

NANOTERMITES MULTICAMADAS DE Al/NiO SINTETIZADAS POR
MAGNETRON SPUTTERING

Tadeu Henrique dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia da Nanotecnologia,
COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia da
Nanotecnologia.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Março de 2017

NANOTERMITES MULTICAMADAS DE Al/NiO SINTETIZADAS POR
MAGNETRON SPUTTERING

Tadeu Henrique dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

Prof^a Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior, D.Sc

Prof^a Leila Rosa de Oliveira Cruz, D.Sc.

Dr. Bráulio Soares Archanjo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2017

Santos, Tadeu Henrique dos

Nanotermite Multicamadas de Al/NiO Sintetizadas por *Magnetron Sputtering* / Tadeu Henrique dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVI, 115 p.:il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 91 - 95.

1. Nanotecnologia. 2. Nanoenergética. 3. Filmes Finos.

I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Quando se tem o desafio de retornar às salas de aula depois de um hiato de 15 anos, não é possível se conseguir resultados relevantes se não houver muito empenho, dedicação e principalmente, colaboração. Sou grato a todos que, de uma forma ou outra, me ajudaram a chegar até aqui. Em primeiro lugar quero agradecer à minha Orientadora, Dra. Renata Antoun Simão, que me fez acreditar no trabalho e tirar o melhor de mim para essa conclusão. Me sinto eternamente grato e feliz porque a Renata é um ser humano excepcional, uma espécie de mãe para os seus alunos. Fiquei muito feliz de fazer parte dessa “Família dos Filmes Finos”, onde cada dia era um aprendizado junto aos meus colegas de laboratório: Felipe, Cláudio, Jeniffer, Meysam, Mahyar, Gabriel, Antônio, Maira, Olavo, Renan, Samuel, Íris, Isabelle, Zé e Eduardo. Sabemos das dificuldades que as tarefas da Pós-Graduação nos impõem e mesmo assim, a amizade, as conversas e brincadeiras nos ajudam a não esmorecer! Quero também agradecer de maneira muito especial aos funcionários do Laboratório de Filmes Finos, Jackson, Heleno e Márcia. Vocês são extremamente competentes, comprometidos com o trabalho e sempre me ajudaram nas minhas demandas. Para vocês, o meu aplauso!

Agradeço a todas as pessoas do Grupo de Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), as quais gostaria de citar: Capitão-de-Fragata (EN) Ana de Falco, Capitão-Tenente (EN) Priscila Simões, Primeiros-Tenentes (EN) Felipe Mendes e Priscila Richa, Cabo (RM2-QI) Alexandrina; os Engenheiros Roberto, Maria Aparecida, Regina Céli e Maurício; os Químicos Constança e Arnaldo (este último responsável pelas análises de DSC, junto com o Maurício – Bravo Zulu!); e os Servidores Civis Neide, Luciene, Mário, Carlão e Jairo, pela amizade, carinho e pela fé depositada em mim. Agradeço especialmente ao Contra-Almirante (RM1-EN) Humberto Moraes Ruivo, com quem trabalhei diretamente e que autorizou a minha vinda para este curso, e aos demais Diretores do IPqM, cujo apoio incondicional permitiu que chegasse até essa etapa: Contra-Almirante (EN) Luiz Carlos Delgado e Contra-Almirante (EN) Ricardo Soares Ferreira. Desejo expressar também o meu mais sincero agradecimento ao Diretor-Geral de Desenvolvimento Nuclear e Tecnológico da Marinha, Almirante-de-Esquadra Bento Costa Lima Leite de Albuquerque Júnior, por permitir o meu estudo e pesquisa em uma área tão importante como é a Nanotecnologia nos dias atuais.

Agradeço ainda a todo o corpo docente do Programa de Engenharia da Nanotecnologia (PENt), pelos conhecimentos passados; ao competente e motivado Secretário do curso, Rafael Ribeiro Calazans Oliveira das Mercês e também a todos os meus colegas de Mestrado, pois a amizade é um dos pilares fundamentais, que ajudam a nos manter no rumo do trabalho. Seria impossível manter o foco se não fosse pelos amigos e, principalmente a Família. Sentirei falta das conversas com os amigos Jardel, Ariadny e Amanda. Aprendi muito com vocês; de coração, obrigado.

Quero deixar registrado também um agradecimento muito especial para os meus amigos e pesquisadores do Laboratório de Raios-X do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) José Luiz Mantovano e Cláudio Vianna, pelas análises de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X, e também por terem me tratado sempre com interesse e profissionalismo, atendendo a todas as minhas análises (e foram muitas!), o meu mais profundo respeito, admiração e agradecimento.

As análises de Microscopia, essenciais para esse trabalho, são mérito dos amigos e profissionais competentes do Laboratório de Microscopia do INMETRO: Bráulio Archanjo e Carlos Senna - com a colaboração do doutorando Felipe Alencastro -, cuja dedicação, inteligência e comprometimento serão sempre motivo de inspiração para mim.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram, agradeço de coração! Tenho uma dívida de gratidão com o meu cunhado, Jorge Inaba, um dos melhores professores de matemática que já conheci, obrigado por toda a ajuda! Ao meu pai, que infelizmente partiu durante a primeira etapa desse curso, tenho certeza que seu espírito me protege e me guia durante as turbulências da vida. Obrigado!

Finalmente palavras não serão suficientes para expressar todo o meu amor e gratidão às pessoas que mais me inspiraram nesse trabalho e me inspiram na vida: Minha esposa Maristela e meu filho Lucas. A vocês, todo o meu amor, carinho e dedicação. Amo vocês desmesuradamente!

Tu ne cede malis, sed contra audentior ito quam tua te fortuna sinet.

Virgilio.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

NANOTERMITES MULTICAMADAS DE Al/NiO SINTETIZADAS POR
MAGNETRON SPUTTERING

Tadeu Henrique dos Santos

Março/2017

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

São entendidos como materiais energéticos os explosivos, os propelentes e os pirotécnicos, os quais liberam uma grande quantidade de energia a partir de um estímulo, que pode ser elétrico, mecânico, luminoso, térmico, etc. O uso de reagentes nanoestruturados em composições termíticas leva a um grau de interação maior entre as partículas, melhorando as propriedades de ignição e liberação de energia desses compostos. Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas termites nanoestruturadas, também chamadas de nanotermite, sob a forma de filmes finos multicamadas, sintetizadas por *magnetron sputtering* de Al/NiO com diferentes estequiometrias.

Algumas composições mostraram quantidade de calor liberado em torno de 1,7 kJ/g, o que é um pouco abaixo do máximo atingido por composições similares, que está em torno de 2,44 kJ/g (YAN *et al.*, 2015). O calor liberado pela reação termítica é dependente dos parâmetros de deposição, tendo sido verificado que alguns filmes ficaram diferentes e isso foi atribuído a alguns fatores, como variações na corrente do catodo DC, que provocou pouca deposição de alumínio em algumas camadas. Esse tipo de material reativo nanoestruturado pode proporcionar um futuro aproveitamento em estruturas eletrônicas semicondutoras, produzindo alta densidade de energia em uma fonte compacta, com usos potenciais em micropropulsão para dispositivos espaciais, sistemas de ignição controlada para disparo de munição, entre outras aplicações.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

*MULTILAYER NANOTHERMITES OF Al/NiO SYNTHESIZED BY MAGNETRON
SPUTTERING*

Tadeu Henrique dos Santos

March/2017

Advisor: Renata Antoun Simão

Program: Nanotechnology Engineering

Explosives, propellants and pyrotechnics are known as energetic materials, which release a large amount of energy from a stimulus, which can be electric, mechanical, luminous, thermal, etc. The use of nanostructured reagents in thermally formed compositions leads to a higher degree of interaction between the particles, improving the ignition and release properties of these compounds. In this work, nanostructured thermites, also called nanothermites, were synthesized and characterized in the form of multilayer thin films, synthesized by magnetron sputtering of Al / NiO with different stoichiometries.

Some compositions have shown released amount of heat of about 1.7 kJ /g, which is somewhat below the maximum achieved by similar compositions, which is around 2.44 kJ /g (YAN *et al.*, 2015). The heat released by the thermitic reaction is dependent on the deposition parameters. Some films were found to be different and this was attributed to some factors, such as variations in the DC cathode current, which caused little deposition of aluminum in some layers. This type of nanostructured reactive material can provide a future use in semiconductor electronic structures, producing high energy density in a compact source, with potential uses in micropropulsion for space devices, controlled ignition systems for ammunition firing, among other applications.

SUMÁRIO

OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	2
1. MATERIAIS ENERGÉTICOS: DEFINIÇÃO E USOS.....	2
1.1 EXEMPLOS DE MATERIAIS ENERGÉTICOS	3
1.1.1 PÓLVORA.....	3
1.1.2 EXPLOSIVOS E PROPELENTES.....	4
1.2 NOVOS MATERIAIS ENERGÉTICOS	6
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2. NANOTECNOLOGIA E NANOENERGÉTICA	9
2.1 SÍNTESE DE NANOTERMITES	16
2.1.1 MISTURAS DE NANOPÓS	16
2.1.2 SISTEMAS SOL-GEL	16
2.1.3 ATIVAÇÃO MECÂNICA DE PÓS	17
2.2 FILMES REATIVOS MULTICAMADAS.....	18
2.2.1 FILMES FINOS E DEPOSIÇÃO POR <i>SPUTTERING</i>	18
2.2.2 REAÇÕES ENERGÉTICAS EM FILMES FINOS.....	22
2.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES	29
a) Junção.....	29
b) Fontes de Energia	29
c) Ignitores (primers)	29
d) Micropropulsão.....	30
e) Transporte molecular para células	31
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	32
3. CÁLCULO DA ESTEQUIOMETRIA DOS FILMES	32
3.1 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO	33
3.2 DEPOSIÇÕES	37
3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	40
3.4 RETIRADA DOS FILMES DOS SUBSTRATOS.....	42
3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS	44
3.5.1 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (<i>Energy Dispersion X-Ray Fluorescence</i> - EDXRF).....	44
3.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	45
3.5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - DSC).....	47

3.5.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA COM FEIXE DE IONS FOCALIZADO e MICROMANIPULADOR (FIB – MS <i>Focused Ion Beam - Microsampling</i>) E MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO (MET).....	49
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4. SÍNTESE DOS FILMES REATIVOS MULTICAMADAS (FRM).....	55
4.1 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA POR AFM	56
4.2 VARIAÇÃO DA CORRENTE NO CATODO (DC)	58
4.3 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)	59
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	62
4.4.1 Estudo do Tamanho dos Cristalitos.....	64
4.5 MEV-FIB DE FILMES MULTICAMADAS.....	66
4.6 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO (MET).....	70
4.6.1 ANÁLISE POR HAADF-STEM.....	71
4.6.2 ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (SAD – <i>Selected Area Diffraction</i>).....	76
4.6.3 MAPEAMENTO POR EDS (Energy Dispersion Spectroscopy).....	78
4.6.4 ANÁLISE POR <i>FAST FOURIER TRANSFORM</i> (FFT).....	79
4.7 ANÁLISE TÉRMICA DOS FILMES.....	83
4.8 COMPARAÇÃO DOS PADRÕES DOS DRX ANTES E APÓS O DSC.....	87
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	89
PERSPECTIVAS FUTURAS	90
REFERÊNCIAS	91
ANEXO I - FORMULÁRIOS DE DEPOSIÇÃO	96
ANEXO II - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE TODOS OS FILMES (ANTES E APÓS A ANÁLISE TÉRMICA).....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estruturas moleculares do TNT, RDX e HMX	5
Figura 2 – Estruturas moleculares de novos materiais energéticos (ULRICH TEIPEL, 2005)	6
Figura 3 - Estruturas moleculares cristalinas de nitrogênio – (KUBOTA, 2002, p. 70) ..	7
Figura 4 – Estrutura do cátion N_5^+ (CHRISTE, 2004)	8
Figura 5 - Dimensões representativas de algumas espécies típicas, em suas várias escalas. Um nanotubo de carbono é dez mil vezes mais fino do que um fio de cabelo, porém, pode abrigar várias moléculas em seu interior.....	9
Figura 6 - Densidades de energia (volumétrica e gravimétrica) para algumas termites e explosivos convencionais (SHEN <i>et al.</i> , 2014)	11
Figura 7 - Composto energético orgânico versus Termite (MILY JR., 2015)	12
Figura 8 – Materiais energéticos convencionais versus nanoestruturados (MIZIOLEK, 2002)	13
Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de NP de Al, mostrando a camada de óxido. (GESNER <i>et al.</i> , 2012).....	14
Figura 10 - Esquema mostrando a síntese de nanotermites por sol-gel (GASH, A.E. <i>et al.</i> ; 2005)	17
Figura 11 - Diferentes mecanismos de crescimento de filmes finos (PARREIRA, 2011)	19
Figura 12 - Esquema mostrando o sputtering de átomos da superfície de um alvo (Adaptado de : M. ROSSNAGEL <i>et al.</i> , 1999, p. 24).	20
Figura 13 – Deposição por <i>magnetron sputtering</i>	21
Figura 14 - Estrutura simplificada de um Filme Reativo Multicamada (BARBEE JR., <i>et al.</i> , 1996)	23
Figura 15 - Esquema de síntese para filme de nanotermita 3DOM (ZHANG <i>et al.</i> , 2013)	25
Figura 16 – (a) Estrutura tipo <i>honeycomb</i> de Ni, após aquecimento a 450°C por 2hs. (b) Mesmo filme após recobrimento com Al. (ZHANG <i>et al.</i> , 2009).....	26
Figura 17 – (a) Filme obtido por deposição eletroforética. (b) DSC mostrando os valores de entalpia obtidos para diferentes composições. O valor mais elevado foi de 931,1 J/g, correspondente a um $\phi=1,23$ (ZHANG <i>et al.</i> , 2015)	27
Figura 18 - Fenômeno de <i>Thermal Explosion</i> de nanotermita de Al/Fe ₂ O ₃ (3DOM). (a) 0,00 s; (b) 0,04 s, (c) 0,08 s e (d) 0,12 s. (ZHANG <i>et al.</i> , 2013).....	28
Figura 19 - Diagrama esquemático do processo de junção através de FRM (BLOBAUM <i>et al.</i> , 2003a)	29
Figura 20 - Montagem de MEMS. (PEZOUS <i>et al.</i> , 2010)	30
Figura 21 – Esquema de um MEMS micropropulsor (esquerda); à direita, o MEMS montado (ROSSI <i>et al.</i> , 2002)	31
Figura 22 - Funcionamento do MEMS micropropulsor (ROSSI, 2015, pg. 116).....	31
Figura 23- (a) – Esquema de funcionamento de um AFM; (b) detalhe da ponta de prova (SAMPAIO, 2013).....	35
Figura 24 – AFM de um degrau de deposição de Al em silício (30 min/100W). A figura no <i>inset</i> mostra o perfil obtido, com a espessura do filme	35
Figura 25 – Parte externa da câmara de <i>sputtering</i>	39

Figura 26 – Parte interna da câmara de <i>sputtering</i> montada.....	39
Figura 27 – Detalhe da Câmara interna, mostrando os <i>shutters</i> sobre os alvos	40
Figura 28 –Estrutura do Poliestireno	41
Figura 29 – FT-IR do Poliestireno atático.....	41
Figura 30 – <i>holders</i> com os substratos.....	43
Figura 31– Fluxograma básico, mostrando as etapas de tratamento dos substratos, pós-deposição	43
Figura 32 – Planos cristalográficos paralelos (ANDRADE, 2003).....	46
Figura 33 - Padrão de difração do Alumínio (SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, 1998, p. 81).....	47
Figura 34 – Exemplo de DSC mostrando a determinação das T_{onset} e T_{endset} . (GARCIA, 2016)	48
Figura 35 – Interação de íons Ga^{+} com a superfície de uma amostra, em um FIB (SOSIATI <i>et al.</i> , 2015).....	50
Figura 36 – Deposição de Platina sobre filme.....	51
Figura 37 – Formação de sulcos na superfície do filme, por feixe de íons.....	51
Figura 38 – Estrutura multicamadas do filme	52
Figura 39 – (a) corte da região de interesse; (b) soldagem da região de interesse no micromanipulador; (c), (d): retirada e transporte da amostra até o porta-amostra do MET; (e) amostra é soldada ao porta-amostra; (f) amostra sobre o porta-amostra; (g), (h), (i): desbaste da amostra para observação no MET.....	53
Figura 40 – Estrutura dos FRM de Al/NiO	55
Figura 41 – Filmes reativos multicamadas de Al/NiO. (a) Filme tipo E ; (b) Filme tipo R ; (c) Filme tipo O	56
Figura 42 – (a) Imagem obtida por AFM sobre degrau feito em substrato de silício em filme tipo E . (b) Perfil da respectiva imagem, mostrando as distâncias obtidas.....	57
Figura 43 – Corrente de deposição DC em cada bicamada, para as séries de filmes E, R e O	58
Figura 44 – Composições de alumínio e níquel nos três tipos de filmes	60
Figura 45 – Desvio das diferentes séries em relação aos valores estabelecidos de ϕ	62
Figura 46 - (a) Difratoograma típico dos filmes E, R e O. (b) Difratoograma do alvo de NiO utilizado na deposição por <i>magnetron sputtering</i>	63
Figura 47 – Gráfico de $\ln\beta$ versus $\ln(1/\cos\theta)$ para os filmes da segunda série, com as respectivas equações das retas.....	65
Figura 48 – Seção transversal dos filmes E2 e E3 mostrando as camadas de alumínio depositadas com maior corrente no catodo	67
Figura 49 – Seção transversal dos filmes R2 e R3 mostrando as camadas de alumínio depositadas com maior corrente no catodo	68
Figura 50 – Seção transversal dos filmes O2 e O3 mostrando a camada de alumínio depositada com maior corrente no catodo.....	69
Figura 51 – Filme multicamada (E2), mostrando a zona de interdifusão	70
Figura 52 – HAADF-STEM do filme “E”, mostrando certa homogeneidade entre as camadas. A primeira deposição do alumínio foi pequena.....	72
Figura 53 – EDS para o Ponto 1 (camada de NiO).....	73
Figura 54 – EDS para o Ponto 2 (Interface).....	74
Figura 55 – EDS para o Ponto 3 (Camada de Al).....	75

Figura 56 - SAD de amostra de filme “E2” : (a) área do filme onde foi feito o SAD; (b) figura de difração	77
Figura 57 - SAD de amostra de filme “E2” : (a) área do filme onde foi feito o SAD; (b) figura de difração	78
Figura 58 – Mapa de EDS para os elementos Al, Ni, Si e O no filme E2.	79
Figura 59 – Fotomicrografia de alta resolução do filme E2, mostrando as regiões onde foi feito FFT. A região (1) corresponde à camada de Al e a região (2) à camada de NiO.	80
Figura 60 – FFT com suas respectivas figuras com contraste corrigido para as regiões (1) camada de alumínio e (2) camada de NiO.	81
Figura 61 – (a) Região da camada de NiO ampliada, mostrando área de superposição de grãos; (b) e (c) perfis das retas 1 e 2, com as respectivas distâncias interplanares	82
Figura 62- DSC para as séries de filmes e os respectivos valores encontrados de entalpia (ΔH), T_{onset} e T_{endset}	84
Figura 63 – Figura mostrando as relações entre os fatores que contribuíram para a performance dos filmes.	87
Figura 64 – Difratoograma do filme O3, antes e após a análise térmica.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções dos componentes da pólvora em diferentes épocas (RUSSELL, 2009, p. 7).....	4
Tabela 2 - Calor liberado e temperatura adiabática de algumas misturas energéticas (VALLIAPPAN <i>et al.</i> , 2005)	11
Tabela 3 - Calores de reação e taxas de combustão a diferentes pressões para termites de Al/NiO com diferentes porcentagens de Al (SHIDLOVSKII <i>et al.</i> , 1982).....	15
Tabela 4 - Propriedades de algumas termites microestruturadas	15
Tabela 5 - Espessuras das camadas de Al e NiO, para cálculo da taxa de deposição	36
Tabela 6 - Composições dos filmes E , R e O	37
Tabela 7 - Espessura dos filmes obtidos, feita por AFM	58
Tabela 8 - Proporção dos elementos Alumínio e Níquel nos filmes E , R e O comparada ao valor teórico	61
Tabela 9 - Correlação entre os picos obtidos dos difratogramas dos filmes e os planos cristalinos. O plano (111) referente ao alumínio foi identificada apenas nos filmes “R”. Ref: Crystallography Open Database (http://www.crystallography.net/cod/)	63
Tabela 10 - Tamanho de cristalito para os filmes E , R e O , calculados pelos métodos de Monshi e Scherrer	66
Tabela 11 – Espessuras totais dos filmes	70
Tabela 12 – Distâncias interplanares obtidas por SAD da área 1	77
Tabela 13 – Distâncias interplanares obtidas por SAD da área 2.....	78
Tabela 14 - Distâncias interplanares encontradas no FFT para o filme E2	82

LISTA DE ABREVIATURAS

ADN [dinitramida de amônio, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$]
AFM (*Atomic Force Microscopy*)
AFRL (*Air Force Research Laboratory*)
ALEX[®] (*ALuminum EXplosive*)
CCS (*Cleaning Cross Section*)
CL-20 (hexanitrohexaazaisowurzitano)
COD (*Crystallography Open Database*)
cps/eV (*counts per second per electron-volt*)
DC (*Direct Current*)
DRX (Difração de Raios-X)
DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)
EBID (*Electron Beam Induced Deposition*)
EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*)
EDXRF (*Energy Dispersion X-Ray Fluorescence*)
EEW (*Electrical Explosion of Wires*)
FFT (*Fast Fourier Transform*)
FIB (MS *Focused Ion Beam - Microsampling*)
FITC-Dextran (Isotiocianato de Fluoresceína-Dextran)
FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroetileno)
FRM (Filmes Reativos Multicamadas)
FT-IR (*Fourier Transform Infrared*)
FWHM (*Full Width at Half Maximum*)
GPPS (*General Purpose Polystyrene*)
HAADF (*High Angular Annular Dark Field*)
HEDM (*Hign Energy Density Matter*)
HMX (ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina)
HRTEM (*High Resolution Transmission Electronic Microscopy*)
IBID (*Ion Beam Induced Deposition*)
MeCpPtMe₃ (metil-ciclopentadienil-trimetil platina)
MEMS (*Micro-Electromechanical System*)

MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
MEV (Microscopia por Varredura Eletrônica)
MIC (*Metastable Intermolecular Composites*)
NC (Nitrocelulose)
NP (Nanopartículas)
OHP (*Overhead Projector*)
ONC (Octanitrocubano)
PS (*Polystyrene* – Poliestireno)
RDX (ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-trinitramina)
RF (*Radio Frequency*)
RPM (Rotações por Minuto)
SAD (*Selected Area Diffraction*)
SAF (*Safe, Arm and Firing*)
SPM (*Scanning Probe Microscopy*)
STEM (*Scanning Transmission Electronic Microscopy*)
TFE (Tecnologia Facilitadora Essencial)
TG (*Thermal Gravimetry*)
T-Jump-TOFMS (*Temperature Jump Time-of-Flight Mass Spectrometry*)
TNAZ (1,3,3-trinitroazetidina)
TNT (2,4,6 – trinitrotolueno)

OBJETIVOS

Este trabalho se propõe a fazer a síntese, bem como verificar o efeito da razão estequiométrica no comportamento térmico de filmes finos nanoestruturados de materiais energéticos, também conhecidos como Filmes Reativos Multicamadas (FRM) de Al/NiO. As estequiometrias utilizadas foram: 1) Filmes na proporção estequiométrica; 2) Filmes com maior proporção de Al; e 3) Filmes com maior proporção de NiO. Além disso, objetiva fazer a completa caracterização da sua composição por EDS e da sua microestrutura por técnicas de microscopia (AFM, MEV/FIB e MET) e Difração de raios-X (DRX). O seu comportamento térmico será analisado por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. MATERIAIS ENERGÉTICOS: DEFINIÇÃO E USOS

O uso de substâncias ou misturas com características energéticas é de grande importância no mundo atual. Tais materiais são utilizados com sucesso em airbags, em demolições, sinalizadores, propulsão de foguetes, etc. Estas substâncias podem ser definidas como aquelas que possuem uma alta entalpia de formação, liberando uma grande quantidade de energia através de um estímulo, que pode ser mecânico, térmico, ótico, etc (MILLAR, 2011, pg. 2). Os materiais energéticos classificam-se em três categorias amplas: **propelentes**, **pirotécnicos** e **explosivos**. Os propelentes se caracterizam por sofrer uma combustão rápida (sem detonação), gerando uma grande quantidade de gás, a qual pode ser utilizada para fazer a propulsão de um projétil, por exemplo. Os pirotécnicos são composições onde efeitos específicos podem ser notados, como a emissão de fumaça colorida, barulho, ou luzes coloridas. Pirotécnicos são utilizados também como geradores de calor. Já os materiais classificados como explosivos sofrem uma rápida transformação, liberando uma grande quantidade de energia em um tempo muito curto, criando uma onda de pressão. Os explosivos classificam-se ainda como **primários** e **secundários**. Os explosivos primários caracterizam-se por detonarem por meio de um estímulo mecânico ou térmico, gerando uma grande quantidade de calor ou choque mecânico, iniciando, dessa maneira um outro explosivo mais estável, denominado de **secundário**. Os explosivos secundários caracterizam-se por serem mais potentes do que os explosivos primários, e também mais estáveis, sofrendo detonação apenas através de um explosivo primário (AKHAVAN, 2004, p. 24).

Na história do uso dos materiais energéticos, o homem utilizou primeiramente misturas incendiárias, sendo que a mais famosa de todas foi o chamado **Fogo Grego**. O Fogo Grego foi uma arma incendiária, usada pela primeira vez pelos Bizantinos contra os árabes, durante as invasões a Constantinopla em 671-678 D.C. Era na verdade um líquido viscoso que entrava em ignição em contato com a água, queimando vigorosamente. A sua invenção é creditada ao arquiteto judeu Callinicus de Heliópolis, e os seus componentes eram um segredo de estado, conhecidos apenas pelo Imperador Bizantino e pela família de Callinicus. A composição exata permanece desconhecida até os dias atuais, porém, pelas propriedades dessa mistura, algumas inferências podem ser feitas. Acredita-se que

possa ser uma mistura cujos componentes principais sejam a cal viva e o petróleo. A cal viva é o óxido de cálcio, que poderia ser obtido a partir do aquecimento de conchas, e cuja mistura com água gera uma grande quantidade de calor, que poderia provocar a ignição do petróleo. Durante as batalhas, o Fogo Grego era bombeado através de sifões e lançado sobre os navios inimigos (COBB *et al.*, 1995, p. 61).

1.1 EXEMPLOS DE MATERIAIS ENERGÉTICOS

1.1.1 PÓLVORA

Ao contrário do Fogo Grego, que desapareceu após a queda de Constantinopla em 1453, a pólvora permaneceu como um importante material energético, sendo usada até os dias atuais. Quando o enxofre purificado foi combinado com carvão vegetal em pó e salitre cristalino — isso foi feito pela primeira vez com objetivos semi-mágicos em templos taoístas por volta de 950 D.C. — o resultado foi o que chamamos hoje de pólvora. Discute-se muito se os chineses a utilizaram na guerra. Não há provas de que tenham feito canhões (ao contrário de fogos de artifício) antes do final do século XIII. Pouco depois disso, a pólvora ficou conhecida na Europa, provavelmente devido aos alquimistas, e onde o seu uso militar foi reconhecido e suas propriedades explosivas foram descobertas (JOHN KEEGAN, 2006).

O monge Roger Bacon foi um dos pioneiros no estudo da pólvora. Ele cuidadosamente purificou o salitre, por recristalização em água, e o misturou em diferentes proporções com os outros dois ingredientes, o enxofre e o carvão, até chegar em uma proporção considerada por ele ideal. Sua receita de pólvora foi preservada na forma de um anagrama, que traduzido do latim pode-se ler: “*of saltpetre take six parts, five of young hazel (charcoal) and five of sulfur and so you will make thunder and lightning*”. Tal descrição dá uma proporção de 6:5:5 (salitre : carvão: enxofre), sendo que esse anagrama só foi decifrado por um Coronel do Exército Britânico, cerca de 650 anos depois de Bacon. Ao longo desse tempo, obviamente que a pólvora foi sendo utilizada em diferentes composições em peso, com ligeiras variações, conforme a tabela 1 (RUSSELL, 2009, p. 7):

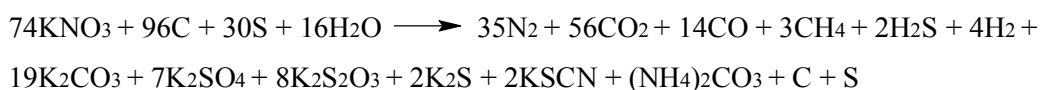
Tabela 1 - Proporções dos componentes da pólvora em diferentes épocas (RUSSELL, 2009, p. 7)

Ano	1252	1350	1560	1635	1781
Salitre	37,5	66,6	50	75	75
Carvão	31,25	22,2	33,3	12,5	15
Enxofre	31,25	11,1	16,6	12,5	10

Quimicamente falando, a pólvora tradicional, conhecida como pólvora negra, é uma mistura de cerca de 75% de salitre (nitrato de potássio, KNO_3), 15% de carvão e 10% de enxofre (fórmula de Waltham Abbey). A sua queima gera produtos sólidos e gasosos. A pesquisa da reação de ignição da pólvora, na tentativa de equalizar essa reação química, esbarrou no seguinte empecilho: **diferentes condições de queima geravam diferentes produtos**. Assim, experimentos conduzidos por Chevreuil e confirmados por Nobel e Abel no século 19, mostraram que produtos diferentes eram obtidos para a pólvora que era queimada no cano de uma arma e aquela que era queimada ao ar livre. Assim, Chevreuil obteve a seguinte reação para a queima da pólvora no interior do cano de uma arma:



Já a queima lenta ao ar resultaria em uma mistura de compostos de potássio: sulfeto, sulfato, carbonato, cianeto, etc (IAN VON MALTITZ, 2003). A reação abaixo representa o processo de maneira genérica:



1.1.2 EXPLOSIVOS E PROPELENTES

Materiais como a pólvora, onde o combustível e o oxidante são misturados, são ditos materiais energéticos heterogêneos. Materiais homogêneos são aqueles onde o combustível e o oxidante estão inseridos na mesma molécula. Por exemplo, substâncias como o TNT (2,4,6 – trinitrotolueno); HMX (ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina) e o RDX (ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-trinitramina) são exemplos de materiais energéticos que possuem o combustível (esqueleto carbônico + hidrogênio) e o oxidante (oxigênio, flúor, nitrogênio, etc) inseridos na mesma molécula, como mostrado na figura 1. Quando esses materiais, por algum estímulo, conseguem ultrapassar a barreira

da energia de ativação, as ligações são quebradas e essa energia é liberada a uma taxa muito elevada. No entanto, muitos desses compostos não possuem uma razão balanceada entre o combustível/oxidante, possuindo baixa densidade de energia (ZARKO *et al.*, 2016).

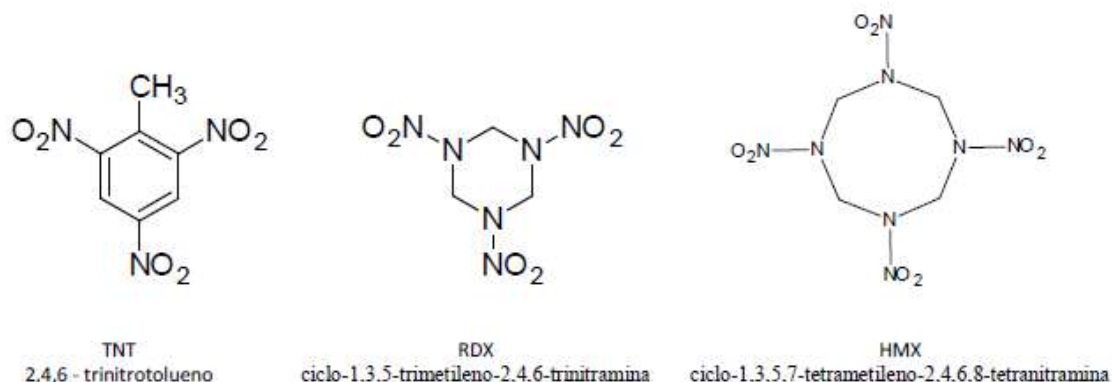


Figura 1– Estruturas moleculares do TNT, RDX e HMX

O RDX foi sintetizado com o objetivo de se obter um explosivo mais potente do que a nitroglicerina, e o seu nome vem de “**R**esearch and **D**evelopment **EX**plosives”. Já o HMX foi sintetizado com o objetivo de se obter um explosivo com um ponto de fusão maior do que o RDX. O seu nome vem de “**H**igh **M**elting point **EX**plosives” (KUBOTA, 2002).

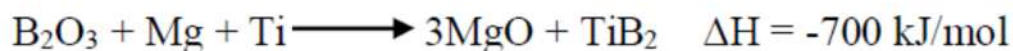
1.1.3 TERMITES

O deslocamento do oxigênio de óxidos metálicos pelo alumínio foi descoberto pelo químico russo Nikolay Beketov em 1865, mas apenas no final do século 19 que o químico alemão Johannes Wilhelm Goldschmidt patenteou a reação aluminotérmica, que era então usada para fundir partes metálicas. Tais misturas consistiam em óxidos metálicos ou sulfetos que eram reduzidos por metais como alumínio, cálcio ou magnésio.

Define-se uma termite como uma composição pirotécnica heterogênea, composta por um metal e um óxido metálico, na forma de pó. Estas misturas vêm sendo utilizadas há muitos anos para a purificação de metais e também para soldagens locais de eixos ferroviários, como por exemplo, a reação entre alumínio e óxido de ferro:



Outra aplicação interessante das termítes é o uso nas chamadas **Sínteses por Combustão** – permitindo a síntese não só de metais, mas também de materiais mais complexos, como cerâmicas e compósitos. Por exemplo, na reação abaixo:



O produto desejado TiB_2 pode ser facilmente separado do MgO por lavagem ácida (ZARKO *et al.*, 2016).

As misturas termíticas têm como um dos seus componentes um metal, sendo que os mais utilizados são o alumínio e o magnésio. Os oxidantes utilizados variam muito, e o óxido de ferro (Fe_2O_3) é o mais conhecido. No entanto, muitos outros podem ser usados, como o CuO , NiO , MoO_3 , WO_3 , etc. (ROGACHEV *et al.*, 2010).

1.2 NOVOS MATERIAIS ENERGÉTICOS

Nos últimos anos, várias pesquisas têm sido direcionadas para materiais energéticos com performance melhorada, para uso como explosivos ou propelentes. Nessa gama de novos materiais estão incluídos o CL-20 (hexanitrohexaazaisowurzitano), o ONC (Octanitrocubano), o TNAZ (1,3,3-trinitroazetidina), o FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroetileno), e a ADN [dinitramida de amônio, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$]. A figura 2 mostra as estruturas dos quatro primeiros :

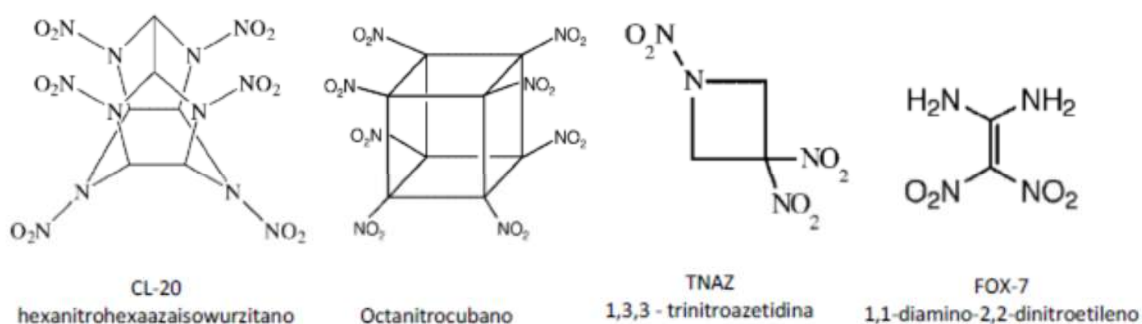


Figura 2 – Estruturas moleculares de novos materiais energéticos (ULRICH TEIPEL, 2005)

Atualmente, estes materiais ainda estão sendo pesquisados, sendo que alguns podem ser encontrados comercialmente. As suas propriedades quando comparadas aos produtos tradicionais, levam a uma melhora nas formulações. Porém alguns problemas

ainda devem ser resolvidos, como disponibilidade dos materiais, preço, etc (ULRICH TEIPEL, 2005)

Ainda no campo dos novos materiais energéticos, vários estudos em dinâmica molecular preveem a possibilidade de formação de moléculas com alto conteúdo energético, como por exemplo estruturas formadas exclusivamente por átomos de nitrogênio, à semelhança de estruturas carbônicas, como diamante, nanotubos de carbono, e fullerenos, conforme mostrado na figura 3 (KUBOTA, 2002). O que ocorre, é que a ligação formada entre dois átomos de nitrogênio (ligação tripla), é uma das mais fortes ligações encontradas na natureza. Por outro lado, as ligações simples e duplas, que se formam entre os mesmos átomos de nitrogênio são comparativamente mais fracas que as do carbono, por exemplo. Como resultado, o nitrogênio não possui tendência a formar cadeias moleculares longas. No entanto, sendo possível a síntese de compostos de nitrogênio com ligações simples e duplas alternadas, uma considerável quantidade de energia poderia ser liberada, tendo como produto final o gás nitrogênio.

