

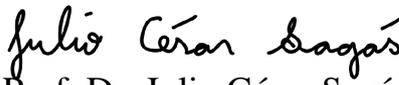
Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Júlia Karnopp**

**MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE  $Al_2O_3$  POR  
DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA COM ÁGUA  
ATIVADA A PLASMA**

**Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**

  
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa  
Orientador

  
Prof. Dr. Julio César Sagás  
Coorientador

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2024

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

Karnopp, Júlia  
Mecanismos de crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por deposição por camada atômica com água ativada a plasma. / Júlia Karnopp.  
São José dos Campos, 2024.  
133f.

Tese de doutorado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa

1. Filmes finos 2. Plasmas (física) 4. Deposição 5. Física. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Mecanismos de crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por deposição por camada atômica com água ativada a plasma.

**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

KARNOPP, Júlia. **Mecanismos de crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por deposição por camada atômica com água ativada a plasma**. 2024. 133f. Tese de doutorado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2024.

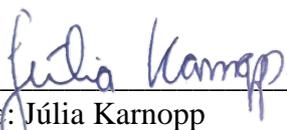
**CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Júlia Karnopp

TÍTULO DO TRABALHO: Mecanismos de crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por deposição por camada atômica com água ativada a plasma.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2024

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

  
\_\_\_\_\_  
Nome: Júlia Karnopp

Endereço: Rua Inconfidência, 212. Jardim São Dimas.

CEP: 12245-370, São José dos Campos -- SP

**MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  POR  
DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA COM ÁGUA  
ATIVADA A PLASMA**

**Júlia Karnopp**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Douglas Leite	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Rodrigo Sávio Pessoa	Orientador	-	ITA
Prof. Dr.	Julio César Sagás	Coorientador	-	UDESC
Prof. Dr.	Homero Santiago Maciel	Membro interno	-	ITA
Prof. Dra.	Cristiani Plá Cid	Membro externo	-	UFSC
Prof. Dr.	José Humberto Dias da Silva	Membro externo	-	UNESP

**ITA**

Dedico este trabalho a Deus, pois Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas, e à minha família e amigos que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado.

## Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, por seu amor, cuidado e por ter sido um pai tão zeloso e paciente em todo esse processo. Tudo que sou, tenho e sou capaz de fazer não vem de mim, mas é graça Dele. Que toda honra seja dada a Ele.

Agradecimento especial ao meu orientador, Rodrigo Sávio Pessoa, e meu coorientador, Julio César Sagás, por todos os ensinamentos e conselhos, por me incentivarem a viver novas experiências e trabalhar em áreas que eram desafiadoras para mim. Aos demais professores e amigos do LPP que de alguma forma contribuíram com meu trabalho e pelos auxílios com experimentos e análises: Thais V., Nilton, Felipe M., Helen, Neto, Michaela, Luan, professores Clodomiro, Douglas, André e Argemiro. Agradeço também aos demais amigos do LPP com quem dividi esses dias, os almoços no rancho e o café na copinha, pela companhia e conversas. Não posso deixar de lembrar do João, amigo querido, que me fez dar boas risadas com sua alegria, mas infelizmente nos fez chorar com sua partida repentina.

Sou imensamente grata à minha família: meus pais Aldinei e Teno, meu irmão e sua família, Augusto, Eliene e Pedro, e minha oma Eliza. Mesmo estando em outra cidade, eles foram meu suporte, me apoiaram, torceram e oraram por mim, sempre prontos para me receber em casa novamente com um abraço cheio de saudades.

Agradeço também à minha segunda família, minha família de fé que me recebeu e me acolheu com tanto amor aqui em São José dos Campos, a Igreja Luterana no Vale do Paraíba. Em especial, agradeço ao Eduardo e Ingrid, Rosane e Gerson, Walter e Josilda, Wigando e Vânia, casais que me acolheram como filha com um amor, zelo e carinho que nunca imaginei receber estando longe de casa.

Sou grata aos meus amigos que durante este período me ouviram, aconselharam, ampararam, me fizeram rir, oraram e torceram por mim: Daiane e João Bottcher, Ana Karine, Bruna L., Bruna C., Sthefany, Isabela G., Thais, Tânia, e em especial a Daniele e o André, com quem dividi apartamento, pela amizade e companhia.

Agradeço também ao professor Han-Bo-Ram Lee da *Incheon National University* por todos os seus ensinamentos e por ter me recebido tão bem em seu grupo de pesquisa durante o período de doutorado sanduiche na Coreia do Sul e a seus alunos por todo o acolhimento e auxílio com os experimentos. Agradecimento também ao professor Mohammad Hasan da *Liverpool University*, pelas contribuições ao trabalho.

Agradeço à agência de fomento CAPES responsável pelo suporte financeiro através da bolsa de doutorado e ao CNPq pela bolsa de doutorado sanduiche no exterior e pela bolsa DTI-B.

*“Tudo o que fizerem, façam de todo o coração, como para o Senhor, e não para os homens, sabendo que receberão do Senhor a recompensa da herança. É a Cristo, o Senhor, que vocês estão servindo.”*

(Colossenses 3:23-24)

## Resumo

Filmes finos são utilizados para modificar as propriedades superficiais de materiais. Entre os métodos de deposição de filmes finos na fase de vapor está a deposição por camada atômica (*atomic layer deposition* - ALD). Recentemente, foi proposta uma variação desta técnica na qual o precursor oxidante é modificado para água ativada a plasma (*plasma activated water* – PAW). No presente trabalho, a deposição por camada atômica com água ativada a plasma (PAW-ALD) foi estudada no âmbito experimental e teórico com o objetivo de compreender os efeitos das espécies reativas de oxigênio e nitrogênio produzidas na PAW nos mecanismos do crescimento de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados sobre Si(100). Para isso, a água foi ativada utilizando um sistema *pin-to-liquid* e caracterizada em relação a sua composição química e propriedades físico-químicas. Soluções aquosas de espécies encontradas na PAW,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  e uma composta com as três espécies foram produzidas com a mesma concentração em que estão na PAW. Água, PAW e as soluções aquosas foram utilizadas como precursor oxidante e trimetilalumínio, TMA, como precursor metálico na deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD a  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . No âmbito teórico, um modelo cinético de superfície zero-dimensional foi desenvolvido para simular os mecanismos químicos durante o crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O modelo foi modificado para incluir  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , além de água como precursores oxidantes com o intuito de simular a deposição por PAW-ALD. Com as simulações foram obtidos o crescimento por ciclo (GPC), a fração de recobrimento da superfície e as pressões parciais dos precursores e dos gases no volume do reator. Simular a cinética química dessas espécies e a combinação delas com água é algo inédito na literatura. Os resultados experimentais mostraram que a espessura do filme é maior ao utilizar PAW, indicando que ela é um oxidante mais eficiente em comparação com a água não ativada. Foi observado que o aumento da temperatura causa um leve aumento na espessura para a ALD convencional, devido ao aumento nas taxas de reações na superfície, e para a PAW-ALD, a espessura diminui. Ao utilizar as soluções aquosas em deposições a  $150^\circ\text{C}$ , as soluções que contém  $\text{NO}_3^-$  foram as únicas que aumentaram a espessura dos filmes, mas ainda abaixo do observado ao utilizar PAW. Por estarem em baixa concentração na PAW, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$  não são capazes de alterar significativamente a deposição. Os resultados teóricos e experimentais mostram que há mais espécies ou fenômenos associado a PAW que precisam ser identificados para compreender totalmente os processos químicos que ocorrem durante o crescimento do filme.

## Abstract

Thin films are used to modify the surface properties of materials. Among the vapor phase deposition methods for thin films is atomic layer deposition (ALD). Recently, a variation of this technique has been proposed in which the oxidizing precursor is modified to plasma-activated water (PAW). In the present work, atomic layer deposition with plasma-activated water (PAW-ALD) was studied both experimentally and theoretically to understand the effects of the reactive oxygen and nitrogen species produced in PAW on the growth mechanisms of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films deposited on Si(100). For this purpose, water was activated using a pin-to-liquid system and characterized regarding its chemical composition and physicochemical properties. Aqueous solutions of species found in PAW,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and a composite with the three species, were produced at the same concentration as found in PAW. Water, PAW, and the aqueous solutions were used as the oxidizing precursor and trimethylaluminum (TMA) as the metal precursor in the deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by ALD at  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ , and  $200^\circ\text{C}$ . Theoretically, a zero-dimensional surface kinetic model was developed to simulate the chemical mechanisms during the growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The model was modified to include  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$ , in addition to water, as oxidizing precursors to simulate PAW-ALD deposition. From the simulations, the growth per cycle (GPC), the surface coverage fraction, and the partial pressures of the precursors and gases on the chamber. Simulating the chemical kinetics of these species and their combination with water is unprecedented in the literature. The experimental results showed that film thickness is greater when using PAW, indicating that it is a more efficient oxidant compared to non-activated water. It is observed that increasing the temperature causes a slight increase in thickness for conventional ALD due to increased surface reaction rates, and for PAW-ALD, the thickness decreases. When using the aqueous solutions for depositions at  $150^\circ\text{C}$ , the solutions containing  $\text{NO}_3^-$  were the only ones that increased the film thickness, but still below what was observed when using PAW. Due to their low concentration in PAW,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  are not capable of significantly altering the deposition. Theoretical and experimental results show that there are more species or phenomena associated with PAW that need to be identified to fully understand the chemical processes occurring during film growth.

## Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama das regiões onde as espécies reativas são criadas na ativação a plasma da água para um plasma de ar ( $N_2$ , $H_2O$ e $O_2$ ). Adaptado de Kim (2021) (KIM; KIM, 2021). ....	29
Figura 2 – Esquema de sistemas de plasmas nas configurações <i>pin-to-liquid</i> (a), <i>pin-to-liquid</i> DBD (b) e <i>multi-pin</i> (c). .....	31
Figura 3 – Diagrama esquemático de um ciclo da deposição por camada atômica. Adaptado de (BECKER; SIERKA, 2019).....	33
Figura 4 – Crescimento por ciclo em função da temperatura para a deposição por camada atômica.....	34
Figura 5 – Crescimento do filme por ciclo, GPC, em função do tempo de pulso do precursor metálico ou ligante (a) e do tempo de pulso da purga (b). Adaptado de (CHIAPPIM JUNIOR, 2016).....	35
Figura 6 – Espessura do filme de $Al_2O_3$ em função do número de ciclos (a) e o GPC (b) em função do pH da PAW.....	37
Figura 7 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de $Al_2O_3$ durante o pulso de TMA (GAKIS et al., 2019b).....	39
Figura 8 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de $Al_2O_3$ durante o pulso de $H_2O$ (KARNOPP et al., 2024). .....	40
Figura 9 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de $Al_2O_3$ durante o pulso de $H_2O_2$ .....	42
Figura 10 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de $Al_2O_3$ durante o pulso de $O_3$ . .....	44
Figura 11 – Esquemática das reações do precursor oxidante, $H_2O$ , com MMA, DMA e MMAOH. Adaptado de (GAKIS et al., 2019b) .....	48

Figura 12 – Imagem e esquema do reator <i>pin-to-liquid</i> utilizado no trabalho. ....	55
Figura 13 – Curvas de corrente e tensão da fonte utilizada e potência transferida para o plasma em função do tempo. ....	57
Figura 14 – Esquema dos circuitos imagens do aparato experimental utilizados e para a análise elétrica (a) e ótica (b) do plasma. ....	58
Figura 15 – Esquematização do reator ALD (CHAVES, 2022). ....	60
Figura 16 – Exemplo de medição do elipsômetro para a amostra de filme depositado utilizando PAW a 150°C e 1000 ciclos ALD. Os pontos correspondem as medidas e as linhas ao <i>fitting</i> calculado pelo modelo. ....	61
Figura 17 – Espectro de emissão ótica do plasma gerado no sistema <i>pin-to-water</i> . SPS, FNS e FPS correspondem ao segundo sistema positivo, ao primeiro sistema negativo e ao primeiro sistema positivo do nitrogênio, respectivamente. ....	64
Figura 18 – Espectro de emissão ótico com foco nas emissões de NO na faixa ultravioleta, detalhando as linhas espectrais entre 200 nm e 300 nm (a) e na banda OH, segundo sistema positivo (SPS) do N <sub>2</sub> , e primeiro sistema negativo (FNS) do N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ....	65
Figura 19 – Espectro Raman das soluções utilizadas como precursor na deposição ALD de alumina. ....	71
Figura 20 – Espectro de transmitância das medidas de ATR FT-IR para água, PAW e soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, ozônio, nitrato e composta pelas três espécies. ....	72
Figura 21 – UV-vis das soluções aquosas e da água ativada a plasma. ....	74
Figura 22 – Espessura dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função do número de ciclos ALD para as temperaturas de 100°C, 150°C e 200°C (a) e crescimento por ciclo (GPC) em função da temperatura para as deposições utilizando H <sub>2</sub> O e PAW (b). O valor em porcentagem corresponde ao aumento no GPC para a PAW em relação com a água. ....	75

Figura 23 – Espessura de filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ depositados a $150^\circ\text{C}$ utilizando água e PAW como oxidantes. As medidas correspondem aos filmes deste trabalho com a PAW produzida no sistema <i>pin-to-liquid</i> e do trabalho de Chaves et al. que utilizou o <i>gliding arc</i> (CHAVES et al., 2023).....	77
Figura 24 – Crescimento por ciclo em função da temperatura experimental e simulado para água e PAW como precursor oxidante.....	79
Figura 25 – Evolução temporal das frações de cobertura de superfície para DMA, MMA, OH e MMAOH durante a deposição $\text{Al}_2\text{O}_3$ ALD com os precursores TMA+ $\text{H}_2\text{O}$ a $100^\circ\text{C}$ (a) e $150^\circ\text{C}$ (b).....	80
Figura 26 – Variações na pressão parcial de TMA, $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ , $\text{CH}_4$ , $\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_4$ a $150^\circ\text{C}$ para a simulação com PAW como precursor oxidante (a) e pressão parcial de $\text{CH}_4$ medida durante as deposições a $150^\circ\text{C}$ para $\text{H}_2\text{O}$ e PAW (b).....	81
Figura 27 – Pressão total no reator obtida na simulação (a) e experimentalmente (b) para os precursores $\text{H}_2\text{O}$ e PAW a $150^\circ\text{C}$ .....	82
Figura 28 – Espessura dos filmes depositados a $150^\circ\text{C}$ em função do número de ciclos para diferentes precursores oxidantes (a) e o GPC instantâneo obtida a partir da linearização das medidas.....	84
Figura 29 – Crescimento por ciclo em função da fração de $\text{O}_3$ (a) e $\text{H}_2\text{O}_2$ (b) na água para $100^\circ\text{C}$ , $150^\circ\text{C}$ e $200^\circ\text{C}$ obtidos por meio de simulações. E o crescimento por ciclos para diferentes concentrações de $\text{O}_3$ (c) ou $\text{H}_2\text{O}_2$ (d) em função da temperatura do substrato.....	86
Figura 30 – Razão da constante de reação em relação a soma das constantes de reação e dessorção para $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3$ adsorvidas em MMAOH, MMA e DMA. ....	87
Figura 31 – Fração de recobrimento da superfície pelas espécies DMA, MMA, MMAOH e OH durante um ciclo ALD em $150^\circ\text{C}$ . Os precursores oxidantes são $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ e soluções aquosas de $\text{H}_2\text{O}_2$ com concentração de 0.1 e 1.....	89

Figura 32 – Fração de recobrimento da superfície pelas espécies DMA, MMA, MMAOH e OH durante um ciclo ALD em 150°C. Os precursores oxidantes são H <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> e soluções aquosas de O <sub>3</sub> com concentração de 0.1 e 1.....	90
Figura 33 – Espessura dos filmes depositados a 150°C em função do número de ciclos tendo como precursores oxidantes para água, PAW e duas soluções aquosas de nitrato com concentrações diferentes.....	91
Figura 34 – Estruturas de menor energia de clusters de água com nitrato. A cor azul corresponde ao nitrogênio, a vermelha ao oxigênio e a branca ao hidrogênio. Retirada de (LIU et al., 2014). .....	92
Figura 35 – Análises de FTIR do filme de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositado a 150 °C utilizando TMA e diferentes precursores oxidantes: H <sub>2</sub> O, PAW e as soluções aquosas de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e a composta contendo as 3 espécies.....	93
Figura 36 – Índice de refração dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositados a 150°C e 1000 ciclos ALD utilizando as soluções aquosas, água e PAW como precursor oxidante em função do comprimento de onda (a) e comparando com a espessura dos filmes para a energia de 2 eV que equivale a 619,9 nm (b). .....	94
Figura 37 – Índice de refração em função do comprimento de onda (a) e espessura e índice de refração dos filmes em função da temperatura do substrato para 619,9 nm (b). Filmes depositados por ALD convencional, com água, e por PAW-ALD para 1000 ciclos de deposição. .....	95
Figura 38 – Razão entre a concentração de O e Al nos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositados para 500 ciclos utilizando diferentes precursores oxidantes. ....	96
Figura 39 – Esquematização das espécies que entram em contato com a superfície durante o pulso oxidante na PAW-ALD. Onde (1): água, (2): peróxido de hidrogênio, (3): ozônio, (4):	

cluster de água com nitrato, (5): cluster de água com espécie desconhecida, (6): espécie desconhecida.....	97
--	----

## Lista de Tabelas

- Tabela 1 – Principais processos colisionais em uma descarga elétrica gerada em gás monoatômico. As letras A, B e C correspondem a átomos neutros no estado fundamental, e, e aos elétrons e AB a moléculas formadas no plasma. Os sobrescritos \*, <sup>+</sup> e <sup>-</sup> denotam as espécies excitadas, íons positivos e negativos, respectivamente (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). 26
- Tabela 2 – Parâmetros utilizados nas simulações. 53
- Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos da água e da água ativada a plasma por 30 minutos comparado com os dados da água utilizada para a ativação. 66
- Tabela 4 – Concentração de RONS presentes na água ativada à plasma após 30 minutos de ativação. A incerteza na medida corresponde a exatidão do equipamento. A concentração de H<sup>+</sup> foi calculada por meio do pH. 68
- Tabela 5 – Propriedades físico-químicas das soluções 68
- Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos e concentração de RONS para as PAW produzidas pelos sistemas *pin-to-liquid* após ativação de 100ml por 30 minutos e *gliding arc* para 40ml com ativação por 60 minutos (CHAVES et al., 2023) com pH próximo. O \* indica que a concentração é maior do que o intervalo de medida do equipamento. 76

## Lista de Símbolos

$\alpha$	grau de ionização do plasma
$s_i$	<i>sticking coefficient</i>
$F_i$	fluxo
$P_i$	pressão parcial
$M_i$	massa molecular
$R$	constante dos gases ideais
$T$	temperatura do substrato
$\theta_k$	fração da espécie $k$ na superfície
$s_{0,i}$	<i>sticking coefficient</i> inicial
$E_{ads}$	energia de ativação da adsorção
$k_b$	constante de Boltzmann
$\sigma_k$	número de sítios que cada espécie ocupa
$C_T$	concentração total de sítios
$C_{OH,i}$	concentração inicial de sítios OH
$k_{des,i}$	constante de dessorção da espécie $i$
$E_{des,i}$	energia de ativação de dessorção da espécie $i$
$R_{des,i}$	taxa de dessorção da espécie $i$
$k_{r,i}$	constante de reação da espécie $i$
$E_{r,i}$	energia de ativação de reação da espécie $i$
$R_{r,i}$	taxa de reação da espécie $i$
$A$	fator pré-exponencial
$h_p$	constante de Plank

$h$	espessura do filme
$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	concentração no volume do filme
$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	massa molecular da alumina
$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	densidade da alumina
$N_i$	número de mols da espécie $i$
$N_T$	número total de mols no volume
$Q_{\text{molec},i}$	vazão de entrada do gás $i$
$R_{\text{pump},i}$	taxa de bombeamento
$f_{\text{mol},i}$	fração molar da espécie $i$ no volume
$k_{\text{bomb}}$	constante de bombeamento
$V_B$	velocidade de bombeamento da bomba de vácuo
$Q_{\text{purge}}$	fluxo do gás utilizado para a purga
$R_{\text{purge},i}$	taxa de remoção da espécie $i$ pela purga
$P_{\text{med}}$	potência da fonte de tensão
$T_f$	período de um pulso da fonte
$U(t)$	tensão da fonte em função do tempo
$I(t)$	corrente da fonte em função do tempo
$[\text{H}^+]$	concentração de $\text{H}^+$
$\sigma$	condutividade
ORP	potencial de oxirredução
TDS	total de sólidos dissolvidos

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1 Objetivos do trabalho .....</b>	<b>22</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Água ativada a Plasma – PAW.....</b>	<b>24</b>
2.1.1 Plasma.....	24
2.1.2 Ativação de água a plasma .....	27
<b>2.2 Deposição por camada atômica - ALD .....</b>	<b>32</b>
2.2.1 Deposição por camada atômica com água ativada a plasma (PAW-ALD).....	36
2.2.2 Mecanismos químicos de crescimento de filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
2.2.2.1 Precursor metálico: Trimetilalumínio (TMA) .....	38
2.2.2.2 Precursor oxidante: H <sub>2</sub> O.....	40
2.2.2.3 Precursor oxidante: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
2.2.2.4 Precursor oxidante: O <sub>3</sub> .....	43
2.2.3 Estudos teóricos para o processo ALD.....	44
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Modelamento da química de superfície .....</b>	<b>46</b>
3.1.1 Simulações.....	53
<b>3.2 Experimentos .....</b>	<b>55</b>
3.2.1 Precursores oxidantes .....	55
3.2.1.1 Ativação de água a plasma .....	55
3.2.1.2 Soluções aquosas .....	58
3.2.2 Caracterização dos precursores oxidantes .....	59
3.2.3 Deposições de filmes finos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por ALD e caracterização dos filmes ....	59
3.2.4 Caracterização dos filmes .....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1 Caracterização do plasma.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2 Caracterização das soluções utilizadas como precursores.....</b>	<b>65</b>
<b>4.3 Deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por ALD utilizando H<sub>2</sub>O, PAW e soluções aquosas de RONS como precursor oxidante .....</b>	<b>75</b>
4.3.1 H <sub>2</sub> O e PAW .....	75

4.3.2 Soluções aquosas de $H_2O_2$ e $O_3$ .....	84
4.3.3 Nitrato ( $NO_3^-$ ) .....	90
4.3.4 Caracterização dos filmes de $Al_2O_3$ .....	92
<b>4.4 Mecanismos de crescimento do filme de <math>Al_2O_3</math> por PAW-ALD.....</b>	<b>96</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>99</b>
<b>6 TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>101</b>
<b>7 PUBLICAÇÕES E ATIVIDADES.....</b>	<b>102</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE 01 .....</b>	<b>116</b>

# 1. Introdução

Filmes finos são usados para modificar as propriedades superficiais de materiais (GREENE, 2017). Entre as diversas técnicas na fase vapor utilizadas para depositar filmes finos está a deposição por camada atômica (ALD - *atomic layer deposition*) que consiste na deposição camada por camada atômica através de reações de superfície (CHIAPPIM et al., 2021a; DIAS et al., 2020; GEORGE, 2010; JUSTIN KUNENE et al., 2022; PUURUNEN, 2005b). Esta técnica permite recobrir uniformemente superfícies tridimensionais complexas com controle a nível sub-nanométrico. A ALD vem ganhando espaço em diversas aplicações por permitir um maior controle do crescimento das camadas atômicas e por ser capaz de cobrir de maneira uniforme estruturas complexas (PROFIJT et al., 2011; YANG; CHEN; QIN, 2020).

A técnica de ALD opera em ciclos. Na deposição de filmes óxidos metálicos como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cada ciclo é composto pela exposição do substrato a um precursor metálico, purga, oxidação da superfície por um precursor oxidante e nova purga. Na ALD operando em modo térmico, vapor de água é normalmente utilizado como precursor oxidante, enquanto o precursor metálico mais comum para a deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é o trimetilalumínio (TMA) (GRONER et al., 2004; JUSTIN KUNENE et al., 2022; KARNOPP et al., 2024). Ao longo do tempo, variações desta técnica foram desenvolvidas com o objetivo de otimizar o processo, como a deposição por camada atômica assistida por plasma (PEALD - *plasma enhanced atomic layer deposition*) (BORIS et al., 2019; KNOOPS et al., 2019; PROFIJT et al., 2011) e a deposição por camada atômica com água ativada a plasma (PAW-ALD - *plasma-activated water- atomic layer deposition*) (CHAVES et al., 2023). Estas técnicas fornecem filmes mais espessos em relação ao ALD convencional permitindo reduzir o tempo de deposição e também a temperatura do processo. Em ambos os casos, o que muda em relação a ALD convencional é o precursor oxidante. Na PEALD, plasmas de  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2/\text{Ar}$  são usados para oxidar a superfície. Já na PAW-ALD, água ativada a plasma (PAW) é o oxidante. Esta última técnica foi recentemente proposta por pesquisadores do Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do ITA (CHAVES et al., 2023; CHAVES, 2022).

A ativação da água modifica a sua composição e propriedades físico-químicas como pH, TDS (sólidos totais dissolvidos), condutividade ( $\sigma$ ) e potencial de oxirredução (ORP) (MILHAN et al., 2022; ZHOU et al., 2020). Sua utilização como precursor oxidante na ALD aumenta o crescimento do filme por ciclo (GPC - *growth per cycle*) em relação a ALD

convencional (CHAVES et al., 2023). A hipótese inicial proposta para estas mudanças de propriedades é que as espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS - *reactive oxygen and nitrogen species*) presentes na PAW contribuem para o crescimento das taxas de reação de oxidação na superfície, aumentando assim a espessura. Contudo, ainda é necessário compreender os mecanismos químicos do crescimento destes filmes depositados por PAW-ALD, investigar suas propriedades físicas e químicas e como os parâmetros do processo, como a temperatura do substrato, as afetam. Logo, esta nova variação da técnica ALD ainda requer muitos estudos para um total entendimento do processo.

Atualmente, tem crescido o interesse em estudar o processo de deposição em si para compreender como os processos químicos e físicos que ocorrem durante o crescimento do filme. Estudar o processo permite entender as propriedades dos filmes obtidos e encontrar os melhores parâmetros para o processo assim como tornar o crescimento do filme mais eficiente. Isto pode ser feito de forma experimental ou teórica. Modelos têm sido desenvolvidos para diversos processos de deposição, para os plasmas utilizados em alguns deles, assim como para simular o crescimento dos filmes (ADAMOVICH et al., 2017; GREENE, 2017). O modelamento é uma atividade fundamental para compreender e auxiliar o desenvolvimento dos processos experimentais. Diferentes modelos teóricos têm sido desenvolvidos, desde modelos em escala atômica até os que simulam o processo de crescimento do filme e estudam a dinâmica dos fluidos dentro do sistema (GAKIS et al., 2018, 2019a, 2019b; POODT et al., 2013; ZHANG; DING; CHRISTOFIDES, 2020; ZHUANG et al., 2021). Na escala atômica, modelos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) auxiliam no entendimento dos mecanismos químicos do crescimento dos filmes fornecendo informações sobre as interações dos precursores com as espécies do substrato como as energias de ativação e de reação (ELLIOTT; GREER, 2004; PAN, 2021; SEO et al., 2018; WECKMAN; LAASONEN, 2015). Para estudar a cinética do crescimento do filme por ALD há poucos modelos na literatura. Esses modelos são fundamentais para investigar o impacto dos parâmetros do processo ALD em aspectos como crescimento do filme, espessura e crescimento por ciclo (GPC). Há modelos que utilizam dinâmica de fluidos para simular o processo em três dimensões (GAKIS et al., 2018; JUSTIN KUNENE et al., 2022) e modelos cinéticos de superfície (GAKIS et al., 2019b; KIM; KIM; KANG, 2005; LIM; PARK; KANG, 2001; POODT et al., 2013b). Ainda há muito a ser explorado utilizando a modelização deste processo de deposição, sendo que para a PAW-ALD ainda não há trabalhos teóricos publicados. Portanto, a modelização da deposição por ALD e PAW-ALD é um campo aberto para pesquisa que poderá fornecer um maior entendimento

sobre os processos de deposição e como eles são afetados pelos parâmetros do processo, permitindo assim otimizá-los.

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de deposição de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por PAW-ALD através da investigação dos efeitos causados pelas espécies presentes na água ativada a plasma na cinética química durante o crescimento do filme. O estudo será feito por meio de modelamento matemático e experimentos. Um modelo cinético zero-dimensional de superfície será utilizado para simular a deposição por camada atômica. Modelo zero-dimensional não considera a variação espacial das grandezas simuladas. Este fornece a fração de recobrimento da superfície ao longo dos ciclos, a composição do filme, espessura e GPC em função do tempo e dos parâmetros do processo. Modificações foram feitas no modelo do Gakis (GAKIS et al., 2019b), para incluir os pulsos da purga e para calcular as pressões parciais presentes no volume do reator. Para simular a PAW-ALD, a etapa de oxidação da superfície foi modificada para incluir as reações que envolvem as espécies  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  observadas experimentalmente na água ativada a plasma.

Para validar os modelos, foram depositados filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD e PAW-ALD. Filmes de alumina, particularmente depositados usando TMA e água, são os mais estudados na literatura e por isso foram escolhidos para iniciar os estudos da PAW-ALD. Essa combinação de precursores possui uma química bem estabelecida e propriedades ideais de saturação de superfície, tornando-se um padrão de referência na pesquisa em ALD. A etapa experimental iniciou com a deposição dos filmes por ALD e PAW-ALD para diferentes temperaturas do substrato. Em seguida, filmes foram depositados utilizando como precursor oxidante soluções de ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e uma combinação das três espécies nas mesmas concentrações observadas na água ativada a plasma. Os filmes foram caracterizados em relação a espessura, composição, propriedades ópticas e elétricas.

## 1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo geral deste trabalho é compreender os efeitos das espécies reativas de oxigênio e nitrogênio produzidas na água ativada a plasma nos mecanismos do crescimento de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos por deposição por camada atômica com água ativada a plasma (PAW-ALD).

Para isso, os objetivos específicos deste trabalho são:

- I. Identificar espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) presentes na água ativada a plasma;
- II. Caracterizar a água ativada a plasma em relação aos parâmetros físico-químicos;
- III. Desenvolver um modelo zero-dimensional cinético de superfície para simular a deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD operando no modo térmico utilizando como precursores TMA e  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- IV. Simular a cinética na superfície durante a deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD no modo térmico para diferentes condições;
- V. Modificar o modelo para ALD para incluir as espécies  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentes na água ativada a plasma;
- VI. Simular a deposição por PAW-ALD utilizando  $\text{O}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidantes para diferentes valores de temperatura do substrato;
- VII. Comparar os resultados obtidos por meio dos modelos para ALD e PAW-ALD;
- VIII. Depositar filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD utilizando água e PAW como precursores oxidantes para diferentes temperaturas de substrato e número de ciclos;
- IX. Depositar filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando soluções aquosas de ozônio, nitrato, peróxido de hidrogênio e uma solução composta com essas três espécies para verificar os efeitos causados por elas no filme;
- X. Comparar os resultados experimentais com os obtidos por meio das simulações para validar o modelo e propor um mecanismo de crescimento do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por PAW-ALD.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Água ativada a Plasma – PAW

#### 2.1.1 Plasma

Plasma é um gás parcialmente ou totalmente ionizado composto por espécies neutras, íons e elétrons que exibem um comportamento coletivo e que macroscopicamente é eletricamente quase neutro. Por conter espécies carregadas, o plasma responde à ação de campos elétricos e magnéticos (CHEN, 1985; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). O termo plasma foi utilizado pela primeira vez por Irving Langmuir em seu trabalho publicado em 1928 no qual estudou oscilações em gases ionizados (LANGMUIR, 1928).

A definição de plasma abrange duas propriedades, a neutralidade e o comportamento coletivo das partículas. Macroscopicamente, as densidades de partículas carregadas negativamente, elétrons e/ou íons negativos, e positivamente, íons positivos, são aproximadamente iguais no volume do plasma resultando na quase-neutralidade. O comportamento coletivo refere-se ao movimento das partículas carregadas, que respondem coletivamente aos efeitos de campos elétrico e magnéticos externos aplicados ao plasma e estes efeitos são predominantes em relação aos causados por campos locais (CHEN, 1985).

Os plasmas são classificados de acordo com o seu grau de ionização,  $\alpha$ , que corresponde a fração de partículas ionizadas no plasma. Para  $\alpha \approx 1$ , os plasmas são classificados como quentes e para  $\alpha \ll 1$  são classificados como frios, que podem ser do tipo não-térmico ou térmico. Os não-térmicos estão fora do equilíbrio termodinâmico, ou seja, a temperatura dos elétrons é muito maior do que a das partículas pesadas, íons e neutros. Os térmicos estão em equilíbrio termodinâmico local e elétrons e partículas pesadas tem praticamente a mesma temperatura (CHAPMAN, 1980). O plasma utilizado neste trabalho é frio e não-térmico.

O plasma é um ambiente quimicamente complexo composto por um conjunto de espécies reativas distintas, o que o difere de um gás neutro e o torna uma excelente opção para diversas aplicações. As espécies carregadas são elétrons e íons positivos em plasmas eletropositivos (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Em plasmas eletronegativos há também íons negativos formados a partir da captura de um elétron por uma espécie do gás. Já

as partículas consideradas neutras podem ser átomos e/ou moléculas no estado fundamental, metaestáveis e espécies em diferentes estados excitados (FRIDMAN; KENNEDY, 2004).

Plasmas são encontrados na natureza, como em estrelas, relâmpagos e auroras boreal e austral, mas também são facilmente produzidos em laboratório para estudos e aplicações em diversas áreas como engenharia, ciência de materiais, biomedicina, odontologia, agricultura (ADAMOVICH et al., 2022; CHIAPPIM et al., 2022; DOMONKOS et al., 2021; KAZEMI et al., 2024; MUMTAZ et al., 2023). Descargas elétricas são comumente utilizadas para gerar plasmas em laboratório tanto em baixa pressão quanto em pressão atmosférica.

Em plasmas frios não-térmicos, a temperatura dos elétrons é muito maior do que dos íons, logo, eles possuem maiores energias e são os principais responsáveis pela manutenção da descarga. Por meio de processos colisionais, os elétrons transferem energia do campo elétrico para as demais espécies pesadas, promovendo colisões elásticas e inelásticas. Os processos colisionais são responsáveis pela criação e perda de partículas das espécies no volume de plasma e para as paredes do reator (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). A Tabela 1 mostra as principais reações que podem ocorrer em um plasma. Elas podem se causadas devido ao impacto eletrônico em partículas neutras ou carregadas (reações 1 a 9) ou pela colisão entre as espécies pesadas (reações 10 a 15). Em colisões elásticas ocorre apenas troca de momento linear e energia cinética translacional. Nas colisões inelásticas, a energia interna da espécie pesada varia, resultando em uma reação química (FRIDMAN; KENNEDY, 2004; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). As colisões eletrônicas podem causar reações de ionização, excitação, desexcitação, recombinação, dissociação, entre outras apresentadas na Tabela 1. Além das reações no volume, reações nas superfícies do reator ou substrato, como recombinação e desexcitação, também ocorrem (reações 16 e 17).

Tabela 1 – Principais processos colisionais em uma descarga elétrica gerada em gás monoatômico. As letras A, B e C correspondem a átomos neutros no estado fundamental, e, e aos elétrons e AB a moléculas formadas no plasma. Os sobrescritos \*, + e - denotam as espécies excitadas, íons positivos e negativos, respectivamente (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

n°	Reações	Tipo de processo
1	$e + A \rightarrow A + e$	Espalhamento elástico
2	$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	Ionização
3	$e + A \rightarrow A^* + e$	Excitação
4	$e + A^* \rightarrow e + A + h\nu$	Desexcitação
5	$e + A^* \rightarrow A^+ + 2e$	Ionização por etapas
6	$e + AB \rightarrow A + B + e$	Dissociação
7	$e + AB \rightarrow A^+ + B + 2e$	Ionização dissociativa
8	$e + AB \rightarrow A^- + B$	Dissociação por captura de elétrons por dissociação
9	$e + A^+ + B \rightarrow A + B$	Recombinação no volume
10	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	Transferência de carga
11	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$	Espalhamento elástico
12	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^*$	Excitação
13	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e$	Ionização
14	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$	Ionização Penning
15	$A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$	Dissociação
16	$A^* \rightarrow A$	Desexcitação na superfície
17	$e + A^+ \rightarrow A$	Recombinação na superfície

Plasmas se tornam interessantes para diversas aplicações devido a sua versatilidade de operação em baixa pressão ou atmosfera. Ao alterar a configuração elétrica e geométrica de um sistema ou o gás utilizado, assim como os parâmetros da descarga, é possível produzir um ambiente químico reativo e adaptado geometricamente à sua aplicação (ADAMOVICH et al., 2022). Plasmas em pressão atmosférica possuem a vantagem de não requererem sistemas de vácuo e podem ser gerados utilizando ar atmosférico, sem a utilização de um gás adicional. Contudo, fontes de alta tensão são necessárias para gerar o plasma nessa pressão e estas descargas podem apresentar desafios adicionais em comparação com os sistemas em baixa pressão, como aquecimento e instabilidades elétricas (BRUGGEMAN; IZA; BRANDENBURG, 2017).

Os plasmas em pressão atmosférica têm recebido destaque por sua capacidade de tratar e ativar líquidos e materiais sensíveis ao calor, como sistemas biológicos que não podem ser aquecidos e nem colocados em vácuo (BORGES et al., 2021; BRUGGEMAN et al., 2016; CHIAPPIM et al., 2021b; MILHAN et al., 2022). Quando colocado em contato com líquidos, este tipo de descarga fora do equilíbrio termodinâmico, ou seja, com energia média de elétrons significativamente mais alta do que das partículas pesadas, é capaz de modificar a química do líquido. Esta modificação é referida na literatura como ativação de líquidos. Um dos líquidos mais estudados é a água (HERIANTO et al., 2020; SILSBY et al., 2021; THIRUMDAS et al., 2018a).

### 2.1.2 Ativação de água a plasma

A água ativada a plasma (PAW) ganhou destaque na última década e tem sido aplicada principalmente na agricultura (GUO; LIU, 2021; THIRUMDAS et al., 2018b) e em áreas como medicina e odontologia (MILHAN et al., 2022; ZHOU et al., 2018, 2020). Isto se deve a sua atividade bioquímica, produzida a partir da interação do plasma com a água (ZHOU et al., 2020), que possui propriedades antimicrobianas, sendo capaz de inativar organismos patogênicos (JUNIOR et al., 2021; SCHMIDT et al., 2010). Recentemente, em um trabalho de mestrado, foi proposta uma nova aplicação para a PAW. Vapor da água ativada a plasma foi utilizado no processo de ALD como agente oxidante na deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CHAVES, 2022), dando origem a um novo método de deposição, a PAW-ALD. Isto foi feito com intuito de verificar os efeitos da PAW no processo de deposição já que ela possui uma composição química diferente da água devido a produção de RONS no processo a plasma. Os autores verificaram que a técnica de PAW-ALD, utilizando uma PAW gerada por um sistema de *gliding arc*, aumentou em até 16,4% o crescimento do filme por ciclo (GPC) em relação à ALD convencional (CHAVES, 2022).

A ativação da água, ou de algum líquido, permite modificar suas propriedades químicas como composição química e pH. Ao expor a água ao plasma, espécies altamente reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) passam a fazer parte de sua composição como  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ONOO}^-$ , entre outras. Isto tende a reduzir o pH deixando a água mais ácida e a faz adquirir funções biomédicas e químicas, como ação antimicrobiana e a capacidade de inativar células (MILHAN et al., 2022; ZHOU et al., 2020).

A ativação a plasma é feita utilizando um plasma frio em pressão atmosférica. Diferentes gases de trabalho podem ser utilizados para produzir o plasma, os mais comuns são hélio (He), argônio (Ar), oxigênio (O<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>), ar ou uma mistura deles. Dois tipos de reatores são os mais utilizados: descarga de barreira dielétrica (DBD) e jatos de plasma (GANESH et al., 2021; MILHAN et al., 2022; PENKOV et al., 2015). Na descarga DBD, o plasma é gerado entre dois eletrodos sendo um ou ambos cobertos por um material dielétrico, como vidro ou cerâmica. Existem diversas configurações de jatos de plasma, sendo a característica comum, a existência de um fluxo de gás que dá origem a uma pluma (ou jato) de plasma, neste caso, o plasma entra em contato com a água. A produção de RONS ocorre de forma semelhante nos diferentes tipos de reatores, mas a concentração das espécies varia entre eles. O plasma pode ser aplicado sobre o líquido (configuração mais utilizada) ou dentro dele, o que também altera a composição final da PAW (MILHAN et al., 2022).

