torná-la adequada para ambientes de fabricação sensíveis ao custo (AGARWAL; KUSHNER, 2009; KANARIK *et al.*, 2015). Seus estudos avançaram quando Suntola e colaboradores com amplo conhecimento na física de materiais, precisamente nos semicondutores (KANARIK *et al.*, 2015; KNOOPS *et al.*, 2012) mudaram de reatores de alto vácuo para reatores de gás inerte, o que permitiu o uso de reagentes compostos como cloretos metálicos, sulfeto de hidrogênio e vapor de água para realizar o processo ALE.

A tecnologia foi divulgada pela primeira vez em 1980 na conferência SID, com o protótipo do display TFEL apresentado consistindo em uma camada de ZnS entre duas camadas dielétricas de óxido de alumínio, todas feitas em um processo ALE usando como reagentes $ZnCl_2 + H_2S$ e $AlCl_3 + H_2O$ (PUURUNEN, 2014; SUNTOLA; ANTSON, 1977).

A primeira prova de conceito em larga escala dos displays ALE-EL foram os painéis de informação de voo instalados no aeroporto de Helsinki-Vantaa em 1983, iniciando a produção de telas planas de TFEL por Lohja Oy na fábrica de Olarinluoma (PUURUNEN, 2014). Em 1987, na empresa Microchemistry Ltd., Suntola iniciou o desenvolvimento da tecnologia ALE para novas aplicações como dispositivos fotovoltaicos e catalisadores hete-

rogêneos, estabelecida para esse fim pela empresa petrolífera nacional finlandesa "NESTE Oy". Na década de 1990, na Microchemistry o desenvolvimento ALE foi direcionado para aplicações de semicondutores e reatores ALE adequados para processamento de pastilhas de silício.

Ainda nos anos 90 a técnica ALE foi mantida em segredo, devido a homologações das primeiras patentes, onde a primeira publicação de artigo sobre de ALD à plasma foi no ano de 1991, por De Kaijser e Van Opdorp, do Laboratório Philips de pesquisa de Eindhoven, na Holanda, onde é relatado sobre ALE de GaAs usando radicais H, cuja descrição dos átomos de hidrogênio foi gerada num plasma remoto de micro-ondas induzido e transportados para a superfície de deposição através do tubo de quartzo (PROFIJT *et al.*, 2011). Em 1999, a Microchemistry Ltd. e a tecnologia ALD foram vendidas para a fornecedora holandesa de equipamentos de fabricação de semicondutores para a empresa ASM International, assim, tornando-se ASM Microchemistry Oy, da qual único foi o monopolizou o mercado ALD na década de 1990 (PUURUNEN, 2014).

No início dos anos 2000, a experiência em reatores ALD na Finlândia desencadeou dois novos fabricantes, a Beneq Oy e a Picosun Oy, esta última iniciada por Sven Lindfors, cujo foi colaborador próximo de Suntola desde 1975. O número de fabricantes de reatores aumentou exponencialmente e as aplicações de semicondutores se tornaram o avanço industrial da tecnologia ALD, tornando-se esta uma tecnologia capacitadora para a continuação da lei de Moore (PUURUNEN, 2014). Em 2000, Gurtej Singh Sandhu e Trung T. Doan da empresa Micron Technology iniciaram o desenvolvimento de filmes high-k de ALD para dispositivos de memória DRAM. Isso ajudou a impulsionar a implementação econômica de memória semicondutora, começando com DRAM de 90 nm (RECIPIENTS, 2019; SANDHU GURTEJ; DOAN, 2001). A Intel Corporation relatou o uso de ALD para depositar dielétrico de porta de high-k para sua tecnologia CMOS de 45 nm (MISTRY *et al.*, 2007).

O crescimento das vendas dos reatores comerciais deve-se originar na microeletrônica do silício, consequência das proporções cada vez menores das dimensões do dispositivo de circuitos integrados servindo de impulso para o ALD, além da revisões sobre a técnica nos últimos 20 anos (LESKELÄ; RITALA, 2002; PARSONS *et al.*, 2013; KNOOPS *et al.*, 2012). Em 2004, Tuomo Suntola recebeu o prêmio europeu SEMI - "Semiconductor Equipment and Materials International" pelo desenvolvimento da tecnologia ALD para aplicações de semicondutores (PUURUNEN, 2014) e em 2018 o prêmio de Tecnologia do Milênio.

Por fim, o ALD foi desenvolvido em duas descobertas independentes sob os nomes de camadas moleculares (ML, na antiga União Soviética) e camada atômica epitaxial (ALE, na Finlândia) (AHVENNIEMI *et al.*, 2017). Esclarecendo a história inicial, o Projeto Virtual sobre a História da ALD (VPHA) foi criado no verão de 2013, resultando em várias publicações revisando o desenvolvimento histórico da ALD sob os nomes ALE e

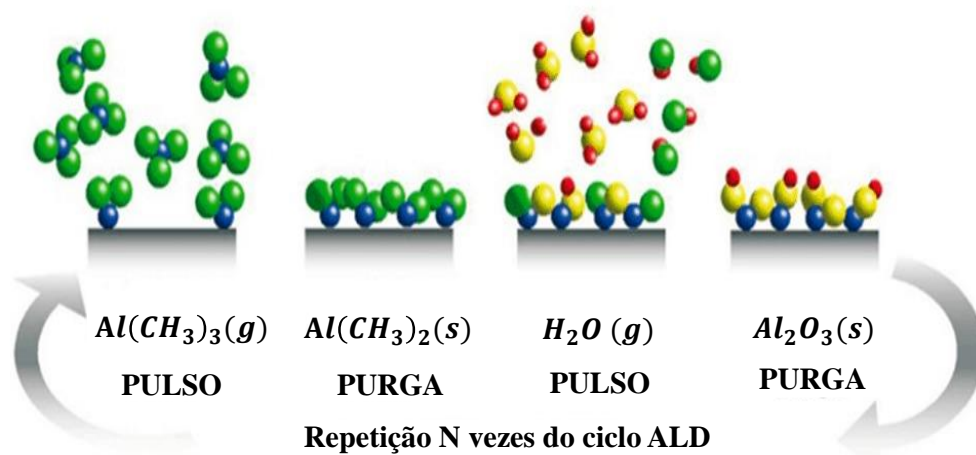
ML (AHVENNIEMI *et al.*, 2017; MALYGIN *et al.*, 2015; PUURUNEN, 2014).

2.3 Tecnologia da deposição por camada atômica - ALD

A deposição por ALD é um processo que ocorre em ciclos sendo que cada ciclo é composto por quatro etapas, como pode ser observado na figura 2.1 para a deposição de Al_2O_3 : exposição do substrato ao primeiro precursor, purga no volume do reator com gás inerte, exposição ao segundo precursor e novamente uma purga. Por meio de reações de superfície o filme é crescido ao longo dos ciclos. Este mecanismo permite um controle preciso da espessura, independentemente da geometria do substrato e do projeto do reator (OVIROH *et al.*, 2019). A duração de cada etapa, também chamada de pulso, deve ser adequada a permitir tempo suficiente para a os precursores reagirem recobrando a superfície até atingir a saturação. Este tempo irá depender de dois fatores principais: a pressão do precursor e a probabilidade de aderência (BUTT *et al.*, 2003). Logo a taxa absorção de por unidade de área de superfície será expressada como:

$$T_{abs} = P_{abs} * F_{mi}. \quad (2.1)$$

Onde T_{abs} é a taxa de adsorção, P_{abs} é a probabilidade de aderência e F_{mi} é o fluxo molar incidente (BUTT *et al.*, 2003; CALONDER *et al.*, 2001). No entanto, a característica principal do ALD é que o P_{abs} irá mudar com o tempo, à medida que mais moléculas reagem com a superfície a probabilidade de aderência diminuirá até atingir o valor zero quando a saturação for atingida (CALONDER *et al.*, 2001; GEORGE, 2010).

FIGURA 2.3 – Ciclo ALD para a deposição de Al_2O_3 , adaptado de (CONCEIÇÃO, 2019)

Os detalhes específicos sobre os mecanismos de reação são fortemente dependentes do processo ALD. Com centenas de processos disponíveis para depositar óxidos, metais, nitretos, sulfetos, calcogenetos e materiais fluoretados, o desvendamento dos aspectos mecânicos dos processos ALD é um campo ativo de pesquisa (GEORGE, 2010).

O ALD pode operar no modo térmico ou em um modo ALD assistido por métodos energéticos, como o modo plasma (PEALD – plasma enhanced atomic layer deposition). Na deposição de filmes óxidos metálicos, são necessários dois ciclos de meia reação para formar uma camada composta por um precursor metálico e um precursor ligante fonte de oxigênio. No modo térmico, o precursor ligante mais utilizado é H_2O na fase de vapor, e vapor de álcool e gás O_2 também tem sido utilizado. No modo plasma, o que muda é a fonte de oxigênio utilizada. No lugar do vapor de água, o plasma de O_2 é utilizado.

2.3.1 Assinatura de qualidade ALD e PEALD

A taxa de reação na superfície é afetada pela temperatura do substrato. O ALD térmico requer temperaturas relativamente altas, tipicamente $150^\circ C - 400^\circ C$ para a maioria dos processos. O PEALD permite operar em temperaturas menores. Os dois processos possuem uma faixa de temperatura, conhecida como janela ALD, na qual a taxa de crescimento por ciclo é constante e independente da temperatura do substrato 2.4. Fora desta faixa de temperatura, a deposição não é considerada ALD ou PEALD pois apresenta características de CVD (Deposição química de vapor).

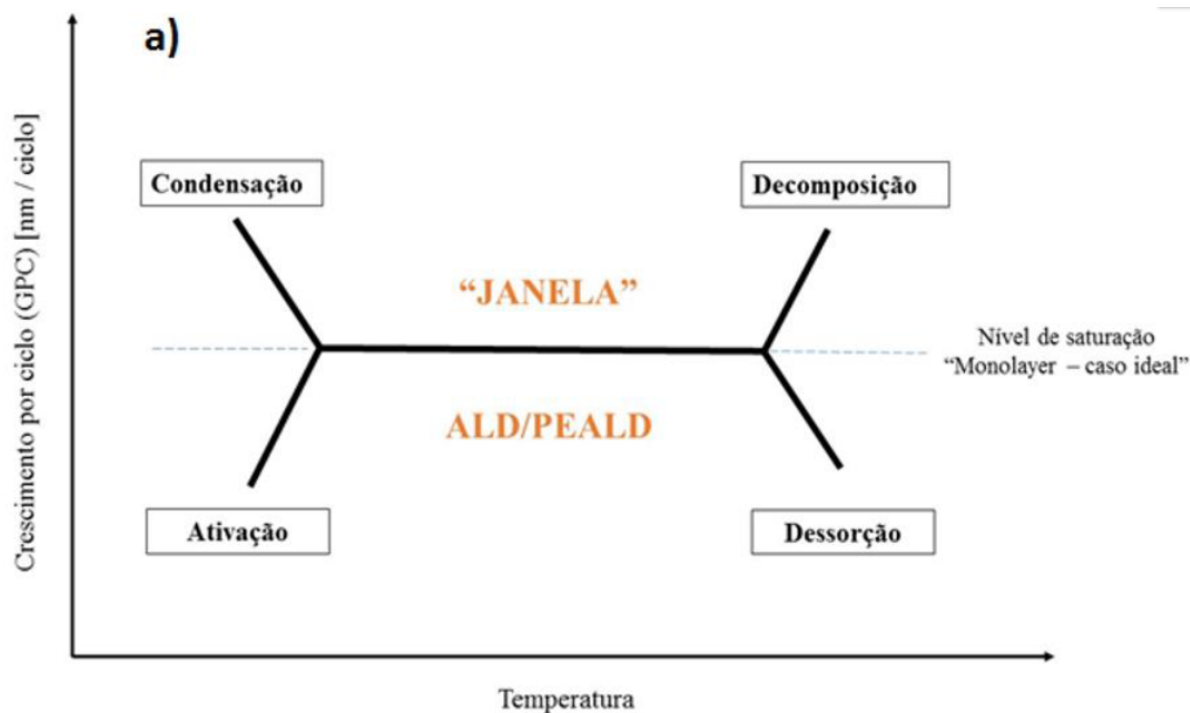


FIGURA 2.4 – Janela de temperatura para os processos ALD e PEALD (MIIKKULAINEN *et al.*, 2013).

Além de operar dentro da janela de temperatura, o processo de deposição precisa cumprir mais dois requisitos para ser considerado ALD/PEALD. A deposição é autolimitada em cada ciclo e para que isto ocorra deve-se observar uma saturação no crescimento por ciclo (GPC) em função do tempo de duração do pulso metálico. Quando isto não ocorre, novamente são observados efeitos de uma deposição CVD. O outro requisito é que a espessura do filme deve crescer linearmente em função do número de ciclos.

2.3.2 Precursores

Os filmes de ALD podem ser crescidos em substratos amorfos ou em substratos com orientação cristalina. Os materiais que podem ser depositados utilizando o processo ALD incluem elementos individuais como óxidos, nitretos, sulfetos, compostos II-VI, os compostos III - V entre outros listados na 2.1 (LESKELÄ; RITALA, 2002).

Tipos de materiais crescidos pela técnica ALD.					
Materiais Elementares	Óxidos	Nitretos	Sulfetos	Compostos II-VI e os Compostos III - V	
Al, Ag, C, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Ta, Ti, W, Zn	Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	Al, B, Cu, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Si, Ta, Ti, W, Zr	Ba, Ca, Cd, Cu, In, La, Mn, Sb, Sn, Sr, Ti, W, Y, Zn	Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hf, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, P, Pr, Sb, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, W, Y, Zn	
Tipos de grupos metálicos precursores cultivados pela técnica ALD.					
Metal Orgânico		Metal Inorgânico		Metal Orgânico	
Alquilas	Ciclopentadienil	Precusores elementais	Haletos	β - Dicetonato	Outros Precusores
Al, Be, Cd, Ga, Ge, Hg, In, Mo, Se, Si, Sn, Zn	Lu, Mg, Ni, Os, Pt, Ru, Sc, Sr, Y, Zr	Cd, Ga, In, Mg, Sn, Zn	B, C, Cd, Cr, Cu, Ga, Ge, Hf, In, Mn, Mo, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn, Zr	Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, Ir, La, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Pd, Pt, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Tm, V, Y, Zr	Ag, As, Bi, Co, Cu, Fe, Ge, Hf, Ir, La, Li, Ni, P, Pb, Pr, Pt, Rh, Sb, Ta, Te, Ti, Yb, W, Zn, Zr

TABELA 2.1 – Listagem ALD - Materiais em ascensão e grupo de precursores metálicos usados por ALD - Nesta tabela foram utilizadas abreviaturas de todos os elementos químicos. Adaptação de (JUNIOR *et al.*, 2021)

Um precursor de ALD deve atender aos seguintes critérios: (1) A quimissorção deve ser extremamente exotérmica com ativação massiva da dessorção para garantir um coeficiente de aderência próximo à unidade; (2) Os subprodutos não devem ser reabsorvidos quimicamente nos sítios vagos subsequentes à quimissorção; (3) os subprodutos não devem atacar o filme em crescimento por reações inversas Os metais precursores apresentam uma série de vantagens e desvantagens 2.2 (JUNIOR *et al.*, 2021; PUURUNEN, 2004; JOHNSON *et al.*, 2014; RITALA; LESKELä, 1999).