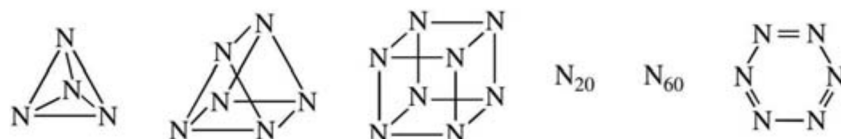
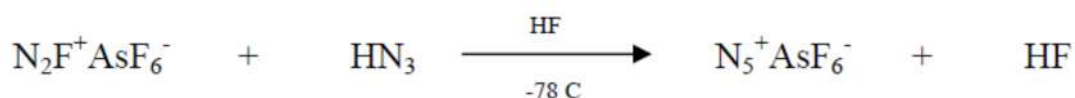


Figura 3 - Estruturas moleculares cristalinas de nitrogênio – (KUBOTA, 2002, p. 70)

Estudos extensivos nessa área têm sido feitos, principalmente pela Força Aérea dos Estados Unidos. O AFRL (*Air Force Research Laboratory*) ao longo do programa denominado HEDM (*High Energy Density Matter*), estudou o potencial dos compostos polinitrogenados. Uma das grandes contribuições foi a síntese do cátion N_5^+ , cuja estrutura é mostrada na figura 4, que em formulações com diferentes ânions, mostrou características energéticas compatíveis para uso como propelente (CHRISTE, 2004).



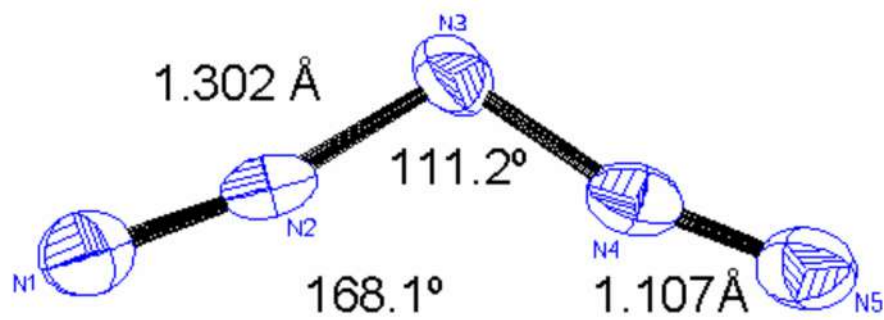


Figura 4 – Estrutura do cátion N_5^+ (CHRISTE, 2004)

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. NANOTECNOLOGIA E NANOENERGÉTICA

A Nanotecnologia, junto com a biotecnologia, tecnologias da informação e, mais recentemente, biologia sintética, constituem um grupo de tecnologias emergentes das últimas décadas (SCHULZ, 2013). Identificada como Tecnologia Facilitadora Essencial (TFE), fornece a base para inovação e produção de novos materiais, sendo definida como a criação, manipulação e exploração de materiais na escala nanométrica, ou seja entre 1 e 100 nanômetros (LONGO, 2004).

Com pouco mais de meio século, desde que foi “profetizada” através de uma palestra do físico Richard Feynman, no Caltech em 1959 (FEYNMAN, 1959), a nanotecnologia vem se firmando como um campo de pesquisa promissor que vem revolucionando muitas áreas, com um volume crescente de trabalhos. A figura 5 dá uma ideia das dimensões nanométricas em função de outros objetos (TOMA, 2005):

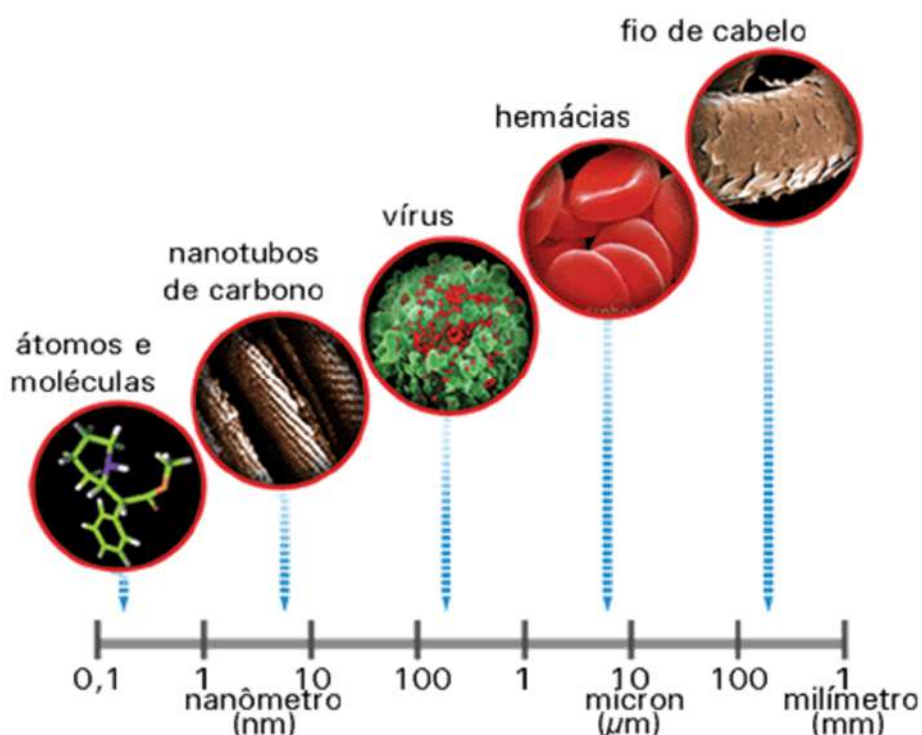


Figura 5 - Dimensões representativas de algumas espécies típicas, em suas várias escalas. Um nanotubo de carbono é dez mil vezes mais fino do que um fio de cabelo, porém, pode abrigar várias moléculas em seu interior.

Tipicamente, 100 nm é considerado um limite fronteiro entre as partículas micro e nano. No entanto, muitas vezes prefere-se definir estes limites em função das mudanças de propriedades físicas e químicas, as quais irão depender do tipo de substância que estamos tratando. Por exemplo, a alteração no ponto de fusão do Al ocorre em torno de 15 nm; para o ouro, essa propriedade muda em torno de 50 nm (ZARKO *et al.*, 2016, p. 1).

Uma das áreas que vem tendo um impacto positivo devido aos desdobramentos provenientes da nanotecnologia é aquela que se convencionou chamar de **Nanoenergética**, que de maneira simplificada, consiste na síntese e no estudo das propriedades dos **materiais energéticos**, aí incluídos os propelentes, os explosivos e os pirotécnicos, fazendo uso de misturas nanoestruturadas dos mesmos (YANG *et al.*, 2012).

Os compostos nanoenergéticos vem despertando muita curiosidade e várias pesquisas vem sendo feitas em centros de excelência nos Estados Unidos, França e China, principalmente. Mas afinal, porque o interesse nesses compostos? A chave para entender a importância destes materiais está em um de seus principais usos: materiais energéticos são os componentes principais dos modernos sistemas de armas, seja como carga explosiva ou como propelente de foguetes e mísseis. Tais materiais com dimensões nanométricas, possuem propriedades diferenciadas em relação aos materiais micrométricos em termos de performance, sensibilidade, estabilidade, taxa de liberação de energia e propriedades mecânicas.

Os estudos em nanoenergética e nanomateriais vêm revolucionando as tecnologias bélicas. Pesquisas intensivas desde o ano de 2002 teriam possivelmente levado à obtenção de explosivos com poder destrutivo de no mínimo duas vezes o de explosivos convencionais. No entanto, devido à maioria das pesquisas nessa área ser “*close hold*”, é difícil saber o verdadeiro progresso obtido (HAMMES, 2016).

Dentre os materiais energéticos que vem sendo objetos de estudo da Nanoenergética estão as **termites**. Conforme previamente descrito, uma reação termítica, ou termite, é um tipo de reação aluminotérmica, onde ocorre a reação entre uma mistura em pó de um metal, geralmente alumínio, e um óxido metálico, desprendendo muita luz e calor. Quando a reação é conduzida sob condições adiabáticas (quando o sistema não troca calor com as vizinhanças), todo o calor gerado é convertido em entalpia dos produtos, aumentando muito a temperatura, que passa a ser denominada de **temperatura adiabática**, conforme detalhado na tabela 2:

Tabela 2 - Calor liberado e temperatura adiabática de algumas misturas energéticas (VALLIAPPAN *et al.*, 2005)

Reação	Calor de Reação (kJ/mol)	Temp. Adiabática (k)
$2\text{Al} + 3\text{CuO} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$	-1186,6	2843
$2\text{Al} + \text{MoO}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$	-915,1	3820
$2\text{Al} + \text{WO}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W}$	-851,0	3476
$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	-839,3	3135

Tais misturas, quando submetidas a ignição, apresentam um grande aumento de temperatura e uma rápida liberação de ondas de pressão. Estes materiais tem uso potencial para propelentes e explosivos, já que sua densidade energética é maior do que a de explosivos convencionais (MARTIROSYAN, 2011). Conforme observado na figura 6, adaptado de SHEN, o conteúdo energético (volumétrico e gravimétrico) de termite é maior ou comparável ao de explosivos orgânicos (SHEN *et al.*, 2014):

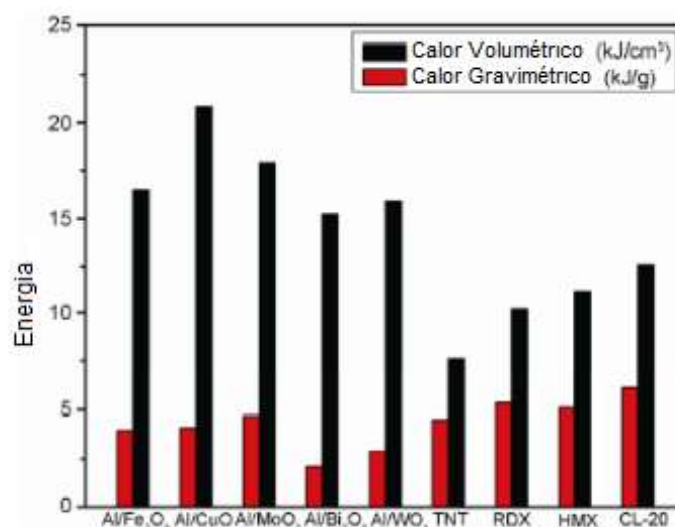


Figura 6 - Densidades de energia (volumétrica e gravimétrica) para algumas termite e explosivos convencionais (SHEN *et al.*, 2014)

Por exemplo, a densidade de energia do Al/Fe₂O₃ é 16,5 kJ/cm³, cerca de duas vezes maior que a do Trinitrotolueno (TNT) com 7,5 kJ/cm³. Deve ser observado, no entanto, que apesar das termite possuírem uma densidade energética maior, os

explosivos orgânicos possuem potências superiores, já que suas taxas de liberação de energia são muito maiores. Essa, aliás, é uma das questões cruciais das termite. Na figura 7 está representada a diferença nas distâncias entre os grupos oxidantes e o esqueleto carbônico (cerca de 5 Angstroms) e a distância entre o metal e o óxido em uma termite convencional (cerca de 2μm). No primeiro caso, a reação é controlada cineticamente, devido à curta distância entre os grupos de átomos participantes, levando a uma rápida liberação de energia. Já no segundo caso, a interface de interação da termite possui uma distância consideravelmente maior, e o mecanismo de interação é governado pelo transporte de massa, o que resulta em velocidades de reação consideravelmente mais baixas (MILY JR., 2015).

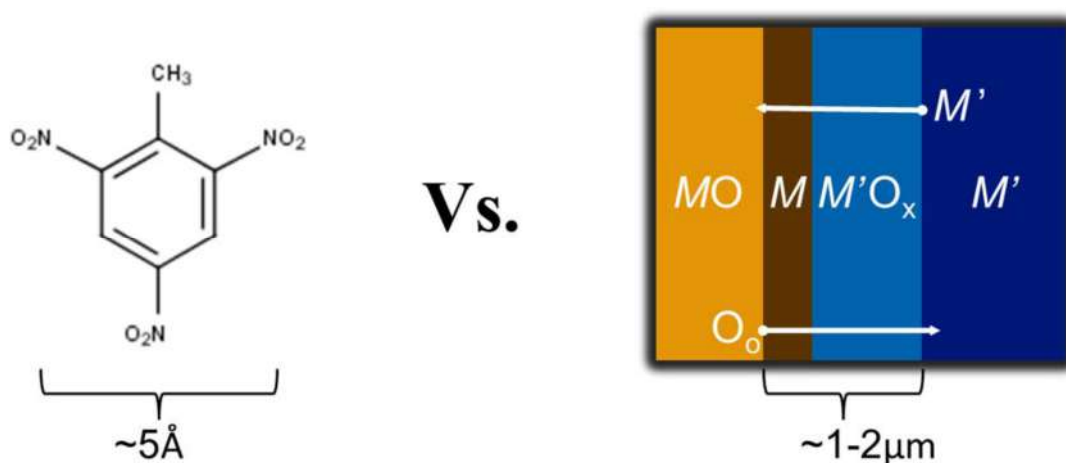


Figura 7 - Composto energético orgânico versus Termite (MILY JR., 2015)

No que diz respeito ao campo da Nanoenergética, investigações recentes na área de combustão revelaram a existência de uma nova classe de materiais energéticos, denominados Compósitos Intermoleculares Metaestáveis (**MIC** - *Metastable Intermolecular Composites*), que são misturas energéticas cujos componentes estão em tamanho nanométrico (PANTOYA *et al.*, 2005). Exemplos de materiais **MIC** são as misturas de pós nanométricos de metais, como Al, Mg, Zr, Ni, com óxidos como CuO, NiO, MoO₃, Fe₂O₃, que são também conhecidas como **nanotermite**s (ZARKO *et al.*, 2016, p. 7).

As nanopartículas (NP) possuem uma grande área superficial comparada aos materiais microparticulados devido ao aumento da razão superfície/volume, gerando um incremento na energia de superfície. Além disso, a área de contato dos reagentes aumenta, resultando em uma melhor homogeneização da mistura energética. Estas propriedades

resultam em uma maior taxa de propagação e reatividade da mistura, bem como uma ignição térmica mais fácil do que as misturas tradicionais, tornando-as escolhas atrativas para materiais energéticos com propriedades avançadas, como aditivos para novos tipos de propelentes e pirotécnicos. A figura 8 ilustra bem as características destes compostos (MIZIOLEK, 2002):

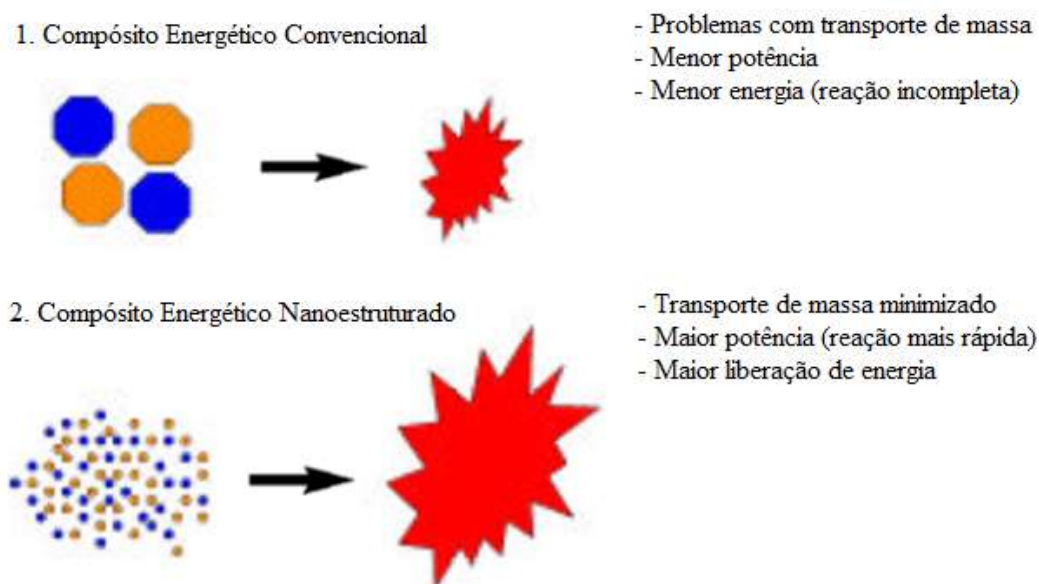


Figura 8 – Materiais energéticos convencionais versus nanoestruturados (MIZIOLEK, 2002)

Os metais mais usados na síntese de nanotermites são o alumínio e o magnésio. Dentre os óxidos utilizados existe uma grande variedade, mas as composições mais conhecidas utilizam o MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 e I_2O_5 (ROGACHEV *et al.*, 2010).

O alumínio, conforme mencionado acima, é um dos principais metais utilizados para síntese de nanotermites, devido à sua grande densidade de energia e alta temperatura de combustão. O alumínio nanométrico mais utilizado comercialmente é o ALEX[®] (formado pelas palavras *ALuminum EXplosive*) e constitui um pó nanométrico sintetizado através de EEW (*Electrical Explosion of Wires*), na qual um pulso de corrente atravessa um fio de alumínio, durante um microssegundo em uma atmosfera de argônio, criando um plasma, que interrompe o fluxo de corrente, dispersando as nanopartículas de alumínio, que são coletadas (MILY JR., 2015). Antes de retirar essas partículas, no entanto, é necessário fazer a sua passivação, ou elas reagirão imediatamente com o ar. Essa passivação pode ser feita introduzindo-se oxigênio de maneira controlada na câmara,

ou através de compostos orgânicos. A figura 9 mostra NP de Al e as respectivas camadas de óxido.

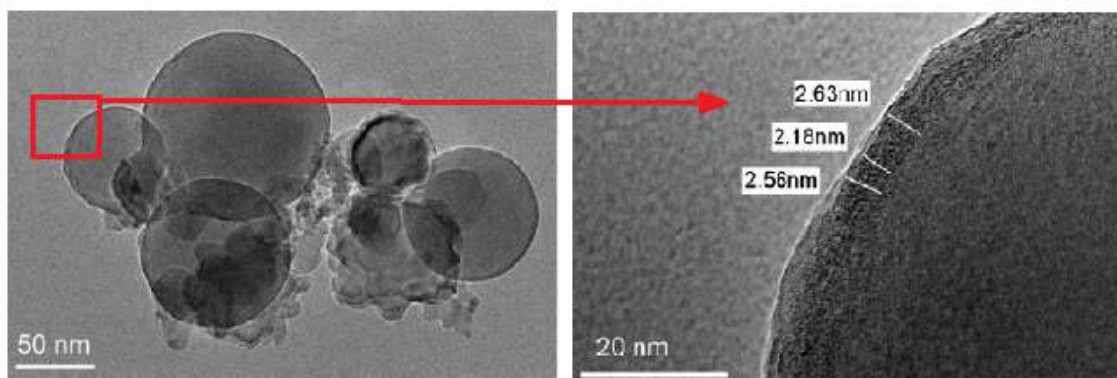


Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de NP de Al, mostrando a camada de óxido.
(GESNER *et al.*, 2012)

GROMOV *et al.* fizeram a passivação de ALEX[®] com ácidos oleico, esteárico e fluorpolímero, observando que os revestimentos orgânicos no nanoalumínio são transparentes ao oxigênio, e, com o tempo, acabam por reduzir o conteúdo metálico das nanopartículas, apesar do seu maior calor de combustão, quando comparado às nanopartículas passivadas por ar (GROMOV *et al.*, 2006). Deve também ser observado que, para uma camada passiva de óxido de aproximadamente 2 nm, quanto menor é o tamanho da partícula, maior será a quantidade de alumina. Por exemplo, para micropartículas de alumínio, a camada de óxido representa cerca de 1% do peso da partícula. Já no caso de nanopartículas, dependendo de seu diâmetro, a camada de óxido pode compor de 20% a 45% do peso total da nanopartículas (ZARKO *et al.*, 2016, p. 24).

No caso específico das termites de alumínio e óxidos de níquel, existem poucos estudos sobre as propriedades térmicas desses materiais em nível micrométrico. SHIDLOVSKII e GORBUNOV estudaram a combustão de alumínio com diferentes óxidos de níquel (Ni₂O₃ e NiO) em comparação com a reação termítica mais comum de Al + Fe₂O₃, com diferentes concentrações de Alumínio e a diferentes pressões (SHIDLOVSKII *et al.*, 1982). Os experimentos foram feitos em uma bomba calorimétrica em atmosfera de N₂. Os autores verificaram que, no caso da mistura Al + NiO, a taxa de combustão é máxima para um teor de Al de 38% (o estequiométrico é 19,4%). Para valores abaixo de 15% de Al, a combustão não se propaga. A taxa de combustão aumentou também com a pressão. A tabela 3, retirada da mesma referência, mostra as

respectivas reações para diferentes razões de Al, os calores de combustão obtidos e as taxas de combustão a diferentes pressões.

Tabela 3 - Calores de reação e taxas de combustão a diferentes pressões para termites de Al/NiO com diferentes porcentagens de Al (SHIDLOVSKII *et al.*, 1982)

Equação da Reação	g (%)	Q (kJ/g)	u _m (g/cm ² .s)	
			0,1 MPa	10 MPa
2Al + 3NiO → Al ₂ O ₃ + 3Ni	19,4	3,39	7,8	42
3Al + 3NiO → Al ₂ O ₃ + AlNi + 2Ni	26,5	3,48	11	45
5Al + 3NiO → Al ₂ O ₃ + 3AlNi	38,0	3,60	15	55

Na comparação com outras termites microestruturadas de Al/NiO, Al/Fe₂O₃ e Al/CuO, existem algumas diferenças marcantes, conforme se depreende da tabela 4 (FISCHER *et al.*, 1998):

Tabela 4 - Propriedades de algumas termites microestruturadas

REAGENTES CONSTITUINTES	TEMPERATURA ADIABÁTICA (K)	ESTADO FÍSICO DO PRODUTO		PRODUÇÃO DE GÁS		CALOR DE REAÇÃO	
		Óxido	Metal	moles/100g	(g de gás)/g	kJ/g	kJ/cm ³
2Al + 3NiO	3187	Líquido	l-g	0,0108	0,0063	3,44281	17,953
2Al + Fe ₂ O ₃	3135	Líquido	l-g	0,1404	0,0784	3,9582	16,525
2Al + 3CuO	2843	Líquido	l-g	0,5400	0,3431	4,07836	20,833

A termite de Al/NiO possui uma temperatura adiabática superior, sendo que, uma característica interessante desse material é a baixíssima quantidade de gás liberada durante a reação. Esse é um fator interessante quando se leva em conta o potencial desses materiais para o fabrico de MEMS, como micropropulsores e microiniciadores, onde a estabilidade gerada por um sistema que produza baixa pressão (menos gases) aumenta a interface entre o MEMS e o propelente que se deseja detonar, por exemplo (WEN *et al.*, 2013).

Conforme ROGACHEV (ROGACHEV *et al.*, 2010), existem quatro sistemas principais de nanotermites, que derivam dos métodos utilizados em suas sínteses: **a)** misturas de nanopós de um metal e um óxido metálico; **b)** Sistemas sol-gel; **c)** nanocompósitos obtidos por ativação mecânica de pós; e **d)** filmes reativos multicamadas.

2.1 SÍNTESE DE NANOTERMITES

2.1.1 MISTURAS DE NANOPÓS

Este método consiste simplesmente na mistura dos nanopós, em um solvente, seguida de sonicação, para homogeneizar a mistura. Os solventes preferidos são hexano, e isopropanol. Por este método, ZHOU *et al.* sintetizaram nanotermites de Al/CuO, Al/Fe₂O₃ e Al/ZnO utilizando mistura de nanopós em hexano por 30 minutos (ZHOU *et al.*, 2010).

MULAMBA *et al.* sintetizaram nanotermites de Al/I₂O₅ com diferentes razões de equivalência, misturando os pós em hexano e sonicando a mistura por 1 minuto com ciclos de 10 segundos ligado/10 segundos desligado, minimizando danos à camada passiva das NP-Al. Considerando que as NP de Al utilizadas neste trabalho tinham um tamanho de 80 nm e uma proporção de 80% de Al e 20% de Al₂O₃, os autores observaram uma reação de pré-ignição entre a alumina e o pentóxido de iodo, permitindo que houvesse difusão de oxigênio e I₂O₅ através da camada de passivação, daí a necessidade de preservação da mesma (MULAMBA *et al.*, 2014).

Segundo DREIZIN, a mistura dos componentes seguida de sonicação pode ser feita com hexano, isopropanol, ou outro líquido, que é evaporado em seguida. No caso de líquidos que reagem com alumínio, como o isopropanol, a mistura é posta em contato por tempo determinado, limitando a interação entre o metal e o álcool (DREIZIN, 2009). Um dos problemas com o método de sonicação é que o método é essencialmente laboratorial, sendo difícil misturar amostras em escala industrial.

2.1.2 SISTEMAS SOL-GEL

Neste processo, um precursor molecular forma uma solução coloidal e, por condensação, é formado um gel. Geralmente, sais metálicos servem como precursores e óxido de propileno é usado como agente gelificante. O esquema da figura 10 ilustra o processo.

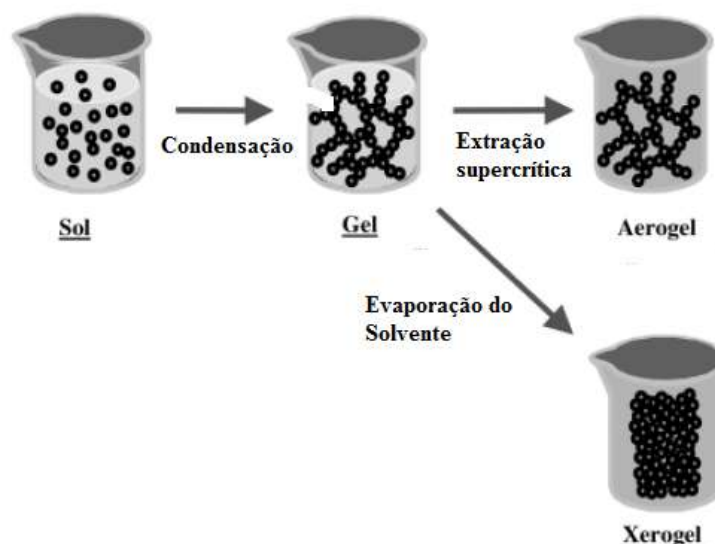


Figura 10 - Esquema mostrando a síntese de nanotermite por sol-gel (GASH, A.E. *et al.*; 2005)

De maneira a preparar nanocompósitos preenchendo os poros da matriz de óxido, o pó metálico é adicionado logo antes da gelatinização, enquanto a solução ainda está sendo agitada. O passo final é a retirada do fluido do sistema através de evaporação lenta ou extração supercrítica com CO₂ gerando, respectivamente, xerogéis quando a densidade está entre 30% – 80% a do bulk ou aerogéis para densidades entre 1% - 20% do bulk. Por meio desta síntese, o metal nanoparticulado fica nos poros da matriz feita de material oxidante, resultando uma mistura íntima do material reativo (DREIZIN, 2009), (GASH, A.E. *et al.* 2005).

2.1.3 ATIVAÇÃO MECÂNICA DE PÓS

O método de ativação mecânica consiste em um método do tipo *top-down* para síntese de materiais reativos nanoestruturados. No caso da síntese de nanotermite, consiste na mistura de metais e óxidos metálicos, que passam por um processo de moagem, em ambiente controlado. O grau de ativação mecânica é caracterizado pelo tempo de ativação. O regime de tratamento da mistura é feito de tal modo que se atinja o maior grau de ativação e homogeneidade da mistura, sem que haja reação química entre os componentes. Existe o risco de a reação ser ativada mecanicamente, levando a uma reação auto-sustentada entre os componentes. Para que isso não ocorra, a moagem cessa antes que ocorra a reação. Cálculos são realizados com pequenas porções de material, os quais são extrapolados para amostras maiores, para que se calcule o tempo exato da reação (DREIZIN, 2009).

O método descrito produz nanocompósitos, nos quais as fases estão mecanicamente ligadas entre si, não podendo ser separadas nos seus constituintes originais por meio de solventes ou misturas com outros materiais. O tratamento mecanoquímico de pós é feito em um meio inerte (argônio) e na presença de um solvente, como hexano ou tolueno. Durante a síntese, vários processos ocorrem, como a destruição de estruturas cristalinas e a formação de defeitos nas células cristalinas, que acabam por facilitar a liberação de oxigênio sob aquecimento. Dessa maneira, o aumento de reatividade de compósitos metal/oxidante do tipo nanotermite, durante a ativação mecânica, se deve a um aumento na superfície de contato efetiva entre os componentes, e também a um aumento na sua reatividade química (DOLGOBORODOV, 2015).

2.2 FILMES REATIVOS MULTICAMADAS

Os filmes reativos em multicamadas (FRM) constituem uma forma relativamente nova de material energético, compostas de camadas de, pelo menos, dois reagentes com espessura total no intervalo de 0,1 a 300 μm . Sendo os filmes finos o objeto principal desta dissertação, é conveniente que se faça uma introdução a esse assunto antes de passarmos à análise desses filmes como materiais energéticos.

2.2.1 FILMES FINOS E DEPOSIÇÃO POR *SPUTTERING*

Um filme fino pode ser definido como um material resultante da condensação de espécies atômicas, moleculares ou iônicas sobre um substrato, possuindo espessuras variando de alguns nanômetros até vários micrômetros (WASA *et al.*, 2004). Filmes finos exibem propriedades únicas devidas ao processo de crescimento, partícula a partícula, bem como efeitos quânticos pelo tamanho das partículas, espessura e orientação cristalina. Tais características fazem com que os filmes finos difiram acentuadamente dos materiais *bulk*, o que enseja aplicações específicas como supercondutores em altas temperaturas, dispositivos eletro-ópticos, magnéticos, sensores de temperatura, etc (WASA *et al.*, 1992).

O crescimento de filmes finos sobre um substrato depende de vários fatores, como a temperatura, a taxa de deposição e as características da superfície do substrato. De maneira geral, o crescimento pode se dar, como ilustrado na figura 11, por meio de três mecanismos: **1)** formação de ilhas (mecanismo de *Volmer-Weber*); **2)** por camadas (ou *Frank – van der Merwe*); **3)** de maneira mista (*Stranski-Krastanov*). O primeiro

mecanismo (*Volmer-Weber*) ocorre em elementos em que as interações são mais fortes entre si do que com o substrato. Os núcleos crescem em três dimensões dando origem a estruturas que se assemelham a ilhas. Já no segundo mecanismo (*Frank-Van der Merwe*), as interações são mais fortes entre a espécie evaporada e o substrato do que entre átomos do mesmo tipo, dando origem a um crescimento bi-dimensional resultando um filme composto por camadas planares. No último caso, o crescimento do filme fino é um misto entre os dois mecanismos anteriores, ou seja, a partir de um determinado número de camadas o crescimento torna-se instável e dá origem ao crescimento por ilhas. O modo de crescimento *Stranski-Krastanov* é o tipo de mecanismo de crescimento mais comum, tendo sido observado em vários sistemas independentemente da espécie evaporada. A figura 11 ilustra os três mecanismos acima (PARREIRA, 2011).

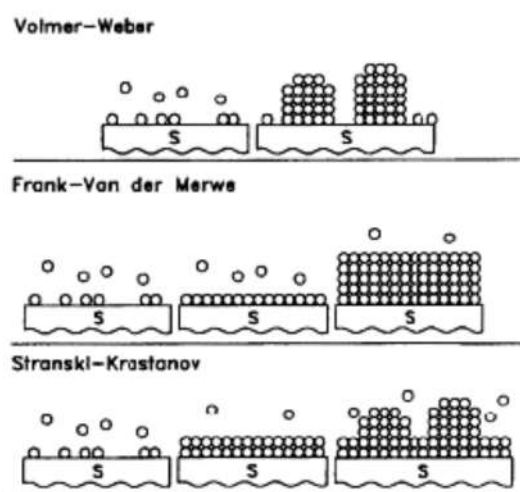


Figura 11 - Diferentes mecanismos de crescimento de filmes finos (PARREIRA, 2011)

Um dos principais meios de se sintetizar filmes finos é através do bombardeamento de uma superfície sólida com partículas energizadas, como íons. Átomos da superfície são ejetados devido às colisões com esses íons e vão aderir a um substrato, como mostrado na figura 12. Esse fenômeno é chamado de *Sputtering* (WASA *et al.*, 1992).

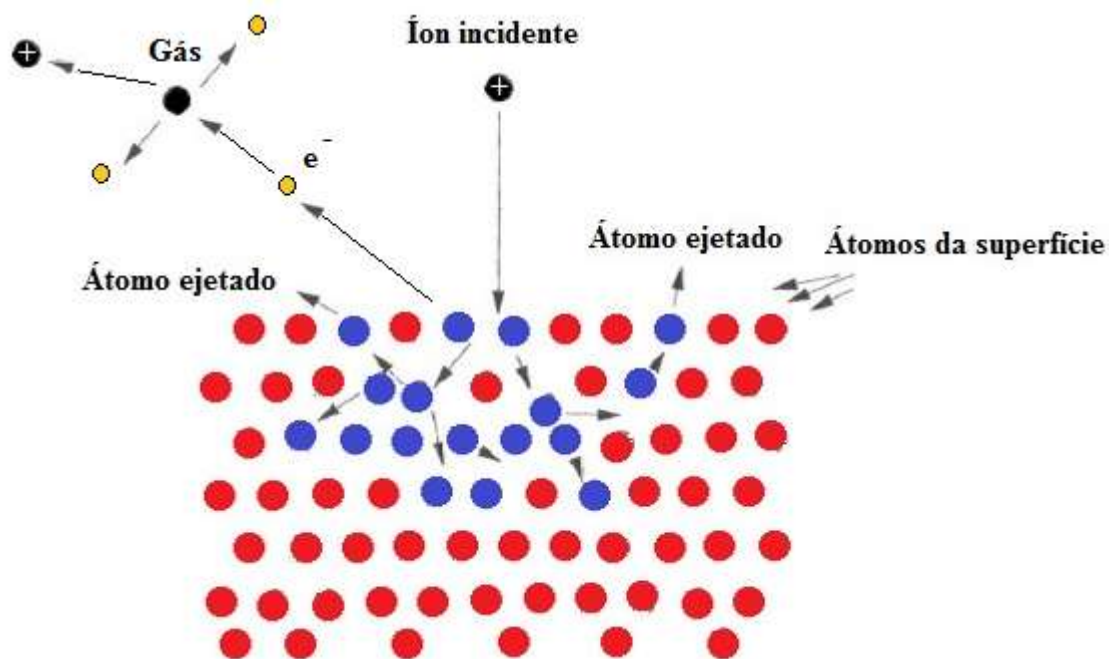


Figura 12 - Esquema mostrando o sputtering de átomos da superfície de um alvo (Adaptado de : M. ROSSNAGEL *et al.*, 1999, p. 24).

O *sputtering* consiste, portanto, na ejeção não-direcional de átomos ou moléculas da superfície de um alvo sólido, pela transferência de momento vindo da colisão de íons gasosos incidentes. Este alvo pode ser utilizado tanto como o catodo de um sistema de *sputtering* por corrente contínua (DC – *direct current*) ou como parte de um sistema de corrente alternada em radiofrequência (RF – *radio frequency*).

Sendo o *sputtering* um processo eminentemente energético, devido ao bombardeamento das partículas carregadas, os filmes obtidos são sempre de densidade próxima ao *bulk*, e com composição química similar.

No *sputtering* DC, o material do qual se deseja fazer o *sputtering*, o alvo, será o catodo no circuito e terá uma alta voltagem negativa aplicada. O substrato, sobre o qual se deseja fazer a deposição será o anodo, e um gás inerte é introduzido na câmara, a uma pressão específica. O campo elétrico resultante acelera os elétrons, que colidem com os átomos do gás inerte, gerando íons e mais elétrons, que produzem a descarga luminescente no sistema.

Assim, os íons dirigem-se para o catodo e os elétrons para o anodo. Ao chegarem no catodo, os íons arrancam alguns átomos do alvo, liberando também alguns elétrons secundários, que juntamente com os elétrons secundários provenientes da ionização do gás, ajudam a manter a descarga luminescente. As partículas neutras do alvo (átomos) atingirão o substrato e nele se fixarão, formando assim o filme fino (OHRING, 1992)

O sistema de *sputtering* RF é usado no caso de alvos isolantes elétricos, pois os elétrons não podem migrar através deles para compensar a carga dos íons incidentes. Para contornar esta dificuldade, é necessário aplicar um potencial alternado no catodo, para que os íons sejam atraídos durante a parte negativa do ciclo de potencial e sejam repelidos durante a parte positiva, evitando o acúmulo indesejado de carga na superfície do alvo.

Na técnica de ***Magnetron Sputtering***, utiliza-se um campo magnético próximo ao alvo com a finalidade de aprisionar elétrons secundários gerados na câmara. Em um sistema convencional de *sputtering*, a aceleração dos íons é dada em função do campo elétrico gerado pela diferença de potencial aplicada. No caso do *magnetron sputtering*, ímãs posicionados abaixo do alvo geram um campo magnético. Como o campo magnético tem linhas de campo fechadas, a intensidade da aceleração dependerá da direção destas linhas, criando assim uma região mais atacada no alvo, atingida justamente pelos íons mais intensamente acelerados. Desta forma há um aumento na taxa de bombardeamento do alvo, gerando um número maior de átomos ejetados. A figura 13 ilustra um esquema de deposição por *Magnetron Sputtering*.