Durante a ativação de um líquido, a geração das espécies reativas de oxigênio e nitrogênio pode ocorrer em diferentes regiões, como esquematizado na Figura 1 para um plasma de ar (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Quais espécies serão produzidas e sua concentração dependem de diversos fatores, como (BRUGGEMAN et al., 2016; BRUGGEMAN; LEYS, 2009; CHIAPPIM et al., 2021c)

- i. Composição da solução;
- ii. Distância entre o plasma e a água;
- iii. Tipo de descarga elétrica utilizada para gerar o plasma e seus parâmetros como tensão, gás, tipo de fonte, configuração dos eletrodos;
- iv. Volume de água a ser ativada;
- v. Tempo de ativação.

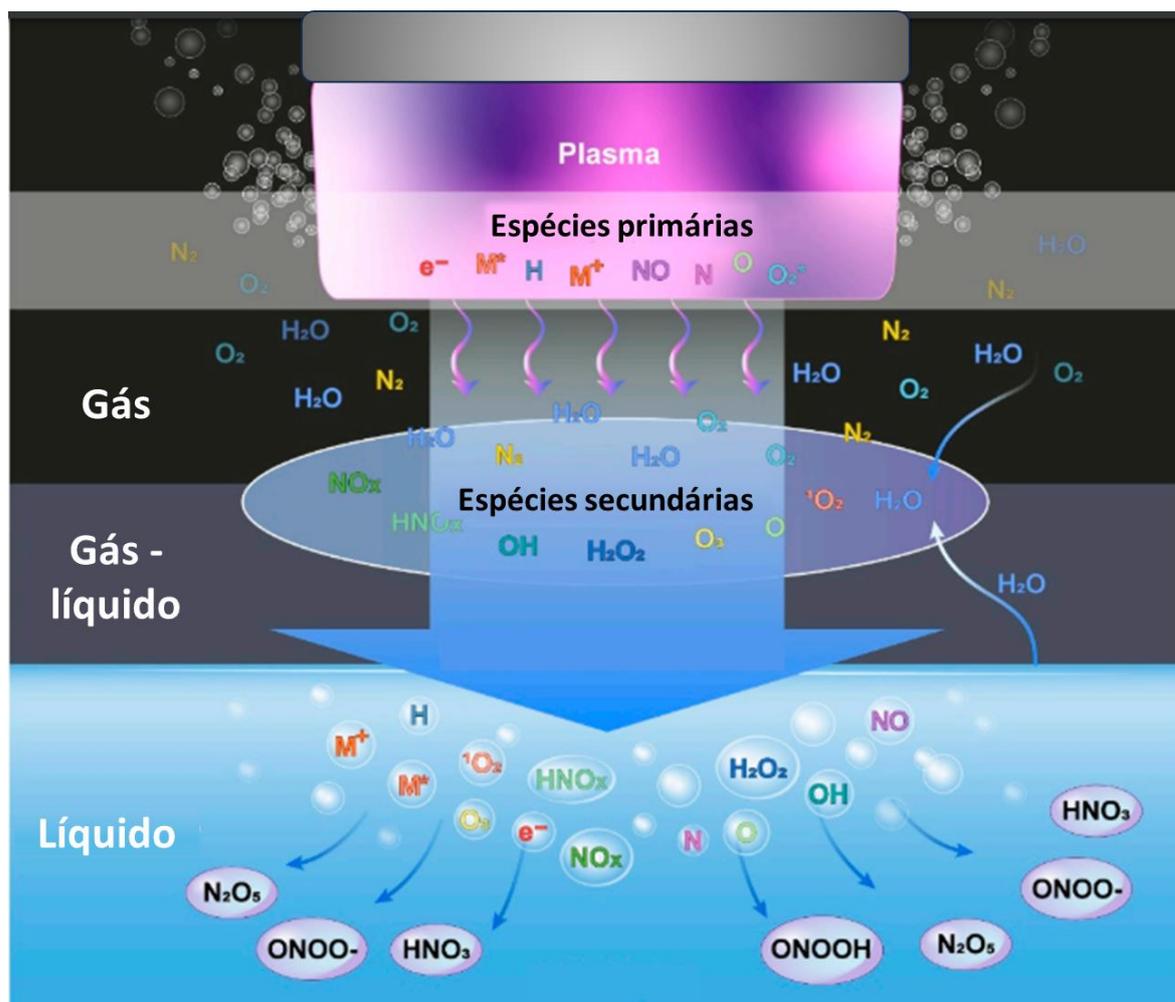


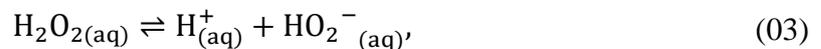
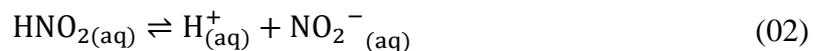
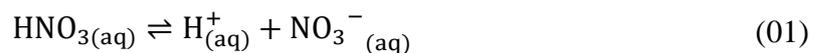
Figura 1 – Diagrama das regiões onde as espécies reativas são criadas na ativação a plasma da água para um plasma de ar ( $N_2$ ,  $H_2O$  e  $O_2$ ). Adaptado de Kim (2021). Clique ou toque aqui para inserir o texto.

RONs podem ser produzidas no plasma por meio dos processos colisionais (Tabela 1) e transferidas por difusão para a água e, também, podem ser induzidas no volume da mesma (Figura 1). As espécies primárias, que são criadas no plasma, podem ter tempos de vida curtos ou longos. Elas são produzidas por meio de colisões entre as espécies atômicas/moleculares e os elétrons ou entre duas espécies pesadas. RONs com tempo de vida curto, entre nanossegundos e segundos, como O, N, OH,  $HO_2$  e  $NO_3^-$  participam da produção de espécies de vida longa como  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $HNO_2$  e  $HNO_3$  (MORABIT et al., 2021; VERLACKT; VAN BOXEM; BOGAERTS, 2018; ZHOU et al., 2020). As espécies criadas no plasma difundem em direção ao líquido, as que possuem tempo de vida longo o suficiente, entram em contato com a água e podem reagir na interface plasma-líquido, gerando as espécies secundárias, ou dentro do líquido. Quando o plasma está afastado da água, surge uma região de

pós-descarga entre eles, na qual as espécies reativas são perdidas por difusão ou colisões, reduzindo a quantidade de RONS que chegam até a água.

Na interface plasma-água ocorre a transferência das espécies do plasma para a água. As espécies de vida curta são consumidas na interface, já as de vida longa podem ser observadas dentro do líquido (VERLACKT; VAN BOXEM; BOGAERTS, 2018). A interação delas com a água leva ao surgimento de novas espécies reativas na água. Diversas espécies de vida curta, entre ps e ms, são produzidas como radicais hidroxila, e de vida longa como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2/\text{NO}^-$ ,  $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_3^-$  com duração de horas ou até dias (VERLACKT; VAN BOXEM; BOGAERTS, 2018). Dentro do líquido, as partículas são transportadas por difusão e convecção e podem reagir formando novas espécies, sendo que algumas delas podem ser rapidamente consumidas (VERLACKT; VAN BOXEM; BOGAERTS, 2018). Portanto, após a ativação da água, espécies de vida curta como radical hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), oxigênio singleto ( $^1\text{O}^2$ ), superóxido ânion ( $\text{O}_2^-$ ) e de vida longa como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ) passam a fazer parte de sua composição (MORABIT et al., 2021; ZHOU et al., 2020).

Após a ativação de líquidos por plasma sempre se observa a acidificação deles. O aumento da acidez está diretamente relacionado ao aumento da concentração de  $\text{H}^+$ , que provém de substâncias de vida longa transportadas da região de plasma e de gás para a região líquida onde sofrem dissociação.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  são as principais espécies de vida longa que dão o caráter ácido para a água através das reações (SILSBY et al., 2021)



nas quais são formadas as RONS, nitrato,  $\text{NO}_3^-$  e nitrito,  $\text{NO}_2^-$ ,

A concentração molar de íons de hidrogênio pode ser obtida por meio do pH,

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (04)$$

As propriedades físicas e químicas da PAW irão depender do sistema utilizado e dos parâmetros da descarga e do processo de ativação. Isto também afetará a composição química

e os processos colisionais que ocorrem no plasma e no líquido, tornando o processo quimicamente complexo e que requer estudos tanto teóricos quanto experimentais.

### 2.1.2.1 Sistema *pin-to-liquid*

O sistema *pin-to-liquid* é uma das formas mais simples de gerar uma descarga elétrica em pressão atmosférica. Por apresentar um custo reduzido, *design* simples e a capacidade de gerar múltiplas descargas para o tratamento de grandes áreas líquidas, além de dispensar a necessidade de gás adicional, este sistema se destaca dentre as opções para a ativação de líquidos (BAE et al., 2021; CORELLA PUERTAS; DZAFIC; COULOMBE, 2020; DICKENSON; WALSH; HASAN, 2021; ZHANG et al., 2018).

Neste sistema, um eletrodo de metal em forma de pino é colocado próximo a superfície do líquido e o circuito é fechado em um segundo eletrodo imerso que funciona como aterramento (Figura 2). A extremidade pontiaguda do eletrodo induz a amplificação do campo elétrico e uma descarga elétrica é gerada entre o pino e a superfície do líquido. A descarga é alimentada por uma fonte de alta tensão alternada.

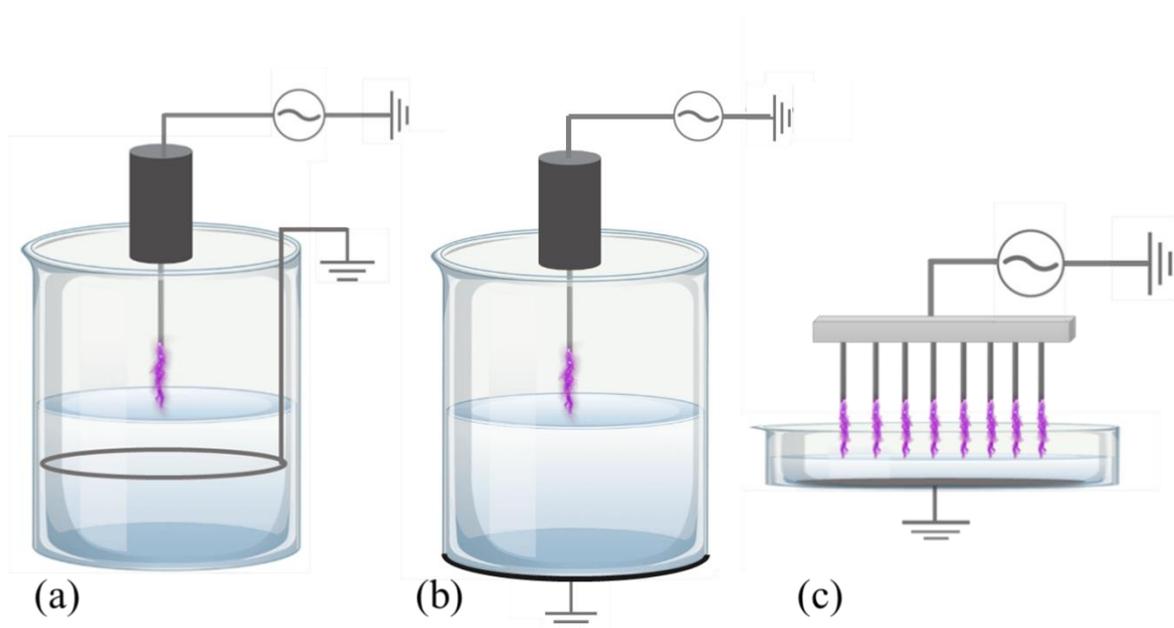


Figura 2 – Esquema de sistemas de plasmas nas configurações *pin-to-liquid* (a), *pin-to-liquid* DBD (b) e *multi-pin* (c).

Devido a simplicidade do sistema, diferentes geometrias podem ser usadas para o sistema. A geometria do eletrodo de aterramento pode ser modificada utilizando aros (Figura 2a), placas ou um simples filamento de um material metálico. Uma variação desse sistema é o *pin-to-liquid* de barreira dielétrica (DBD), no qual um dielétrico é colocado entre o líquido e o eletrodo (Figura 2b) (BAE et al., 2021). No sistema *multi-pin* múltiplos eletrodos em pino são colocados em contato com o líquido possibilitando a interação do plasma com uma área superficial maior (Figura 2c) (ZHANG et al., 2018).

## 2.2 Deposição por camada atômica - ALD

A deposição por camada atômica (*atomic layer deposition* - ALD) consiste na deposição de filmes finos camada por camada atômica por meio de reações químicas de superfície. É utilizada para a deposição de filmes ultrafinos conformes que possuem diversas aplicações. O ALD possui duas origens distintas. Em 1952, na União Soviética (URSS), Valentin Bisovish Aleskoviskii publicou sua tese de doutorado na qual apresentou uma técnica de deposição de camadas moleculares (*Molecular Layering* – ML) que consistia em uma variação da deposição química a vapor (CVD) (PONRAJ; ATTOLINI; BOSI, 2013; PUURUNEN, 2014). A outra origem ocorreu na Finlândia, em 1974, quando Tuono Suntola patenteou a técnica inicialmente chamada *Atomic Layer Epitaxy* - ALE. Ele a utilizou para melhorar a qualidade de filmes de ZnS usados na indústria de semicondutores (PUURUNEN, 2014). Em 1989, a técnica ALE passou a se chamar ALD. A partir da década de 90, cresceu o interesse pela técnica e a comercialização de reatores principalmente para aplicação na microeletrônica (PONRAJ; ATTOLINI; BOSI, 2013; PUURUNEN, 2014).

A ALD é um processo cíclico autolimitado pela superfície. A Figura 3 mostra um diagrama de um ciclo ALD. O substrato é coberto por grupos funcionais ou estes podem ser removidos durante a preparação e limpeza da amostra. No primeiro ciclo, o substrato é exposto aos precursores e podem ser necessários alguns ciclos para que o crescimento passe a ocorrer de forma conforme. Na deposição em silício, por exemplo, os primeiros ciclos podem apenas oxidar a superfície formando a primeira camada e gerando sítios OH que irão reagir com o precursor metálico (GAKIS et al., 2019b) Depois destes ciclos, o filme cresce uniformemente. Durante o ciclo ALD, o precursor metálico ao entrar em contato com a superfície, adsorve nos grupos funcionais presentes nela. Após adsorver, a molécula pode desorver ou reagir formando novos grupos funcionais na superfície. Depois, é realizada uma purga com um gás inerte, N<sub>2</sub> ou

Ar, para remover o precursor na fase gasosa que não reagiu e os produtos das reações na superfície. O segundo pulso é do precursor não metálico, também chamado de precursor ligante ou oxidante no caso de filmes óxidos, que reage com as moléculas presentes na superfície. Em seguida, uma nova purga é feita para remover o gás que não reagiu. As reações na superfície produzem subprodutos gasosos que são removidos pela purga, assim como o precursor em fase gasosa que não quimissorveu na superfície. As reações ocorrem nos sítios disponíveis na superfície até que ela sature. Isto faz com que o processo de deposição seja autolimitado pela superfície.

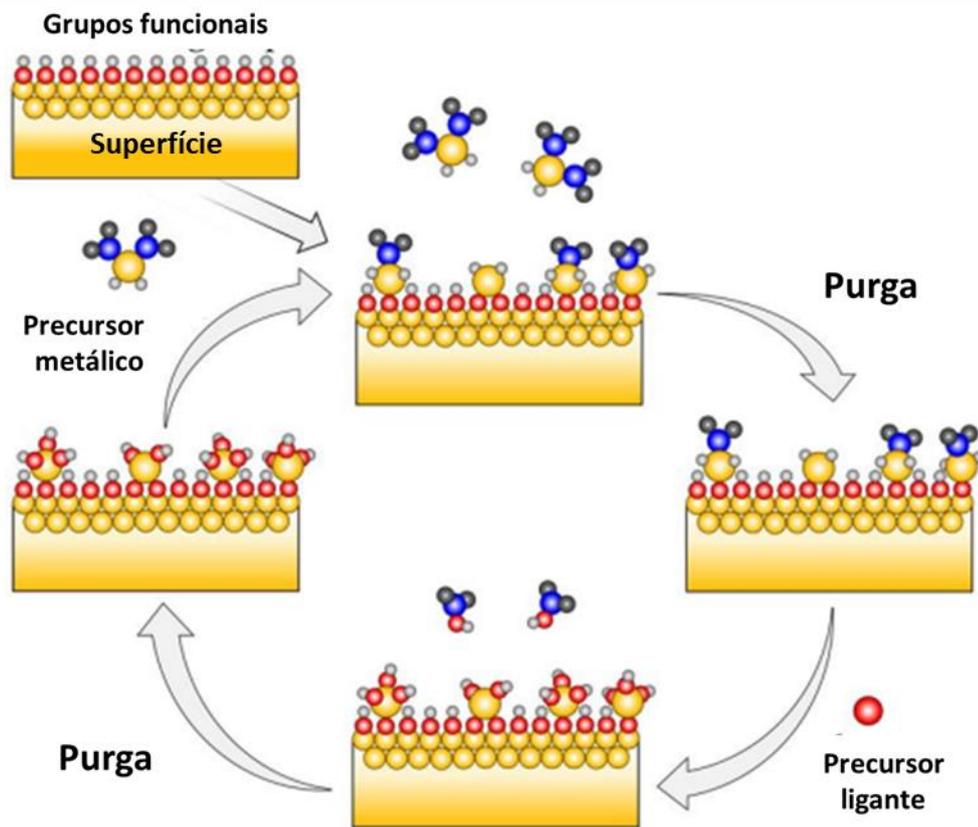


Figura 3 – Diagrama esquemático de um ciclo da deposição por camada atômica.

Adaptado de (BECKER; SIERKA, 2019)

O ciclo é repetido e a cada ciclo uma subcamada é depositada aumentando a espessura do filme. A razão entre espessura do filme e o número de ciclos fornece o crescimento por ciclo, GPC. Este é um parâmetro muito utilizado para avaliar a deposição por descrever a eficiência do processo e ser afetado por parâmetros como a temperatura. A “janela” ALD fornece a faixa de temperatura na qual o GPC é praticamente constante em função da temperatura. Ao aquecer

o sistema, energia térmica é transferida para as partículas (PONRAJ; ATTOLINI; BOSI, 2013). Quando a temperatura é muito baixa, as espécies não recebem energia suficiente para atingir a energia de ativação da reação com a superfície, reduzindo o GPC, ou ocorre a condensação do gás, aumentando o GPC. Ao aumentar muito a temperatura, a taxa de dessorção das partículas cresce, reduzindo a taxa de reação na superfície e o GPC. Em altas temperaturas também pode ocorrer a decomposição dos precursores resultando em reações no volume e na deposição química a vapor (CVD). Para temperaturas fora da janela ALD, a deposição deixa de ser autolimitada pela superfície, ou seja, não é mais uma deposição por camada atômica (PONRAJ; ATTOLINI; BOSI, 2013; PUURUNEN, 2005a, 2005b).

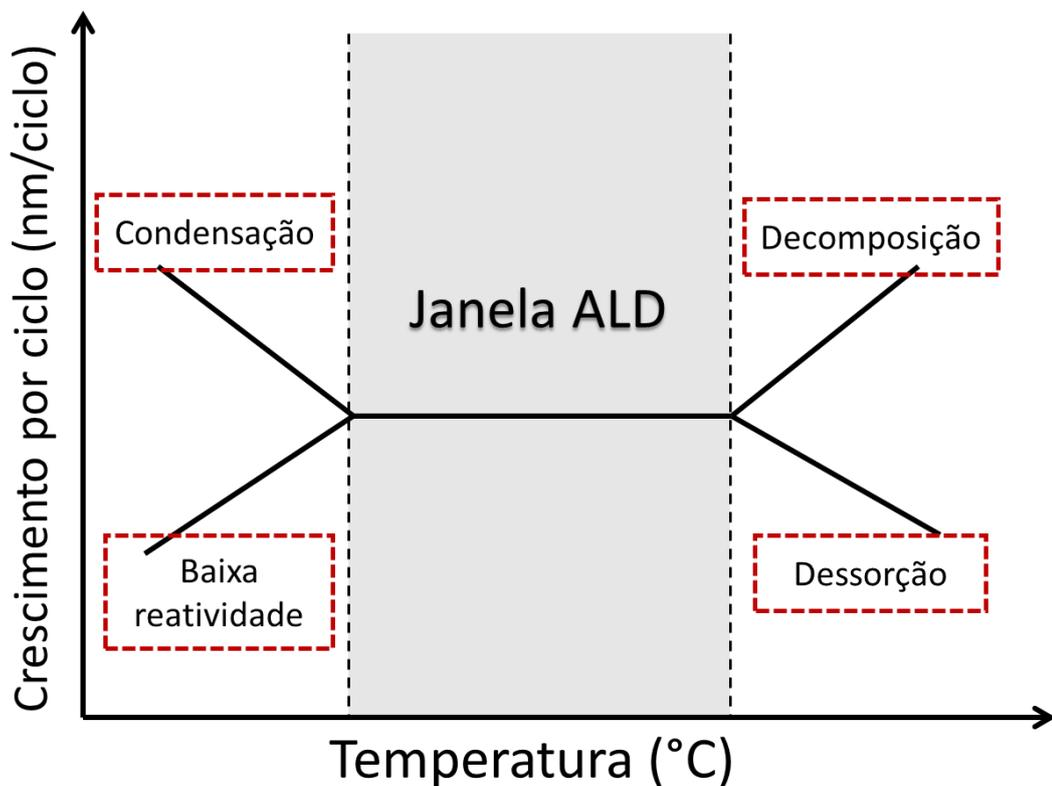


Figura 4 – Crescimento por ciclo em função da temperatura para a deposição por camada atômica.

A ALD se diferencia da CVD pelo fato de que as reações ocorrem na superfície, enquanto na CVD elas ocorrem no volume do reator e o produto da reação é depositado. Contudo, se os parâmetros do processo de ALD não estiverem adequados ocorre o efeito chamado CVD parasita. É um efeito indesejado no qual há reação no volume, modificando o filme obtido. A deposição por camada atômica possui uma assinatura de qualidade que deve ser

respeitada para que este efeito não aconteça. Para isto, três condições devem ser cumpridas para garantir que seja um processo autolimitado:

- (i) A deposição deve ser feita com temperaturas dentro da janela ALD;
- (ii) O GPC deve saturar em função do tempo do pulso do precursor, tanto para o metálico quanto para o ligante e para o tempo de duração da purga (Figura 5);
- (iii) A espessura do filme deve crescer linearmente com o número de ciclos;

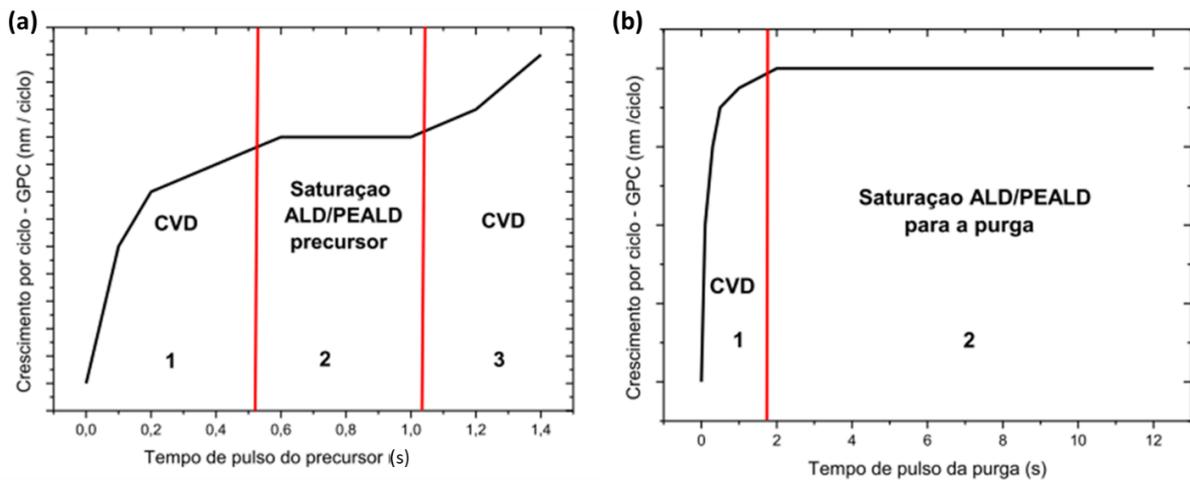


Figura 5 – Crescimento do filme por ciclo, GPC, em função do tempo de pulso do precursor metálico ou ligante (a) e do tempo de pulso da purga (b). Adaptado de (CHIAPPIM JUNIOR, 2016).

Seguindo esses critérios serão obtidos filmes uniformes e com crescimento controlado sem a contaminação de regiões depositadas por CVD. Por ser um processo autolimitado em que o filme é crescido a partir de reações de superfície, a ALD permite a deposição de filmes finos conformes até mesmo em substratos com geometrias complexas. Isto é um diferencial da ALD em relação a CVD e técnicas físicas de deposição e faz com que ele tenha aplicações em diversas áreas, mas principalmente na microeletrônica e na fabricação de nanomateriais (KUNENE et al., 2022).

A ALD é utilizada para depositar diversos tipos de filmes, como óxidos dielétricos, condutores ou semicondutores, nitretos metálicos, semicondutores II-VI, fluoretos, elementos puros, entre outros (KEMELL et al., 2008). Esta grande variedade de materiais obtidos pela técnica é consequência da busca que tem sido feita nas últimas décadas por novos precursores e por combinações entre eles a fim de expandir sua aplicação. Precursores adequados devem ser escolhidos para garantir a qualidade do processo, e esta escolha segue critérios em relação

às propriedades químicas como volatilidade suficiente que permita vaporizá-lo, estabilidade térmica, reatividade autolimitada com o substrato e com os produtos das reações na superfície durante os pulsos.

Na deposição de filmes de óxidos metálicos são utilizados um precursor metálico e um oxidante. Para obter o filme por ALD operando no modo convencional, também chamado de modo térmico, o precursor oxidante é usualmente o vapor de água,  $H_2O$  (PONRAJ; ATTOLINI; BOSI, 2013). Por exemplo, o filme de  $Al_2O_3$ , estudado neste trabalho, é depositado utilizando como precursor metálico o trimetilalumínio (TMA),  $Al_2(CH_3)_6$ , e água como oxidante (PUURUNEN, 2005b).

### 2.2.1 Deposição por camada atômica com água ativada a plasma (PAW-ALD)

A deposição utilizando água ativada a plasma é uma nova alternativa para o processo de ALD. Ela foi proposta em um trabalho de mestrado desenvolvido no Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do ITA (CHAVES et al., 2023; CHAVES, 2022). Denominada de PAW-ALD, ela consiste na utilização indireta do plasma no processo ALD, uma vez que vapor de água ativada a plasma (PAW) é empregado como precursor oxidante.

O trabalho de Chaves et al. (CHAVES et al., 2023) é o único na literatura sobre a PAW-ALD. Neste, foi observado que utilizando a PAW (gerada por um sistema de descarga tipo *gliding arc*) como oxidante para a deposição de  $Al_2O_3$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ocorreu um aumento do GPC em até 16,4% em comparação com as condições utilizando água (Figura 6). Contudo, foi demonstrado que o efeito varia de acordo com o pH da PAW. Para explicar isto, a hipótese apresentada foi que as espécies reativas de oxigênio presentes na PAW como  $H_2O_2$  e  $O_3$  potencializam as reações na superfície, melhorando assim o GPC. Isto foi explicado ao analisar a pressão parcial de  $CH_4$ , sendo que durante o pulso do precursor oxidante a pressão parcial é maior quando é utilizada a PAW, indicando que mais reações ocorrem na superfície.

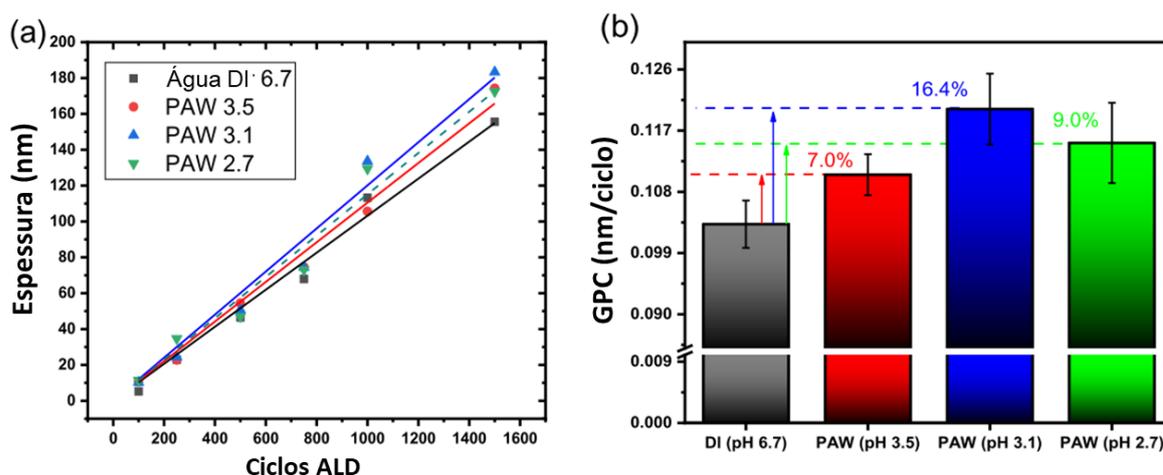


Figura 6 – Espessura do filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função do número de ciclos (a) e o GPC (b) em função do pH da PAW.

Adicionalmente, Chaves et al. Verificaram que os filmes depositados com a PAW de pH 3.1 apresentaram o maior GPC e possuem uma relação estequiométrica próxima do ideal e uma concentração reduzida de carbono remanescente do precursor TMA, indicando melhor eficiência na oxidação (CHAVES et al., 2023; CHAVES, 2022).

### 2.2.2 Mecanismos químicos de crescimento de filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O processo de deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por ALD, especialmente usando trimetilalumínio (TMA) e água, é o mais estudado na literatura para esta técnica. Essa combinação de precursores é conhecida por possuir uma cinética química bem estabelecida e propriedades ideais de saturação de superfície, tornando-se um padrão de referência na pesquisa sobre ALD.

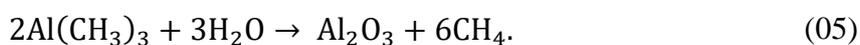
Filmes de alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtidos por deposição por camada atômica são dielétricos e amorfos (DIAS et al., 2019; JINESH et al., 2011; VANDALON; KESSELS, 2017). São utilizados em diversas áreas como produção de dispositivos eletrônicos, produção de células fotovoltaicas, como revestimentos para proteção contra corrosão e aplicações biomédicas (BARBOS et al., 2016; DAUBERT et al., 2017; DIAS et al., 2019). O TMA (Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) é indiscutivelmente o precursor metálico mais empregado (PARSONS et al., 2013; POTTS; KESSELS, 2013; PUURUNEN, 2005b; VANDALON; KESSELS, 2017), mas há trabalhos com outros precursores, como o AlCl<sub>3</sub> (KEMELL et al., 2008; SCHWILLE et al., 2017). Para precursores oxidantes, água ou plasma de O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/Ar são os mais utilizados. Há também alguns trabalhos na literatura no qual ozônio (O<sub>3</sub>) ou peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) são utilizados para

oxidar a superfície (ELLIOTT et al., 2006; KIM et al., 2002; NAM et al., 2019; SEO et al., 2018; WANG et al., 2018).

Nesta seção serão descritos os processos químicos que ocorrem na superfície na deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante o pulso do precursor metálico (TMA) e do precursor oxidante. Quanto ao precursor oxidante, há modelos químicos na literatura para a água,  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para as demais espécies reativas que podem ser encontradas na água ativada a plasma, como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , não há trabalhos na literatura que estudam a interação delas com as espécies produzidas no pulso de TMA.

#### 2.2.2.1 Precursor metálico: Trimetilalumínio (TMA)

O processo de deposição utilizando TMA e água possui uma cinética química bem estabelecida na literatura (KNOOPS et al., 2015; LAKOMAA; ROOT; SUNTOLA, 1996; OTT et al., 1997; PUURUNEN, 2005b; WECKMAN; LAASONEN, 2015). A alumina é formada a partir dos pulsos alternados de TMA e vapor de água. A reação completa que descreve a deposição de alumina é



Durante a deposição, as reações na superfície têm como produto o filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e moléculas de  $\text{CH}_4$  na fase gasosa.

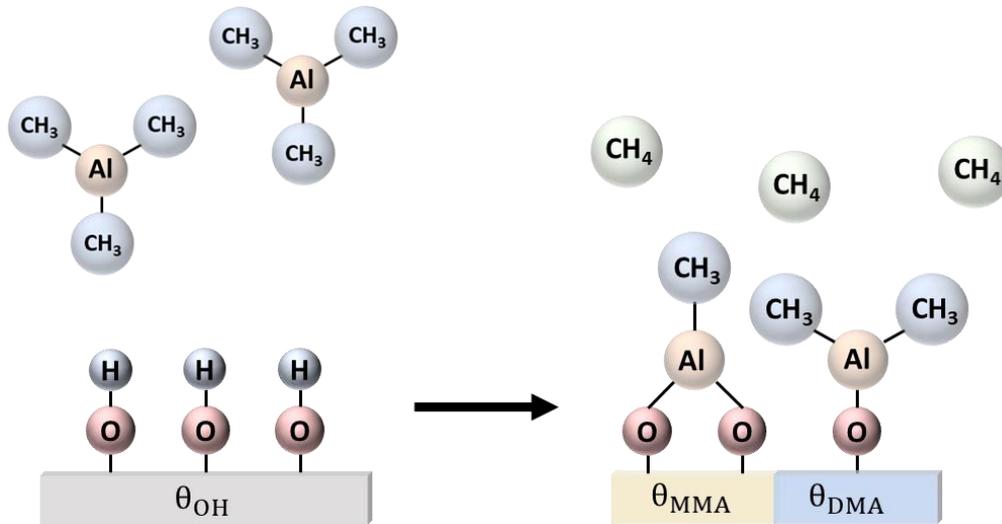
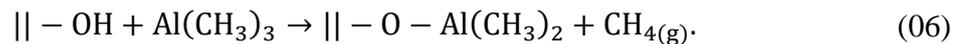


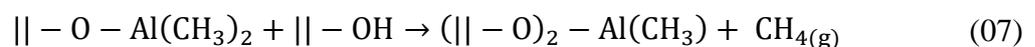
Figura 7 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante o pulso de TMA (KARNOPP et al., 2024).

A Figura 7 mostra um esquema da deposição deste filme. O TMA adsorve sobre a superfície que possui grupos hidroxila, OH. A adsorção de TMA é um processo exotérmico e reversível, as moléculas adsorvidas podem desorver ou quimissorver reagindo com a superfície e formando dimetilalumínio (DMA) na superfície:



onde  $|| -$  indica que a espécie está ligada à superfície. A reação envolvendo TMA é endotérmica e apresenta uma barreira de ativação. Nesse processo, um grupo metil do TMA reage com um grupo hidroxila para formar uma molécula de metano,  $\text{CH}_4$ , que então desorve na fase gasosa.

Uma segunda reação envolvendo o DMA na superfície pode ocorrer. O DMA pode reagir com um sítio OH vizinho, levando à produção de outra molécula de  $\text{CH}_4$  e à formação de monometilalumínio (MMA) na superfície (Fig. 8)



As reações acontecem até ocorrer a saturação da superfície. O TMA dessorvido ou que não reagiu e o  $\text{CH}_4$ , ambos em fase gasosa, são removidos do reator durante a purga. Após o pulso de TMA, a superfície fica revestida com DMA e MMA, ambos com terminações  $\text{CH}_3$ .

#### 2.2.2.2 Precursor oxidante: $\text{H}_2\text{O}$

Durante o pulso do precursor oxidante, as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na fase gasosa adsorvem exotermicamente nas terminações de  $\text{CH}_3$  do DMA. A adsorção é reversível, onde a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  pode tanto dessorver quanto reagir com o grupo metil. A reação produz a espécie chamada MMAOH na superfície e  $\text{CH}_4$  é produzido na fase gasosa (Fig.9).

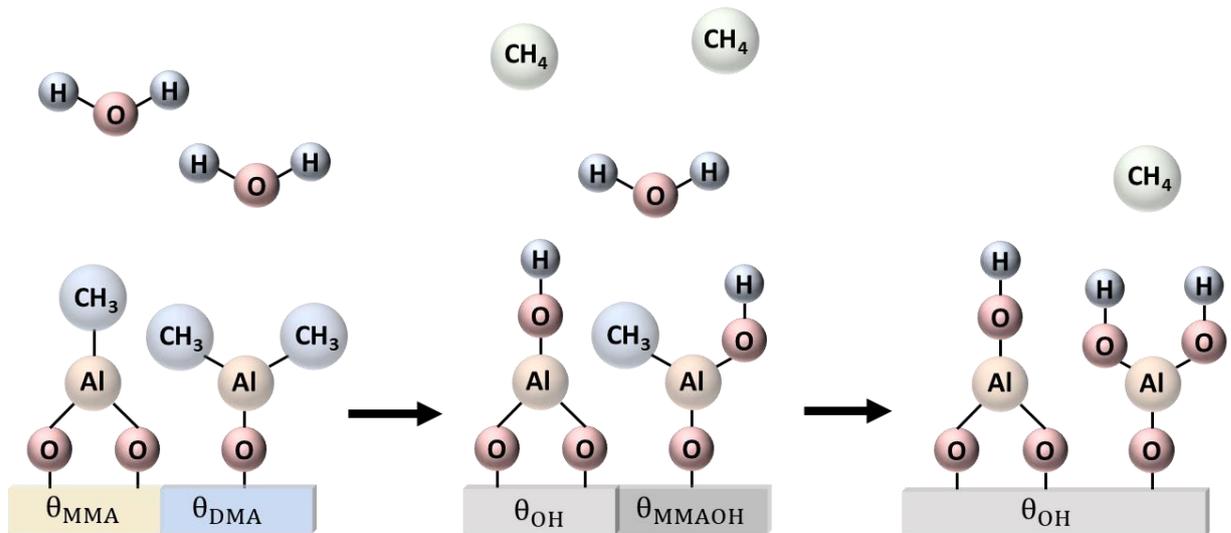
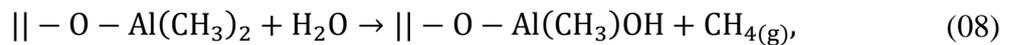
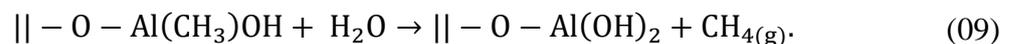
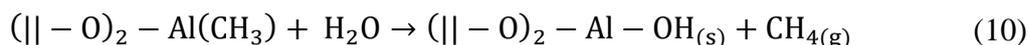


Figura 8 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante o pulso de  $\text{H}_2\text{O}$  (KARNOPP et al., 2024).

Uma segunda molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  pode adsorver no MMAOH, levando a reações subsequentes. Essa água pode tanto dessorver quanto sofrer uma reação com um grupo  $\text{CH}_3$  presente no MMAOH. Essa reação resulta na liberação de  $\text{CH}_4$  como produto que então dessorve deixando a superfície com uma terminação de OH.



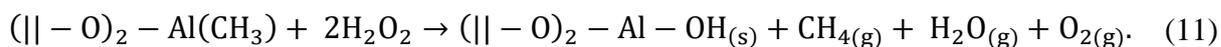
Além disso, a água pode adsorver no monometilalumínio. A adsorção de água é um processo reversível, permitindo que a água desorva ou reaja com o grupo metil. Essa reação, que possui uma energia de ativação menor em comparação com a do DMA, produz sítios de OH na superfície (WECKMAN; LAASONEN, 2015). Isso é seguido pela formação e desorção de CH<sub>4</sub>, conforme representado na Figura 9.



Após a conclusão do pulso da água, a superfície fica coberta com grupos OH prontos para reagir com o TMA no próximo pulso de precursor subsequente. Espécies em fase gasosa dentro do reator, como moléculas de precursor que não reagiram e de CH<sub>4</sub> produzidas nas reações, são removidas durante a próxima purga.