Grupos	Vantagens	Desvantagens
Alquilas	Muito reativo; Uma ligação direta metal-carbono permitindo o uso de vapor de H ₂ O como precursor do ligante.	Em temperaturas elevadas decompõem-se; Limitado para um pequeno número de elementos.
Ciclopentadienil	Semelhante as Alquilas;	
Precursores Elementais	Livre de contaminação; O impedimento estérico não afeta o crescimento.	Uma pequena seleção de metais adequados como precursor elementar;
Haletos	Muito reativo; Baixo impedimento estérico; Usado em uma ampla gama de temperaturas de deposição.	Os subprodutos são reativos; Incorporação de alguns átomos de haleto dentro do matéria.
β- Dicetonato	Maiores taxas de crescimento quando utilizado um ligante mais reativo como O ₃ ; Uma grande variedade de elementos;	Materiais volumosos; Baixa reatividade; Baixas taxas de crescimento.
Outros Precursores (a) Alcóxidos, (b) Amidas, (c) Amidinatos, (d) Sililos	(b), (d): Boa reatividade; (c): Alternativa promissora com grande grupo de elementos; Boa estabilidade térmica e reatividade.	(a): Estabilidade térmica ruim;(b), (d): Decompõe-se em temperaturas baixas.

TABELA 2.2 – Algumas observações: Os precursores de oxigênio incluem plasma de O₂, H₂O, O₃, O₂ e vapor de H₂O₂; Os ligantes de nitreto, sulfeto e selênio incluem NH₃, H₂S e H₂Se, respectivamente. Vale ressaltar que devido ao esforço de todas as comunidades científicas, essas tabelas podem ser atualizadas continuamente. Adaptado de (JUNIOR *et al.*, 2021)

A síntese de Al₂O₃ a partir de trimetilalumínio (TMA) e água é um dos exemplos de ALD térmicos mais conhecidos. Durante a exposição, o TMA é absorvido quimicamente pela superfície do substrato e qualquer TMA remanescente é expurgado para fora da câmara. Essa quimissorção dissociativa de TMA deixa uma superfície coberta com AlCH₃. A superfície é então exposta ao vapor de H₂O, que reage com a superfície \sim CH₃ formando CH₄ como um subproduto da reação e resultando em uma superfície de Al₂O₃ hidroxilada (OVIROH *et al.*, 2019).

A classificação de um processo ALD pode ser descrita pela natureza e reatividade dos precursores empregados, como mencionando anteriormente no Breve Contexto, os primeiros exemplos de ALD envolveram a deposição de ZnS (SUNTOLA; ANTSON, 1977; JUNIOR *et al.*, 2021; PUURUNEN, 2014), onde os elementos evaporados foram usados como precursores em um reator de epitaxia de feixe molecular (MBE). No entanto o uso de haletos metálicos ou compostos metalorgânicos em conjunto com um co-reagente são os mais utilizados atualmente. Energia térmica é normalmente fornecida ao precursor para obter uma pressão de vapor adequada para o transporte para o reator. Para a formação

do filme, esses compostos são usados em combinação com co-reagentes tradicionais, que são tipicamente moléculas pequenas, como água ou amônia, ou gases elementares, como oxigênio ou hidrogênio (POTTS; KESSELS, 2013). Dependendo da natureza dos precursores é permitido alternar a condensação, durante a dose do pré-cursor, e a hidrólise/solvólise, durante a dose do co-reagente. Portanto, além do calor fornecido ao precursor, o calor também é fornecido ao substrato para conduzir essas reações de superfície (POTTS; KESSELS, 2013; CHAUVIN JULIE; JUDÉ, 2017). Todavia, a energia térmica nem sempre é suficiente para proporcionar todas as reações na superfície do substrato, ocasionalmente levando a valores de GPC e temperatura relativamente baixos e teores de impurezas mais altos (POTTS; KESSELS, 2013; CHAUVIN JULIE; JUDÉ, 2017; POTTS *et al.*, 2012), das quais são necessárias para substratos ou aplicações sensíveis à temperatura.

2.3.3 Modo Plasma - PEALD

A deposição por camada atômica assistida à plasma (Plasma enhanced atomic layer deposition - PEALD) é uma variação de técnica ALD. Nela, substrato é exposto ao plasma que atua como precursor ligante. O PEALD possui diversas vantagens em relação ao ALD como redução da temperatura do substrato por possui mais espécies quimicamente ativas, aumento da densidade dos filmes e melhor controle da composição e estrutura, diminuição de impurezas e controle estequiométrico (PROFIJT *et al.*, 2011).

No ciclo PEALD, durante o pulso do precursor ligante, ocorre a interação entre o plasma e a superfície do substrato. Os plasma mais utilizados são dos gases O_2 , N_2 , N_2O e H_2 ou uma combinação deles. As espécies químicas produzidas no plasma, moléculas, íons, elétrons, espécies excitadas, radicais e fótons, entram em contato com a superfície e reagem quimicamente. Entre essas espécies, os radicais são os mais relevantes para as reações de superfície, pois encontram-se em maior quantidade no plasma e por serem neutros não são afetados pelo campo elétrico da descarga (PROFIJT *et al.*, 2011). As demais espécies também afetam o crescimento do filme, os íons positivos, por exemplo, são acelerados na bainha do plasma e bombardeiam a superfície com energias elevadas. Isto pode tanto melhorar o filme tornando-os mais densos como também pode danificá-lo.

2.4 Água ativada por plasma - PAW

A tecnologia de plasma não térmico em pressão atmosférica vem sendo amplamente utilizada em diversas áreas nos últimos anos (CHIAPPIM *et al.*, 2021). A água ativada por plasma (PAW) consiste na interação plasma-líquido sendo este um processo físico-químico complexo, envolvendo fenômenos de alta atividade química e energética. Durante o processo, espécies químicas e energia são transferidos dos plasmas gasosos para a água

mutando suas características químicas (JUNIOR *et al.*, 2021; FRIDMAN, 2011). Esta área ganhou atenção significativa na última década devido como mostrado na 2.5.

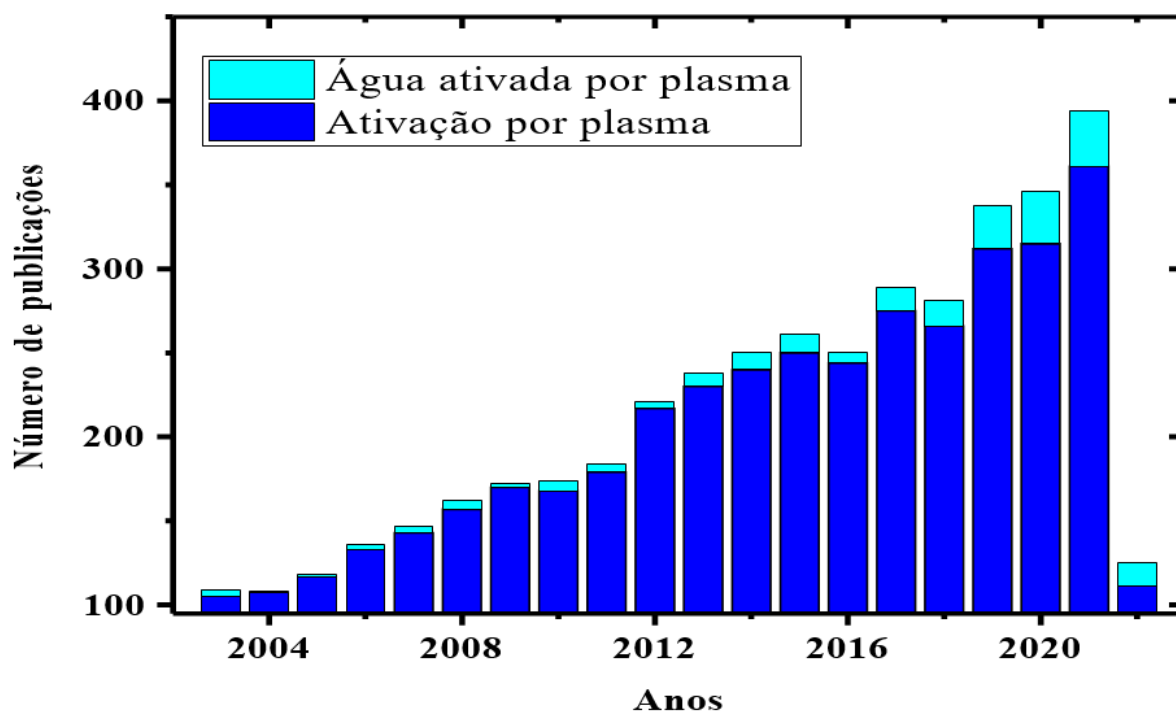


FIGURA 2.5 – Número de publicações em função do ano para as palavras-chave “plasma activated water” + “plasma activated media”, segundo a base de dados Scopus.

A atividade bioquímica da PAW é atribuída a espécies altamente reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) produzidas no plasma em pressão atmosférica do ar (ZHOU *et al.*, 2020; CHIAPPIM *et al.*, 2021). Estudos evidenciam que as RONS aquosas são formadas por meio do processo de interação plasma-líquido, dominando a função biológica do plasma não térmico (PNT) na regulação dos efeitos sobre organismos (FRIDMAN, 2011; ZHOU *et al.*, 2020).

Os RONS podem ser divididos em dois grupos, os RONS de vida longa (podendo variar desde minutos à anos), como o ácido nitroso (HNO_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e ozônio (O_3). E os de vida curta (Variando desde nanosegundos à segundos), como os peroxonítricos ($ONOO$ e $ONOO_2^-$), superóxidos (O_2), óxidos nítrico (NO_2) e radicais hidroxilas (OH) (CHIAPPIM *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018). Conforme relatado na literatura, a quantidade de RONS gerada por unidade de volume de água ativada é geralmente baixa, exigindo um longo tempo de exposição ao plasma (vários minutos ou horas) para atingir uma quantidade suficiente de água ativada (TANG *et al.*, 2011; CHAUVIN JULIE; JUDÉ, 2017).

Mesmo ainda sendo uma técnica em estudo nos quais se busca entender suas propriedades e características, a água deionizada ativada por plasma vem sendo utilizada na

medicina, agricultura, microeletrônica. Na área biomédica, recentemente foram mostradas aplicações de PAW como um agente antimicrobiano (JUNIOR *et al.*, 2021; SCHMIDT *et al.*, 2010). Os processos que o envolvem podem ser divididos em modo direto-PAW, onde os microrganismos presentes na água são inativados durante o tratamento com plasma do líquido.

Neste trabalho, a PAW será utilizada no processo de deposição ALD pois ela pode apresentar diversas vantagens em relação ao uso do plasma como precursor oxidante. O uso de gases puros, como oxigênio, argônio e/ou hélio, em reatores ANTP (JUNIOR *et al.*, 2021; BAI *et al.*, 2020) pode ser caro, exigindo altas tensões para manter a descarga elétrica, além de ter baixa eficiência em a produção de RONS em grandes volumes. Outro ponto que contribui para o aumento dos custos do processo é a necessidade de água deionizada ou destilada para controle e padronização da água. Para superar esses desafios, é necessário um processo PAW versátil e de baixo custo. Nesse sentido, o plasma de ar, ou seja, uma descarga elétrica que gera plasma de alta densidade no ar (JUNIOR *et al.*, 2021), é uma fonte atrativa de RONS de baixo custo e alta eficiência. Nesse contexto, o reator de fluxo de vórtice direto (FVFR) surge como uma fonte de arco deslizante (arco G) que potencialmente possui todos os requisitos mencionados acima (JUNIOR *et al.*, 2021).

2.4.1 Descargas elétricas em líquidos

Descarga elétricas aplicadas em líquidos possuem várias aplicações na área biomédica. Ela pode ser do tipo de DBD, na qual a descarga elétrica é gerada entre dois eletrodos em alta tensão. É produzida um plasma de ar que é o dielétrico 2.6. A outra configuração são os jatos de plasma (NOMINÉ *et al.*, 2021; PENKOV *et al.*, 2015). No jato, o ar é conduzido entre os eletrodos produzindo um fluxo de plasma.

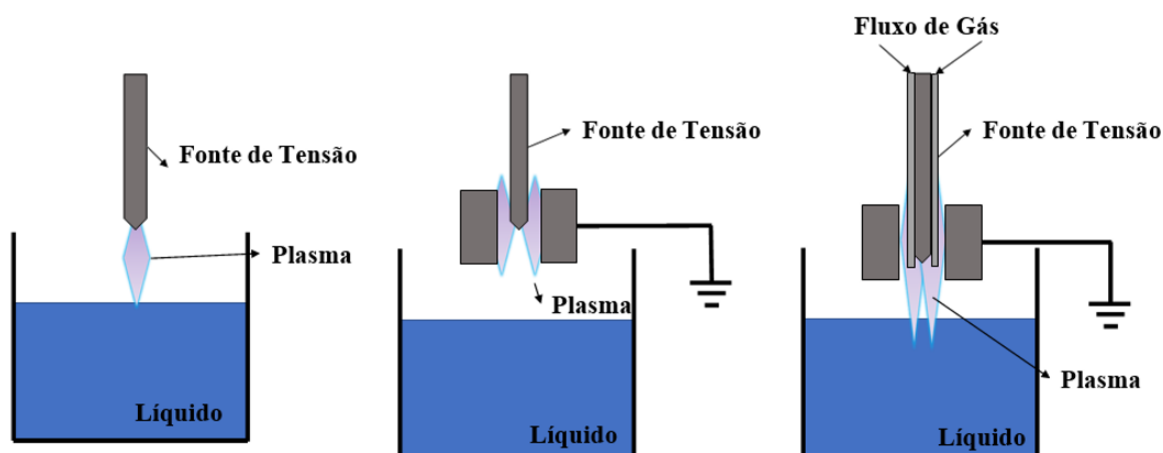


FIGURA 2.6 – Tipos de descarga elétrica gerada acima da fase líquida em: (a) Plasma DBD tocando a superfície da água; (b) plasma DBD que não toca a superfície da água e (c) jato de plasma DBD tocando a superfície da água.