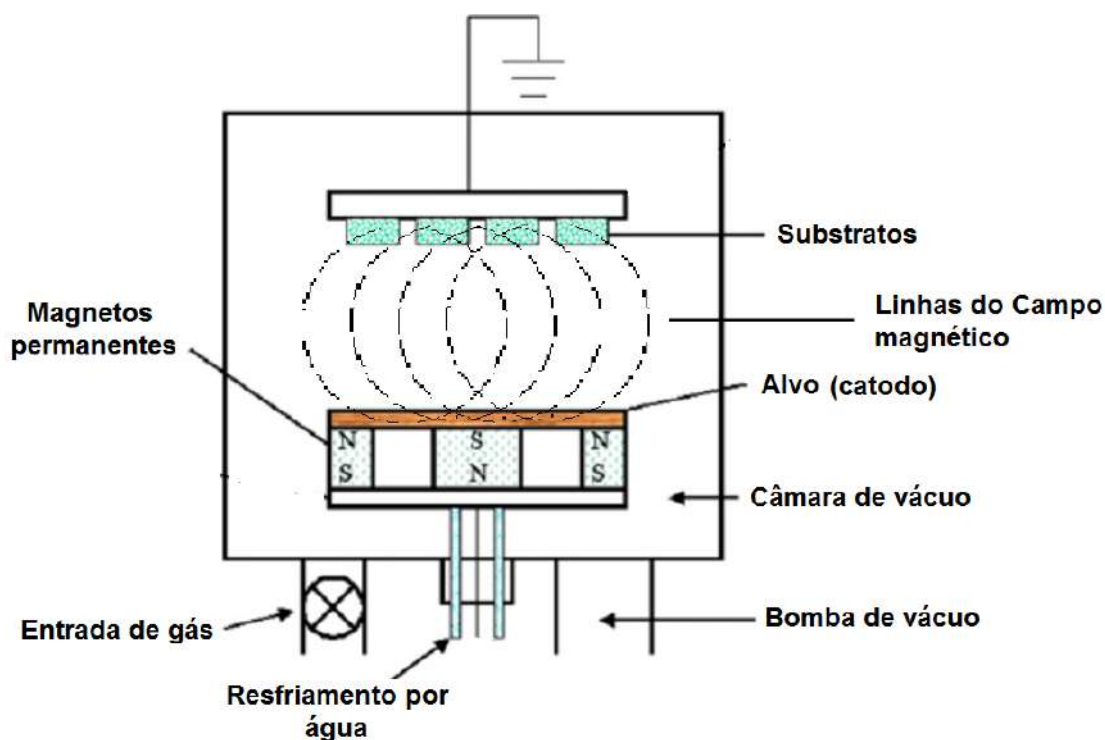


Figura 13 – Deposição por *magnetron sputtering*

A utilização de campos magnéticos apresenta vantagens, como maiores taxas de ionização (cerca de 1000 a 10000 vezes maiores do que o *sputtering* convencional em DC e de pelo menos 10 vezes em RF), além de melhorar as propriedades do filme através da diminuição do espalhamento dos átomos do alvo pelos átomos do gás e o confinamento dos elétrons energéticos nas proximidades do alvo, evitando-se o aquecimento excessivo do substrato.

2.2.2 REAÇÕES ENERGÉTICAS EM FILMES FINOS

Já em 1990 foram observadas reações energéticas em filmes reativos multicamadas (FRM). MA e colaboradores prepararam FRM por evaporação por feixe de elétrons de Al e Ni sobre uma lâmina de vidro recoberta com um material fotorresistivo. Foi observado que a propensão para os filmes sofrerem reações auto-sustentadas, ou seja, a propagação da reação energética de um ponto a outro do filme, era função do comprimento de reação (**L**) definido como a distância de interdifusão química entre as camadas constituintes; da temperatura ambiente e da competição entre as taxas de geração e dissipação de calor. Existe um valor ótimo para **L** que faz com que a reação seja auto-sustentada: quando a interdifusão entre as espécies é muito pequena, a frente de calor não se mantém; quando **L** excede o valor crítico, a difusão de massa acaba por limitar a reação, conforme aumenta a espessura das camadas (MA, E.; *et al.*, 1990).

A Patente nº 5.538.795 de 23 de julho de 1996 (BARBEE JR., *et al.*, 1996), descreve a síntese de FRM, compostas de camadas de diferentes materiais, A e B intercaladas em uma estrutura conforme a figura 14:

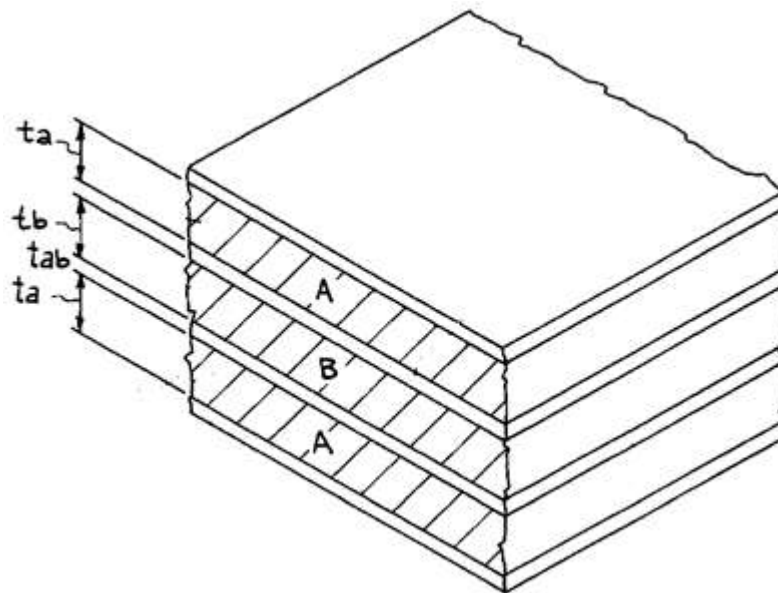


Figura 14 - Estrutura simplificada de um Filme Reativo Multicamada (BARBEE JR., *et al.*, 1996)

A espessura da bicamada (D) é:

$$D = t_a + t_b + 2t_{ab}, \text{ onde:}$$

- t_a , t_b são as espessuras das camadas individuais A e B.
- t_{ab} é a região interfacial entre as camadas A e B, sendo uma zona onde ocorre uma interação entre as camadas individuais durante a deposição, chamada de **zona de interdifusão**.

O número de átomos em contato provenientes das camadas A e B na interface de uma estrutura multicamadas determina a taxa de liberação de energia a uma dada temperatura. Quanto maior o número de átomos interfaciais, maior é a taxa de liberação de calor. Portanto, a quantidade de energia liberada é diretamente proporcional à área interfacial por unidade de volume, ou inversamente proporcional à espessura da bicamada, D. Com $D < 150 \text{ \AA}$, as reações químicas que ocorrem nas interfaces entre as camadas A e B, durante o processo de síntese do filme, fazem com que a energia disponível diminua.

Porém, existe um limite para o qual a diminuição da espessura tende a diminuir o calor liberado (ΔH) em um filme multicamada. De acordo com a equação 1:

$$\Delta H = \Delta H_f [1 - 2t_{ab}/D]$$

Equação 1

Onde ΔH_f é o calor de formação do composto proveniente da reação entre os componentes A e B. Na reação acima, quando $D = 2t_{ab}$, a energia é nula. Isto implicaria que todo o filme multicamada seria feito de camadas com a composição idêntica à da interface, não liberando energia térmica por ignição.

A maioria dos testes térmicos conduzidos com nanotermites descritos na literatura utiliza as técnicas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ou TG (*Thermal Gravimetry*). LAFONTAINE comenta que essas técnicas não devem ser utilizadas para se determinar o calor de reação real de nanotermites, porque esses equipamentos promovem uma transformação lenta, com taxas de aquecimento controladas, bastante diferente, portanto, das transformações feitas com taxas elevadas de aquecimento. O ideal, para esse tipo de medidas é utilizar uma bomba calorimétrica (LAFONTAINE *et al.*, 2016, p. 197).

Apesar dessas limitações, é possível utilizar a DSC, sob condição de aquecimento lento, para caracterizar propriedades importantes de nanotermites, como a temperatura de ignição e a entalpia da reação, sob aquelas condições específicas (taxa de aquecimento, fluxo de gás, etc).

BLOBAUM *et al.* sintetizaram FRM de CuO_x e Al. Para identificar quimicamente as fases obtidas, os autores utilizaram espectroscopia Auger, DRX e MET. O comportamento térmico (calor liberado) foi estudado através de DTA. Os autores concluíram que foi liberada uma quantidade de calor em torno de $(-3,9 \pm 0,9)$ kJ/g, com uma temperatura máxima próxima à da evaporação do cobre (2846 K), sugerindo que esses materiais podem ser utilizados como fontes de calor em aplicações de junção metálica (BLOBAUM *et al.*, 2003a). Estudos sobre a estrutura cristalina e o comportamento termodinâmico de filmes multicamadas de Al/ CuO_x , sintetizados via *magnetron sputtering* mostraram a presença de paramelaconita (Cu_4O_3) como um dos componentes principais, e que a mesma consistia em uma fase metaestável, possuindo uma razão não-estequiométrica Cu:O de 1,7:1 e se decompondo em CuO e Cu_2O entre 400 °C – 530 °C (BLOBAUM *et al.*, 2003b).

Em outro trabalho, BAHRAMI *et al.*, sintetizaram FRM para diferentes estequiometrias e espessuras, utilizando *Magnetron Sputtering* DC e alvos de Al e Cu,

em atmosfera argônio-oxigênio. Os FRM foram analisados por HRTEM, XRD, XPS e DSC. Os autores encontraram que a reatividade aumenta com a diminuição da espessura da bicamada do filme. Assim, a velocidade de queima foi de 2m/s para espessuras de 1,5 μm e de 80 m/s, para espessuras de 150 nm. O calor da reação também é afetado pela espessura da camada de Al, de maneira que aquele diminui com espessura da camada de Al acima de 100 nm. A maior reatividade foi obtida para espessura de 150 nm (Al-50nm/CuO-100nm) (BAHRAMI *et al.*, 2014).

Em um trabalho bastante inovador, ZHANG *et al.* sintetizaram nanotermite de Al/Fe₂O₃ como uma estrutura Macroporosa Tridimensional Ordenada (3DOM – *Three Dimensionally Ordered Macroporous*) preparada com um template de esferas de poliestireno. O template é depositado sobre o substrato de silício e imerso no precursor, um sal de ferro Fe(NO₃)₃·9H₂O, que se infiltra nas esferas de poliestireno. Após calcinação, uma estrutura tridimensional ordenada de α -Fe₂O₃ fica depositada sobre o silício, a qual é recoberta posteriormente por alumínio, via *magnetron sputtering*, conforme mostrado na figura 15. O calor liberado nessa estrutura foi da ordem de 2,83 kJ/g (ZHANG *et al.*, 2013).

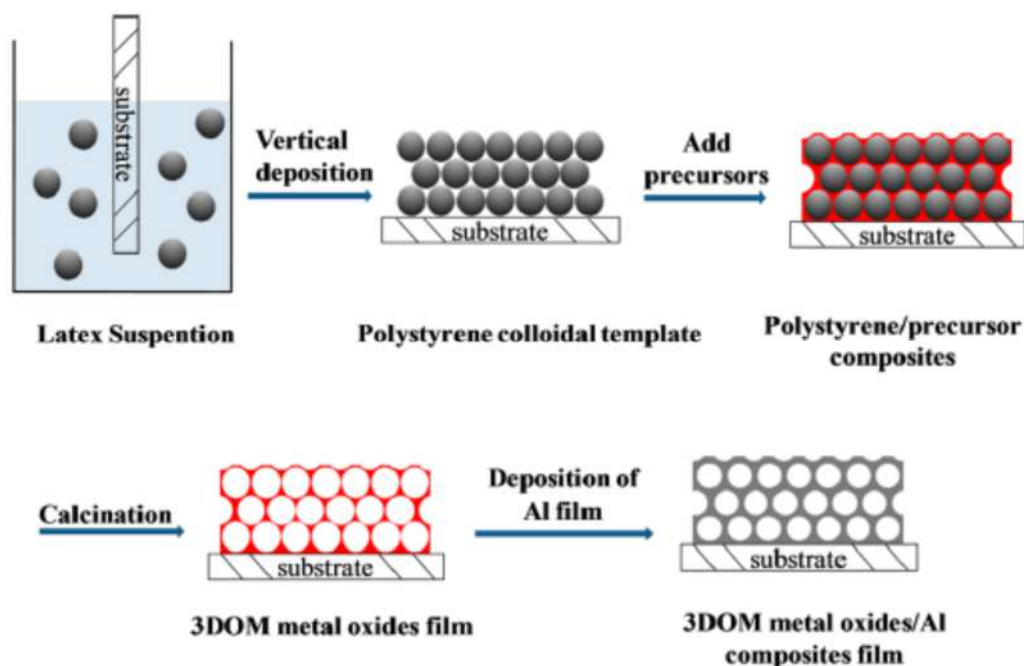


Figura 15 - Esquema de síntese para filme de nanotermite 3DOM (ZHANG *et al.*, 2013)

Nanotermite de Al/CuO pode ser sintetizada pela deposição eletrolítica de cobre em substrato de silício e, através de calcinação, esse material pode criar nanofios de CuO (ZHANG *et al.*, 2007). A posterior deposição de alumínio, via evaporação térmica, acaba

por formar uma nanotermite. Embora o método tenha os seus méritos, forma-se também uma certa quantidade de óxido cuproso, e o calor de reação estimado (2095 J/g) é intermediário entre os valores teóricos da reação do Al/CuO (4067 J/g) e Al/Cu₂O (2434 J/g).

Um compósito nanotermítico de Al/NiO foi sintetizado sobre um substrato de silício, onde o níquel metálico foi depositado por evaporação térmica e depois aquecido a 450°C por duas horas para a obtenção do filme de NiO. Após esse processo, o NiO se torna poroso, com uma estrutura similar a um *honeycomb*. Esta estrutura recebe então a deposição de Al, via evaporação térmica, integrando-se ao filme de NiO, aumentando o contato interfacial (figura 16). A análise por DSC resultou em dois picos exotérmicos com temperaturas de onset de cerca de 400°C e 535°C, causadas por reação sólido-sólido entre as nanoestruturas de NiO e Al. O calor estimado da reação foi de 2,2 kJ/g (ZHANG *et al.*, 2009).

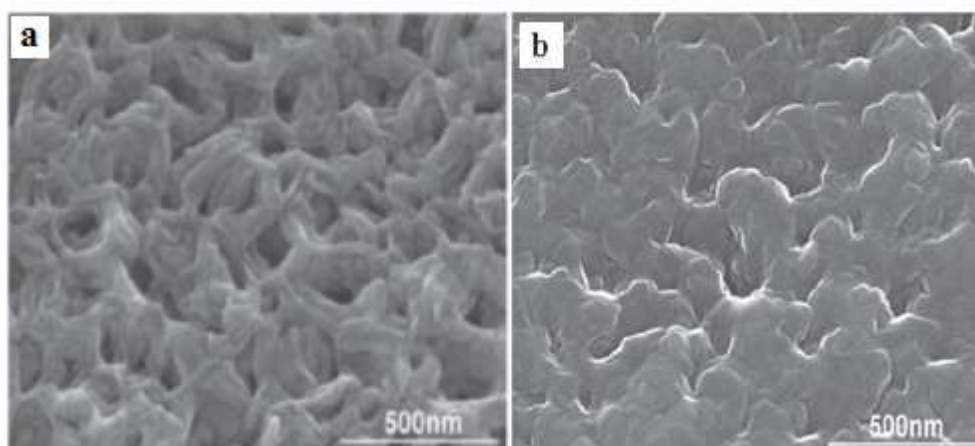


Figura 16 – (a) Estrutura tipo *honeycomb* de Ni, após aquecimento a 450°C por 2hs. (b) Mesmo filme após recobrimento com Al. (ZHANG *et al.*, 2009)

O estado de oxidação do níquel em seus óxidos é um parâmetro importante para quantificar o calor total liberado. Óxidos de níquel com estados variáveis de oxidação, como NiO, NiO₂, Ni₂O₃ e NiO₄ têm sido relatados, mostrando que a presença de vazios do cátion níquel ou oxigênio intersticial na célula cristalina do NiO, resulta em NiO_x, não-estequiométrico. YAN e colaboradores sintetizaram filmes multicamadas usando *sputtering* DC (Al) e DC reativo (Ni/NiO), resultando em NiO amorfo. Os autores utilizaram multicamadas de 250nm, 500nm, 750nm, 1000nm e 1500nm, até uma espessura total do filme de 3μm. O tempo de difusão térmica para cada um destes filmes é, respectivamente, 1,4x10⁻⁷s; 1,1 x10⁻⁷s; 9,6 x10⁻⁸s; 8,8 x10⁻⁸s e 5 x10⁻⁹s. A quantidade de interfaces entre Al e NiO aumenta conforme diminui o período de modulação

(espessura das camadas), o que indica um aumento da condutância térmica através das interfaces, aumentando o tempo de difusão. Para o filme de 250nm, o DSC mostrou uma temperatura de onset de cerca de 566°C, sugerindo um mecanismo de difusão sólido-sólido, com um calor liberado em cerca de 2,44 kJ/g (YAN *et al.*, 2015).

ZHANG e colaboradores sintetizaram nanotermite de Al/NiO utilizando a técnica de deposição eletroforética, utilizando uma dispersão de nano-Al e nano-NiO em uma mistura de etanol/acetilacetona (1:1 em volume) contendo ácido nítrico em concentração 2×10^{-4} M. As deposições foram feitas em substratos de aço e uma das vantagens desse método é a grande velocidade de deposição (cerca de $0,2347 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ para o Al/NiO, o que, segundo os autores, dá cerca de 345 nm.min^{-1} para o Al; e 869 nm.min^{-1} para o NiO). Essas velocidades de deposição são bem superiores àquelas alcançadas por métodos tradicionais, como o *sputtering* (ZHANG *et al.*, 2015). A figura 17 ilustra o filme obtido por esse método, bem como os valores de entalpia para diferentes razões estequiométricas (ϕ):

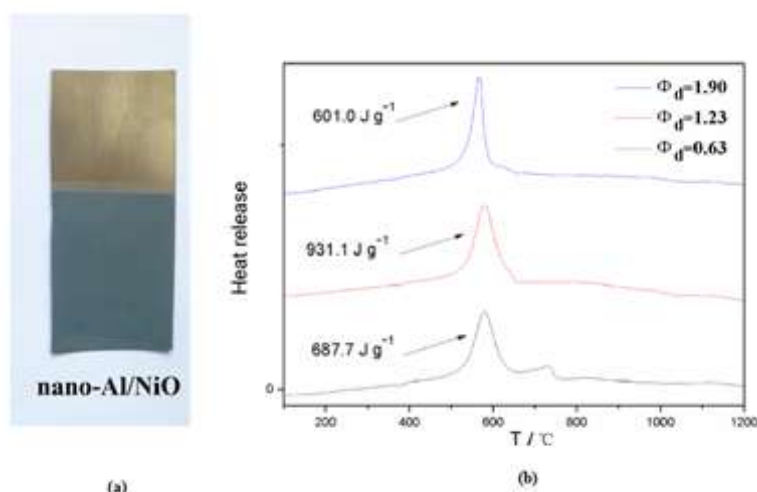


Figura 17 – (a) Filme obtido por deposição eletroforética. (b) DSC mostrando os valores de entalpia obtidos para diferentes composições. O valor mais elevado foi de 931,1 J/g, correspondente a um $\phi=1,23$ (ZHANG *et al.*, 2015)

Um dado importante com relação às misturas termíticas, aí incluídos os FRM, é a capacidade de liberação de oxigênio, a qual está intimamente ligada à reatividade da mistura. Assim, nanotermite de Al/CuO; Al/Fe₂O₃ e Al/ZnO foram estudadas utilizando uma técnica chamada *Temperature Jump Time-of-Flight Mass Spectrometry (T-Jump-TOFMS)*, onde a mistura é submetida a um aquecimento rápido e o material resultante

da reação é analisado por espectrometria de massas. O T-jump consiste de um fio de platina com 10 mm de comprimento e 76 μm de diâmetro, que é recoberto com uma pequena quantidade de material termítico. O T-jump pode ser aquecido a uma taxa muito rápida, de cerca de 10^6 K/s. A análise das espécies produzidas na reação mostrou um sinal característico de oxigênio para as misturas Al/CuO e Al/Fe₂O₃. A mistura Al/ZnO era inativa e não mostrou sinal de oxigênio. O mecanismo da reação a uma alta taxa de aquecimento provavelmente passa por uma etapa de decomposição do óxido, bem como a difusão do alumínio através da camada passiva de Al₂O₃, de maneira que a reatividade da mistura está associada à capacidade do oxidante liberar oxigênio rapidamente (ZHOU *et al.*, 2010).

Os FRM reagem através de dois mecanismos principais: “**Explosão Térmica (Thermal Explosion)**” ou “**reação de propagação auto-sustentada**”. A reação de **Explosão Térmica** ocorre se a temperatura dos reagentes aumenta rapidamente até uma temperatura de ignição característica (T_{ig}), o que pode ser descrito como um processo homogêneo envolvendo uma reação simultânea de todos os constituintes. A Figura 18 mostra esse processo em *frames* de centésimos de segundos para o filme de Al/Fe₂O₃ 3DOM supracitado:

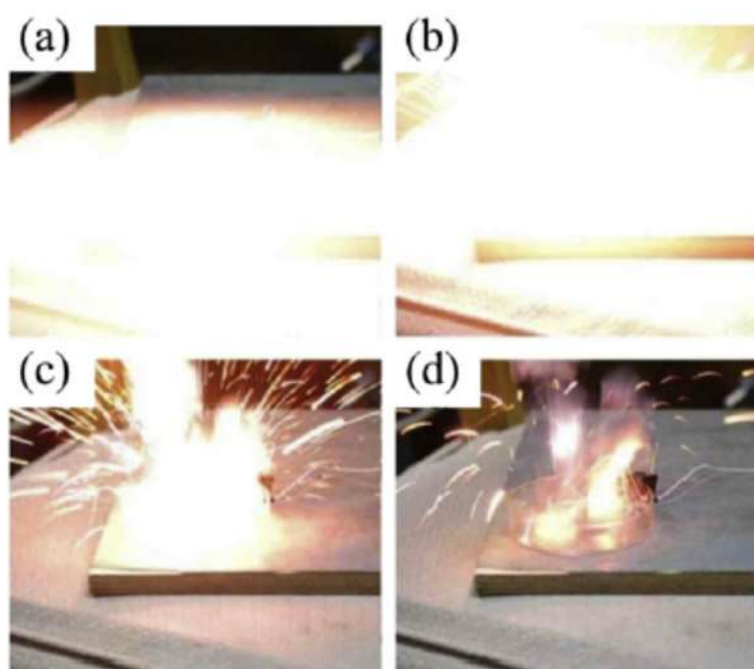


Figura 18 - Fenômeno de *Thermal Explosion* de nanothermite de Al/Fe₂O₃ (3DOM). (a) 0,00 s; (b) 0,04 s, (c) 0,08 s e (d) 0,12 s. (ZHANG *et al.*, 2013)

Alternativamente, uma fonte externa de energia, como um choque mecânico ou um feixe de laser, pode ser aplicado em um ponto do filme para iniciar a reação de auto-propagação. Neste último caso, a fonte externa de energia promove uma mistura dos reagentes em um pequeno volume, fazendo com que seja gerado calor localmente. Este calor se espalha para a vizinhança, fazendo com que novas porções se misturem, provocando uma reação auto-sustentada, altamente exotérmica (ADAMS, 2015).

2.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES

As nanotermites possuem aplicações interessantes, das quais destacamos abaixo as principais:

a) Junção

Este tipo de aplicação envolve uma fonte de calor proveniente da ignição de uma multicamada reativa, que é colocada no ponto de junção e submetida a uma pressão entre 0,1 e 10 MPa. Inicia-se então a reação em um ou mais pontos da multicamada. Utilizando este princípio, existe um produto comercial chamado **Nanofoil®**, composto de uma multicamada reativa de $\text{Ni}_{91}\text{V}_{09}/\text{Al}$. A figura 19 ilustra o processo de junção com FRM:

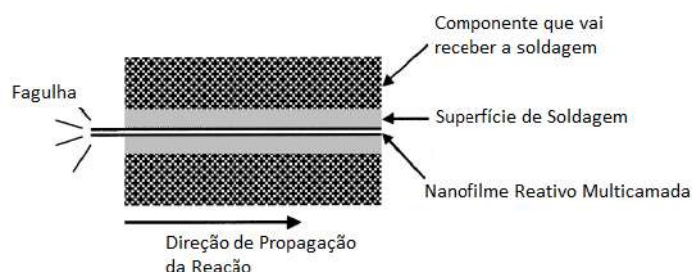


Figura 19 - Diagrama esquemático do processo de junção através de FRM (BLOBAUM *et al.*, 2003a)

b) Fontes de Energia

Os FRM possuem uso potencial como fontes de calor em baterias térmicas. Recentemente, o Nanofoil® foi avaliado como uma fonte de calor em baterias térmicas, para substituir os *pellets* de Fe/KClO_4 , que são tóxicos (ADAMS, 2015).

c) Ignitores (primers)

As multicamadas reativas são potenciais ignitores para propelentes, pirotécnicos ou outros materiais energéticos. Filmes finos à base de Al-CuO, principalmente, vêm sendo estudados com vistas à sua **integração em chips eletrônicos** e ignitores pirotécnicos, dispensando a necessidade de manipular reagentes perigosos. TATON *et al.* desenvolveram um novo tipo de MEMS (*Micro-Electromechanical System*) para iniciação eletro-térmica de propelentes a partir de um nano filme reativo multicamada de Al/CuO. Quando uma corrente é aplicada a esse iniciador, a reação entre Al e CuO espalha centelhas a vários milímetros de distância (TATON *et al.*, 2013).

PEZOUS *et al.* propuseram a criação de um sistema MEMS para um tipo de espoleta com sistema SAF (*Safe, Arm and Firing*). Basicamente, este sistema mantém o detonador seguro (*safe*), faz com que o mesmo seja armado (*arm*) e faz a iniciação de um explosivo primário, o qual irá iniciar um explosivo secundário (*firing*), tudo em um sistema miniaturizado, com uma funcionalidade de cerca de 100% (PEZOUS *et al.*, 2010).

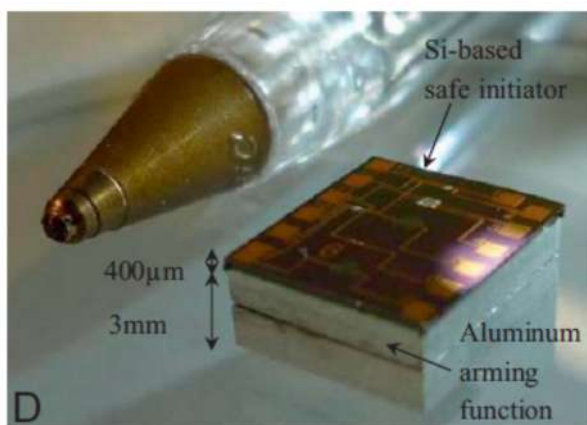


Figura 20 - Montagem de MEMS. (PEZOUS *et al.*, 2010)

d) Micropropulsão

ROSSI *et al.* desenvolveram um micropropulsor do tipo MEMS, onde o material nanoenergético preenche determinadas microcavidades. A deflagração do material gera impulsos específicos de 0,1 mN.s até 1 N.s e o principal uso é no controle e manutenção da posição em microssatélites (ROSSI *et al.*, 2002). A figura 21 mostra a estrutura do MEMS e a figura 22 mostra o funcionamento do mesmo:

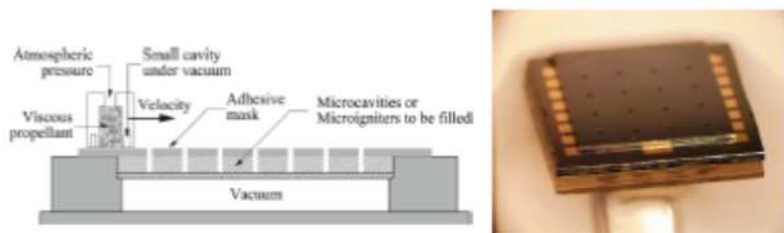


Figura 21 – Esquema de um MEMS micropropulsor (esquerda); à direita, o MEMS montado (ROSSI *et al.*, 2002)



Figura 22 - Funcionamento do MEMS micropropulsor (ROSSI, 2015, pg. 116)

e) Transporte molecular para células

Em uma aplicação também relacionada a MEMS, pesquisadores incorporaram uma nanotermite de Al/Bi₂O₃ a um polímero gerador de gás, a nitrocelulose (NC), para que, através de um pulso de pressão, fosse facilitado o transporte molecular intranuclear de FITC-Dextran 70 kDa em células.

O FITC-Dextran 70 kDa (Isotiocianato de Fluoresceína-Dextran, peso molecular de 70kDa) é uma molécula composta por um polissacarídeo (dextrano), marcado com uma substância fluorescente (FITC). Nessa forma é utilizado para criar um gradiente de concentração de moléculas em células, permitindo a visualização deste gradiente, por fluorescência. Neste trabalho, o FITC-Dextran foi transportado por um gradiente de pressão para cardiomiócitos de frango, com eficiência citoplasmática maior que 95%, eficiência intranuclear de cerca de 84% e taxa de sobrevivência maior que 95%, permitindo inferir que tal método pode ser utilizado para o transporte molecular para células, através de um gradiente de pressão gerado por uma reação nanotérmica (KORAMPALLY *et al.*, 2012).

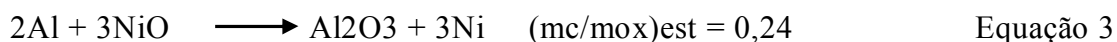
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3. CÁLCULO DA ESTEQUIOMETRIA DOS FILMES

De maneira a obter um valor único que possa descrever a composição de uma nanotermite, definimos um número ϖ (fi), chamado de **Razão de Equivalência de Granier** (GRANIER *et al.*, 2004), ou simplesmente **Razão Estequiométrica** de uma dada composição, conforme a fórmula abaixo (ROGACHEV *et al.*, 2010) :

$$\varpi = \frac{(mc/m_{ox})^{exp}}{(mc/m_{ox})^{est}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, $(mc/m_{ox})^{exp}$ é a razão mássica entre o combustível (Al) e o oxidante (NiO) utilizados nos experimentos e $(mc/m_{ox})^{est}$ é a razão mássica estequiométrica, de acordo com a reação:



Esta fórmula é muito fácil de aplicar quando se está misturando o combustível e o oxidante na forma de pós, de composição definida. Os constituintes são pesados e a razão entre eles é medida em relação à razão estequiométrica das massas, cujo valor é, conforme apontado acima, de 0,24.

No caso de filmes reativos multicamadas, a situação é um pouco diferente. Nesse caso, o cálculo de ϖ envolve algumas suposições. Segundo BAHRAMI, ϖ para filmes multicamadas pode ser expresso conforme a relação (BAHRAMI, 2014):

$$\varpi = \frac{R/O_{(Exp)}}{R/O_{(Esteq)}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde R corresponde à espessura da camada do redutor (Al) e O é a espessura da camada do oxidante (NiO).

O calor de reação é máximo quando os reagentes estão nas condições estequiométricas. No equilíbrio a relação entre os números de moles dos reagentes é:

$$\frac{n_{Al}}{2} = \frac{n_{NiO}}{3} \quad \text{Equação 5}$$

Mas o número de moles (n_i) é igual à razão entre a massa (m_i) e o respectivo mol (M_i):

$$n_i = m_i/M_i \quad \text{Equação 6}$$

Sendo a densidade (ρ_i) a razão entre a massa (m_i) e o volume (V_i):

$$\rho_i = m_i/V_i \quad \text{Equação 7}$$

Fazendo as devidas substituições na equação 6, temos:

$$\frac{V_{Al}}{V_{NiO}} = \frac{2M_{Al}\rho_{NiO}}{3M_{NiO}\rho_{Al}} \quad \text{Equação 8}$$

Substituindo os valores, chegamos a:

$$\frac{V_{Al}}{V_{NiO}} \leftrightarrow \frac{R_{(Al)}}{O_{(NiO)}} \cong 0,6 \quad \text{Equação 9}$$

A relação estequiométrica entre os volumes relaciona-se à espessura das camadas dos constituintes.

Para se calcular Φ , basta dividir o termo $R/O_{(Exp)}$ por 0,6. Para um filme de composição estequiométrica temos:

$R = 30\text{nm}$ de Al

$O = 50\text{ nm}$ de NiO.

Com relação ao valor de Φ , podemos classificar as composições em três tipos:

- Composições estequiométricas ($\Phi = 1$);
- Composições do tipo “*fuel rich*” ($\Phi > 1$, onde há excesso de combustível); e
- Composições do tipo “*fuel poor*” ($\Phi < 1$, onde há excesso de oxidante).

3.1 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO

Para que fosse possível a deposição multicamadas de alumínio e óxido de níquel, primeiramente faz-se necessário a obtenção da taxa de deposição de cada material. Este parâmetro dá a quantidade depositada de material por unidade de tempo, mantendo-se todos os outros fatores constantes (distância alvo-substrato, velocidade de rotação, pressão de deposição, etc).

Para isso, foram feitas deposições separadas de alumínio e óxido de níquel sobre um substrato de silício, na potência de 100W, variando-se o tempo de deposição: 30

minutos e 45 minutos. Foi feita uma marca com caneta para retroprojektor tipo OHP (*overhead projector*) sobre o silício, antes da deposição. Ao término da deposição esta marca foi retirada, deixando o substrato em álcool isopropílico no banho de ultrassom, por cinco minutos.

Fazendo-se esse procedimento, o material depositado sobre a marca de caneta é retirado pelo álcool isopropílico e revela um degrau, que pode ser medido pela agulha do Microscópio de Força Atômica, cuja altura corresponde à espessura do filme depositado.

A Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic force Microscopy*), pertence a um conjunto de técnicas denominadas de SPM (*Scanning Probe Microscopy* – Microscopia de Varredura por Sonda) (MEYER, 1992). Na técnica de AFM, ocorre a interação entre a ponta de prova e a amostra, permitindo que se obtenha um perfil em x-y-z da superfície. A ponta de prova é colocada na ponta de um cantilever, ligado a um sistema piezoelétrico e que varre a amostra. A imagem é formada pelo sistema de feedback, que mantém constante a força de interação entre a ponta e a amostra, digitalizando a deflexão do cantilever (movimento do eixo z do piezo) como função das posições laterais x e y. A monitoração é feita pela luz de um laser que é focada na parte de trás do cantilever e posteriormente refletida em um fotodetector, que mede a deflexão do cantilever enquanto a topografia da amostra é varrida. As forças típicas entre a ponta de prova e a amostra vão de 10^{-11} a 10^{-6} N. Para efeito de comparação, a interação entre dois átomos em uma ligação covalente é da ordem de 10^{-9} N. As amostras não necessitam de grandes preparos prévios, como em um microscópio eletrônico de varredura, por exemplo. Dessa maneira, é possível se trabalhar com amostras isolantes e sem necessidade de vácuo. As figuras 23 (a) e (b) mostram um esquema típico de um microscópio de AFM e um detalhe da ponta de prova.

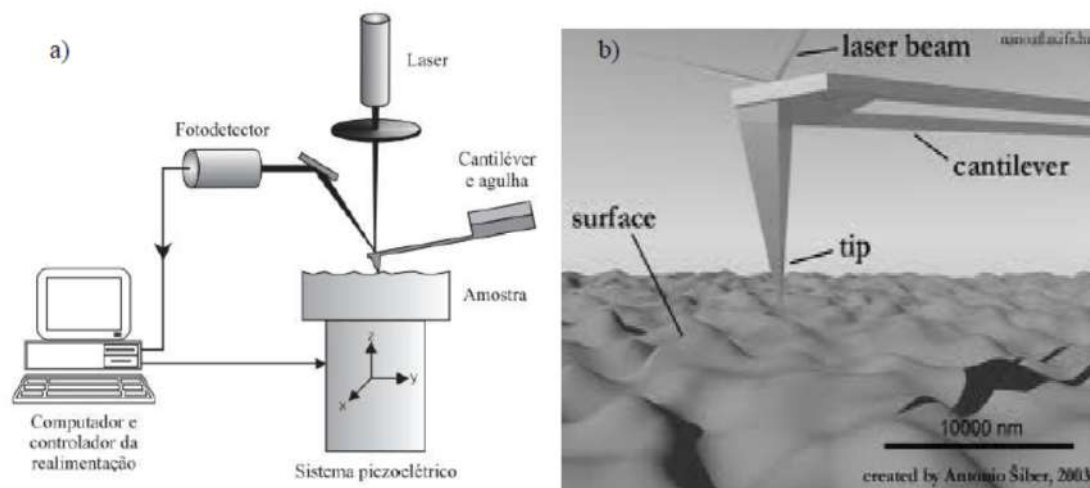


Figura 23- (a) – Esquema de funcionamento de um AFM; (b) detalhe da ponta de prova (SAMPAIO, 2013)

A figura 24 mostra um degrau da deposição de alumínio sobre silício, por 30 minutos, a 100W:

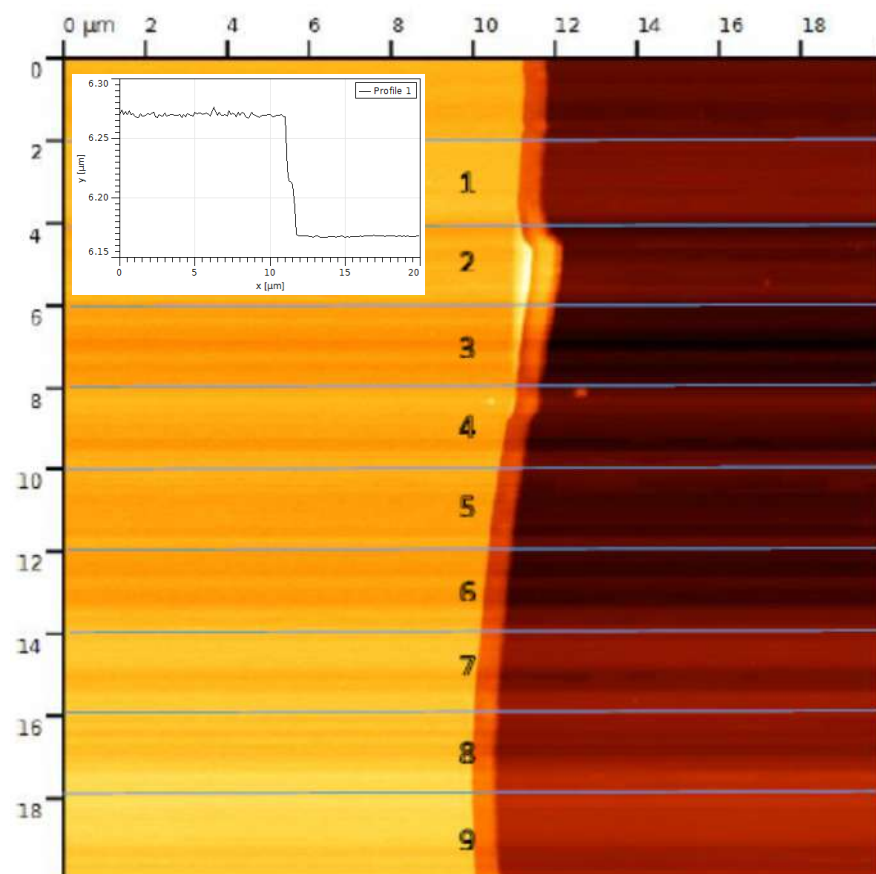


Figura 24 – AFM de um degrau de deposição de Al em silício (30 min/100W). A figura no *inset* mostra o perfil obtido, com a espessura do filme

Nesta figura foram traçadas as linhas sobre as quais foram medidos os perfis de altura. Para cada imagem, foram feitos perfis traçados a cada 2µm.