#### 2.2.2.3 Precursor oxidante: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O uso do peróxido de hidrogênio como precursor oxidante é menos comum do que a água, consequentemente, a deposição utilizando-o é menos estudada e explorada comparativamente ao caso com H<sub>2</sub>O (KNAPAS; RITALA, 2013). Mesmo com o grande volume de estudos da deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por ALD, para a deposição utilizando TMA + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ainda há grande incerteza em relação aos mecanismos químicos, uma vez que poucos experimentos *in situ* e estudos teóricos sobre a adsorção e reação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a superfície já foram realizados. Além disso, não há estudos sobre a interação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e as espécies produzidas durante o pulso do TMA, o DMA e o MMA. Seo e seus colaboradores (SEO et al., 2018) estudaram teoricamente a oxidação por peróxido de hidrogênio de um metil alumínio na superfície, -Al(CH<sub>3</sub>), utilizando DFT. Com base nesse trabalho, o mecanismo geral para a oxidação por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> envolve a reação de duas moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o -Al(CH<sub>3</sub>) presente na superfície



A molécula de peróxido de hidrogênio adsorve sobre o grupo metil na superfície. Ao reagir, Al - O<sub>2</sub>H é formado na superfície e CH<sub>4(g)</sub> é liberado na forma gasosa (Figura 9):

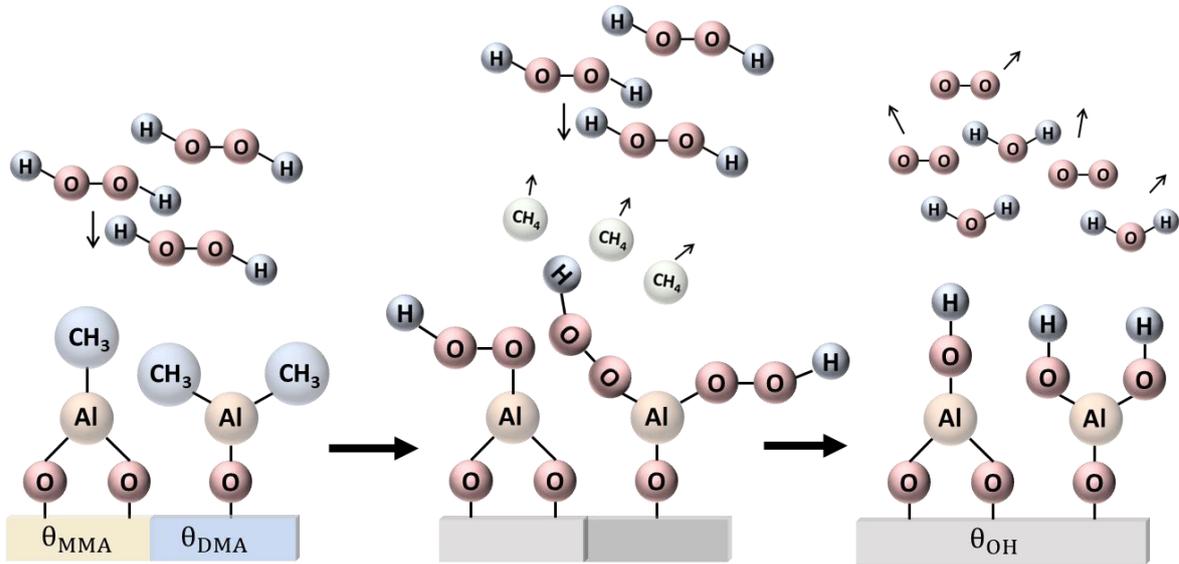
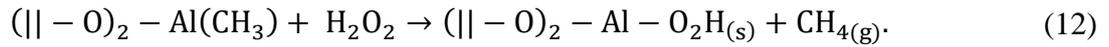
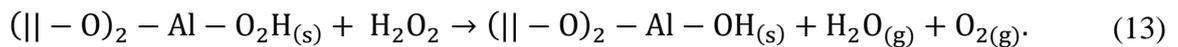
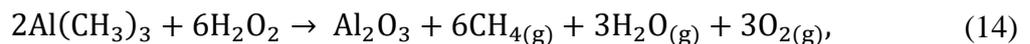


Figura 9 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante o pulso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Uma segunda molécula pode adsorver sobre esta estrutura e reagir formando sítios OH na superfície. Durante este processo,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  são produzidos e desorvem da superfície (SEO et al., 2018).



Considerando que a superfície é coberta por DMA e MMA ao final do pulso de TMA, assume-se que o peróxido de hidrogênio reage de igual forma com todos os sítios metil na superfície (Figura 9). Para o peróxido, com base nas reações apresentadas anteriormente, pode-se escrever a seguinte reação global para a deposição utilizando TMA como precursor metálico:



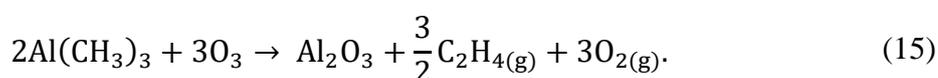
onde 2 moléculas de TMA reagem com 6 moléculas de peróxido de hidrogênio para formar uma molécula de alumina.

#### 2.2.2.4 Precursor oxidante: O<sub>3</sub>

O uso de ozônio como precursor oxidante é mais comum do que o uso do peróxido de hidrogênio e há mais trabalhos na literatura sobre seu uso como oxidante no processo de ALD (CABALLERO-ESPITIA et al., 2020; CAMPABADAL et al., 2011; ELLIOTT et al., 2006; RAI; VANDALON; AGARWAL, 2010). Alguns trabalhos teóricos exploraram os mecanismos químicos para o O<sub>3</sub> durante a deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por ALD, contudo a deposição utilizando TMA + O<sub>3</sub> ainda é pouco entendida e explorada comparada com a deposição utilizando H<sub>2</sub>O. Os trabalhos na literatura indicam que os mecanismos químicos para esse precursor tendem a ser mais complexos e envolver mais espécies reagindo na superfície, além de diferentes rotas químicas (GOLDSTEIN; MCCORMICK; GEORGE, 2008; KAYANUMA et al., 2021). Dependendo da temperatura do substrato, o ozônio pode decompor e produzir o oxigênio atômico e O<sub>2</sub>, espécies que podem interferir na cinética e já foram consideradas em estudos teóricos anteriores [34,35].

Estudos experimentais *in situ* sobre TMA + O<sub>3</sub> disponíveis na literatura observaram que as espécies metoxi (-OCH<sub>3</sub>\*), formiato (-O<sub>2</sub>CH\*) e carbonato (-O<sub>3</sub>C\*) são formadas na superfície após o pulso de O<sub>3</sub> [(GOLDSTEIN; MCCORMICK; GEORGE, 2008; KWON et al., 2008; RAI; VANDALON; AGARWAL, 2010)]. No entanto, a formação de -O<sub>2</sub>CH\* ou -O<sub>3</sub>C\* exigiria mais de dois sítios de adsorção de Al. Isto torna o mecanismo químico mais complexo, surgindo uma variedade de caminhos possíveis. Experimentalmente, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> são detectados como subprodutos gasosos do ALD de TMA + O<sub>3</sub> (GOLDSTEIN; MCCORMICK; GEORGE, 2008; PRECHTL et al., 2003).

Elliot (ELLIOTT et al., 2006) propôs a seguinte reação global para o O<sub>3</sub>



Considerando que as duas moléculas de TMA forma um MMA e um DMA na superfície, o mecanismo químico ilustrado na Figura 10 é proposto. Após o pulso do TMA, a superfície está coberta por CH<sub>3</sub> e cada ozônio reage com uma dessas moléculas formando OH na superfície e liberando C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> na forma gasosa.

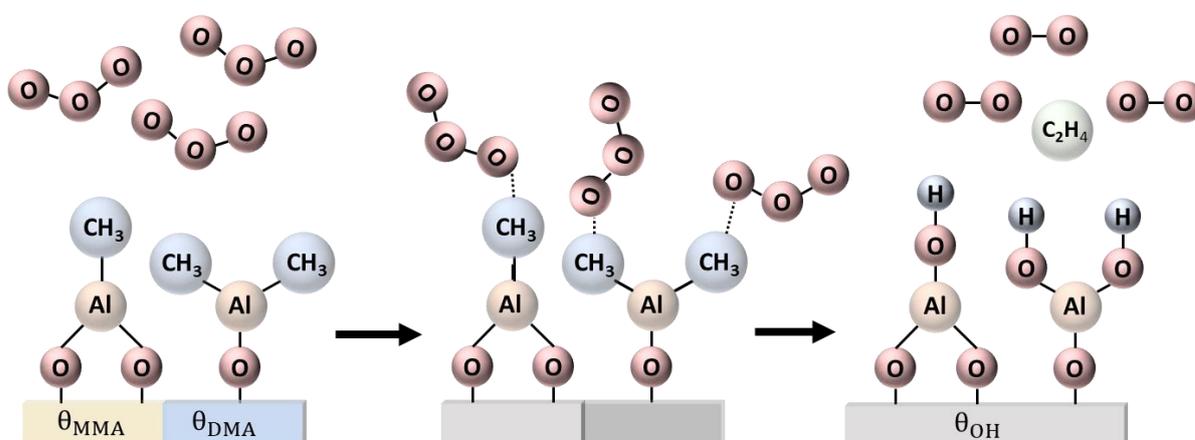


Figura 10 – Esquema dos mecanismos químicos da deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante o pulso de  $\text{O}_3$ .

Seo et al. (2019) simularam utilizando cálculos de DFT a reação de  $-\text{Al}(\text{CH}_3)$  com duas moléculas de  $\text{O}_3$  para gerar o sítio  $-\text{Al}-\text{OH}_{(s)}$  como produto na superfície. Ele observou que esta reação libera duas moléculas de  $\text{O}_2$  e uma molécula de  $\text{CH}_2\text{O}$  como subprodutos gasosos (SEO et al., 2018). Kayanuma (2021) e colaboradores estudaram o mecanismo da reação do TMA com ozônio usando cálculos de teoria do funcional da densidade e observaram diferentes caminhos químicos e espécies intermediárias que podem ser formadas. Caminhos possíveis podem formar espécies como metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ), formiato ( $-\text{OCHO}$ ), bicarbonato ( $-\text{CO}_3\text{H}$ ) e hidroxila ( $-\text{OH}$ ), o que está de acordo com estudos experimentais anteriores (KAYANUMA et al., 2021).

### 2.2.3 Estudos teóricos para o processo ALD

Uma extensa pesquisa experimental e teórica tem sido conduzida sobre a ALD focando nos efeitos de diversos parâmetros do processo, como tempo (ou dose) de exposição do precursor, tempo de purga e temperatura do processo (CHIAPPIM et al., 2020; MATERO et al., 2000; OVIROH et al., 2019; SIBANDA; OYINBO; JEN, 2022). O trabalho teórico, que tem se tornado cada vez mais central na pesquisa sobre ALD, desempenha um papel crucial na compreensão e refinamento dos procedimentos experimentais. Ele fornece informações muitas vezes desafiadoras de obter experimentalmente. Modelos teóricos têm sido desenvolvidos em diversas escalas, indo desde modelos atômicos até modelos que simulam o processo de crescimento do filme e estudam a dinâmica dos fluidos dentro do sistema. Na escala atômica,

modelos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) têm sido usados para simular e elucidar os mecanismos químicos que ocorrem na superfície (GAKIS et al., 2019b; LIM; PARK; KANG, 2001; PAN, 2021; SEO et al., 2021; WECKMAN; LAASONEN, 2015; WIDJAJA; MUSGRAVE, 2002). Alguns modelos utilizam a dinâmica dos fluidos para simular o processo de ALD em um contexto tridimensional (GAKIS et al., 2018; PAN et al., 2014; ZHANG; DING; CHRISTOFIDES, 2020). Esses modelos de dinâmica dos fluidos, ou aqueles envolvendo fenômenos de transporte, podem se tornar computacional e matematicamente complexos dependendo da geometria do sistema, exigindo maior capacidade computacional.

Modelos que simulam o crescimento do filme possibilitam estudar os mecanismos químicos durante a deposição e como eles são influenciados por vários parâmetros do processo. Modelos que se concentram na cinética de superfície muitas vezes necessitam de informações relacionadas aos precursores na fase de vapor dentro do reator, como o fluxo e pressão. Uma alternativa para isto é acoplá-lo a modelos de dinâmica dos fluidos (GAKIS et al., 2019b; XIE et al., 2016). Esse acoplamento, como dito, pode aumentar a complexidade do modelo e as demandas computacionais. Uma estratégia para simplificar o modelo é eliminar a dependência espacial das variáveis usando uma abordagem zero-dimensional (KARNOPP et al., 2024). No entanto, nenhum modelo de zero dimensões atualmente na literatura simula todo o processo de deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD, incluindo o cálculo da pressão parcial dos precursores e dos produtos das reações, como o  $\text{CH}_4$ . Embora tais modelos não forneçam informações sobre a variação espacial de parâmetros, eles podem ser resolvidos mais facilmente computacionalmente e permitem a simulação de como os parâmetros afetam o crescimento do filme. Para esses modelos, é necessário assumir uma distribuição uniforme do precursor ao longo do volume da câmara e que o crescimento do filme adere estritamente à superfície, o que é uma suposição razoável para o processo de ALD. O modelo desenvolvido neste trabalho é o primeiro que permite simular a cinética química na superfície para a deposição utilizando  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ou uma combinação deles como precursores oxidantes. O modelo zero-dimensional para a água já foi empregado para o estudo do efeito dos fluxos dos precursores na deposição (KARNOPP et al., 2024).

## 3 Materiais e Métodos

Nesta seção serão apresentados o modelo desenvolvido para simular a ALD e a PAW-ALD do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , assim como os procedimentos experimentais realizados para a preparação das soluções utilizadas como precursores e subsequente deposição dos filmes e suas caracterizações.

### 3.1 Modelamento da química de superfície

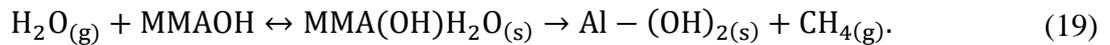
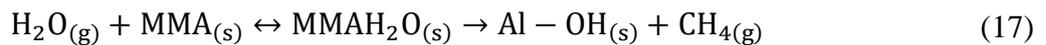
Para simular o crescimento do filme de alumina por ALD foi desenvolvido um modelo cinético de superfície zero-dimensional. O modelo abrange uma estrutura cinética de superfície que emprega um sistema de equações diferenciais. Essas equações descrevem as frações de cobertura de superfície das espécies presentes na superfície. Neste estudo, foram feitas modificações no modelo de Gakis et al. (2009) para permitir estudar outras informações sobre o processo e incluir as espécies presentes na água ativada a plasma também utilizada como precursor. Especificamente, as equações diferenciais foram alteradas para calcular as frações de cobertura de superfície em vez das concentrações das espécies. Nosso modelo cinético de superfície foi acoplado a um conjunto adicional de equações diferenciais, para determinar as pressões parciais dos gases na câmara, incluindo TMA,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ . Isto foi feito com o objetivo de desenvolver um modelo simplificado que exigisse recursos computacionais mais baixos para simular o processo de ALD (KARNOPP et al., 2024). Gakis et al. (2009) integraram seu modelo com um modelo de dinâmica de fluidos computacional (CFD) para investigar o impacto do *design* do reator e dos fenômenos de transporte na ALD. Outra modificação no modelo aqui apresentado é que foi considerado que os precursores podem reagir com a superfície durante a purga seguinte ao seu pulso. Além disso, o modelo permite agora simular a deposição tendo como precursor o ozônio, o peróxido de hidrogênio ou uma combinação deles junto com a água, do mesmo modo que acontece ao utilizar PAW como fonte de oxigênio.

O modelo é dividido basicamente em duas funções, uma destinada ao pulso de TMA e a purga seguinte e outra para o pulso do oxidante e a purga em sequência. O código desenvolvido no Matlab para simular a deposição com PAW está disponível no Apêndice 1. As reações na superfície são definidas para cada um dos pulsos e é considerado que elas ocorrem

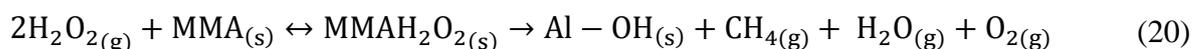
durante o pulso do precursor e a purga seguinte. Para o pulso de TMA, ele reage com os grupos hidroxila disponíveis na superfície formando MMA e DMA (Figura 7). É assumido que estes são formados com a mesma proporção para garantir a estequiometria (GAKIS et al., 2019b).

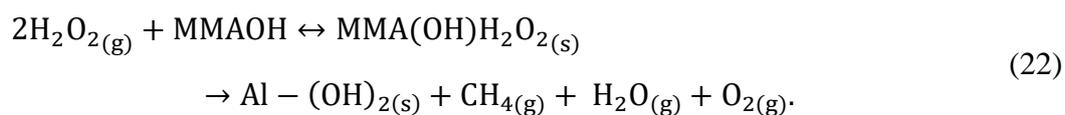


Para a resolução do modelo são consideradas espécies intermediárias que correspondem aos precursores adsorvidos na superfície, como o  $\text{TMA}_{(ads)}$ . Durante o pulso, estas espécies são consumidas pois o precursor reage ou desorve da superfície. O mesmo é considerado para o pulso do oxidante. Para o pulso da água, tem-se como produtos das reações na superfície o OH e o MMAOH (Figura 8). As espécies intermediárias também são consideradas para os precursores oxidantes, e podem ser observadas na Figura 8,



Na água ativada a plasma, as espécies reativas produzidas durante a ativação, como o peróxido de hidrogênio, ozônio e nitrato, estão diluídas na água. Neste modelo, apenas é levado em conta a interação com a superfície, não é considerada a interação destas espécies com a água. Para o nitrato não há nenhum trabalho na literatura que avalie sua presença em uma ALD e como ele pode interagir com a superfície, portanto não foi possível incluí-lo no modelo. O peróxido de hidrogênio e o ozônio foram incluídos, contudo também não há trabalhos na literatura sobre a interação deles com o MMA e DMA. Para modelar a deposição contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  propõem-se as seguintes reações,





O peróxido de hidrogênio reage com o MMA, DMA na superfície formando sítios OH. Ao reagir com o DMA, MMAOH é formado na superfície, assim como é considerado para a reação com a água. Mais duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagem com o MMAOH, deixando apenas OH na superfície.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  são produtos dessas reações e são liberados da superfície na forma gasosa.

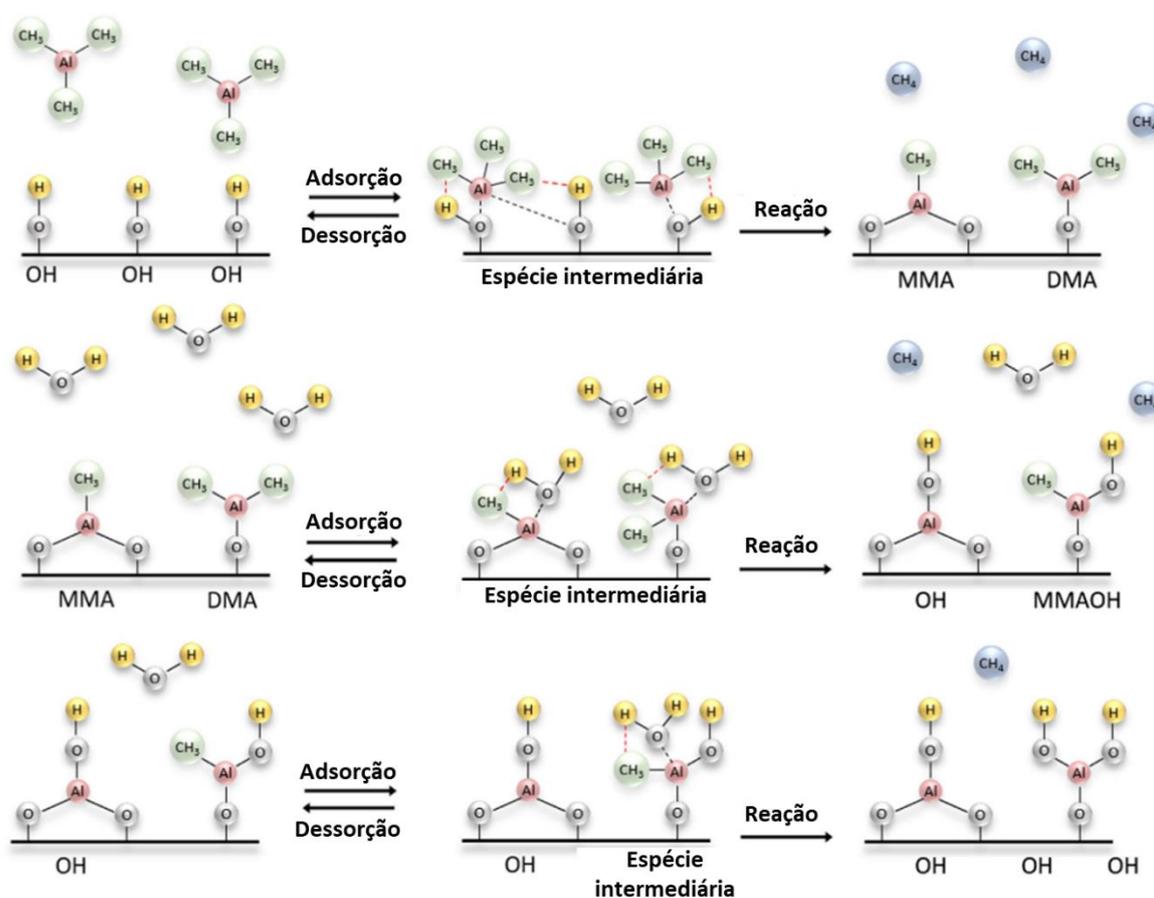
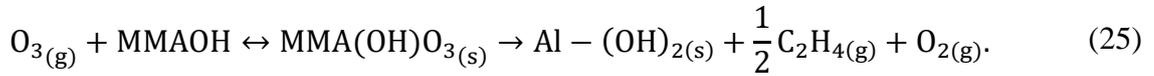
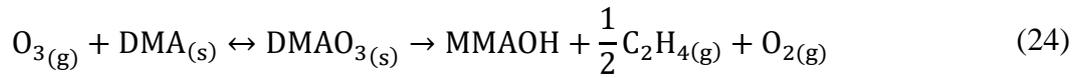
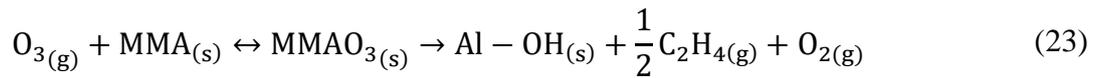


Figura 11 – Esquematização das reações do precursor oxidante,  $\text{H}_2\text{O}$ , com MMA, DMA e MMAOH. Adaptado de (GAKIS et al., 2019b)

E para o ozônio, um mecanismo semelhante é proposto e seguindo como base no trabalho de Elliott et al (ELLIOTT et al., 2006),



Assim como para os outros oxidantes, o ozônio reage com as espécies na superfície formando sítios OH. Como produtos também são gerados  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{O}_2$ .

A taxa de adsorção para cada espécie  $i$ , em  $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , é definida como

$$R_{\text{ads},i} = s_i F_i \quad (26)$$

onde  $s_i$  é o coeficiente de adesão, ou *sticking coefficient*, e  $F_i$  é o fluxo molar da espécie gasosa  $i$ . É considerado que os gases se comportam como ideais e o fluxo é definido pela equação de Hertz-Knudsen,

$$F_i = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (27)$$

onde  $P_i$  e  $M_i$  são a pressão parcial e a massa molecular da espécie  $i$ ,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura do substrato.

O *sticking coefficient* depende da composição da superfície. A fração que cada espécie  $k$  ocupa é denotado pela letra  $\theta$  e a soma de todas as frações é igual a 1,

$$s_i = s_{0,i} (1 - \theta_k) e^{-\frac{E_{\text{ads}}}{k_b T}}. \quad (28)$$

com  $E_{\text{ads}}$  sendo a energia de ativação da adsorção,  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $s_{0,i}$  é o *sticking coefficient* inicial, um parâmetro de entrada do modelo, que corresponde ao estado em que toda a superfície está disponível para a adsorção ocorrer. A fração que a espécie  $k$  ocupa dos sítios presentes na superfície é

$$\frac{C_T}{\sigma_k} \frac{d\theta_k}{dt} = R_{\text{ads},i} - R_{\text{des},i} - R_{r,i} \quad (29)$$

onde  $\sigma_k$  é o número de sítios que cada espécie ocupa,  $C_T$  a concentração total de sítios na superfície, em  $\text{mol.m}^{-2}$ . A fração de OH na superfície é calculada em função da fração das outras espécies

$$\Theta_{\text{OH}} = 1 - \theta_{\text{DMA}} - \theta_{\text{MMA}} - \theta_{\text{MMAOH}} - \theta_{\text{MMAH}_2\text{O}} - \theta_{\text{DMAH}_2\text{O}} - \theta_{\text{MMA(OH)H}_2\text{O}}. \quad (30)$$

Neste modelo, considera-se que a superfície inicia totalmente coberta por sítios de OH, assim  $C_T = C_{\text{OH},i}$ . Nenhum efeito causado pelo substrato é levado em conta. O número de sítios depende da temperatura do substrato através da relação, em  $\text{mol.m}^{-2}$ , (GAKIS et al., 2019b; HAUKKA; ROOT, 1994)

$$C_{\text{OH},i} = -2,1661 \cdot 10^{-8}T + 1,6893 \cdot 10^{-5}. \quad (31)$$

As moléculas que adsorveram na superfície podem desorver. A taxa de desorção da espécie  $i$  é

$$R_{\text{des},i} = k_{\text{des},i}C_i \quad (32)$$

onde  $k_{\text{des},i}$  é a constante de desorção, em  $\text{s}^{-1}$ , que é definida pela equação de Arrhenius

$$k_{\text{des},i} = A_{\text{des},i} e^{-\frac{E_{\text{des},i}}{k_b T}} \quad (33)$$

onde  $E_{\text{des},i}$  é a energia de ativação da desorção da espécie  $i$  e  $A_{\text{des},i}$  é o fator pré-exponencial. As demais moléculas reagem com a superfície, sendo a taxa de reação

$$R_{r,i} = k_{r,i}C_i \quad (34)$$

onde  $k_{r,i}$  é a constante de reação, em  $\text{s}^{-1}$ , que é definida pela equação de Arrhenius

$$k_{r,i} = A_{r,i} e^{-\frac{E_{r,i}}{k_b T}} \quad (35)$$

onde  $E_{r,i}$  é a energia de ativação da reação da espécie  $i$  e  $A_{r,i}$  é o fator pré-exponencial. Os fatores pré-exponenciais são definidos como

$$A = \frac{k_b T}{h_p} \quad (36)$$

onde  $h_p$  é a constante de Plank (GAKIS et al., 2019b).

A espessura do filme,  $h$ , é calculada a partir da equação,

$$h = \frac{M_{Al_2O_3} C_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}} \quad (37)$$

sendo  $C_{Al_2O_3}$  a concentração no volume do filme calculada a partir da concentração de alumínio ou oxigênio no filme,  $M_{Al_2O_3}$  a massa molecular da alumina, e  $\rho_{Al_2O_3}$  é a densidade da alumina,  $3500 \text{ kg.m}^{-3}$  (OTT et al., 1997). O GPC é obtido a partir da razão entre a espessura e o número de ciclos ALD. A concentração de oxigênio é obtida a partir soma da concentração de OH na superfície a cada ciclo e esta concentração é dividida por 3, já que são necessários 3 átomos de O para uma molécula de  $Al_2O_3$ . O mesmo pode ser feito para a concentração de Al, acumulando a concentração a cada ciclo e dividindo o valor por 2, considerando a estequiometria perfeita para o filme.

A pressão parcial do TMA,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  e do precursor oxidante,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$  ou  $O_3$  quando usados apenas eles, dentro do reator foi calculada a partir das taxas de reação que produzem estas espécies. Para isso, foi escrita uma equação de balanço que fornece a densidade de partículas.

$$\frac{dN_i}{dt} = Q_{molec,i} \pm R_{r,i} A_s - R_{pump,i} - R_{purge,i} \quad (38)$$

onde  $N_i$  é o número de mols no volume. O primeiro termo refere-se à quantidade de gás inserida na câmara onde  $Q_{molec,i}$  é a vazão do gás  $i$  em mol/s. Este termo é utilizado para o TMA e para o oxidante durante seu pulso, sendo nulo quando não há entrada do gás. O segundo termo refere-se à taxa de redução ou aumento na densidade no volume devido às reações na superfície, é obtida pelo produto da eq. 33 com a área da superfície onde ocorrem as reações. Este termo é positivo para os produtos das reações na superfície que desorvem na fase gasosa, como o  $CH_4$ .

O terceiro termo da equação de balanço descreve o consumo de gás pelo sistema de bombeamento, foi considerado para todas as espécies de gás ao longo do ciclo. Ele é calculado do através da equação

$$R_{\text{pump},i} = k_{\text{bomb}} f_{\text{mol},i}, \quad (39)$$

onde  $f_{\text{mol},i}$  é a fração molar da espécie  $i$  no volume,  $f_{\text{mol},i} = N_i/N_T$ , e  $k_{\text{bomb}}$  é a constante de bombeamento em  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$  (TRAVIS; ADOMAITIS, 2013),

$$k_{\text{bomb}} = \frac{N_T V_B}{V}, \quad (40)$$

onde  $N_T$  é o número total de mols dentro do reator e  $V_B$  é a velocidade de bombeamento da bomba de vácuo, em  $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ;

O quarto termo representa a remoção do gás pela purga. No sistema empregado neste estudo o  $\text{N}_2$  flui continuamente pelo reator durante todo o ciclo ALD. A taxa de perda por purga é dada por

$$R_{\text{purge},i} = \frac{Q_{\text{purge}} N_i}{V} \quad (41)$$

com  $Q_{\text{purge}}$  sendo o fluxo do gás utilizado para a purga, em  $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ .

A partir do número de mols é calculada a pressão parcial assumindo que se comportam como gases ideais,

$$P_i = \frac{N_i RT}{V}. \quad (42)$$

A partir das simulações é possível obter a concentração das espécies e calcular a fração de cada uma na superfície ao longo do tempo durante os pulsos.

### 3.1.1 Simulações

O modelo desenvolvido para a deposição de alumina pela técnica de ALD foi utilizado para simular o processo de crescimento do filme. Os dados de entrada utilizados no modelo estão na Tabela 2. Em relação aos parâmetros associados aos processos na superfície, como as energias de ativação.

Para calcular as pressões no volume os dados utilizados para geometria referem-se a um reator que já foi utilizado no LPP (CHIAPPIM et al., 2020). A área onde ocorrem as reações é toda a área superficial interna do reator já que o filme é depositado em todas as superfícies e não só nas amostras. O reator é o mesmo utilizado experimentalmente e consiste em um reator cilíndrico de 150 mm de diâmetro interno e 20 mm de altura. Para o sistema de vácuo, a velocidade de bombeamento do gás é de 28 m<sup>3</sup>/s. O fluxo de entrada dos precursores considerado foi obtido experimentalmente através da capacitância do reator (KARNOPP et al., 2024) e para o N<sub>2</sub> foi mantido um fluxo constante de 150 sccm durante todo o ciclo.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados nas simulações.

Parâmetro	Valor	Ref.
Energia de ativação de adsorção	TMA: 0; H <sub>2</sub> O: 0; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0; O <sub>3</sub> : 0;	(WIDJAJA; MUSGRAVE, 2002)
Energia de ativação de dessorção	TMA: 0,61 eV; H <sub>2</sub> O no DMA e MMA: 0,57 eV H <sub>2</sub> O no MMAOH: 0,74 eV	(WIDJAJA; MUSGRAVE, 2002)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no DMA e MMA: 0,86 eV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no MMAOH: 0,86 eV O <sub>3</sub> no DMA e MMA: 1,04 eV O <sub>3</sub> no MMAOH: 1,04 eV	(SEO et al., 2018)
Energia de ativação de reação	TMA: 0,52 eV; H <sub>2</sub> O no DMA e MMA: 0,7 eV H <sub>2</sub> O no MMAOH: 0,91 eV	(WIDJAJA; MUSGRAVE, 2002)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no DMA e MMA: 0,79 eV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no MMAOH: 0,79 eV O <sub>3</sub> no DMA e MMA: 0,43 eV O <sub>3</sub> no MMAOH: 0,43 eV	(SEO et al., 2018)

<i>Sticking coefficient</i>	$s_{0,TMA} = 0,004$ $s_{0,H_2O} = 0,05$ $s_{0,O_3} = 0,001$ $s_{0,H_2O_2} = 0,001$	<i>Fitting</i>
Fluxo dos gases	N <sub>2</sub> : 150 sccm TMA: 70 sccm H <sub>2</sub> O: 38 sccm	(KARNOPP et al., 2024)

Devido à escassez de informações para os mecanismos químicos envolvendo RONS em deposições por ALD, algumas simplificações foram consideradas. Não há na literatura trabalhos que fornecem o *sticking coefficient* para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o O<sub>3</sub> adsorvendo no DMA, MMA e MMAOH. Portanto, foi considerado o mesmo valor usado para a água. O valor para água foi definido por *fitting* da espessura calculada no modelo com a obtida experimentalmente. Para isso, simulações foram feitas variando o valor do *fitting* no intervalo entre  $1 \cdot 10^{-5}$  e  $1e^{-2}$  e foi escolhido o valor no qual o GPC em função da temperatura mais se aproximou do obtido experimentalmente. O mesmo foi feito para o TMA adsorvendo sobre os sítios OH, um método também empregado pelo modelo de Gakis (GAKIS et al., 2019b), onde ambos os coeficientes de aderência inicial foram usados como parâmetros de ajuste. Para o TMA, foi testada a faixa sugerida por Arts et al. (2019),  $0,5-2 \times 10^{-3}$ , e o valor encontrado através do ajuste foi  $4 \times 10^{-3}$ , valor um pouco acima da faixa. Em relação ao H<sub>2</sub>O, a literatura indica que o coeficiente de aderência inicial varia de  $(0,8-2) \times 10^{-4}$  a uma temperatura do substrato de 220°C, diminuindo para  $(1,5-2,3) \times 10^{-5}$  a 150 °C (ARTS et al., 2019). No entanto, para este modelo, o melhor valor foi de  $5,2 \times 10^{-2}$ , que é mais alto do que o normalmente relatado na literatura. Uma explicação para isto é que estes coeficientes absorvem todas as simplificações consideradas no modelo.

Outra simplificação considerada é em relação às energias de ativação. Novamente, por falta de dados na literatura, foi necessário considerar que a energia de ativação de reação e dessorção do peróxido de hidrogênio e do ozônio são as mesmas ao interagir com DMA, MMA e MMAOH. Os valores utilizados foram retirados do artigo de Seo et al. (2019) (SEO et al., 2018).

Após o desenvolvimento do modelo, foram realizadas simulações variando alguns parâmetros como temperatura, duração dos pulsos dos precursores e da purga. Para estudar os mecanismos em função do tempo, as simulações foram feitas para 50 ciclos de deposição ALD, pois foi verificado que para um número pequeno de ciclos o modelo entra no estado estacionário. Já para calcular o GPC e obter a espessura do filme em função dos parâmetros,

foram 1000 ciclos. Isto garantiu a precisão no valor e é o mesmo valor utilizado em trabalhos experimentais.

## 3.2 Experimentos

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais realizados para a ativação de água a plasma, caracterização da PAW, deposição de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e caracterização dos filmes.

### 3.2.1 Precursores oxidantes

#### 3.2.1.1 Ativação de água a plasma

A ativação de água foi realizada utilizando o sistema *pin-to-liquid* (Figura 12). Este é composto por um eletrodo de aço inox polarizado em alta tensão no formato de pino, com 1,0 mm de diâmetro e 10,0 mm de comprimento, e um eletrodo de aterramento, também de aço inox, com 1,0 mm de diâmetro na forma de um aro imerso na água, coincidente com o diâmetro interno do béquer. A extremidade do eletrodo de alta tensão foi mantida a uma distância de 3,0 mm da superfície da água, enquanto o eletrodo aterrado foi imerso cerca de 5,0 mm abaixo da superfície.

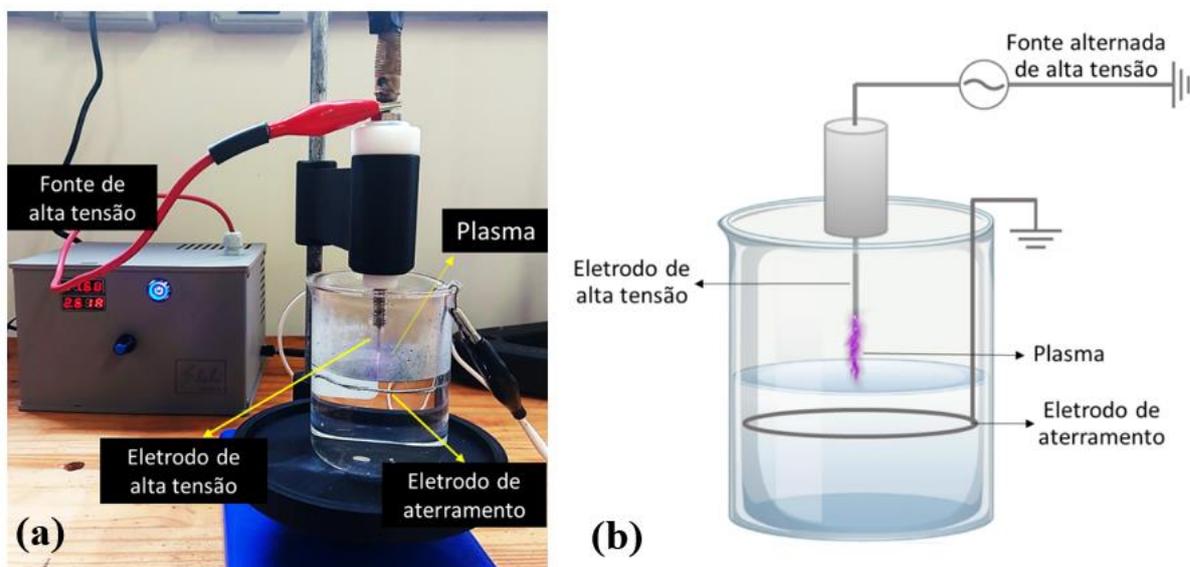


Figura 12 – Imagem e esquema do reator *pin-to-liquid* utilizado no trabalho.

A descarga é alimentada por uma fonte de alta tensão de corrente alternada com uma tensão máxima de 12 kV e frequência de 35 kHz. As formas de onda de corrente e tensão durante a geração do plasma estão representadas na Figura 13. O sinal de tensão foi obtido por uma ponteira de alta tensão (Tektronix, modelo P6015A) enquanto o sinal de corrente foi obtido por uma ponteira de tensão (Tektronix X). Estas ponteiras foram conectadas em um osciloscópio da marca Tektronix, modelo TDS 2024C, como mostra a Figura 14a. Para a obtenção da corrente, um resistor de 11,5  $\Omega$  colocado em série com o reator foi utilizado como “shunt”. Para esta análise elétrica, a potência instantânea foi calculada como o produto da corrente da tensão na descarga (Figura 14b). Para o cálculo da potência média, foi utilizada a expressão

$$P_{\text{med}} = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)I(t)dt \quad (43)$$

O valor da potência média foi de 84,24 W.

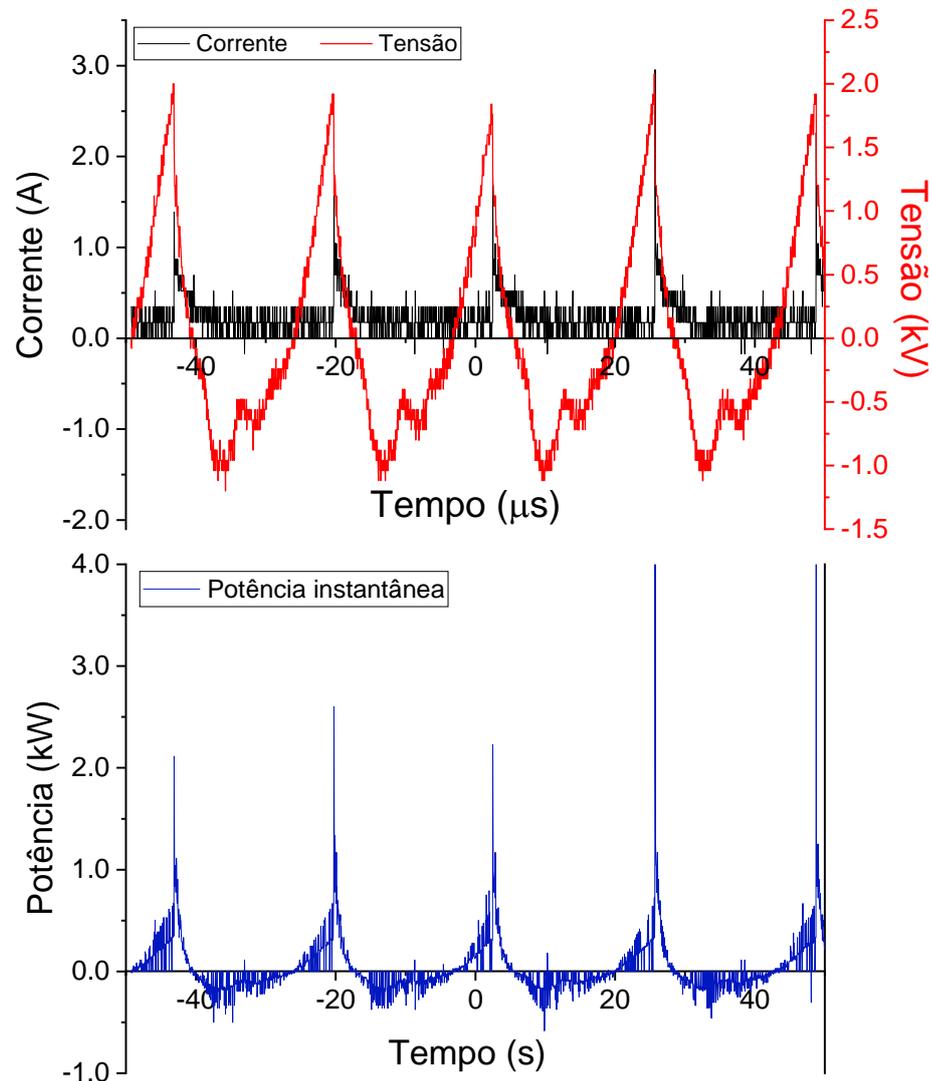


Figura 13 – Curvas de corrente e tensão da fonte utilizada e potência transferida para o plasma em função do tempo.