Ao analisarmos a figura 2.4 notamos que a região onde o PNT é produzido muda com a posição do eletrodo de aterramento, na configuração (a), os PNTs são produzidos no espaço entre o eletrodo polarizado com alta tensão e a superfície da água, e tocam a superfície da água. Por outro lado, na configuração (b) os PNTs são gerados a alguma distância da superfície da água e não a tocam. Somente o efluente gasoso contendo espécies reativas de longa duração produzidas pelo PNT consegue atingir a superfície do líquido. O PNT produzido na configuração (c) é chamado de jato de plasma. Nessa configuração, o eletrodo de alta tensão é frequentemente revestido por um dielétrico e o PNT gerado pode tocar a superfície da água, tornando possível tratar um alvo de forma conveniente e segura, longe da fonte de plasma. Os PNTs produzidos nessas três configurações possuem uma temperatura de gás próxima à temperatura ambiente, que é de cerca de $26,85^{\circ}\text{C}$ ou $126,85^{\circ}\text{C}$. As densidades das espécies reativas químicas produzidas por esses plasmas são elevadas, como exemplo, as concentrações dos radicais hidroxila e átomos de oxigênio estão em torno de $10^{19} - 10^{21}\text{m}^3$ (NOMINÉ *et al.*, 2021; PENKOV *et al.*, 2015).

O transporte da matéria deve-se principalmente à difusão e à convecção molecular. De um modo geral, esse processo inclui três etapas:

- I. A espécie reativa é transferida da fase gasosa para a interface gás-líquido;
- II. Dissolução das espécies na interface;
- III. Transferência de massa na fase aquosa.

O PNT é capaz de produzir espécies reativas com uma vida útil curta, como os radicais OH e NO , desempenhando um papel importante na sua aplicação. A vida útil dessas espécies pode variar de nano segundos a segundos. Uma vez que o alvo tratado com PNT

é frequentemente coberto por uma camada líquida com uma espessura de micrômetros a milímetros, é necessário conhecer a distância de difusão das espécies com vida útil máxima de microssegundos no volume da fase líquida. Foi medido e reportado que, a distância de difusão dos radicais OH e elétrons em uma interface plasma-líquido e descobriram que o range de distância está tipicamente na faixa de 1-100 nanômetros sendo que o radical OH aquoso e peroxinitrito (HONOO) podem se difundir a uma distância de 50 μm na fase de interface (RUMBACH *et al.*, 2018; LINDSAY *et al.*, 2015).

2.4.2 Radical hidroxila aquoso - OH

O radical hidroxila aquoso (OH) é uma espécie altamente reativa com um potencial de oxidação de 2,73 V, onde suas reações aquosas ou solvatação do radical OH_g (“g” representa gasoso) podem ser a fonte do radical OH_{aq} (“aq” representa aquoso) listadas na 2.7 (LIU, 2019).

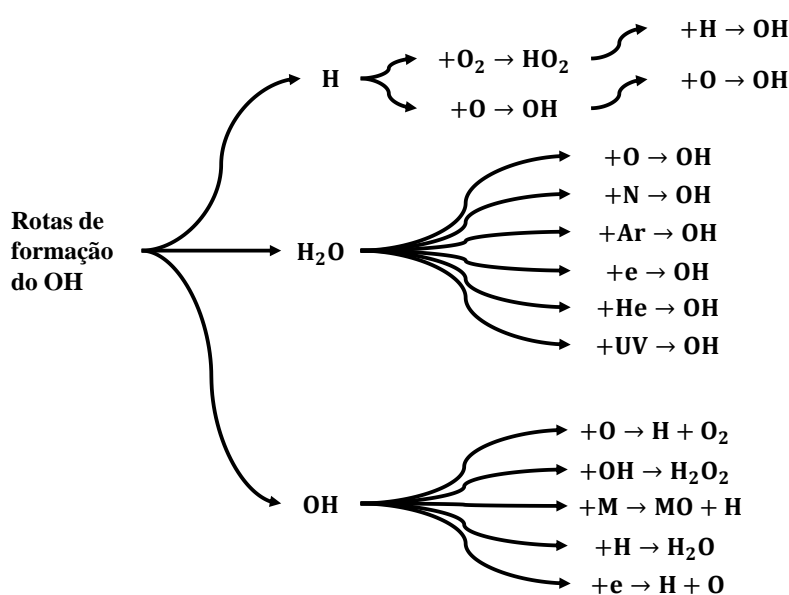


FIGURA 2.7 – Rotas de formação de OH_{aq} em uma descarga elétrica em água, onde as espécies na figura estão em estado aquoso. Vale o ressaltar que espécies reativas, como O, N e outras partículas, podem estar na forma de íons ou átomos, adaptado de (LIU, 2019).

OH_{aq} pode ser produzido por meio das reação de O_{aq} e H_2O_{aq} , da reação O_{aq} e H_{aq} e dissociação da água por elétrons, radiação ultravioleta (UV), além de partículas em estado metaestável ou excitado, segundo os estudos de (ATTRI *et al.*, 2015; GORBANEV *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2019), foi descoberto que as fontes originais de OH_{aq} vêm principalmente da água dissociada por elétrons. Na descarga de gás úmido, verifica-se que a densidade de OH_{aq} evolui juntamente a densidade de O_{aq} e H_2O_{aq} , mas a contribuição da dissociação de

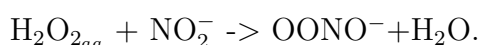
água e combinação de átomo H_{aq} e O_{aq} ainda são a principal fonte de formação de OH_{aq} (LUO *et al.*, 2019). O radical OH também pode ser formado diretamente pela fotólise UV da água (ATTRI *et al.*, 2015). Espécies reativas, como o nitrogênio excitado, podem formar OH_{aq} dissociando moléculas de água, todavia, em um proporção mais baixa. OH_{aq} tem uma vida útil de centésimos de nanossegundos à poucos microssegundos, e possível reagir rapidamente com outras espécies como H_{aq} , OH_{aq} e a maioria das moléculas orgânicas, podendo ser dissociado por elétrons. As vias de consumo de OH são ainda mais complicadas em descargas de alta densidade de energia devido à complexidade da dissociação da água e das reações aquosas rápidas (LIU, 2019).

2.4.3 Peróxido de Hidrogênio - H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é uma importante molécula reativa biológica envolvida na quebra de dormência de sementes, inativação bacteriana e estresse de oxidação celular. Quimicamente, H_2O_2 é uma espécie reativa de oxigênio não planar com 1,8 V de potencial de oxidação. H_2O_2 existe na fase líquida com ponto de ebulição de 150,2 °C e ponto de congelamento de -0,43 °C. Na descarga elétrica em água, as vias de formação de $H_2O_{2,aq}$ incluem principalmente solvatação de $H_2O_{2,g}$ e várias reações aquosas (GORBANEV *et al.*, 2016), como por exemplo:



Além disso, o H_2O_2 poderá ser consumido de várias maneiras, tais como:



Formando-se na fase gasosa, na fase líquida ou ainda ser produzido diretamente na interface plasma-líquido (CHEN *et al.*, 2008)

2.4.4 Espécies reativas do nitrogênio aquoso - N_{aq}

As espécies reativas de nitrogênio aquoso são íons estáveis, com tempo de vida duradouro e além de algumas dessas moléculas serem sinalizadoras em atividades fisiológicas biológicas, como por o exemplo, o NO_2^- ser benéfico para desencadear a germinação de sementes, participando da regulação do hormônio endógeno relacionado à dormência das sementes (BRUGGEMAN *et al.*, 2017).

A forma de existência de espécies de nitrogênio reativo aquoso, como $O=NOO^-$, O_2NOO^- , NO_2^- e HNO_3^- , estão fortemente relacionadas ao pH do líquido, ou seja, na hipótese de um líquido com pH superior a 6,8, essas espécies químicas permanecem estáveis e em estado de íons. No entanto, quando o pH está abaixo de 6,8, $O=NOO^-$ será decomposto em radicais OH_{aq} e $NO_{2,aq}$. Outra situação é quando o pH é inferior a 5,9,

ocasionando o decaimento do O_2NOO^- , retornando para os radicais HO_{2aq} e O_{2aq} . O NO_2 será principalmente transformado em NO_3^- pela reação com H_2O_{2aq} quando o pH do líquido estiver abaixo de 3,5; quando o líquido é ainda mais ácido (menor que 3,5), as espécies reativas de nitrogênio existirão principalmente na forma de vários radicais e ácido nítrico (HNO_{3aq}).

Na descarga com água, espécies reativas de nitrogênio podem ser produzidas na fase gasosa, interface da fase gás-líquido e fase aquosa. As espécies de nitrogênio reativo aquoso podem ser formadas por meio de reações aquosas ou por solvatação de espécies gasosas.

3 Metodologia

As observações e as medições experimentais fazem parte da explicação base e compreensiva dos fenômenos físico-químicos que ocorrem na PAW e no plasma. Existem vários métodos para diagnosticar um plasma, tais como sondas e métodos espectroscópicos. Entretanto, há parâmetros difíceis de medir, onde até mesmo as próprias medições, são intrínsecos de interpretar. Os experimentos no reator ALD “caseiro” são de importante contribuição, uma vez que se tem a redução de custos complementados com dados anteriormente debatidos em bibliografias visadas no tema da PAW, podendo-se repassar adiante as contribuições de cada um destes na solução final. Logo, através da comparação dos dados experimentais obtidos com os resultados de outras bibliografias teremos valiosas informações sobre as propriedades da PAW e do plasma, explicando um determinado fenômeno físico observado ou otimizar o desempenho do reator ALD, e deste para sua aplicação em um determinado processo, no caso estudado, do processo de deposição atômica.

3.1 Processo de ativação da água deionizada e mensuração das suas propriedades físico-químicas

A PAW foi preparada em um sistema de plasma do tipo “Jato de Plasma de Arco Deslizante” ou “Gliding Arc Plasma Jet” esquematicamente mostrado na [Figura 3.1]. A configuração experimental compreende um reator de plasma, uma fonte de alimentação de alta tensão, um osciloscópio. O plasma de arco deslizante contínuo de descarga com o menor fluxo possível, foi gerado em um reator de vórtice direto (FVFR), demonstrado por (DORIA *et al.*, 2019) sendo a região externa composta por pluma de plasma e regiões pós-descarga [(DORIA *et al.*, 2019; SIMOMURA *et al.*, 2017)]. O gás utilizado neste estudo foi o ar comprimido gerado por um compressor (Schulz CSD 9/50, Joinville, SC, Brasil) com fluxo de 5.0 L min⁻¹. O sistema foi alimentado por um transformador de alta tensão (Linsa, Indústria Eletromecânica Linsa LTDA, São Paulo, SP, Brasil) operando em 7,5 kV e 60 Hz. Um transformador Variac (VARIAC, Cleveland, OH, EUA) foi usado para ajustar a alta tensão do reator de plasma.

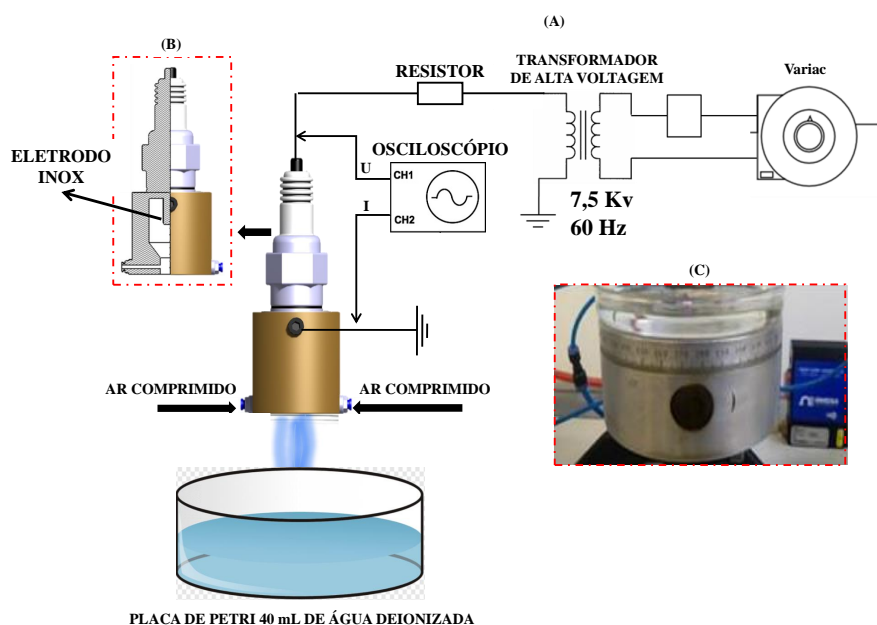


FIGURA 3.1 – Devido a evaporação ao longo da ativação, e como prevenção para evitar o aumento da distancia entre o plasma e a água (0,3 cm ajustamos constante essa altura para padronizá-la em 0.3 cm.

Estudou-se qualitativamente os efeitos das amostras de água deionizada e da PAW nas deposições em placas de silício de acordo com os tempos de tratamento com os sensores de água, quanto à sua composição físico química, partindo das técnicas de os valores do pH, o potencial de oxidação-redução (ORP), a condutividade elétrica (σ), a o total de sólidos dissolvidos (TDS), assim como a temperatura da água foi mensurada com um multiparâmetro (Mult-007, IonLab, Araucária, PR, Brasil), posicionada no fundo de um balão de Erlenmeyer do próprio reator, de manuseio fácil e com capacidade para 50ml de água, antes de serem acopladas ao reator ALD, além da técnica de espectrofotometria UV-vis com a posterior de-convolução dos espectros obtidos, através de funções Gaussianas, podendo assim quantificar de forma percentual as espécies presentes nos água deionizada e com a PAW 5, 15 e 60 minutos, utilizando a equação proposta por (LIU, 2019):

$$C_{tot.RONS} = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} ABS(\lambda) d\lambda \quad (3.1)$$

A equação foi utilizada para calcular a concentração total ($C_{tot.RONS}$), em sequência utilizada para o cálculo de cada uma das espécies em estudo, sendo elas: nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido nitroso (HNO_2), ozônio (O_3), ácido clorídrico (HCl) e ácido hipocloroso (HClO); podendo assim realizar-se uma quantificação percentual de cada espécie presente na PAW. A mensuração dos parâmetros físico-químicos, o experimento foi planejado das seguintes formas. Primeiramente, todas as amostras de água foram coletadas no Laboratório de Ozônio dentro do LPP. O que difere

as a amostra 01 das demais, é o fato de não ter sido tratada com plasma, e cuja coleta nos forneceu o valor de pH médio de 6,76. Para as amostras 02, 03 e 04, é fundamental mencionar que para manter a cinética de ativação da PAW, havia uma checagem no pH antes e depois da deposição nas placas de silício. As águas foram postas em uma placa de Petri de vidro com diâmetro 90 mm e profundidade de 10mm, contendo 40mL de água [Figura 3.1.c]. As amostras foram posicionadas a uma distância 0,3 cm do bico do reator de arco deslizante, cuja distância entre o bico do reator e a superfície da água era ajustada constantemente ajudando na evaporação da água.