O AFM utilizado foi um JPK Nanowizard® e a altura do degrau foi calculada utilizando o programa *Gwyddion*®. O mesmo procedimento foi adotado para os perfis subsequentes. Além da figura acima, foram medidos os mesmos perfis em outras duas regiões do silício, obtendo-se a seguinte tabela:

Tabela 5 - Espessuras das camadas de Al e NiO, para cálculo da taxa de deposição

Alumínio (100W)						Óxido de Níquel (100 W)					
30 min.			45 min.			30 min.			45 min.		
100	99,4	99,4	156,3	156,2	157,5	34,3	35,29	37,29	53,3	53,08	53,3
100	98,8	98,8	157,5	155	161,7	34,79	34,75	33,67	55,8	54	52,79
99	96,9	101	160	161,2	158,7	34,17	34,37	35,25	53,7	52,9	52,9
100	100	99,4	155	157,5	158,7	35	33,75	33,75	52,21	53,7	52,21
99	97,5	99,4	160	158,7	160	35	33,75	34	51	51,04	52,21
99	101	98,8	160	161,3	158,7	33,75	35,7	34,6	51,3	52,5	53,37
99	98,8	97,5	151,2	153,8	155	34,6	35,21	36	51,92	51,2	49,6
98	100	100	152,5	155	155	34,75	34,75	34,5	53,8	53,3	52,9
99	101	101	157,5	156,2	157,5	32,5	35,25	33,7	53,96	51,2	53,3
Média 30 min.			99,30 nm Al			Média 30 min.			34,61 nm NiO		
DesvPad Al 30 min			0,98			DesvPad NiO 30 min.			0,92		
Média 45 min.			157,32 nm Al			Média 45 min.			52,68 nm NiO		
DesvPad Al 45 min			2,70			DesvPad NiO 45 min.			1,26		


Baseado nos valores acima, as taxas de deposição para o Al e o NiO, na potência de 100W são, aproximadamente:

$$\text{Al} = 0,57 \text{ \AA/s}$$

$$\text{NiO} = 0,19 \text{ \AA/s}$$

De acordo com os valores determinados para as taxas de deposição do Al e do NiO, foram feitos filmes com diferentes espessuras, correspondendo a diferentes composições e valores de φ : Filmes de composição estequiométrica ($\varphi=1$), simbolizados pela letra **E**; filmes do tipo *fuel rich*, com maior quantidade de material metálico redutor ($\varphi=5/3$), simbolizado pela letra **R** e filmes do tipo *fuel poor*, com mais quantidade de óxido ($\varphi=5/9$), simbolizado pela letra **O**. Para cada filme está especificado o tempo necessário à deposição de cada camada, conforme detalhado na tabela 4:

Tabela 6 - Composições dos filmes **E**, **R** e **O**

Composição	Al (nm)	Tempo camada Al	NiO (nm)	Tempo camada NiO		Nº de Bicamadas	Tipo	Espessura total (nm)
E	30	8'46"	50	43'51"	1	6	Esteq.	480
R	40	11'42"	40	35'05"	5/3	6	Fuel rich	480
O	20	5'51"	60	52'38"	5/9	6	Fuel poor	480

Conforme a tabela 6, para se fazer uma bicamada do filme **E**, por exemplo, é necessária a exposição dos substratos ao plasma RF (NiO) por 43min51s e depois ao plasma DC (Al) por 8min46s. O processo é repetido até que se completem seis bicamadas, formando um filme. Todos os filmes iniciaram com a camada de NiO e terminaram com a deposição do Alumínio, conforme consta do Anexo I – Formulários de Deposição. Foram programadas duas séries de filmes, sendo designados como **E2** (segunda série) e **E3** (terceira série). O mesmo procedimento foi adotado para os filmes do tipo **R** e do tipo **O**. Os filmes correspondentes à primeira série não foram considerados nesse trabalho, porque a quantidade obtida inicialmente foi insuficiente para realizar algumas análises. Manteve-se, no entanto, a nomenclatura proposta.

Neste trabalho, o termo **série**, significa um *set* de experimentos, feitos em datas próximas, que visava obter um conjunto completo de filmes **E**, **R** e **O**.

3.2 DEPOSIÇÕES

O sistema de deposição utilizado neste trabalho é composto por dois canhões de *magnetron sputtering* de 3,0'' (MAK Source, US Inc.), uma fonte DC (MDX 1K, Advanced Energy), uma fonte RF (RFX 600A, Advanced Energy), um casador de impedância para o sistema RF (ATX-600, Advanced Energy), um controlador de fluxo mássico de gás (central 247C, com controlador 1159B calibrado para argônio, ambos MKS), uma bomba mecânica rotatória de dois estágios (E2M-18, Edwards), uma bomba difusora (160 MM DIFFSTAK, Edwards) e um sensor de pressão Pfeiffer Vacuum Single Gauge. Os alvos utilizados, com diâmetro de 3'', foram:

- Óxido de níquel (NiO) 99,9% da Kurt J. Lesker; e
- Alumínio puro, cedido gentilmente pelo Grupo de Armas do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).

Com a exceção dos tempos de deposição de cada camada, todos os outros parâmetros de deposição foram mantidos constantes. Foram eles:

- Velocidade de rotação do porta-amostras: 20 RPM;
- Pressão de base da câmara: $< 1,0 \times 10^{-5}$ mbar;
- Fluxo de entrada de argônio na câmara: 60 sccm (argônio 5.0 ultrapuro);
- Pressão de deposição: 5×10^{-3} mbar;
- Potência aplicada no alvo de Al: 100 W;
- Potência aplicada no alvo de NiO: 100W;
- Temperatura do substrato: sem aquecimento intencional.

Dois *shutters* foram adaptados nesse sistema, para que fosse possível fazer filmes multicamadas. Os *shutters* são girados através de uma pequena manivela situada na parte externa da câmara de *sputtering*. O operador gira a manivela conforme os tempos de *sputtering* necessários para a confecção de cada camada, bloqueando seletivamente o alvo DC ou o alvo RF. As figuras 25 a 27 mostram a parte externa da câmara com os seus acessórios, e a parte interna, com os *shutters*.

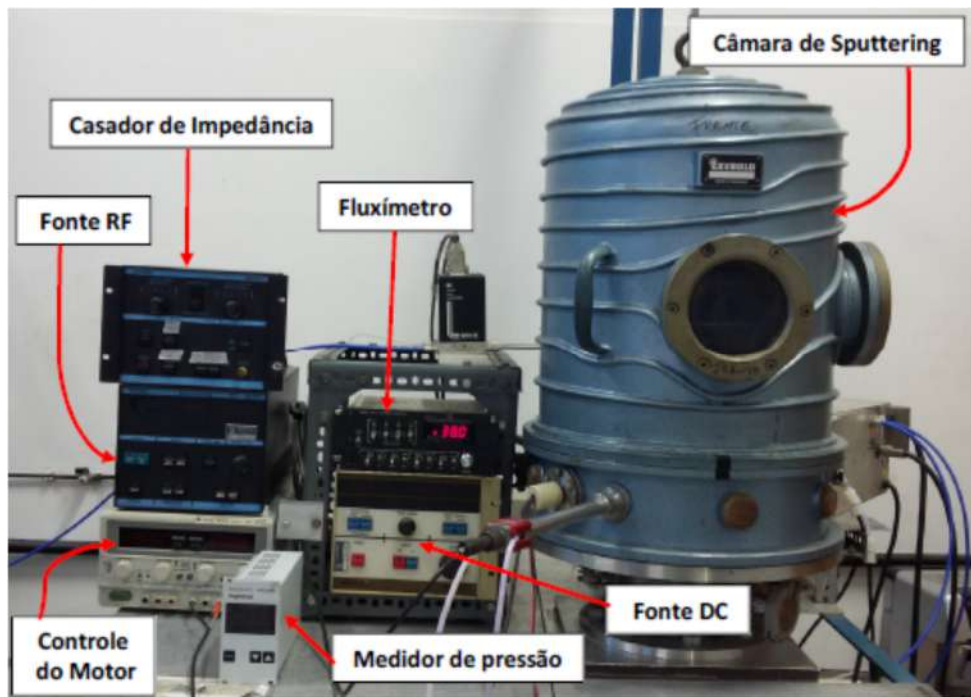


Figura 25 – Parte externa da câmara de *sputtering*

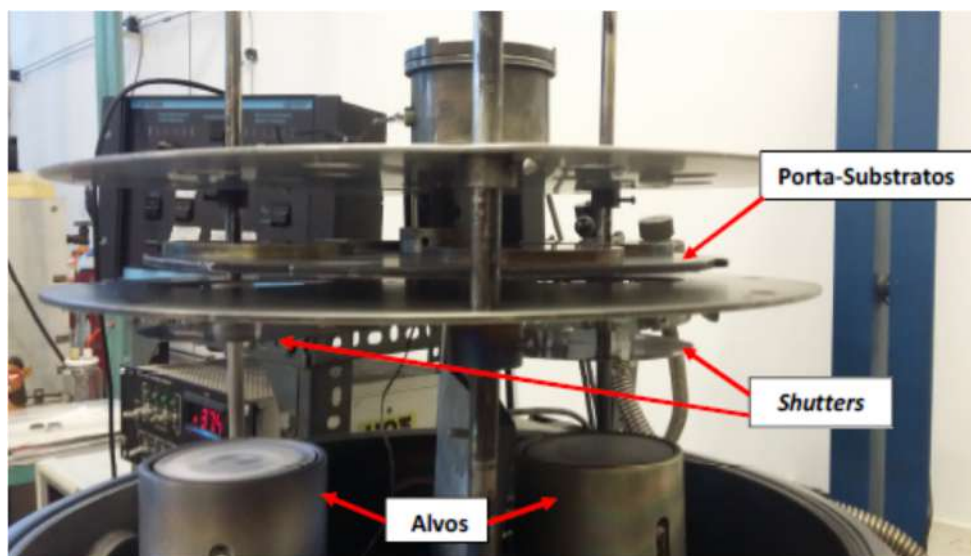


Figura 26 – Parte interna da câmara de *sputtering* montada.



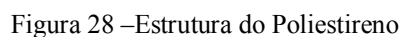
Figura 27 – Detalhe da Câmara interna, mostrando os *shutters* sobre os alvos

3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

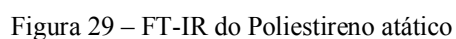
Nas deposições foram utilizados os seguintes substratos:

- a) Wafers de silício (100) com tamanho 2cm x 1cm; e
- b) lâminas de vidro (3 cm x 3 cm) recobertas com poliestireno (PS). O recobrimento com PS é necessário para que os filmes depositados sobre essa película fossem retirados posteriormente, pois algumas análises, como EDS e DSC por exemplo, devem ser feitas com o material sólido e não na forma de filme fino.

No caso do item b, as lâminas de vidro foram recobertas com uma fina camada de polímero GPPS (*General Purpose Polystyrene*), que é o poliestireno atático, proveniente da INOVA VIDEOLAR e gentilmente cedido pelo professor Marcos Lopes, do IMA/UFRJ. O GPPS ou PS Cristal, é amplamente utilizado na indústria e no fabrico de diversos utensílios, como tigelas, canetas, copos, etc. Sendo derivado da polimerização do estireno, a estrutura simplificada do PS é mostrada na figura 28:



Análise por FT-IR (*Fourier Transform Infrared*) do GPPS revelou tratar-se do Poliestireno atático (amorfo) através de comparação com o banco de dados do equipamento (*Hummel Polymer and Additives FT-IR Spectral Library*). O seu espectro de FT-IR é mostrado na figura 29:



41

As lâminas de vidro foram limpas com detergente neutro e água, lavadas e secas em capela, à temperatura ambiente. Depois, foram sonicadas por 15 minutos em álcool isopropílico P.A. (VETEC), sendo secas com papel absorvente.

Essas lâminas receberam uma fina camada de poliestireno através da técnica de *spin-coating*, que consiste em imprimir uma rotação ao substrato enquanto se goteja uma solução com o polímero. Devido à força centrífuga, a solução se espalha pelo substrato, “molhando-a” completamente e formando um filme sobre a mesma, já que a rotação acaba por auxiliar na evaporação do solvente, restando um filme fino de polímero sobre o vidro.

Para que a película de poliestireno seja estável, deve-se procurar um equilíbrio entre o solvente e o substrato. Segundo PETRI, durante o processo de *spin-coating* o solvente começa a evaporar, aumentando a concentração da solução e a viscosidade da mesma. Como consequência, a mobilidade das cadeias poliméricas diminui. Se as interações entre o substrato (vidro) e o polímero são repulsivas, as cadeias poliméricas tendem a agregar, para minimizar o contato com a superfície. Se forem atrativas, o polímero tende a molhar o substrato (PETRI, 2002). Neste trabalho foi utilizada uma solução de PS a 2% em Tolueno P.A. (VETEC). Sendo o vidro uma superfície de natureza hidrofílica e tanto o PS quanto o tolueno possuem uma interação fraca com essa superfície, não existe competição entre o PS e o solvente pela superfície de vidro. Não havendo uma interação preferencial, o polímero molha melhor a superfície, sendo possível obter uma película bastante homogênea e estável. Durante os testes realizados foram feitas tentativas de se fazer películas de PS em solução de Clorofórmio, porém os resultados obtidos mostraram que a película não ficou estável, pelas razões acima comentadas.

O equipamento utilizado para fazer os filmes de PS em vidro foi um *Spin-Coater* KW-4A da Chemat e a programação utilizada foi de 15 segundos a 500 rpm, seguida por mais 30 segundos a 2000 rpm.

3.4 RETIRADA DOS FILMES DOS SUBSTRATOS

Os substratos (lâminas recobertas com PS e wafers de silício) são fixados em quatro *holders*, por meio de parafusos e pequenas chapas metálicas, conforme a figura 30:



Figura 30 – holders com os substratos

Após a deposição, os substratos de vidro são cuidadosamente retirados e submetidos à lavagem com acetona P.A. (B. HERZOG). Dessa maneira é possível “desgrudar” o filme do vidro, recuperando-o na forma de material livre. Já o substrato de silício marcado com caneta tipo OHP, é submetido à sonicação com álcool isopropílico, para a retirada da marca de caneta e, junto com este, o material que foi depositado, revelando assim um “degrau” para avaliação da espessura do filme por AFM. O processo de lavagem dos filmes é exemplificado através do fluxograma da figura 31:

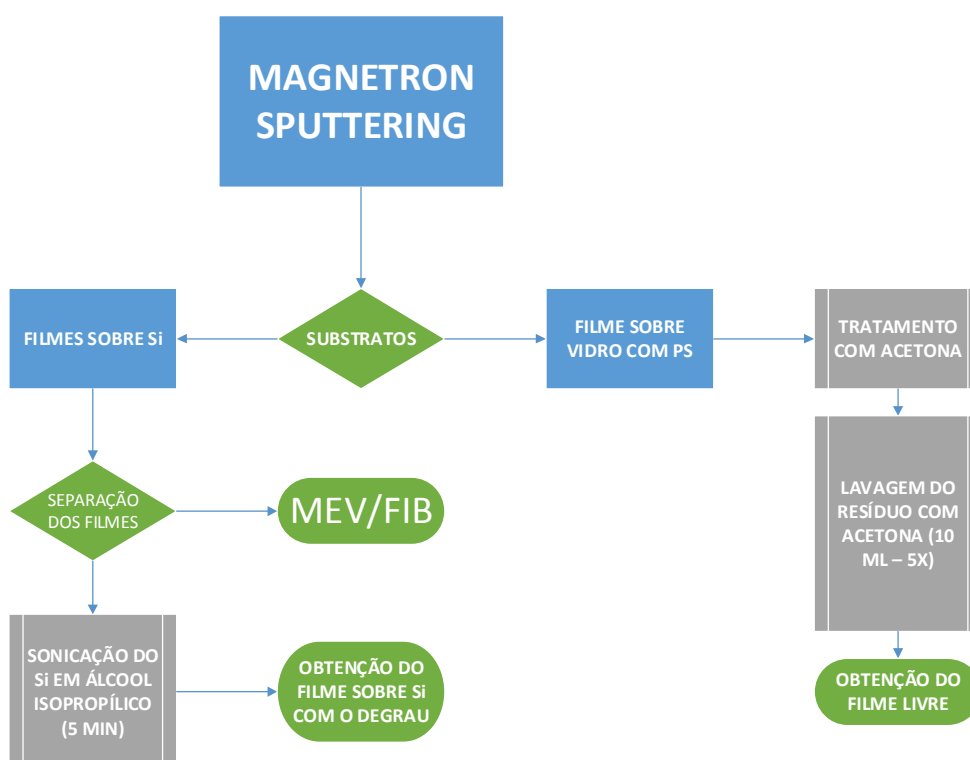


Figura 31– Fluxograma básico, mostrando as etapas de tratamento dos substratos, pós-deposição

Conforme o diagrama acima, os substratos retirados da câmara são separados. Os filmes depositados sobre as lâminas de vidro são colocados em um recipiente contendo

acetona até que o filme se desprenda do vidro, através da dissolução do polímero. Depois o material é decantado e o resíduo lavado cinco vezes com porções de acetona de cerca de 10 ml, para retirada do excesso de poliestireno, resultando em um resíduo puro do filme multicamadas de Al/NiO. Como a espessura total do filme é muito pequena, o filme não se sustenta mecanicamente, e enrola sobre si mesmo, em pequenas porções, formando pequenas estruturas em forma de agulhas.

O segundo substrato retirado da câmara, o silício, é composto por dois *wafers*, que são separados. O primeiro *wafer*, marcado com caneta OHP, é submetido a tratamento com álcool isopropílico em ultrassom por cinco minutos, para retirada do filme depositado sobre a camada protegida com a tinta da caneta. Dessa maneira, é revelado um degrau entre o filme e o substrato de silício, que pode ser usado para determinar a espessura média do filme multicamada depositado, utilizando o mesmo procedimento descrito no item 3.1. O segundo *wafer* é separado para análises por MEV/FIB.

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS

3.5.1 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (*Energy Dispersion X-Ray Fluorescence* - EDXRF)

A fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) ou dispersão de comprimento de onda, é uma técnica instrumental não destrutiva, multi-elementar, que não requer pré-tratamento químico elaborado, de baixo custo e com resultados rápidos. A irradiação da amostra por um feixe de raios-X faz com que a mesma emita raios-X característicos, os quais possuem um comprimento de onda e uma energia específica que se refere univocamente a um determinado elemento químico. Consequentemente, as análises qualitativa e quantitativa podem ser feitas pela investigação dos comprimentos de onda dos raios-X e da intensidade dos mesmos, pois esta última é proporcional à concentração do elemento na amostra. Esta técnica tem adquirido um importante papel nos dias de hoje, devido à possibilidade de detecção simultânea de vários elementos numa ampla faixa de número atômico e concentrações.

As análises foram realizadas no Laboratório de raios-X do Serviço de Química Nuclear e Rejeitos (SEQNR) no Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), utilizando um

equipamento de raios-X de energia dispersiva da marca Shimadzu, 800HS, com as seguintes configurações:

- Detector: Si (Li)

- Tubo de Raio X: Rh com 50kV e 1000 μ A, colimador utilizado 10mm.

Condições: Automática para análise Qualitativa/Quantitativa do Ti ao U e Na ao Sc.

Atmosfera utilizada: Vácuo

As amostras foram pulverizadas, homogeneizadas e colocadas no suporte de amostra do equipamento, utilizando filme de polipropileno de 5 μ m.

3.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O fenômeno da difração de raios-X ocorre em ângulos definidos de um material cristalino, os quais satisfazem a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad \text{Equação 10}$$

Onde n é um número inteiro positivo, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência da radiação.

A figura 32 descreve três planos paralelos de um cristal infinito.

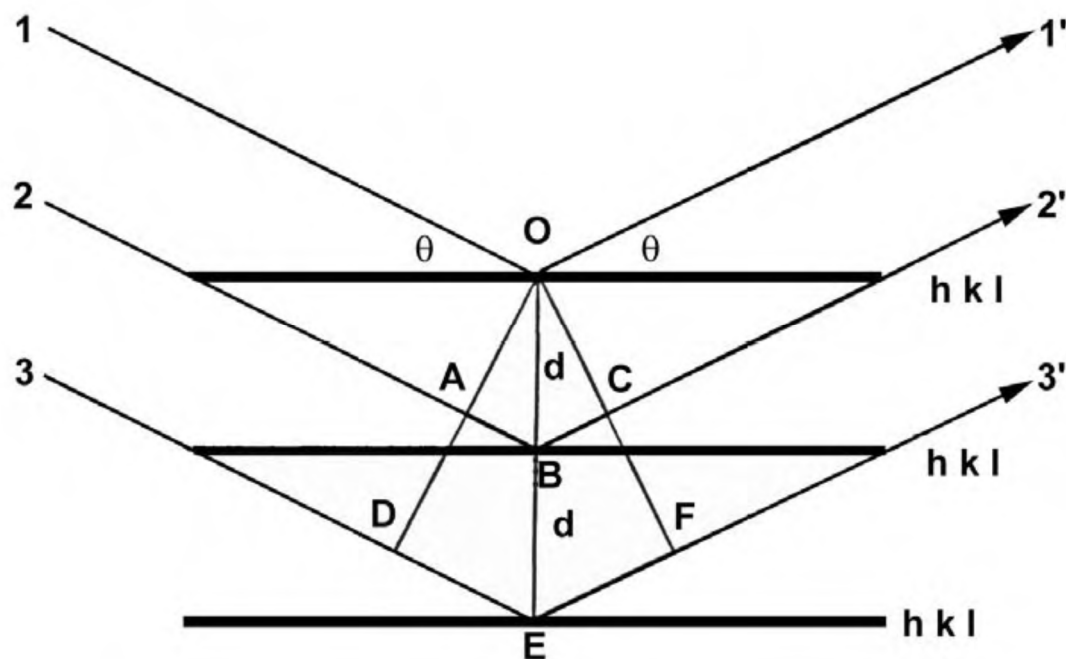


Figura 32 – Planos cristalográficos paralelos (ANDRADE, 2003)

Conforme as ondas eletromagnéticas dos raios-x atingem os planos cristalinos, pode-se verificar que a onda refletida do segundo plano viaja a uma distância ABC a mais do que a onda do plano acima. Da mesma forma, a onda do terceiro plano tem que passar por uma distância DEF a mais. Assim, as ondas refletidas de planos abaixo do plano do topo estarão em fase, causando uma interferência. Se a distância ABC e a distância DEF forem múltiplos inteiros do comprimento de onda, então ocorrerá uma interferência **construtiva**, a qual pode ser representada para um cristal específico por meio de um difratograma (ANDRADE, 2003). Na figura 33 está representado um difratograma do alumínio (Al):

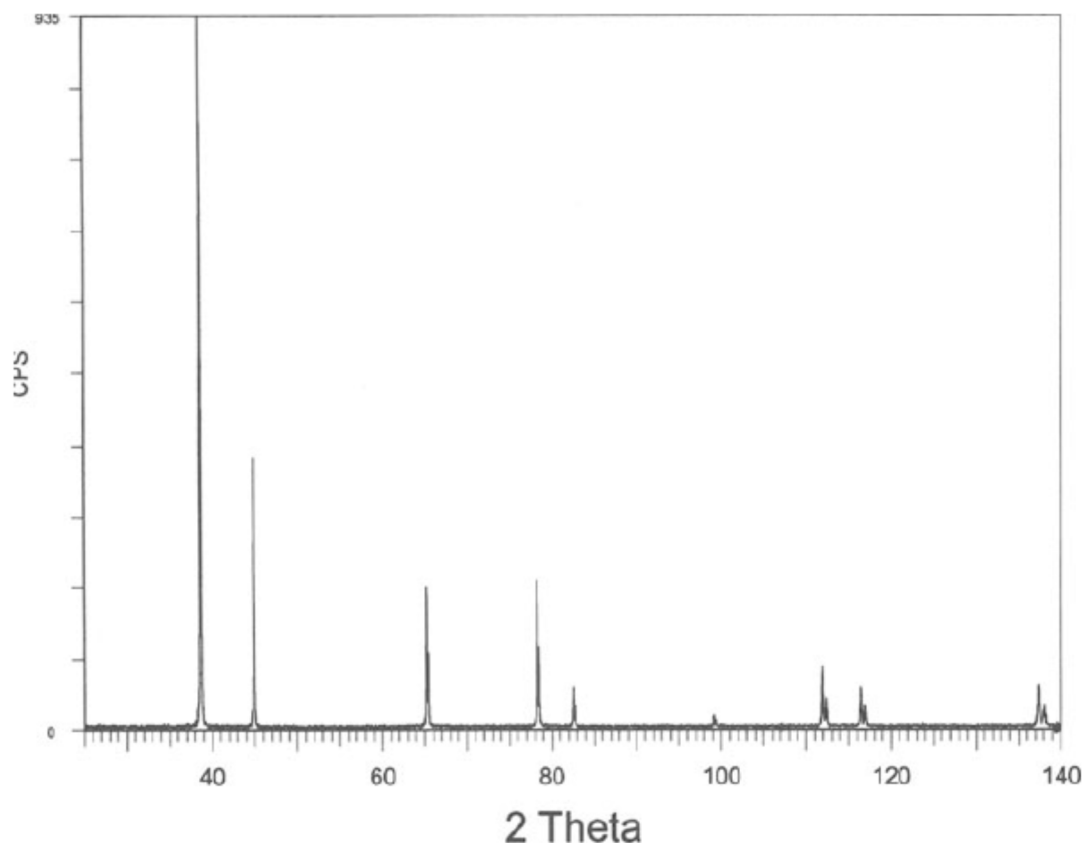


Figura 33 - Padrão de difração do Alumínio (SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, 1998, p. 81)

As análises foram realizadas no Laboratório de raios-X do Serviço de Química Nuclear e Rejeitos (SEQNR) no Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), em um equipamento da marca Shimadzu XRD-6000.

3.5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*)

Um calorímetro exploratório diferencial (DSC) mede a quantidade de energia (calor) absorvida ou liberada por uma amostra quando submetida a um programa de aquecimento, resfriamento ou mantida a temperatura constante (isoterma).

Os instrumentos de DSC são baseados em configurações que podem ser divididas em dois grandes grupos: *DSC de fluxo de calor* e *DSC por compensação de potência*.

No DSC de fluxo de calor, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma única fonte de

calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e de referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que a variação de temperatura (ΔT) em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.

No caso do DSC por compensação de potência, amostra e referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos. Se a amostra sofre alteração de temperatura promovida por um evento térmico, os sensores detectam a diferença de energia entre ela e a referência, e o equipamento, automaticamente, modifica a potência de entrada de um dos fornos, de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos. A diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência (dH/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo (GARCIA, 2016). Os gráficos de DSC são obtidos pela taxa diferencial de aquecimento em termos de potência (mW) em função do tempo ou temperatura. A área sob um pico de DSC é diretamente proporcional ao calor absorvido ou liberado pelo evento térmico, e a sua integração dá o calor de reação. Na figura 34, T_i é a menor temperatura em que pode ser detectado o início do evento (liberação de energia) para um determinado conjunto de condições experimentais e T_f é a menor temperatura que indica que o processo responsável pelo evento foi concluído. T_{onset} e T_{endset} correspondem respectivamente, ao início e ao final extrapolado de T_i e T_f , e são usadas na prática para comparação, visto que são mais fáceis de serem determinadas do que T_i e T_f .

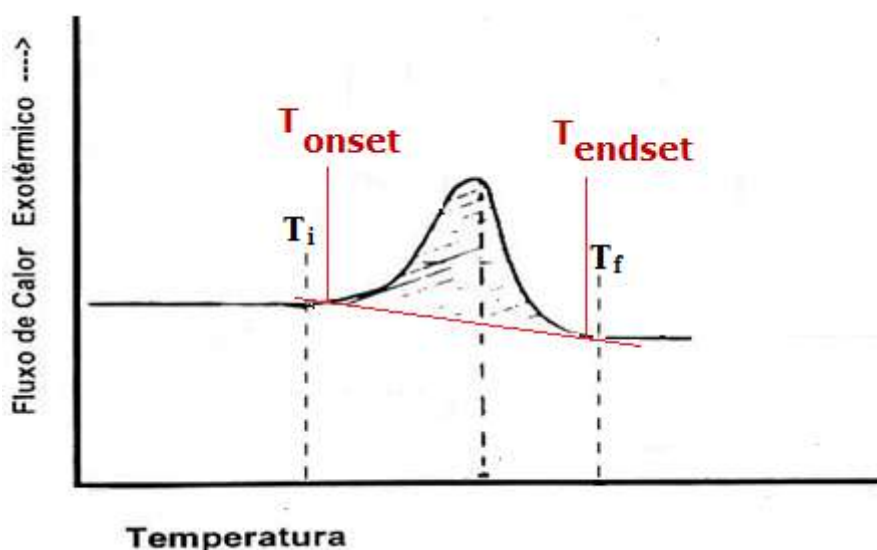


Figura 34 – Exemplo de DSC mostrando a determinação das T_{onset} e T_{endset} . (GARCIA, 2016)

As análises foram feitas com uma massa de material pequena ($< 1,0$ mg), taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e feitas em cadinhos de alumina abertos, devido à

decomposição do material ser altamente exotérmica (ULRICH TEIPEL, 2005, p. 368). O equipamento utilizado foi um DSC-60 da Shimadzu, o qual funciona sob o princípio do fluxo de calor. A atmosfera durante o DSC foi de nitrogênio, sob um fluxo de 20ml/min, e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

Antes de iniciar a DSC das amostras é feita a linha de base com o equipamento sob fluxo de N₂ (20ml/min), com razão de aquecimento de 10°C/min e sem cadinhos. Dessa forma, é feita a leitura da linha de base nas condições estabelecidas na análise. Em geral, a linha base é bem estável e não sofreu alterações significativas ao longo das medidas. Os gráficos de DSC obtidos foram então normalizados com a linha de base obtida.

3.5.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA COM FEIXE DE IONS FOCALIZADO e MICROMANIPULADOR (FIB – MS *Focused Ion Beam - Microsampling*) E MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO (MET)

Foram feitas análises de MEV em amostras de filmes multicamadas Al/NiO em um microscópio eletrônico de varredura Nova Nanolab Dual Beam 600 (FEI Company) do LABMI/DIMAT/INMETRO, dotado de um canhão com feixe de íons focalizado (FIB).

O FIB tem um processo similar ao MEV tradicional, porém utiliza um feixe de íons ao invés de um feixe de elétrons. Uma fonte de íons de metal líquido de Gálio (LMIS – *Liquid Metal Ion Source*) é utilizada. Quando íons de Ga⁺ atingem a superfície da amostra, uma certa quantidade de material é retirado da superfície na forma de íons secundários (i⁺ ou i⁻), átomos neutros (n^o) ou elétrons secundários (e⁻). Conforme o feixe primário varre a superfície, o sinal proveniente dos íons e elétrons secundários são mapeados para formar uma imagem. A figura 35 ilustra o processo (SOSIATI *et al.*, 2015).

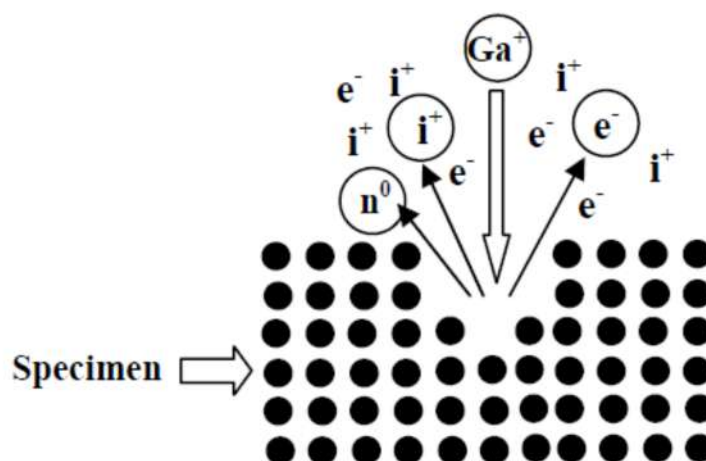


Figura 35 – Interação de íons Ga^+ com a superfície de uma amostra, em um FIB (SOSIATI *et al.*, 2015)

O canhão de íons foi utilizado também para desbastar a amostra, expondo uma seção transversal da mesma e possibilitando a análise das diferentes camadas depositadas dos filmes. Adicionalmente, o canhão auxiliou no preparo de amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

Em conjunto com o canhão de íons, o microscópio possui um sistema de injeção de um gás organometálico de platina, que se decompõe sob a irradiação de elétrons ou íons, depositando uma camada de platina sobre a superfície da amostra. Essa camada é necessária para proteger a amostra durante a incidência do feixe de íons, usado para desbastar determinada região. Para a observação da seção transversal dos filmes, uma camada inicial de 100 nm de espessura de platina foi depositada sob a irradiação de feixe de elétrons, em um processo conhecido como EBID (*Electron Beam Induced Deposition*) com uma tensão de 2kV e uma corrente de 0,84 nA. O composto organometálico de platina usado é o metil-ciclopentadienil-trimetil platina (MeCpPtMe_3). A deposição é feita em uma área de $12\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ e essa camada inicial de platina serve para proteger a superfície para a deposição que se segue.

Em sequência, foi depositada uma segunda camada de platina, de $2\mu\text{m}$ de espessura, por feixe de íons (IBID – *Ion Beam Induced Deposition*) com a mesma tensão de 30 kV e uma corrente menor, de 0,3 nA. A razão da deposição por feixe de íons é porque a velocidade de deposição é bem maior. A corrente, no entanto, é menor do que na primeira deposição por causa do risco de ataque dos íons à superfície, causando um *sputtering*, ao invés de deposição. A figura 36, ilustra o procedimento:

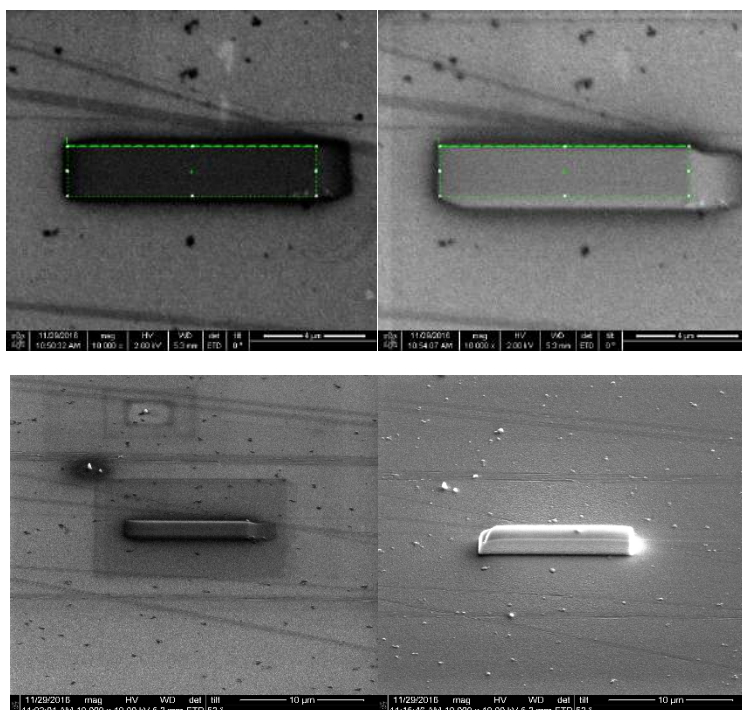


Figura 36 – Deposição de Platina sobre filme

A segunda etapa utiliza uma tensão de 30 kV e uma corrente de 5nA para que o feixe de íons forme dois sulcos sobre o filme, e em ambos os lados da platina que foi depositada sobre a área de interesse (*milling*), conforme a figura 37:

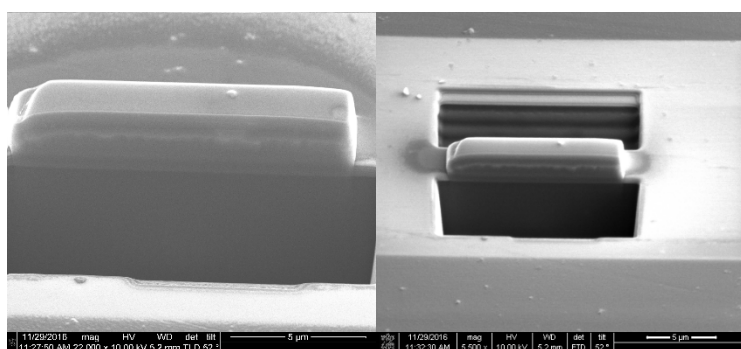


Figura 37 – Formação de sulcos na superfície do filme, por feixe de íons.

