



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Gabriel Santos da Silva

**OTIMIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES  
MULTICAMADA REATIVOS SOBRE FIOS DE  
TUNGSTÊNIO**

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia de Materiais orientada  
pela Doutora Ana Sofia Figueira Ramos e apresentada ao Departamento de  
Engenharia Mecânica.**

julho de 2019

1 2



9 0

FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

# **Otimização da deposição de filmes multicamada reativos sobre fios de tungsténio**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

## **Optimization of the deposition of reactive multilayer films onto tungsten wires**

Autor

**Gabriel Santos da Silva**

Orientador

**Doutora Ana Sofia Figueira Ramos**

Júri

**Presidente** Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade  
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Orientador** Doutora Ana Sofia Figueira Ramos  
Investigadora da Universidade de Coimbra

**Vogal** Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira  
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

**Coimbra, julho, 2019**



*"Character cannot be developed in ease and quiet. Only through experience of trial and suffering can the soul be strengthened, ambition inspired, and success achieved."*

Helen Keller

*"There are no secrets to success. It is the result of preparation, hard work, and learning from failure."*

Colin Powell



Projeto “CrackFree - Para materiais metálicos autorreparáveis” (PTDC/CTM-CTM/29101/2017 - POCI-01-0145-FEDER-029101), cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do programa Portugal-2020 (PT2020), no âmbito do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais (PIDDAC).





## Agradecimentos

Embora a dissertação de mestrado seja de cariz individual, todo o trabalho seria impossível de realizar sem o apoio e colaboração de várias pessoas, quer da minha vida pessoal, quer do meio científico onde me inseri ao longo de todo este percurso. A todas estas pessoas não posso deixar de prestar o meu sincero reconhecimento.

À Doutora **Ana Sofia Ramos**, por todo o apoio e dedicação incansáveis ao longo de toda a dissertação, pelo conhecimento e sabedoria transmitidos durante estes dois anos de mestrado, pela orientação e disponibilidade para ajudar nos problemas que foram surgindo ao longo da dissertação. Por tudo isto, e também pela paciência, manifesto a minha sincera gratidão.

À Professora Doutora **Maria Teresa Vieira**, por todo o conhecimento transmitido ao longo destes dois anos de mestrado, por toda preocupação mostrada pelo meu percurso académico e também pela disponibilidade para ajudar. Por tudo isto, manifesto a minha sincera gratidão.

Ao Professor **Jerzy Morgiel** e ao Doutor **Lukasz Maj** do Instituto de Metalurgia e Ciência dos Materiais da Academia Polaca de Ciências, por toda a disponibilidade mostrada para ajudar na caracterização FIB/TEM.

Aos Engenheiros **João Paulo** e **Bruno Martins** e ao Dr. **Carlos Patacas** do Instituto Pedro Nunes (IPN), pela disponibilidade em ajudar nas análises EDS e na resolução de problemas que iam surgindo ao longo da dissertação.

A todos os meus familiares, mas em especial aos meus pais **Carlos** e **Isabel**, por todos os valores que me transmitiram que me fizeram crescer como pessoa fazendo de mim aquilo que sou hoje, por todo o apoio transmitido e por toda a preocupação mostrada ao longo do meu percurso académico.

À minha irmã **Sandra**, por todo o apoio e amizade, que foram e serão sempre muito importantes na minha vida.

À minha prima **Alexandra**, pela amizade e disponibilidade em ajudar.



Aos meus **amigos**, pela amizade, pelo apoio e motivação, por todos os momentos de descontração sempre importantes e por todo o companheirismo.

E por ultimo mas nunca menos importante, à minha **namorada**, por todo o apoio incansável, pelo o companheirismo e amizade, por estar sempre presente quando necessitei e por nunca me deixar desistir.

A todos, o meu obrigado.

## Resumo

O trabalho de investigação realizado teve por objetivo otimizar o revestimento de fios de tungsténio com filmes multicamada reativos, por forma a promover uma reação autopropagável entre Ni e Al (ou Ti), com a consequente libertação de calor. O objetivo final é utilizar este calor para fundir um material de baixo ponto de fusão, e assim bloquear a propagação de fendas em materiais metálicos.

Filmes multicamada Ni/Al e Ni/Ti foram produzidos por pulverização catódica magnetrão, utilizando dois alvos distintos. Como substratos foram utilizados fios de tungsténio com diâmetros de 0,5, 0,2 e 0,05 mm. As deposições foram efetuadas de modo a obter filmes multicamada com composição química global equiatômica e períodos de modulação (espessura da bicamada) nanométricos ( $\Lambda = 25$  e 50 nm). De forma a otimizar o revestimento de fios, foi desenvolvido um novo porta substratos. A secção transversal dos filmes foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento e transmissão, após deposição e após ignição por descarga elétrica de 9V.

A redução das potências aplicadas aos alvos e a utilização do novo porta substratos permitiram evitar/reduzir os defeitos observados nos filmes Ni/Al. Nos filmes Ni/Ti não foram observados defeitos. Ao fazer passar corrente através de um fio de W com 0,05 mm de diâmetro, revestido com um filme Ni/Al com 25 nm de período, foi observado um “flash” e confirmada a ocorrência de uma reação autopropagável. Concluindo, neste estudo foram desenvolvidos fios de W revestidos com filmes multicamada reativos com potencial para aplicação em autorreparação.