TABELA 3.1 – Para cada amostra, as medidas foram repetidas seis vezes, com a quantidade de ciclos sendo alterada somente no reator ALD. a) Tempo de tratamento da água deionizada; b) Medidas de pH; c) Potencial de eletrodo; d) Condutividade da água; e) Grau de pureza da água.

Amostras	Tempo (min)	pH (médio)	ORP (mV)	σ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	TDS (ppm)
01	0	6,76	106	10	10
02	5	3,5	190	130	90
03	15	3,0	228	310	450
04	60	2,5	239	800	560

Os tempos de ativação da água foram ajustados em 5, 15 e 60 min, dessa forma o range médio dos pHs das PAWs foram reduzidos para os respectivos valores, 3,5, 3,0, e 2,5, como visto na [Tabela 3.1].

3.2 Técnicas de caracterização do plasma e da PAW

Para obter os sinais elétricos da descarga do arco deslizante, foram utilizadas uma sonda de alta tensão (Tektronix P6015A, Tektronix, Beaverton, OR, EUA) e uma sonda de corrente autoajustável (Agilent N2869B, Agilent, Santa Clara, CA, EUA). Todos os sinais elétricos foram registrados em um osciloscópio digital (Keysight DSOX1202A, Keysight, Santa Rosa, CA, EUA), e o sinal de corrente foi inferido diretamente do eletrodo aterrado. Imagem da configuração de descarga [Figura 3.1.c]. Sinomura, et al. (2017) relataram um aumento no erro medido para a potência de descarga devido ao fato de algumas partículas carregadas escaparem da pluma de plasma e Schmidt, et al. (2010) relacionaram o mesmo problema usando reatores de plasma distintos. Baseado nessa problemática, (SIMOMURA *et al.*, 2017) sugeriram calcular a potência elétrica dissipada no plasma ($W_{di.plasma}$), sugeriu usando a seguinte equação [3.2]:

$$W_{di.plasma} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} V(t) * I(t) * dt \quad (3.2)$$

onde $V(t)$ é a tensão, $I(t)$ é a corrente elétrica e $T_2 - T_1$ é a variação do período.

A figura 3.2 mostra a forma de onda típica para os sinais de tensão e corrente elétrica

registrados pelo osciloscópio usando uma posição fixa de controle Variac. Como pode ser visto, a tensão pico a pico V_{pp} é de $2,05V$ para fluxo de ar de $5,0L * min^{-1}$.

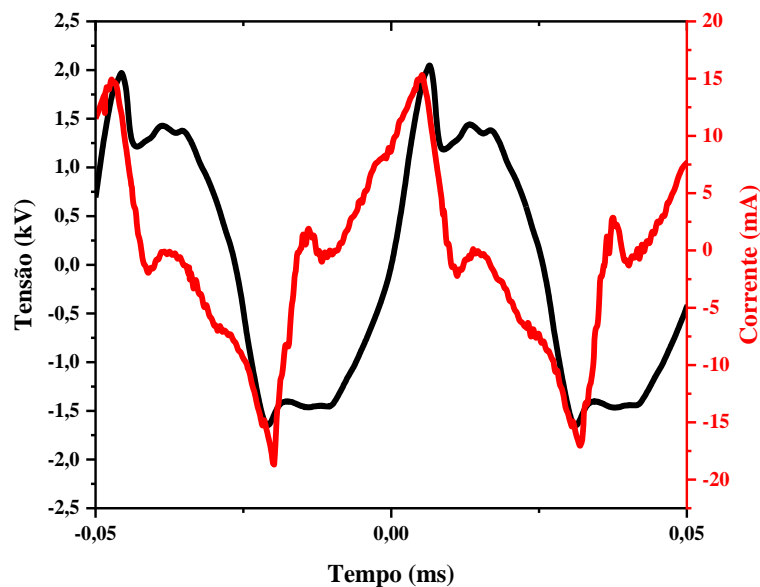


FIGURA 3.2 – Formas de onda da tensão e corrente do arco G operando com fluxo de ar de $5,0L * min^{-1}$.

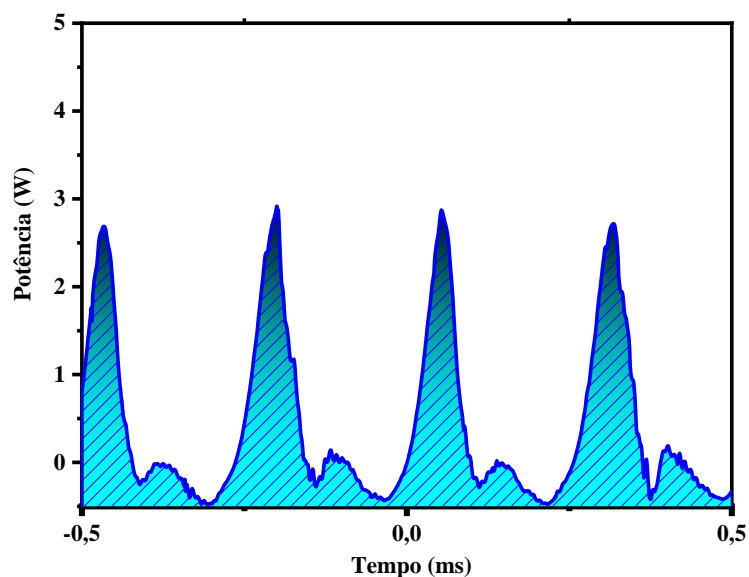


FIGURA 3.3 – Tensão de descarga e formas de onda da corrente da potência de descarga do arco G usadas para calcular a potência média através da equação 3.2.

A figura 3.3 ilustra a forma de onda da potência de descarga em função do tempo. Vale ressaltar que a curva plotada $V(t) \times I(t)$ representa a potência de descarga instantânea,

que é integrada em um intervalo de tempo ($T_2 - T_1$) de $0,1ms$ obtendo uma potência média na descarga de $6,8W$. Como consequência, o consumo de $10Wh$ para a produção de $1L$ PAW equivale a um gasto atual abaixo de $0,01$ ou $0,01$ por litro de eletricidade e água, por este fator, se faz justificar a escolha do gás de ar comprimido. A espectroscopia de emissão óptica (OES) foi usada para caracterizar as principais espécies de plasma na faixa de UV-visível de $200 - 500nm$. Para isso, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica (Ocean Optics USB4000, Ocean Insights, Rockster, NY, EUA) com resolução de $1,5nm$. O software OceanView (OceanView Software, Ocean Insights, Rockster, NY, EUA) foi usado para adquirir o espectro óptico.

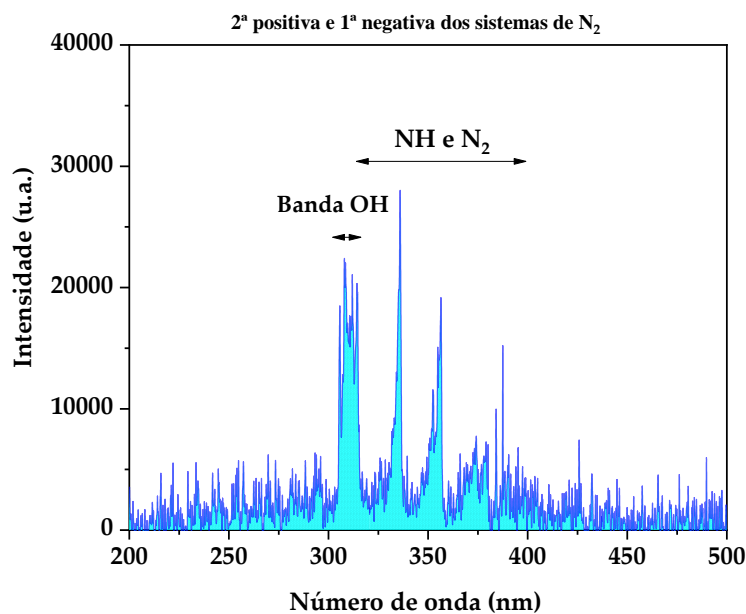


FIGURA 3.4 – Espectro OES de jato de plasma de arco deslizante operando com fluxo de ar de $5,0L * min^{-1}$ e potência de descarga de $6,8W$.

Conforme mostrado na figura 3.4, o espectro de emissão óptica do plasma de ar contém as espécies NH , N_2 e OH , que vêm do ar atmosférico (JUNIOR *et al.*, 2021). Os parâmetros elétricos quanto os de emissão óptica apresentados visam detalhar o plasma utilizado no tratamento da água. Como o trabalho está focado na deposição por camada atômica, achou-se mais conveniente apresentar esses dados nesta seção, em vez de mostrá-los em resultados e discussões.

3.3 O sistema de deposição utilizado para a deposição dos filmes finos de Al_2O_3 operando no modo de térmico (ALD)

A investigação será utilizada um reator ALD “caseiro” operando no modo plasma, cuja temperatura do processo irá variar entre 150°C e 153°C , com uma pressão de gás entrada no reator variando entre 1 mbar. Para o crescimento de uma monocamada será utilizado a seguinte receita 3.2:

TABELA 3.2 – Os parâmetros definidos, compõem 1 ciclo ALD; como objetivo de estudo, foram depositados diversos substratos com diferentes números de ciclos (500, 750 e 1000, 1500), aumentando consequentemente a espessura do filme com o aumento do número de ciclos.

Parâmetros de Deposição ALD	
Purga Inicial de N_2	30 s
Pulso do precursor metálico	0,15 s
Pulso de Purga N_2	4 s
Pulso do precursor oxidante	0,3 s
Purga Final de N_2	30 s

O processo “in situ” de deposição foi monitorado por um sistema de espectroscopia de massas de modo a melhor entender a cinética de formação do material alumina (Al_2O_3) para as diferentes condições de processo.

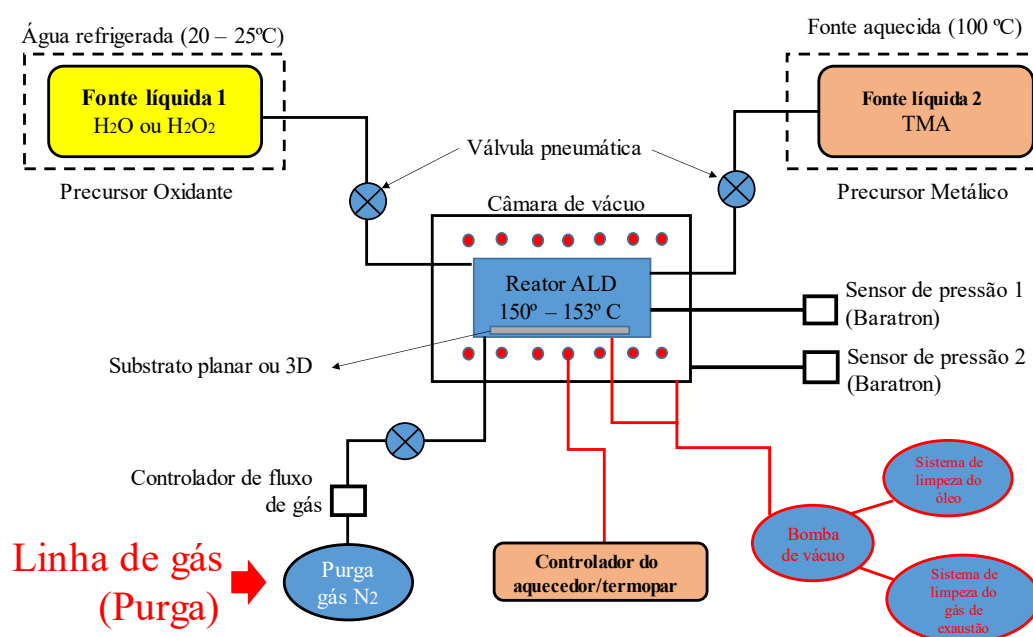


FIGURA 3.5 – Esquematização do reator ALD.

A segunda etapa consiste na investigação para o processo “ex situ” por perfilometria

óptica, infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia de varredura via pulso de emissão por campo (FEG-SEM).

3.4 Técnica de limpeza do substrato de Si (100)

Para cada processo de limpeza, utilizou-se as EPIs como óculos de proteção, dois pares de luva e máscaras. Equipamentos e materiais utilizados e manuseados no Laboratório de Ozônio do LPP, como o aparelho de limpeza ultrassônico, capela, pia, esponjas, bandejas, backeres de vidro e de plástico, pipeta volumétrica, cubetas, porta substrato e pinças de metal e de plástico, água destilada e corrente, detergentes comuns, álcool isopropílico, extran, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácidos sulfúricos (H_2SO_4) e fluorídrico (HF) nas suas devidas proporções e cuidados.

As etapas da limpeza consistem em uma mistura de água deionizada com adição de 2 ml de extran cubeta, e numa outra cubeta o porta-substrato. Com o auxílio da bucha, lavou-se os substratos de silício (1 0 0), de forma criteriosa (faces do substrato não se tocam), com a solução da cubeta, sendo cada uma enxaguada por água deionizada. No becker de vidro, adiciona-se 100 ml de água destilada e 2 ml de extran que é colocado dentro do aparelho ultrassônico, já preenchido com água destilada, cujo nível da água no ultrassônico deve ultrapassar a do Becker, sendo este deixado por 10 minutos removendo impurezas, onde novamente enxaguá-se os substratos de Si com água deionizada. Esse processo é realizado mais uma vez, com a troca do porta-substratos de becker e 100 ml de uma nova água deionizada.

As etapas seguintes consistem no ciclo de limpeza com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fluorídrico (HF). Inicia-se com um Becker vazio, onde adicionou-se o porta-substratos com 100 ml de solução de proporção (4:1) de H_2SO_4 e peróxido de hidrogênio H_2O_2 , cujo substratos ficam de molho por 10 minutos e são enxaguados com água deionizada. Por seguida, transfere-se o porta-substratos para um Becker de plástico, com 100 ml de HF, onde há um processo repetitivo de levantar e mergulhar o porta-substratos até que os substratos estejam secos. Após esse processo transfere-se os substratos de Si para um Becker com água destilada refazendo o processo de levantar e mergulhar várias vezes o porta-substratos e finalizando com enxágue os substratos com água deionizada.