Após algumas etapas de limpeza (CCS – *Cleaning Cross Section*), com correntes variando de 1 – 3 nA, a estrutura multicamadas do filme já pode ser visualizada (figura 38):

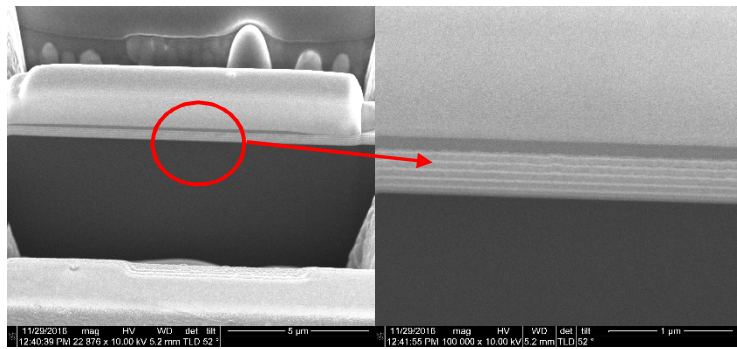


Figura 38 – Estrutura multicamadas do filme

3.5.4.1 Preparação por feixe de íons das amostras para microscopia eletrônica de transmissão

A amostra foi cortada novamente, deixando uma seção fina entre os dois sulcos principais. Em seguida, a amostra foi soldada a um micromanipulador com uma ligação de platina e a seção de interesse foi separada do restante da amostra. Após isso, a amostra é transferida para um porta-amostras próprio para MET, onde é novamente soldada com platina. O micromanipulador é retirado e a amostra é desbastada até a espessura desejada para a observação por MET. A sequência mostrada na figura 39, ilustra o processo.

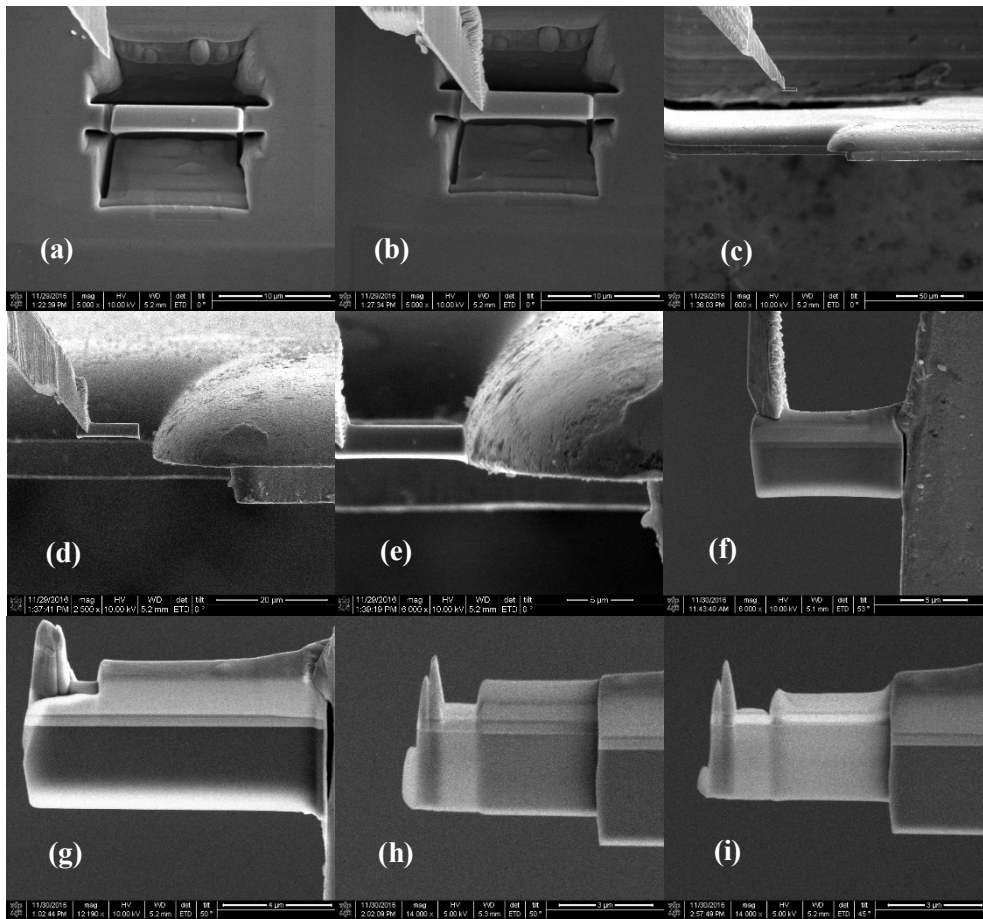


Figura 39 – (a) corte da região de interesse; (b) soldagem da região de interesse no micromanipulador; (c), (d): retirada e transporte da amostra até o porta-amostra do MET; (e) amostra é soldada ao porta-amostra; (f) amostra sobre o porta-amostra; (g), (h), (i): desbaste da amostra para observação no MET

No MET, um feixe de elétrons de 100-1000keV é acelerado contra amostras finas ($< 200\text{nm}$), permitindo a formação de imagens projetadas do material e obtenção de informações da morfologia, cristalografia e composição.

As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo S/TEM Titan G2 80-200, de propriedade do Núcleo de Microscopia da COPPE/UFRJ. O equipamento apresenta detector de ultra alto ângulo (*High Angular Annular Dark Field* - HAADF) e corretor de aberração esférica na condensadora, possibilitando, no modo *Scanning Transmission Electronic Microscopy* (STEM), um alto contraste de massa atômica e maior resolução, respectivamente. As análises realizadas envolveram aquisição de dados nos modos de transmissão (TEM), difração de elétrons (SAD) e varredura por transmissão acoplado a detector de campo escuro de alto ângulo (*High Angular Annular Dark Field – Scanning Transmission Electronic Microscopy* -

HAADF-STEM). Alguns pontos da amostra foram selecionados para fazer EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). O equipamento possui acoplado detector ChemiSTEM, que permite realizar mapeamento EDS com maior velocidade e resolução atômica.

Os diferentes planos foram caracterizados sobre a base das medidas dos espaçamentos de rede atômicos obtidos através dos padrões de difração de elétrons de área selecionada (*Selected Area Diffraction* - SAD) e comparando esses com os espaçamentos esperados de acordo com dados das bases de dados da *Crystallography Open Database* (COD - <http://www.crystallography.net/cod/>).

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. SÍNTESE DOS FILMES REATIVOS MULTICAMADAS (FRM)

Os FRM foram sintetizados de maneira que a primeira camada depositada sobre o substrato, era composta por óxido de níquel, seguida por alumínio e assim sucessivamente, sendo que a última camada era a de alumínio. A figura 40 ilustra a estrutura dos filmes.

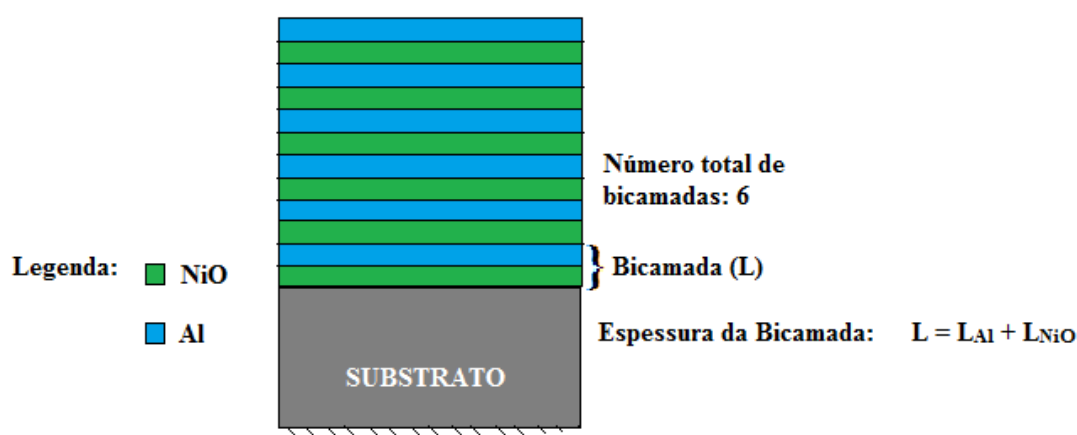


Figura 40 – Estrutura dos FRM de Al/NiO

A espessura total da bicamada (L) foi a mesma para todos os filmes: 80 nm. O que alterou em cada caso foram as espessuras das camadas individuais, de acordo com a característica dos filmes que se queria produzir: Estequiométrico “E” ($L_{Al} = 30$ nm; $L_{NiO} = 50$ nm); com maior quantidade de metal redutor “R” ($L_{Al} = 40$ nm; $L_{NiO} = 40$ nm); e com maior quantidade de óxido “O” ($L_{Al} = 20$ nm; $L_{NiO} = 60$ nm).

Após a etapa de dissolução da camada de poliestireno, os filmes se apresentam sob a forma de pequenas agulhas muito finas com a cor variando de cinza metálico até um azul-esverdeado, de acordo com a quantidade relativa dos materiais constituintes. As quantidades recuperadas, em miligramas, de cada filme também são diferentes, pois o NiO possui densidade em torno de $6,7$ g/cm³ enquanto que o alumínio possui densidade em torno de $2,7$ g/cm³. Assim, os filmes do tipo “O” dão um rendimento em peso maior do que os outros dois filmes. Na figura 41, podemos ver a forma como esses materiais se apresentam.

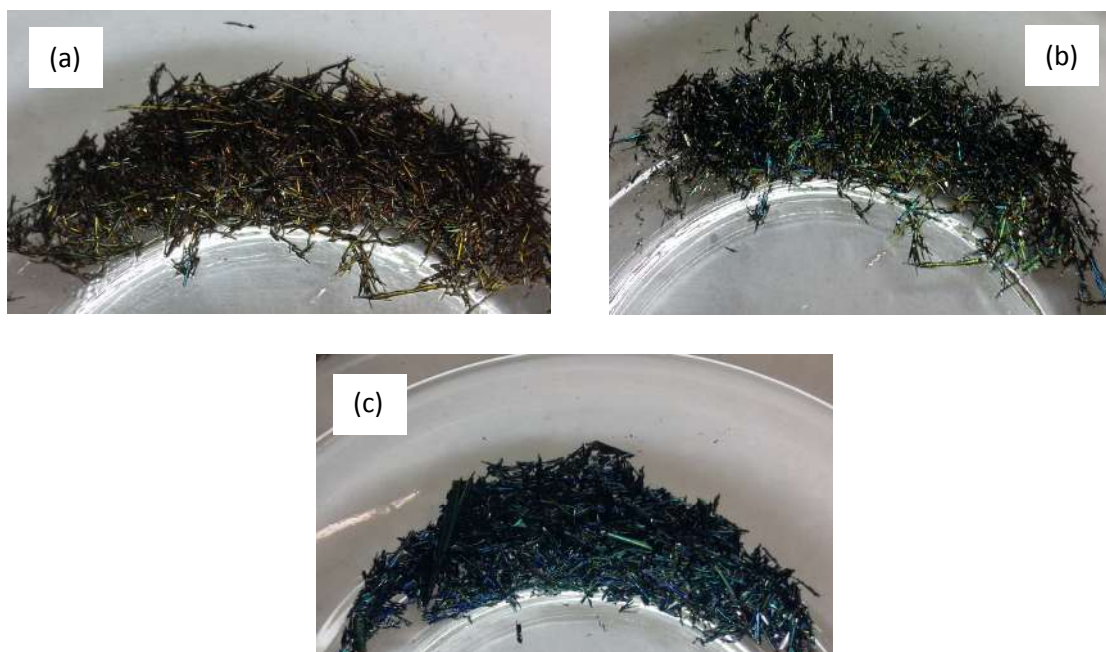


Figura 41 – Filmes reativos multicamadas de Al/NiO. (a) Filme tipo **E**; (b) Filme tipo **R**; (c) Filme tipo **O**.

4.1 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA POR AFM

O material depositado sobre o substrato de silício foi submetido à análise por AFM para o cálculo da altura do degrau. O procedimento utilizado foi o mesmo do item 3.2 do Capítulo 3 desta dissertação. A figura 42 mostra um dos perfis do Filme **E** e os respectivos gráficos, mostrando o degrau feito sobre o filme:

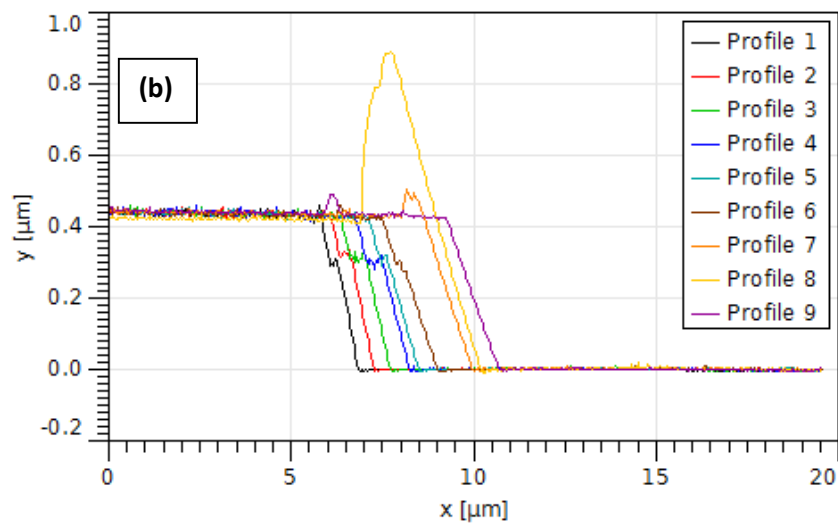
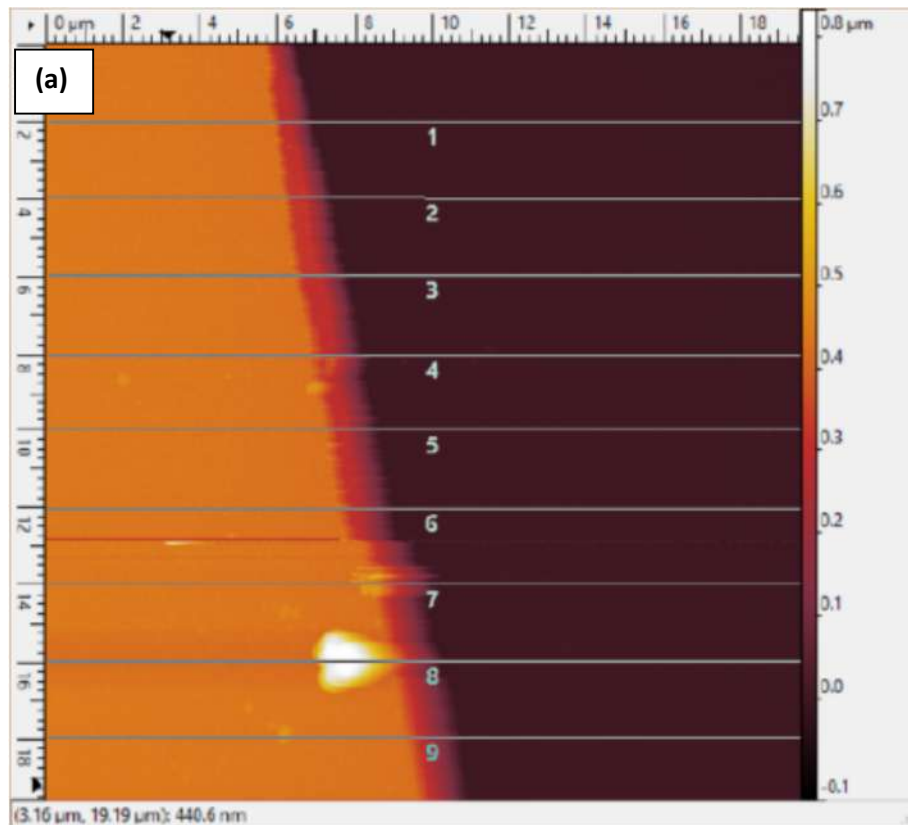


Figura 42 – (a) Imagem obtida por AFM sobre degrau feito em substrato de silício em filme tipo E. (b) Perfil da respectiva imagem, mostrando as distâncias obtidas.

Em cada filme foram feitas três marcações em regiões diferentes do degrau, cada uma com nove perfis, resultando em um total de vinte e sete perfis. Todos esses valores resultaram em um valor médio para a espessura de cada filme, conforme a tabela 6.

Tabela 7 - Espessura dos filmes obtidos, feita por AFM

SÉRIE	Espessura (nm)		
	E	R	O
2	424,16 ± 3,15	428,66 ± 1,14	448,82 ± 1,08
3	394,64 ± 2,34	377,36 ± 4,74	473,56 ± 2,13

Observa-se uma diferença de espessuras entre os filmes de séries diferentes. Quase todos se mantêm apreciavelmente distantes do valor pré-fixado de 480 nm para a espessura total.

4.2 VARIAÇÃO DA CORRENTE NO CATODO (DC)

A corrente durante a deposição foi monitorada em cada bicamada para todos os filmes **E**, **R** e **O**. O valor da corrente ilustrado na figura abaixo, foi o valor colhido ao final da deposição de cada bicamada. A figura 43 resume as tendências:

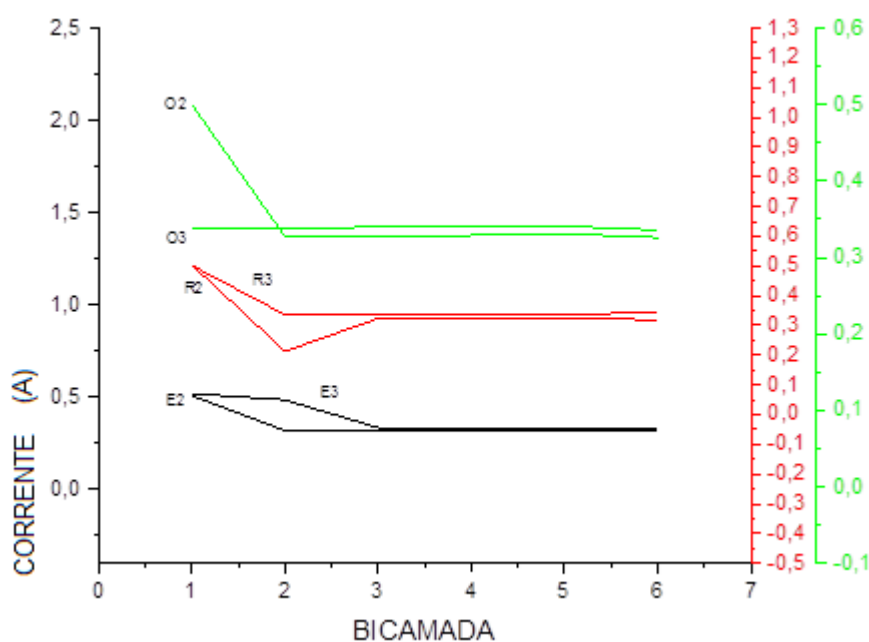


Figura 43 – Corrente de deposição DC em cada bicamada, para as séries de filmes E, R e O

Durante o processo de *sputtering*, conforme se pode verificar nos Formulários de Deposição (Anexo I), ocorreu um decréscimo na corrente do catodo (DC) nas primeiras camadas em alguns filmes. Esse decréscimo da corrente se deve à remoção de óxidos da

superfície do catodo; o plasma só atingirá o equilíbrio quando a corrente ficar constante (MATTOX, 2010, p. 125).

Quando houve a estabilização da corrente, isso ocorreu um pouco acima de 0,300 A. Para as séries onde ocorreram variações na corrente do catodo, a deposição de alumínio foi prejudicada, ocorrendo uma não-uniformidade na referida deposição. Por exemplo, para o filme **E3**, as duas primeiras camadas ficaram com a corrente muito alta, estabilizando apenas a partir da terceira camada de deposição de alumínio. A partir do momento em que a corrente se estabilizou, a deposição ocorreu normalmente. Essa afirmação pode ser intuída pela grande variação na espessura dos filmes e também pela análise de microscopia por feixe de íons focalizado (MEV-FIB).

4.3 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)

A análise por EDXRF dos filmes de composições **E**, **R** e **O** para os elementos Al e Ni pode ser comparada com a reação termítica entre o alumínio e o óxido de níquel. A reação química que representa o fenômeno é a seguinte:



O valor calculado das proporções de alumínio e níquel, em proporção mássica, conforme a equação acima, é de:

Al: 19,42%; e

Ni: 63,32%.

No gráfico da figura 44 estão colocados os valores encontrados por EDS dos elementos Al e Ni nos filmes **E**, **R** e **O** e na última coluna, estão colocados os valores teóricos, conforme acima.

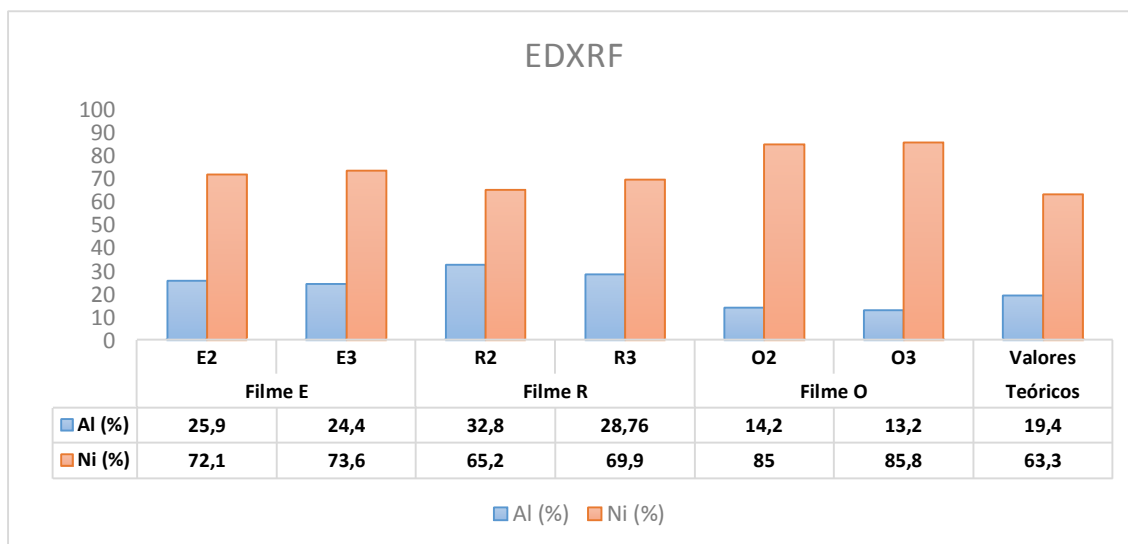


Figura 44 – Composições de alumínio e níquel nos três tipos de filmes

Dos dados acima, é possível obter a informação relativa à Razão Estequiométrica. Mas antes, devemos justificá-la matematicamente. Pela Eq.(11), temos, em termos de massa:

$$\varpi = [(Al/NiO)_{exp} / (Al/NiO)_{est}] \quad \text{Equação 12}$$

onde ϖ é a Razão Estequiométrica entre as massas usadas experimentalmente (exp) e as massas da reação estequiométrica (est).

Ainda com relação à Eq.(11), temos as seguintes massas de NiO:

Massa molar:

$$NiO = 74,7 \text{ g.mol}^{-1} \quad \therefore \quad Ni = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$3NiO = 224,1 \text{ g.mol}^{-1} \quad \therefore \quad 3Ni = 176,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

Fazendo

$$n = 224,1 \text{ (conteúdo de NiO)}$$

$m = 176,1$ (conteúdo de metal, Ni), calculamos as proporções por regra de três, obtendo:

$$m = 0,786n \leftrightarrow n = 1,272m$$

Substituindo esses valores na Eq.(12), temos:

$$\mathfrak{s} = [(Al/NiO)_{exp} / (Al/NiO)_{est}] = [(Al/1,272m)_{exp} / (Al/1,272m)_{est}]$$

$$\mathfrak{s} = [(Al/NiO)_{exp} / (Al/NiO)_{est}] = [(Al/m)_{exp} / (Al/m)_{est}] \quad \text{Equação 13}$$

Dessa forma, a Razão Estequiométrica (\mathfrak{s}) em termos mássicos, é numericamente igual às razões entre as concentrações dos metais na mistura, podendo \mathfrak{s} ser convenientemente calculado através dos dados de EDS.

Assim, fazendo-se a razão (Z) entre os valores de Al/Ni para cada filme e dividindo-se este valor pela razão mássica entre o alumínio e o níquel, obtida da Equação 11, ($Al_T/Ni_T = 0,307$), temos a seguinte distribuição na tabela 8:

Tabela 8 - Proporção dos elementos Alumínio e Níquel nos filmes **E**, **R** e **O** comparada ao valor teórico

FILME	Z = (Al/Ni)/(Al_T/Ni_T)	\mathfrak{s} TEÓRICO
E2	1,17	1
E3	1,08	
R2	1,639	1,667
R3	1,338	
O2	0,544	0,555
O3	0,501	

A razão Z é numericamente igual à Razão Estequiométrica, e pode ser usada para calcular o desvio da composição ideal, para cada um dos filmes.

Da tabela acima observa-se que os filmes seguem uma proporção coerente com o valor teórico, calculado pela equação acima: Os filmes do tipo **E** aproximam-se da proporção estequiométrica e os filmes tipo **O** estão abaixo da proporção, coerente para um valor mais alto de óxido de níquel, enquanto os filmes **R**, apenas um se aproximou bastante do valor teórico, ao passo que o outro ficou abaixo desse valor. Essas tendências ficam visualizadas de maneira mais óbvia na figura 45:



Figura 45 – Desvio das diferentes séries em relação aos valores estabelecidos de Z

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Quando comparamos os difratogramas dos filmes obtidos com o difratograma do alvo RF (óxido de níquel – NiO) percebe-se que os planos presentes nos filmes são os mesmos do alvo de NiO, (identificado como o mineral *bunsenita*). Apenas os picos estão bastante alargados - característica devida ao tamanho nanométrico dos cristalitos. Somente o filme do tipo “R”, que possui uma fração metálica maior, apresentou um pico em torno de $2\theta = 38^\circ$, marcado na cor verde, que pode ser devido ao plano (111) do alumínio, conforme mostrado na figura 46.

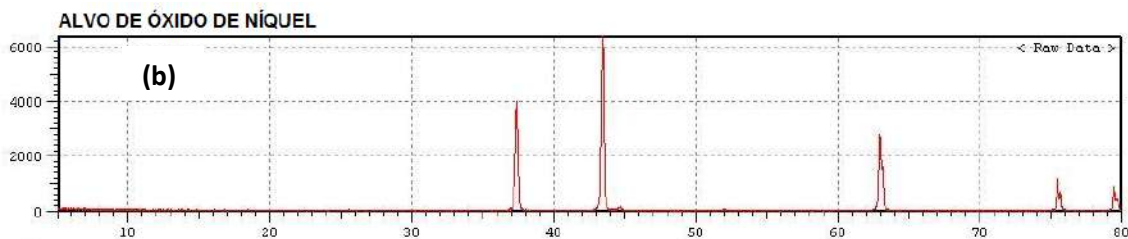
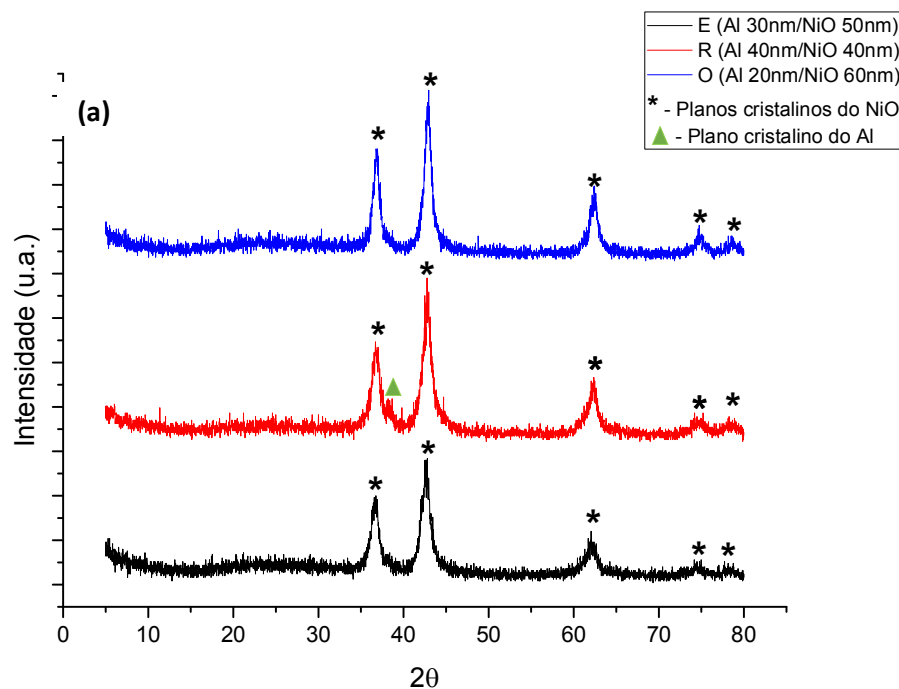


Figura 46 - (a) Difratoograma típico dos filmes E, R e O. (b) Difratoograma do alvo de NiO utilizado na deposição por *magnetron sputtering*.

Não foram identificados planos devidos à alumina nos difratogramas. A tabela 8 resume os dados referentes ao DRX de todos os filmes sintetizados, comparando com os valores tabelados:

Tabela 9 - Correlação entre os picos obtidos dos difratogramas dos filmes e os planos cristalinos. O plano (111) referente ao alumínio foi identificada apenas nos filmes “R”. Ref: Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net/cod/>)

	E2	E3	R2	R3	O2	O3	Ref. NiO
(hkl)	NiO						
(111)	36,72	36,76	36,88	36,7	36,84	36,78	37,345
(200)	42,84	42,8	42,88	42,76	42,8	42,96	43,393
(220)	62,52	62,04	62,14	62,36	62,3	62,4	63,043
(311)	74,06	74,16	74,76	74,2	74,6	74,74	75,621
(222)	79,78	77,2	78,78	78,26	78,34	78,16	79,631
(hkl)	Al						Ref. Al
(111)	-	-	38,6	38,18	-	-	38,639

4.4.1 Estudo do Tamanho dos Cristalitos

Além da identificação dos planos presentes, o DRX pode ser utilizado de maneira razoavelmente precisa para se calcular o tamanho médio dos cristalitos dos planos identificados. Não se deve confundir, no entanto, tamanho de cristalito com tamanho de partícula, já que uma partícula pode ser constituída de vários cristalitos diferentes. Em 1918 o cientista Paul Scherrer publicou um trabalho onde verificou que o tamanho dos cristalitos é inversamente proporcional à largura dos picos em um difratograma, estabelecendo a conhecida relação de Scherrer (SCHERRER, 1918):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Equação 14

Onde L é o tamanho do cristalito, β é a largura do pico à meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*), λ é o comprimento de onda dos raios-X e K é uma constante relacionada à forma do cristalito, cujos valores mais comuns são:

- 0,94 para FWHM de cristais esféricos com simetria cúbica; e
- 0,89 para largura integral de cristais esféricos com simetria cúbica.

MONSHI *et al.* desenvolveram uma variação da equação de Scherrer, para cálculo do tamanho de nanocristalitos, que leva em consideração a contribuição de todos os picos do difratograma. Reescrevendo a Equação de Scherrer como:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cdot \cos \theta} = \frac{K\lambda}{L} \cdot \frac{1}{\cos \theta}$$

Equação 15

Aplicando logaritmo em ambos os lados da equação acima, temos:

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{L \cdot \cos \theta} = \ln \frac{K\lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos \theta}$$

Equação 16

Plotando-se o $\ln \beta$ contra $\ln(1/\cos \theta)$ obtém-se uma reta, cuja intersecção com o eixo das ordenadas é o valor de $\ln K\lambda/L$. Sabendo-se o valor da constante de Scherrer e do

comprimento de onda (em nm), é possível calcular o tamanho do cristalito com razoável precisão, podendo utilizar todos os picos disponíveis ou um número selecionado destes picos, de um determinado nanocristal. Os autores utilizaram esse *approach* para calcular o tamanho de nanocristalitos de hidroxiapatita bovina submetida a tratamento térmico a diferentes temperaturas (MONSHI *et al.*, 2012).

Essa mesma metodologia foi aplicada para o cálculo do tamanho dos nanocristalitos nos filme de Al/NiO. O gráfico da figura 47 refere-se aos filmes da série 2, considerando um valor de $K = 0,94$ e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. O valor de β foi calculado utilizando o software *Origin Pro 2015*:

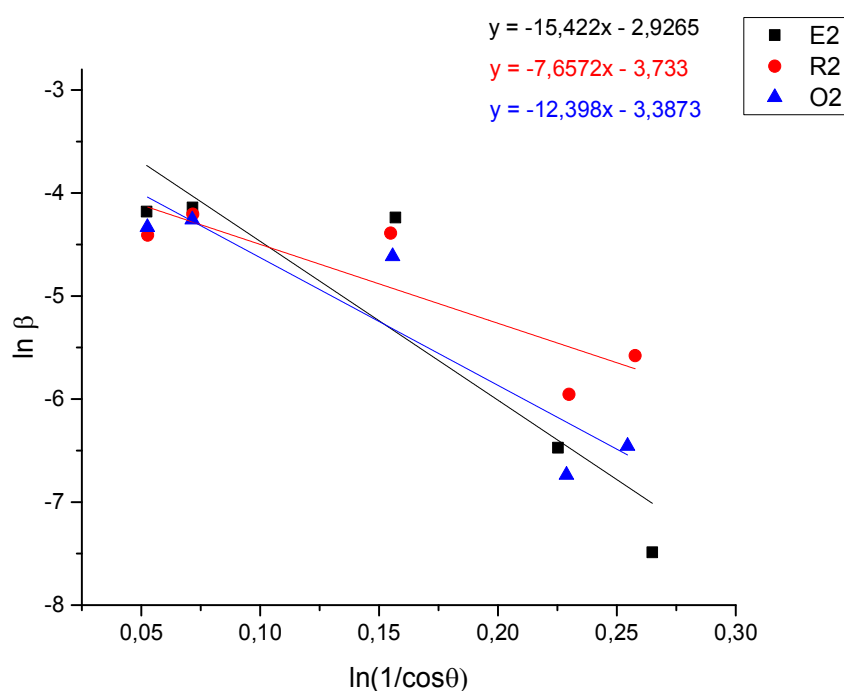


Figura 47 – Gráfico de $\ln\beta$ versus $\ln(1/\cos\theta)$ para os filmes da segunda série, com as respectivas equações das retas

Esse procedimento (Gráfico de Monshi) foi comparado com o cálculo efetuado tradicionalmente pela fórmula de Scherrer, onde foi considerado o valor de β para o maior pico. Os tamanhos estimados para todos os filmes, pelos dois procedimentos são dados na tabela 9:

Tabela 10 - Tamanho de cristalito para os filmes **E**, **R** e **O**, calculados pelos métodos de Monshi e Scherrer

	TAMANHO DO CRISTALITO (nm)					
SÉRIE	E		R		O	
SÉRIE	MONSHI	SCHERRER	MONSHI	SCHERRER	MONSHI	SCHERRER
2	2,70	9,78	6,05	10,44	4,28	10,99
3	2,99	8,47	3,48	9,78	2,87	10,99

Por Scherrer, os valores ficam próximos a 10 nm enquanto que usando o Método de Monshi, a variação foi um pouco maior, ficando entre 3 e 6 nm.

4.5 MEV-FIB DE FILMES MULTICAMADAS

Foi feito um corte por feixe de íons na superfície da amostra, precedida por uma deposição de platina, para proteger a superfície da amostra e possibilitar o corte do material por feixe de íons para revelação da seção transversal dos filmes.

Há que se relacionar aqui a estrutura microscopia dos filmes e suas respectivas camadas com o processo de deposição em si. Alterações significativas na corrente durante a deposição do alvo DC acarretaram mudanças morfológicas nos filmes, alterando as taxas de deposição e, conseqüentemente, as espessuras de algumas camadas de Al.

As fotomicrografias mostram a seção transversal dos filmes. Nelas, é possível observar que algumas camadas ficaram muito finas, indicando que a deposição foi insuficiente. Isso ocorreu com as camadas de alumínio, referentes ao alvo DC. Todos os filmes onde essa diminuição da espessura ocorreu, estão relacionados com as discrepâncias apontadas na figura 43. As figuras 48 a 50 mostram a seção transversal dos filmes.