**Palavras-chave:** Fios de tungsténio, Filmes multicamada reativos, Pulverização catódica, Ignição, Reação autopropagável.



## Abstract

The aim of this research work was to optimize the coating of tungsten wires with reactive multilayer thin films in order to promote a self-propagating reaction between Ni and Al (or Ti), with consequent heat release. The ultimate goal is to use this heat to melt a low melting point material, and thus block crack propagation in metallic materials.

Ni/Al and Ni/Ti multilayer films were produced by magnetron sputtering using two different targets. Tungsten wires with diameters of 0.5, 0.2 and 0.05 mm were used as substrate material. The depositions were carried out in order to obtain multilayer thin films with equiatomic overall chemical composition and nanometric modulation periods (bilayer thickness,  $\Lambda = 25$  and 50 nm). In order to improve the coating of wires, a new substrate holder has been developed. The cross section of the films was analyzed by scanning and transmission electron microscopy, after deposition and after ignition by an electric discharge of 9V.

The reduction of the power applied to each target and the use of the new substrate holder allowed the defects observed in Ni/Al thin films to be avoided/reduced. Ni/Ti thin films showed no defects. When passing current through a 0.05 mm diameter W wire coated with a 25 nm period Ni/Al film, a flash was observed and the occurrence of a self-propagating reaction confirmed. In conclusion, W wires coated with reactive multilayer thin films with potential for self-healing applications were developed.

**Keywords** Tungsten wires, Reactive multilayer films, Sputtering, Ignition, Self-propagating reaction.



---

## Índice

Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xv
Simbologia e Siglas .....	xvii
Simbologia.....	xvii
Siglas .....	xvii
INTRODUÇÃO.....	1
1. Revisão bibliográfica.....	3
1.1. Revestimentos multicamada reativos.....	3
1.2. Revestimentos multicamada reativos Me1/Me2 (Me = Metal) .....	4
1.3. Aplicações dos revestimentos multicamada reativos.....	10
1.3.1. Processos de ligação .....	11
1.3.2. Outras aplicações.....	12
1.4. Revestimento de fios com multicamadas reativas .....	13
2. Materiais e Métodos .....	15
2.1. Materiais .....	15
2.1.1. Substratos .....	15
2.1.2. Alvos.....	15
2.1.3. Porta substratos.....	16
2.2. Métodos .....	17
2.2.1. Técnica de deposição.....	17
2.2.2. Equipamento e condições de deposição .....	18
2.2.3. Ignição .....	21
2.2.4. Técnicas de caracterização .....	21
3. Apresentação e discussão dos resultados.....	25
3.1. Após deposição .....	26
3.1.1. Ni/Al.....	26
3.1.2. Ni/Ti .....	37
3.2. Após ignição .....	39
3.2.1. Ni/Al.....	39
3.2.2. Ni/Ti .....	47
CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53
APÊNDICE A – Porta substratos .....	57
APÊNDICE B – Nomenclatura dos Filmes multicamada.....	59



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Revestimento multicamada reativo Pt/Al [2].	3
Figura 1.2 – Reação autopropagável de um revestimento multicamada Ni/Al destacado [6].	3
Figura 1.3 – Velocidade da reação em função da espessura da bicamada para multicamadas Ni/Ti, Co/Al e Pt/Al [8].	5
Figura 1.4 – Entalpia de reação em função da espessura da bicamada em filmes reativos de 1Zr/1Al [14].	6
Figura 1.5 – Número crítico de bicamadas de Ni/Al, $N_{cr}$ vs a temperatura do substrato, $T_h$ [19].	8
Figura 1.6 – Ilustração esquemática da evolução estrutural de multicamadas Ni/Al ( $\Lambda = 30 \text{ nm}$ ) com o aumento de temperatura, a) após deposição, b) 250 °C, c) 350 °C, d) 450 °C e e) 700 °C [22].	9
Figura 1.7 – Velocidade de propagação teórica para diferentes perfis de composição dos revestimentos em função do período da multicamada, a) $w = 1 \text{ nm}$ , b) $w = 0,3 \text{ nm}$ [23].	10
Figura 1.8 – Ilustração da metodologia utilizada para ligar dois componentes [24].	11
Figura 1.9 – Imagens da secção transversal em SEM da ligação de dois componentes de Si a) ilustra a situação da fratura na multicamada bimetálica b) Ilustra uma ligação bem conseguida [2].	11
Figura 1.10 – Defeitos locais numa multicamada reativa de Ni/Al depositada num fio de tungsténio [31].	13
Figura 2.1 – Porta substratos utilizados nas deposições, a) porta substratos já existente no departamento de Engenharia Mecânica, b) porta substratos desenvolvido no curso desta dissertação.	16
Figura 2.2 – Equipamento de pulverização catódica.	18
Figura 2.3 – Ilustração dos modos de ignição utilizados, a) modo I e b) modo II.	21
Figura 2.4 – Equipamento de microscopia eletrónica de varrimento com EDS acoplado – IPN.	23
Figura 2.5 – Equipamento de microscopia eletrónica de varrimento do CEMUP.	23
Figura 3.1 – Imagens BSE SEM de filmes multicamada depositados sobre a) silício e b) fio de tungsténio (Ni/Al_V_0,5_25_I), com indicação da espessura total.	27
Figura 3.2 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período (Ni/Al_V_0,2_25_S).	28