O armazenamento e a identificação iniciam-se com a transferência do porta-substratos para o Becker com a solução limpa de álcool isopropílico até os substratos de Si estarem imersos, cobertos com papel filme e etiquetados identificando o tipo de substrato e data da limpeza. Os materiais utilizados foram ser imediatamente bem lavadas com água e detergente em abundância, principalmente as de ataque ácido, além dos substratos permanecerem limpos por cerca de 6 meses após a limpeza, se armazenados corretamente.

3.5 Técnicas “Ex Situ” do processo ALD

Perfilometria Óptica: A técnica é empregada para a investigação do perfil da superfície de diferentes materiais. Isto é possível porque o aparelho contém uma agulha fina e extremamente sensível, que permite medir variações de altura e com isso mapear a espessura de filmes finos. As medidas de espessura foram realizadas utilizando o perfilômetro da marca KLA-Tencor (modelo D-100), pertencente ao Laboratório de Plasmas e Processos (LPP). O aparelho operou com uma força de contato de 10 mgf e velocidade de varredura de 0,01 mm/s.

Infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR): Do inglês, Fourier-Transform Infrared Spectrometry, é uma variação da técnica de espectrometria no infravermelho (IRS) baseada na análise da absorção da radiação de diferentes frequências. O FT-IR faz o uso de dois feixes de radiação eletromagnética a fim de se obter uma interferência, assim, através da mudança do caminho óptico entre os dois feixes um sinal é gerado. Por meio de cálculos matemáticos, pela transformada de Fourier, a distância do comprimento óptico pode ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa. A transformada de Fourier é dada a seguir:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (3.3)$$

onde $I(\delta)$ é a intensidade, $\bar{\nu}$ é número de onda e $B(\bar{\nu})$ é a densidade espectral de potência. Esta equação é a metade de um par cosseno de uma transformada de Fourier, cuja outra metade é dada por:

$$B(\bar{\nu}) = \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta. \quad (3.4)$$

A utilização da transformada de Fourier fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou para a investigar sua composição química.

A técnica de espectrofotometria UV-VIS: É a mais recomendada para a análise das regiões de comprimento de onda onde há absorção e transmissão da luz pelas amostras. Isto é possível porque o feixe de luz incide em diversos comprimentos de onda e a sua interação com os materiais faz com que parte da luz seja absorvida e parte transmitida. Esse método pode ser utilizado para analisar a transparência óptica das amostras em função do comprimento de onda. Foram realizadas medidas de transmitância óptica através de um espectrofotômetro óptico UV-Vis da marca Bruker (modelo Tensor 27), pertencente ao Laboratório de Plasmas e Processos (LPP). O aparelho operou na faixa de comprimentos de onda do ultravioleta ao visível – UV-Vis (0 a Xnm), com passo de $0.2nm$ e velocidade

no modo médio.

Microscopia de varredura via pulso de emissão por campo (FEG-SEM): Consiste na utilização de um feixe de elétrons, guiado por um sistema de bobinas de deflexão, este fazendo uma varredura da superfície da amostra ponto a ponto e transmite o sinal do detector a uma tela catódica, da qual é sincronizada com aquela do feixe incidente. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensão de aceleração de 1 a 50kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida, é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. O feixe, ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. A resolução espacial depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, resultando a imagem da amplificação de um sinal obtido a partir da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Entre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção de imagens são aqueles originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados, estes possuindo maior energia do que os secundários. No INPE (São José dos Campos, SP), Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) tem-se FEG de alta resolução com EDX e EDS pontual e de varredura (MIRA3 – Tescan) operando em X.

3.6 Técnica “In Situ” do processo ALD

O analisador de gás residual (Stanford Research Systems, Modelo RGA300) está localizado na região após a saída do reator ALD em uma câmara bombeada diferencialmente separada do tubo de exaustão do reator por um micro orifício. Esta configuração produz uma pressão de 10^{-6} Torr na câmara do QMS quando a pressão no reator é da ordem de 0,8 mbar. Os produtos em fase gasosa gerados no processo ALD podem passar pelo orifício e ser detectados pelo RGA, que é interfaceado com o PC para registro de dados.

4 Resultados

4.1 Caracterização química da água ativada à plasma

As águas ativadas foram estudadas quanto à sua composição química por meio da técnica de espectrofotometria UV-vis com a posterior deconvolução dos espectros obtidos, utilizando funções Gaussianas, permitindo assim quantificar de forma percentual as espécies presentes na água após o período de ativação. A equação (3.1) foi utilizada para calcular a concentração total de RONS presente na água. A seguinte sequência foi utilizada para o cálculo da concentração de cada espécie: nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido nitroso (HNO_2) e ozônio (O_3); podendo assim realizar-se uma quantificação percentual de cada espécie presente na PAW. O intervalo de comprimento de onda (λ) adotado foi de 190 a 280 nm, situando a região do UV profundo. Os centros dos picos das diferentes espécies adotados forma: NO_3^- (202 nm e 225 nm), NO_2^- (212 nm), H_2O_2 (190 nm), HNO_2 (195 nm) e O_3 (244 nm). As deconvoluções dos espectros UV-Vis são apresentadas na 4.1.

TABELA 4.1 – Valor de pH e respectivas concentrações relativas de RONS na água ativada à plasma. representa a água DI não ativada.

pH	H_2O_2 (%)	HNO_2 (%)	NO_2^- (%)	NO_3^- (%)	O_3 (%)
6,5*	0	0	0	0	0
3,5	11,9	7,0	10,5	48,7	5
3,0	11,3	12,4	10,9	51,1	7,0
2,5	13,0	15,0	9,7	53,5	8,8

A tabela 4.1 apresenta o valor do pH e as respectivas concentrações relativas das RONS presentes na água ativada. Note que estas são inexistentes para o caso da água DI não ativada. Conforme o tempo de ativação dos 40 mL de água DI foi aumentado, o pH da PAW foi reduzindo, ou seja, para 3 min o pH = 3,5, para 30 min o pH = 3,0, e para 60 min o pH = 2,5. Como as mudanças no pH estão diretamente relacionadas à concentração de íons H^+ na solução, isso significa que a interação entre as espécies químicas do plasma e os componentes da água desencadeia reações que levam ao aumento da concentração de H^+ . A acidificação da água causada pelo plasma pode ocorrer com a injeção de íons e espécies

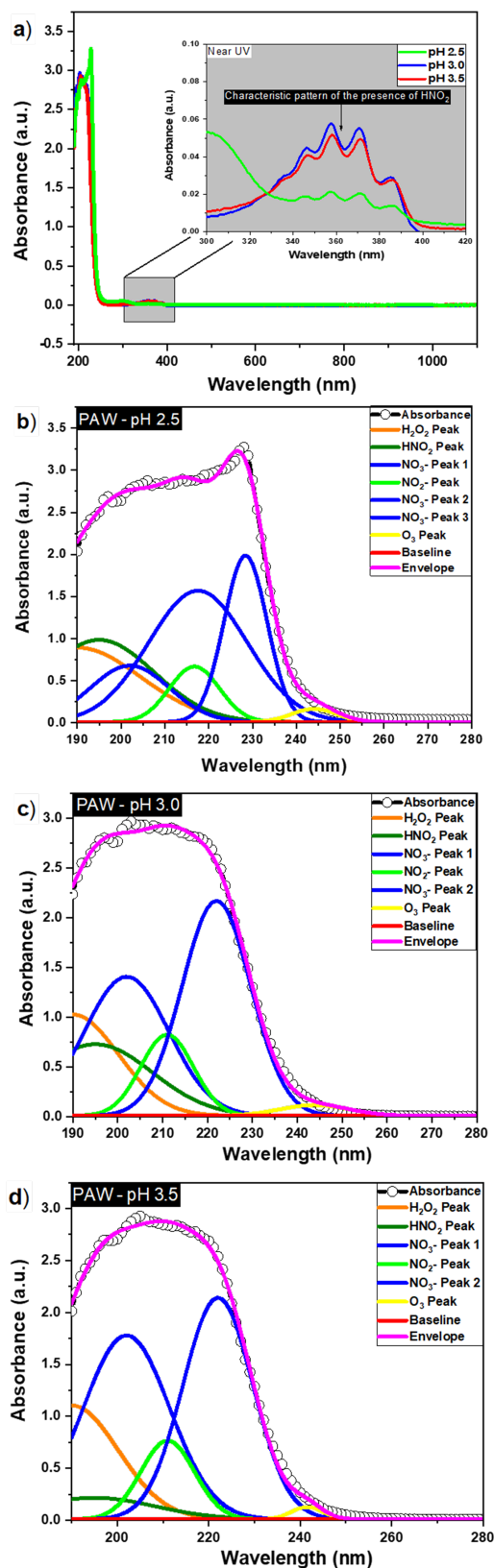


FIGURA 4.1 – (a) Espectros UV-Vis das águas ativadas à plasma para as condições de pH = 2,5, 3,0 e 3,5. (b,c,d) Espectros de absorção de UV profundo da PAW com valores de pH de 2,5, 3,0 e 3,5, usando o espectro de absorção de água não ativada como linha de base. Deconvolução gaussiana de um espectro de absorção UV profundo de PAW com pH 2,5 (de acordo com a literatura).

reativas, que reagem com espécies da água, formando H_2O_2 , NO_2^- , NO_3^- , HNO_2 , HNO_3 , O_3 , entre outras espécies [67]. O mecanismo deste processo é atribuído principalmente a duas vias: (i) a interação entre elétrons, H_2O , OH^- e N_2 resultando na formação de ácidos como HNO_3 e HNO_2 [22, 44, 48, 53] e (ii) a ionização da água por partículas energéticas do plasma, que levam a um aumento da concentração de H^+ na solução [25]. Como a acidificação ocorre inicialmente na superfície e depois é homogeneizada no volume do líquido, o processo de ativação de líquidos por plasma é geralmente limitado a volumes de até 1 L de modo a reduzir o tempo de ativação para obtenção de um dado valor de pH. Para o caso deste trabalho, para obtenção de uma PAW com $\text{pH} = 2,5$ foi necessário um tempo de ativação de 60 min para 40 mL de água DI.

Outra análise a ser feita da tabela 4.1 é no tocante a elevação da concentração percentual das espécies H_2O_2 , NO_3^- , HNO_2 e O_3 com o tempo de ativação (ou redução do pH da PAW). Em contraste, o NO_2^- não altera significativamente suas concentrações com a diminuição do pH da PAW. De fato, quanto maior o tempo de ativação, maior a inserção de espécies reativas advindas do plasma com o líquido. Estas RONS serão de suma importância para o processo PAW-E-ALD, conforme resultados apresentados nas próximas seções.

4.2 Análise dos subprodutos do processo de deposição por camadas atômicas: modo térmico e modo PAW-E-ALD

Para entender como as espécies reativas geradas na PAW afetam o processo de quimisorção no processo ALD do filme de Al_2O_3 , foi utilizada a caracterização in-situ chamada de espectrometria de massa resolvida no tempo (“time-resolved mass spectrometry” - TRMS). As espécies gasosas monitoradas em função do tempo de processo são os principais subprodutos gerados a partir da reação entre as químicas: TMA-água DI (4.2a,b) e TMA-PAW (pH 2,5) (4.2c,d). Em ambos os casos, as espécies de fragmentação primária geradas foram o metano (CH_4^+ , 16 uma), a molécula de água (H_2O^+ , 18 uma) e um pequeno sinal de etano (C_2H_6^+ , 30 uma).

Ao contrário do sinal de CH_4^+ , no entanto, o C_2H_6^+ é observado apenas durante as exposições H_2O (ou PAW), enquanto o CH_4 é produzido durante as exposições TMA e H_2O (ou PAW). A liberação de CH_4 é atribuída à reação do TMA com grupos hidroxila de superfície. Notamos, no entanto, que relativamente pouco CH_4 é produzido durante os ciclos iniciais de Al_2O_3 ALD em Si(100), sugerindo que este possui pouca hidroxila inicialmente, enquanto o sinal CH_4^+ é melhorado no ciclo ALD posterior pois o TMA é capaz de reagir com grupos hidroxila Al_2O_3 .

A TRMS sugere que existem reações de troca de ligantes, onde esta troca ocorre entre

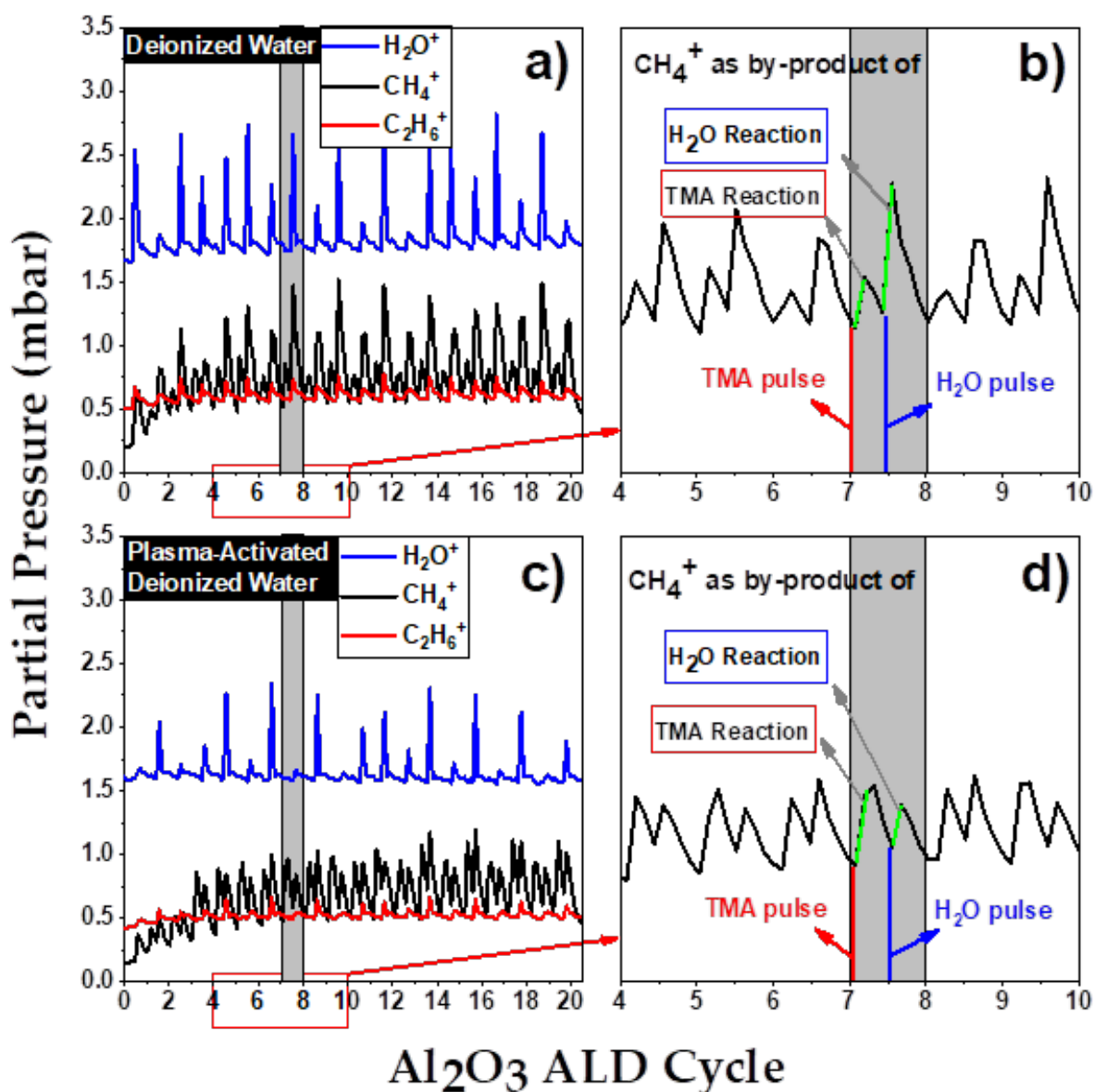
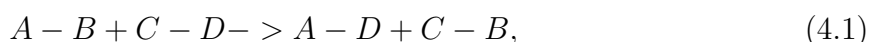
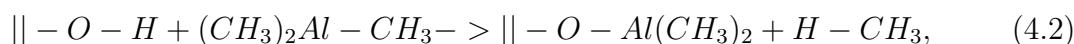