Adicionalmente, foi realizada a análise ótica do plasma utilizando um espectrômetro ótico da Ocean Insight modelo OceanHDX com resolução de 1 nm no intervalo espectral de 200-1000 nm. Para isso, a extremidade da lente coletora da fibra ótica foi posicionada aproximadamente 30 mm distante da região da descarga, como mostra a Figura 14b.

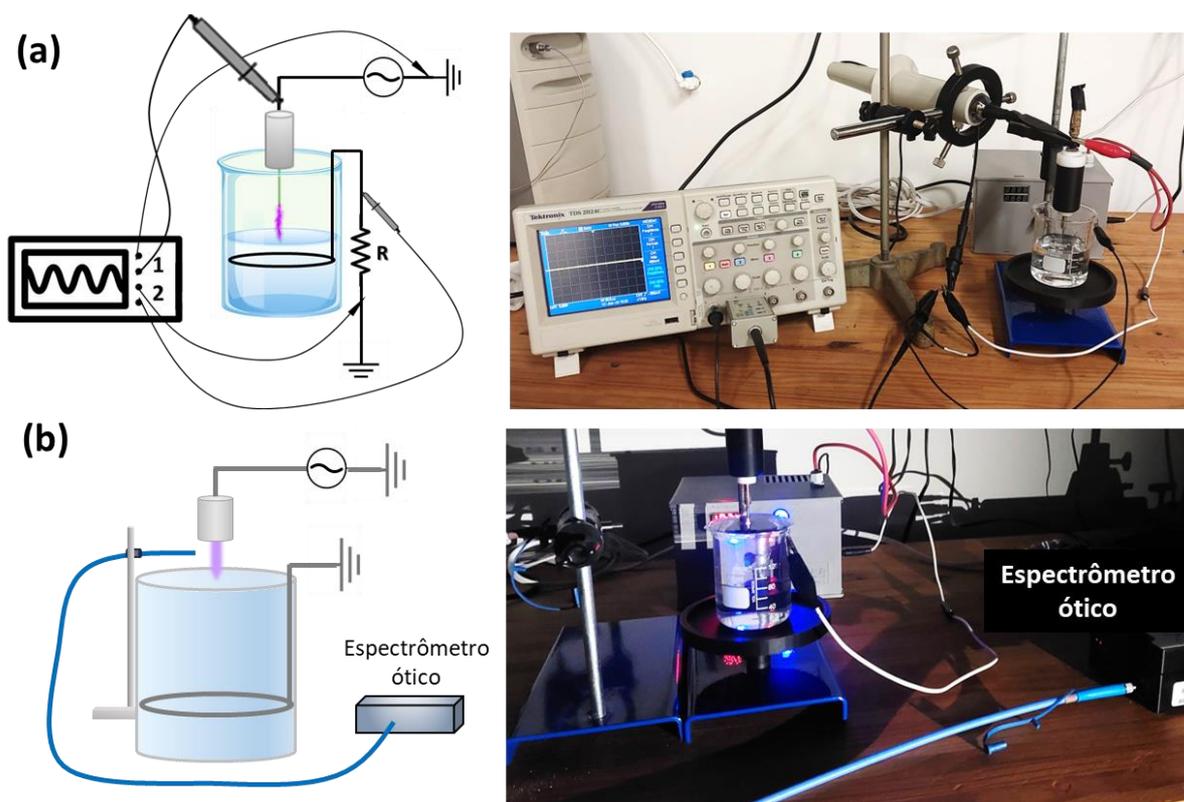


Figura 14 – Esquema dos circuitos imagens do aparato experimental utilizados e para a análise elétrica (a) e ótica (b) do plasma.

A PAW foi produzida por meio da ativação de 100 ml de água durante 30 minutos. A ativação foi realizada em um béquer de vidro de 150 ml. Após a ativação, as concentrações de  $O_3$  e  $H_2O_2$  foram medidas utilizando fotômetro multi-parâmetros modelo micro 20 da AKSO, enquanto as concentrações de  $NO_3^-$  e  $NO_2^-$  foram determinadas utilizando fita colorimétrica da marca Quantofix.

### 3.2.1.2 Soluções aquosas

Soluções aquosas de  $O_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2O_2$  e uma solução composta com as três espécies foram produzidas com as mesmas concentrações em que elas são encontradas na PAW. Para produzir as soluções foram utilizadas soluções padrões de  $NO_3^-$  (1g/L) e  $H_2O_2$  (30% em massa). A ozonização da água foi feita durante 30s utilizando um sistema DBD coaxial da marca Pinus longaeva por meio da qual passa gás oxigênio com fluxo de 3L/min de oxigênio grau hospitalar gerado pelo sistema Millennium M10 Respironics. Depois, a solução foi diluída com água para

alcançar a concentração desejada. Para a solução composta pelas 3 espécies, primeiramente foi produzida a solução de  $O_3$  e após, as outras espécies foram adicionadas.

### 3.2.2 Caracterização dos precursores oxidantes

Após a ativação, os parâmetros físico-químicos da PAW foram analisados utilizando um medidor de água multi-parâmetros, modelo 913 pH meter da marca Metrohm, para determinar o pH, a condutividade, os sólidos dissolvidos totais (TDS) e o potencial de oxidação-redução (ORP). Essas análises também foram realizadas para todas as soluções utilizadas como precursor oxidante e para a água.

A análise de espectroscopia Raman foi realizada utilizando o sistema Evolution Micro-Raman (Horiba, Japão). Os espectros Raman foram obtidos com um feixe de laser de comprimento de onda de 532 nm, e a resolução espectral do sistema pode atingir até  $1\text{ cm}^{-1}$ . A análise envolveu colocar gotas das soluções em uma placa de microtitulação, sendo que cada uma tinha um volume de 290  $\mu\text{L}$ . O laser foi aproximadamente direcionado para o meio do volume de água em cada poço.

As soluções também foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis utilizando um Espectrofotômetro Evolution 201 UV-VIS (Thermo Scientific, EUA). As medidas foram feitas no intervalo de 190 – 340 nm, utilizando cubeta de Quartzo Kasvi – K22-135-Q, de caminho óptico igual a 3 cm. Para identificar qualitativamente a presença de RONS na PAW e na solução composta, os espectros de absorbância foram ajustados utilizando curvas de caráter gaussiano para as diferentes espécies consideradas para análise, e seus característicos picos centrais, sendo elas  $\text{NO}_3^-$  (203 e 220 nm),  $\text{NO}_2^-$  (210 e 230 nm),  $\text{HNO}_2$  (195 nm),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (abaixo de 190 nm) e  $\text{O}_3$  (entre 240 e 260 nm) (LIU et al., 2019; OH et al., 2018).

A análise de ligação químicas nas soluções foi conduzida utilizando um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier com acessório de reflectância total atenuada (ATR-FTIR) PerkinElmer 400 (PerkinElmer, São Paulo, Brasil) com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Essas medidas foram feitas em uma gota da solução com de aproximadamente 3 ml.

### 3.2.3 Deposições de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ por ALD e caracterização dos filmes

Filmes de alumina foram depositados por ALD utilizando água, as soluções aquosas de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e uma solução composta com as três espécies, chamada de composta, e por

PAW-ALD. Para as deposições com PAW, a água foi ativada para cada deposição para que a deposição fosse realizada sempre nas mesmas condições pois ainda está em estudo a estabilidade da PAW após a ativação. O precursor metálico em todos os processos foi o TMA. O equipamento utilizado está esquematizado na Figura 15, o sistema consiste em um reator cilíndrico de 150 mm de diâmetro interno e 20 mm de altura do tipo *cross-flow*.

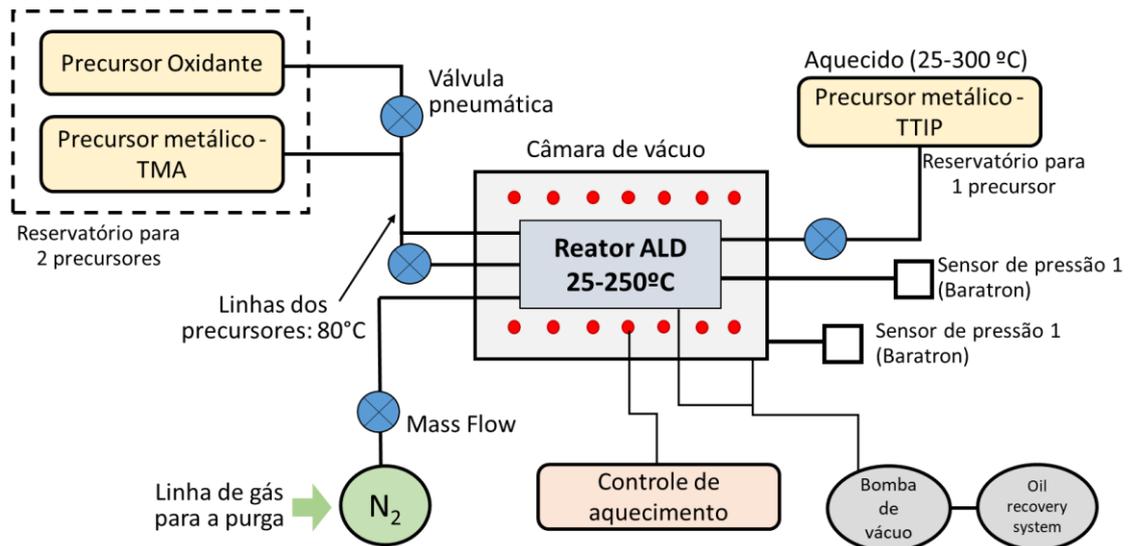


Figura 15 – Esquematização do reator ALD (CHAVES, 2022).

O mesmo ciclo ALD foi aplicado para todos os precursores oxidantes. Este consiste em um pulso de 90 ms de TMA (97%), purga de N<sub>2</sub> por 2 s, pulso de precursor oxidante de 90 ms seguido por outra purga de N<sub>2</sub> por 2 s. O controle do sistema é feito utilizando válvulas pneumáticas e válvulas solenoides, estas por sua vez são controladas por meio de Arduino que recebe os comandos vindos de um *software*. A pressão base do reator atingiu a ordem de 10<sup>-2</sup> mbar, com a pressão de deposição mantida em torno de 0,7 mbar usando 150 sccm de N<sub>2</sub>. A vazão de nitrogênio foi mantida constante em 150 sccm durante todo o ciclo, além da purga ele foi utilizado para carregar os precursores. Filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram depositados em Si (100) do tipo p a 100°C, 150 °C e 200°C para 250, 500 e 1000 ciclos ALD.

Todos os processos de deposição foram caracterizados *in situ* por um sistema de espectroscopia de massa (RGA-200, Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, EUA) para medir a pressão parcial das espécies H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>, subproduto da reação de superfície, e a pressão total. Este foi conectado por meio de um micro-orifício na tubulação de vácuo logo após a saída do reator para detectar espécies residuais.

### 3.2.4 Caracterização dos filmes

Após as deposições, os filmes foram analisados em relação a sua espessura, composição e índice de refração. As ligações químicas nos filmes foram observadas utilizando o HATR-FTIR da PerkinElmer 400 com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Um elipsômetro da marca Horiba do model UVISSEL Plus foi utilizado para medir a espessura do filme e o índice de refração. Os espectros foram obtidos no intervalo de energia entre 0,60 e 6,50 eV com incrementos de 0,0500 eV e ângulo de incidência de  $70^\circ$ . Os espectros foram analisados no *software* do equipamento, Delta Psi2, com a criação de um modelo composto por uma camada de silício referente ao substrato e outra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o filme, não foi considerada uma camada intermediária de óxido. O modelo calcula o *fitting* das medidas por meio da minimização de  $x^2$  por  $I_s$ ,  $I_c$ , com  $I_s = \sin(2\Psi) \sin(\Lambda)$  e  $I_c = \sin(2\Psi) \cos(\Lambda)$ , sendo  $\Psi$  a amplitude e  $\Lambda$  a diferença de fase da medição. A Figura 16 mostra um exemplo de medidas e do *fitting* feito por meio do modelo escolhido, nota-se que o ajuste está coerente com as medidas.

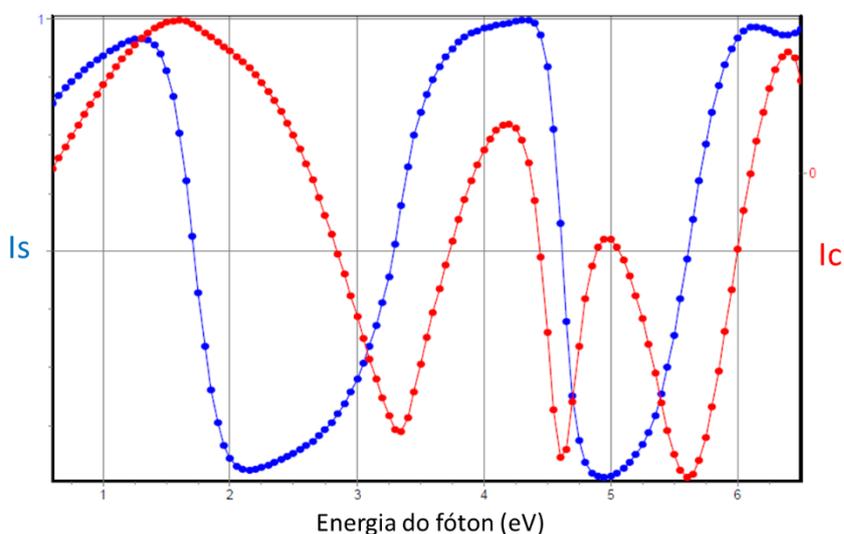


Figura 16 – Exemplo de medição do elipsômetro para a amostra de filme depositado utilizando PAW a  $150^\circ\text{C}$  e 1000 ciclos ALD. Os pontos correspondem as medidas e as linhas ao *fitting* calculado pelo modelo.

A composição química dos filmes também foi analisada por meio de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios - X (XPS) modelo K-Alpha da marca Thermo Scientific. As medidas foram realizadas com pressão base é inferior a  $10^{-8}$ , fonte de ionização

alumínio Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) e após o *etching* de 15s. Para o espectro de varredura a energia utilizada foi de 200 eV, e para os espectros de alta resolução, 50 eV. As espécies analisadas foram carbono, C 1s, oxigênio, O 1s, e alumínio, Al 2p.

## 4 Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de ativação a plasma da água, bem como os obtidos experimentalmente e por meio de simulações do processo de deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD utilizando diferentes precursores oxidantes.

### 4.1 Caracterização do plasma

A Figura 17 apresenta o espectro de emissão ótica do plasma gerado no sistema *pin-to-liquid* descrito na seção anterior. A análise foi realizada na faixa espectral de 200 nm a 1000 nm. Ao analisar esta faixa ampla, observa-se a presença de picos em diversas regiões. A faixa entre 200 e 300 nm corresponde ao sistema  $\text{NO}\gamma$  (Figura 18a).

A região entre 300 e 400 nm (Figura 18b) possui picos relacionados às espécies OH e  $\text{N}_2$ . Ao final desta faixa, duas bandas são identificadas em torno de 391,4 nm e em 427,8 nm e referem-se ao  $\text{N}_2^+$  (JITSOMBOONMIT; NISOA; DANGTIP, 2012). A linha  $\text{H}_\alpha$  referente a H atômico formado pela dissociação do gás hidrogênio é observada em 656,3 nm.

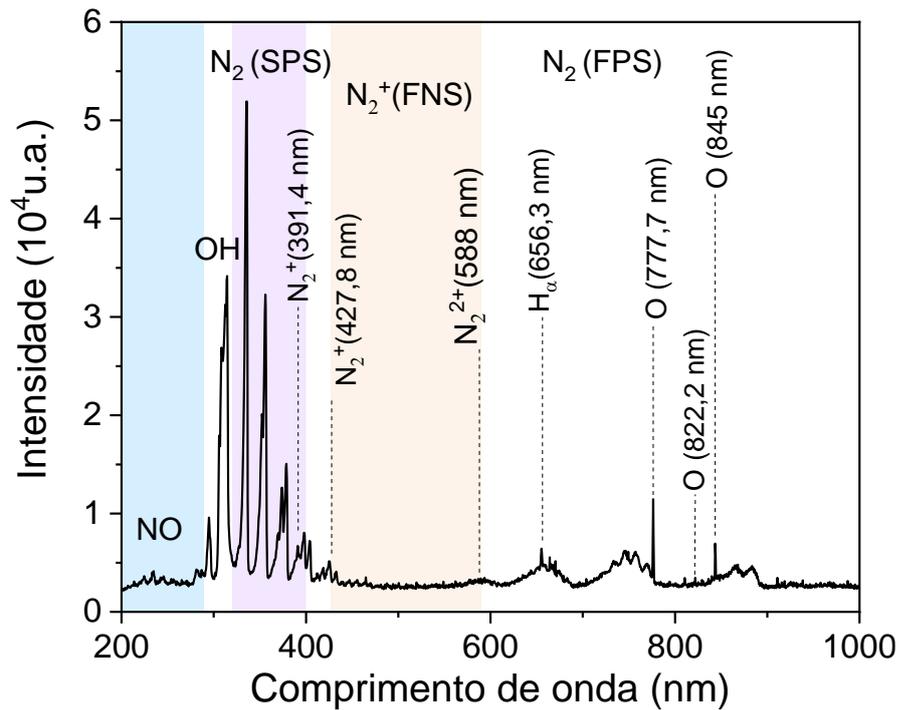


Figura 17 – Espectro de emissão ótica do plasma gerado no sistema *pin-to-water*. SPS, FNS e FPS correspondem ao segundo sistema positivo, ao primeiro sistema negativo e ao primeiro sistema positivo do nitrogênio, respectivamente.

As emissões de nitrogênio incluem picos proeminentes associados ao segundo sistema positivo (SPS) de  $N_2$  (320 nm - 406 nm), ao primeiro sistema negativo (FNS) de  $N_2^+$  (427 nm - 590 nm) e ao primeiro sistema positivo de  $N_2$  (590nm – 1000nm) (GIRARD et al., 2016), resultantes da excitação e ionização das moléculas de nitrogênio, respectivamente. A Figura 18 apresenta com mais detalhes as regiões entre 200 e 300 nm e entre 300 e 400 nm. Na primeira região são detectados picos em 226 nm, 236 nm, 246 nm e 258 nm, sendo todos relacionados à espécie NO. Além deles, observa-se com mais intensidade a banda de emissão com pico em 296 nm (GIRARD et al., 2016).

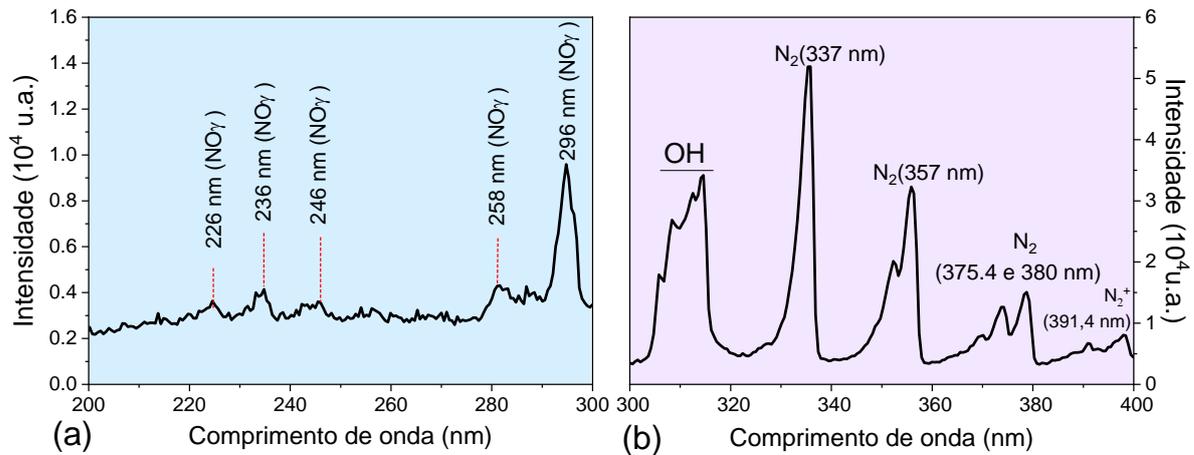


Figura 18 – Espectro de emissão óptico com foco nas emissões de NO na faixa ultravioleta, detalhando as linhas espectrais entre 200 nm e 300 nm (a) e na banda OH, segundo sistema positivo (SPS) do  $\text{N}_2$ , e primeiro sistema negativo (FNS) do  $\text{N}_2^+$ .

As bandas de emissão do radical OH, 306-317 nm, também é observada neste plasma indicando a presença de vapor d'água e a formação de radicais hidroxila.

Para comprimentos de ondas maiores, foram identificados picos para o oxigênio. Os picos predominantes para as emissões de oxigênio atômico são em 777,7 nm e 845 nm (MIRANDA et al., 2024).

## 4.2 Caracterização das soluções utilizadas como precursores

Uma vez que o objetivo do trabalho é compreender o que acontece quimicamente na superfície do substrato quando água ativada a plasma é o oxidante, primeiro é necessário produzir e caracterizar a PAW utilizada. Os parâmetros físico-químicos e sua composição química podem estar relacionados às propriedades dos filmes depositados. Estes parâmetros são essenciais para entender a natureza da PAW produzida, sua composição e potencial reatividade, permitindo uma melhor compreensão de sua aplicação (THIRUMDAS et al., 2018a).

A Tabela 3 mostra os parâmetros físico-químicos da PAW produzida no sistema *pin-to-liquid*. Os valores apresentados na tabela correspondem à média para medidas realizadas após cinco ativações e o erro é o desvio padrão dessas medidas. As medidas foram realizadas em

mais de uma PAW produzida na mesma condição pois podem ocorrer variações nos parâmetros após a ativação causados por variações na descarga ou no ambiente.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos da água e da água ativada a plasma por 30 minutos comparado com os dados da água utilizada para a ativação.

Parâmetros	H <sub>2</sub> O	PAW
pH	8,29	2,71 ± 0,08
[H <sup>+</sup> ] (ppm)	5,13.10 <sup>-6</sup>	1,98 ± 0,34
σ (μS/cm)	1,430	510,0 ± 77,1
ORP (mV)	-52,0	247,1 ± 4,2
TDS (mg/L)	0,816	211,5 ± 24,7

O valor de pH da PAW indica que a solução é fortemente ácida, decrescendo de 8,29 para 2,71 após a ativação. A acidificação de líquidos é sempre observada quando estes são exposto ao plasma (BRUGGEMAN et al., 2016; BRUGGEMAN; LEYS, 2009; CHEN et al., 2008; LIM et al., 2022; MIRANDA et al., 2023). A redução do pH indica a presença de espécies ácidas como ácidos nítrico, nitroso e outros ácidos inorgânico. Logo, ocorre a produção de H<sup>+</sup> cuja concentração molar pode ser calculada por meio da equação (01). Na Tabela 3, é possível observar que a concentração de íons de hidrogênio aumenta 6 ordens de grandeza após a ativação. O H<sup>+</sup> é uma espécie com tempo de vida curto no plasma e não consegue difundir do plasma para a superfície do líquido, ou seja, ela é gerada dentro da água (SILSBY et al., 2021). O íon de hidrogênio pode ser produzido quando espécies de vida longa no plasma são dissolvidas na água, como ocorre para as espécies HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (eqs. 01-03). Colisões entre as espécies dentro do líquido também podem produzir H<sup>+</sup>, como a reação de água com N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SILSBY et al., 2021).

O potencial de oxirredução (ORP) é o parâmetro responsável por definir o caráter redutor ou oxidante de determinada solução, ou seja, se refere à capacidade da PAW em oxidar outras substâncias. O ORP aumenta após a ativação da água, como também já foi observado por Zhou et al. e Thirumdas et al. em seus trabalhos (THIRUMDAS et al., 2018a; ZHOU et al., 2018). O potencial de oxirredução de 247,1 mV revela que a PAW tem uma elevada habilidade para oxidar materiais. Essa propriedade é crucial para processos em que a oxidação é desejada, como a deposição por ALD (ZHOU et al., 2020). O potencial é influenciado pela presença de espécies reativas, como radicais livres, peróxidos e outros oxidantes formados durante a

ativação do plasma. Essas espécies oxidantes, incluindo OH (potencial de oxidação = +2,8 mV), ONOO<sup>-</sup> (+1,37 mV), HNO<sub>2</sub> (+0,94 mV) e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (+0,96 mV) (YASUI, 2023), podem aumentar significativamente os valores de ORP da água tratada por vários sistemas de plasma. A presença de OH, ONOO<sup>-</sup>, HNO<sub>2</sub> na PAW produzida neste trabalho é indicada pelo aumento observado nos valores de ORP (ZHOU et al., 2020).

A condutividade elétrica é uma medida da capacidade da solução de conduzir corrente elétrica, que depende da concentração e mobilidade dos íons presentes. A ativação da água produz íons em seu volume aumentando significativamente a condutividade para 510,0 µS/cm. Esses íons podem incluir espécies como nitratos, nitritos, e outros produtos da dissociação de gases no plasma (THIRUMDAS et al., 2018a). Assim como o aumento do TDS após a ativação. O TDS mede a quantidade total de substâncias dissolvidas na PAW. A presença das RONS na PAW leva a um aumento significativo do TDS de 0,816 mg/L para 211,5 mg/L.

Trabalhos apresentados na literatura que estudam a composição da PAW mostram que ozônio, peróxido de hidrogênio, nitrato e nitrito são espécies de vida longa encontrados em praticamente todas as águas ativadas a plasma independente do sistema utilizado para ativação (LIU et al., 2019; MORABIT et al., 2021; SILSBY et al., 2021). Identificar as espécies produzidas na PAW não é uma tarefa simples e exige diferentes técnicas e equipamentos (BRUGGEMAN et al., 2016). Um medidor multi-parâmetro foi utilizado para medir a concentração de O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na PAW produzida utilizando o sistema *pin-to-liquid* por 30 minutos, amostra posteriormente utilizada na deposição por ALD. Estas são espécies de vida longa e que permanecem tempo suficiente na água para serem identificadas e até contribuir no processo de deposição (BRUGGEMAN et al., 2016; KANEKO; TAKASHIMA; SASAKI, 2024; MORABIT et al., 2021).

A Tabela 4 mostra a concentração dessas espécies e para os íons hidrogênio. A amostra de PAW nesta tabela é a mesma analisada por meio do FT-IR e Raman e cujos parâmetros físico-químicos estão listados na Tabela 5. Destaca-se a presença significativa de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sendo esta espécie a que possui maior concentração entre as espécies identificadas, com 46,0 ppm. O ozônio (O<sub>3</sub>) é identificado em concentração menor, 0,42 ppm. Esta espécie não é estável quando solúvel em água, por ser uma espécie relativamente hidrofóbica, e tende a decompor rapidamente quando solúvel em água (BRUGGEMAN et al., 2016; SAMUEL STUCKI, 1987). Nesta PAW não foram detectados íons nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Já íons nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) foram identificados com uma concentração de 26,7 ppm.

Tabela 4 – Concentração de RONS presentes na água ativada à plasma após 30 minutos de ativação. A incerteza na medida corresponde a exatidão do equipamento. A concentração de  $H^+$  foi calculada por meio do pH.

RONS	$O_3$	$H_2O_2$	$NO_3^-$	$NO_2$	$H^+$
<b>Concentração (ppm)</b>	$0,42 \pm 0,06$	$46,0 \pm 3,7$	$26,7 \pm 4,0$	0,0	2,40

Soluções aquosas para as RONS identificadas na PAW foram preparadas seguindo aproximadamente as mesmas concentrações em que foram medidas na Tabela 4. O objetivo foi verificar qual dessas espécies contribui para a modificação dos parâmetros físico-químicos da PAW e como isso pode influenciar o filme depositado por PAW-ALD. A Tabela 5 apresenta os parâmetros físico-químicos da água antes da ativação, que também foi utilizada na preparação das soluções. A última solução, denominada solução composta, contém as três espécies de RONS nas concentrações listadas na Tabela 4.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas das soluções

Solução	pH	$\sigma$ ( $\mu S/cm$ )	ORP (mV)	TDS (mg/L)
Água	8,29	1,430	-52,0	0,816
PAW	2,62	627,2	248,4	250,3
$H_2O + O_3$ (0,6 ppm)	8,21	1,147	-73,3	0,617
$H_2O + H_2O_2$ (46 ppm)	7,72	5,116	-47,6	1,580
$H_2O + NO_3^-$ (27 ppm)	7,58	53,26	-29,4	21,42
Composta	6,72	59,22	18,2	23,7

A solução contendo ozônio apresenta um pH praticamente igual em comparação com a água e a condutividade elétrica também é semelhante sugerindo que a quantidade de íons dissolvidos não foi significativamente alterada. O potencial de oxirredução é negativo, indicando um ambiente redutor, diferente do ambiente oxidante da PAW. Os sólidos totais dissolvidos são baixos e semelhantes aos da água, indicando poucas espécies dissolvidas além do ozônio.

Na solução contendo peróxido de hidrogênio, observa-se um pH mais baixo em comparação com a água, o que indica uma acidificação. A condutividade é levemente maior, indicando que aumentou a concentração de íons dissolvidos na solução. Contudo, o valor ainda é muito inferior ao observado para a PAW. O ORP continua negativo, mantendo um ambiente

reduzido e os sólidos totais dissolvidos são mais altos do que na água, mas muito menor do que o observado para a PAW, indicando a presença de espécies dissolvidas na PAW.

A solução aquosa de nitrato mostra um pH ligeiramente mais baixo em comparação com a água, sugerindo uma leve acidificação devido à presença de  $\text{NO}_3^-$ . A condutividade teve um aumento mais significativo em relação às soluções anteriores, evidenciando o aumento na concentração de íons na solução. O ORP permanece negativo e o TDS é significativamente mais alto do que na água. Nota-se que o nitrato contribui mais para a modificação das propriedades da PAW em comparação com o ozônio e peróxido de hidrogênio.

A solução composta, que contém ozônio, peróxido de hidrogênio e nitrato, é a que apresenta um pH ainda mais baixo, 6,72, indicando uma maior acidificação devido à presença de várias RONS. Além disso, novas espécies podem estar sendo produzidas através da reação entre as que foram adicionadas na solução, uma vez que todos os parâmetros variaram com mais intensidade se comparados às soluções com apenas uma espécie. A condutividade aumentou e o potencial de oxirredução ficou positivo dando um caráter oxidante para a solução como ocorre com a PAW. O TDS é mais alto do que na água, indicando uma concentração aumentada de várias espécies dissolvidas. Contudo, os valores medidos ainda estão distantes dos obtidos para a PAW.

Cada espécie presente nas diferentes soluções contribui para modificar as propriedades da água, resultando em variações no pH, condutividade, potencial de oxirredução e concentração de sólidos totais dissolvidos. O nitrato e a mistura das três espécies foram as que mais tiveram estes parâmetros alterados. Contudo, nem a solução composta foi capaz de reproduzir as propriedades da PAW. Esperava-se que ao produzir esta solução uma alteração maior nos parâmetros fosse observada. Isto indica que o ambiente químico da PAW é mais complexo e há espécies que não pudemos identificar e a interação do plasma com a água pode contribuir para a alteração química, não sendo apenas um resultado da adição de espécies reativas.

A Figura 19 apresenta o espectro Raman destas soluções utilizadas como precursor oxidante na deposição de alumina por ALD. Para todas as soluções é possível observar regiões que correspondem à água, como os modos libracionais e vibracionais (CAREY, 1998). Os modos libracionais da água podem ser observados como a superposição de três picos, 430, 650 e  $795 \text{ cm}^{-1}$  (CAREY, 1998). Nas medidas realizadas neste trabalho, essa região tem uma baixa intensidade sendo apenas observada uma banda em torno de  $795 \text{ cm}^{-1}$ . Para a solução aquosa de nitrato, nota-se um pico próximo a esta região em  $812 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a estrutura

monomono na qual dois dos oxigênios do nitrato estão ligados a moléculas de água,  $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (WATERLAND; STOCKWELL; KELLEY, 2001). Para as amostras de água, solução composta e PAW a região em torno de  $795 \text{ cm}^{-1}$  pode ser uma sobreposição dos modos libracionais da água com o modo de deformação da estrutura monomono. Vibrações simétricas de estiramento de N-O dão origem a bandas fortes em  $1044 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{NO}_3^-$  e a  $1325 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{NO}_2^-$ . Para o nitrato, também são observadas bandas médias entre  $1300$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (IANOUL; COLEMAN; ASHER, 2002). O nitrito não foi detectado na PAW, portanto, não é observado neste espectro. Além disso, não foi possível identificar nenhuma das bandas associadas ao nitrato na solução composta, na PAW, ou na própria solução dessa espécie.

Em torno de  $880 \text{ cm}^{-1}$  é observada uma região com maior intensidade que pode estar relacionada ao estiramento O-O (MORENO et al., 2011). Para as soluções aquosas de ozônio e peróxido de hidrogênio, um pico intenso em torno de  $1392 \text{ cm}^{-1}$  foi observado, este está associado ao modo de estiramento antissimétrico da ligação C-O (MA et al., 2021). Carbono pode ser identificado nas soluções devida à reação de gás carbônico do ar com a água. O gás carbônico pode reagir com o peróxido de hidrogênio formando  $\text{HCO}_4^-$ .

Os modos vibracionais da água podem ser observados na faixa de número de onda de  $3000$  a  $3700 \text{ cm}^{-1}$ . Esta região com maior intensidade é atribuída à sobreposição dos modos de vibração de alongamento das moléculas de água em  $3051$ ,  $3233$ ,  $3393$ ,  $3511$  e  $3628 \text{ cm}^{-1}$ . A intensidade dessa região é semelhante para as amostras de água e as soluções de peróxido de hidrogênio, ozônio e nitrato. Para a solução composta e para a PAW a intensidade cai significativamente.

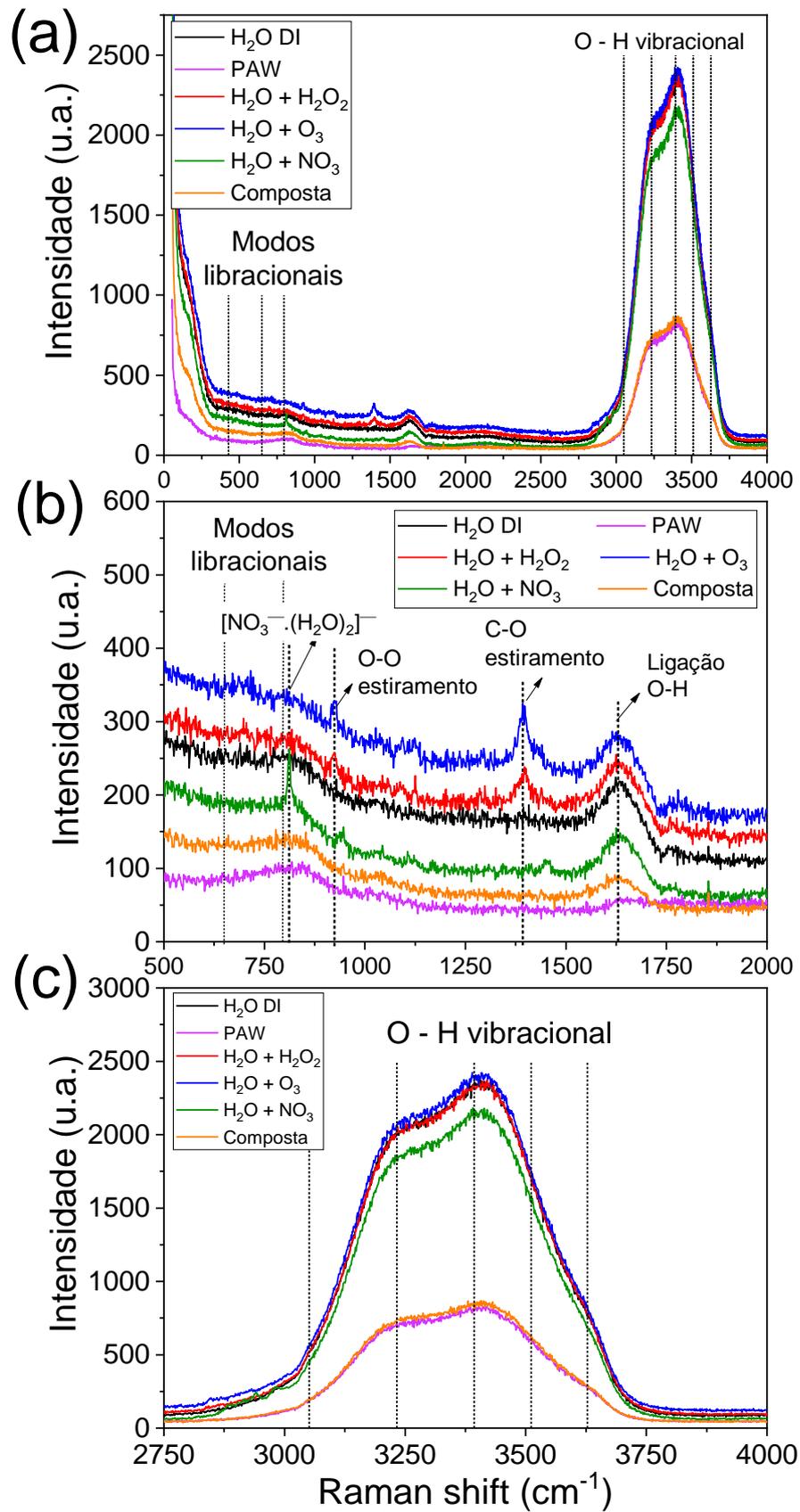


Figura 19 – Espectro Raman das soluções utilizadas como precursor na deposição ALD de alumina.

A Figura 20 apresenta o espectro infravermelho para as soluções aquosas, água e PAW. O resultado mostra que o espectro de todas as soluções e da PAW é semelhante ao da água. Duas regiões predominantes são observadas, entre 3700 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a banda de estiramento da ligação O – H (FOMINA et al., 2023), que também é observada na análise por Raman. Esta ligação é observada devido a presença de água nas amostras. Contudo, também pode indicar a presença de OH nas soluções, principalmente na PAW, já que está é uma das RONS produzidas durante a ativação (BAEK et al., 2016). Em 1640  $\text{cm}^{-1}$  há outra região de destaque que corresponde vibração da ligação H-O-H que ocorre na molécula de água (FOMINA et al., 2023).

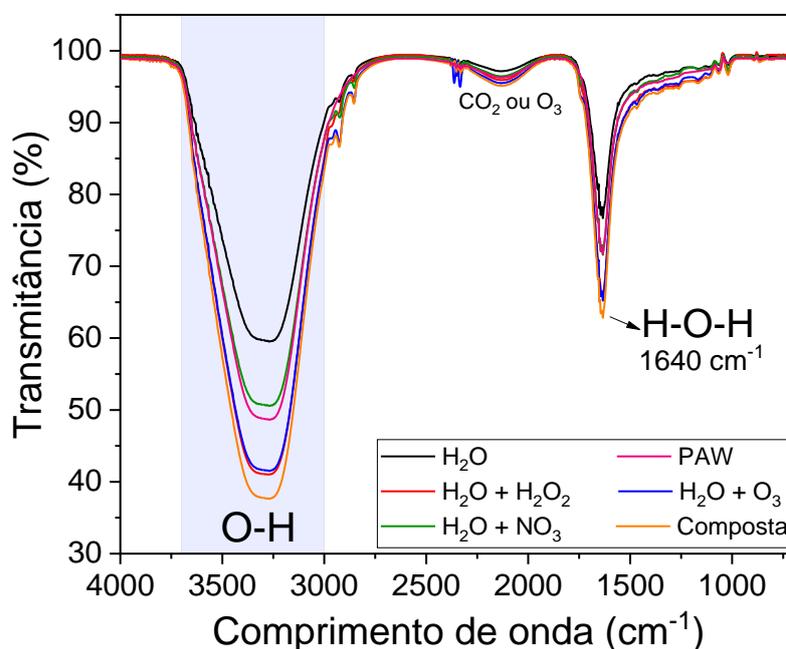
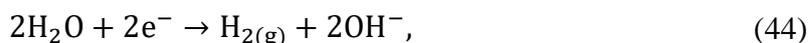


Figura 20 – Espectro de transmissância das medidas de ATR FT-IR para água, PAW e soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, ozônio, nitrato e composta pelas três espécies.