---

Figura 3.3 – Imagem STEM de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período (Ni/Al_V_0,2_25_S).....	29
Figura 3.4 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período e respetiva indexação. ....	29
Figura 3.5 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período (Ni/Al_V_0,2_50_S).....	30
Figura 3.6 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período e respetiva indexação, numa zona a) isenta de defeitos e b) com defeitos. ....	30
Figura 3.7 – Imagens BSE SEM de multicamadas Ni/Al com 25 nm de período, a) e b) correspondem à base e topo do fio, respetivamente, (filme Ni/Al_V_0,5_25_S) e c) e d) correspondem à base e topo do fio, respetivamente, (filme Ni/Al_V_0,5_25_I). ....	32
Figura 3.8 – Imagem BF TEM de um filme depositado sobre fio de tungsténio (Ni/Al_N_0,05_50_S) com recurso ao novo porta substratos. ....	33
Figura 3.9 – Imagens BSE SEM de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período (Ni/Al_N_0,5_25_S), a) base e b) topo do fio.....	34
Figura 3.10 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período correspondente à base do fio W (Ni/Al_N_0,05_25_S).....	34
Figura 3.11 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período correspondente à base do fio e respetiva indexação. ....	35
Figura 3.12 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período correspondente à base do fio W (Ni/Al_N_0,05_50_S).....	36
Figura 3.13 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período correspondente ao topo do fio W (Ni/Al_N_0,05_50_S).....	36
Figura 3.14 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Ti com 25 nm de período (Ni/Ti_V_0,2_25_S).....	37
Figura 3.15 – Imagem STEM de um filme multicamada Ni/Ti com 25 nm de período (Ni/Ti_V_0,2_25_S). ....	38
Figura 3.16 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Ti com 25 nm de período e respetiva indexação. ....	38
Figura 3.17 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al_V_0,2_25_S após ignição.....	39
Figura 3.18 – Padrão SAED do filme Ni/Al_V_0,2_25_S após ignição e respetiva indexação. ....	40
Figura 3.19 – Imagem STEM do filme Ni/Al_V_0,2_25_S após ignição com indicação dos pontos onde foi efetuada análise por EDS. ....	41

---

---

Figura 3.20 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al_V_0,2_50_S após ignição.....	42
Figura 3.21 – Padrão SAED do filme Ni/Al_V_0,2_50_S após ignição e respetiva indexação.....	42
Figura 3.22 – Imagens BSE SEM de filmes correspondentes ao meio dos fios após ignição, a) Ni/Al_V_0,5_25_S e b) Ni/Al_V_0,5_25_I.....	43
Figura 3.23 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al_N_0,05_25_S após ignição pelo modo I.....	43
Figura 3.24 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al_N_0,05_25_S após ignição pelo modo II.....	44
Figura 3.25 – Ignição do filme Ni/Al_N_0,05_25_S pelo modo II.....	44
Figura 3.26 – Padrão SAED do filme Ni/Al_N_0,05_25_S após ignição pelo modo II e respetiva indexação.....	45
Figura 3.27 – Imagem STEM do filme Ni/Al_N_0,05_25_S após ignição pelo modo II, com indicação dos pontos onde foi efetuada análise por EDS.....	45
Figura 3.28 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al_N_0,2_25_S após ignição pelo modo II.....	46
Figura 3.29 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Ti_V_0,2_25_S após ignição.....	47
Figura 3.30 – Padrão SAED do filme Ni/Ti_V_0,2_25_S após ignição e respetiva indexação.....	48
Figura 3.31 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Ti_V_0,2_50_S após ignição.....	48
Figura A.1 - Peças desenhadas para o desenvolvimento do porta substratos, a) corpo do porta substratos, b) parafuso de ligação, c) topo do porta substratos para fixar o topo do fio.....	57



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Dados termodinâmicos para alguns exemplos de reações $Me_1 + Me_2$ . Adaptado de [6] e [8].....	4
Tabela 2.1 – Condições standard de limpeza e deposição.....	20
Tabela 3.1 – Composição química global dos filmes multicamada .....	26
Tabela 3.2 – Resultados de EDS nos pontos assinalados na figura 3.19.....	41
Tabela 3.3 – Resultados de EDS nos pontos assinalados na figura 3.27.....	46
Tabela B.1 – Nomenclatura adotada para os filmes multicamada. ....	59



## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

M – Massa Molar

$N_{cr}$  – Número Crítico de Bicamadas

$T_{ad}$  – Temperatura de Reação Adiabática

$T_h$  – Temperatura do Substrato

w – Espessura da camada de “*intermixing*”

$\rho$  – Massa Volúmica

$\phi$  – Diâmetro

$\Delta H_o$  – Entalpia de Reação

$\Lambda$  – Período da Multicamada

### Siglas

BF – Bright Field – Campo Claro

BSE – Back-Scattered Electron – Eletrões Retrodifundidos

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DSC – Differential Scanning Calorimetry – Calorimetria Diferencial de Varrimento

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia por Dispersão de Energia

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

FIB – Focus Ion Beam – Feixe Iónico Focalizado

HAADF – High Angular Annular Dark Field – Campo Escuro Anular de Elevado Ângulo

IPN – Instituto Pedro Nunes

PVD – Physical Vapour Deposition – Deposição Física em Fase de Vapor

SAED – Selected Area Electron Diffraction – Difração de Elétrons de Área Seleccionada