FIGURA 4.2 – Espectrometria de massa resolvida no tempo das espécies $C_2H_6^+$, CH_4^+ e H_2O^+ durante os primeiros 20 ciclos de crescimento de filmes finos de Al_2O_3 para dois co-reagentes diferentes, respectivamente, (a), (b) água DI e (c), (d) água ativada à plasma (PAW). Os tempos de pulso ALD foram 0,15-4-0,3-4 s, ou seja, trimetilalumínio (TMA) como reagente, purga de N_2 , co-reagente de água DI/PAW (pH 2,5) e outra purga de N_2 , respectivamente.

duas espécies conforme ilustrado no esquema da Figura 4.3 e equação a seguir:



onde A/C é considerado um próton ou um centro metálico e B/D são seus ligantes. Para a água DI como co-reagente, a quimissorção de moléculas de TMA é predominantemente baseada em uma troca que ocorre entre um ligante da superfície do substrato terminado em hidroxila que libera metano como subproduto, como visto na reação a seguir:



onde $\|$ representa a superfície.

Em contrapartida, ao utilizar o PAW como co-reagente, existe a possibilidade de ocorrerem dois tipos diferentes e simultâneos de quimissorção de TMA, o primeiro conforme apresentado na reação 4.2, e o segundo como mostrado na reação 4.3:

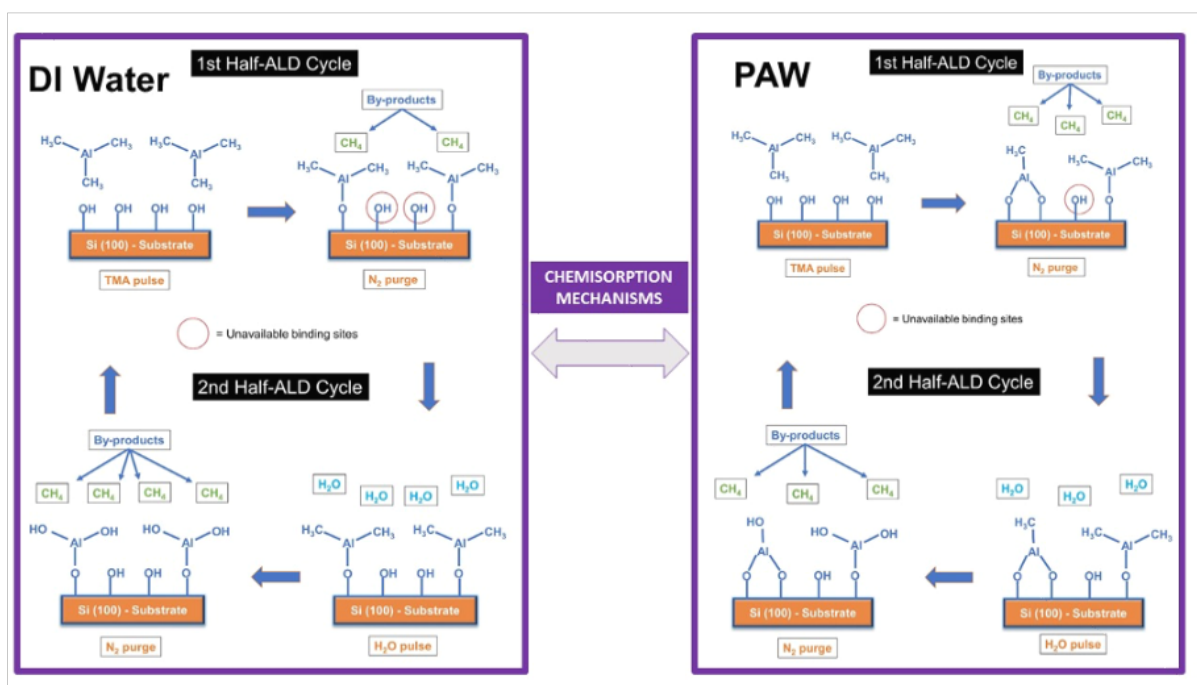
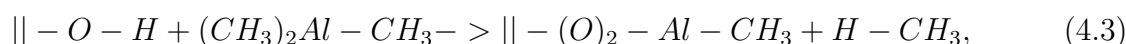


FIGURA 4.3 – Esquema do processo de crescimento de ALD Al_2O_3 para Água DI e PAW.

4.3 Crescimento por ciclo dos processos ALD térmico e PAW-E-ALD

Para estudar o crescimento por ciclo (GPC) dos processos ALD térmico usando água DI e PAW-E-ALD, o primeiro passo foi avaliar a efeito dos ciclos de reação ALD na espessura dos filmes de Al_2O_3 (4.4). Em ambos os materiais, pode ser observado que há um aumento linear na espessura do filme com o número de ciclos de reação, que é típico do modo ALD autorregulado. A partir desses gráficos, foi possível determinar o GPC medindo a inclinação das curvas de crescimento.

Para o caso do filme de Al_2O_3 depositado usando TMA- H_2O , o GPC foi de 0,091 nm/ciclo, ou 23% da espessura da monocamada de Al_2O_3 que é em torno de 0,390 nm. Os valores de GPC do Al_2O_3 está em excelente acordo com valores da literatura (PUURUNEN, 2005).

A 4.4 mostra os seguintes valores médios de GPC, obtidos por perfilometria óptica: 0,091 (controle), 0,105, 0,109, 0,112 nm/ciclo, para as condições de pH = 6,7, 3,5, 3,0 e 2,5, respectivamente. Este resultado demonstra a capacidade da PAW em melhorar a taxa de crescimento de filmes crescidos por ALD térmico ao substituir a água DI. Esse comportamento se deve às espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) geradas na ativação da água pelo plasma, que no presente trabalho aumentou em até 19% o GPC das amostras que utilizaram PAW em relação à amostra controle que utilizou água DI. Este resultado é de extrema importância industrial e tecnológica, pois o aumento do GPC é semelhante ao do plasma ALD in situ, ou seja, o processo PEALD utilizando plasma de O_2 como co-reagente.

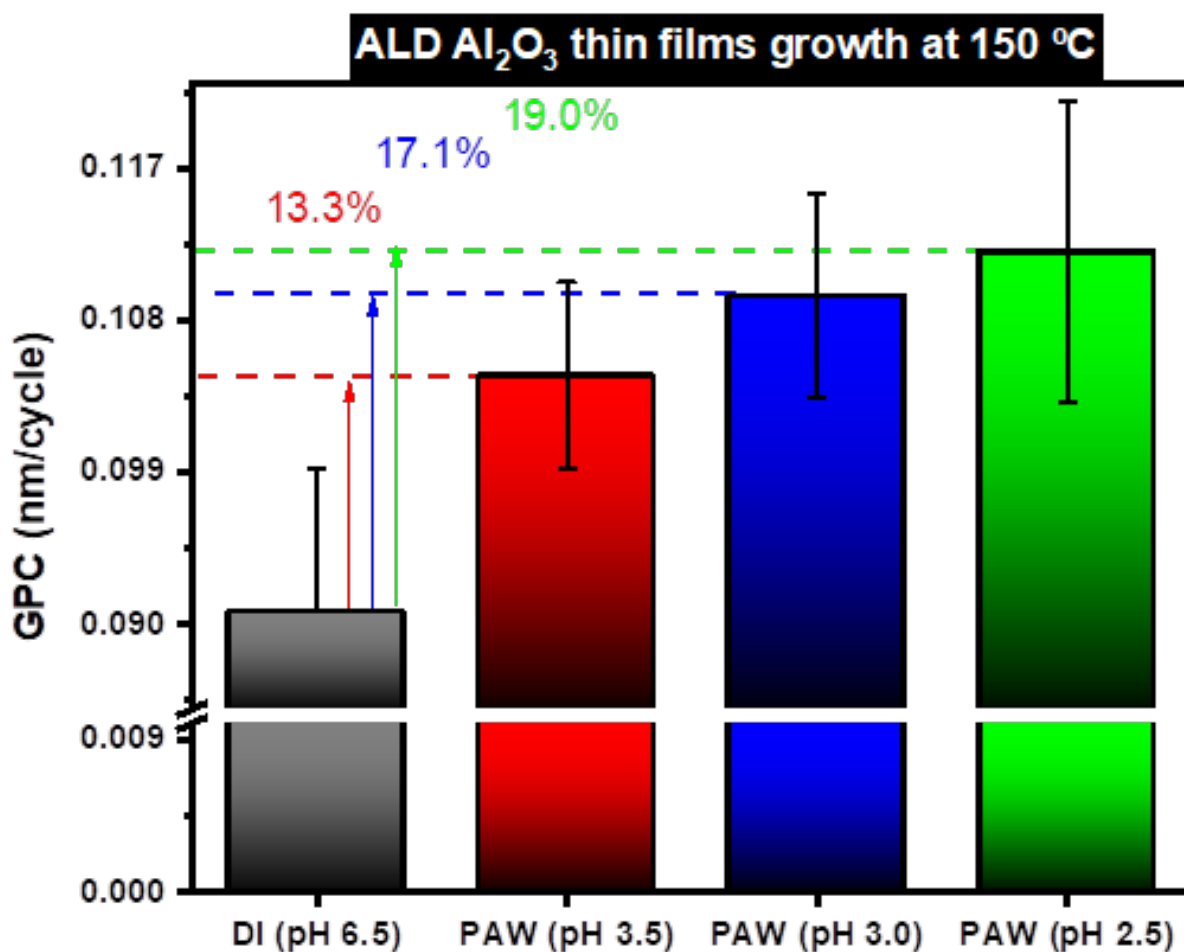


FIGURA 4.4 – Crescimento por ciclo em função do pH do co-reagente.

4.4 Análise química dos filmes de Al_2O_3

As medições de FT-IR foram realizadas na amostra controle (ALD com água DI) e nas amostras crescidas com o co-reagente PAW com diferentes valores de pH. Os espectros resultantes são mostrados na 4.5. Os espectros mostram uma ampla banda de estiramento O-H na faixa de 3000 a 3700 cm^{-1} (não mostrado aqui). A banda de absorção forte e ampla, centrada em 668 cm^{-1} , provavelmente resulta das vibrações de estiramento O-Al-O (LEI *et al.*, 2017). O modo vibracional Al-OH e a banda referente ao AlO_6 também foram detectados no espectro. Note que para o filme de Al_2O_3 depositado com PAW pH = 2,5 causou uma separação da banda centrada em 668 cm^{-1} . Este fato indica uma estrutura de alumina do tipo.

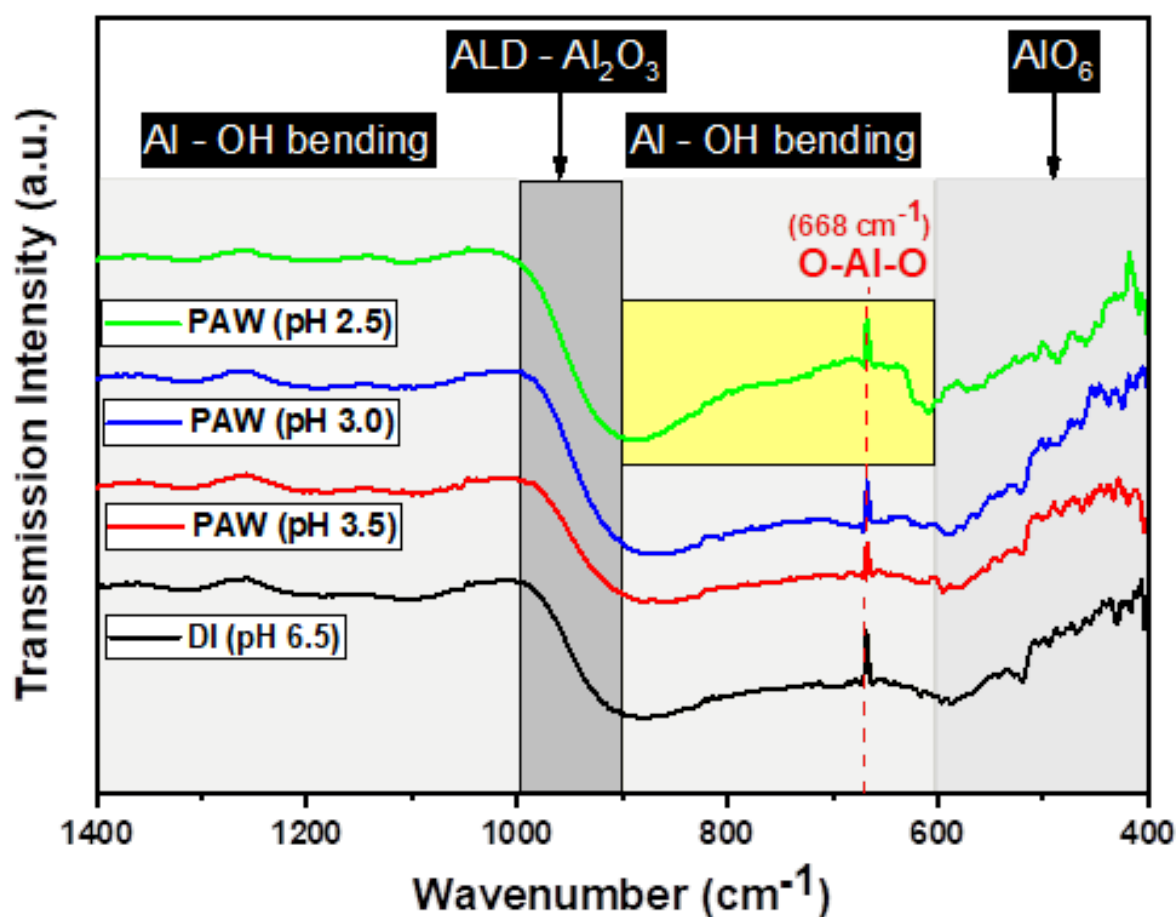


FIGURA 4.5 – Espectros de FTIR dos filmes finos de Al_2O_3 depositados com água DI e PAW em diferentes valores de pH.