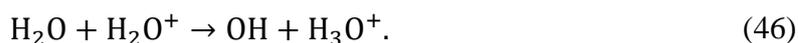
A Figura 21 mostra o espectro UV-Vis das soluções aquosas e das PAW. A linha de base corresponde a água, logo todos os sinais se referem a espécies não presentes na água. Essa análise contribui para confirmar a composição da PAW. A amostra de PAW apresenta picos mais pronunciados e a absorvância é mais alta em comparação com as outras soluções, indicando uma maior diversidade e concentração de espécies reativas presentes. Para a solução aquosa de nitrato e a solução composta, é possível observar algumas regiões características de alguns picos que são semelhantes ao observado na PAW. Os comprimentos de onda de 203 e 220 nm são atribuídos à presença de nitratos (LIU et al., 2019; OH et al., 2018), logo a

absorbância é alta nessa região para as soluções que contém esta espécie. O nitrato também é observado na região em torno de 300 nm (Figura 21b). As soluções aquosas de nitrato e a composta são as que mais se aproximam do que é observado para PAW. Contudo a intensidade da absorbância é menor e o perfil difere mais acima de 220 nm.

Em 230 nm há um pico pronunciado na análise da PAW que não aparece para nenhuma outra amostra. Sabe-se da literatura que este comprimento de onda se refere a presença de radical OH (CHIPMAN, 2008). Está é uma espécie produzida no plasma de tempo de vida curto, em torno de microssegundos, o que dificulta a difusão dela para a água. Contudo, essa espécie é observada na água ativada na forma neutra, como radical OH, ou como íon OH<sup>-</sup> (VERLACKT; VAN BOXEM; BOGAERTS, 2018). O OH pode ser produzido dentro do líquido por meio de reações entre as espécies. A decomposição do ozônio pode produzir radicais OH (SAMUEL STUCKI, 1987). A dissociação da água devido a colisão de elétrons de alta energia vindos do plasma produz íons OH (BRUGGEMAN et al., 2016; RUMBACH et al., 2015a):



e OH também é formado por meio da ionização da água:



Embora já tenha sido estudado intensivamente, o transporte de elétrons através da interface plasma-líquido é pouco compreendido. Os elétrons são hidrofóbicos e frequentemente inseridos inicialmente na água como uma partícula de alta energia, energias altas o suficiente para superar qualquer barreira que possa inibir sua absorção. Estes elétrons solvatados colidem nas partículas de água provocando reações que produzem novas espécies (LIU et al., 2022; RUMBACH et al., 2015b, 2015a).

A banda do peróxido de hidrogênio é observada na região inferior a 190 nm. Mesmo este sendo o limite da medida, é possível notar que a absorbância aumenta próxima esta região com tendência a atingir o máximo na região esperada. Este resultado é semelhante ao observado por Oh et al. (2018) (OH et al., 2018) e Liu et al. (2019) (LIU et al., 2019).

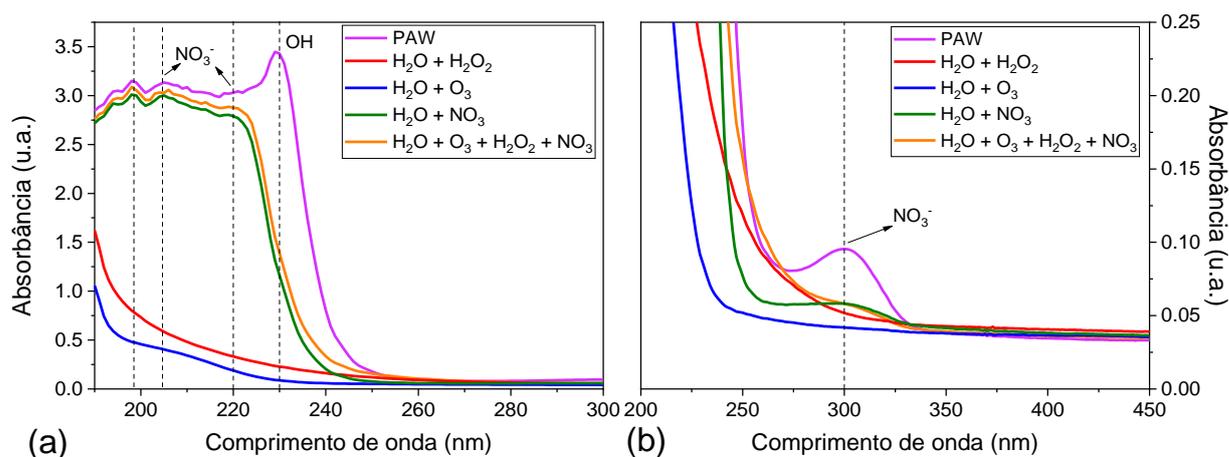


Figura 21 – UV-vis das soluções aquosas e da água ativada a plasma.

As análises da PAW e das demais soluções dão um indicativo da composição da água ativada a plasma produzida neste trabalho. Apenas incluir na água as RONS que foram identificados com mais facilidade, nitrato, peróxido de hidrogênio e ozônio, auxilia a entender a contribuição de cada uma delas, mas não é capaz de reproduzir o que é observado para a PAW. Os parâmetros físico-químicos ainda estão relativamente distantes do esperado (Tabela 5). Contudo, a solução composta apresentou um caráter oxidante como o da PAW, indicando que reações devem ocorrer entre essas espécies. As análises de UV-vis, indicaram a presença de OH que também pode ser ionizado dentro do líquido. O íon de OH pode contribuir para o aumento da condutividade observada na PAW e tanto ele quanto a espécie neutra também contribuem para o aumento do potencial de oxirredução. Outras espécies reativas de oxigênio já foram observadas em águas ativadas, como radicais ânion superóxido ( $\cdot O_2^-$ ), ácidos fracos como HNO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> e ONOOH (VERLACKT; VAN BOXEM; BOGAERTS, 2018; WANG et al., 2022) que podem contribuir para acidificação da PAW, contudo, não foi possível identificar estas espécies na PAW ou nas soluções aquosas.

### 4.3 Deposição de $\text{Al}_2\text{O}_3$ por ALD utilizando $\text{H}_2\text{O}$ , PAW e soluções aquosas de RONS como precursor oxidante

#### 4.3.1 $\text{H}_2\text{O}$ e PAW

A água ativada a plasma, cujos parâmetros físico-químicos estão descritos na Tabela 5, foi utilizada como precursor oxidante na deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD. Figura 22a mostra a espessura dos filmes depositados a  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ$  e  $200^\circ\text{C}$  para 250, 500 e 1000 ciclos de deposição. As retas correspondem ao ajuste linear das medidas de espessura sendo que o coeficiente angular corresponde ao GPC na Figura 22b. A barra de erro corresponde ao desvio padrão das medidas em relação a linearização.

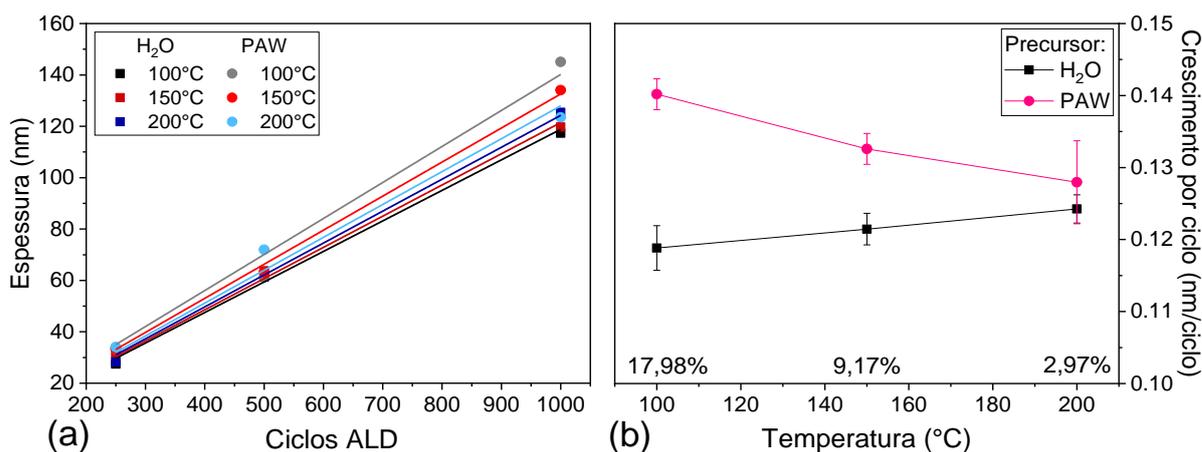


Figura 22 – Espessura dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em função do número de ciclos ALD para as temperaturas de  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  (a) e crescimento por ciclo (GPC) em função da temperatura para as deposições utilizando  $\text{H}_2\text{O}$  e PAW (b). O valor em porcentagem corresponde ao aumento no GPC para a PAW em relação com a água.

Ao analisar a espessura dos filmes observa-se que ela aumenta linearmente com o número de ciclos para ambos os precursores, o que é esperado para um processo de ALD bem controlado (ARTS et al., 2022; LESKELÄ; RITALA, 2002). Essa linearidade indica que cada ciclo de deposição contribui de maneira consistente para o crescimento do filme. Comparando os dois precursores, percebe-se que, para todas as temperaturas testadas ( $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ ), a PAW resulta em espessuras de filme maiores do que a água, atingindo um aumento de 17,98 % para  $100^\circ\text{C}$ . Conseqüentemente, o GPC dos filmes em função da temperatura de

deposição é maior para todas as temperaturas (Figura 22b). Para a água, o GPC tem um leve aumento em função da temperatura. Já para a PAW, o efeito da temperatura é mais pronunciado e o GPC diminuiu com o aumento da temperatura.

No primeiro trabalho publicado sobre a PAW-ALD, Chaves et al. observou um aumento de 16,4% ao utilizar uma PAW com pH de 3,1 produzida por um sistema *gliding arc* como precursor na deposição a 150°C (CHAVES et al., 2023; CHAVES, 2022). Para o pH de 2,7, semelhante ao da PAW produzida no sistema *pin-to-liquid*, o aumento na espessura foi de 9,0% muito próximo ao observado neste trabalho, de 9,17%. A PAW produzida no sistema *gliding arc* possui uma composição e propriedades físico-químicas diferentes, como pode ser observado na Tabela 6. A concentração de RONS é maior na PAW com pH semelhante produzida no sistema *gliding arc*, chegando a ser superior ao quádruplo do observado na PAW do *pin-to-liquid*. Além disso, uma das diferenças é a presença de  $\text{NO}_2^-$ . Contudo, mesmo com uma concentração maior de RONS o aumento no GPC de filmes depositados a 150°C é próximo (Figura 23), indicando que o efeito causado pela PAW não é apenas causado pela presença de espécies como  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na PAW, como proposto por Chaves e coautores.

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos e concentração de RONS para as PAW produzidas pelos sistemas *pin-to-liquid* após ativação de 100ml por 30 minutos e *gliding arc* para 40ml com ativação por 60 minutos (CHAVES et al., 2023) com pH próximo. O \* indica que a concentração é maior do que o intervalo de medida do equipamento.

Parâmetro	<i>Pin-to-liquid</i> (30 Minutos – 100ml)	<i>Gliding Arc</i> (60 Minutos – 40ml)
pH	2,62	2,7
$\sigma$ ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	627,2	800
ORP (mV)	248,4	239
TDS (mg/L)	250,3	560
Concentração (ppm)	<i>Pin-to-liquid</i> (30 Minutos – 100ml)	<i>Gliding Arc</i> (60 Minutos – 40 ml)
[ $\text{O}_3$ ]	0,42 $\pm$ 0,06	>2,0*
[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]	46,0 $\pm$ 3,7	177,4
[ $\text{NO}_3^-$ ]	26,7 $\pm$ 4,0	193,7
[ $\text{NO}_2^-$ ]	0,0	38,4
[ $\text{H}^+$ ]	2,40	2,00

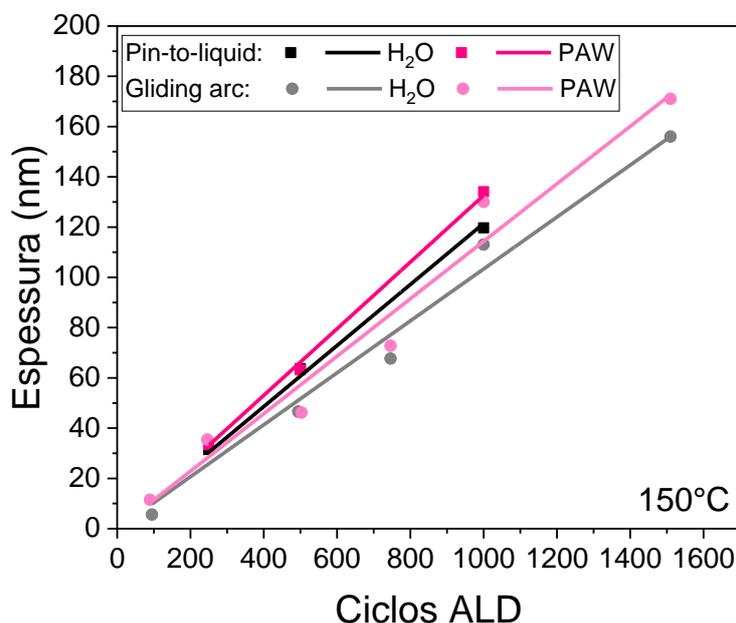


Figura 23 – Espessura de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados a  $150^\circ\text{C}$  utilizando água e PAW como oxidantes. As medidas correspondem aos filmes deste trabalho com a PAW produzida no sistema *pin-to-liquid* e do trabalho de Chaves et al. que utilizou o *gliding arc* (CHAVES et al., 2023).

A utilização de água como oxidante é algo amplamente estudado e bem compreendido, o oposto acontece para a PAW, por ser uma nova variação da técnica de ALD (CHAVES et al., 2023). Comparando os resultados para  $\text{H}_2\text{O}$  com dados da literatura, os valores de espessura e o aumento do GPC com a temperatura estão de acordo com o que é relatado (KIM et al., 2022; POTTS et al., 2010; VAN HEMMEN et al., 2007; VANDALON; KESSELS, 2017). Para a PAW, ainda não há nenhum estudo sobre o efeito da temperatura no filme para comparar. O efeito observado com PAW é semelhante ao observado na deposição em que plasma é utilizado como precursor oxidante, o PEALD. Nesta técnica de deposição, o aumento da espessura é mais pronunciado para baixas temperaturas e o GPC decresce com o aquecimento do substrato (PROFIJT et al., 2011; VAN HEMMEN et al., 2007; VANDALON; KESSELS, 2016, 2017). O aumento do GPC em relação a ALD convencional é comumente explicado pela melhor eficiência do plasma em oxidar a superfície em baixas temperaturas. Em baixas temperaturas, a água não é eficiente em remover os sítios  $-\text{CH}_3$  da superfície deixando sítios remanescentes (VANDALON; KESSELS, 2016). A diminuição com a temperatura é atribuída a reações de recombinação termicamente ativadas de grupos hidroxila na superfície, a chamada

desidroxilação (VAN HEMMEN et al., 2007; VANDALON; KESSELS, 2016). Plasma de  $O_2$  e PAW são precursores diferentes com composição química, propriedades e mecanismos químicos diferentes, contudo o comportamento semelhante em função da temperatura nos dá indícios de como a PAW age durante a ALD. Mostra que a PAW é mais eficiente em oxidar a superfície em relação a  $H_2O$ , principalmente em baixa temperatura, sendo esta uma vantagem em utilizar este precursor.

O modelo cinético de superfície foi aplicado para simular a deposição utilizando TMA+ $H_2O$  e, também, TMA+PAW. Para a PAW, as espécies  $H_2O_2$  e  $O_3$  presentes na composição da PAW foram incluídas durante o pulso oxidante. Chaves et al. propôs em seu trabalho que estas RONS seriam as responsáveis pelo aumento do GPC do filme pois são espécies que já são usadas como precursores e reagem durante a deposição de  $Al_2O_3$  utilizando TMA. Além disso, eles observaram que a produção de  $CH_4$  no pulso oxidante é maior para a PAW, indicando que mais reações acontecem neste pulso e que correspondem ao peróxido de hidrogênio e ozônio (CHAVES et al., 2023).

No modelo, a pressão parcial de  $H_2O_2$  e  $O_3$  foi calculada como uma fração da pressão parcial de água que entra no reator na forma de vapor. Foi assumido que a fração de peróxido de hidrogênio e ozônio no vapor é a mesma com que elas são encontradas na PAW (Tabela 4). A Figura 24 mostra os resultados obtidos para essas simulações feitas em função da temperatura do substrato. Para a água, o resultado teórico está em concordância com os dados experimentais, o GPC aumenta com o aquecimento do substrato. Para as temperaturas de  $150^\circ C$  e  $200^\circ C$ , os valores teóricos estão próximos dos valores medidos. Contudo, para  $100^\circ C$  o valor diverge, o GPC decresce mais no modelo. Isto se deve aos parâmetros utilizados no modelo, como as constantes de reação e de dessorção que dependem da temperatura (eq. 47 e 48).

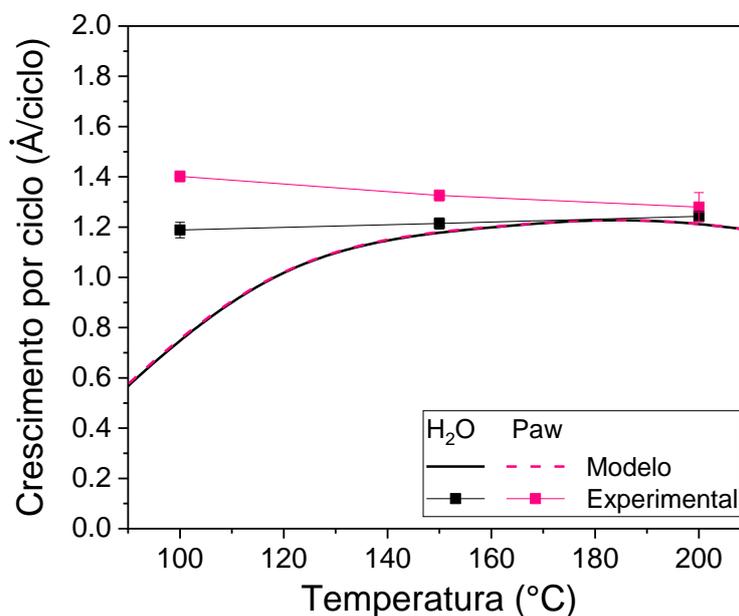


Figura 24 – Crescimento por ciclo em função da temperatura experimental e simulado para água e PAW como precursor oxidante.

A Figura 25 mostra a variação temporal das frações de cobertura de superfície para o DMA, MMA, OH e MMAOH durante o processo de ALD a 100°C e a 150°C, com TMA e H<sub>2</sub>O como precursores. A simulação inicia com toda a superfície coberta por sítios OH. O primeiro pulso é de TMA, que reage com os grupos OH na superfície do substrato reduzindo  $\theta_{OH}$  enquanto as espécies MMA e DMA são geradas. A predominância de MMA na cobertura da superfície, em comparação com DMA, é atribuída à estequiometria do filme, o MMA tem ligação a dois sítios de OH (conforme mostrado na Figura 7).

Após o pulso do TMA, ocorre a purga. A fase de purga subsequente possibilita que qualquer TMA remanescente dentro do reator continue reagindo com os sítios de superfície disponíveis; no entanto, essa reação rapidamente diminuiu à medida que o precursor é removido do reator pela purga (Figura 26), resultando na estabilização das frações de cobertura de superfície, conforme corroborado por Travis e (TRAVIS; ADOMAITIS, 2013).

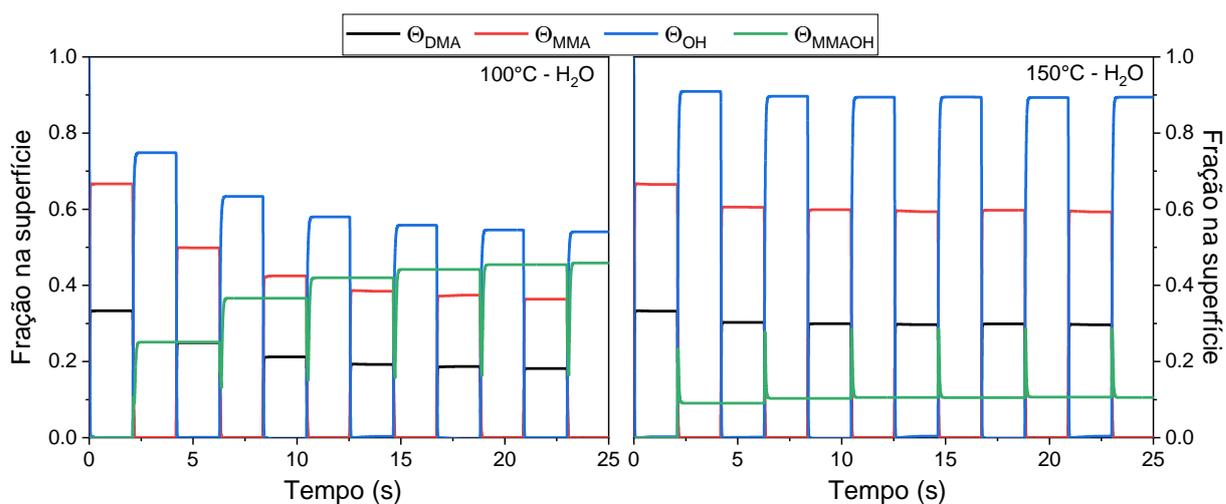


Figura 25 – Evolução temporal das frações de cobertura de superfície para DMA, MMA, OH e MMAOH durante a deposição Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD com os precursores TMA+H<sub>2</sub>O a 100°C (a) e 150°C (b).

Quando o pulso de H<sub>2</sub>O é iniciado os grupos OH são produzidos novamente através de reações com DMA e MMA, reduzindo suas frações na superfície enquanto aumenta a fração de OH,  $\theta_{OH}$ . Concomitantemente, a espécie MMAOH é gerada pela interação da água com DMA, que contribui para regenerar grupos OH. Após o pulso do precursor oxidante, ocorre a purga.

Analisando a Figura 25 nota-se que a fração de  $\theta_{MMAOH}$  leva cerca de quatro ciclos para se estabilizar, conforme referenciado em (GAKIS et al., 2019b). O valor de saturação de  $\theta_{MMAOH}$  é maior para 100° C do que para 150° C, assim como para o  $\theta_{OH}$ , o que mostra que a água não é tão eficiente em oxidar a superfície em baixa temperatura. Ao reduzir a produção de sítios OH, dificulta a reação do TMA com a superfície no pulso seguinte, levando à redução da fração que o DMA e MMA atingem após a saturação. Isso afeta diretamente a espessura do filme, que é função da concentração de O e Al na superfície, levando à redução do GPC ao reduzir a temperatura de 150° C para 100° C como mostra Figura 24.

Cada novo pulso de TMA reinicia o ciclo, interagindo com os sítios de OH reabastecidos e dando continuidade a sequência de reações de superfície. Essa natureza cíclica do processo de ALD é crucial para o controle do crescimento e da composição do filme, pois alterna metodicamente entre a adição de espécies químicas e a restauração de sítios reativos, garantindo cinéticas de superfície consistentes durante a deposição.

Durante o ciclo ALD, a pressão dentro do reator varia no tempo de acordo com cada etapa do ciclo. A Figura 26a ilustra as pressões parciais de TMA, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e das espécies

geradas nas reações,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Durante o pulso, a entrada do precursor no reator causa o aumento abrupto na pressão parcial. Ao mesmo tempo em que há entrada de gás no sistema, este também é removido pelo bombeamento e consumido nas reações, contudo a taxa de entrada supera o consumo e a pressão aumenta durante todo o pulso. Assim que a purga inicia, a pressão começa reduzir devido a purga. As reações ocorrem até o instante em que todo o vapor excedente é removido do sistema. Como a fração de ozônio e peróxido de hidrogênio na água ativada é baixa, a pressão parcial destas espécies é praticamente nula. Conseqüentemente, a pressão parcial dos produtos das reações dessas espécies também é próxima de zero.

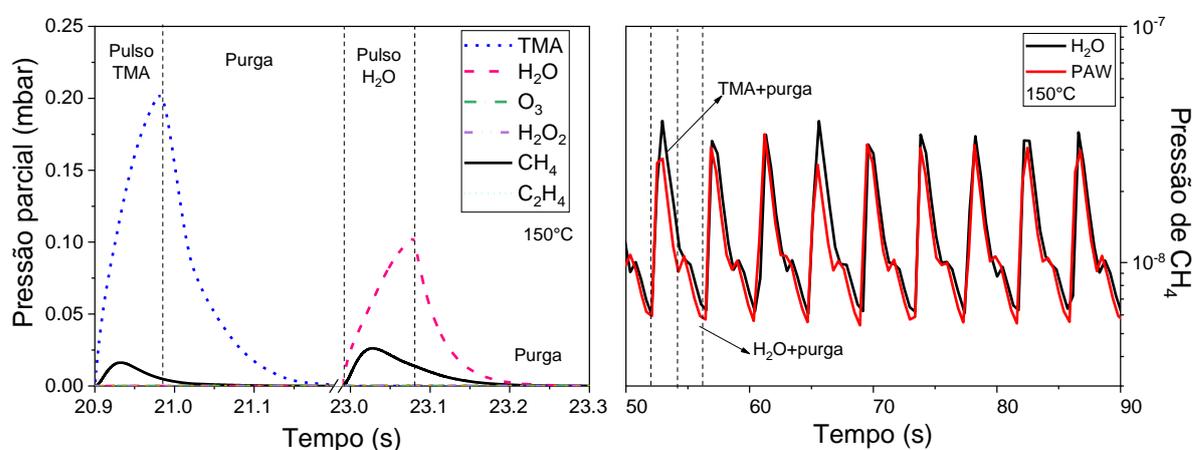


Figura 26 – Variações na pressão parcial de TMA,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  a 150°C para a simulação com PAW como precursor oxidante (a) e pressão parcial de  $\text{CH}_4$  medida durante as deposições a 150°C para  $\text{H}_2\text{O}$  e PAW (b).

A Figura 26 também mostra os possíveis produtos das reações dos precursores com a superfície,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ , na deposição com PAW a 150°C. As reações do TMA e da água com a superfície produzem  $\text{CH}_4$  que desorve da superfície na fase gasosa (Figura 26a). Durante o pulso de TMA, três moléculas de  $\text{CH}_4$  são produzidas para cada duas moléculas de TMA (Figura 7). No pulso de água, uma molécula de  $\text{CH}_4$  é formada na reação da água com MMA, e mais duas foram produzidas na reação com DMA. Isso mantém a estequiometria da reação de formação de alumina (Equação 5). Nas simulações, observa-se que a pressão parcial de metano é um pouco maior durante o pulso do precursor oxidante indicando que mais reações ocorreram durante este pulso até que a saturação da superfície seja alcançada. Experimentalmente a pressão parcial de metano é maior no pulso do TMA, ou seja, sua produção é maior neste pulso indicando que mais reações estão acontecendo (Figura 26b).

Assim como observado nas simulações, a pressão parcial de TMA excede a de água durante o ciclo ALD (Figura 26). O fluxo de entrada deste precursor no sistema é maior do que para a água (Tabela 2) atingindo um pico maior de pressão parcial e, também, de pressão total no reator durante este pulso. A pressão total no reator consiste na soma das pressões parciais de todas as espécies na fase gasosa, como os precursores que não reagiram e as moléculas que desorvem da superfície. O  $N_2$ , responsável pela purga e por carregar os gases pelo sistema, entra com uma taxa constante no sistema (150 sccm) e é removido dele também a uma taxa fixa (Eq. 39). Logo, a pressão parcial de  $N_2$  é constante durante toda a deposição e corresponde ao valor mínimo que a pressão total atinge (Figura 27). Os resultados obtidos por meio das simulações para a pressão total estão condizentes com o comportamento observado experimentalmente. Durante os pulsos, a pressão total cresce e atinge um valor máximo devido a contribuição das pressões parciais dos precursores e dos produtos das reações. A purga faz com que a pressão caia até restar apenas nitrogênio no sistema (Figura 27). Os valores das pressões experimentais são levemente maiores do que o obtido nas simulações. Isto indica que a taxa de remoção dos gases no modelo é maior do que ocorre experimentalmente. Contudo, levando em conta que o modelo é zero-dimensional e não leva em conta a dinâmica dos fluxos dentro do reator, os resultados das simulações estão dentro do esperado.

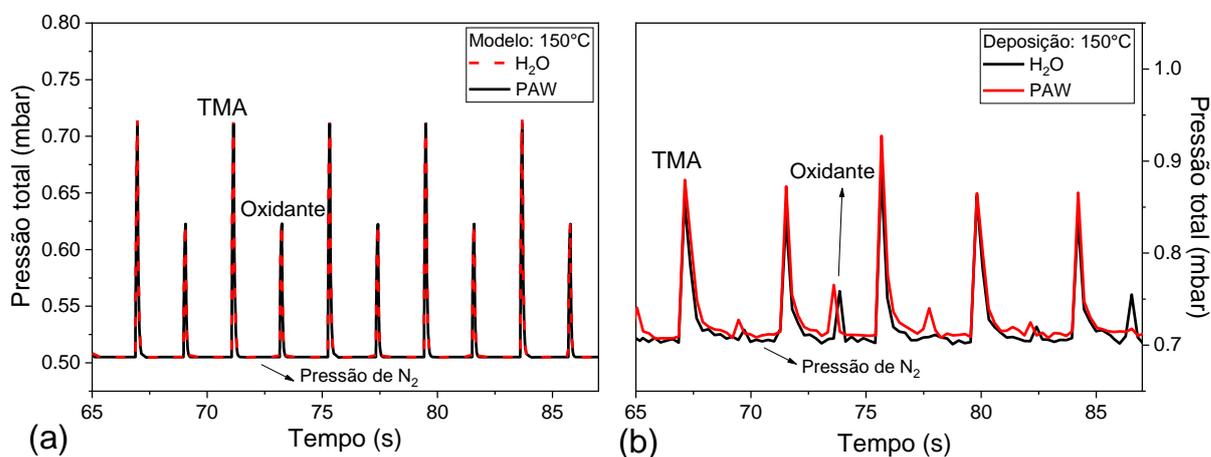


Figura 27 – Pressão total no reator obtida na simulação (a) e experimentalmente (b) para os precursores  $H_2O$  e PAW a  $150^\circ C$ .

As deposições simuladas para a PAW tiveram o mesmo resultado que para a água (Figura 24). No modelo, é assumido que a fração de RONS presente no vapor de água que entra no reator é a mesma medida no líquido resultando numa pressão parcial insignificante de  $O_3$  e  $H_2O_2$  para interagir com a superfície. Incluir apenas o  $H_2O$  e o  $O_3$  não é o suficiente para simular

os mecanismos químicos que ocorrem na deposição PAW-ALD. Esta era a hipótese inicial para a explicação do aumento do GPC para esse oxidante uma vez que o que foi observado na Figura 24 indica que a PAW é um melhor oxidante em relação a água. As análises físico-químicas da PAW mostraram que após a ativação, o potencial de oxirredução aumenta significativamente, logo a PAW se torna realmente mais oxidante do que a água (Tabela 5). Também foi observado que apenas incluir peróxido de hidrogênio ou ozônio na água não é capaz de aumentar o ORP a ponto de deixá-lo positivo. O que entra em acordo com o que é observado ao simular a deposição incluindo estas espécies, elas não contribuem para a oxidação da superfície na concentração baixa em que são encontradas na PAW. Peróxido de hidrogênio e ozônio são utilizados como precursores oxidantes, mas em altas concentrações (ELLIOTT et al., 2006; FAN; SUGIOKA; TOYODA, 1991; NAM et al., 2019).

Para investigar qual das RONS estaria contribuindo para o aumento da espessura do filme depositado por PAW-ALD, deposições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ALD foram realizadas utilizando as soluções aquosas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  e uma composta com as três espécies. Estas soluções são as mesmas caracterizadas e analisadas na seção anterior. A Figura 28a mostra a espessura dos filmes depositados a  $150^\circ\text{C}$  para 250, 500 e 1000 ciclos ALD para todos os precursores. A reta representa a linearização dos pontos com o coeficiente angular sendo o GPC apresentado na Figura 28b.

Para as soluções aquosas de ozônio e peróxido de hidrogênio as espessuras dos filmes não sofrem variação significativa, se mantendo iguais ao da água. O que está de acordo com o observado nas simulações (Figura 24), essas espécies não contribuem para o aumento do GPC. As soluções com nitrato elevaram a espessura dos filmes em comparação com a água, mas não atingiram o valor observado para a PAW.

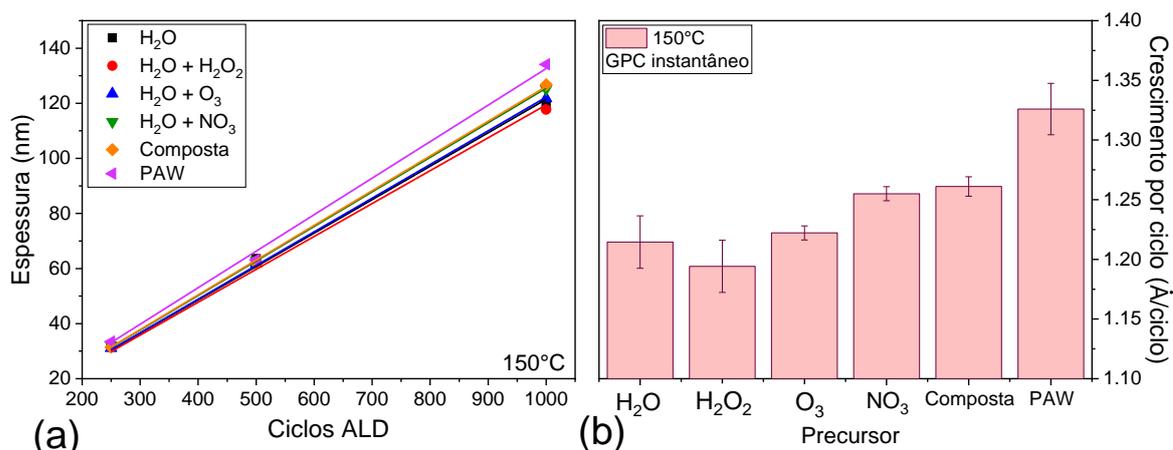


Figura 28 – Espessura dos filmes depositados a 150°C em função do número de ciclos para diferentes precursores oxidantes (a) e o GPC instantâneo obtida a partir da linearização das medidas.

Nas análises físico-químicas dos precursores, as soluções que contém nitrato em sua composição são as que apresentaram maior variação dos parâmetros em relação a água e mais se aproximaram do que é observado para a PAW. Ao depositar filmes utilizando a solução de nitrato e a composta, ele foi observado, foram as únicas que tiveram alguma mudança significativa. Isto indica que o nitrato é um componente importante na PAW influenciando as propriedades e aplicações dela.

Nas próximas seções será discutido com mais detalhes as deposições para esses precursores contando com RONS em sua composição.

#### 4.3.2 Soluções aquosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>

Peróxido de hidrogênio e ozônio são precursores oxidantes conhecidos na literatura para a deposição de alumina (FAN; SUGIOKA; TOYODA, 1991; FAN; TOYODA, 1992; KAYANUMA et al., 2021; KESKIVÄLI et al., 2018; KIM et al., 2002; MOUSA; OLDHAM; PARSONS, 2014; RAI; VANDALON; AGARWAL, 2010; YASUHITO; MURATA HAYATO, TAKA HIROSHII; KAMEOKA TAKASHI, TOMITA NOBUYASU, 2022). O peróxido de hidrogênio é comumente utilizado nas deposições na forma de concentrações aquosa, como no trabalho de Nan et al. em que uma solução possui 29% de peróxido de hidrogênio (NAM et al., 2019). Eles observaram um aumento na espessura dos filmes depositados a 80° C. Contudo, a concentração usada é várias ordens de grandeza maior em

relação a encontrada na PAW (Tabela 4). Já o ozônio é geralmente utilizado na forma pura. Com o intuito de identificar a partir de qual concentração essas duas espécies começam a afetar o crescimento do filme, simulações foram realizadas variando este parâmetro para as temperaturas de 100°C, 150°C e 200°C.

As Figuras 29(a) e (b) mostram resultados das simulações sobre como o GPC de filmes de alumina variam em função da fração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, respectivamente, em relação a água. Esta fração foi definida em relação a pressão parcial das espécies. O GPC varia de forma similar para as duas espécies quando estas estão dissolvidas em água e segue a mesma dependência com a temperatura observado na Figura 24. A partir da fração 10<sup>-2</sup>, que equivale a 1% da quantidade de água no volume do reator, as espécies começam a afetar o crescimento do filme, sendo mais significativo para 100° C. O efeito diminui com o aumento da temperatura, como também pode ser observado nas Figura 29 (c) e (d).

Quando apenas ozônio ou peróxido de hidrogênio são utilizados como precursores oxidantes (Figura 29 (c) e (d)), a espessura do filme decresce com o aumento da temperatura do substrato. O mesmo comportamento é observado em outros trabalhos como de Yasuhito et al. (YASUHITO; MURATA HAYATO, TAKA HIROSHII; KAMEOKA TAKASHI, TOMITA NOBUYASU, 2022) e Nam et al. (NAM et al., 2019) que compararam a deposição para diferentes precursores oxidantes, e o de Elliot et al. que estudou a deposição utilizando ozônio (ELLIOTT et al., 2006). Para baixas temperatura, o GPC é significativamente maior para eles em relação à água, chegando a ser o dobro do valor para temperaturas menores do que 100° C. Um comportamento semelhante foi observado para a PAW. Com o aumento da temperatura, o GPC para água aumenta e em torno de 180° C atinge os valores obtidos para O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quando o ozônio ou o peróxido de hidrogênio estão diluídos na água em baixas concentrações, como na ordem de 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-1</sup>, a dependência do GPC com a temperatura é a mesma da água e há pouca ou nenhuma diferença na espessura. Isto está de acordo com o observado experimentalmente neste trabalho e, também, por Chaves et al. (CHAVES et al., 2023), a concentração de ozônio e peróxido de hidrogênio não afeta diretamente o aumento da espessura do filme. É esperado que mesmo com pressões parciais muito baixas, elas, ao entrarem em contato com a superfície irão reagir, mas com uma taxa de reação muito baixa.

Ao aumentar a concentração para a situação em que a pressão parcial é a mesma que da água, a espessura aumenta e a dependência com a temperatura se torna uma soma dos efeitos observados para as espécies separadamente. Em baixas temperaturas, prevalece o efeito observado para a água e a espessura é menor do que utilizando O<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Com o aquecimento,

o GPC cresce até atingir um máximo a partir do qual começa a diminuir, mas a espessura se mantém maior do que utilizando apenas água como precursor. Logo, a presença destas RONS numa solução contribui para o aumento da espessura do filme quando utilizadas em altas concentrações.

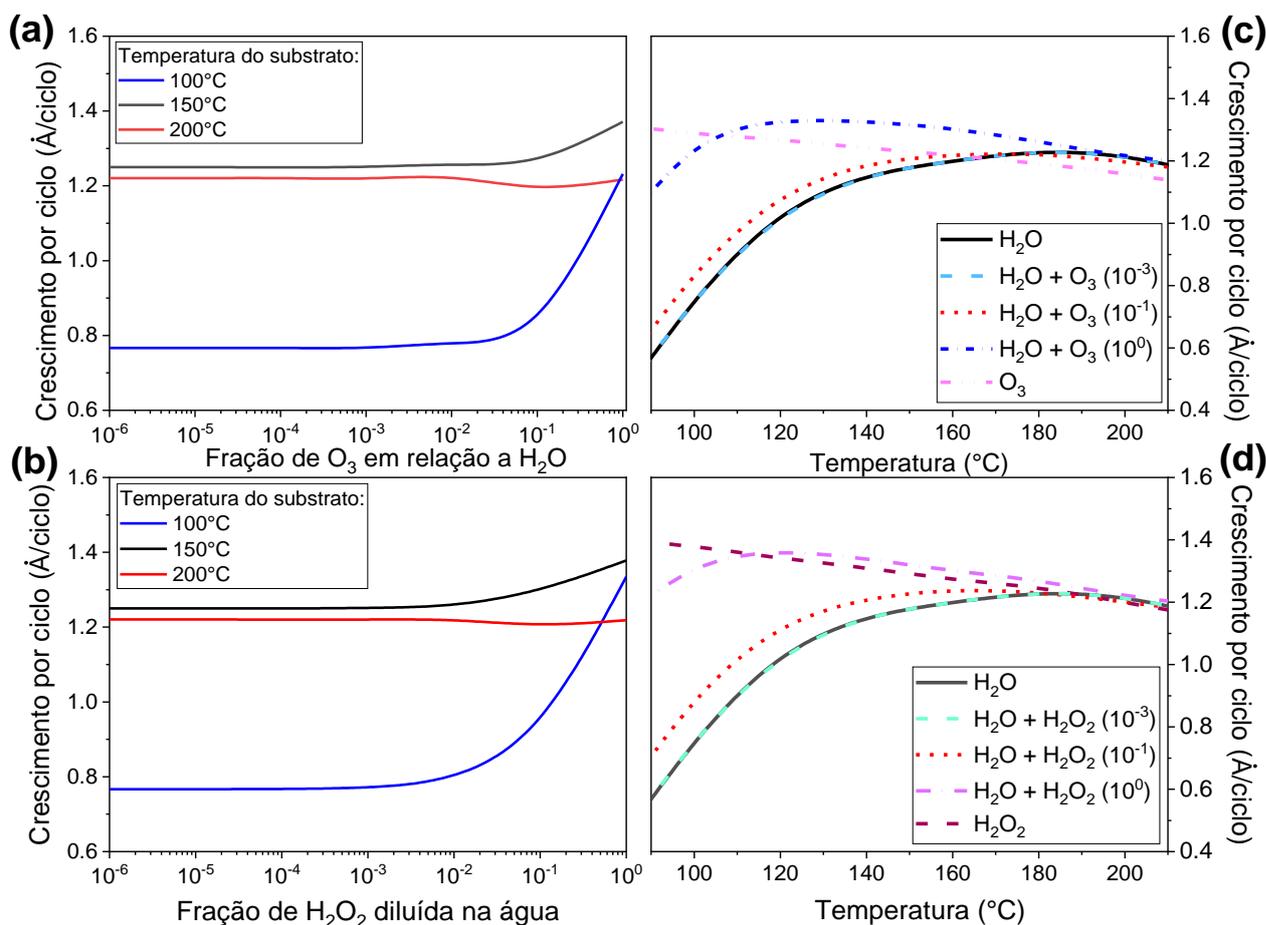


Figura 29 – Crescimento por ciclo em função da fração de  $O_3$  (a) e  $H_2O_2$  (b) na água para 100°C, 150°C e 200°C obtidos por meio de simulações. E o crescimento por ciclos para diferentes concentrações de  $O_3$  (c) ou  $H_2O_2$  (d) em função da temperatura do substrato.