SEM – Scanning Electron Microscopy – Microscopia Eletrónica de Varrimento

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy – Microscopia Eletrónica de Transmissão em modo Varrimento

TEM – Transmission Electron Microscopy – Microscopia Eletrónica de Transmissão

cfc – Estrutura cúbica de faces centradas

hc – Estrutura hexagonal compacta

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, multicamadas reativas  $Me_1/Me_2$  ( $Me = \text{metal}$ ) têm sido amplamente estudadas, em particular multicamadas Ni/Al e multicamadas com período (espessura da bicamada) nanométrico. Estes estudos têm focado a sua caracterização após deposição e após reação, bem como a evolução estrutural durante o aquecimento; quer do ponto de vista experimental, quer por simulação numérica. Em determinadas condições, a reação exotérmica entre  $Me_1$  e  $Me_2$  pode tornar-se autopropagável, pelo que as multicamadas reativas  $Me_1/Me_2$  podem ser utilizadas como fontes de calor localizadas, principalmente em processos de ligação. Com efeito, a utilização de multicamadas reativas, sob a forma de filme fino ou folha fina, tem sido reportada na literatura. Existe no mercado uma marca registada designada Nanofolds®, que comercializa filmes multicamada reativos sob a forma de folhas (espessura total da ordem das dezenas de micrómetro) para aplicação na ligação por brasagem de diferentes materiais. O calor libertado pelas Nanofolds® funde a liga de brasagem promovendo a união dos materiais. Estes materiais energéticos têm sido sobretudo usados em processos de ligação, mas também apresentam potencial para serem aplicados em autorreparação, usando o calor libertado para fundir um material de baixo ponto de fusão (material reparador). Face ao exposto, um fio revestido com um filme multicamada reativo e o material reparador podem constituir um atuador. A ignição da multicamada através da aplicação de uma descarga elétrica promove a libertação de calor, fundindo o material reparador que deverá bloquear a propagação de fendas.

O revestimento de fios com filmes multicamada reativos de período nanométrico constitui um desafio, na medida em que a deposição alternada de nanocamadas é feita sobre a superfície curva de fios de diâmetro reduzido. O desafio, é ainda maior no caso de filmes multicamada do sistema Ni-Al, porque o níquel e o alumínio reagem a temperaturas relativamente reduzidas (inferiores a 300°C).

O presente trabalho visa o estudo das condições de deposição com vista a otimizar o revestimento de fios de tungsténio com filmes multicamada reativos Ni/Me ( $Me = \text{Al ou Ti}$ ), por forma a promover uma reação autopropagável entre Ni e Al (ou Ti). Neste contexto, filmes finos Ni/Al e Ni/Ti foram depositados por pulverização catódica



magnetron sobre fios de tungstênio com diferentes diâmetros. Os parâmetros de deposição foram ajustados de modo obter períodos de modulação de aproximadamente 25 ou 50 nm, e composição química global equiatômica. Os filmes foram caracterizados, após deposição e após ignição, por microscopia eletrônica de varrimento e transmissão. A ignição foi efetuada de dois modos distintos: i) aplicando uma descarga elétrica num ponto do fio revestido, e ii) fazendo passar corrente através das extremidades não revestidas dos fios de W. Após ignição, os filmes foram analisados por microscopia eletrônica e difração de elétrons para confirmar a ocorrência de reação e identificar as fases resultantes, respetivamente.

Para além da introdução e das conclusões, a presente dissertação encontra-se dividida em três capítulos principais. O primeiro capítulo corresponde à revisão bibliográfica. Neste capítulo estão compiladas as informações de maior relevância encontradas na literatura sobre filmes multicamada reativos  $Me_1/Me_2$ . No segundo capítulo são descritos os materiais, equipamentos e técnicas de deposição e caracterização utilizadas. No terceiro e último capítulo são apresentados e discutidos os resultados, tendo em consideração o porta substratos e os parâmetros de deposição utilizados ao longo do estudo. Por fim, são apresentadas as principais conclusões e descrito de modo sucinto o trabalho futuro.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Revestimentos multicamada reativos

Revestimentos multicamada reativos são considerados uma nova forma de material energético [1] que consiste no armazenamento de energia química e numa estrutura bem definida e heterogénea. São compostos por camadas alternadas muito finas de pelo menos dois reagentes com uma espessura total entre  $\sim 0,1$  e  $300 \mu\text{m}$  [2], figura 1.1. A maioria dos pares de reagentes escolhidos para as multicamadas são caracterizados por elevados valores de entalpia de reação ( $\Delta H_0$ ) e elevadas temperaturas de reação adiabática ( $T_{ad}$ ) [3].

A reação das multicamadas pode ocorrer de modo autossustentável [4,5] por explosão ou por reação autopropagável. As reações que ocorrem por explosão são caracterizadas por um aumento de temperatura brusco e são consideradas praticamente homogéneas devido à elevada velocidade com que ocorrem. As reações autopropagáveis são iniciadas num ponto do revestimento e propagam-se ao longo de todo o revestimento [2], figura 1.2.