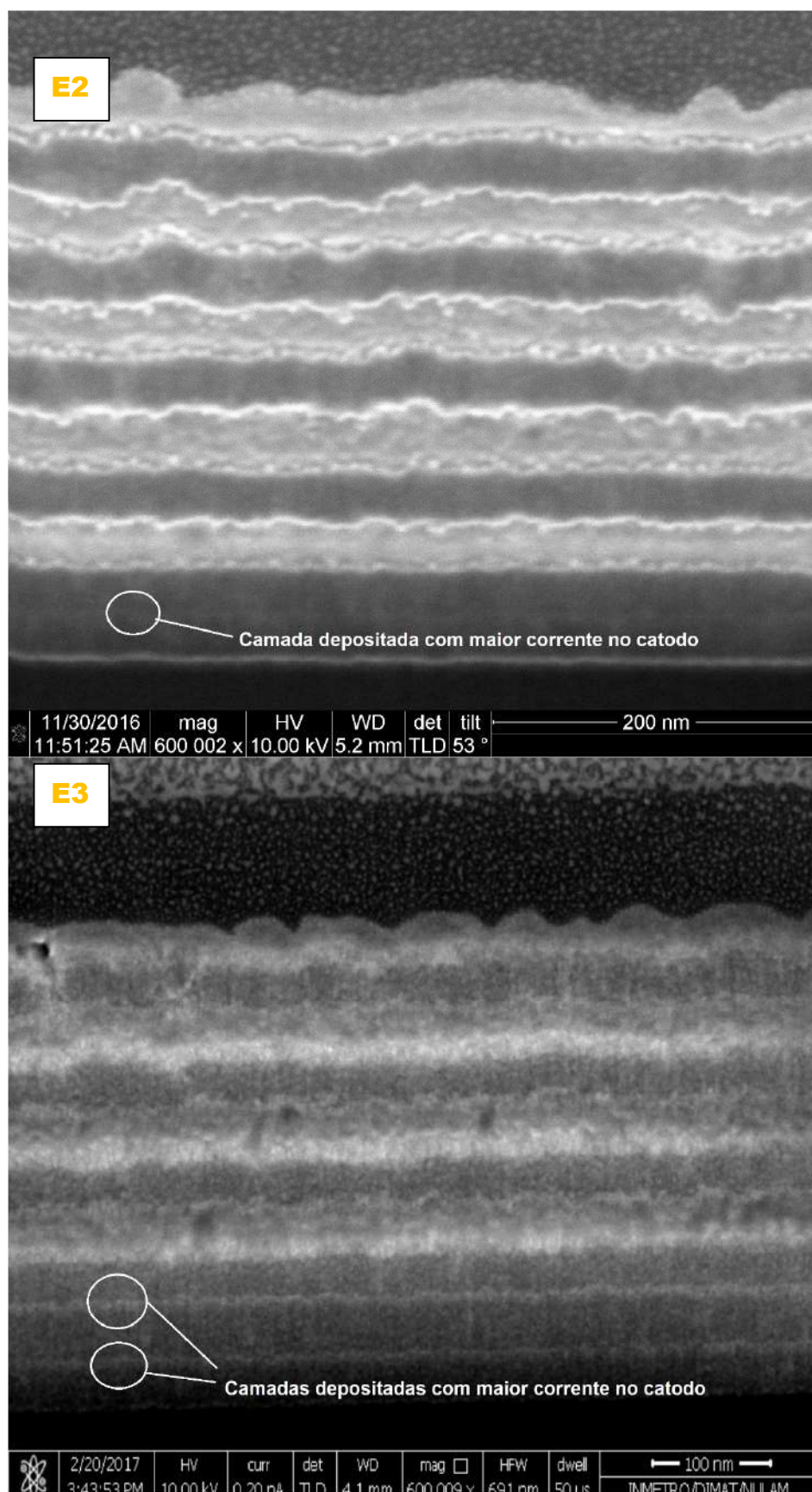


Figura 48 – Seção transversal dos filmes **E2** e **E3** mostrando as camadas de alumínio depositadas com maior corrente no catodo

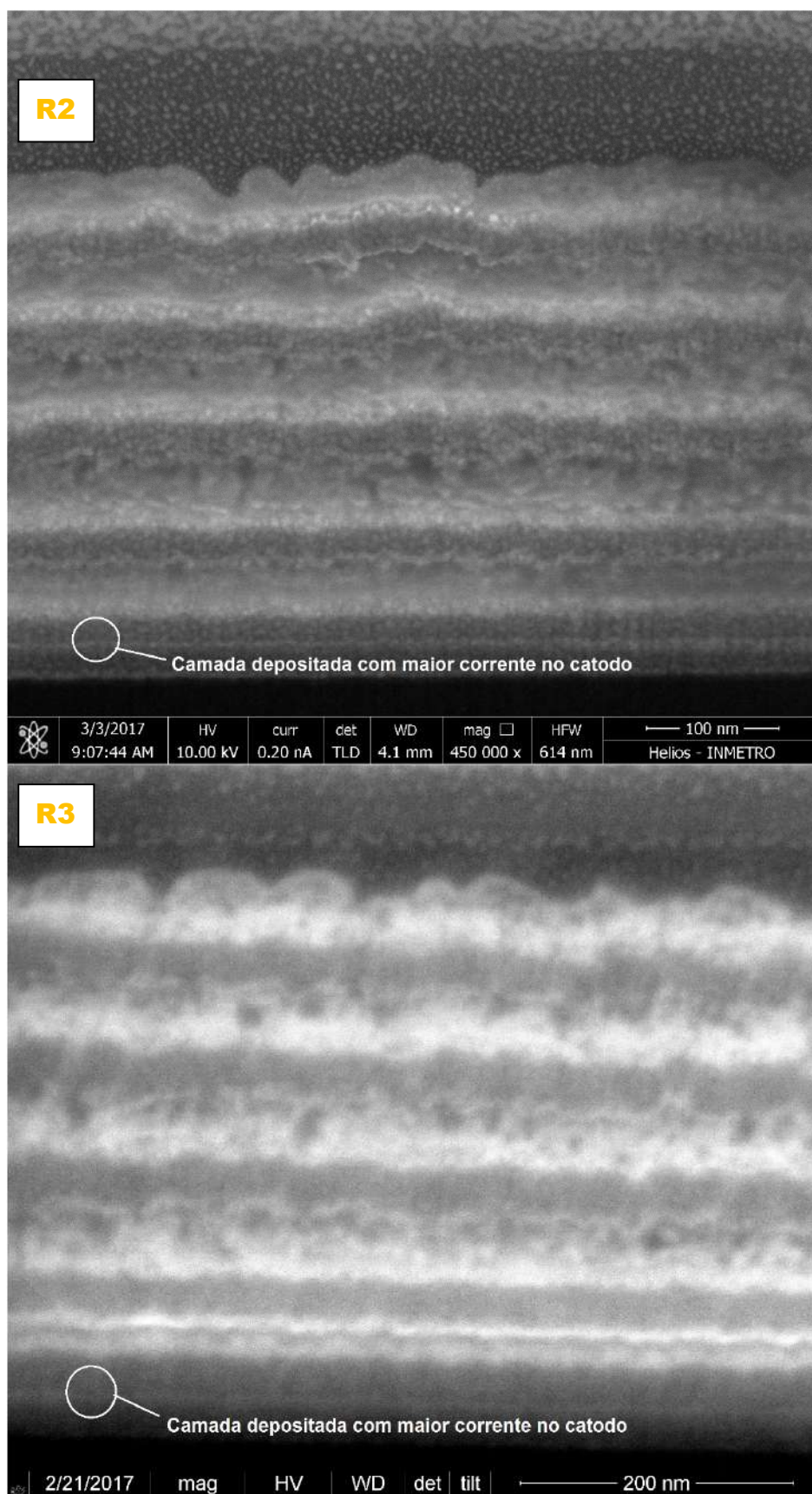


Figura 49 – Seção transversal dos filmes **R2** e **R3** mostrando as camadas de alumínio depositadas com maior corrente no catodo

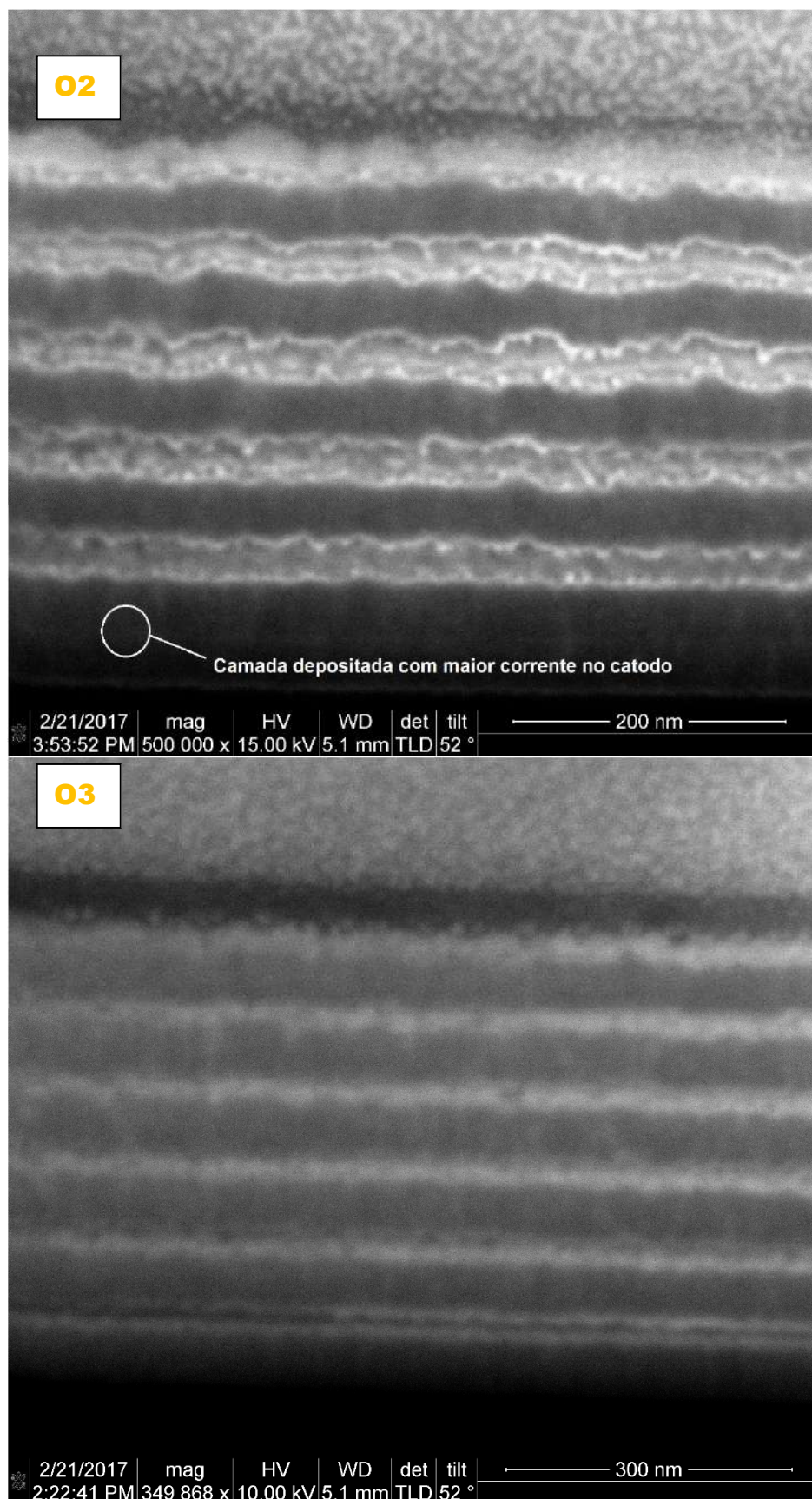


Figura 50 – Seção transversal dos filmes **O2** e **O3** mostrando a camada de alumínio depositada com maior corrente no catodo

As medidas da espessura total dos filmes, em um único ponto perpendicular às camadas, estão apresentadas na tabela 10:

Tabela 11 – Espessuras totais dos filmes

FILME	ESPESSURAS (nm)					
	E2	E3	R2	R3	O2	O3
TOTAL (nm)	438,7	406,08	387,9	411,62	403,78	467,5

Comparando esses valores com os valores da tabela 6, vemos que os valores para os filmes **E** e **O** estão aproximadamente de acordo com o determinado por AFM, exceto para os filmes **R2**, **R3** e **O2**, que tiveram desvios mais acentuados.

4.6 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia de transmissão foi feita sobre a amostra de filme E2 e a mesma revela um filme multicamadas onde pode-se perceber uma camada difusa entre as camadas de Al e NiO, conforme mostrado na figura 51.

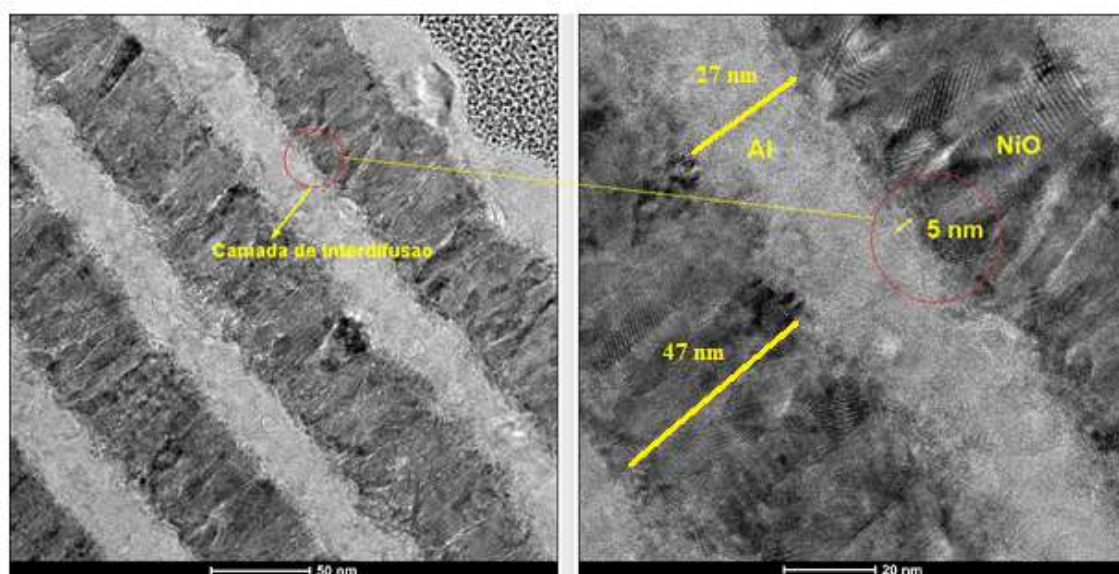


Figura 51 – Filme multicamada (E2), mostrando a zona de interdifusão

Essa camada difusa pode estar relacionada com uma zona, chamada de *zona de interdifusão* e parece ser de natureza amorfa. É provavelmente composta por alumina, como será observado posteriormente, e a hipótese principal para a sua formação é a

difusão de átomos de oxigênio da camada de NiO, vindo a formar uma pequena camada de alumina entre as camadas principais. É possível observar também que a camada de NiO possui grãos colunares. Esse tipo de crescimento colunar vem do fato de que a temperatura de deposição é baixa, quando comparada à temperatura de fusão do NiO (1955°C) (THORNTON, 1986). A espessura das camadas indicadas também ficou, aproximadamente, dentro do previsto para um filme estequiométrico.

4.6.1 ANÁLISE POR HAADF-STEM

A varredura por campo escuro permite a observação por contraste de peso atômico, possibilitando uma observação distinta das camadas, sendo que aquelas referentes ao NiO (ponto 1), na figura 52, são as mais claras. Embora as camadas estejam bem construídas, é possível identificar um ponto na interface (ponto 2), onde aparece um material que aparenta ter constituição diferente.

É possível visualizar nessa micrografia também, que a primeira bicamada, marcada com um círculo vermelho na figura 52, teve uma alteração importante: A primeira camada de alumínio ficou com uma espessura muito pequena em relação às outras camadas depositadas, provavelmente devido a uma limpeza ineficiente do alvo DC nos primeiros momentos da deposição.

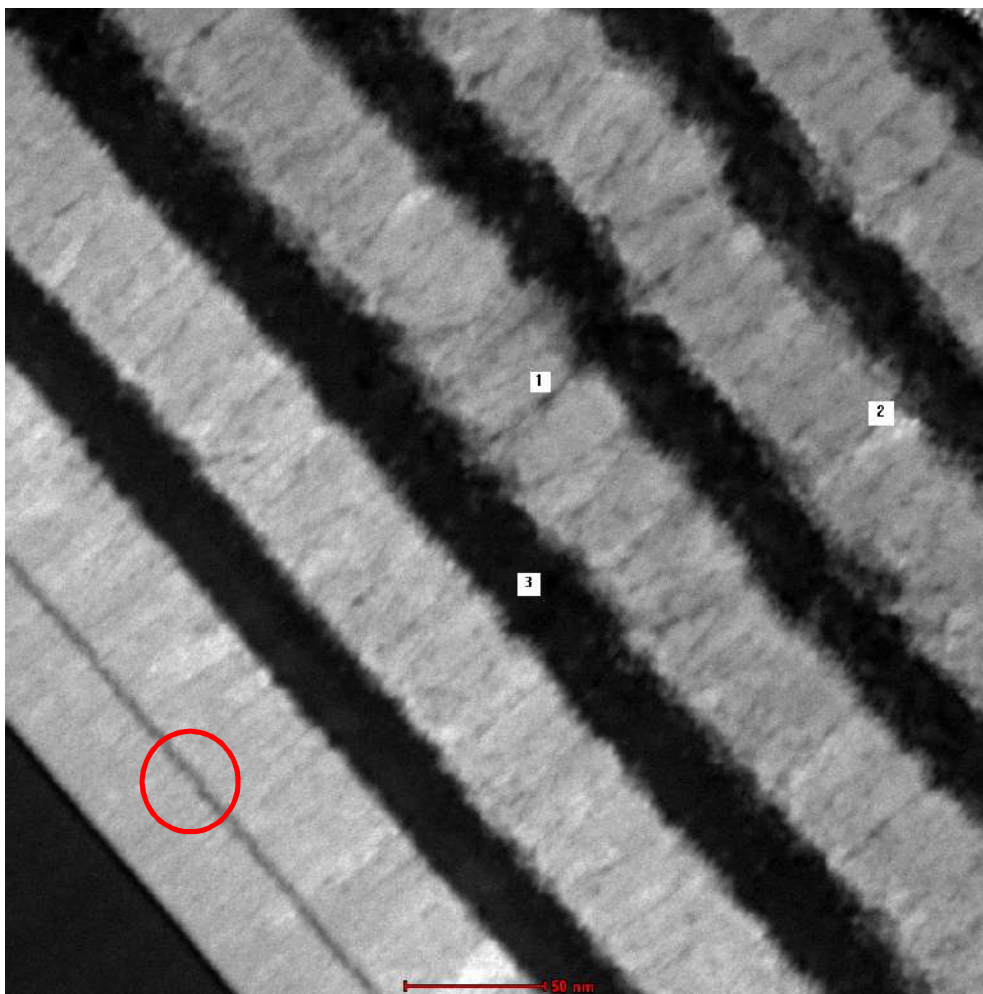


Figura 52 – HAADF-STEM do filme “E”, mostrando certa homogeneidade entre as camadas. A primeira deposição do alumínio foi pequena..

Ainda com relação à figura 52, os mesmos pontos (pontos 1, 2 e 3) foram utilizados para fazer um EDS pontual. As figuras 53 a 55 mostram os resultados.

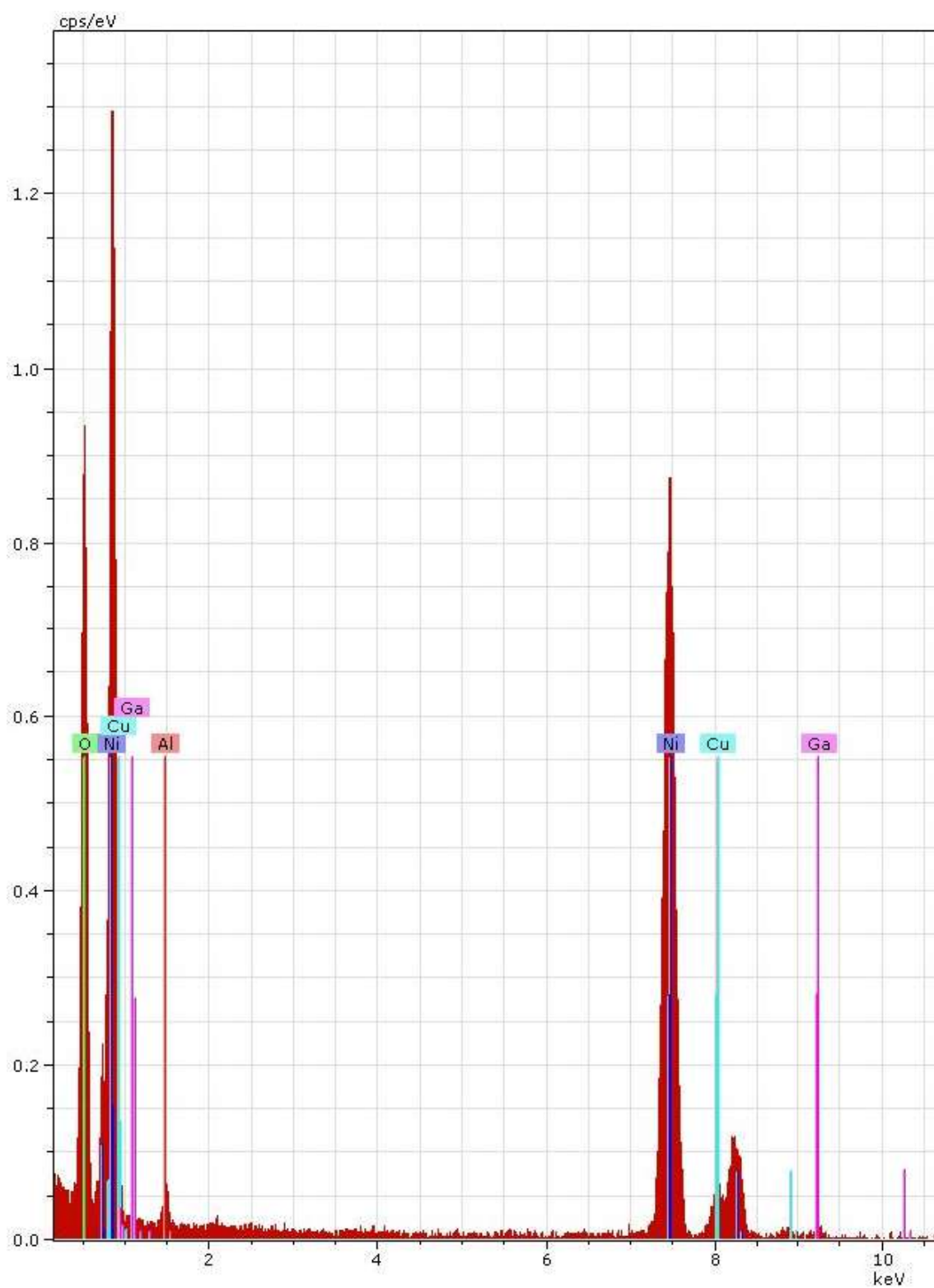


Figura 53 – EDS para o Ponto 1 (camada de NiO)

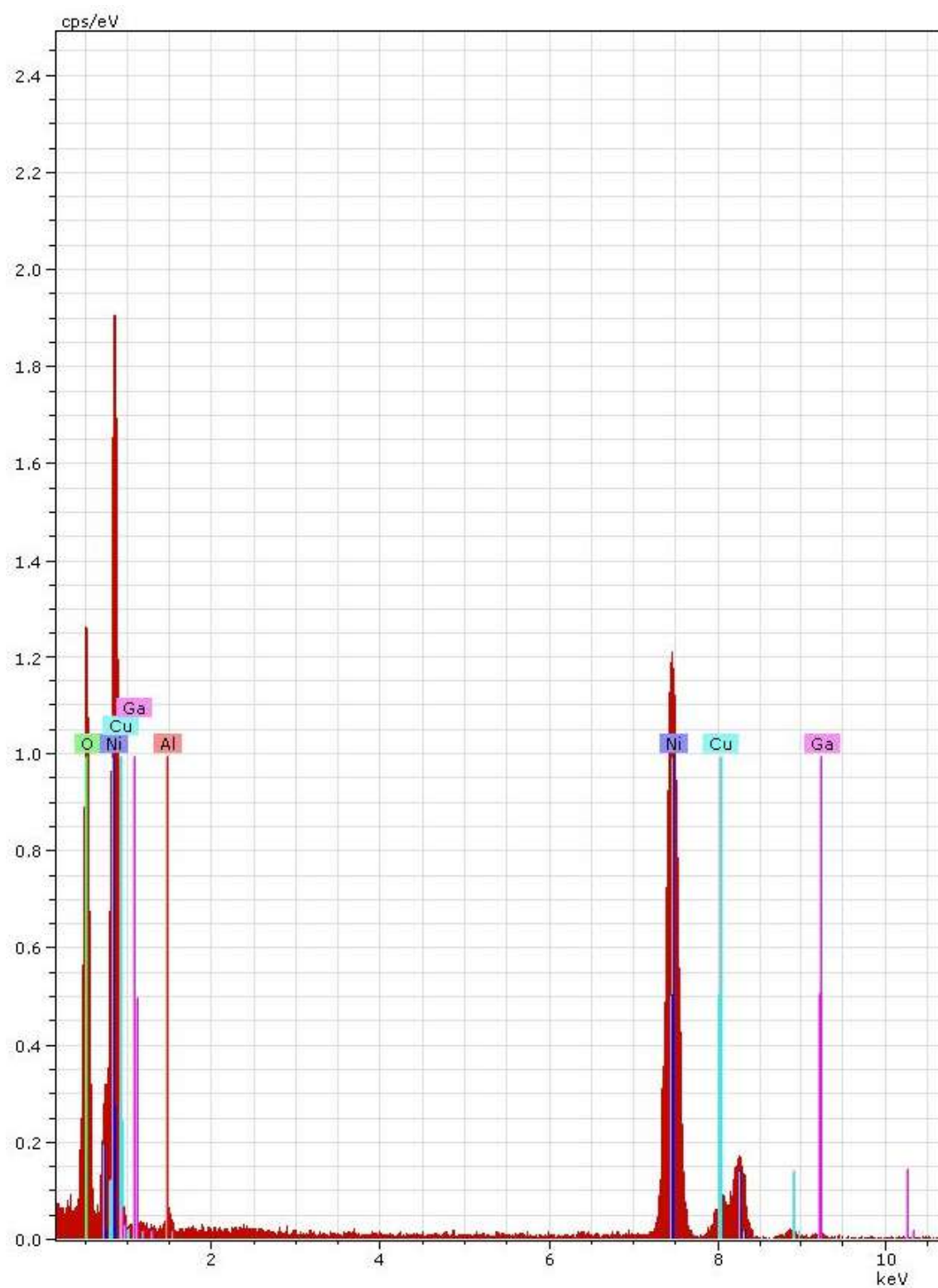


Figura 54 – EDS para o Ponto 2 (Interface)

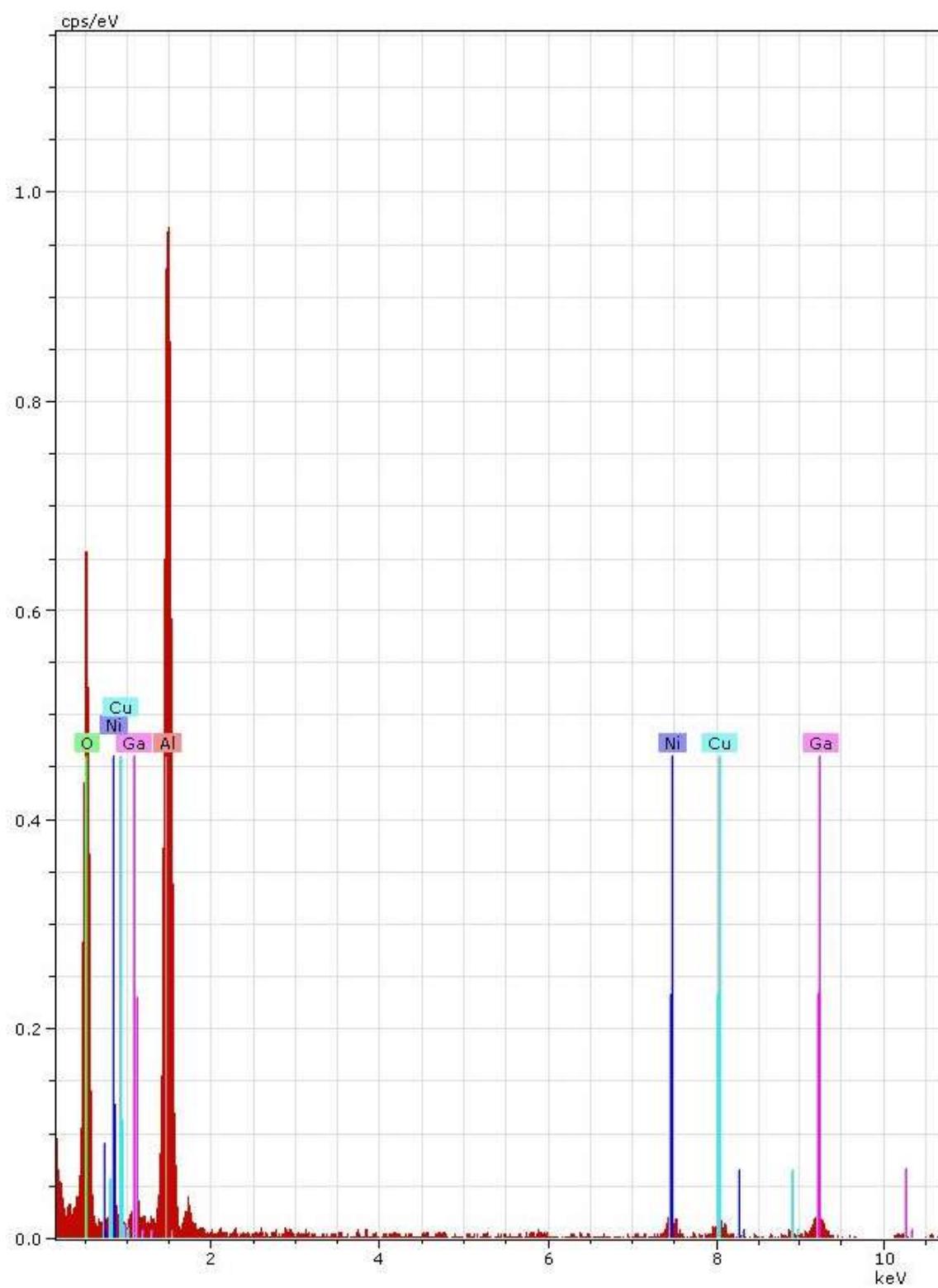


Figura 55 – EDS para o Ponto 3 (Camada de Al)

As energias de emissão tabeladas para os elementos Níquel, Alumínio e Oxigênio são: Al(K α) = 1,486 KeV; Ni(K α) = 7,471 KeV e Ni(L α) = 0,851 KeV e O(K α) = 0,525 KeV.

Comparando os pontos 1 e 3, as intensidades explicam-se perfeitamente: o ponto 1, que corresponde à camada de NiO, possui maiores intensidades para as linhas do Ni e do O. Já o Ponto 3, da camada de Alumínio, possui uma maior intensidade para o Al. Para o Ponto 2, que está próximo à interface, as intensidades são maiores, com destaque para o Ni e o O. Especialmente para este último, a maior concentração do Oxigênio indica uma migração e correspondente aumento de concentração de NiO junto à interface. BAHRAMI sintetizou filmes multicamadas de CuO/Al e verificou o mesmo aumento de oxigênio próximo à interface. Segundo o autor, a maior concentração de oxigênio é importante para a liberação de energia do filme, pois a reação ocorre na interface (BAHRAMI *et al.*, 2014).

4.6.2 ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (SAD – *Selected Area Diffraction*)

A difração de elétrons sobre área Seleccionada (SAD) resulta em uma figura de difração composta por anéis, cujos raios estão relacionados às distâncias interplanares (d) do material policristalino. Para as medidas das distâncias interplanares atômicas foi utilizado o software ImageJ versão 1.50i. A partir daí foi feita a comparação com as distâncias interplanares atômicas das fichas ou padrões de referência das bases de dados da composição da área analisada. O diâmetro do anel é calculado e, a partir daí, chega-se ao valor de d , o qual está relacionado aos valores de 2θ . As figuras 56 e 57 mostram a região do filme onde foi feito o SAD, e as tabelas 12 e 13 detalham as distâncias interplanares e os respectivos planos encontrados.

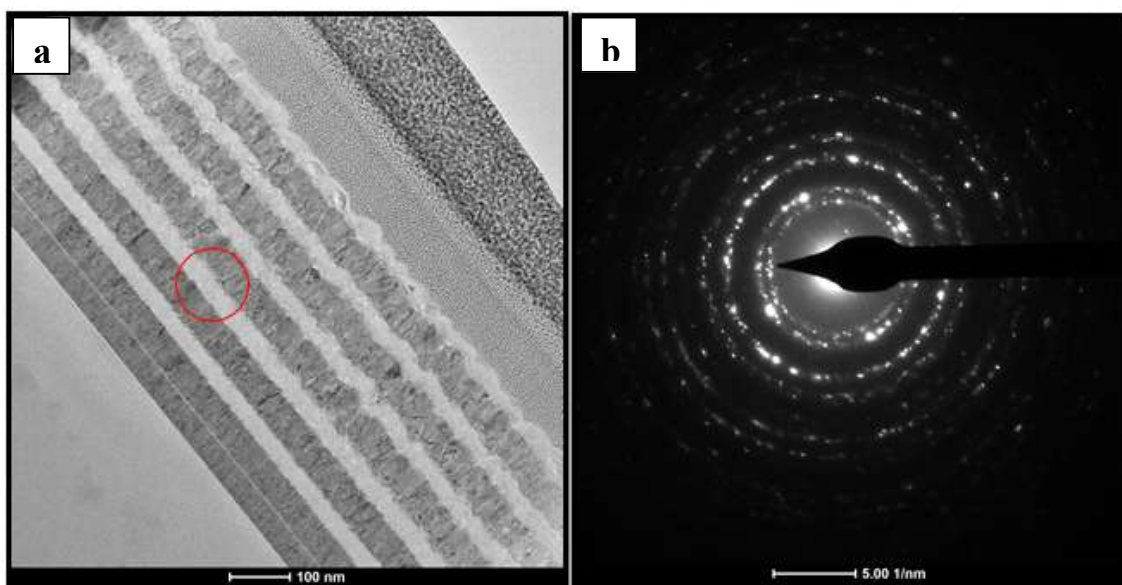


Figura 56 - SAD de amostra de filme “E2” : (a) área do filme onde foi feito o SAD; (b) figura de difração

Tabela 12 – Distâncias interplanares obtidas por SAD da área 1

d (Å)	Planos	2θ	Substância
2,442748	(111)	36,74804007	NiO
2,039609	(200)	44,36070859	
1,485145	(220)	62,45908122	
1,255784	(311)	75,63705779	
0,949668	(331)	108,3502925	
0,858491	(422)	127,5130099	

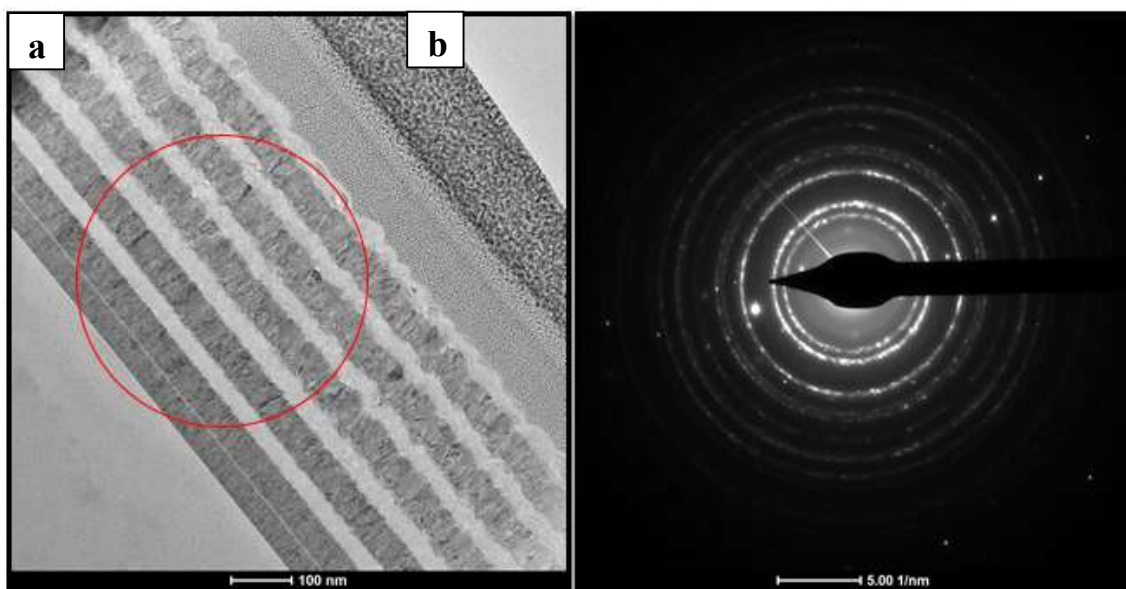


Figura 57 - SAD de amostra de filme “E2” : (a) área do filme onde foi feito o SAD; (b) figura de difração

Tabela 13 – Distâncias interplanares obtidas por SAD da área 2

d (Å)	Planos	2θ	Substância
2,420428	(111)	37,09920177	NiO
2,070586	(200)	43,6626431	
1,480769	(220)	62,66453653	
1,283335	(311)	73,73970935	
1,19149	(222)	80,5188394	
1,056602	(100)	93,56359258	
0,946235	(331)	108,9281792	
0,860333	(422)	127,017322	

Tanto no primeiro quanto no segundo SAD, os valores obtidos de 2θ estão de acordo com os valores obtidos para o difratograma do filme. Adicionalmente, foram identificadas planos para $2\theta > 80^\circ$. Não foram identificados planos pertencentes ao alumínio ou alumina.

4.6.3 MAPEAMENTO POR EDS (Energy Dispersion Spectroscopy)

Foi feito o mapeamento por EDS para quatro elementos: Al, Ni, Si e O. Os elementos Al e Ni aparecem nas suas respectivas camadas, conforme mostrado na figura 58. O alumínio pode ser visto também na primeira bicamada, mostrando que houve uma deposição, ainda que pequena. O silício aparece em pequena quantidade e bastante disperso por todo o filme; a presença deste elemento era esperada, já que é o substrato do

filme. O último elemento, o oxigênio, encontra-se disperso por todas as camadas, sendo que um dado interessante é que, à medida que as camadas do filme se afastam do substrato, a quantidade de oxigênio vai gradualmente diminuindo, ficando mais restrito às camadas do NiO. Existem algumas hipóteses para a presença de oxigênio: 1) o aumento da temperatura do substrato durante o ciclo de deposição poderia ter causado uma maior difusão de oxigênio para a camada de alumínio; 2) o MEV/FIB da amostra foi feito no laboratório do INMETRO e o MET foi feito no Núcleo de Microscopia da UFRJ. O transporte da amostra entre esses locais pode ter causado a oxidação de pelo menos 20% do filme (10 nm de cada lado da lamela, que possui menos de 100 nm de espessura), o que poderia ter causado o aumento do sinal de oxigênio na amostra.