A taxa de deposição por ciclo é governada pelo balanço entre reação e dessorção das moléculas adsorvidas na superfície, processos descritos pelas constantes de reação e de dessorção que são função das energias de ativação (Eqs. 32 e 34). As constantes fornecem informações em relação à facilidade de uma determinada espécie reagir. A Figura 30 mostra a razão entre a constante de reação e a soma da constante de reação com a de dessorção para os oxidantes adsorvidos sobre MMAOH, MMA e DMA. Essa razão indica a probabilidade de a molécula adsorvida na superfície reagir. Para as espécies  $O_3$  e  $H_2O_2$ , a constante de reação é

muito maior do que a de dessorção o que faz com que a probabilidade dessas moléculas reagirem após adsorverem na superfície é próxima de 100%. Para a reação ou a dessorção ocorrer, a molécula precisa possuir uma energia superior a energia de ativação do processo. O aquecimento ocorre devido ao contato com o substrato e no modelo é assumido que a molécula possui a mesma temperatura que ele. Para o ozônio e peróxido de hidrogênio, a energia de ativação de reação é menor do que de dessorção, logo, a molécula precisa de menos energia para reagir do que para deixar a superfície. Isto faz com que estas espécies oxidem com facilidade a superfície inclusive em baixa temperatura, como observado anteriormente. Para a água, a razão entre a constante de reação e a soma dos dois processos possui valores baixos comparado com o ozônio e o peróxido de hidrogênio. A água se torna um melhor oxidante à medida que a temperatura aumenta, a razão aumenta pois as moléculas ganham energia suficiente para reagir.

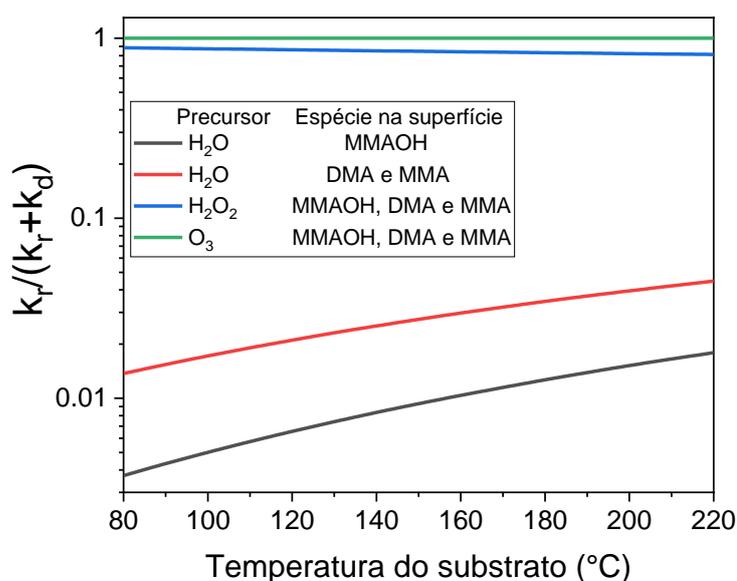


Figura 30 – Razão da constante de reação em relação a soma das constantes de reação e dessorção para H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> adsorvidas em MMAOH, MMA e DMA.

A Figura 31 apresenta a fração de cobertura da superfície durante um único pulso de ALD a 150° C para a deposição utilizando apenas água ou peróxido de hidrogênio e para soluções aquosas de peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações. É analisado o sexto pulso porque o  $\theta_{\text{MMAOH}}$  normalmente leva cerca de quatro ciclos para estabilizar (Figura 25). A dinâmica das espécies superficiais é semelhante para os diferentes precusores. Durante o pulso de TMA, em todas as condições,  $\theta_{\text{DMA}}$  e  $\theta_{\text{MMA}}$  aumentam na superfície, reduzindo  $\theta_{\text{OH}}$  e atingindo saturação durante a purga. O precursor remanescente no reator continua reagindo com

a superfície se ainda não ocorreu a saturação de sítios ativos. Durante o pulso do oxidante, ele reage com o DMA, MMA e MMAOH produzindo sítios OH na superfície.

Durante o pulso oxidante, a fração das espécies na superfície varia com o tipo de precursor. Ao iniciar este pulso, a fração de MMAOH e OH aumentam devido as reações na superfície. O  $\theta_{\text{MMAOH}}$  atinge um valor máximo e depois passa a diminuir. Ao longo do pulso, ele passa a reagir com a água adsorvida na superfície formando OH. Para as simulações considerando uma solução de peróxido de hidrogênio, uma fração maior de MMAOH reage formando OH na superfície, logo o  $\theta_{\text{OH}}$  aumenta. Reduzindo a fração de MMAOH na superfície, diminuiu a fração de carbono que pode ser encontrada no filme. Além disso, quando não há MMAOH remanescente na superfície, mais sítios OH serão produzidos para reagir com o TMA no próximo ciclo, resultando em frações maiores de DMA e MMA. Consequentemente, quanto mais OH é gerado durante o ciclo, maior será a taxa de crescimento do filme e a espessura. Para o caso em que água e peróxido de hidrogênio possuem a mesma pressão parcial,  $\theta_{\text{MMAOH}}$  é nulo ao final do pulso do oxidante e esta é a condição que resulta na maior espessura para o filme (Figura 29).

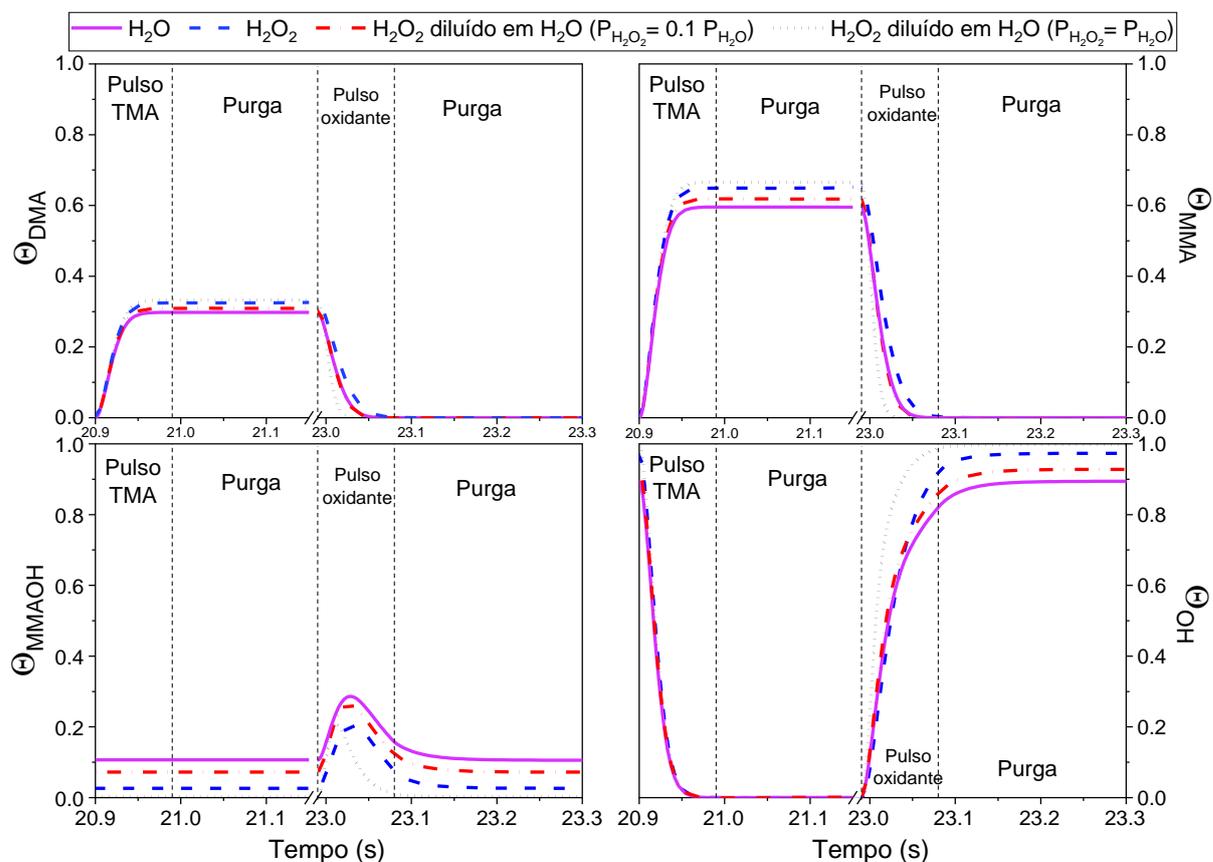


Figura 31 – Fração de recobrimento da superfície pelas espécies DMA, MMA, MMAOH e OH durante um ciclo ALD em 150°C. Os precursores oxidantes são H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e soluções aquosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com concentração de 0.1 e 1.

Um comportamento semelhante é observado para o ozônio (Figura 32). A deposição utilizando apenas água mostra que esse oxidante não é capaz de oxidar totalmente a superfície, restando sítios que não reagiram para produzir OH. Quando o segundo precursor é inserido, tanto O<sub>3</sub> quando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a capacidade de oxidação melhora, mas continuam sobrando sítios que não reagiram, reduzindo a fração de DMA e MMA no pulso do TMA. A fração de MMAOH na superfície não zera durante o pulso, restando espécies CH<sub>3</sub> na superfície que não reagiram para formar o OH. Os casos em que o segundo oxidante é incluído com alta concentração se mostraram os mais eficientes para a deposição. O oxidante adicional reage com os sítios remanescentes, saturando a superfície.

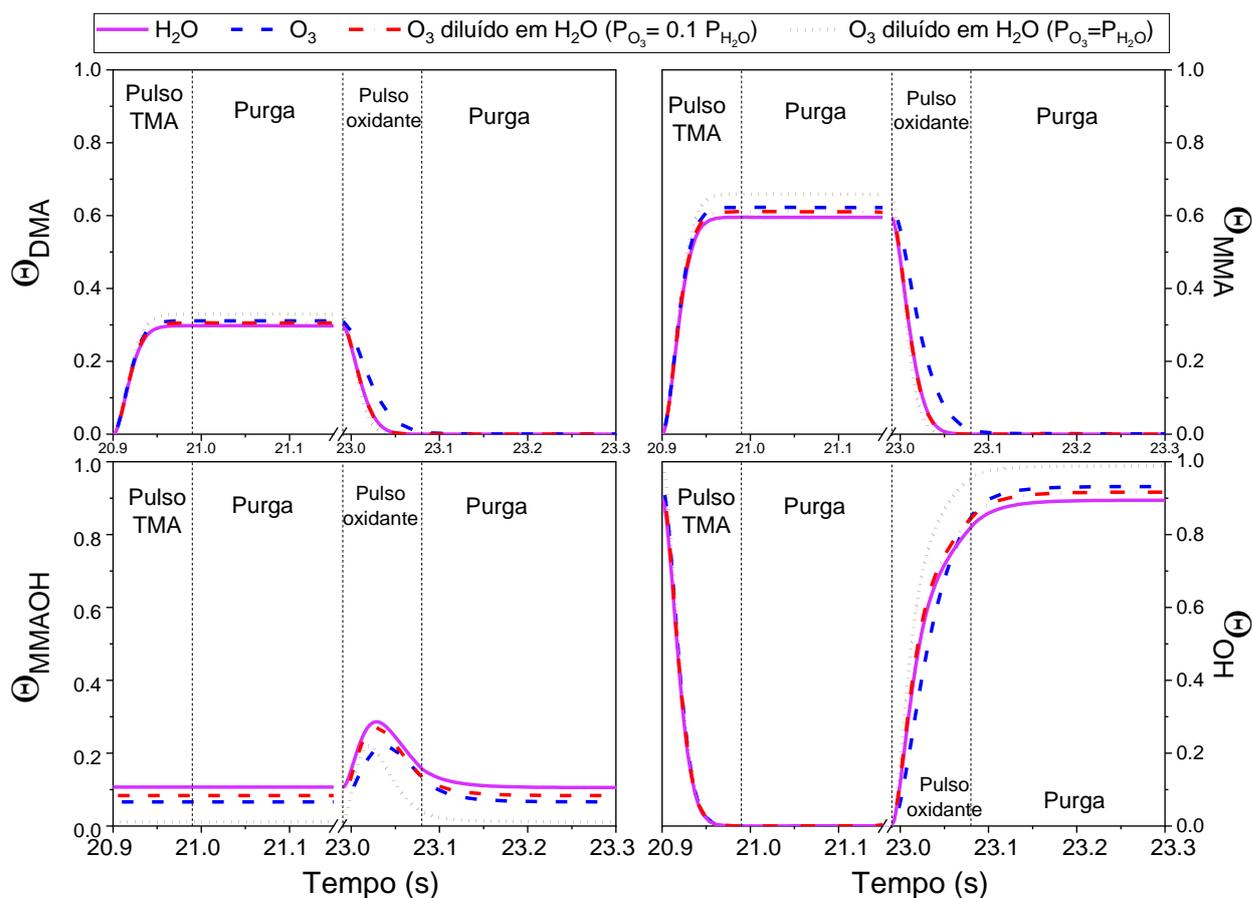


Figura 32 – Fração de recobrimento da superfície pelas espécies DMA, MMA, MMAOH e OH durante um ciclo ALD em 150°C. Os precursores oxidantes são H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> e soluções aquosas de O<sub>3</sub> com concentração de 0.1 e 1.

#### 4.3.3 Nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Na Figura 33 está o resultado de um teste experimental feito ao aumentar a concentração de nitrato na solução para verificar se isso aumentaria ainda mais a espessura. A variação é pequena mesmo quando a concentração foi praticamente quadruplicada. O GPC foi de 1,25 Å/ciclo com 27 ppm para 1,27 Å/ciclo com 100 ppm. Não há nenhum trabalho na literatura que utiliza nitrato como oxidante na ALD e não há informações sobre possíveis reações que possam ocorrer na superfície durante a deposição, impedindo incluir esta espécie no modelo cinético de superfície. Esta é uma sugestão de trabalho futuro pois há indícios de que o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> possa contribuir para a oxidação da superfície.

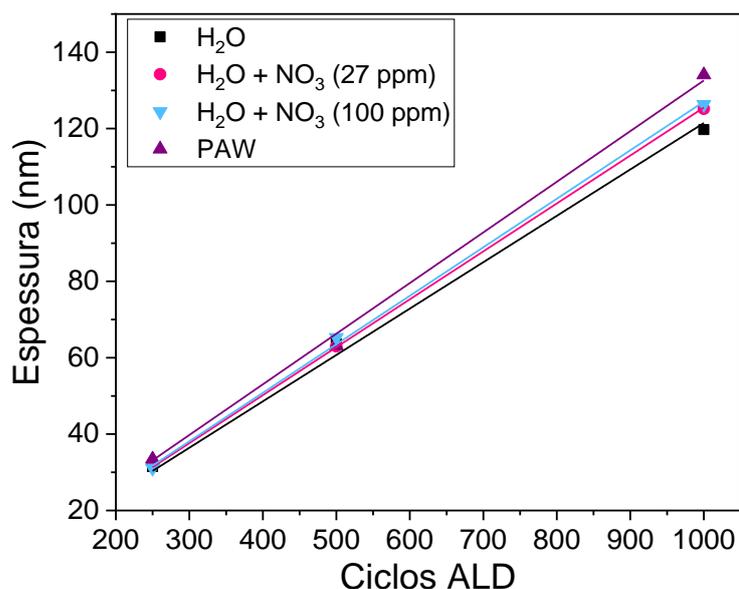


Figura 33 – Espessura dos filmes depositados a 150°C em função do número de ciclos tendo como precursores oxidantes para água, PAW e duas soluções aquosas de nitrato com concentrações diferentes.

Portanto, nota-se que o nitrato tem um papel importante na deposição utilizando PAW. Contudo, é necessário esclarecer como ocorre essa contribuição. Um caminho possível é a reação dele com o CH<sub>3</sub> presente na superfície produzido durante o pulso do TMA.

Outra hipótese para explicar como o nitrato contribui para a deposição envolve o fato de que o nitrato pode se ligar com a água formando *clusters*, como mostra a Figura 34. Já foram estudadas teoricamente estruturas em que o nitrato está ligado a até 7 moléculas de água (LIU et al., 2014; WANG et al., 2002; WATERLAND; STOCKWELL; KELLEY, 2001). As análises de Raman feitas nesse trabalho indicaram a possibilidade de haver a estrutura NO<sub>3</sub><sup>-</sup> · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> nas soluções que contém nitrato, como a composta e a PAW (Figura 19). A presença desses *clusters* nas soluções pode contribuir para que a água seja levada até a superfície, aumentando a taxa de adsorção de água na superfície e consequentemente, a taxa de reação e deposição.

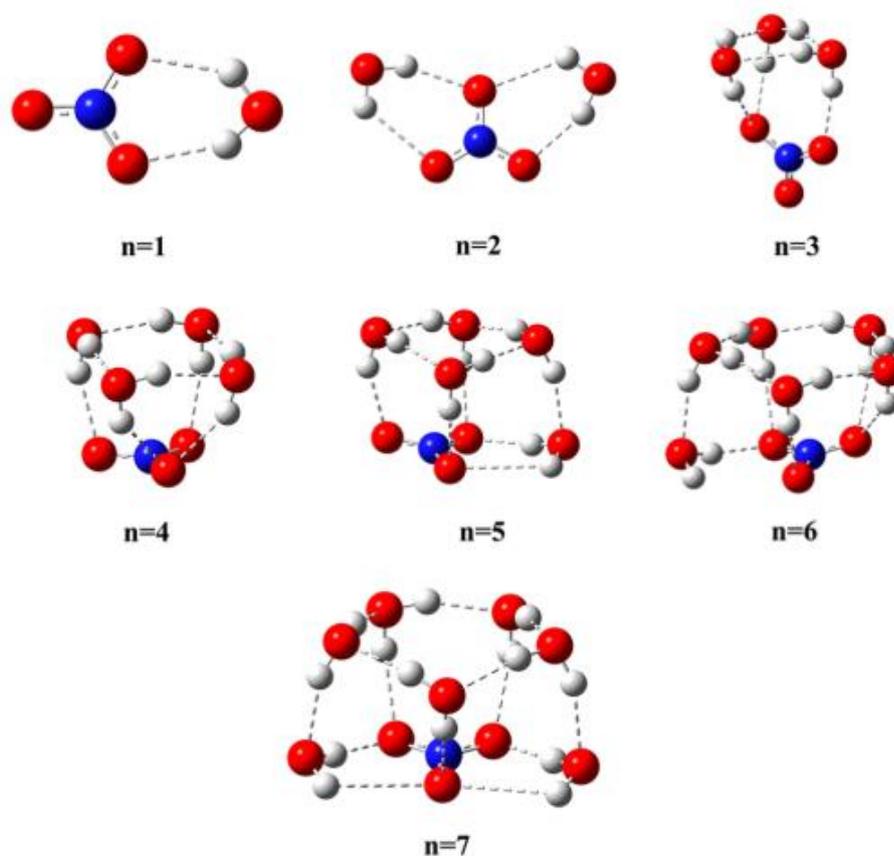


Figura 34 – Estruturas de menor energia de clusters de água com nitrato. A cor azul corresponde ao nitrogênio, a vermelha ao oxigênio e a branca ao hidrogênio. Retirada de (LIU et al., 2014).

#### 4.3.4 Caracterização dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$

A Figura 35 apresenta a análise espectral de FTIR de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado a  $150^\circ\text{C}$  utilizando TMA como precursor metálico e como precursores oxidantes  $\text{H}_2\text{O}$ , PAW e as soluções aquosas de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e a composta contendo as 3 espécies. Nos espectros de FTIR, a banda larga de  $900\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  sugere uma variedade de interações Al–O, o que é consistente com a presença de sítios de alumínio tetraédricos ( $\text{AlO}_4$ ) e octaédricos ( $\text{AlO}_6$ ) no filme (GAO et al., 2019).

A presença de picos de absorção associados a espécies de carbono, como as vibrações de alongamento C–O a  $1050\text{ cm}^{-1}$  e os modos simétricos e assimétricos de OCO a  $1326\text{ cm}^{-1}$  indica que contaminantes de carbono do precursor de TMA podem ser encontrados nos filmes (ZHU et al., 2018). Este é um problema comum na ALD, onde a remoção completa de precursores orgânicos pode ser desafiadora, especialmente em temperaturas de deposição mais

baixas, onde as taxas de dessorção dos subprodutos são reduzidas. O carbono remanescente em um filme pode afetar as propriedades dielétricas e a pureza da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que pode ser particularmente problemático para aplicações eletrônicas onde alta pureza e controle preciso da composição do filme são necessários (BRUGGEMAN; IZA; BRANDENBURG, 2017).

Em  $1107\text{ cm}^{-1}$  é identificada a banda que corresponde a ligação Si-O que surge devido a uma camada interfacial de óxido de silício (ZHU et al., 2018). Essa região é observada com mais intensidade para o filme depositado utilizando a solução de ozônio. O ozônio não é estável na água e rapidamente decompõe (BRUGGEMAN et al., 2016). A decomposição do ozônio diluído da água pode ter contribuído para a oxidação da superfície nos primeiros ciclos da deposição.

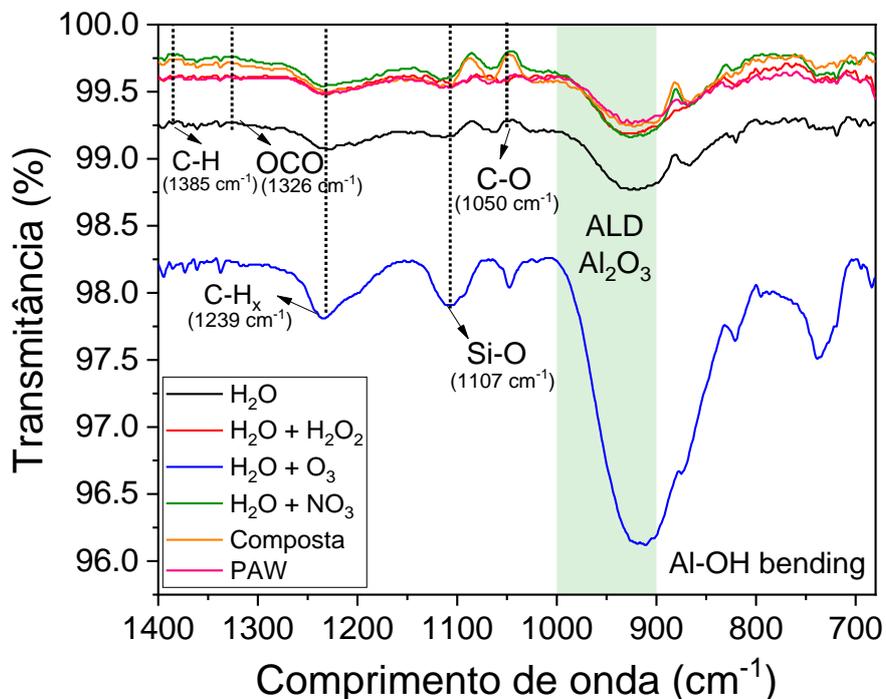


Figura 35 – Análises de FTIR do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositado a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando TMA e diferentes precursores oxidantes:  $\text{H}_2\text{O}$ , PAW e as soluções aquosas de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e a composta contendo as 3 espécies.

A Figura 36a mostra a dispersão do índice de refração para os filmes depositados utilizando água, as soluções aquosas e PAW a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  em função do comprimento de onda. Ao comparar com a espessura dos filmes para a energia de  $2\text{ eV}$  que equivale ao comprimento de onda de  $619,9\text{ nm}$  na Figura 36b, nota-se que para as soluções aquosas o índice de refração

tende a diminuir com o aumento da espessura. Contudo, para a solução composta o índice não varia mesmo com o aumento da espessura e para a PAW o índice aumenta. O índice para a água e para a PAW possuem valores próximos. Contudo, ao comparar todos os precursores, a variação no índice de refração é pequena, não chega a diferença de 0,015 entre o maior, para a água, e o menor valor, para a solução de nitrato e a composta.

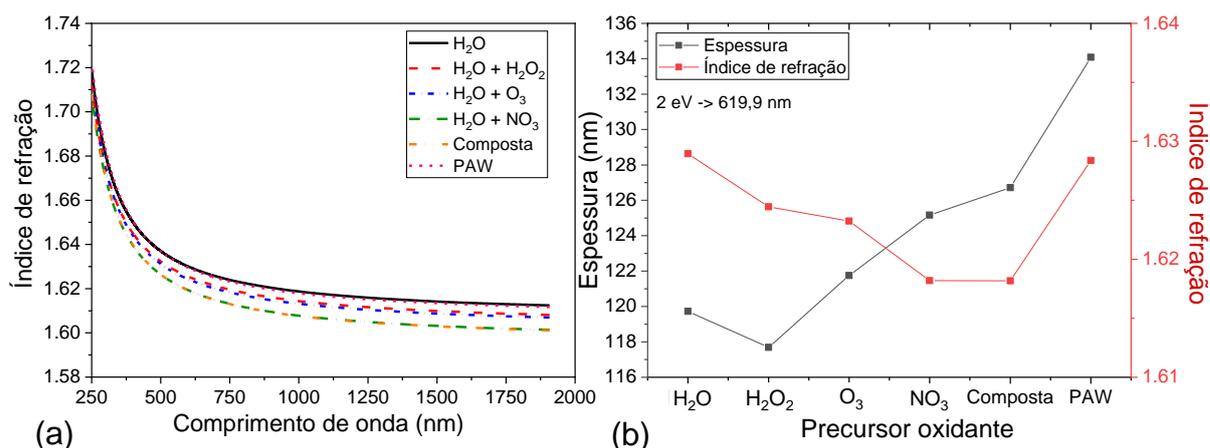


Figura 36 – Índice de refração dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados a 150°C e 1000 ciclos ALD utilizando as soluções aquosas, água e PAW como precursor oxidante em função do comprimento de onda (a) e comparando com a espessura dos filmes para a energia de 2 eV que equivale a 619,9 nm (b).

Para os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o índice de refração é comumente observado em torno de 1,60 e 1,65 para a energia de 2 eV (KIM et al., 2006; NAM et al., 2019; OTT et al., 1997; VAN HEMMEN et al., 2007; VANDALON; ERWIN KESSELS, 2019). As medidas para todos os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados a 150°C e 1000 ciclos ALD estão dentro da faixa observada nos resultados da literatura

A Figura 36 compara a espessura dos filmes depositados utilizando água e PAW com o índice de refração em função da temperatura do substrato. O índice de refração tem um comportamento semelhante para os dois oxidantes, mesmo com a variação de espessura entre eles. O aumento do índice de refração com o aquecimento do substrato também é observado na literatura para a deposição utilizando água e TMA como precursores, o aquecimento também afeta a densidade do filme (KIM et al., 2006; NAM et al., 2019; YUN et al., 1997).

As deposições com PAW apresentam um comportamento semelhante ao PEALD. A espessura é superior comparado ao ALD convencional e decresce com a temperatura

(LANGEREIS et al., 2008; VAN HEMMEN et al., 2007). Já o índice de refração é semelhante e aumenta com a temperatura como ocorre ao utilizar água (Figura 37) (DEMIRTAŞ et al., 2017).

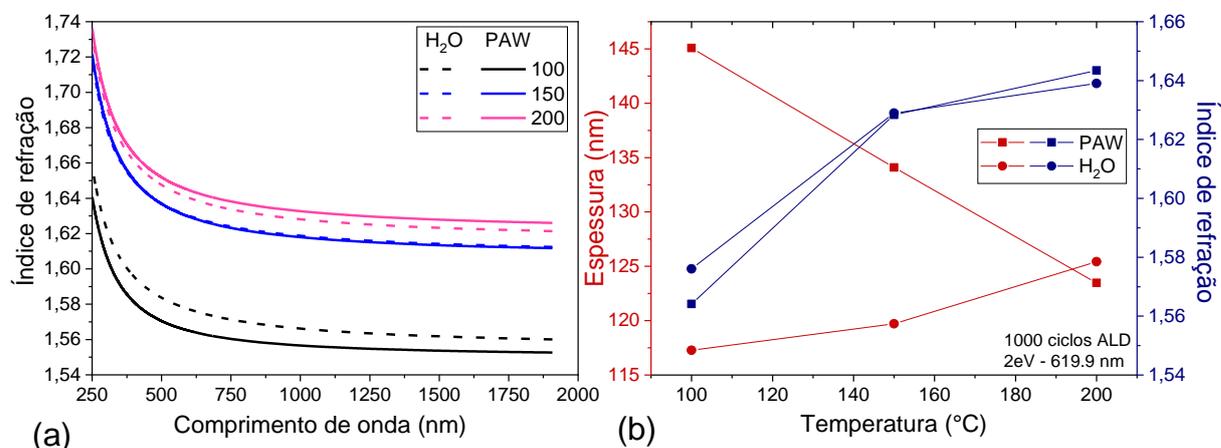


Figura 37 – Índice de refração em função do comprimento de onda (a) e espessura e índice de refração dos filmes em função da temperatura do substrato para 619,9 nm (b). Filmes depositados por ALD convencional, com água, e por PAW-ALD para 1000 ciclos de deposição.

A composição química dos filmes foi analisada através de medidas com XPS. A Figura 38 mostra a razão entre as concentrações de oxigênio e alumínio nos filmes depositados para todos os precursores oxidantes utilizados neste trabalho. A estequiometria do filme está próxima do esperado, razão de 1,5, confirmando a formação de alumina nos filmes. Não foram identificadas outras espécies, contaminantes, no filme além das espécies esperadas, alumínio, oxigênio e carbono. Logo, se há outras espécies presentes na PAW que reagem durante o pulso oxidante, essas reações não alteram a composição do filme.

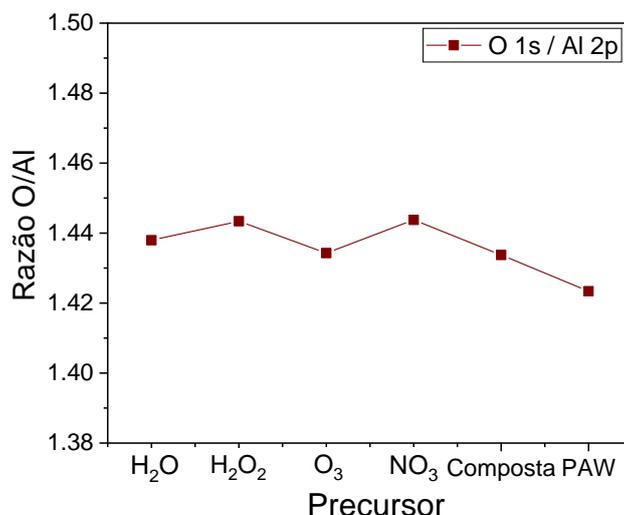


Figura 38 – Razão entre a concentração de O e Al nos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados para 500 ciclos utilizando diferentes precursores oxidantes.

Com as medidas de XPS também foi observado que a concentração de carbono nos filmes é inferior a 0,05% de sua composição. Isto indica que após o pulso oxidante praticamente não estão sobrando sítios com carbono na superfície.

#### 4.4 Mecanismos de crescimento do filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por PAW-ALD

A deposição por PAW-ALD envolve diferentes mecanismos químicos durante o crescimento do filme. A Figura 39 apresenta uma esquematização das espécies que chegam até a superfície durante o pulso oxidante de PAW. Após o pulso de TMA, a superfície está coberta com CH<sub>3</sub> que compõem o MMA e DMA. A PAW é composta por RONS que podem reagir e oxidar a superfície. A água (número 1 na Figura 39) é a principal componente da PAW, portanto é uma das espécies que mais contribui para o crescimento do filme.

Como discutido anteriormente, o ozônio e o peróxido de hidrogênio são precursores oxidantes já utilizados na deposição ALD (números 2 e 3 na Figura 39). Logo, sabe-se que a reação deles com a superfície é possível. A concentração dessas espécies na PAW é muito baixa e não é suficiente para alterar significativamente o processo, ainda assim é uma contribuição para as reações de oxidação na superfície.

Experimentalmente, foi observado que a presença de nitrato contribui para o aumento da espessura do filme. Não há informações na literatura sobre a possível reação dessa espécie

com o  $\text{CH}_3$  presente no MMA e DMA. Contudo, sabe-se que ocorre a formação de *clusters* de água em torno da molécula de nitrato (4) (GALASHEV, 2012; PRUITT; BRORSEN; GORDON, 2015; WATERLAND; STOCKWELL; KELLEY, 2001). Além disso, a presença de RONS na PAW pode formar outros *clusters* (5), como o de água com OH,  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ , com  $n=3$  ou 4 (BRUGGEMAN et al., 2016). O OH é uma espécie que foi identificada na PAW. Esses *clusters* podem contribuir para carregar a água em direção a superfície, aumentando a probabilidade de a água adsorver e reagir, aumentando a espessura do filme sem modificar o filme.

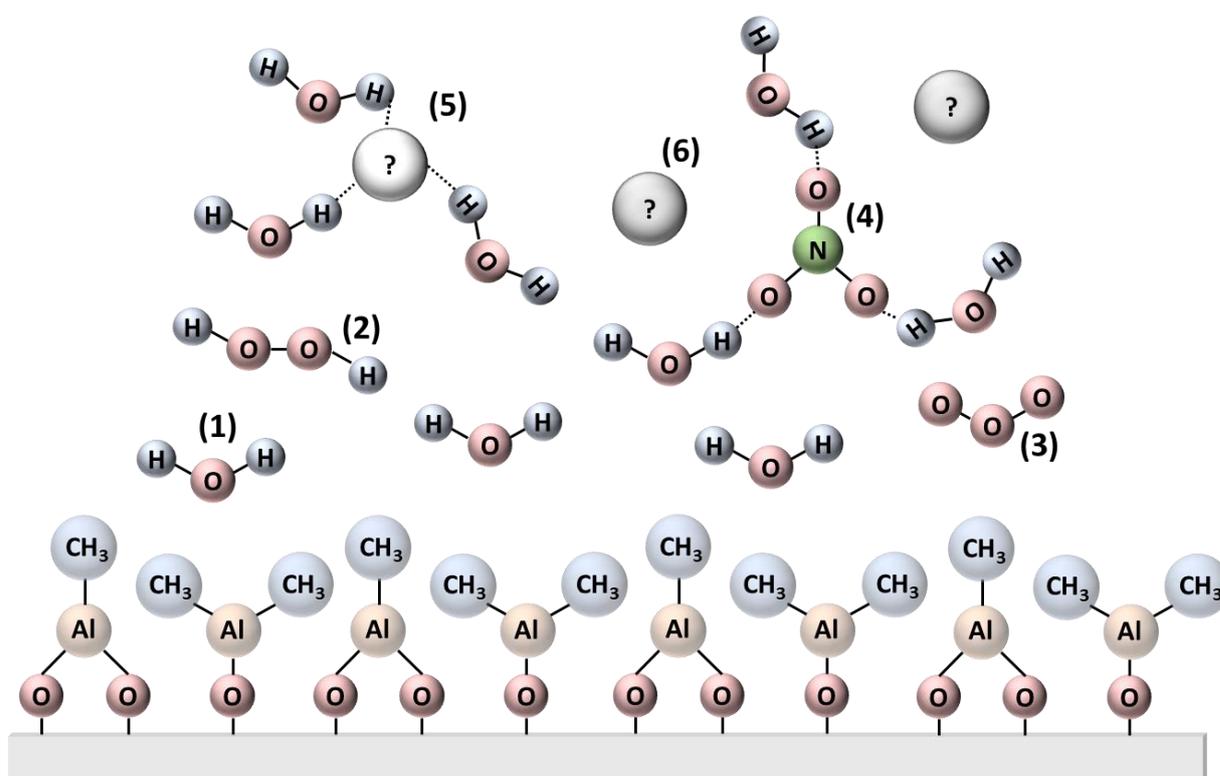


Figura 39 – Esquemática das espécies que entram em contato com a superfície durante o pulso oxidante na PAW-ALD. Onde (1): água, (2): peróxido de hidrogênio, (3): ozônio, (4): cluster de água com nitrato, (5): cluster de água com espécie desconhecida, (6): espécie desconhecida.

Além disso, as análises das propriedades e características químicas e físicas da PAW indicam que outras RONS devem a compor e não foram identificadas nesse trabalho (6). Algumas espécies que foram observadas em outros trabalhos são espécies reativas de oxigênio, logo podem contribuir para a oxidação da superfície. Portanto, neste trabalho foi possível

identificar alguns processos relacionados ao crescimento do filme na PAW-ALD, mas ainda são necessárias mais análises para concluir todos os mecanismos químicos que ocorrem durante esta deposição.

## 5 Conclusões

A deposição por camada atômica é um processo autolimitado que opera em ciclos. Durante o pulso dos precursores, reações ocorrem na superfície e o filme é produzido. Ao modificar o precursor, os mecanismos químicos na superfície são alterados mesmo visando depositar o mesmo filme. Neste trabalho, filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram depositados por meio da técnica de ALD convencional com água como precursor oxidante e por PAW-ALD no qual o precursor oxidante é água ativada a plasma.

O aumento da temperatura do substrato causa o efeito oposto nessas técnicas, para a água, a espessura cresce lentamente com o aumento da temperatura entre  $100^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . Já utilizando PAW, a espessura decresce nesta faixa de temperatura. A água ativada a plasma se mostrou um melhor oxidante da superfície em relação a água, principalmente em baixa temperatura. Entre as espécies identificadas na PAW,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NO}_3^-$ , das quais soluções aquosas foram utilizadas como oxidante nas deposições, o nitrato foi o único que causou algum efeito na deposição contribuindo para o aumento da espessura do filme. Contudo, esse aumento não é o mesmo observado para a PAW indicando que há mais espécies e fenômenos físicos ou químicos que precisam ser investigados.

Um modelo foi desenvolvido com o objetivo de estudar os mecanismos de deposição de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados por ALD utilizando como precursores TMA e  $\text{H}_2\text{O}$ . O modelo fornece a fração de recobrimento da superfície em função do tempo, a espessura do filme e o GPC. Além disso, a partir de equações de balanço para o volume do reator, foram obtidas as pressões parciais dos precursores e do produto das reações,  $\text{CH}_4$ , na fase de vapor. O modelo permitiu estudar o processo de deposição do filme e os efeitos causados pelos parâmetros do processo para a deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando TMA e  $\text{H}_2\text{O}$  como precursores. Contudo, não foi possível simular por completo os mecanismos químicos durante a deposição por PAW-ALD pois não foi possível identificar todas as espécies presentes na PAW não há dados suficiente na literatura para a elaboração do modelo incluindo espécies identificadas, como o nitrato. São necessárias mais informações sobre as reações entre as RONS encontradas na PAW e a superfície.

Ao analisar as características dos filmes depositados por PAW-ALD em função da temperatura do substrato, nota-se que esta técnica se assemelha ao PEALD. Ambas as técnicas são mais eficientes em oxidar a superfície produzindo filmes com espessuras maiores em

comparação com o ALD convencional. Este efeito é destacado com a diminuição da temperatura do substrato quando a PAW permite depositar filmes com GPC maiores do que ao utilizar água. As propriedades óticas e químicas analisadas não apresentaram variações significativas entre as duas técnicas. A PAW-ALD se mostra uma técnica vantajosa em comparação com o ALD convencional, permitindo depositar filmes mais espessos em baixa temperatura e com propriedades semelhantes. Além disso, para produzir a PAW, sistemas simples de plasma em pressão atmosférica podem ser utilizados. Esta é mais uma vantagem comparada a PEALD, que se torna mais complexa por ser necessário acoplar um sistema de plasma em baixa pressão ao sistema ALD.