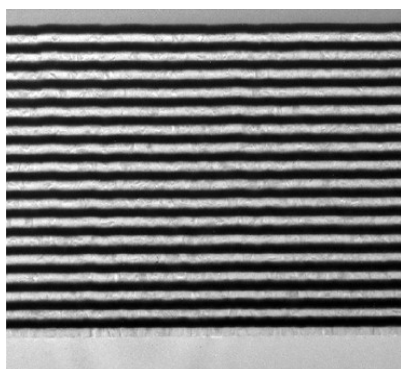


Figura 1.1 – Revestimento multicamada reativo Pt/Al [2].

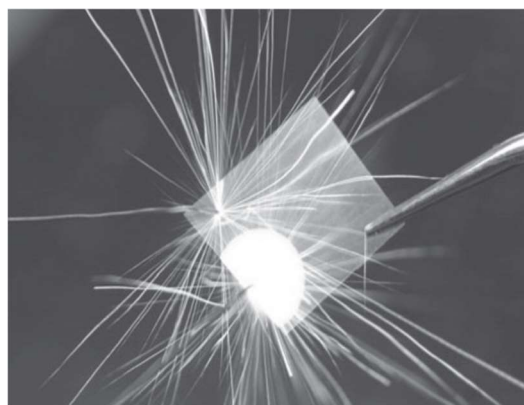


Figura 1.2 – Reação autopropagável de um revestimento multicamada Ni/Al destacado [6].

Em 1986, Floro [7] foi o primeiro investigador a publicar um artigo sobre a temática das reações autopropagáveis em multicamadas reativas. O trabalho em questão diz respeito a filmes multicamada do sistema Rh-Si, tendo a reação sido observada in situ após ignição localizada, de que resultou a formação dos compostos intermetálicos  $\text{Rh}_4\text{Si}_5$  e  $\text{Rh}_3\text{Si}_4$ . Esta reação é semelhante à nucleação controlada promovida por tratamento térmico

a 800 °C, tendo como diferença o aspeto rugoso da superfície, característico de uma reação autopropagável.

## 1.2. Revestimentos multicamada reativos Me<sub>1</sub>/Me<sub>2</sub> (Me = Metal)

Os revestimentos multicamada reativos Me<sub>1</sub>/Me<sub>2</sub> consistem em multicamadas compostas apenas por materiais metálicos. A entalpia da reação e a temperatura adiabática da reação dependem do sistema metálico selecionado, tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Dados termodinâmicos para alguns exemplos de reações Me<sub>1</sub> + Me<sub>2</sub>. Adaptado de [6] e [8].

Reagentes e produtos da reação	Entalpia da reação (kJ/mol)	Temperatura adiabática da reação (°C)	Estado físico dos produtos da reação
$Ti + Al \rightarrow TiAl$	-36	1227	Sólido
$Zr + Al \rightarrow ZrAl$	-45	1480	Sólido + Líquido
$Co + Al \rightarrow CoAl$	-60	1639	Sólido + Líquido
$Ni + Al \rightarrow NiAl$	-59	1639	Sólido + Líquido
$Pd + Al \rightarrow PdAl$	-92	2380	Líquido
$Pt + Al \rightarrow PtAl$	-100	2800	Líquido
$Ni + Ti \rightarrow NiTi$	-34	1427	-

Quanto maior a entalpia da reação mais energético é o sistema, mas normalmente também são maiores os custos associados, logo tem de existir um compromisso entre custo e eficiência. Ti-Al ou Zr-Al são considerados sistemas de baixa entalpia, enquanto Co-Al ou Ni-Al são considerados sistemas de entalpia intermédia e os sistemas Pd-Al e Pt-Al são sistemas com elevada entalpia, ou seja, custos crescentes à medida que a entalpia aumenta. Até à data, mais de 20 sistemas químicos produzidos por deposição física em fase de vapor (PVD<sup>1</sup>) sob a forma de revestimentos multicamada reativos foram comercializados [6]. Alguns dos sistemas mais conhecidos são Ni-Al [9,10], Ni-Ti [11] e Ti-Al [9,12].

<sup>1</sup> Do inglês, Physical Vapor Deposition

Para a produção de revestimentos multicamada reativos recorre-se a técnicas PVD, sendo as mais utilizadas a pulverização catódica (“sputtering”) e a evaporação. Destas duas, destaca-se a pulverização catódica magnetrão que tem sido a mais utilizada nos últimos 10 anos, por ser uma técnica versátil e ambientalmente benigna [2].

Na técnica de pulverização catódica são colocados como alvos os materiais que vão ser utilizados para revestir o substrato. Os alvos vão funcionar alternadamente ou em simultâneo de forma a permitir a formação de camadas distintas. No caso em que os alvos funcionam alternadamente, a espessura das camadas individuais depende da potência aplicada a cada alvo e do tempo durante o qual esta é aplicada. Quando se aplica potência aos alvos em simultâneo, vão se formar camadas cuja espessura depende da velocidade de rotação, pois os substratos passam alternadamente em frente aos alvos. Os substratos são colocados num suporte que é posto em rotação, a uma velocidade controlada podendo aumentar ou diminuir a espessura da bicamada (período), parâmetro utilizado na caracterização dos revestimentos multicamada. A espessura da bicamada é um parâmetro importante na medida em que influencia a velocidade da reação e, por sua vez, o calor libertado [2,13], figura 1.3.