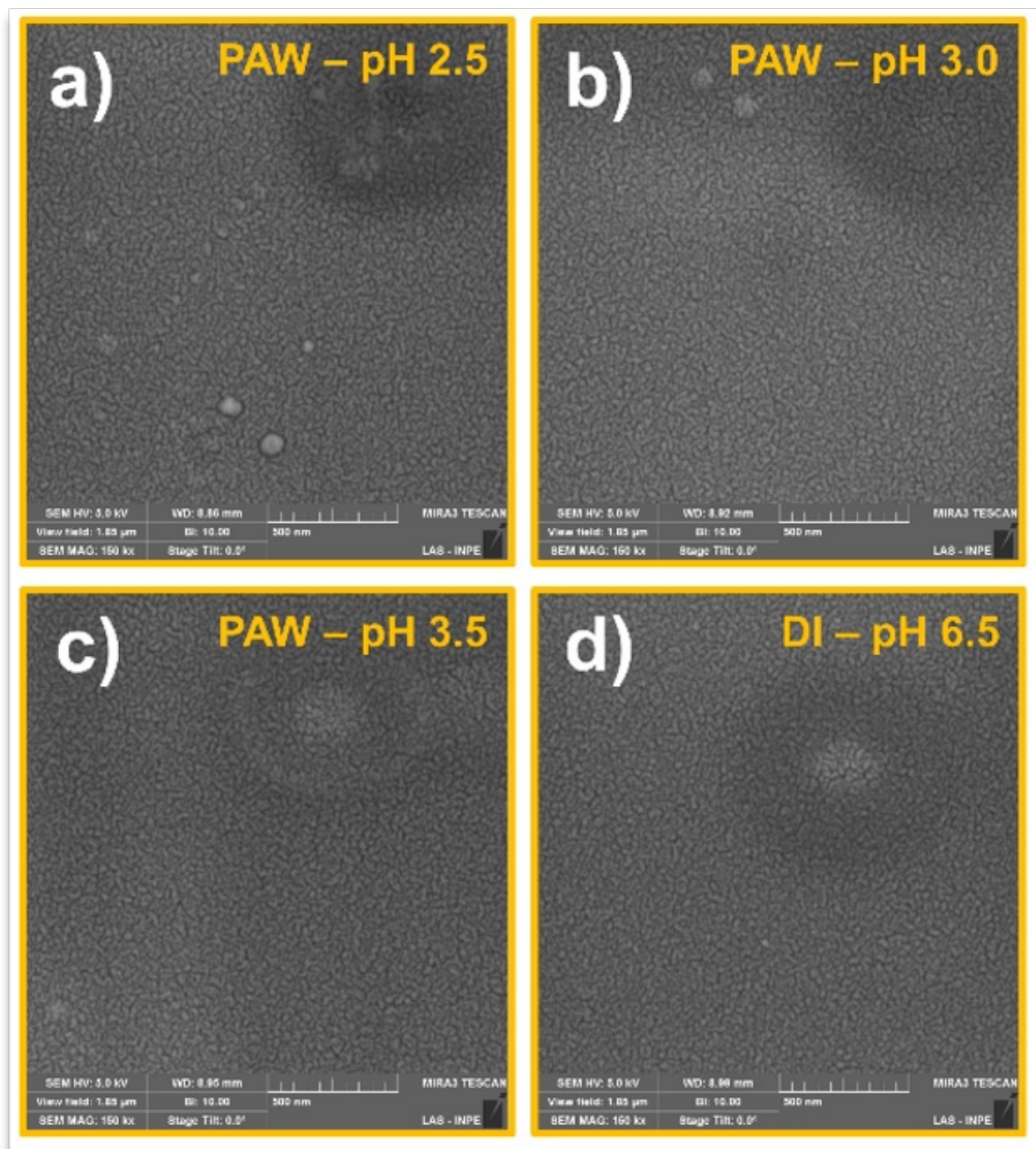


FIGURA 4.6 – Imagens de MEV dos filmes finos de Al_2O_3 depositados com água DI e PAW em diferentes valores de pH

5 Conclusão

A deposição em camada atômica (ALD) de óxidos metálicos, principalmente alumina (Al_2O_3), quando realizada em modo térmico, utiliza água deionizada (DI) como precursor oxidante e trimetilalumínio (TMA) como precursor metálico. No entanto, o crescimento por ciclo (GPC) de filmes finos de Al_2O_3 para este conjunto de precursores é limitado a 0,1 nm/ciclo. Para aumentar o GPC, o processo ALD aprimorado por plasma (PEALD) é comumente usado onde a água DI é substituída por plasma de O_2 como oxidante. Neste processo, que utiliza TMA e plasma de O_2 , há um aumento no GPC da alumina para 0,12 nm/ciclo, ou seja, um ganho de 20% em relação ao ALD térmico. Esse ganho se deve aos radicais gerados no plasma, como elétrons, íons e espécies de gases neutros que permitem maior eficiência na geração de sítios ativos para reações futuras, promovendo um aumento do GPC. O PEALD utiliza um plasma gerado em uma fonte de plasma que utiliza energia elétrica para ionizar e dissociar o gás introduzido, geralmente O_2 , para o crescimento do óxido, aumentando significativamente os custos de produção dos equipamentos e dos filmes.

Este trabalho de mestrado apresentou uma alternativa barata para aumentar o GPC da alumina em até 19%. Usamos um plasma de arco deslizante e ar comprimido para ativar a água DI. Após a ativação, a água ativada por plasma (PAW) é inserida no reservatório da fonte precursora oxidante do reator ALD térmico e o filme de Al_2O_3 é crescido. O uso da PAW aumenta o GPC da alumina para mesma condição de processo usando água DI. Este resultado é de extrema importância industrial e tecnológica, pois o aumento do GPC é semelhante ao do plasma ALD in situ. Vale ressaltar que não houve alterações morfológicas aparentes na superfície dos filmes

A técnica de espectrometria de massas resolvida temporalmente, permitiu uma comparação entre as pressões parciais de CH_4^+ para pulsos de TMA e H_2O , respectivamente, para água DI e PAW. No caso de PAW, foi evidenciado uma reação completa de formação de Al_2O_3 para ambos os pulsos. Em contraste, uma reação de formação completa de Al_2O_3 mais proeminente ocorre no pulso ALD de H_2O para água DI. Conforme observado por FTIR, esse comportamento da PAW gerou mais ligações químicas do tipo O-Al-O em pH 2,5, o que causou um aumento no GPC.

Portanto, as RONS provavelmente contribuíram para a ativação de sítios no substrato de Si(100) e assim melhorou a taxa de crescimento dos filmes. A análise FTIR confirmou a formação de alumina amorfa, e as imagens de FEG-SEM mostraram a existência de cristalitos na forma de filmes finos de alumina. Por fim, imagens macroscópicas dos filmes comprovam a uniformidade dos filmes crescidos com PAW (filmes monocromáticos). Ao contrário da PAW, a água DI usada como oxidante gerou filmes não uniformes (filmes multicoloridos) para uma temperatura de processo de 150°C.

Referências

AGARWAL, A.; KUSHNER, M. J. Plasma atomic layer etching using conventional plasma equipment. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 27, n. 1, p. 37–50, 2009. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.3021361>.

AHVENNIEMI, E.; AKBASHEV, A. R.; ALI, S.; BECHELANY, M.; BERDOVA, M.; BOYADJIEV, S.; CAMERON, D. C.; CHEN, R.; CHUBAROV, M.; CREMERS, V.; DEVI, A.; DROZD, V.; ELNIKOVA, L.; GOTTARDI, G.; GRIGORAS, K.; HAUSMANN, D. M.; HWANG, C. S.; JEN, S.-H.; KALLIO, T.; KANERVO, J.; KHMELNITSKIY, I.; KIM, D. H.; KLIBANOV, L.; KOSHTYAL, Y.; KRAUSE, A. O. I.; KUHS, J.; KÄRKKÄNEN, I.; KÄÄRIÄINEN, M.-L.; KÄÄRIÄINEN, T.; LAMAGNA, L.; ŁAPICKI, A. A.; LESKELÄ, M.; LIPSANEN, H.; LYYTINEN, J.; MALKOV, A.; MALYGIN, A.; MENNAD, A.; MILITZER, C.; MOLARIUS, J.; NOREK, M.; AKGÜN, Özgit; PANOV, M.; PEDERSEN, H.; PIALLAT, F.; POPOV, G.; PUURUNEN, R. L.; RAMPENBERG, G.; RAS, R. H. A.; RAUWEL, E.; ROOZEBOOM, F.; SAJAVAARA, T.; SALAMI, H.; SAVIN, H.; SCHNEIDER, N.; SEIDEL, T. E.; SUNDQVIST, J.; SUYATIN, D. B.; TÖRNDAHL, T.; OMMEN, J. R. van; WIEMER, C.; YLIVAARA, O. M. E.; YURKEVICH, O. Review article: Recommended reading list of early publications on atomic layer deposition—outcome of the “virtual project on the history of ald”. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 35, n. 1, p. 010801, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.4971389>.

ATTRI, P.; KIM, Y.; PARK, D.; PARK, J.; HONG, Y.; UHM, H.; KIM, K.; FRIDMAN, A.; CHOI, E. Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (uv) photolysis. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 5, funding Information: This work was supported by a grant from the National Research Foundation of Korea (NRF-2010-0027963) and partially supported by Nano?Material Technology Development Program (NRF-2011-0030233) funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (MSIP) of Korean Government through funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (MSIP). This work is also in part supported by Kwangwoon University in 2015. Publisher Copyright: © 2015, Nature Publishing Group. All rights reserved., mar. 2015. ISSN 2045-2322.

BAI, Y.; Idris Muhammad, A.; HU, Y.; KOSEKI, S.; LIAO, X.; CHEN, S.; YE, X.; LIU, D.; DING, T. Inactivation kinetics of bacillus cereus spores by plasma activated water (paw). **Food Research International**, v. 131, p. 109041, 2020. ISSN 0963-9969. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996920300661>.

BRUGGEMAN, P.; IZA, F.; BRANDENBURG, R. Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, 11 2017.

BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Thin Films on Surfaces of Liquids**. [S.l.]: John Wiley Sons, Ltd, 2003. 280-298 p. ISBN 9783527602315.

CALONDER, C.; TIE, Y.; TASSEL, P. R. V. History dependence of protein adsorption kinetics. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 98, n. 19, p. 10664–10669, 2001.

CHAUVIN JULIE; JUDÉ, F. Y. M. V. P. N. Analysis of reactive oxygen and nitrogen species generated in three liquid media by low temperature helium plasma jet. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 2045–2322, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04650-4>.

CHEN, C. W.; LEE, H.-M.; CHANG, M. B. Inactivation of aquatic microorganisms by low-frequency ac discharges. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 36, n. 1-2, p. 215 – 219, 2008.

CHIAPPIM, W.; SAMPAIO, A. d. G.; MIRANDA, F.; FRAGA, M.; PETRACONI, G.; SOBRINHO, A. da S.; KOSTOV, K.; KOGA-ITO, C.; PESSOA, R. Antimicrobial effect of plasma-activated tap water on staphylococcus aureus, escherichia coli, and candida albicans. **Water**, v. 13, n. 11, 2021. ISSN 2073-4441. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/11/1480>.

CONCEIÇÃO, M. B. P. R. M. **Deposição de filmes finos por Atomic Layer Deposition para fabricação de sensores ópticos**. 2019.

DORIA, A.; FIGUEIRA, F.; LIMA, J. de; FIGUEIRA, J.; CASTRO, A.; SISMANOGLU, B.; PETRACONI, G.; MACIEL, H.; KHOURI, S.; PESSOA, R. Inactivation of Candida albicans biofilms by atmospheric gliding arc plasma jet: effect of gas chemistry/flow and plasma pulsing. **Plasma Research Express**, v. 1, n. 1, p. 015001, nov. 2019.

FRIDMAN, A. A. **Plasma physics and engineering / by Alexander Fridman and Lawrence A. Kennedy**. Second edition. Boca Raton, FL: CRC Press, an imprint of Taylor and Francis, 2011. ISBN 1-4398-8481-1.

GEORGE, S. M. Atomic layer deposition: An overview. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 111–131, PMID: 19947596, 2010. Available at: <https://doi.org/10.1021/cr900056b>.

GORBANEV, Y.; O'CONNELL, D.; CHECHIK, V. Non-thermal plasma in contact with water: The origin of species. **Chemistry : A European Journal**, Wiley, v. 22, n. 10, p. 3496–3505, © 2016 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA. This content is made available by the publisher under a Creative Commons Attribution Licence. This means that a user may copy, distribute and display the resource providing that they give credit. Users must adhere to the terms of the licence., fev. 2016. ISSN 0947-6539.

HEIL, S.; HEMMEN, J.; HODSON, C.; SINGH, N.; KLOOTWIJK, J.; ROOZEBOOM, F.; SANDEN, M.; KESSELS, W. Deposition of tin and hfo2 in a commercial 200 mm remote plasma atomic layer deposition reactor. **Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 25, p. 1357–1366, 09 2007.

JOHNSON, R. W.; HULTQVIST, A.; BENT, S. F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. **Materials Today**, v. 17, n. 5, p. 236–246, 2014. ISSN 1369-7021. Available at:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114001436>.

JUNIOR, W. C.; MORENO, L. X.; PESSOA, R. S.; da Cunha, A. F.; SALOMÉ, P. M.; LEITÃO, J. P. Chapter 3 - novel dielectrics compounds grown by atomic layer deposition as sustainable materials for chalcogenides thin-films photovoltaics technologies. *In*: FRAGA, M. A.; AMOS, D.; SONMEZOGLU, S.; SUBRAMANIAM, V. (Ed.). **Sustainable Material Solutions for Solar Energy Technologies**. Elsevier, 2021, (Solar Cell Engineering). p. 71–100. ISBN 978-0-12-821592-0. Available at:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128215920000200>.