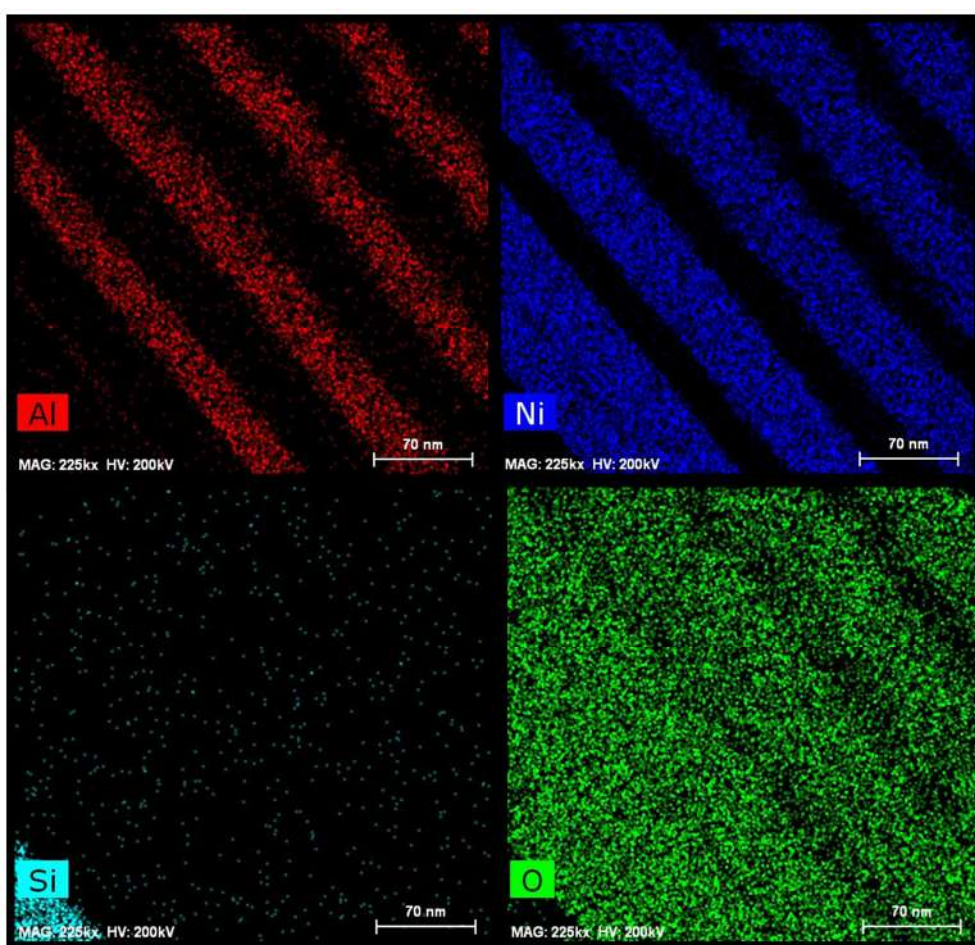


Figura 58 – Mapa de EDS para os elementos Al, Ni, Si e O no filme E2.

4.6.4 ANÁLISE POR *FAST FOURIER TRANSFORM* (FFT)

A aplicação de FFT sobre uma imagem de alta resolução (figura 59) permite localizar estruturas periódicas, fornecendo uma imagem similar ao padrão de difração da

estrutura. Utilizando o programa ImageJ (1.50i), foi possível tratar uma área seleccionada da imagem por meio da FFT, intensificar o brilho de cada ponto usando o comando *Image > Adjust > Threshold*, o qual criará uma nova imagem com melhor contraste. O mínimo (e máximo) valores-limite de intensidade de pixels podem ser definidos usando o limite de ajuste na Janela de *Threshold*.

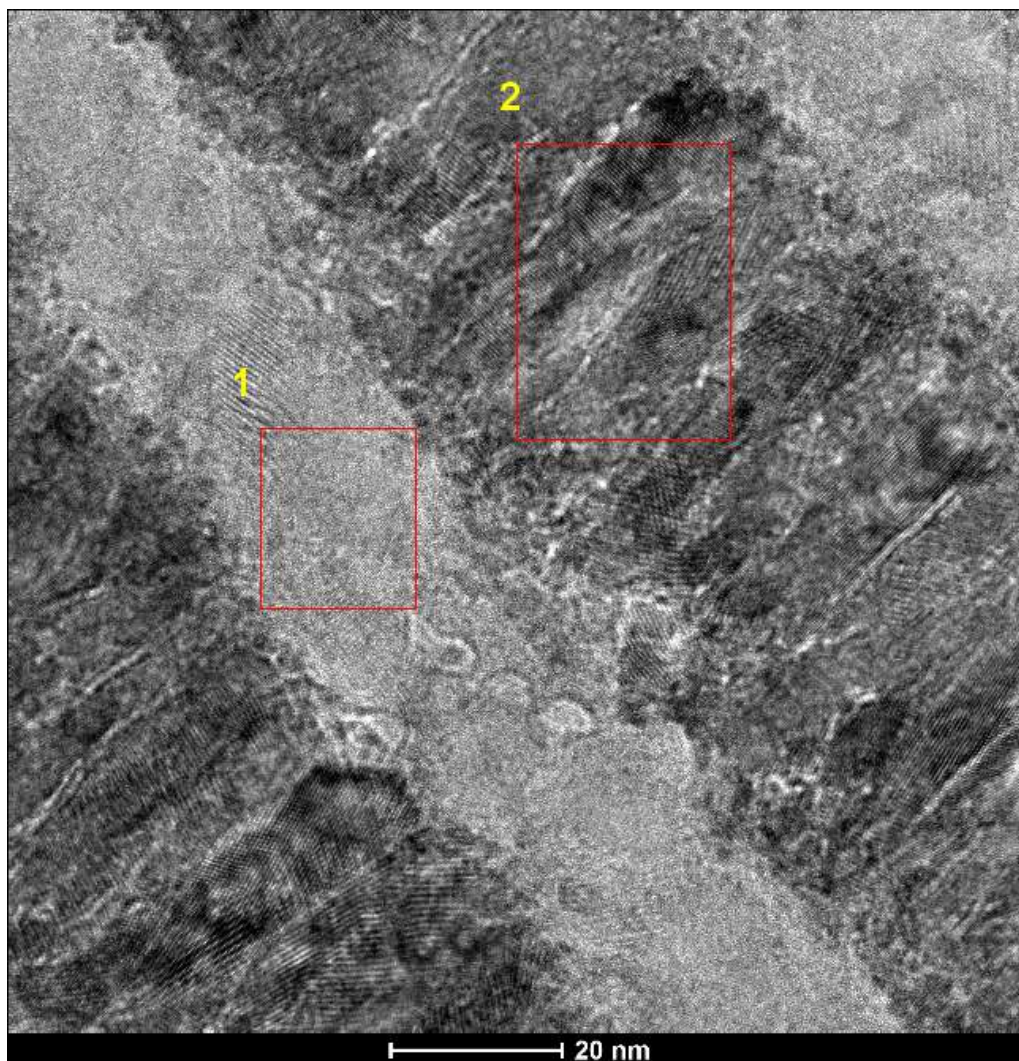


Figura 59 – Fotomicrografia de alta resolução do filme E2, mostrando as regiões onde foi feito FFT. A região (1) corresponde à camada de Al e a região (2) à camada de NiO.

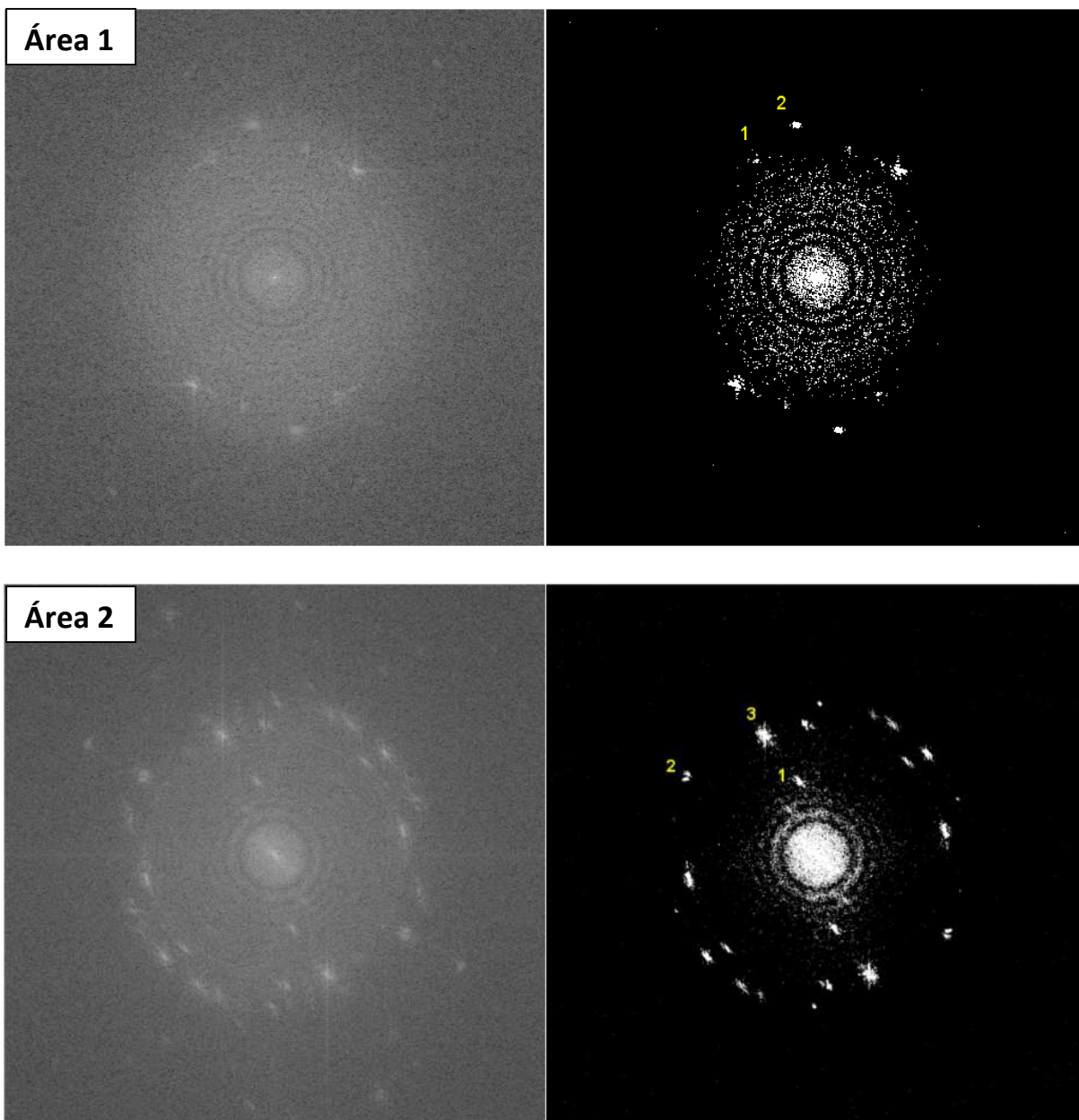


Figura 60 – FFT com suas respectivas figuras com contraste corrigido para as regiões (1) camada de alumínio e (2) camada de NiO.

Na área 1, correspondente à camada de alumínio, os valores obtidos foram 2,0 Å e 2,4 Å. Esses valores correspondem, aproximadamente aos planos (200) e (111) do Alumínio. Na área 2, onde está a camada de NiO, foram selecionados três pontos correspondentes aos valores: 4,2 Å; 2,1 Å e 2,4 Å. Os dois últimos valores correspondem, aproximadamente, aos planos (200) e (111) do NiO, respectivamente. Já o valor de 4,2 Å pode ser devido à superposição de franjas de moiré de dois grãos. Essas informações foram condensadas na tabela 14.

Tabela 14 - Distâncias interplanares encontradas no FFT para o filme E2

Área 1 – Alumínio			
Ponto	d (Å)	Planos	Obs
1	2,4	(111)	-
2	2,0	(200)	-
Área 2 – NiO			
Ponto	d (Å)	Planos	Obs
1	4,2	-	Franja de moiré
2	2,1	(200)	NiO
3	2,4	(111)	NiO

No caso das franjas de moiré, a figura 61 mostra a região 2 da figura 59 ampliada, após ser feita a inversa da FFT. As linhas vermelhas mostram o local onde foram feitos os perfis, para encontrar as distâncias interplanares médias nas franjas correspondentes às retas 1 e 2:

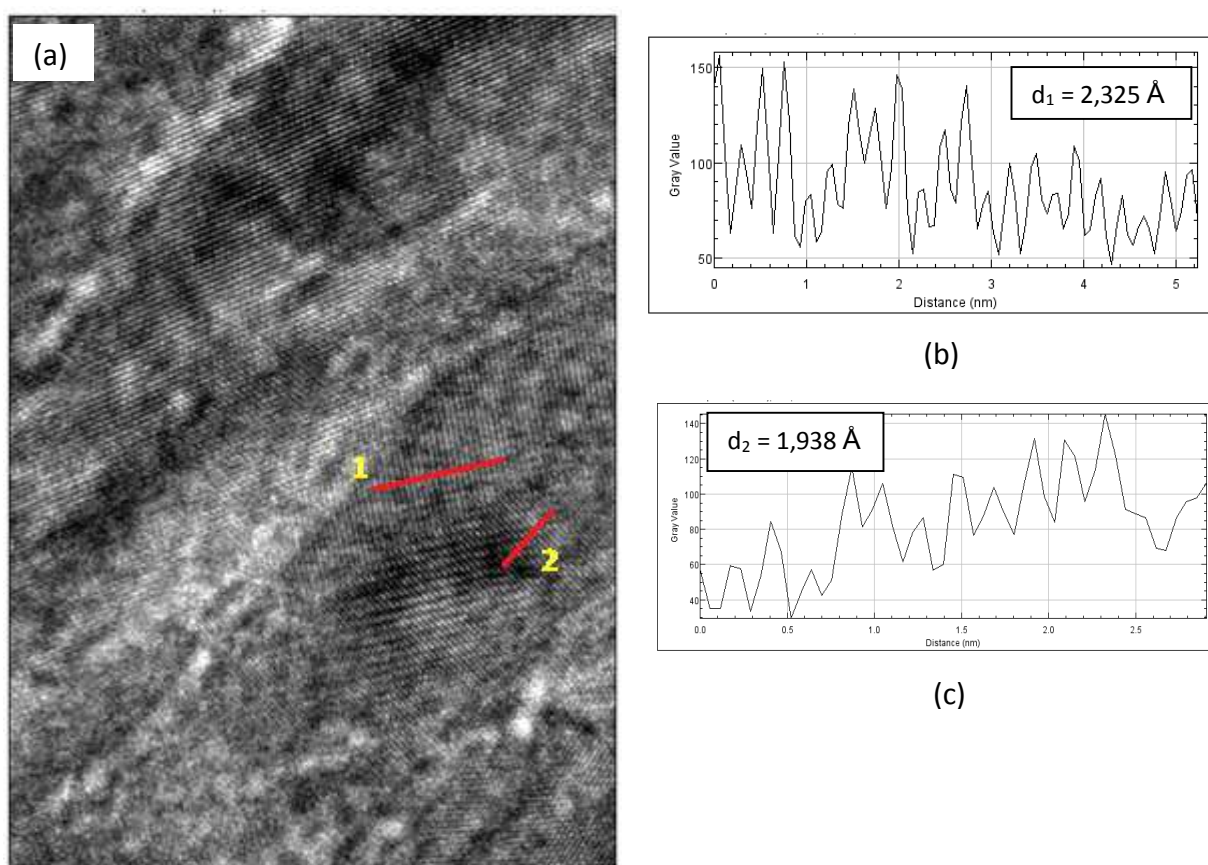


Figura 61 – (a) Região da camada de NiO ampliada, mostrando área de superposição de grãos; (b) e (c) perfis das retas 1 e 2, com as respectivas distâncias interplanares

Aplicamos então a seguinte fórmula (WILLIAMS *et al.*)

$$d_{gm} = \frac{d_1 d_2}{((d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \beta^2)^{1/2}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde d_{gm} são as franjas de moiré gerais (gm, *general moiré*) e β é o ângulo entre as franjas em radianos, nesse caso, $(\pi/4)$.

Substituindo os valores obtemos para o espaçamento geral das franjas de Moiré:

$d_{gm} = 2,63 \text{ \AA}$. Esse valor, somado aos valores encontrados para as distâncias interplanares dos planos (111) e (200) do NiO, resulta em um valor entre 4 e 5 \AA . Sendo assim, é possível afirmar que o valor encontrado de cerca de 4,2 \AA pode, possivelmente, ser devido à superposição de dois cristalitos na região da camada de NiO.

4.7 ANÁLISE TÉRMICA DOS FILMES

Através da calorimetria exploratória diferencial foi possível verificar algumas tendências dos filmes em estudo. A figura 62 mostra os gráficos de DSC para as séries de filmes e os respectivos valores encontrados.

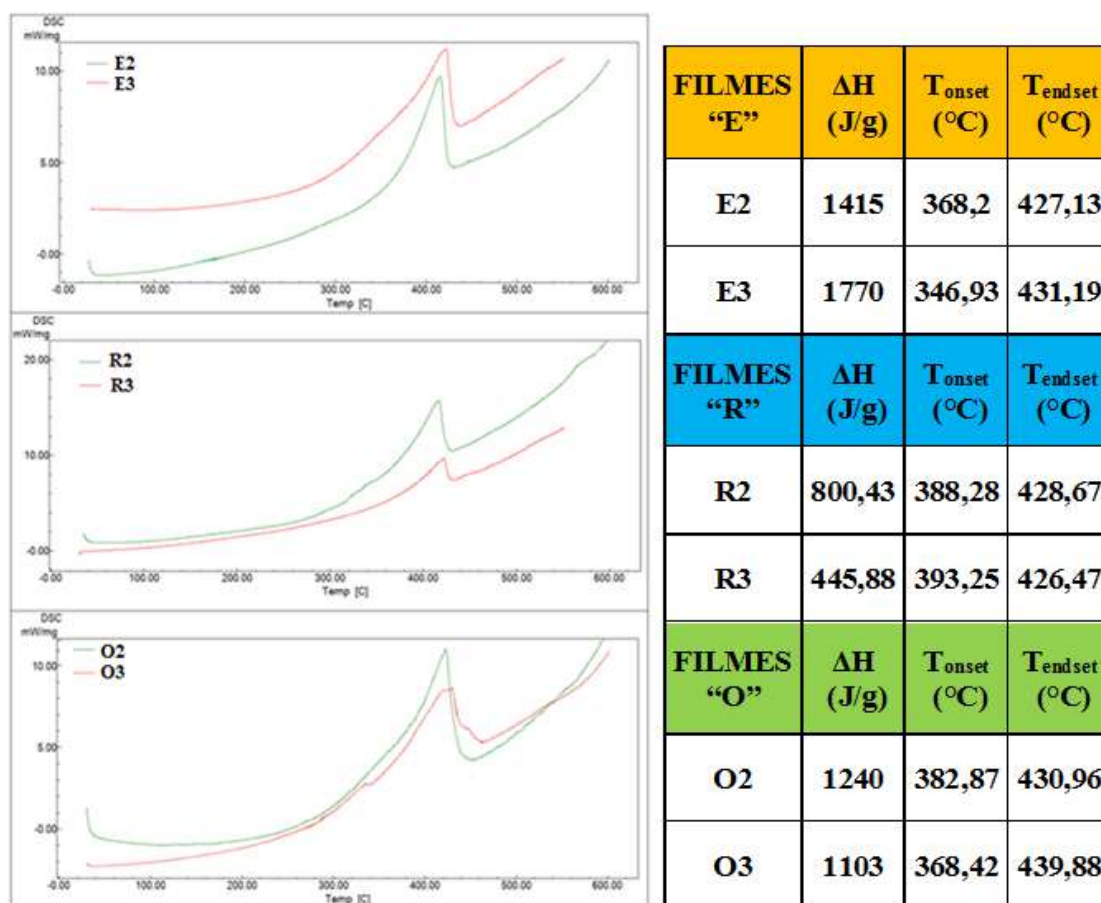


Figura 62- DSC para as séries de filmes e os respectivos valores encontrados de entalpia (ΔH), T_{onset} e T_{endset} .

Pela figura 62 se vê que os filmes que tiveram os maiores valores de calor liberado (entalpia) foram os estequiométricos (E), em seguida vindo os filmes com excesso de oxidante (O) e, por último, os filmes com excesso de metal (R). Os filmes estequiométricos também tiveram as menores temperaturas de *onset*.

É sabido que as termites nanoestruturadas possuem uma temperatura de *onset* menor do que os materiais microestruturados (PETRANTONI *et al.*, 2010). Conforme os dados acima, as temperaturas de *onset* estão abaixo de 400°C, bem menos que a temperatura de fusão do alumínio de cerca de 660°C. Isso indica uma reação baseada em um mecanismo de difusão sólido-sólido. A maior energia de superfície entre as

nanoestruturas de NiO e Al aumenta a sua reatividade, reduzindo, consequentemente, a temperatura de ignição (ZHANG *et al.*, 2009).

No caso de FRM, a reação termítica ocorre entre as camadas, daí a importância da interface. O calor de reação é função não só da espessura da bicamada como também das espessuras das camadas individuais, que irão determinar a estequiometria do filme.

A diferença principal entre as composições pode ser explicada em termos de, pelo menos, dois fatores: 1) espessura individual das camadas de alumínio; e 2) estequiometria final do filme.

Segundo BAHRAMI, o calor de reação, a uma taxa de aquecimento constante, diminui com o aumento da espessura de Al, **para filmes de mesma estequiometria**, porque apenas a região próxima à interface reage a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do alumínio, ou seja, por mecanismo de difusão sólido-sólido (BAHRAMI *et al.*, 2014). Isso ocorre devido ao curto tempo necessário para o Al e o O viajarem através de suas respectivas camadas, através da zona de interdifusão. As espessuras propostas de alumínio para cada tipo de filme foram:

Filme “E” – 30 nm

Filme “R” – 40 nm

Filme “O” – 20 nm

Vemos que o filme “R” possui uma camada de alumínio mais espessa, levando a uma menor produção de calor, condizente com o que foi encontrado nos filmes das séries 2 e 3. Deve ser levado em consideração também as espessuras totais, de acordo com a tabela 10, que indica uma diferença nas espessuras totais para cada filme, o que relaciona-se diretamente também às espessuras das camadas individuais.

É necessário considerar também a estequiometria dos filmes. Filmes estequiométricos geralmente resultam em calores de reação maiores, porque possuem um melhor balanço entre combustível (Al) e oxidante (NiO). Qualquer excesso, de reagentes ou produtos, irá diminuir a exotermicidade da reação, com consequente redução na temperatura adiabática, através da redução do calor liberado por unidade de massa (PACHECO, 2007). Deve ser observado também que os conjuntos das composições que tiveram os maiores valores de calor liberado também foram aqueles que menos desviaram das respectivas Razões Estequiométricas.

Apesar do valor máximo obtido (em torno de 1,7 kJ/g), ser bem abaixo do valor máximo teórico para a reação termítica entre Al e NiO – que é cerca de 3,4 kJ/g – o valor obtido não está tão distante de outros estudos, como por exemplo ZHANG *et al.*, que obteve valores em torno de 2,2 kJ/g (ZHANG *et al.*, 2009) ou nos estudos de YAN *et al.*, que obteve valores em torno de 2,4 kJ/g (YAN *et al.*, 2015). No entanto, é mister comentar que os dois estudos acima citados utilizaram, em suas respectivas determinações térmicas, taxas de aquecimento de 5°C/minuto, enquanto que em nosso estudo foram utilizadas taxas maiores (10°C/min). Segundo PANTOYA *et al.* a entalpia da combustão de nanotermite é fortemente influenciada pela taxa de aquecimento utilizada, sendo que taxas menores resultam em maiores calores de reação (PANTOYA *et al.*, 2006). Outro ponto é que o valor máximo teórico para a reação é calculado assumindo condições adiabáticas para os reagentes, com pouca perda de energia e considerando uma reação completa, distante, portanto da maioria das reações usuais. Por esses motivos, cremos que o filme possui um desempenho muito bom, e que pode ser melhorado ainda mais, com um maior controle da taxa de deposição, das condições de *sputtering* e utilizando equipamentos com rotinas automatizadas.

A figura 63 resume as informações acima, onde todos os filmes sintetizados foram alocados em diferentes seções da figura, sendo que a altura de cada seção corresponde, de maneira aproximada, ao valor obtido da entalpia, de acordo com os valores mostrados na figura 61. Os diferentes conjuntos de filmes estão colocados em degraus, conforme o calor total liberado; o calor de reação possui uma relação inversa com a espessura do filme, de maneira que os filmes que possuem menores espessuras estão posicionados no degrau superior. Finalmente, os filmes que possuem Razão Estequiométrica mais próxima ao valor teórico (em verde, na parte superior), também estão posicionados no degrau de cima, indicando que esses fatores influenciam na quantidade total de calor liberado pelos FRM. De maneira geral, para filmes de mesma estequiometria, o calor total liberado aumenta com a diminuição da espessura e também com a proximidade da Razão Estequiométrica (∞) do filme com o ∞ teórico.

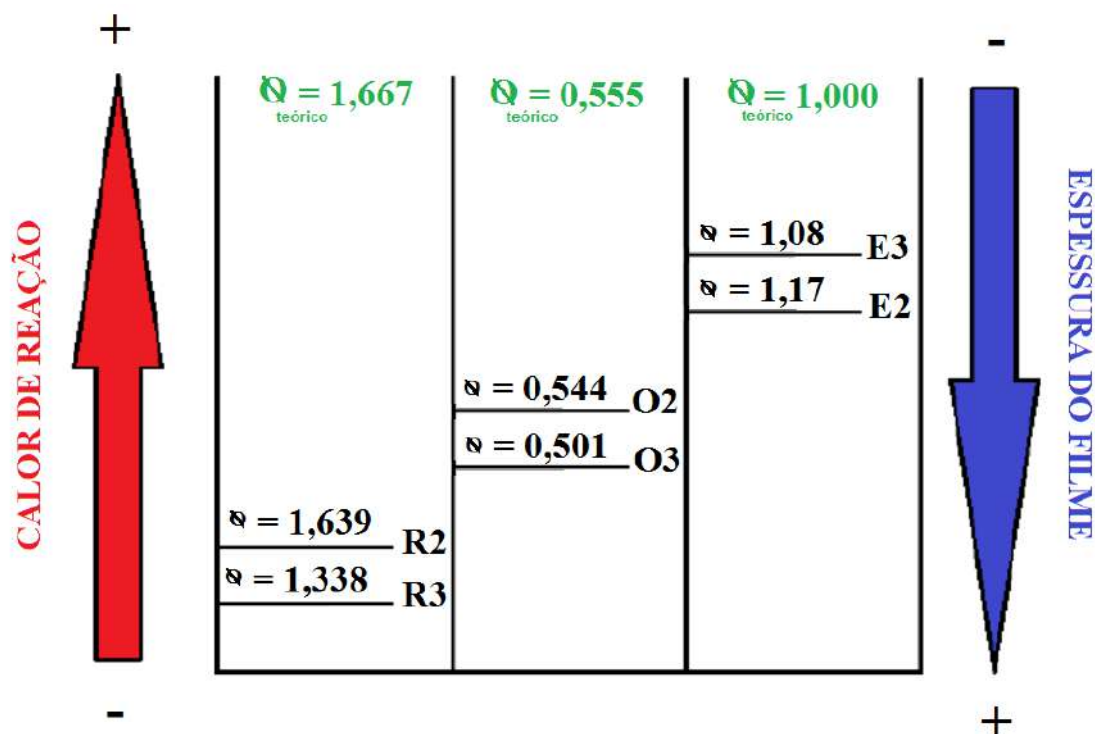


Figura 63 – Figura mostrando as relações entre os fatores que contribuíram para a performance dos filmes.

4.8 COMPARAÇÃO DOS PADRÕES DOS DRX ANTES E APÓS O DSC

Após a etapa de Análise Térmica, o DRX dos filmes revelou algumas alterações. Como a fase identificada no filme foi relativas ao NiO, em alguns filmes foram encontradas a mesma fase após o DSC. Isso ocorre porque, para reações de nanotermite levadas a efeito sob taxas de aquecimento lentas, conforme as observadas nos experimentos de DSC, essas reações são incompletas, pois elas são função da taxa de aquecimento utilizada (PANTOYA *et al.*, 2006). Por isso, é natural se encontrar ainda picos referentes aos planos do NiO. Em alguns difratogramas após a DSC foram observados também picos importantes, em torno de $2\theta = 43^\circ$, $2\theta = 52^\circ$ e $2\theta = 76^\circ$. Esses

picos foram relacionados aos planos (111), (200) e (220) do **níquel metálico**, respectivamente. O difratograma da figura 64 refere-se ao filme O3.

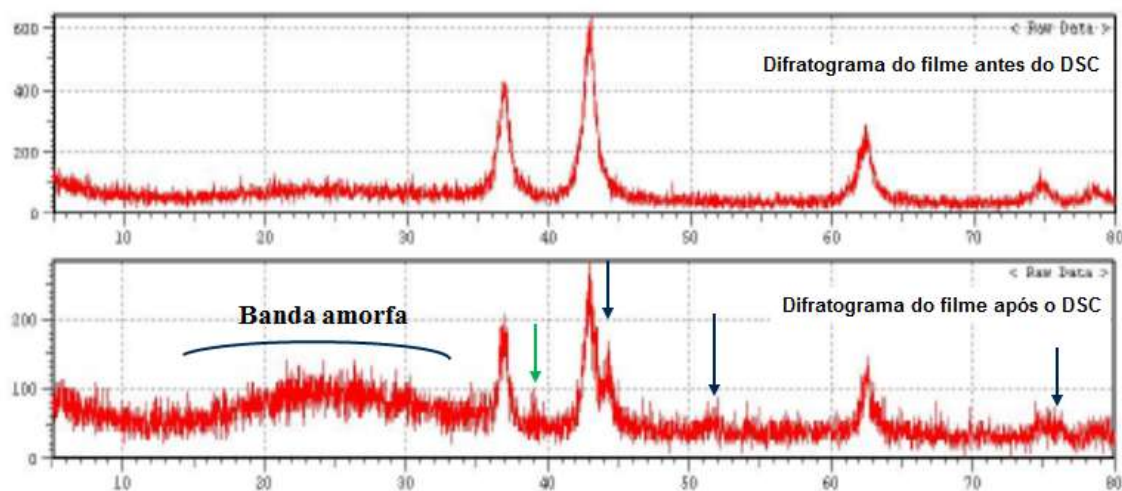
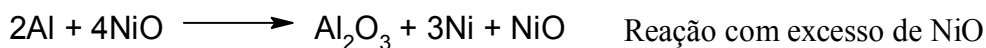


Figura 64 – Difratograma do filme O3, antes e após a análise térmica.

A presença de níquel metálico é um indicador que a reação ocorreu conforme esperado, de acordo com a equação (1), onde o alumínio reage com o NiO, formando alumina e níquel metálico. Não houve a identificação, no entanto, da alumina, apesar de ter sido visualizada no difratograma após o DSC o aparecimento de uma banda amorfa, que pode ser devida à formação de alumina.

A maioria dos difratogramas após a análise térmica apresentou picos mostrando a presença de Ni metálico, sendo que alguns, devido talvez à pequena quantidade de material disponível, não foram totalmente conclusivos, conforme pode ser verificado no Anexo II. As principais reações que podem ocorrer são as seguintes:



Como se vê pelas reações acima, nos três casos estudados aqui sempre ocorre a formação de Ni metálico. No caso da reação com excesso de alumínio, que corresponde ao filme tipo “R”, pode ocorrer também a formação de composto intermetálico AlNi. No entanto, o mesmo não foi identificado nos difratogramas

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

- Foram sintetizadas nanotermites de Al/NiO, com diferentes estequiometrias sob a forma de filmes finos em substratos de silício e de vidro recobertos com poliestireno, por *magnetron sputtering*.
- O processo de deposição dos filmes mostrou uma variação importante da corrente DC do alvo de Al, durante as primeiras camadas em alguns filmes. Isso resultou na baixa deposição de Al, formando camadas com pouca deposição de alumínio. A comprovação disso foram as fotomicrografias de MEV/FIB.
- A microscopia de Transmissão evidenciou uma Zona de Interdifusão entre as camadas de Al/NiO, provavelmente formada por Al_2O_3 . O EDS pontual mostrou um aumento significativo de Oxigênio na região próximo à interface, que pode ter sido causado por uma migração de NiO, o que causaria o referido aumento da concentração de oxigênio, que é importante no processo de ignição dos FRM.

A queima desses filmes sob taxas lentas de aquecimento, mostrou que eram de fato nanotermites. Para aplicações que requeiram maiores densidades de energia, como por exemplo a fabricação de MEMS, a estrutura mais eficiente é a que possui estequiometria próxima à da reação de combustão (filmes do tipo “E”), devido à baixa temperatura de ignição (em torno de 360°C), indicando uma reação por mecanismo de difusão sólido-sólido, e à grande quantidade de calor liberado (em torno de $1,7 \text{ kJ/g}$).

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como o campo da Nanoenergética é muito novo, vislumbram-se alguns trabalhos que podem ser feitos na área de Filmes Reativos Multicamadas:

- 1) O Estudo de novas composições, substituindo o alumínio por outros metais como o magnésio ou o molibdênio;
- 2) Estudos visando à determinação da velocidade de ignição de composições diversas;
- 3) Síntese de MEMS, para uso como fontes densas de energia;
- 4) Estudos de DSC a temperaturas maiores para verificar se ocorre reação também no estado líquido; e
- 5) Estudos de combustão de nanotermite em bombas calorimétricas, para determinação do calor de reação.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, D. P. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 576, p. 98–128, 2015.
- AKHAVAN, J. **The Chemistry of Explosives**. 2nd. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. v. 49
- ANDRADE, A. V. C. DE. **Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico utilizando difração de raios x pelo método do pó - Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita F. [s.l.] UnESP - Araraquara, 2003.**
- BAHRAMI, M. et al. Magnetron sputtered Al-CuO nanolaminates: Effect of stoichiometry and layers thickness on energy release and burning rate. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 39, n. 3, p. 365–373, 2014.
- BAHRAMI, M. **Nanothermites multicouches Al/CuO : caractérisation et application**. [s.l.] Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français, 2014.
- BARBEE JR., T.W.; WEIHS, T. **Ignitable Heterogeneous Stratified Structure for the Propagation of an Internal Exothermic Chemical Reaction Along an Expanding Wavefront and Method of Making Same - Patente number 5.538.795 -USA, 1996.**
- BLOBAUM, K. J. et al. Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 2915–2922, 2003a.
- BLOBAUM, K. J. et al. Sputter-deposition and characterization of paramelaconite. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 7, p. 1535–1542, 2003b.
- CHRISTE, K. O. Volume 2 : History of the AFRL / USC DARPA Program on Polynitrogen Chemistry AIR FORCE MATERIAL COMMAND EDWARDS AIR FORCE BASE CA 93524-7048. **Program**, v. 2, n. October, 2004.
- COBB, C.; GOLDWHITE, H. **Creations of Fire Chemistry’ s Lively History from Alchemy to the Atomic Aqe**. [s.l.] Springer Science, 1995. v. 1
- DOLGOBORODOV, A. Y. Mechanically activated oxidizer-fuel energetic composites. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v. 51, n. 1, p. 86–99, 2015.
- DREIZIN, E. L. Metal-based reactive nanomaterials. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 141–167, 2009.
- FEYNMAN, R. P. **Plenty of Room at the Bottom**. Disponível em: <http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf>. Acesso em: 28 maio. 2016.
- FISCHER, S.; GRUBELICH, M. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals. **24th International Pyrotechnics Seminar**, v. 220, n. 3, p. 56, 1998.
- GARCIA, M. E. F. **Escola piloto presencial 2016: Técnicas avançadas de caracterização de materiais aplicadas à Engenharia Química - Módulo 13 Análises Térmicas**, 2016.

GASH, A.E.; SIMPSON, R.L.; SATCHEL JR., J. H. Direct Preparation of Nanostructured Energetic Materials Using Sol-Gel Methods. **Defense Applications of Nanomaterials; Miziolek, A., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.,** p. 198–210, 2005.

GESNER, J.; PANTOYA, M. L.; LEVITAS, V. I. Effect of oxide shell growth on nano-aluminum thermite propagation rates. **Combustion and Flame**, v. 159, n. 11, p. 3448–3453, 2012.

GRANIER, J. J.; PANTOYA, M. L. Laser ignition of nanocomposite thermites. **Combustion and Flame**, v. 138, n. 4, p. 373–383, 2004.

GROMOV, A. A.; FÖRTER-BARTH, U.; TEIPEL, U. Aluminum nanopowders produced by electrical explosion of wires and passivated by non-inert coatings: Characterisation and reactivity with air and water. **Powder Technology**, v. 164, n. 2, p. 111–115, 2006.

HAMMES, T. X. Cheap Technology Will Challenge U.S. Tactical Dominance. **Joint Force Quarterly : JFQ, Second Quarter**, p. Issue 81, p.76–85, 2016.

IAN VON MALTITZ. **Black Powder Manufacturing, Testing & Optimizing**. [s.l.] American Fireworks News, 2003. v. 53

JOHN KEEGAN. **Uma História da Guerra**. [s.l.] Editora Companhia de Bolso, 2006.