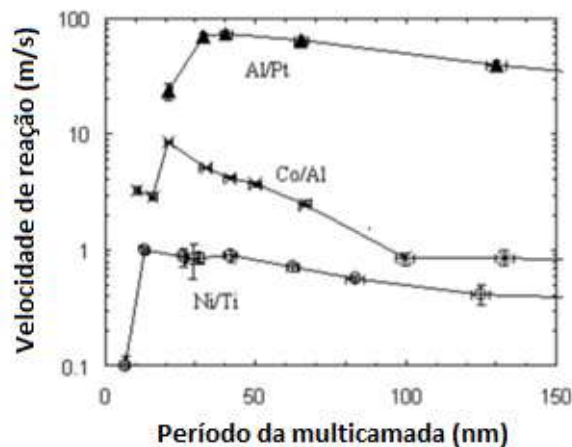


Figura 1.3 – Velocidade da reação em função da espessura da bicamada para multicamadas Ni/Ti, Co/Al e Pt/Al [8].

A ignição da multicamada é afetada pelo período [2], porque na produção de revestimentos multicamada reativos existe sempre a formação de uma camada de “intermixing” nas interfaces, o que acontece por mecanismos de difusão. Este fenómeno de “intermixing” faz com que nas interfaces entre A e B já tenha ocorrido difusão, ou mesmo reação durante o processo de deposição do revestimento [2], o que vai diminuir o calor da

reação aquando da ignição. Como resultado do “intermixing”, nas interfaces é possível encontrar soluções sólidas, fases amorfas ou fases intermetálicas. Uma seleção cuidada da espessura da bicamada é muito importante, porque caso seja muito pequena estes fenómenos de “intermixing” vão ser mais notórios, pois uma parte significativa do revestimento multicamada corresponde às interfaces.

Sen et al [14] demonstraram que o “intermixing” que ocorre aquando da deposição afeta negativamente a entalpia de reação, ou seja, a entalpia teórica (sem “intermixing”) nunca é atingida precisamente por existir “intermixing”. A entalpia de reação pode ser quantificada recorrendo à equação 1.1,

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{form} * \left(1 - \frac{2w}{\Lambda}\right) \quad (1.1)$$

Sendo:

- $\Delta H_{rxn}$  e  $\Delta H_{form}$  as entalpias de reação com e sem “intermixing”, respetivamente;
- $w$ , a espessura da camada de “intermixing”;
- $\Lambda$ , a espessura da bicamada (período).

Este estudo foi efetuado recorrendo a uma multicamada reativa com uma razão de espessuras 1Zr/1Al e consideraram o produto de reação,  $ZrAl_3$  ( $\Delta H_{form} = -40,7kJ/mol$ ), figura 1.4.

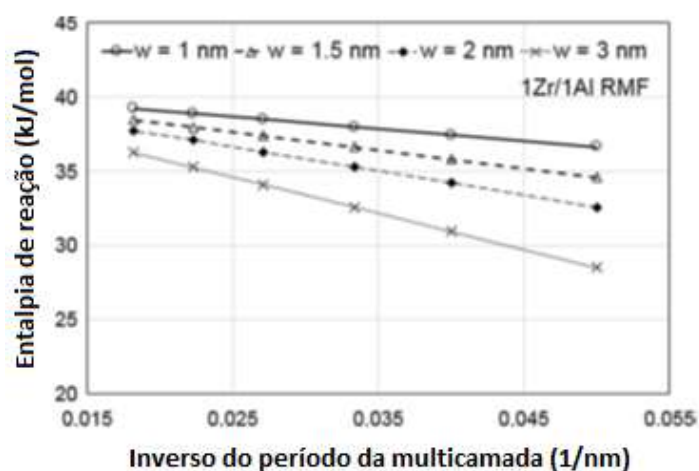


Figura 1.4 – Entalpia de reação em função da espessura da bicamada em filmes reativos de 1Zr/1Al [14].

Ao aumentar a espessura da camada de “intermixing” constata-se que, a entalpia de reação diminui e que, diminuindo o período, a entalpia de reação também diminui. Períodos mais pequenos tornam o efeito de “intermixing” mais pronunciado.

A ocorrência de reações autopropagáveis após a ignição está também dependente do rácio atómico  $Me_1/Me_2$ . O sistema Ni-Al, já foi avaliado para rácios 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, mostrando todos eles uma reação autopropagável [15,16]. Estes rácios são atingidos controlando a razão de espessura Ni:Al. No entanto, o calor libertado é maximizado quando se formam compostos intermetálicos equiatômicos. No caso do Ni, como este elemento é magnético e para facilitar a sua deposição é frequente adicionar cerca de 7 %pd. de vanádio de forma a desmagnetizar o alvo [17]. Esta adição tem de ser tida em conta para os rácios.

Para alguns sistemas, e em determinadas condições, é possível obter reações autopropagáveis em substratos revestidos com multicamadas reativas, contudo, na maioria dos casos a ignição da reação só é possível em multicamadas destacadas do substrato [2]. O Ni-Ti é um sistema em que o revestimento multicamada tem de ser destacado de forma a conseguir reagir [18]. O período de modulação, a espessura total do revestimento e a espessura do substrato influenciam a reação.

Rabinovich et al [19] abordaram a problemática da ocorrência de autopropagação recorrendo a multicamadas de Ni/Al e procuraram saber que condições podem levar a que ocorra autopropagação do revestimento sem que este esteja destacado do substrato. Referem que, para uma dada temperatura de aquecimento, o que diferencia um regime de autopropagação de um tratamento térmico convencional é o número de bicamadas e a estequiometria dos reagentes, tendo também em consideração o material e a espessura do substrato.