KANARIK, K. J.; LILL, T.; HUDSON, E. A.; SRIRAMAN, S.; TAN, S.; MARKS, J.; VAHEDI, V.; GOTTSCHO, R. A. Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 33, n. 2, p. 020802, 2015. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.4913379>.

KNOOPS, H. C. M.; DONDEERS, M. E.; SANDEN, M. C. M. van de; NOTTEN, P. H. L.; KESSELS, W. M. M. Atomic layer deposition for nanostructured li-ion batteries. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 30, n. 1, p. 010801, 2012. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.3660699>.

KOVAČEVIĆ, V. V.; DOJČINOVIĆ, B. P.; JOVIĆ, M.; ROGLIĆ, G.; OBRADOVIĆ, B. M.; KURAIKA, M. M. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres. **Journal of Physics. D: Applied Physics**, Iop Publishing Ltd, Bristol, v. 50, n. 15, 2017. Available at: Kon_3256.

LEE, H.-B.-R. **This is how you cite a website in latex**. 2019.

Url<https://www.youtube.com/watch?v=F-A26ISXUOwlist=PLx12x0tFEwCgYItJu8yc040eupMbAroakindex=2>.

LEI, Y.; CHEN, X.; SONG, H.; HU, Z.; CAO, B. Improvement of thermal insulation performance of silica aerogels by al₂o₃ powders doping. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 10799–10804, 2017. ISSN 0272-8842. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421730901X>.

LESKELÄ, M.; RITALA, M. Atomic layer deposition (ald): From precursors to thin film structures. **Thin Solid Films**, v. 409, p. 138–146, 04 2002.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **PRINCIPLES OF PLASMA DISCHARGES AND MATERIALS PROCESSING**. [S.l.]: John Wiley Sons, Inc., 2005.

LINDSAY, A.; ANDERSON, C.; SLIKBOER, E.; SHANNON, S.; GRAVES, D. Momentum, heat, and neutral mass transport in convective atmospheric pressure plasma-liquid systems and implications for aqueous targets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 48, n. 42, p. 424007, sep 2015. Available at: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424007>.

LIU, B. **Non-thermal atmospheric pressure plasma interacting with water for biological applications**. Thesis (Theses) — Université Paris Saclay (COMUE), set. 2019. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02326552>.

LUO, Y.; LIETZ, A.; YATOM, S.; KUSHNER, M.; BRUGGEMAN, P. Plasma kinetics in a nanosecond pulsed filamentary discharge sustained in ar-h₂o and h₂o. **Journal Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing Ltd., v. 52, n. 4, funding Information: This work is funded by the National Science Foundation (PHY 1500135) and US Department of Energy, Office of Fusion Energy Sciences (DESC0001939). Publisher Copyright: © 2018 IOP Publishing Ltd., jan. 2019. ISSN 0022-3727.

MALYGIN, A. A.; DROZD, V. E.; MALKOV, A. A.; SMIRNOV, V. M. From v. b. aleskovskii's "framework" hypothesis to the method of molecular layering/atomic layer deposition. **Chemical Vapor Deposition**, v. 21, n. 10-11-12, p. 216–240, 2015. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cvde.201502013>.

MIKKULAINEN, V.; LESKELÄ, M.; RITALA, M.; PUURUNEN, R. L. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 2, p. 021301, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.4757907>.

MISTRY, K.; CHAU, R.; CHOI, C.-H.; DING, G.; FISCHER, K.; GHANI, T.; GROVER, R.; HAN, W.; HANKEN, D.; HATTENDORF, M.; HE, J.; ALLEN, C.; HICKS, J.; HUESSNER, R.; INGERLY, D.; JAIN, P.; JAMES, R.; JONG, L.; JOSHI, S.; KENYON, C.; KUHN, K.; LEE, K.; AUTH, C.; LIU, H.; MAIZ, J.; MCINTYRE, B.; MOON, P.; NEIRYNCK, J.; PAE, S.; PARKER, C.; PARSONS, D.; PRASAD, C.; PIPES, L.; BEATTIE, B.; PRINCE, M.; RANADE, P.; REYNOLDS, T.; SANDFORD, J.; SHIFREN, L.; SEBASTIAN, J.; SEIPLE, J.; SIMON, D.; SIVAKUMAR, S.; SMITH, P.; BERGSTROM, D.; THOMAS, C.; TROEGER, T.; VANDERVOORN, P.; WILLIAMS, S.; ZAWADZKI, K.; BOST, M.; BRAZIER, M.; BUEHLER, M.; CAPPELLANI, A. A 45nm logic technology with high-kmetal gate transistors, strained silicon, 9 cu interconnect layers, 193nm dry patterning, and 100% pb-free packaging. *In: 2007 IEEE International Electron Devices Meeting. Proceedings [...]*. IEEE, 2007. Available at: <https://doi.org/10.1109%2Fiedm.2007.4418914>.

NASSER, E. **FUNDAMENTALS OF GASEOUS IONIZATION AND PLASMA ELECTRONICS**. [S.l.]: John Wiley Sons, Inc., 1971.

NEOGI, S. D. o. C. E. I. I. o. T. **Plasma for Biomedical Applications**. 2020. [Urllhttps://http://peapt2009.wdfiles.com/local-files/nav:side/L3.pdf](https://http://peapt2009.wdfiles.com/local-files/nav:side/L3.pdf).

NOMINÉ, A. V.; GRIES, T.; NOEL, C.; NOMINÉ, A.; MILICHKO, V.; BELMONTE, T. Synthesis of nanomaterials by electrode erosion using discharges in liquids. **Journal of Applied Physics**, v. 130, n. 15, p. 151101, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1063/5.0040587>.

OVIROH, P. O.; AKBARZADEH, R.; PAN, D.; COETZEE, R. A. M.; JEN, T.-C. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, Taylor Francis, v. 20, n. 1, p. 465–496, pMID: 31164953, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>.

- PARSONS, G. N.; ELAM, J. W.; GEORGE, S. M.; HAUKKA, S.; JEON, H.; KESSELS, W. M. M. E.; LESKELÄ, M.; POODT, P.; RITALA, M.; ROSSNAGEL, S. M. History of atomic layer deposition and its relationship with the american vacuum society. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 31, n. 5, p. 050818, 2013. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.4816548>.
- PENKOV, O.; KHADEM, M.; LIM, W.; KIM, D. A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing. **Journal of Coatings Technology Research**, Springer New York, v. 12, n. 2, p. 225–235, funding Information: This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) Grant funded by the Korean government (MSIP) (No. 2010-0018289). Publisher Copyright: © 2015, American Coatings Association., mar. 2015. ISSN 1547-0091.
- POTTS, S.; KESSELS, W. Energy-enhanced atomic layer deposition for more process and precursor versatility. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 23, p. 3254–3270, chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition: Precursor Design and Application, 2013. ISSN 0010-8545. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854513001392>.
- POTTS, S. E.; DINGEMANS, G.; LACHAUD, C.; KESSELS, W. M. M. Plasma-enhanced and thermal atomic layer deposition of Al_2O_3 using dimethylaluminum isopropoxide, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2(\text{-oipr})]_2$, as an alternative aluminum precursor. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 30, n. 2, p. 021505, 2012. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.3683057>.
- PROFIJT, H. B.; POTTS, S. E.; SANDEN, M. C. M. van de; KESSELS, W. M. M. Plasma-assisted atomic layer deposition: Basics, opportunities, and challenges. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 29, n. 5, p. 050801, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.3609974>.
- PUURUNEN, R. L. Analysis of hydroxyl group controlled atomic layer deposition of hafnium dioxide from hafnium tetrachloride and water. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 9, p. 4777–4786, 2004. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1689732>.
- PUURUNEN, R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 121301, 12 2005.
- PUURUNEN, R. L. A short history of atomic layer deposition: Tuomo suntola's atomic layer epitaxy. **Chemical Vapor Deposition**, v. 20, n. 10-11-12, p. 332–344, 2014. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cvde.201402012>.
- RITALA, M.; LESKELÄ, M. Atomic layer epitaxy - a valuable tool for nanotechnology? **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 10, n. 1, p. 19–24, jan 1999. Available at: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/1/005>.
- RUMBACH, P.; BARTELS, D. M.; GO, D. B. The penetration and concentration of solvated electrons and hydroxyl radicals at a plasma-liquid interface. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 27, n. 11, p. 115013, nov 2018. Available at: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaed07>.

SCHMIDT, B. W.; SWEET, W. J.; BIERSCHENK, E. J.; GREN, C. K.; HANUSA, T. P.; ROGERS, B. R. Metal-organic chemical vapor deposition of aluminum oxide thin films via pyrolysis of dimethylaluminum isopropoxide. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 28, n. 2, p. 238–243, 2010. Available at: <https://doi.org/10.1116/1.3294718>.

SIMOMURA, L. S.; DORIA, A. C.; FIGUEIRA, F. R.; REDI, G. T. C.; LIMA, J. S. B.; MACIEL, H. S.; KHOURI, S.; PESSOA, R. S. Action of an argon/water vapor plasma jet in the sterilization of silicone contaminated with *Candida albicans*. **Plasma Medicine**, v. 7, n. 3, p. 299–311, 2017. ISSN 1947-5764.

SUNTOLA, T.; ANTSON, J. **Method for producing compound thin films**. [S.l.]: Google Patents, nov. 15 1977. US Patent 4,058,430.

TANG, Q.; JIANG, W.; CHENG, Y.; LIN, S.; LIM, T. M.; XIONG, J. Generation of reactive species by gas-phase dielectric barrier discharges. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 9839–9846, 2011. Available at: <https://doi.org/10.1021/ie200039w>.

TECMUNDO, E. **A história da eletricidade e de cientistas que mudaram o mundo**. 2017. <https://www.tecmundo.com.br/ciencia/122576-historia-eletricidade-cientistas-mudaram-mundo-video.htm>.

ZHANG, X.; ZHOU, R.; BAZAKA, K.; LIU, Y.; ZHOU, R.; CHEN, G.; CHEN, Z.; LIU, Q.; YANG, S.; OSTRIKOV, K. K. Quantification of plasma produced oh radical density for water sterilization. **Plasma Processes and Polymers**, v. 15, n. 6, p. 1700241, 2018. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ppap.201700241>.

ZHOU, R.; ZHOU, R.; WANG, P.; XIAN, Y.; MAI-PROCHNOW, A.; LU, X.; CULLEN, P. J.; OSTRIKOV, K. K.; BAZAKA, K. Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 53, n. 30, p. 303001, may 2020. Available at: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab81cf>.

ZIEBELL, L. F. **O quarto estado da matéria**. jan. 2004. <https://www.if.ufrgs.br/n15ziebell.pdf>.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 22 de setembro de 2022	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-109/2022	4. N° DE PÁGINAS 64
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo do processo de deposição por camada atômica assistida por água ativada à plasma para síntese de filmes finos de Al ₂ O ₃ visando aplicações em recobrimento de materiais			
6. AUTOR(ES): João Pedro Magalhães Chaves			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Deposição por camada atômica; Água ativada à plasma; Filmes finos; Alumina; Trimetilalumínio; Caracterização de materiais.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Filmes finos; Processamento de materiais a plasmas; Alumina; Plasma de oxigênio; Física de plasmas; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa; coorientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho. Defesa em 27/06/2022. Publicada em 27/06/2022.			
11. RESUMO: Na técnica de deposição por camadas atômicas (Atomic Layer Deposition ou ALD) de óxidos metálicos, em especial da alumina (Al ₂ O ₃), quando operada em modo térmico (150°C), é praxe utilizar o vapor de água deionizada como precursor oxidante do precursor metálico trimetilalumínio (TMA). Entretanto, a taxa de crescimento por ciclo (Growth Per Cycle - GPC) do filme de Al ₂ O ₃ sobre o substrato resultante da reação do TMA com água deionizada é limitada a, no máximo, 0,100 nm/ciclo dentro da “janela operativa ALD”. Para aumentar a taxa de crescimento, existem técnicas na literatura denominadas de “ALD assistido por métodos energéticos” (energy enhanced ALD), onde os precursores fornecem uma maior energia de ativação durante o processo de oxidação do precursor metálico TMA e, por conseguinte, permitem uma maior eficiência de geração de sítios ativos para posteriores reações. As modificações mais conhecidas, neste caso, são feitas no pulso oxidante do processo de ALD térmico como o uso de plasma de oxigênio (PEALD) ou de ozônio. Dentro deste escopo, neste trabalho de mestrado, propõe-se uma modificação inédita neste processo, fazendo uso de deposição por camada atômica assistida por água ativada a plasma (Plasma Activated Water Enhanced Atomic Layer Deposition (PAW-E-ALD)). A técnica consiste no uso indireto do plasma no processo de oxidação da ALD, sendo utilizada a água ativada a plasma como oxidante. O uso da tecnologia de plasma atmosférico para ativar líquidos através de modificações em sua composição química, como por exemplo na mudança de pH (geralmente para ácido) tem mostrado grande potencial em campos da medicina, odontologia e agricultura, e ainda assim é uma recente linha de pesquisa. Neste trabalho, verificou-se a capacidade da água ativada por plasma (PAW) em realizar a etapa oxidativa da molécula de TMA durante a formação do Al ₂ O ₃ em ALD térmico. A água deionizada foi ativada em diferentes períodos de tempo utilizando um sistema de jato de plasma do tipo “Arco deslizante” operando em pressão atmosférica. Após a ativação, amostras de águas com diferentes valores de pH foram utilizadas na deposição de Al ₂ O ₃ por ALD. Foram obtidas PAWs com pH de 3,6 (amostra PAW 3,6), 3,1 (amostra PAW 3,0) e 2,7 (amostra PAW 2,7) e determinados os GPCs para essas amostras, bem como a amostra de controle (água deionizada com pH em torno de 6,7), que foram GPC _{controle} = 0,100 nm/ciclo, GPC _{PAW 3,6} = 0,110 nm/ciclo, GPC _{PAW 3,1} = 0,120 nm/ciclo e GPC _{PAW 2,7} = 0,105 nm/ciclo. Os resultados demonstraram a capacidade da PAW em melhorar a taxa de crescimento da alumina em processo ALD térmico em até 17%, o que é comparável ao resultado obtido por processo PEALD. Evidenciou também que o efeito indireto do plasma é válido para processo de formação de filmes finos no processo ALD. Depois desta constatação, focou-se nos estudos da cinética de reação entre o TMA e a PAW <i>in situ</i> via espectrometria de massas bem como estudos <i>ex-situ</i> da química e morfologia do filme formado para diferentes números de ciclo e pH através das técnicas de FT-IR, XPS, EDS e FEG/SEM.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			