## 6 Trabalhos futuros

Como continuidade deste trabalho:

- Identificar as espécies na PAW além das estudadas.
- Modelar a interação das RONS presentes na PAW com a superfície através de modelos em nível atômico.
- Modelar por DFT a interação de nitrato com o MMA e DMA produzidos durante o pulso de TMA.
- Realizar mais caracterizações nos filmes, como o XPS e medir a densidade dos filmes, para identificar diferenças causadas ao mudar o precursor.
- Depositar utilizando solução de ácido nítrico e uma solução composta com esta substância.

## 7 Publicações e atividades

Segue a lista de artigos e trabalhos apresentados em congressos e demais atividades desenvolvidas durante o doutorado.

- **Doutorado Sanduiche no Exterior:**

**Instituição:** Incheon National University

**Local:** Incheon – Coreia do Sul

**Professor supervisor no exterior:** Han-Bo-Ram Lee

**Período:** 01/03/2023 a 31/08/2023

**Projeto:** Deposição por camada atômica assistida à plasma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em máscaras cirúrgicas visando melhoria das propriedades de molhabilidade e do efeito eletrostático: estudo teórico e experimental

**Bolsa:** CNPq Chamada 26/2021

- **Artigos publicados em periódicos:**

KARNOPP, J.; MAGALDI, B.; SAGÁS, J.; PESSOA, R. The Effect of Excited Species on the Collisional Energy of Argon Inductively Coupled Plasmas: a global model study. **Plasma**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 30-43, 4 jan. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/plasma5010003>.

KARNOPP, J.; AZEVEDO NETO, N.; VIEIRA, T.; FRAGA, M.; SILVA SOBRINHO, A.; SAGÁS, J.; PESSOA, R. Exploring TMA and H<sub>2</sub>O Flow Rate Effects on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film Deposition by Thermal ALD: insights from zero-dimensional modeling. **Coatings**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 578, 7 maio 2024. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings14050578>.

MAGALDI, B.; KARNOPP, J. SILVA SOBRINHO, A.; PESSOA, R. A Global Model Study of Plasma Chemistry and Propulsion Parameters of a Gridded Ion Thruster Using Argon as Propellant. **Plasma**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 324-340, 28 jul. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/plasma5030025>.

CHIAPPIM, W.; BOTAN NETO, B.; SHIOTANI, M.; KARNOPP, J.; GONÇALVES, L.; CHAVES, J. P.; SILVA SOBRINHO, A.; LEITÃO, J. P.; FRAGA, M.; PESSOA, R. Plasma-Assisted Nanofabrication: the potential and challenges in atomic layer deposition and etching. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 12, n. 19, p. 3497, 6 out. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano12193497>.

CHAVES, J.; CHIAPPIM, W.; KARNOPP, J.; BOTAN NETO, B.; LEITE, D.; SILVA SOBRINHO, A.; PESSOA, R. Novel Energetic Co-Reactant for Thermal Oxide Atomic Layer

Deposition: the impact of plasma-activated water on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film growth. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 13, n. 24, p. 3110, 10 dez. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano13243110>.

- **Participação de eventos científicos:**

1. ASD23 - 7th Area Selective Deposition Workshop. 2023. (Congresso).
2. XLIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência. 2023. (Congresso).
3. XVI Encontro de Física do ITA. Workshop. 2022.
4. Atomic Layer Processing Modelling Workshop. 2022. (Simpósio).
5. XLIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência. 2022. (Congresso).
6. XV ENCONTRO DE FÍSICA DO ITA. 2022. (Encontro).
7. XIV ENCONTRO DE FÍSICA DO ITA. 2021. (Encontro).
8. XLII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência. 2021. (Congresso).
9. XLI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência. 2020. (Congresso).

- **Resumos apresentados em eventos:**

1. KARNOPP, J.; AZEVEDO NETO, N. F.; SAGAS, J. C.; PESSOA, R. S. Effect of the precursors flow in the film growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited by atomic layer deposition using TMA and water. In: XVI ENCONTRO DE FÍSICA DO ITA, 2023, São José dos Campos. Livro de resumos do EFITA, 2023.
2. KARNOPP, J.; TRINH, N. L.; LEE, HBR; PESSOA, R.. Optimizing wetting properties of polypropylene non-woven via atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub>. In: XLIV CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2023, Campos do Jordão. Livro de Resumos do XLIV CBrAVIC, 2023.
3. KARNOPP, J.; PESSOA, R. S.; SAGÁS, J. C. Effects of reaction set on collisional energy: global model study for argon ICP discharge. In: XV ENCONTRO DE FÍSICA DO ITA (XV EFITA), 2022, São José dos Campos. Livro de resumos do XV EFITA, 2022.
4. KARNOPP, J.; SAGAS, J. C.; PESSOA, R. S. Role of molecular species in cold atmospheric argon plasma: a global model study. In: XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA (CBrAVIC), 2022, Sorocaba. Caderno de resumos, 2022.

5. KARNOPP, J.; SAGAS, J. C.; PESSOA, R. S. Role of  $\text{Ar}_2^+$  and  $\text{Ar}_2^m$  in argon plasma: a global model study. In: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2021, Rio de Janeiro. Anais do XLII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2021.
6. KARNOPP, J.; PESSOA, R. S.; SAGAS, J. C. Global model of argon ICP discharge: effects of reaction set on collisional energy. In: XLI CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2020, Foz do Iguaçu. Caderno de Resumos, 2020.
7. KARNOPP, J.; SAGAS, J. C. A global model for DC magnetron sputtering. In: XLI CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 2020, Foz do Iguaçu. Caderno de Resumos, 2020.

## Referências

- ADAMOVICH, I. et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 32, p. 323001, 16 ago. 2017.
- ADAMOVICH, I. et al. The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 55, n. 37, 2022.
- ARTS, K. et al. Sticking probabilities of H<sub>2</sub>O and Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> during atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extracted from their impact on film conformality. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 37, n. 3, p. 030908, 2019.
- ARTS, K. et al. Foundations of atomic-level plasma processing in nanoelectronics. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 31, n. 10, p. 103002, 2022.
- BAE, G. T. et al. Potential application of pin-to-liquid dielectric barrier discharge structure in decomposing aqueous phosphorus compounds for monitoring water quality. **Materials**, v. 14, n. 24, 2021.
- BAEK, E. J. et al. Effects of the electrical parameters and gas flow rate on the generation of reactive species in liquids exposed to atmospheric pressure plasma jets. **Physics of Plasmas**, v. 23, n. 7, 2016.
- BARBOS, C. et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by thermal atomic layer deposition: Characterization for photovoltaic applications. **Thin Solid Films**, v. 617, p. 108–113, 2016.
- BECKER, M.; SIERKA, M. Atomistic Simulations of Plasma-Enhanced Atomic. **Materials**, v. 12, n. 16, p. 2605, 2019.
- BORGES, A. C. et al. Applications of cold atmospheric pressure plasma in dentistry. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 5, p. 1–15, 2021.
- BORIS, D. R. et al. Role of plasma properties in controlling crystallinity and phase in oxide films grown by plasma-enhanced atomic layer epitaxy. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 37, n. 6, p. 060909, 2019.
- BRUGGEMAN, P. J. et al. Plasma-liquid interactions: A review and roadmap. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 25, n. 5, 2016.
- BRUGGEMAN, P. J.; IZA, F.; BRANDENBURG, R. Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, n. 12, 2017.
- BRUGGEMAN, P.; LEYS, C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 5, 2009.
- CABALLERO-ESPITIA, D. L. et al. Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by ALD using H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> as oxygen source for waveguide applications. **Optical Materials**, v. 109, n. September, p. 1–7, 2020.

CAMPABADAL, F. et al. Comparison between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by ALD using H<sub>2</sub>O or O<sub>3</sub> as oxidant source. **Proceedings of the 8th Spanish Conference on Electron Devices, CDE'2011**, n. 4, p. 2–5, 2011.

CAREY, D. M. Measurement of the Raman spectrum of liquid water. **Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 7, p. 2669–2675, 1998.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes. Book**, 1980.

CHAVES, J. et al. Novel Energetic Co-Reactant for Thermal Oxide Atomic Layer Deposition: The Impact of Plasma-Activated Water on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Growth. **Nanomaterials**, v. 13, n. 24, p. 3110, 10 dez. 2023.

CHAVES, J. P. M. **Estudo do processo de deposição por camada atômica assistida por água ativada à plasma para síntese de filmes finos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visando aplicações em recobrimento de materiais**. Dissertação ao de Mestrado—[s.l.] Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2022.

CHEN, F. F. Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion Volume 1: Plasma Physics. **Physics Today**, v. 38, n. 5, p. 87–88, 1985.

CHEN, Q. et al. Physicochemistry of the plasma-electrolyte solution interface. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 19, p. 6688–6693, 2008.

CHIAPPIM JUNIOR, W. **Deposição por camada atômica de TiO<sub>2</sub>: Estudo morfológico, estrutural, óptico e comparação entre os modos de deposição plasma e térmico**. [s.l.] Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016.

CHIAPPIM, W. et al. An Experimental and Theoretical Study of the Impact of the Precursor Pulse Time on the Growth Per Cycle and Crystallinity Quality of TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by ALD and PEALD Technique. **Frontiers in Mechanical Engineering**, v. 6, n. October, 2020.

CHIAPPIM, W. et al. Effect of plasma-enhanced atomic layer deposition on oxygen overabundance and its influence on the morphological, optical, structural, and mechanical properties of Al-doped TiO<sub>2</sub> coating. **Micromachines**, v. 12, n. 6, 2021a.

CHIAPPIM, W. et al. Antimicrobial effect of plasma-activated tap water on staphylococcus aureus, escherichia coli, and Candida albicans. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 11, p. 1–16, 2021b.

CHIAPPIM, W. et al. Nebulized plasma-activated water has an effective antimicrobial effect on medically relevant microbial species and maintains its physicochemical properties in tube lengths from 0.1 up to 1.0 m. **Plasma Processes and Polymers**, v. 18, n. 11, 2021c.

CHIAPPIM, W. et al. Plasma-Assisted Nanofabrication: The Potential and Challenges in Atomic Layer Deposition and Etching. 2022.

CHIPMAN, D. M. Absorption spectrum of OH radical in water. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 51, p. 13372–13381, 2008.

CORELLA PUERTAS, E.; DZAFIC, A.; COULOMBE, S. Investigation of the Electrode Erosion in Pin-to-Liquid Discharges and Its Influence on Reactive Oxygen and Nitrogen.

Species in Plasma-Activated Water. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 40, n. 1, p. 145–167, 2020.

DAUBERT, J. S. et al. Corrosion protection of copper using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, HfO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> Atomic layer deposition. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 4, p. 4192–4201, 2017.

DEMIRTAŞ, M. et al. Refractive Index Tuning of PEALD Grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Optical Waveguide Amplifiers. October, p. 2–3, 2017.

DIAS, V. et al. Atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as coatings for aluminum food packaging application. **Materials**, v. 12, n. 4, 2019.

DIAS, V. M. et al. Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for the electrochemical study of corrosion protection in aluminum alloy cans used in beverage. **Materials Research Express**, v. 7, n. 7, p. 76408, 2020.

DICKENSON, A.; WALSH, J. L.; HASAN, M. I. Electromechanical coupling mechanisms at a plasma-liquid interface. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 21, 2021.

DOMONKOS, M. et al. Applications of cold atmospheric pressure plasma technology in medicine, agriculture and food industry. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 11, 2021.

ELLIOTT, S. D. et al. Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Alumina from TMA: Growth, Morphology, and Reaction Mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3764–3773, 1 ago. 2006.

ELLIOTT, S. D.; GREER, J. C. Simulating the atomic layer deposition of alumina from first principles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 21, p. 3246–3250, 2004.

FAN, J. F.; SUGIOKA, K.; TOYODA, K. Low-temperature growth of thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sequential surface chemical reaction of trimethylaluminum and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 6, p. L1139–L1141, 1991.

FAN, J. F.; TOYODA, K. Self-limiting behavior of the growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using sequential vapor pulses of TMA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 60–61, n. C, p. 765–769, 1992.

FOMINA, P. S. et al. Infrared Spectroscopy in Aqueous Solutions: Capabilities and Challenges. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 1748–1765, 2023.

FRIDMAN, A. A. ; KENNEDY, L. A. **Plasma Physics and Engineering**. [s.l.] Taylor & Francis Routledge, 2004.

GAKIS, G. P. et al. Computational Fluid Dynamics simulation of the ALD of alumina from TMA and H<sub>2</sub>O in a commercial reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 795–811, 2018.

GAKIS, G. P. et al. Investigation of the initial deposition steps and the interfacial layer of Atomic Layer Deposited (ALD) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Si. **Applied Surface Science**, v. 492, n. June, p. 245–254, 2019a.

- GAKIS, G. P. et al. Detailed investigation of the surface mechanisms and their interplay with transport phenomena in alumina atomic layer deposition from TMA and water. **Chemical Engineering Science**, v. 195, p. 399–412, 2019b.
- GALASHEV, A. E. Spectral Characteristics of Water Clusters in the Presence of Nitrate Ions. v. 74, n. 6, p. 655–662, 2012.
- GANESH, G. S. et al. Plasma-activated water from DBD as a source of nitrogen for agriculture: Specific energy and stability studies. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 9, 2021.
- GAO, M. et al. Mechanical strengths and thermal properties of titania-doped alumina aerogels and the application as high-temperature thermal insulator. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 91, n. 3, p. 514–522, 2019.
- GEORGE, S. M. Atomic layer deposition: An overview. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 111–131, 2010.
- GIRARD, F. et al. Formation of reactive nitrogen species including peroxyxynitrite in physiological buffer exposed to cold atmospheric plasma. **RSC Advances**, v. 6, n. 82, p. 78457–78467, 2016.
- GOLDSTEIN, D. N.; MCCORMICK, J. A.; GEORGE, S. M. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic layer deposition with trimethylaluminum and ozone studied by in situ transmission FTIR spectroscopy and quadrupole mass spectrometry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 49, p. 19530–19539, 2008.
- GREENE, J. E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 5, p. 05C204, 2017.
- GRONER, M. D. et al. Low-Temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 4, p. 639–645, 1 fev. 2004.
- GUO, D.; LIU, H. Plasma-activated water production and its application in agriculture. n. March, 2021.
- HAUKKA, S.; ROOT, A. The reaction of hexamethyldisilazane and subsequent oxidation of trimethylsilyl groups on silica studied by solid-state NMR and FTIR. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 6, p. 1695–1703, 1994.
- HERIANTO, S. et al. Nonthermal plasma-activated water: A comprehensive review of this new tool for enhanced food safety and quality. n. June, 2020.
- IANOUL, A.; COLEMAN, T.; ASHER, S. A. UV resonance raman spectroscopic detection of nitrate and nitrite in wastewater treatment processes. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 6, p. 1458–1461, 2002.
- JINESH, K. B. et al. Dielectric Properties of Thermal and Plasma-Assisted Atomic Layer Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 2, p. G21, 2011.

JITSOMBOONMIT, P.; NISOA, M.; DANGTIP, S. Experimental Study of Current-Voltage Characteristics and Optical Emission of Various Gases in Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure. **Physics Procedia**, v. 32, p. 723–731, 2012.

JUSTIN KUNENE, T. et al. Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. S95–S109, 2022.

KANEKO, T.; TAKASHIMA, K.; SASAKI, S. **Integrated Transport Model for Controlled Delivery of Short - Lived Reactive Species via Plasma - Activated Liquid with Practical Applications in Plant Disease Control**. [s.l.] Springer US, 2024.

KARNOPP, J. et al. Exploring TMA and H<sub>2</sub>O Flow Rate Effects on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film Deposition by Thermal ALD: Insights from Zero-Dimensional Modeling. **Coatings**, v. 14, n. 5, p. 578, 7 maio 2024.

KAYANUMA, M. et al. Theoretical Study of the Mechanism for the Reaction of Trimethylaluminum with Ozone. **ACS Omega**, v. 6, n. 40, p. 26282–26292, 2021.

KAZEMI, A. et al. Cold Atmospheric Plasma Medicine: Applications, Challenges, and Opportunities for Predictive Control. **Plasma**, v. 7, n. 1, p. 233–257, 2024.

KEMELL, M. et al. Surface modification of thermoplastics by atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3564–3570, 2008.

KESKIVÄLI, L. et al. Molecular Layer Deposition Using Ring-Opening Reactions: Molecular Modeling of the Film Growth and the Effects of Hydrogen Peroxide. **ACS Omega**, v. 3, n. 7, p. 7141–7149, 2018.

KIM, J. B. et al. Improvement in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric behavior by using ozone as an oxidant for the atomic layer deposition technique. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 11, p. 6739–6742, 2002.

KIM, J. H.; KIM, J. Y.; KANG, S. W. Film growth model of atomic layer deposition for multicomponent thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 9, 2005.

KIM, S. et al. Influence of growth temperature on dielectric strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared via atomic layer deposition at low temperature. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–6, 2022.

KIM, S. K. et al. Low Temperature (<100°C) Deposition of Aluminum Oxide Thin Films by ALD with O<sub>3</sub> as Oxidant. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 5, p. F69, 2006.

KIM, S.; KIM, C. Applications of Plasma-Activated Liquid in the Medical Field. **Biomedicines**, v. 9, n. 11, p. 1700, 16 nov. 2021.

KNAPAS, K.; RITALA, M. In situ studies on reaction mechanisms in atomic layer deposition. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 38, n. 3, p. 167–202, 2013.

- KNOOPS, H. C. M. et al. Atomic Layer Deposition. Em: **Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy: Second Edition**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2015. v. 3p. 1101–1134.
- KNOOPS, H. C. M. et al. Status and prospects of plasma-assisted atomic layer deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 37, n. 3, p. 030902, 2019.
- KUNENE, T. USTIN et al. Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. S95–S109, 2022.
- KWON, J. et al. Detection of a formate surface intermediate in the atomic layer deposition of high-k dielectrics using ozone. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 10, p. 3248–3250, 2008.
- LAKOMAA, E. L.; ROOT, A.; SUNTOLA, T. Surface reactions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth from trimethylaluminium and water by atomic layer epitaxy. **Applied Surface Science**, v. 107, n. 100, p. 107–115, 1996.
- LANGEREIS, E. et al. Surface chemistry of plasma-assisted atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by infrared spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 23, p. 23–26, 2008.
- LANGMUIR, I. Oscillations in Ionized Gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 14, n. 8, p. 627–637, 1 ago. 1928.
- LESKELÄ, M.; RITALA, M. Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures. **Thin Solid Films**, v. 409, n. 1, p. 138–146, 2002.
- LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **PRINCIPLES OF PLASMA DISCHARGES AND MATERIALS PROCESSING**. 2. ed. New York: Wiley, 2005.
- LIM, J. et al. The Effect of Gap Distance between a Pin and Water Surface on the Inactivation of Escherichia coli Using a Pin-to-Water Plasma. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 10, 2022.
- LIM, J.-W.; PARK, H.-S.; KANG, S.-W. Kinetic Modeling of Film Growth Rate in Atomic Layer Deposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 6, p. C403, 2001.
- LIU, Y. et al. Structural Exploration of Water, Nitrate / Water , and Oxalate / Water Clusters with Basin-Hopping Method Using a Compressed Sampling Technique. 2014.
- LIU, Y. et al. 1D fluid model of the interaction between helium APPJ and deionized water. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 55, n. 25, p. 255204, 23 jun. 2022.
- LIU, Z. et al. Quantifying the concentration and penetration depth of long-lived RONS in plasma-activated water by UV absorption spectroscopy. **AIP Advances**, v. 9, n. 1, 2019.
- MA, Y. et al. Raman and infrared spectroscopic quantification of the carbonate concentration in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solutions with water as an internal standard. **Geoscience Frontiers**, v. 12, n. 2, p. 1018–1030, 2021.
- MATERO, R. et al. Effect of water dose on the atomic layer deposition rate of oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 368, n. 1, p. 1–7, jun. 2000.

- MILHAN, N. V. M. et al. Applications of Plasma-Activated Water in Dentistry: A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 8, p. 1–26, 2022.
- MIRANDA, F. S. et al. Physicochemical Characteristics and Antimicrobial Efficacy of Plasma-Activated Water Produced by an Air-Operated Coaxial Dielectric Barrier Discharge Plasma. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 23, 2023.
- MIRANDA, F. S. et al. Influence of Gas Type on Reactive Species Formation, Antimicrobial Activity, and Cytotoxicity of Plasma-Activated Water Produced in a Coaxial DBD Reactor. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 0123456789, 2024.
- MORABIT, Y. et al. A review of the gas and liquid phase interactions in low-temperature plasma jets used for biomedical applications. **The European Physical Journal D**, v. 75, n. 1, p. 32, 21 jan. 2021.
- MORENO, T. et al. Quantitative Raman determination of hydrogen peroxide using the solvent as internal standard: Online application in the direct synthesis of hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 1061–1065, 2011.
- MOUSA, M. B. M.; OLDHAM, C. J.; PARSONS, G. N. Atmospheric pressure atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using trimethyl aluminum and ozone. **Langmuir**, v. 30, n. 13, p. 3741–3748, 2014.
- MUMTAZ, S. et al. Review on the Biomedical and Environmental Applications of Nonthermal Plasma. **Catalysts**, v. 13, n. 4, 2023.
- NAM, T. et al. Moisture barrier properties of low-temperature atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using various oxidants. **Ceramics International**, v. 45, n. 15, p. 19105–19112, 2019.
- OH, J. S. et al. UV-vis spectroscopy study of plasma-activated water: Dependence of the chemical composition on plasma exposure time and treatment distance. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 1, 2018.
- OTT, A. W. et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry. **Thin Solid Films**, v. 292, n. 1–2, p. 135–144, jan. 1997.
- OVIROH, P. O. et al. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 20, n. 1, p. 465–496, 2019.
- PAN, D. et al. Numerical modeling of carrier gas flow in atomic layer deposition vacuum reactor: A comparative study of lattice Boltzmann models. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 32, n. 1, p. 0–10, 2014.
- PAN, D. Density Functional Theory (DFT)-enhanced computational fluid dynamics modeling of substrate movement and chemical deposition process in spatial atomic layer deposition. **Chemical Engineering Science**, v. 234, p. 116447, 2021.
- PARSONS, G. N. et al. Mechanisms and reactions during atomic layer deposition on polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 23–24, p. 3323–3331, 2013. 111

PENKOV, O. V. et al. A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, n. 2, p. 225–235, 2015.

PONRAJ, J. S.; ATTOLINI, G.; BOSI, M. Review on atomic layer deposition and applications of oxide thin films. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 38, n. 3, p. 203–233, 2013.

POODT, P. et al. On the kinetics of spatial atomic layer deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 31, n. 1, 2013.

POTTS, S. E. et al. Low Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 7, p. P66, 2010.

POTTS, S. E.; KESSELS, W. M. M. Energy-enhanced atomic layer deposition for more process and precursor versatility. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 23–24, p. 3254–3270, 2013.

PRECHTL, G. et al. **A model for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD conformity and deposition rate from oxygen precursor reactivity**. IEEE International Electron Devices Meeting 2003. **Anais...IEEE**, [s.d.]. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1269265/>>

PROFIJT, H. B. et al. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 29, n. 5, p. 050801, 2011.

PRUITT, S. R.; BRORSEN, K. R.; GORDON, M. S. Ab initio investigation of the aqueous solvation of the nitrate ion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 27027–27034, 2015.

PUURUNEN, R. L. Correlation between the growth-per-cycle and the surface hydroxyl group concentration in the atomic layer deposition of aluminum oxide from trimethylaluminum and water. **Applied Surface Science**, v. 245, n. 1–4, p. 6–10, 2005a.

PUURUNEN, R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 12, p. 121301, jun. 2005b.

PUURUNEN, R. L. A short history of atomic layer deposition: Tuomo Suntola's atomic layer epitaxy. **Chemical Vapor Deposition**, v. 20, n. 10–12, p. 332–344, 2014.

RAI, V. R.; VANDALON, V.; AGARWAL, S. Surface reaction mechanisms during ozone and oxygen plasma assisted atomic layer deposition of aluminum oxide. **Langmuir**, v. 26, n. 17, p. 13732–13735, 2010.

RUMBACH, P. et al. The solvation of electrons by an atmospheric-pressure plasma. **Nature Communications**, v. 6, 2015a.

RUMBACH, P. et al. The effect of air on solvated electron chemistry at a plasma/liquid interface. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 42, p. 424001, 2015b. 112

SAMUEL STUCKI (ED.). **PROCESS TECHNOLOGIES FOR WATER TREATMENT**. 1st. ed. New York: PLENUM PRESS, 1987.

SCHWILLE, M. C. et al. Temperature dependence of the sticking coefficients of bis-diethyl aminosilane and trimethylaluminum in atomic layer deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 1, p. 01B119, 2017.

SEO, S. et al. Molecular oxidation of surface  $-CH_3$  during atomic layer deposition of  $Al_2O_3$  with  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ , and  $O_3$ : A theoretical study. **Applied Surface Science**, v. 457, n. June, p. 376–380, 2018.

SEO, S. et al. Reaction Mechanisms of Non-hydrolytic Atomic Layer Deposition of  $Al_2O_3$  with a Series of Alcohol Oxidants. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 33, p. 18151–18160, 2021.

SIBANDA, D.; OYINBO, S. T.; JEN, T. C. A review of atomic layer deposition modelling and simulation methodologies: Density functional theory and molecular dynamics. **Nanotechnology Reviews**, v. 11, n. 1, p. 1332–1363, 2022.

SILSBY, J. A. et al. The Influence of Gas–Liquid Interfacial Transport Theory on Numerical Modelling of Plasma Activation of Water. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 41, n. 5, p. 1363–1380, 2021.

THIRUMDAS, R. et al. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. **Trends in Food Science and Technology**, v. 77, n. September 2017, p. 21–31, 2018a.

THIRUMDAS, R. et al. Trends in Food Science & Technology Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. **Trends in Food Science & Technology**, v. 77, n. March, p. 21–31, 2018b.

TRAVIS, C. D.; ADOMAITIS, R. A. Dynamic modeling for the design and cyclic operation of an atomic layer deposition (ALD) reactor. **Processes**, v. 1, n. 2, p. 128–152, 2013.

VAN HEMMEN, J. L. et al. Plasma and Thermal ALD of  $Al_2O_3$  in a Commercial 200 mm ALD Reactor. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 7, p. G165, 2007.

VANDALON, V.; ERWIN KESSELS, W. M. M. Initial Growth Study of Atomic-Layer Deposition of  $Al_2O_3$  by Vibrational Sum-Frequency Generation. **Langmuir**, v. 35, n. 32, p. 10374–10382, 2019.

VANDALON, V.; KESSELS, W. M. M. What is limiting low-temperature atomic layer deposition of  $Al_2O_3$ . A vibrational sum-frequency generation study. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 1, p. 1–6, 2016.

VANDALON, V.; KESSELS, W. M. M. (ERWIN). Revisiting the growth mechanism of atomic layer deposition of  $Al_2O_3$ : A vibrational sum-frequency generation study. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 5, p. 05C313, 2017. 113

VERLACKT, C. C. W.; VAN BOXEM, W.; BOGAERTS, A. Transport and accumulation of plasma generated species in aqueous solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 10, p. 6845–6859, 2018.

WANG, H. et al. Effect of Various Oxidants on Reaction Mechanisms, Self-Limiting Natures and Structural Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 14, 2018.

WANG, S. et al. Plasma re-activation: A promising approach to enhance chemical activity for plasma activated water. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 55, n. 18, 2022.

WANG, X. et al. Photodetachment and theoretical study of free and water-solvated nitrate anions, NO<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0-6). **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 2, 2002.

WATERLAND, M. R.; STOCKWELL, D.; KELLEY, A. M. Symmetry breaking effects in NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Raman spectra of nitrate salts and ab initio resonance Raman spectra of nitrate–water complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 14, p. 6249–6258, 8 abr. 2001.

WECKMAN, T.; LAASONEN, K. First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA-H<sub>2</sub>O-process. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 26, p. 17322–17334, 2015.

WIDJAJA, Y.; MUSGRAVE, C. B. Quantum chemical study of the mechanism of aluminum oxide atomic layer deposition. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 18, p. 3304–3306, 2002.

XIE, Y. et al. Optimizing the process efficiency of atomic layer deposition of alumina for its sustainability improvement: a combined experimental and modeling study. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 338–347, 2016.

YANG, H.; CHEN, Y.; QIN, Y. Application of atomic layer deposition in fabricating high-efficiency electrocatalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 2, p. 227–241, 2020.

YASUHITO, K.; MURATA HAYATO, TAKA HIROSHII, M. T.; KAMEOKA TAKASHI, TOMITA NOBUYASU, J. S. **ALD Process Using Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mix) for High Aspect Ratio Structures**. [s.l: s.n.].

YASUI, K. The Reducing Agents in Sonochemical Reactions without Any Additives. **Molecules**, v. 28, n. 10, p. 19–22, 2023.

YUN, S. J. et al. Dependence of atomic layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films characteristics on growth temperature and Al precursors of Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and AlCl<sub>3</sub>. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 15, n. 6, p. 2993–2997, 1 nov. 1997.

ZHANG, S. et al. Single and multiple pin (s) -to-liquid discharges : connecting self-organization patterns and ROS production in liquids for plasma agronomy applications To cite this version : HAL Id : hal-01702637. 2018.

ZHANG, Y.; DING, Y.; CHRISTOFIDES, P. D. Multiscale computational fluid dynamics modeling and reactor design of plasma-enhanced atomic layer deposition. **Computers and Chemical Engineering**, v. 142, p. 107066, 2020. 114

ZHOU, R. et al. Cold atmospheric plasma activated water as a prospective disinfectant: The crucial role of peroxyxynitrite. **Green Chemistry**, v. 20, n. 23, p. 5276–5284, 2018.

ZHOU, R. et al. Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 53, n. 30, p. 303001, 22 jul. 2020.

ZHU, Z. et al. Influence of plasma parameters on the properties of ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition below 100°C for moisture barrier applications. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 12, p. 1–6, 2018.

ZHUANG, L. et al. Numerical simulation of atomic layer deposition for thin deposit formation in a mesoporous substrate. **AIChE Journal**, v. 67, n. 8, p. 1–12, 2021.

## Apêndice 01: Código em Matlab para simulação da PAW

### a) Pulso do TMA e purga

```
function dy = TMA_H2O_O3_H2O2_Al2O3_v2(t,y)

%variveis globais
global kb ee M TMA Temp pTMA Eads_TMA s0_TMA F_TMA s_TMA theta_av hpl ...
sigma_OH cTotal R file_name5 Kpump Qmol_N2 As VolR VelocB Qmol_TMA ...
fr_MMA ads_TMA gas Qmol_H2O kdes_TMA kr_TMA temp_TMA th2O sigma_DMA ...
sigma_MMA Qpurge f_H2O2 f_O3 pN2_Pa Const_TMA

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Equations %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
dy = zeros(19,1);
molN2 = y(1);
theta_TMA = y(2);
theta_DMA = y(3);
theta_MMA = y(4);
theta_MMAOH = y(5);
theta_DMAH2O = y(6);
theta_MMA_OH_H2O = y(7);
theta_MMAH2O = y(8);
theta_DMAO3 = y(9);
theta_MMA_OH_O3 = y(10);
theta_MMAO3 = y(11);
theta_DMAH2O2 = y(12);
theta_MMA_OH_H2O2 = y(13);
theta_MMAH2O2 = y(14);
cAl_bulk = y(15);
cO_bulk = y(16);
molCH4 = y(17);
molH2O = y(18);
molTMA = y(19);
molC2H2 = y(20);
molO2 = y(21);

TMA_in = @(t) (t<=(th2O+temp_TMA)) * Qmol_TMA;

theta_OH = 1 - theta_DMA - theta_MMA - theta_MMAOH - theta_MMA_OH_H2O - ...
theta_DMAH2O - theta_MMAH2O - theta_MMA_OH_H2O2 - theta_DMAH2O2 - ...
theta_MMAH2O2 - theta_MMA_OH_O3 - theta_DMAO3 - theta_MMAO3;

%Flux and pressures
pH2O = molH2O.*R*Temp./VolR; %em Pa
pTMA = molTMA.*R*Temp./VolR; %em Pa
F_TMA = pTMA./(sqrt(pi.*2.*M_TMA.*R.*Temp));

pO3 = f_O3.*pH2O; %em Pa molO3 = pO3*VolR/(R*Temp);
pH2O2 = f_H2O2.*pH2O; %em Pa
molH2O2 = pH2O2*VolR/(R*Temp);
% molN2 = pN2_Pa.*VolR./(R.*Temp);

molT = molC2H2 + molH2O + molTMA + molN2 + molH2O + molH2O2 + ...
molCH4 + molO2 + molO3;

mfTMA = molTMA./molT;
```

```

mfC2H2 = molC2H2./molT;
mfH2O = molH2O./molT;
mfO2 = molO2./molT;
mfO3 = molO3./molT;
mfN2 = molN2/molT;
mfCH4 = molCH4./molT;

Kpump = molT*VelocB/VolR; %mol/s

%%Parameters for adsorption
Eads_TMA = 0;

%Initial Sticking coefficient
s_TMA = s0_TMA.*theta_OH.*exp(-Eads_TMA./(kb.*Temp));

%%Parameters for desorption
Edes_TMA_eV = 0.61; %Desorption activation energy in eV
Edes_TMA = Edes_TMA_eV.*ee; %Desorption activation energy in J
Ad_TMA = kb.*Temp./hpl;
kdes_TMA = Ad_TMA.*exp(-Edes_TMA./(kb.*Temp));

%%Parameters for reaction
Er_TMA_eV = 0.52; %Desorption activation energy in eV
Er_TMA = Er_TMA_eV.*ee; %Desorption activation energy in J
Ar_TMA = kb.*Temp./hpl;
kr_TMA = Ar_TMA.*exp(-Er_TMA./(kb.*Temp));
sigma_TMA = 1;
cTMA = theta_TMA.*cTotal./sigma_TMA;

%Taxas
RaTMA = F_TMA.*s_TMA;
RdTMAa = kdes_TMA.*cTMA;
RrTMA = kr_TMA.*cTMA;

fr_MMA = 0.5;
RrMMA = fr_MMA.*RrTMA;
RrDMA = (1-fr_MMA).*RrTMA;

%CH4
CH4_r = ((RaTMA - RdTMAa)./1.5).*As; %1/m s;

%TMA
TMA_r = RrTMA.*As;

%Pumping
H2O_pump = Kpump.*mfH2O;
TMA_pump = Kpump.*mfTMA;
CH4_pump = Kpump.*mfCH4;

%N2
N2_in = Qmol_N2;
N2_pump = Kpump.*mfN2;

%Purge
H2O_purge = (Qpurge./VolR).*molH2O;
TMA_purge = (Qpurge./VolR).*molTMA;
CH4_purge = (Qpurge./VolR).*molCH4; %mol/s

%%%% Equations %%%%%%%%%%%%%%

%N2

```

```

dy(1) = N2_in - N2_pump;

%C TMA(ads)
dy(2) = (sigma_TMA./cTotal).*((RaTMA - RdTMAa) - RrTMA);

%C DMA
dy(3) = (sigma_DMA./cTotal).*(RrDMA);

%C MMA
dy(4) = (sigma_MMA./cTotal).*RrMMA;

%MMAOH
dy(5) = 0;

%DMAH2O
dy(6) = 0;

%MMA_OH_H2O
dy(7) = 0;

%MMAH2O
dy(8) = 0;

%DMAO3
dy(9) = 0;

%MMA_OH_O3
dy(10) = 0;

%MMAO3
dy(11) = 0;

%DMAO3
dy(12) = 0;

%MMA_OH_O3
dy(13) = 0;

%MMAO3
dy(14) = 0;

%A1 bulk
dy(15) = RrTMA;

%O bulk
dy(16) = 0;

%CH4
dy(17) = CH4_r - CH4_pump - CH4_purge;

%H2O
dy(18) = - H2O_pump - H2O_purge;

%TMA - volume
dy(19) = TMA_in(t) - TMA_r - TMA_pump - TMA_purge;

%C2H2
dy(20) = 0;

%O2
dy(21) = 0;

```

```
%taxas_TMA
=t,RaTMA,RdTMAa,RrTMA,TMA_in,TMA_r,TMA_pump,H2O_pump,CH4_r,CH4_pump,
N2_in,N2_pump];
% save (file_name5,'taxas_TMA','-ASCII','-append'); 20/06/24 17:06
C:\Users\Julia\...\H2O_O3_H2O2_Al2O3_v3.m 1 of 6
```