Relativamente ao substrato, o material tem uma grande importância, como se pode confirmar na figura 1.5. Para um substrato metálico é necessário um maior número de bicamadas comparativamente com o substrato de vidro, o que é explicado pelo facto de os metais serem melhores condutores de calor que o vidro. O calor libertado localmente ao fazer a ignição da multicamada é mais facilmente escoado no caso dos substratos metálicos, dificultando a ocorrência de autopropagação.

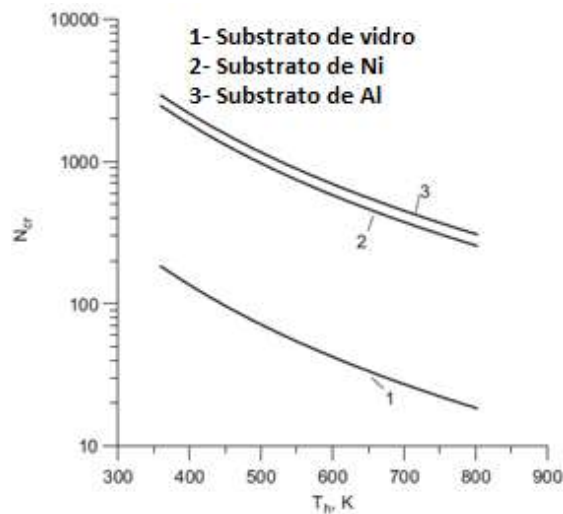


Figura 1.5 – Número crítico de bicamadas de Ni/Al,  $N_{cr}$  vs a temperatura do substrato,  $T_h$  [19].

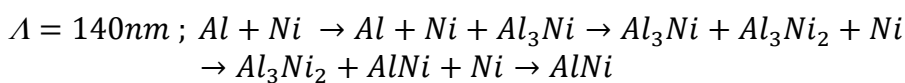
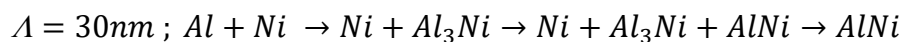
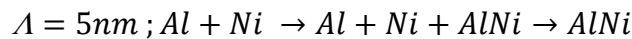
A espessura do substrato é considerada irrelevante porque se considera que o substrato é sempre muito mais espesso que o revestimento, ou seja, a espessura do substrato afetada termicamente pela reação do revestimento é considerada insignificante tendo em conta a espessura total do substrato. Neste artigo, a espessura da bicamada é considerada irrelevante pois os autores consideram uma situação ideal em que não existe “intermixing”. Sabe-se que existe sempre “intemixing” e que é mais notório para períodos mais pequenos. De acordo com Sen et al [14], o “intermixing” influencia negativamente a entalpia de reação, pelo que uma menor entalpia de reação dificultará a autopropagação.

A evolução de fases aquando da reação tem sido estudada por técnicas de aquecimento lento, como a calorimetria diferencial de varrimento, o que pode dar uma ideia errada da evolução fásica em reações autopropagáveis com velocidades superiores a 1 m/s. Por exemplo, no caso das multicamadas Ni/Al, sabe-se que as fases formadas por aquecimento lento são diferentes das fases formadas por reações autopropagáveis [16]. Para taxas de aquecimento inferiores a 40 °C/min é frequente observar a formação de fases intermédias e só posteriormente se forma a fase de equilíbrio.

Trenkle et al [20] mostraram que multicamadas de  $2Ni_{.91}V_{.09}/3Al$  estão sujeitas a várias transformações de fase. Após  $\sim 55 \mu s$  de reação, estas multicamadas formam uma fase cúbica AlNi e uma fase amorfa que se pensa ser uma fase líquida rica em Al com Ni. Após o arrefecimento, o AlNi sofre uma transformação peritética para  $Al_3Ni_2$  e  $Al_3V$  [20].

Dependendo dos rácios at micos  $Me_1/Me_2$  muitos produtos e diferentes fases podem surgir depois da rea o.

Noro et al [21], recorrendo   técnica de difrac o de raios x a quente, mostraram a evolu o estrutural em multicamadas Ni/Al. No esquema seguinte   mostrada de forma resumida a evolu o de fases em fun o do período da multicamada.



Fases intermédias como  $Al_3Ni$  e  $Al_3Ni_2$  são formadas para períodos maiores, tendo sempre em considera o que se trata de um aquecimento lento, diferente de uma rea o autopropagável.

Simões et al [22], recorrendo a técnicas de DSC e difrac o de raios x, fizeram uma análise semelhante da evolu o estrutural em multicamadas de Ni/Al e concluíram que para períodos de multicamada inferiores a 20 nm forma-se diretamente AlNi e que para multicamadas com período superior a 20 nm, fases intermédias como  $Al_3Ni$  e  $Al_3Ni_2$  são formadas. Na figura 1.6,   ilustrada a evolu o estrutural de filmes multicamada Ni/Al com período de 30 nm.