KORAMPALLY, M. et al. Transient pressure mediated intranuclear delivery of FITC-Dextran into chicken cardiomyocytes by MEMS-based nanothermite reaction actuator. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 171–172, p. 1292–1296, 2012.

KUBOTA, N. **Propellants and Explosives Thermochemical Aspects of Combustion**. [s.l.] Wiley VCH Verlag GmbH & Co, 2002.

LAFONTAINE, E.; COMET, M. **Nanothermites**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2016.

LONGO, E. **O que é nanotecnologia**. Disponível em: <http://www.sbpcnet.org.br/livro/56ra/banco_conf_simp/textos/ElsonLongo.htm>. Acesso em: 31 maio. 2016.

M. ROSSNAGEL, S.; POWELL, R. A. **Thin Films - PVD for Microelectronics: Sputter Deposition applied to Semiconductor Manufacturing**. [s.l.] Academic Press, 1999.

MA, E.; THOMPSON, C.V.; CLEVINGER, L.A.; TU, K.N. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 57, n. 12, p. 1262–1266, 1990.

MARTIROSYAN, K. S. Nanoenergetic Gas-Generators: principles and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 26, p. 9400, 2011.

MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier, 2010.

MEYER, E. Atomic force microscopy. **Progress in Surface Science**, v. 41, p. 3–49, 1992.

MILLAR, D. I. A. **Energetic Materials at Extreme conditions**. Edinburgh: Springer, 2011.

MILY JR., E. J. **Thermite at the nanoscale - A dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy Materials Science and Engineering Raleigh, North Carolina 201.** [s.l.] North Carolina State University, 2015.

MIZIOLEK, A. W. Nanoenergetics: an emerging technology area of national importance. **Amptiac Quarterly**, v. 6, n. 1, p. 43–48, 2002.

MONSHI, A.; FOROUGH, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. **World J. Nano Sci. Eng.**, v. 2, n. 3, p. 154, 2012.

MULAMBA, O.; PANTOYA, M. Exothermic surface reactions in alumina-aluminum shell-core nanoparticles with iodine oxide decomposition fragments. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 3, 2014.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. London: Academic Press, 1992.

PACHECO, M. M. **Self-sustained High-temperature Reactions: Initiation, propagation and synthesis - THESIS to obtain a doctoral degree at the Technical University of Delft, on the authority of the Prof. Dr. J.T. Fokkema, chairman of the Doctorate.** [s.l.] University of Delft, 2007.

PANTOYA, M.L.; SON, S.F.; DANEN, W.C.; JORGENSEN, B.S.; ASAY, B.W.; BUSSE, J.R.; MANG, J. T. Characterization of Metastable Intermolecular Composites. **Defense Applications of Nanomaterials; Miziolek, A., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC., p. 227–240, 2005.**

PANTOYA, M. L.; GRANIER, J. J. The effect of slow heating rates on the reaction mechanisms of nano and micron composite thermite reactions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, n. 1, p. 37–43, 2006.

PARREIRA, P. M. R. **Filmes Finos de Óxidos Metálicos Estudo e Aplicações - Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais.** [s.l.] Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2011.

PETRANTONI, M. et al. Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 8, 2010.

PETRI, D. F. S. Characterization of spin-coated polymer films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 5, p. 695–699, 2002.

PEZOUS, H. et al. Fabrication, assembly and tests of a MEMS-based safe, arm and fire device. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 2, p. 75–79, 2010.

ROGACHEV, A. S.; MUKASYAN, A. S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (review). **Combustion, Explosion and Shock Waves**, v. 46, n. 3, p. 243–266, 2010.

ROSSI, C. et al. Design, fabrication and modeling of solid propellant microrocket-application to micropropulsion. **Sensors and Actuators A**, n. 99, p. 125–133, 2002.

ROSSI, C. **Al-Based Energetic Nanomaterials: Design, Manufacturing, Properties and Applications.** [s.l.] John Wiley & Sons, 2015.

RUSSELL, M. S. **The Chemistry of Fireworks**. 2nd. ed. [s.l.] RSC Publishing, 2009. v. 1

SAMPAIO, J. A. DE. **Caracterização de fibras de celulose recobertas por plasma - Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de .** [s.l.] UFRJ, 2013.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen**, n. 26, p. 98–100, 1918.

SCHULZ, P. A. Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente. **Vigilância Sanitária em Debate**, v. 1, n. 4, p. 53–58, 2013.

SHEN, L. et al. Preparation and characterization of Al/B/Fe₂O₃ nanothermites. **Science China Chemistry**, v. 57, n. 6, p. 797–802, 2014.

SHIDLOVSKII, A. A.; GORBUNOV, V. V. Combustion of nickel-aluminum thermite. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v. 18, n. 4, p. 420–422, 1982.

SOSIATI, H.; HATA, S.; DOI, T. A Cross-sectional TEM Specimen of a Multilayer Thin Film Prepared Using the FIB Technique. **Applied Mechanics and Materials**, v. 771, p. 108–111, 2015.

SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, M. **X-Ray Diffraction A practical Approach**. [s.l.] Springer Science, 1998.

TATON, G. et al. Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 23, n. 10, p. 105009, 2013.

THORNTON, J. A. The Microstructure of Sputter-deposited Coatings. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 4, n. 6, p. 3059–3065, 1986.

TOMA, H. E. **O Mundo Nanométrico: A dimensão do Novo século**. 2a. Edição ed. [s.l.] Oficina de Textos, 2005.

ULRICH TEIPEL. **Energetic Materials - Particle Processing and Characterization**. [s.l.] Wiley - VCH, 2005.

VALLIAPPAN, S.; SWIATKIEWICZ, J.; PUSZYNSKI, J. A. Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides. **Powder Technology**, v. 156, n. 2–3, p. 164–169, 2005.

WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputter deposition technology - Principles, Technology and Applications**. Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications, 1992.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials**. [s.l.] William Andrew Publishing, 2004.

WEN, J. Z. et al. Characterization of thermochemical properties of Al nanoparticle and NiO nanowire composites. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 184, 2013.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science**. [s.l.] Plenum Publishing Corporation, [s.d.].

YAN, Y. et al. Fabrication and Characterization of Al / NiO Energetic Nanomultilayers. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

YANG, Y.; XU, D.; ZHANG, K. Effect of nanostructures on the exothermic reaction and

ignition of Al/CuOx based energetic materials. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1296–1305, 2012.

ZARKO, V. E.; GROMOV, A. A. **Energetic Nanomaterials, Synthesis, Characterization, and Application**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

ZHANG, D.; LI, X. Fabrication and Kinetics Study of Nano-Al/NiO Thermite Film by Electrophoretic Deposition. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 11, p. 4688–4694, 2015.

ZHANG, K. et al. Development of a nano- AlCuO based energetic material on silicon substrate. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 11, p. 2005–2008, 2007.

ZHANG, K. et al. Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 94, n. 4, p. 957–962, 2009.

ZHANG, W. et al. Significantly Enhanced Energy Output from 3D Ordered Macroporous Structured Fe₂O₃ / Al Nanothermite Film. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 239–242, 2013.

ZHOU, L. et al. Time-resolved mass spectrometry of the exothermic reaction between nanoaluminum and metal oxides: The role of oxygen release. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 14269–14275, 2010.

ANEXO I - FORMULÁRIOS DE DEPOSIÇÃO

	Nome/código da amostra: E2					Data: 07OUT2016			OBSERVAÇÕES 1) Bomba mec. Ligada as 8h15; 2) Bomba dif. Ligada as 9h00; 3) Tempos de deposição: Al (30 nm): 8'46" / NiO (50 nm): 43'51". 6 BICAMADAS
	Alvo DC: Al				Alvo RF: NiO				
	Substratos utilizados: Vidro com PS (9); Si.								
	Tensão / Velocidade do Porta Amostras: 5,0 V/ ~20 rpm								
	Tipo e Fluxo de Gás: Argônio / 60 sccm								
	Distância Alvo/Substrato (mm): 100								
	Pressão de deposição: 5 x 10 ⁻³ mbar								
	Responsável: Tadeu								
	LEITURAS								
CAMADA	HORA	Fonte de DC (W)			HORA	Fonte de RF (W)		Self Bias (V)	
		W	V	A		Potência Nominal	Potência Refletida		
1					9h30	102	2	-174	
					+10	102	2	-153	
					+10	102	2	-154	
					+10	102	2	-158	
					+10	102	2	-159	
					+3'51"	102	3	-163	
	10h15	100	186	0,500					
	+8'46"	100	183	0,508					
2					10h24	102	2	-165	
					+10	102	2	-159	
					+10	102	2	-159	
					+10	102	2	-162	
					+10	102	2	-167	
					+3'51"	-	-	-	
	11h08	100	291	0,320					
	+8'46"	100	295	0,319					
3					11h17	102	2	-175	
					+10	102	2	-165	
					+10	102	2	-164	
					+10	102	2	-164	
					+10	102	2	-172	
					+3'51"	102	2	-169	
	12h00	100	288	0,326					
	+8'46"	100	293	0,320					
4					12h10	102	2	-174	
					+10	102	2	-166	
					+10	102	2	-164	
					+10	102	2	-163	
					+10	102	2	-170	
					+3'51"	102	3	-168	
	12h54	100	285	0,330					

	+8'46"	100	292	0,322					
5					13h03	102	2	-173	
					+10	102	2	-166	
					+10	102	2	-164	
					+10	102	2	-163	
					+10	102	2	-169	
					+3'51"	102	3	-168	
	13h46	100	287	0,328					
	+8'46"	100	293	0,322					
6					13h56	102	2	-172	
					+10	102	2	-165	
					+10	102	2	-170	
					+10	102	2	-170	
					+10	102	2	-175	
					+3'51"	102	2	-168	
	14h39	100	286	0,328					
	+8'46	100	295	0,318					

	Nome/código da amostra: R2					Data: 10OUT2016			OBSERVAÇÕES 1) Bomba mec. Ligada as 7h10; 2) Bomba dif. Ligada as 7h55; 3) Tempos de deposição: Al (40 nm): 11'42" / NiO (40 nm): 35'05". 6 BICAMADAS
	Alvo DC: Al				Alvo RF: NiO				
	Substratos utilizados: Vidro com PS (9); Si.								
	Tensão / Velocidade do Porta Amostras: 5,0 V/ ~20 rpm								
	Tipo e Fluxo de Gás: Argônio / 60 sccm								
	Distância Alvo/Substrato (mm): 100								
	Pressão de deposição: 5 x 10 ⁻³ mbar								
	Responsável: Tadeu								
	LEITURAS								
CAMADA	HORA	Fonte de DC (W)			HORA	Fonte de RF (W)		Self Bias (V)	
		W	V	A		Potência Nominal	Potência Refletida		
1					8h27	102	2	-162	
					+10	102	2	-160	
					+10	102	2	-160	
					+10	102	2	-163	
					+5'05"	103	3	-165	
	9h02	100	186	0,500					
	+11'42	100	185	0,503					
2					9h15	102	2	-169	
					+10	102	2	-162	
					+10	102	2	-163	
					+10	102	2	-163	
					+5'05"	103	3	-170	
	9h50	100	200	0,467					
	+11'42"	100	290	0,213					
3					10h02	102	2	-163	
					+10	102	2	-157	
					+10	102	2	-157	
					+10	102	2	-154	
					+5'05"	102	2	-158	
	10h36	100	285	0,321					
	+11'42"	100	290	0,324					
4					10h49	102	2	-163	
					+10	102	2	-157	
					+10	102	2	-155	
					+10	102	2	-154	
					+5'05"	102	2	-157	
	11h23	100	285	0,330					
	+11'42"	100	290	0,324					
5					11h36	102	2	-160	
					+10	102	2	-154	
					+10	102	2	-153	
					+10	102	2	-152	

					+5'05"	103	3	-154	
	12h10	100	283	0,332					
	+11'42"	100	290	0,324					
6					12h23	103	3	-157	
					+10	103	3	-149	
					+10	103	3	-153	
					+10	103	3	-150	
					+5'05"	103	3	-150	
	12h57	100	283	0,331					
	+11'42"	100	294	0,319					

	Nome/código da amostra: O2					Data: 11OUT2016			OBSERVAÇÕES 1) Bomba mec. Ligada as 6h42; 2) Bomba dif. Ligada as 7h22; 3) Tempos de deposição: Al (20 nm): 5'51" / NiO (60 nm): 52'38". 6 BICAMADAS
	Alvo DC: Al				Alvo RF: NiO				
	Substratos utilizados: Vidro com PS (9); Si.								
	Tensão / Velocidade do Porta Amostras: 5,0 V/ ~20 rpm								
	Tipo e Fluxo de Gás: Argônio / 60 sccm								
	Distância Alvo/Substrato (mm): 100								
	Pressão de deposição: 5 x 10^-3 mbar								
	Responsável: Tadeu								
	LEITURAS								
CAMADA	HORA	Fonte de DC (W)			HORA	Fonte de RF (W)		Self Bias (V)	
		W	V	A		Potência Nominal	Potência Refletida		
1					7h50	102	2	-153	
					+10	102	2	-164	
					+10	102	2	-160	
					+10	102	2	-158	
					+10	102	2	-162	
					+10	102	2	-168	
					+2'38"	102	3	-165	
	8h44	100	185	0,502					
	+5'51"	100	186	0,500					
2					8h50	102	2	-169	
					+10	102	2	-161	
					+10	102	2	-161	
					+10	102	2	-161	
					+10	102	2	-159	
					+10	102	2	-168	
					+2'38"	102	3	-166	
	9h42	100	287	0,328					
	+5'51"	100	288	0,327					
3					9h49	102	2	-165	
					+10	102	2	-161	
					+10	102	2	-161	
					+10	102	2	-159	
					+10	102	2	-159	
					+10	102	2	-159	
					+2'38"	102	3	-167	
	10h41	100	282	0,332					
	+5'51"	100	286	0,327					
4					10h48	102	2	-164	
					+10	102	2	-156	
					+10	102	2	-151	
					+10	102	2	-160	

					+10	102	2	-160
					+10	102	2	-161
					+2'38"	102	3	-166
	11h40	100	281	0,334				
	+5'51"	100	286	0,329				
5					11h47	102	2	-170
					+10	102	2	-162
					+10	102	2	-161
					+10	102	2	-158
					+10	102	2	-157
					+10	102	3	-164
					+2'38"	102	3	-164
	12h39	100	279	0,336				
	+5'51"	100	283	0,331				
6					12h45	102	2	-169
					+10	102	2	-159
					+10	102	2	-158
					+10	102	2	-158
					+10	102	2	-157
					+10	103	3	-162
					+2'38"	103	3	-159
	13h37	100	278	0,337				
	+5'51"	100	288	0,326				

	Nome/código da amostra: E3					Data:16NOV2016			OBSERVAÇÕES 1) Bomba mec. Ligada as 7h55; 2) Bomba dif. Ligada as 8h49; 3) Tempos de deposição: Al (30 nm): 8'46" / NiO (50 nm): 43'51". 6 BICAMADAS
	Alvo DC: Al				Alvo RF: NiO				
	Substratos utilizados: Vidro com PS (10); Si.								
	Tensão / Velocidade do Porta Amostras: 5,0 V/ ~20 rpm								
	Tipo e Fluxo de Gás: Argônio / 60 sccm								
	Distância Alvo/Substrato (mm): 100								
	Pressão de deposição: 5 x 10^-3 mbar								
	Responsável: Tadeu								
	LEITURAS								
CAMADA	HORA	Fonte de DC (W)			HORA	Fonte de RF (W)		Self Bias (V)	
		W	V	A		Potência Nominal	Potência Refletida		
1					9h37	102	2	-146	
					+10	102	2	-143	
					+10	102	2	-143	
					+10	102	2	-143	
					+10	102	2	-147	
					+3'51"	102	2	-152	
	10h22	100	179	0,518					
	+8'46"	100	178	0,520					
2					10h31	103	3	-152	
					+10	102	2	-144	
					+10	102	2	-143	
					+10	102	2	-144	
					+10	102	2	-146	
					+3'51"	102	3	-154	
	11h15	100	189	0,495					
	+8'46"	100	193	0,486					
3					11h24	102	2	-155	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-144	
					+10	102	2	-144	
					+10	102	2	-145	
					+3'51"	102	3	-154	
	12h08	100	208	0,450					
	+8'46"	100	282	0,334					
4					12h17	102	2	-154	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-144	
					+10	102	2	-143	
					+10	102	2	-143	
					+3'51"	102	3	-153	
	13h01	100	277	0,340					

	+8'46"	100	282	0,335					
5					13h10	102	2	-151	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-155	
					+3'51"	102	3	-154	
	13h54	100	276	0,340					
	+8'46"	100	281	0,334					
6					14h03	102	2	-154	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-148	
					+3'51"	102	2	-153	
	14h47	100	276	0,340					
	+8'46	100	284	0,330					

	Nome/código da amostra: R3					Data: 18NOV2016			OBSERVAÇÕES 1) Bomba mec. Ligada as 7h55; 2) Bomba dif. Ligada as 8h40; 3) Tempos de deposição: Al (40 nm): 11'42" / NiO (40 nm): 35'05". 6 BICAMADAS
	Alvo DC: Al				Alvo RF: NiO				
	Substratos utilizados: Vidro com PS (11); Si.								
	Tensão / Velocidade do Porta Amostras: 5,0 V/ ~20 rpm								
	Tipo e Fluxo de Gás: Argônio / 60 sccm								
	Distância Alvo/Substrato (mm): 100								
	Pressão de deposição: 5 x 10 ⁻³ mbar								
	Responsável: Tadeu								
	LEITURAS								
CAMADA	HORA	Fonte de DC (W)			HORA	Fonte de RF (W)		Self Bias (V)	
		W	V	A		Potência Nominal	Potência Refletida		
1					09h27	103	3	-135	
					+10	102	2	-140	
					+10	102	2	-138	
					+10	102	2	-143	
					+5'05"	103	3	-143	
	10h11	100	192	0,488					
	+11'42	100	185	0,502					
2					10h27	102	2	-151	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-146	
					+5'05"	102	2	-155	
	11h03	100	193	0,484					
	+11'42"	100	280	0,336					
3					11h14	103	3	-152	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-144	
					+5'05"	102	2	-151	
	11h49	100	278	0,339					
	+11'42"	100	281	0,336					
4					12h02	103	3	-151	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-144	
					+5'05"	102	3	-150	
	12h37	100	275	0,343					
	+11'42"	100	279	0,337					
5					12h49	102	2	-151	
					+10	102	2	-145	
					+10	102	2	-145	

					+10	102	2	-144	
					+5'05"	102	2	-149	
	13h24	100	274	0,343					
	+11'42"	100	278	0,338					
6					13h36	102	2	-150	
					+10	102	2	-144	
					+10	102	2	-144	
					+10	102	2	-144	
					+5'05"	102	2	-144	
	14h17	100	273	0,343					
	+11'42"	100	273	0,343					

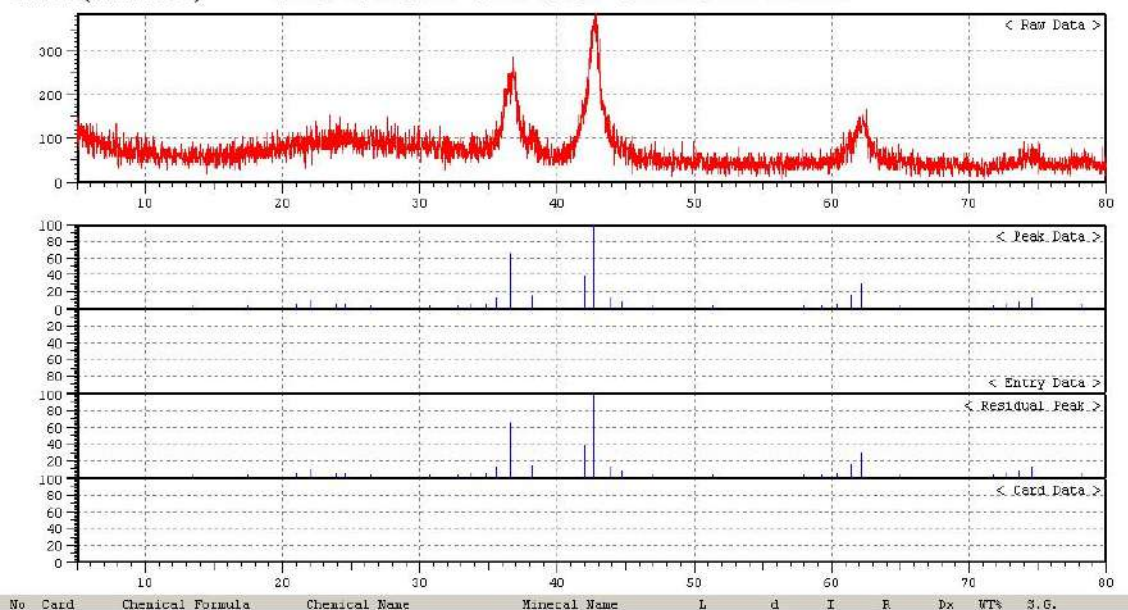
	Nome/código da amostra: O3					Data: 21NOV2016			OBSERVAÇÕES 1) Bomba mec. Ligada as 7h30; 2) Bomba dif. Ligada as 8h12; 3) Tempos de deposição: Al (20 nm): 5'51" / NiO (60 nm): 52'38". 6 BICAMADAS
	Alvo DC: Al				Alvo RF: NiO				
	Substratos utilizados: Vidro com PS (11); Si.								
	Tensão / Velocidade do Porta Amostras: 5,0 V/ ~20 rpm								
	Tipo e Fluxo de Gás: Argônio / 60 sccm								
	Distância Alvo/Substrato (mm): 100								
	Pressão de deposição: 5 x 10 ⁻³ mbar								
	Responsável: Tadeu								
	LEITURAS								
CAMADA	HORA	Fonte de DC (W)			HORA	Fonte de RF (W)		Self Bias (V)	
		W	V	A		Potência Nominal	Potência Refletida		
1					8h52	102	2	-127	
					+10	102	2	-132	
					+10	102	2	-160	
					+10	102	2	-165	
					+10	102	2	-164	
					+10	102	2	-160	
					+2'38"	102	3	-165	
	9h46	100	280	0,335					
	+5'51"	100	280	0,337					
2					9h52	102	2	-163	
					+10	102	2	-151	
					+10	102	2	-151	
					+10	102	2	-151	
					+10	102	2	-152	
					+10	102	2	-160	
					+2'38"	102	2	-158	
	10h44	100	274	0,342					
	+5'51"	100	278	0,338					
3					10h51	102	2	-155	
					+10	102	2	-150	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-151	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-157	
					+2'38"	102	2	-156	
	11h44	100	274	0,343					
	+5'51"	100	277	0,340					
4					11h50	102	2	-157	
					+10	102	2	-147	
					+10	102	2	-147	
					+10	102	2	-147	

					+10	102	2	-151	
					+10	102	2	-154	
					+2'38"	102	2	-153	
	12h42	100	272	0,345					
	+5'51"	100	275	0,341					
5					12h48	102	2	-155	
					+10	102	2	-150	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-150	
					+10	102	2	-148	
					+10	102	2	-147	
					+2'38"	102	2	-151	
	13h40	100	272	0,345					
	+5'51"	100	275	0,341					
6					13h47	102	2	-152	
					+10	102	2	-146	
					+10	102	2	-170	
					+10	102	2	-169	
					+10	102	2	-169	
					+10	103	2	-169	
					+2'38"	103	2	-171	
	14h39	100	271	0,345					
	+5'51"	100	279	0,336					

**ANEXO II - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE
TODOS OS FILMES (ANTES E APÓS A
ANÁLISE TÉRMICA)**

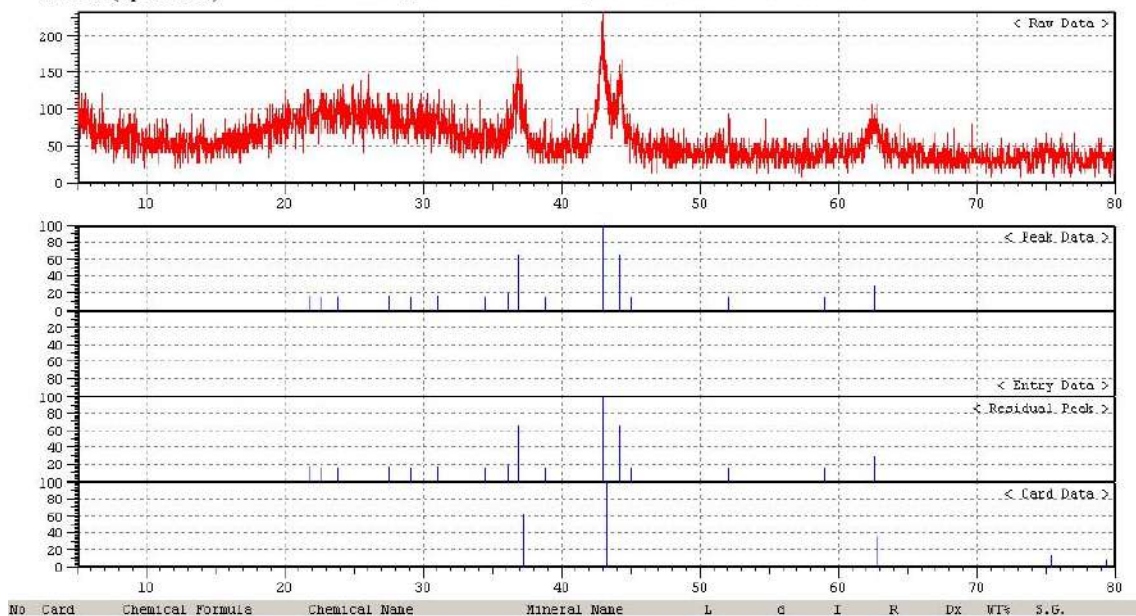
Filme E2 (antes do DSC)

[GroupName] IPQM_Tedeu [DataName] A_02 [Date/Time] 11-21-16 09:35:29



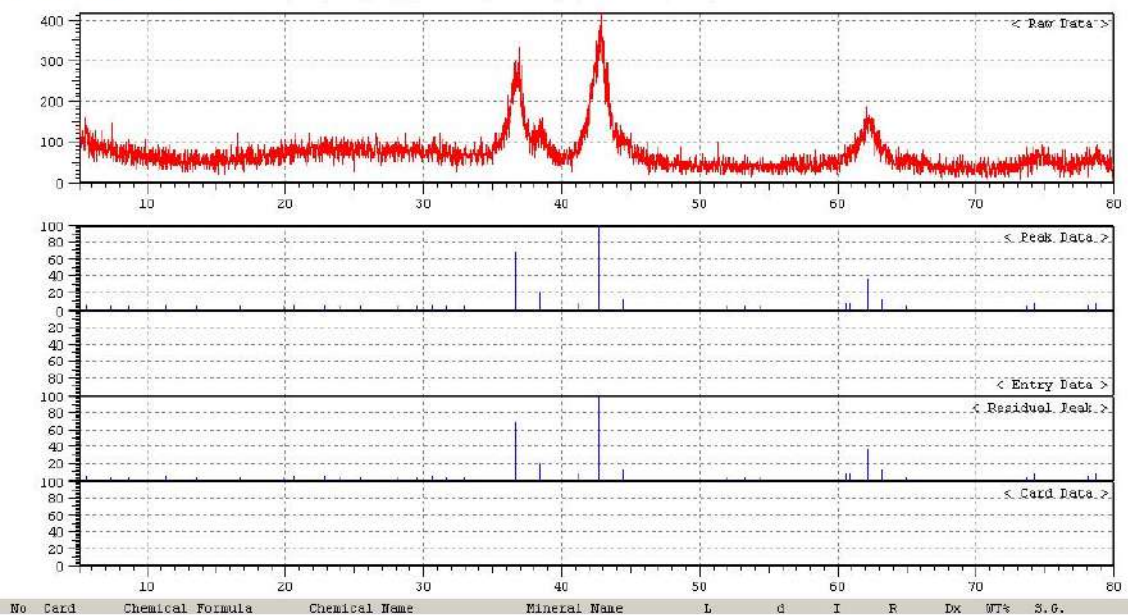
Filme E2 (Após o DSC)

[GroupName] IPQM_Tedeu [DataName] TA_02 [Date/Time] 01-23-17 00:14:15



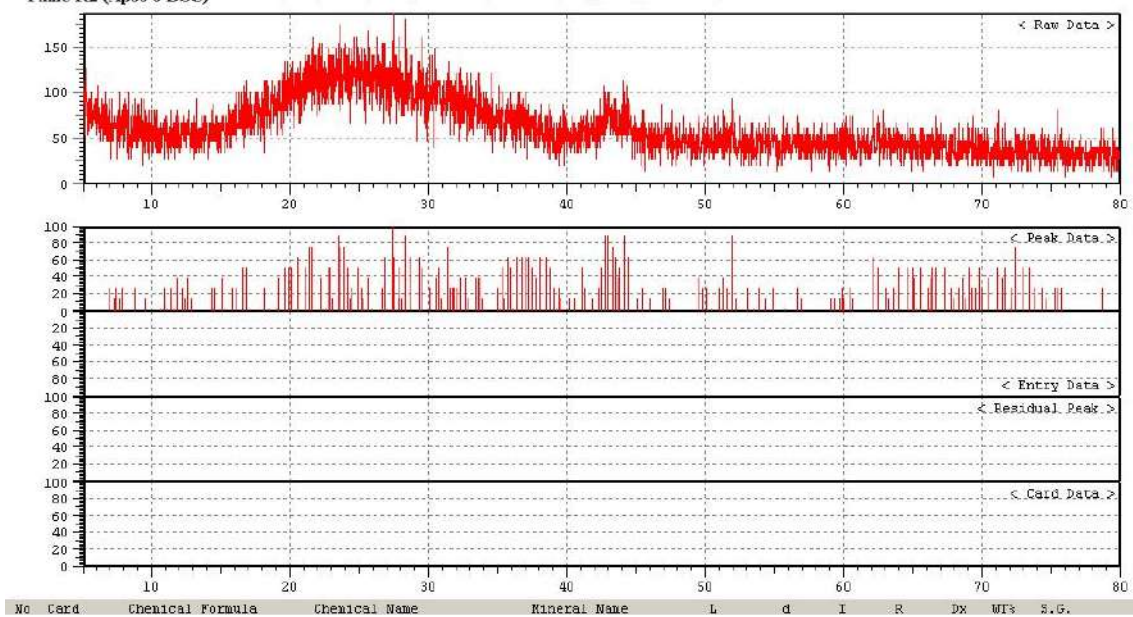
Filme R2 (Antes do DSC)

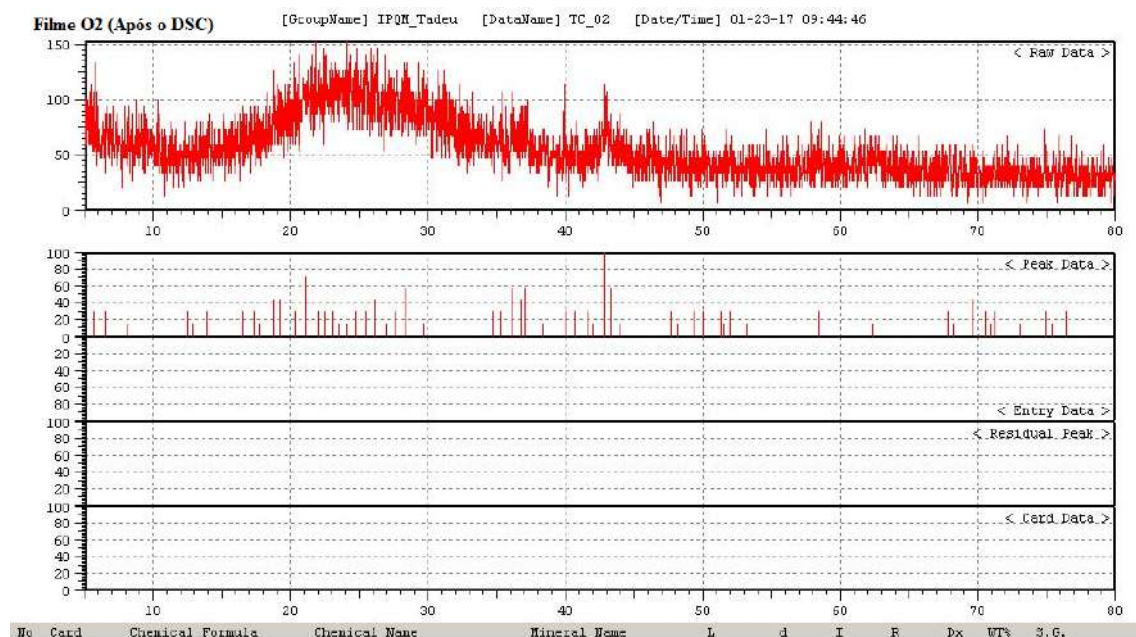
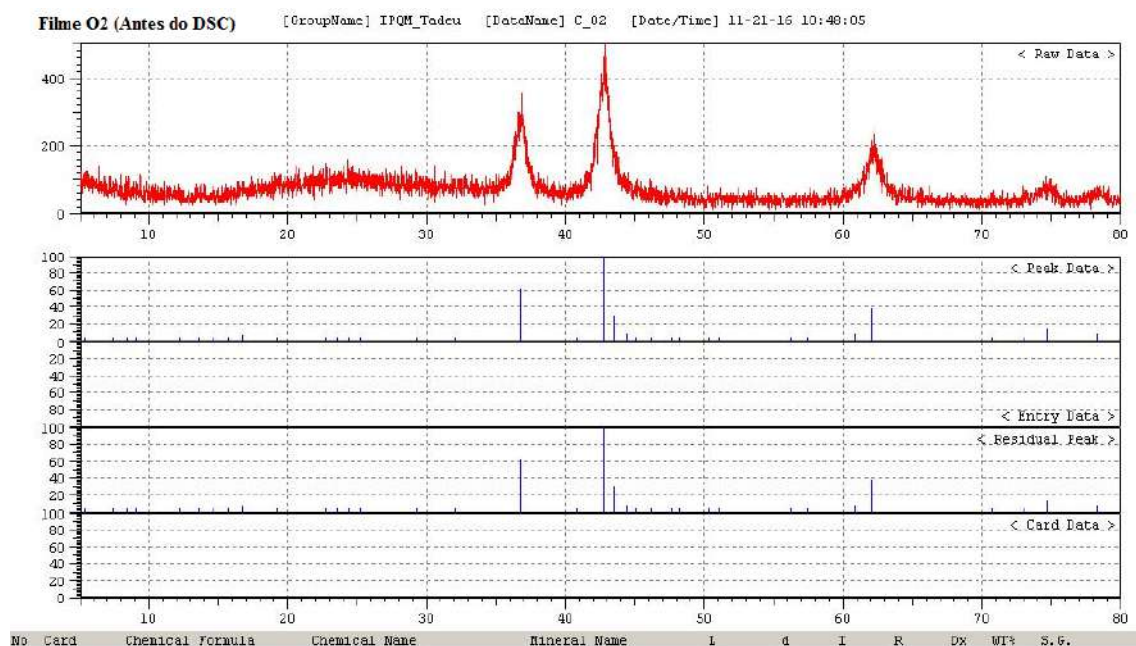
[GroupName] IPQM_Tedeu [DataName] B_02 [Date/Time] 11-21-16 10:09:26



Filme R2 (Após o DSC)

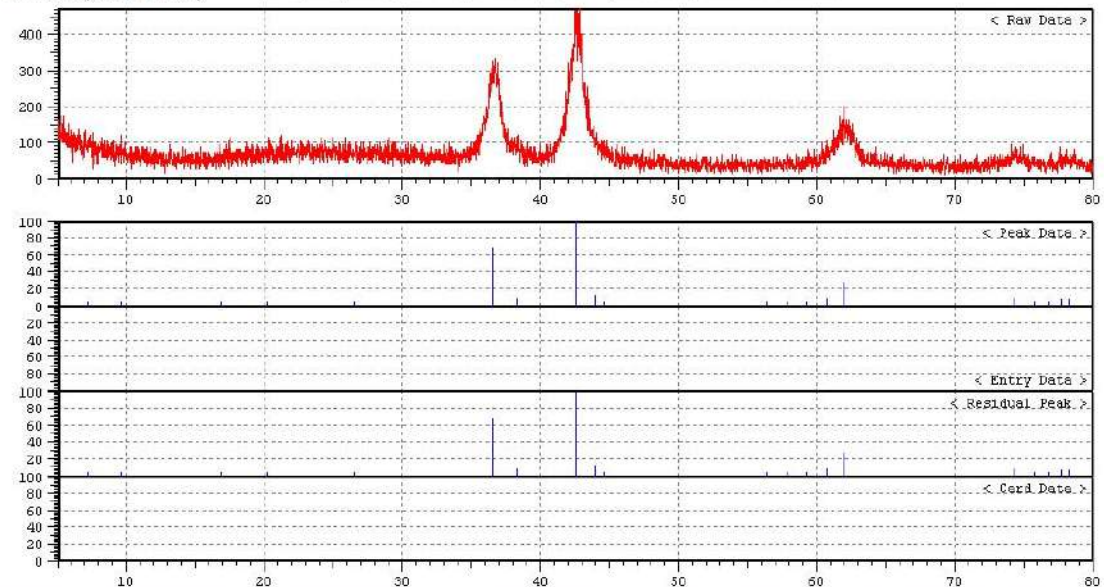
[GroupName] IPQM_Tedeu [DataName] TB_02 [Date/Time] 01-23-17 08:44:02





Filme E3 (Antes do DSC)

[GroupName] IPQM_Tadeu [DataName] A_03 [Date/Time] 11-29-16 09:01:27



Filme E3 (Após o DSC)

[GroupName] IPQM_Tadeu [DataName] TA_03 [Date/Time] 02-07-17 10:46:13