## b) Pulso do H<sub>2</sub>O e purga

```
%Modelo deposição Al2O3 ALD
```

```
function
```

```
dy = H2O_O3_H2O2_Al2O3_v3(t,y)
```

```
% variaveis globais
```

```
global
```

```
kb ee Temp pH2O hpl M_H2O cTotal sigma_DMA sigma_MMA pN2 ...
sigma_MMAOH R file_name4 As Na VolR Kpump VelocB sigma_DMAH2O ...
sigma_MMAH2O sigma_MMA_OH_H2O Const gas Qmol_TMA tTMA temp_H2O...
Qmol_N2 Qmol_H2O pN2 Pa ads s0_H2O Qpurge Qmol_O3 s0_O3 M_O3 f_O3...
M_H2O2 s0_H2O2 f_H2O2 sigma_DMAH2O2 sigma_MMAH2O2 sigma_MMA_OH_H2O2 ...
sigma_DMAO3 sigma_MMAO3 sigma_MMA_OH_O3
```

```
%%%%%%%%%% Equations %%%%%%%%%%%
```

```
dy = zeros(21,1);
```

```
%initial
```

```
molN2 = y(1);
theta_TMA = y(2);
theta_DMA = y(3);
theta_MMA = y(4);
theta_MMAOH = y(5);
theta_DMAH2O = y(6);
theta_MMA_OH_H2O = y(7);
theta_MMAH2O = y(8);
theta_DMAO3 = y(9);
theta_MMA_OH_O3 = y(10);
theta_MMAO3 = y(11);
theta_DMAH2O2 = y(12);
theta_MMA_OH_H2O2 = y(13);
theta_MMAH2O2 = y(14);
cAl_bulk = y(15);
cO_bulk = y(16);
molCH4 = y(17);
molH2O = y(18);
molTMA = y(19);
molC2H2 = y(20);
molO2 = y(21);
```

```
H2O_in = @(t) (t<=(tTMA+temp_H2O)) * Qmol_H2O;
```

```
%Speceies flux and pressure
```

```
pH2O = molH2O.*R*Temp./VolR; %em Pa
F_H2O = pH2O./(sqrt(pi.*2.*M_H2O.*R.*Temp));
```

```
pO3 = f_O3.*pH2O; %em Pa
```

```

F_O3 = pO3./ (sqrt(pi.*2.*M_O3.*R.*Temp));
molO3 = pO3*VolR/(R*Temp);

pH2O2 = f_H2O2.*pH2O; %em Pa
F_H2O2 = pH2O2./ (sqrt(pi.*2.*M_H2O2.*R.*Temp));

molH2O2 = pH2O2*VolR/(R*Temp); % mol
molT = molC2H2 + molH2O + molTMA + molN2 + molH2O + molH2O2 + molCH4 + molO2
+ molO3;
mfTMA = molTMA./molT;
mfC2H2 = molC2H2./molT;

mfH2O = molH2O./molT;
mfO2 = molO2./molT;
mfO3 = molO3./molT;
mfN2 = molN2./molT;
mfCH4 = molCH4./molT;
Kpump = molT*VelocB/VolR; %mol/s

%%%Parameters for adsorption
Eads_H2O = 0; %Adsorption activation energy
Eads_O3 = 0;
Eads_H2O2 = 0;

s = s0_H2O.*(theta_MMA+theta_DMA).*exp(-Eads_H2O./(kb.*Temp));
s_MMAOH = s0_H2O.*theta_MMAOH.*exp(-Eads_H2O./(kb.*Temp));
sO3 = s0_O3.*(theta_MMA+theta_DMA).*exp(-Eads_O3./(kb.*Temp));
s_MMAOH_O3 = s0_O3.*theta_MMAOH.*exp(-Eads_O3./(kb.*Temp));
sH2O2 = s0_H2O2.*(theta_MMA+theta_DMA).*exp(-Eads_H2O2./(kb.*Temp));
s_MMAOH_H2O2 = s0_H2O2.*theta_MMAOH.*exp(-Eads_H2O2./(kb.*Temp));

RaDMAH2O = F_H2O.*s;
RaMMA_OH_H2O = F_H2O.*s_MMAOH;
RaMMAH2O = F_H2O.*s;
RaDMAO3 = F_O3.*sO3;
RaMMA_OH_O3 = F_O3.*s_MMAOH_O3;
RaMMAO3 = F_O3.*sO3;
RaDMAH2O2 = F_H2O2.*sH2O2;
RaMMA_OH_H2O2 = F_H2O2.*s_MMAOH_H2O2;
RaMMAH2O2 = F_H2O2.*sH2O2;

%%%%%%%%%% Parameters for desorption of H2O %%%%%%%%%%%
Edes_DMAH2O_eV = 0.57; %Desorption activation energy in eV
Edes_DMAH2O = Edes_DMAH2O_eV.*ee; %Desorption activation energy in J
Edes_MMA_OH_H2O_eV = 0.74; %Desorption activation energy in eV
Edes_MMA_OH_H2O = Edes_MMA_OH_H2O_eV.*ee; %Desorption activation energy in J
Edes_MMAH2O_eV = 0.57; %Desorption activation energy in eV
Edes_MMAH2O = Edes_MMAH2O_eV.*ee; %Desorption activation energy in J

Ad_H2O = kb.*Temp./hpl;

kd_DMAH2O = Ad_H2O.*exp(-Edes_DMAH2O./(kb.*Temp));
kd_MMA_OH_H2O = Ad_H2O.*exp(-Edes_MMA_OH_H2O./(kb.*Temp));
kd_MMAH2O = Ad_H2O.*exp(-Edes_MMAH2O./(kb.*Temp));

RdDMAH2O = kd_DMAH2O.*(theta_DMAH2O.*cTotal./sigma_DMAH2O);
RdMMA_OH_H2O = kd_MMA_OH_H2O.*(theta_MMA_OH_H2O.*cTotal./sigma_MMA_OH_H2O);
RdMMAH2O = kd_MMAH2O.*(theta_MMAH2O.*cTotal./sigma_MMAH2O);

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Parameters for desorption of O3 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Edes_DMA_O3_eV = 1.045; %Desorption activation energy in eV
Edes_DMA_O3 = Edes_DMA_O3_eV.*ee; %Desorption activation energy in J
Edes_MMA_OH_O3_eV = 1.045; %Desorption activation energy in eV
Edes_MMA_OH_O3 = Edes_MMA_OH_O3_eV.*ee; %Desorption activation energy in J
Edes_MMAO3_eV = 1.045; %Desorption activation energy
Edes_MMAO3 = Edes_MMAO3_eV.*ee; %Desorption activation energy in J

Ad_O3 = kb.*Temp./hpl;

kd_DMAO3 = Ad_O3.*exp(-Edes_DMA_O3./(kb.*Temp));
kd_MMA_OH_O3 = Ad_O3.*exp(-Edes_MMA_OH_O3./(kb.*Temp));
kd_MMAO3 = Ad_O3.*exp(-Edes_MMAO3./(kb.*Temp));

RdDMAO3 = kd_DMAO3.*(theta_DMAO3.*cTotal./sigma_DMAH2O);
RdMMA_OH_O3 = kd_MMA_OH_O3.*(theta_MMA_OH_O3.*cTotal./sigma_MMA_OH_H2O);
RdMMAO3 = kd_MMAO3.*(theta_MMAO3.*cTotal./sigma_MMAH2O);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Parameters for desorption of H2O2 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Edes_DMAH2O2_eV = 0.86; %Desorption activation energy in eV
Edes_DMAH2O2 = Edes_DMAH2O2_eV.*ee; %Desorption activation energy in J
Edes_MMA_OH_H2O2_eV = 0.86; %Desorption activation energy in eV
Edes_MMA_OH_H2O2=Edes_MMA_OH_H2O2_eV.*ee;%Desorption activation energy in J
Edes_MMAH2O2_eV = 0.86; %Desorption activation energy in eV
Edes_MMAH2O2 = Edes_MMAH2O2_eV.*ee; %Desorption activation energy in J

Ad_H2O = kb.*Temp./hpl;

kd_DMAH2O2 = Ad_H2O.*exp(-Edes_DMAH2O2./(kb.*Temp));
kd_MMA_OH_H2O2 = Ad_H2O.*exp(-Edes_MMA_OH_H2O2./(kb.*Temp));
kd_MMAH2O2 = Ad_H2O.*exp(-Edes_MMAH2O2./(kb.*Temp));

RdDMAH2O2 = kd_DMAH2O2.*(theta_DMAH2O2.*cTotal./sigma_DMAH2O);
RdMMA_OH_H2O2 =
kd_MMA_OH_H2O2.*(theta_MMA_OH_H2O2.*cTotal./sigma_MMA_OH_H2O);
RdMMAH2O2 = kd_MMAH2O2.*(theta_MMAH2O2.*cTotal./sigma_MMAH2O);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Parameters for reaction of H2O %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Er_DMAH2O_eV = 0.7; %Reaction activation energy in eV
Er_DMAH2O = Er_DMAH2O_eV.*ee; %Reaction activation energy in J
Er_MMA_OH_H2O_eV = 0.91; %Reaction activation energy in eV
Er_MMA_OH_H2O = Er_MMA_OH_H2O_eV.*ee; %Reaction activation energy in J
Er_MMAH2O_eV = 0.7; %Reaction activation energy in eV
Er_MMAH2O = Er_MMAH2O_eV.*ee; %Reaction activation energy in J

Ar_H2O = kb.*Temp./hpl;
kr_DMAH2O = Ar_H2O.*exp(-Er_DMAH2O./(kb.*Temp));
kr_MMA_OH_H2O = Ar_H2O.*exp(-Er_MMA_OH_H2O./(kb.*Temp));
kr_MMAH2O = Ar_H2O.*exp(-Er_MMAH2O./(kb.*Temp));

RrDMAH2O = kr_DMAH2O.*(theta_DMAH2O.*cTotal./sigma_DMAH2O);
RrMMA_OH_H2O = kr_MMA_OH_H2O.*(theta_MMA_OH_H2O.*cTotal./sigma_MMA_OH_H2O);
RrMMAH2O = kr_MMAH2O.*(theta_MMAH2O.*cTotal./sigma_MMAH2O);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Parameters for reaction of O3 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Er_DMAO3_eV = 0.43; %Reaction activation energy in eV
Er_DMAO3 = Er_DMAO3_eV.*ee; %Reaction activation energy in J
Er_MMA_OH_O3_eV = 0.43; %Reaction activation energy in eV
Er_MMA_OH_O3 = Er_MMA_OH_O3_eV.*ee; %Reaction activation energy in J
Er_MMAO3_eV = 0.43; %Reaction activation energy in eV
Er_MMAO3 = Er_MMAO3_eV.*ee; %Reaction activation energy in J

```

```

Ar_O3 = kb.*Temp./hpl;
kr_DMAO3 = Ar_O3.*exp(-Er_DMAO3./(kb.*Temp));
kr_MMA_OH_O3 = Ar_O3.*exp(-Er_MMA_OH_O3./(kb.*Temp));
kr_MMAO3 = Ar_O3.*exp(-Er_MMAO3./(kb.*Temp));

RrDMAO3 = kr_DMAO3.*(theta_DMAO3.*cTotal./sigma_DMAH2O);
RrMMA_OH_O3 = kr_MMA_OH_O3.*(theta_MMA_OH_O3.*cTotal./sigma_MMA_OH_H2O);
RrMMAO3 = kr_MMAO3.*(theta_MMAO3.*cTotal./sigma_MMAH2O);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Parameters for reaction of H2O2 %%%%%%%%%%%%%%%
Er_DMAH2O2_eV = 0.798; %Reaction activation energy in eV
Er_DMAH2O2 = Er_DMAH2O2_eV.*ee; %Reaction activation energy in J
Er_MMA_OH_H2O2_eV = 0.798; %Reaction activation energy in eV
Er_MMA_OH_H2O2 = Er_MMA_OH_H2O2_eV.*ee; %Reaction activation energy in J
Er_MMAH2O2_eV = 0.798; %Reaction activation energy in eV
Er_MMAH2O2 = Er_MMAH2O2_eV.*ee; %Reaction activation energy in J

Ar_H2O = kb.*Temp./hpl;
kr_DMAH2O2 = Ar_H2O.*exp(-Er_DMAH2O2./(kb.*Temp));
kr_MMA_OH_H2O2 = Ar_H2O.*exp(-Er_MMA_OH_H2O2./(kb.*Temp));
kr_MMAH2O2 = Ar_H2O.*exp(-Er_MMAH2O2./(kb.*Temp));

RrDMAH2O2 = kr_DMAH2O2.*(theta_DMAH2O2.*cTotal./sigma_DMAH2O);
RrMMA_OH_H2O2 =
kr_MMA_OH_H2O2.*(theta_MMA_OH_H2O2.*cTotal./sigma_MMA_OH_H2O);
RrMMAH2O2 = kr_MMAH2O2.*(theta_MMAH2O2.*cTotal./sigma_MMAH2O);

% Reactions loss - H2o - Em 1/m s
H2O_r = (RrDMAH2O + RrMMAH2O + RrMMA_OH_H2O).*As;

%Pumping
H2O_pump = Kpump.*mfH2O;
O2_pump = Kpump.*mfO2;
TMA_pump = Kpump.*mfTMA;
C2H2_pump = Kpump.*mfC2H2;
CH4_pump = Kpump.*mfCH4;

%CH4
CH4_r = (RrMMAH2O + RrDMAH2O + RrMMA_OH_H2O).*As; %mol/s;
CH4_H2O2r = 2*(RrMMAH2O2 + RrDMAH2O2 + RrMMA_OH_H2O2).*As;

%H2O
CH2O_H2O2r = 2*(RrMMAH2O2 + RrDMAH2O2 + RrMMA_OH_H2O2).*As;

%C2H2
C2H2_O3r = 0.5*(RrMMAO3 + RrDMAO3 + RrMMA_OH_O3).*As;

%O2
O2_O3r = (RrMMAO3 + RrDMAO3 + RrMMA_OH_O3).*As;
O2_H2O2r = 2*(RrMMAH2O2 + RrDMAH2O2 + RrMMA_OH_H2O2).*As;

%N2
N2_in = Qmol_N2;
N2_pump = Kpump.*mfN2;

%Purge
H2O_purge = (Qpurge./VolR).*molH2O;
O2_purge = (Qpurge./VolR).*molO2;
TMA_purge = (Qpurge./VolR).*molTMA;

```

```

C2H2_purge = (Qpurge./VolR).*molC2H2; %mol/s
CH4_purge = (Qpurge./VolR).*molCH4; %mol/s

%%%%% Equations %%%%%%%%%%%%%%

% N2
dy(1) = N2_in - N2_pump;

% TMA
dy(2) = 0;

% C DMA
dy(3) = -(sigma_DMA./cTotal).*((RaDMAH2O - RdDMAH2O)+(RaDMAO3 - RdDMAO3)...
+(RaDMAH2O2 - RdDMAH2O2));

% C MMA
dy(4) = -(sigma_MMA./cTotal).*((RaMMAH2O - RdMMAH2O)+(RaMMAO3 - RdMMAO3)...
+(RaMMAH2O2 - RdMMAH2O2));

% C MMAOH
dy(5) = (sigma_MMAOH./cTotal).*((RrDMAH2O - (RaMMA_OH_H2O - RdMMA_OH_H2O))...
+ (RrDMAO3 - (RaMMA_OH_O3 - RdMMA_OH_O3))+(RrDMAH2O2 - (RaMMA_OH_H2O2...
- RdMMA_OH_H2O2)));

% C DMAH2O
dy(6) = (sigma_DMAH2O./cTotal).*(RaDMAH2O - RdDMAH2O - RrDMAH2O);

% C MMA_OH_H2O
dy(7) = (sigma_MMA_OH_H2O./cTotal).*(RaMMA_OH_H2O - RdMMA_OH_H2O ...
- RrMMA_OH_H2O);

% C MMAH2O
dy(8) = (sigma_MMAH2O./cTotal).*(RaMMAH2O - RdMMAH2O - RrMMAH2O);

% DMAO3
dy(9) = (sigma_DMAO3./cTotal).*(RaDMAO3 - RdDMAO3 - RrDMAO3);

% MMA_OH_O3
dy(10) = (sigma_MMA_OH_O3./cTotal).*(RaMMA_OH_O3 - RdMMA_OH_O3...
- RrMMA_OH_O3);

% MMAO3
dy(11) = (sigma_MMAO3./cTotal).*(RaMMAO3 - RdMMAO3 - RrMMAO3);

% DMAH2O2
dy(12) = (sigma_DMAH2O2./cTotal).*(RaDMAH2O2 - RdDMAH2O2 - RrDMAH2O2)*2;

% MMA_OH_H2O2
dy(13) = (sigma_MMA_OH_H2O2./cTotal).*(RaMMA_OH_H2O2 - RdMMA_OH_H2O2...
- RrMMA_OH_H2O2)*2;

% MMAH2O2
dy(14) = (sigma_MMAH2O2./cTotal).*(RaMMAH2O2 - RdMMAH2O2 - RrMMAH2O2)*2;

% Al bulk
dy(15) = 0;

% O bulk
dy(16) = RrMMAH2O + RrDMAH2O + RrMMA_OH_H2O + RrMMAO3 + RrDMAO3 + ...
RrMMA_OH_O3 + (RrMMAH2O2 + RrDMAH2O2 + RrMMA_OH_H2O2)*2;

```

```

%CH4
dy(17) = CH4_r + CH4_H2O2r - CH4_pump - CH4_purge;

%H2O
dy(18) = H2O_in(t) - H2O_pump - H2O_r - H2O_purge + CH2O_H2O2r;

%TMA - volume
dy(19) = - TMA_pump - TMA_purge;

%C2H2
dy(20) = C2H2_O3r - C2H2_pump - C2H2_purge;

%O2
dy(21) = O2_O3r + O2_H2O2r - O2_pump - O2_purge;

% taxas_H2O =
[t,RaDMAH2O,RaMMA_OH_H2O,RaMMAH2O,RdDMAH2O,RdMMA_OH_H2O,RdMMAH2O,
RrDMAH2O,RrMMA_OH_H2O,RrMMAH2O,H2O_r,H2O_in,H2O_pump,TMA_pump,CH4_pump,CH4_,
N2_in, N2_pump];
% save (file_name4,'taxas_H2O','-ASCII','-append');

```

### c) Solução do modelo

```

clear all % Limpa todas as vari veis
clc % Limpa a tela

disp('PROGRAMA INICIALIZADO')

global
kb ee Na R M_TMA Temp T_C pTMA hpl pH2O cTotal sigma_DMA VolR As ...
sigma_MMA sigma_OH sigma_MMAOH M_H2O VolRL s0_H2O tempo s0_TMA...
Qmolec_H2O Qmolec_TMA QtorrLit_TMA QtorrLit_N2 pN2 QtorrLit_H2O...
Qpurge Qmolec_N2 Qmol_N2 Qmol_TMA Qmol_H2O VelocB th2O temp_TMA...
tf_TMA tTMA temp_H2O sigma_DMAH2O sigma_MMAH2O sigma_MMA_OH_H2O ...
sigma_TMA QN2 s0_O3 M_O3 M_H2O2 s0_H2O2 f_H2O2 f_O3 sigma_DMAH2O2 ...
sigma_MMAH2O2 sigma_MMA_OH_H2O2 sigma_DMAO3 sigma_MMAO3 sigma_MMA_OH_O3
tic

% Inicio da contagem do tempo

% %%%%%%%%% Parametros de entrada %%%%%%%%%
R = 8.31; %Constante dos gases ideais
kb = 1.38e-23; %Constante de Boltzmann (J/K)
ee = 1.6022e-19; %Carga fundamental (C)
Na = 6.023e23; %N mero de Avogadro (mol c./mol)
hpl = 6.62607015e-34; % Plank constant (m .kg/s)

%Massas
MM_TMA = 114.18; %Massa molar do TMA (g/mol)
M_TMA = MM_TMA.*1e-3; %Massa molar do TMA (kg/mol)
MM_H2O = 18.015; %Massa molar do H2O (g/mol)
M_H2O = MM_H2O.*1e-3; %Massa molar do H2O (kg/mol)
MM_H2O2 = 34; %Massa molar do H2O (g/mol)
M_H2O2 = MM_H2O.*1e-3; %Massa molar do H2O (kg/mol)
MM_O3 = 48; %Massa molar do H2O (g/mol)
M_O3 = MM_O3.*1e-3; %Massa molar do H2O (kg/mol)

```

```

MM_Al2O3 = 101.96; %Massa molar do Al2O3 (g/mol)
M_Al2O3 = MM_Al2O3.*1e-3; %Massa molar do Al2O3 (kg/mol)

% Densidade da alumina (kg/m )
rho_Al2O3 = 3500;

%Geometria reator e amostra
%As = 8e-4; % area da amostra em m
hR = 1.5e-2; %altura do reator em m
RR = 7.5e-2; %raio do reator em m
As = 2.*pi*RR*RR + 2.*pi*RR*hR;
VolR = pi*RR*RR*hR; % volume do reator em m
VolRL = VolR*1000;

%coeficiente de bombeamento:
% t_res = 3; %em segundos
% Sp = VolR/t_res; %pumping speed
V_B = 28; %m3/h
VelocB = V_B/3600; %m3/s

s0_H2O = 0.05;
s0_TMA = 0.004;
s0_H2O2 = 0.001;
s0_O3 = 0.001;

% Vazao de N2 e H2O
QN2 = 150; % sccm
Qmolec_N2 = 4.483e17*QN2; % sccm para mol culas/seg
Qmol_N2 = QN2*7.45E-07; % mol culas/seg to mols/s
QtorrLit_N2 = QN2/79.05;
% Qpurge = QN2*1.666666666E-8; %m /s
Qpurge = Qmol_N2;

Q_H2O= 38;
Qmolec_H2O = 4.483e17*Q_H2O; % sccm para mol culas/seg
QtorrLit_H2O = Q_H2O/79.05;
Qmol_H2O = Q_H2O*7.45E-07; % mol culas/seg to mols/s

%site occupancy number
sigma_DMA = 1;
sigma_TMA = 1;
sigma_MMA = 2;
sigma_OH = 1;
sigma_MMAOH = 1;
sigma_DMAH2O = 1;
sigma_MMAH2O = 2;
sigma_MMA_OH_H2O = 1;
sigma_DMAH2O2 = 1;
sigma_MMAH2O2 = 2;
sigma_MMA_OH_H2O2 = 1;
sigma_DMAO3 = 1;
sigma_MMAO3 = 2;
sigma_MMA_OH_O3 = 1;

%%%%%%%%%% Resolu o do sistema %%%%%%%%%%%
temp_TMA = 0.090; %Tempo do pulso em s
temp_H2O = 0.090; %Tempo do pulso em s
tf_purga1 = 2; %Tempo da purga em s
tf_purga2 = 2; %Tempo da purga em s
tf_TMA = temp_TMA+tf_purga1; %Tempo do pulso em s
tf_H2O = temp_H2O+tf_purga2; %Tempo do pulso em s

```

```

opts = odeset('MaxStep',1e-3);

% file_name1 = sprintf('PAW_GPC_TC.txt');
% GPC = fopen(file_name1,'w');
% fprintf(GPC,'T_C cAl_bulkf cO_bulkf cAl2O3f_Al cAl2O3f_O hf_filmAl
hf_filmO GPCO GPCAl\n');
% file_name6 = sprintf('input_QH2O=%.2f_T=%i.txt',Q_H2O,T_C);
% input = fopen(file_name6,'w');
% fprintf(input,'tf_TMA tf_H2O tf_purgal tf_purga2 QN2 hR RR As VolR V_B
s0_H2O s0_TMA\n');
%inicial=[tf_TMA,tf_H2O,tf_purgal,tf_purga2,QN2,hR,RR,As,VolR,V_B,s0_H2O,s0_
TMA];
% save (file_name6,'inicial','-ASCII','-append');
%
Q_TMA = 70;
Qmolec_TMA = 4.483e17*Q_TMA; % sccm para mol culas/seg
QtorrLit_TMA = Q_TMA/79.05;
Qmol_TMA = Q_TMA*7.45E-07; % mol culas/seg to mols/s

for
T_C = 150 % em C
f_O3 = 4.2e-5;
f_H2O2 = 4.6e-3;
Temp = T_C + 273; %em K
n = 0;

nTMA = 0;
nH2O = 0;
nmax = 20;

% Total concentration of surface sites (mol/m )
cOH_inic = -2.166e-8*T_C + 1.68935e-5;
cTotal = cOH_inic;
h_film = 0;
cAl2O3 = 0;

%Inicial
cOHf = cTotal;
theta_DMAf = 0;
theta_MMAf = 0;
theta_MMAOHf = 0;
theta_DMAH2Of = 0;
theta_MMA_OH_H2Of = 0;
theta_MMAH2Of = 0;
theta_DMAO3f = 0;
theta_MMA_OH_O3f = 0;
theta_MMAO3f = 0;
theta_DMAH2O2f = 0;
theta_MMA_OH_H2O2f = 0;
theta_MMAH2O2f = 0;
theta_TMAf = 0;
cAl_bulkf = 0;
cO_bulkf = 0;
molCH4f = 0;
molTMAf = 0;
molH2Of = 0;
molTf = 0;
pN2_mbar0 = 0.45;
pN2_0 = pN2_mbar0*100;
molN2f = pN2_0.*VolR./(R.*Temp);

```

```

molC2H2f = 0;
molO2f = 0;

file_name2 = sprintf('H2O_T_C=%.1f.txt',T_C);
% file_name3 = sprintf('Conc_QH2O=%i_T=%i.txt',Q_H2O,T_C);
% file_name4 = sprintf('H2O_QH2O=%i_T=%i.txt',Q_H2O,T_C);
% file_name5 = sprintf('TMA_QH2O=%i_T=%i.txt',Q_H2O,T_C);20/06/24 17:09
C:\Users\J...\solve_Al2O3_O3_H2O_H2O2_2.m 4 of 9
% file_name7 = sprintf('purge_QH2O=%i_T=%i.txt',Q_H2O,T_C);
%
alumina = fopen(file_name2,'w');
% concentration = fopen(file_name3,'w');
% H2O = fopen(file_name4,'w');
% TMA = fopen(file_name5,'w');
% purge = fopen(file_name7,'w');

fprintf(alumina,['t theta_DMA theta_MMA theta_OH theta_MMAOH theta_TMA
theta_MMA_OH_H2O theta_DMAH2O theta_MMAH2O theta_MMA_OH_O3 theta_DMAO3
theta_MMAO3 theta_MMA_OH_H2O2 theta_DMAH2O2 theta_MMAH2O2 cAl_bulk cO_bulk
cAl2O3_Al cAl2O3_O hAl_film hO_film pCH4_mbar pH2O_mbar pTMA_mbar pN2_mbar
pO3_mbar pH2O2_mbar pH2O2_mbar pC2H2_mbar pTotal\n']);

% fprintf(concentration,'t cDMA cMMA cOH cMMAOH cDMAH2O cMMA_OH_H2O cMMAH2O
cTMA theta_MMA_OH_H2O theta_DMAH2O theta_MMAH2O theta_T \n');

% fprintf(H2O,'t RdMAH2O RaMMA_OH_H2O RaMMAH2O RdDMAH2O RdMMA_OH_H2O
RdMMAH2O RrDMAH2O RrMMA_OH_H2O RrMMAH2O H2O_r H2O_in H2O_pump TMA_pump
CH4_pump CH4_r N2_in N2_pump\n');

% fprintf(TMA,'t RaTMA RdTMAa RrTMA TMA_in TMA_r TMA_pump H2O_pump CH4_r
CH4_pump N2_in N2_pump\n');

% fprintf(purge,'t TMA_pump H2O_pump CH4_pump N2_pump\n');

tH2O = 0;
while
(n <= nmax) %cycle number
tic

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Pulso TMA %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Initial parameters - TMA pulse
cOH_0 = cOHf;
theta_TMA_0 = theta_TMAf;
theta_DMA_0 = theta_DMAf;
theta_MMA_0 = theta_MMAf;
theta_MMAOH_0 = theta_MMAOHf;
theta_DMAH2O_0 = theta_DMAH2Of;
theta_MMA_OH_H2O_0 = theta_MMA_OH_H2Of;
theta_MMAH2O_0 = theta_MMAH2Of;
theta_DMAO3_0 = theta_DMAO3f;
theta_MMA_OH_O3_0 = theta_MMA_OH_O3f;
theta_MMAO3_0 = theta_MMAO3f;
theta_DMAH2O2_0 = theta_DMAH2O2f;
theta_MMA_OH_H2O2_0 = theta_MMA_OH_H2O2f;
theta_MMAH2O2_0 = theta_MMAH2O2f;
cAl_bulk_0 = cAl_bulkf;
cO_bulk_0 = cO_bulkf;
molCH4_0 = molCH4f;
molH2O_0 = molH2Of;

```

```

molTMA_0 = molTMAf;
molN2_0 = molN2f;
molC2H2_0 = molC2H2f;
molO2_0 = molO2f;

No_TMA = [molN2_0 theta_TMA_0 theta_DMA_0 theta_MMA_0 theta_MMAOH_0
...theta_DMAH2O_0 theta_MMA_OH_H2O_0 theta_MMAH2O_0 theta_DMAO3_0
theta_MMA_OH_O3_0 theta_MMAO3_0 theta_DMAH2O2_0 theta_MMA_OH_H2O2_0
...theta_MMAH2O2_0 cAl_bulk_0 cO_bulk_0 molCH4_0 molH2O_0 molTMA_0
...molC2H2_0 molO2_0];

[t,y] = ode15s('TMA_H2O_O3_H2O2_Al2O3_v2',[tH2O,tH2O+tf_TMA],No_TMA);

tempo = t(:); %Tempo decorrido
tTMA = tH2O+tf_TMA;

%%% Results
molN2 = y(:,1);
theta_TMA = y(:,2);
theta_DMA = y(:,3);
theta_MMA = y(:,4);
theta_MMAOH = y(:,5);
theta_DMAH2O = y(:,6);
theta_MMA_OH_H2O = y(:,7);
theta_MMAH2O = y(:,8);
theta_DMAO3 = y(:,9);
theta_MMA_OH_O3 = y(:,10);
theta_MMAO3 = y(:,11);
theta_DMAH2O2 = y(:,12);
theta_MMA_OH_H2O2 = y(:,13);
theta_MMAH2O2 = y(:,14);
cAl_bulk = y(:,15);
cO_bulk = y(:,16);
molCH4 = y(:,17);
molH2O = y(:,18);
molTMA = y(:,19);
molC2H2= y(:,20);
molO2= y(:,21);

molN2f = y(end,1);
theta_TMAf = y(end,2);
theta_DMAf = y(end,3);
theta_MMAf = y(end,4);
theta_MMAOHf = y(end,5);
theta_DMAH2Of = y(end,6);
theta_MMA_OH_H2Of = y(end,7);
theta_MMAH2Of = y(end,8);
theta_DMAO3f = y(end,9);
theta_MMA_OH_O3f = y(end,10);
theta_MMAO3f = y(end,11);
theta_DMAH2O2f = y(end,12);
theta_MMA_OH_H2O2f = y(end,13);
theta_MMAH2O2f = y(end,14);
cAl_bulkf = y(end,15);
cO_bulkf = y(end,16);
molCH4f = y(end,17);
molH2Of = y(end,18);
molTMAf = y(end,19);
molC2H2f= y(end,20);
molO2f= y(end,21);

```

```

% Press o de CH4 no volume do reator
pCH4 = molCH4.*R*Temp./VolR; %em Pa
pCH4_mbar = pCH4/100; %em mbar

pH2O = molH2O.*R*Temp./VolR; %em Pa
pH2O_mbar = pH2O/100; %em mbar

pTMA = molTMA.*R*Temp./VolR; %em Pa
pTMA_mbar = pTMA/100; %em mbar

pN2 = molN2.*R*Temp./VolR; %em Pa
pN2_mbar = pN2/100;

pO3_mbar = f_O3.*pH2O_mbar; %em mbar
pH2O2_mbar = f_H2O2.*pH2O_mbar; %em mbar

pC2H2 = molC2H2.*R*Temp./VolR; %em Pa
pC2H2_mbar = pC2H2/100; %em mbar

pO2 = molO2.*R*Temp./VolR; %em Pa
pO2_mbar = pO2/100; %em mbar

pTotal = pCH4_mbar + pH2O_mbar + pTMA_mbar + pN2_mbar + pO3_mbar + ...
pH2O2_mbar + pO2_mbar + pC2H2_mbar;

theta_OH = 1 - theta_DMA - theta_MMA - theta_MMAOH - theta_MMA_OH_H2O - ...
theta_DMAH2O - theta_MMAH2O - theta_MMA_OH_H2O2 - theta_DMAH2O2 - ...
theta_MMAH2O2 - theta_MMA_OH_O3 - theta_DMAO3 - theta_MMAO3;

%Concentra o de Al2O3
cAl2O3_Al = cAl_bulk/2;
cAl2O3_O = cO_bulk/3;

%Espessura
hAl_film = M_Al2O3.*cAl2O3_Al./(1e-9*rho_Al2O3); %No tempo - em nm
hO_film = M_Al2O3.*cAl2O3_O./(1e-9*rho_Al2O3); %No tempo - em nm
%
res_TMA = [tempo,theta_DMA,theta_MMA,theta_OH,theta_MMAOH,theta_TMA,...
theta_MMA_OH_H2O,theta_DMAH2O,theta_MMAH2O,theta_MMA_OH_O3,...
theta_DMAO3,theta_MMAO3,theta_MMA_OH_H2O2,theta_DMAH2O2,theta_MMAH2O2...
,cAl_bulk,cO_bulk,cAl2O3_Al,cAl2O3_O,hAl_film,hO_film,pCH4_mbar,...
pH2O_mbar,pTMA_mbar,pN2_mbar,pO3_mbar,pH2O2_mbar,pH2O2_mbar,...
pC2H2_mbar,pTotal];

save (file_name2,'res_TMA','-ASCII','-append');
% %
%conc_TMA = [tempo,cDMA,cMMA,cOH,cMMAOH,cDMAH2O,cMMA_OH_H2O,cMMAH2O,cTMA,
theta_MMA_OH_H2O,theta_DMAH2O,theta_MMAH2O,theta_T];
% save (file_name3,'conc_TMA','-ASCII','-append');
% reaction_TMA = reaction_rateTMA(dens,ads_TMA,Const_TMA);
% save (file_name5,'reaction_TMA','-ASCII','-append');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Pulso H2O %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Initial parameters - TMA pulse
cOH_0 = cOHf;
theta_TMA_0 = theta_TMAf;
theta_DMA_0 = theta_DMAf;
theta_MMA_0 = theta_MMAf;
theta_MMAOH_0 = theta_MMAOHf;
theta_DMAH2O_0 = theta_DMAH2Of;

```

```

theta_MMA_OH_H2O_0 = theta_MMA_OH_H2Of;
theta_MMAH2O_0 = theta_MMAH2Of;
theta_DMAO3_0 = theta_DMAO3f;
theta_MMA_OH_O3_0 = theta_MMA_OH_O3f;
theta_MMAO3_0 = theta_MMAO3f;
theta_DMAH2O2_0 = theta_DMAH2O2f;
theta_MMA_OH_H2O2_0 = theta_MMA_OH_H2O2f;
theta_MMAH2O2_0 = theta_MMAH2O2f;
cAl_bulk_0 = cAl_bulkf;
cO_bulk_0 = cO_bulkf;
molCH4_0 = molCH4f;
molH2O_0 = molH2Of;
molTMA_0 = molTMAf;
molN2_0 = molN2f;
molC2H2_0 = molC2H2f;
molO2_0 = molO2f;

No_H2O = [molN2_0 theta_TMA_0 theta_DMA_0 theta_MMA_0 theta_MMAOH_0 ...
theta_DMAH2O_0 theta_MMA_OH_H2O_0 theta_MMAH2O_0 theta_DMAO3_0 ...
theta_MMA_OH_O3_0 theta_MMAO3_0 theta_DMAH2O2_0 theta_MMA_OH_H2O2_0 ...
theta_MMAH2O2_0 cAl_bulk_0 cO_bulk_0 molCH4_0 molH2O_0 molTMA_0 ...
molC2H2_0 molO2_0];

[t, y] = ode15s('H2O_O3_H2O2_Al2O3_v3', [tTMA, tTMA+tf_H2O], No_H2O);
tempo = t(:);
%Tempo decorrido
tH2O = tTMA+tf_H2O;

%%% Results
molN2 = y(:,1);
theta_TMA = y(:,2);
theta_DMA = y(:,3);
theta_MMA = y(:,4);
theta_MMAOH = y(:,5);
theta_DMAH2O = y(:,6);
theta_MMA_OH_H2O = y(:,7);
theta_MMAH2O = y(:,8);
theta_DMAO3 = y(:,9);
theta_MMA_OH_O3 = y(:,10);
theta_MMAO3 = y(:,11);
theta_DMAH2O2 = y(:,12);
theta_MMA_OH_H2O2 = y(:,13);
theta_MMAH2O2 = y(:,14);
cAl_bulk = y(:,15);
cO_bulk = y(:,16);
molCH4 = y(:,17);
molH2O = y(:,18);
molTMA = y(:,19);
molC2H2 = y(:,20);
molO2 = y(:,21);

molN2f = y(end,1);
theta_TMAf = y(end,2);
theta_DMAf = y(end,3);
theta_MMAf = y(end,4);
theta_MMAOHf = y(end,5);
theta_DMAH2Of = y(end,6);
theta_MMA_OH_H2Of = y(end,7);
theta_MMAH2Of = y(end,8);
theta_DMAO3f = y(end,9);
theta_MMA_OH_O3f = y(end,10);

```

```

theta_MMAO3f = y(end,11);
theta_DMAH2O2f = y(end,12);
theta_MMA_OH_H2O2f = y(end,13);
theta_MMAH2O2f = y(end,14);
cAl_bulkf = y(end,15);
cO_bulkf = y(end,16);
molCH4f = y(end,17);
molH2Of = y(end,18);
molTMAf = y(end,19);
molC2H2f = y(end,20);
molO2f = y(end,21);

% Pressão de CH4 no volume do reator
pCH4 = molCH4.*R*Temp./VolR; %em Pa
pCH4_mbar = pCH4/100; %em mbar

pC2H2 = molC2H2.*R*Temp./VolR; %em Pa
pC2H2_mbar = pC2H2/100; %em mbar

pO2 = molO2.*R*Temp./VolR; %em Pa
pO2_mbar = pO2/100; %em mbar

pH2O = molH2O.*R*Temp./VolR; %em Pa
pH2O_mbar = pH2O/100; %em mbar

pTMA = molTMA.*R*Temp./VolR; %em Pa
pTMA_mbar = pTMA/100; %em mbar

pN2 = molN2.*R*Temp./VolR; %em Pa
pN2_mbar = pN2/100;

pO3_mbar = f_O3.*pH2O_mbar; %em mbar
pH2O2_mbar = f_H2O2.*pH2O_mbar; %em mbar

pTotal = pCH4_mbar + pH2O_mbar + pTMA_mbar + pN2_mbar + pO3_mbar + ...
pH2O2_mbar + pO2_mbar + pC2H2_mbar;

theta_OH = 1 - theta_DMA - theta_MMA - theta_MMAOH - theta_MMA_OH_H2O - ...
theta_DMAH2O - theta_MMAH2O - theta_MMA_OH_H2O2 - theta_DMAH2O2 - ...
theta_MMAH2O2 - theta_MMA_OH_O3 - theta_DMAO3 - theta_MMAO3;
n = n + 1;
%Concentração de Al2O3
cAl2O3_Al = cAl_bulk/2;
cAl2O3_O = cO_bulk/3;
%
%Espessura
hAl_film = M_Al2O3.*cAl2O3_Al./(1e-9*rho_Al2O3);
%No tempo - em nm
hO_film = M_Al2O3.*cAl2O3_O./(1e-9*rho_Al2O3);
%No tempo - em nm
%
res_TMA = [tempo, theta_DMA, theta_MMA, theta_OH, theta_MMAOH, ...
theta_TMA, theta_MMA_OH_H2O, theta_DMAH2O, theta_MMAH2O, ...
theta_MMA_OH_O3, theta_DMAO3, theta_MMAO3, theta_MMA_OH_H2O2, ...
theta_DMAH2O2, theta_MMAH2O2, cAl_bulk, cO_bulk, cAl2O3_Al, ...
cAl2O3_O, hAl_film, hO_film, pCH4_mbar, pH2O_mbar, pTMA_mbar, ...
pN2_mbar, pO3_mbar, pH2O2_mbar, pH2O2_mbar, pC2H2_mbar, pTotal];

save (file_name2, 'res_TMA', '-ASCII', '-append');
% % %
%conc_TMA = [tempo, cDMA, cMMA, cOH, cMMAOH, cDMAH2O, cMMA_OH_H2O, cMMAH2O, cTMA,

```

```
theta_MMA_OH_H2O,theta_DMAH2O,theta_MMAH2O,theta_T];
% save (file_name3,'conc_TMA','-ASCII','-append');
% reaction_H2O = reaction_rateH2O(dens,ads,Const);
% save (file_name4,'reaction_H2O','-ASCII','-append');
toc
end
%
cAl2O3f_Al = cAl_bulkf/2;
cAl2O3f_O = cO_bulkf/3;
hf_filmAl = M_Al2O3.*cAl2O3f_Al./(1e-10*rho_Al2O3); %Final do pulso - em
hf_filmO = M_Al2O3.*cAl2O3f_O./(1e-10*rho_Al2O3); % Final do pulso - em
GPCO = hf_filmO./nmax; % em /ciclo
GPCAl = hf_filmAl./nmax;

GPC_film = [T_C,cAl_bulkf,cO_bulkf,cAl2O3f_Al,cAl2O3f_O,hf_filmAl,...
hf_filmO,GPCO,GPCAl];

save (file_name1,'GPC_film','-ASCII','-append');
end
% end
% end
disp('Concluído.')
disp('PROGRAMA FINALIZADO.')
```

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO  TD	2. DATA  23 de julho de 2024	3. REGISTRO N°  DCTA/ITA/TD-024/2024	4. N° DE PÁGINAS  133
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Mecanismos de crescimento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por deposição por camada atômica com água ativada a plasma.			
6. AUTOR(ES):  <b>Júlia Karnopp</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  1. Deposição por camada atômica. 2. Água ativada a plasma. 3. Modelamento cinético de superfície.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  1. Filmes finos 2. Plasmas (física) 4. Deposição 5. Física			
10. APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Nacional    <input type="checkbox"/> Internacional</span>  ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Rodrigo Sávio Pessoa; co-orientador: Julio César Sagás. Defesa em 04/07/2024. Publicada em 2024.			
11. RESUMO:  Filmes finos são utilizados para modificar as propriedades superficiais de materiais. Entre os métodos de deposição de filmes finos na fase de vapor está a deposição por camada atômica ( <i>atomic layer deposition</i> - ALD). Recentemente, foi proposta uma variação desta técnica na qual o precursor oxidante é modificado para água ativada a plasma ( <i>plasma activated water</i> – PAW). No presente trabalho, a deposição por camada atômica com água ativada a plasma (PAW-ALD) foi estudada no âmbito experimental e teórico com o objetivo de compreender os efeitos das espécies reativas de oxigênio e nitrogênio produzidas na PAW nos mecanismos do crescimento de filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositados sobre Si(100). Para isso, a água foi ativada utilizando um sistema <i>pin-to-liquid</i> e caracterizada em relação a sua composição química e propriedades físico-químicas. Soluções aquosas de espécies encontradas na PAW, O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e uma composta com as três espécies foram produzidas com a mesma concentração em que estão na PAW. Água, PAW e as soluções aquosas foram utilizadas como precursor oxidante e trimetilalumínio, TMA, como precursor metálico na deposição de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por ALD a 100°C, 150°C e 200°C. No âmbito teórico, um modelo cinético de superfície zero-dimensional foi desenvolvido e aplicado para simular os mecanismos químicos durante o crescimento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . O modelo foi modificado para incluir O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , além de água como precursores oxidantes com o intuito de simular a deposição por PAW-ALD. Com as simulações foram obtidos o crescimento por ciclo (GPC), a fração de recobrimento da superfície e as pressões parciais de dos precursores e dos gases gerados como produtos das reações na superfície. Simular a cinética química dessas espécies e a combinação delas com água é algo inédito na literatura. Os resultados mostraram que a espessura do filme é maior ao utilizar PAW, indicando que ela é um oxidante mais eficiente em comparação com a água não ativada. Experimentalmente, observa-se que o aumento da temperatura causa um leve aumento na espessura para a ALD convencional, devido ao aumento nas taxas de reações na superfície, e para a PAW-ALD, a espessura diminui. Ao utilizar as soluções aquosas em deposições a 150°C, as soluções que contêm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> foram as únicas que aumentaram a espessura dos filmes, mas ainda abaixo do observado ao utilizar PAW. Por estarem em baixa concentração na PAW, o O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> não são capazes de alterar significativamente a deposição. Os resultados teóricos e experimentais mostram que há mais espécies ou fenômenos associado a PAW que precisam ser identificados para compreender totalmente os processos químicos que ocorrem durante o crescimento do filme.			
12. GRAU DE SIGILO:  <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			