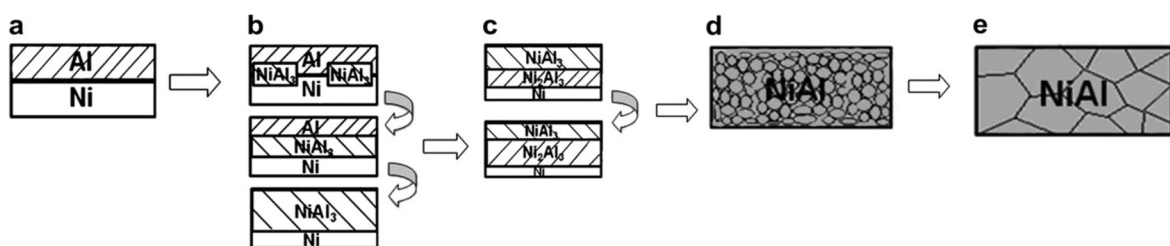


Figura 1.6 – Ilustra o esquemática da evolu o estrutural de multicamadas Ni/Al ( $\Lambda = 30 \text{ nm}$ ) com o aumento de temperatura, a) após deposi o, b) 250  C, c) 350  C, d) 450  C e e) 700  C [22].

Mann et al [23] tentaram modelar e caracterizar a velocidade de rea o de multicamadas reativas, recorrendo a modelos matemáticos que consideram situa es ideais (sem “intermixing”) com situa es progressivamente mais próximas da realidade (em degrau, linear e exponencial). Estes autores confirmaram que a velocidade   muito afetada



pelo período da multicamada e que a espessura da camada de “intermixing”,  $w$ , tem também grandes implicações na velocidade como se pode observar na figura 1.7.

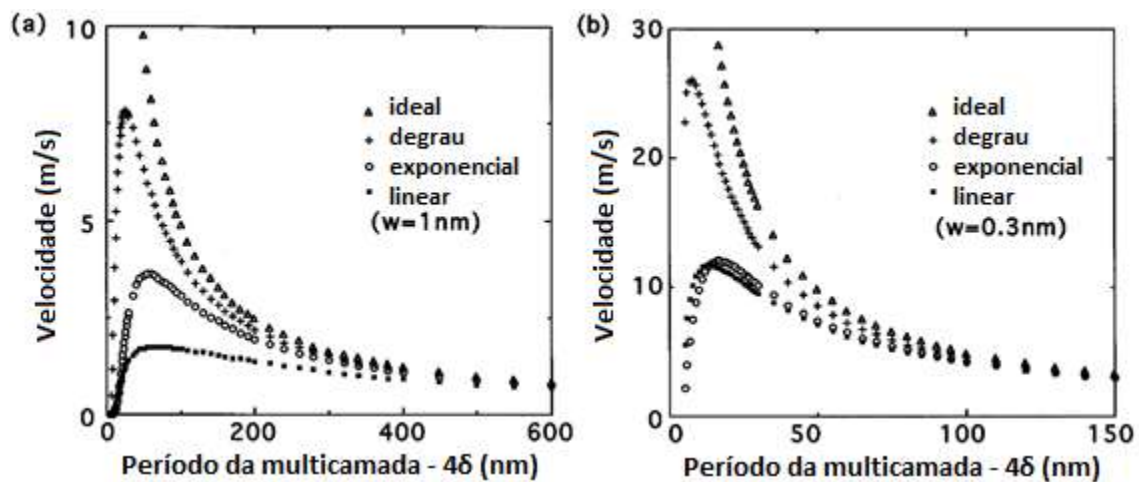


Figura 1.7 – Velocidade de propagação teórica para diferentes perfis de composição dos revestimentos em função do período da multicamada, a)  $w = 1 \text{ nm}$ , b)  $w = 0,3 \text{ nm}$  [23].

O estado físico final das fases foi também alvo de estudo. Devido às elevadas temperaturas de reação, é normal que um ou ambos os constituintes fundam durante a reação, ficando por vezes também o produto final no estado líquido (tabela 1.1). Como já foi referido, o “intermixing” diminui a entalpia de reação o que pode alterar a temperatura final da multicamada. E, se se variar o período da multicamada, podem não só ocorrer alterações da entalpia e temperatura de reação, como também alterar as fases formadas [23].

### 1.3. Aplicações dos revestimentos multicamada reativos

Filmes finos multicamada reativos têm sido associados a diversas aplicações, como ligação de componentes, detonadores, fontes de alimentação ou iniciadores do airbag de automóveis. De todas, as aplicações em processos de ligação são as que têm recebido uma maior atenção [2].

Multicamadas bimetálicas Ni/Al foram desenvolvidas e comercializadas para aplicação na ligação por brasagem. Estas multicamadas destacadas, com cerca de 40 – 150  $\mu\text{m}$  de espessura e 40 – 60 nm de período, são denominadas de Nanofolds® [2]. Atualmente

as “Nanofolios” são utilizadas, por exemplo, para ligar alvos de pulverização catódica a placas de cobre [2].

### 1.3.1. Processos de ligação

Nos processos de ligação, os componentes são normalmente ligados em forma de sanduíche, sendo a multicamada bimetálica colocada entre os componentes a ligar. É normalmente colocado um material metálico ou uma liga metálica de baixo ponto de fusão, designado por material de enchimento (“filler”). Quando ocorre a ignição da multicamada, o calor libertado deve ser suficiente para fundir o material de enchimento (por exemplo uma liga de brasagem), promovendo a união entre os materiais/componentes, como é ilustrado na figura 1.8.

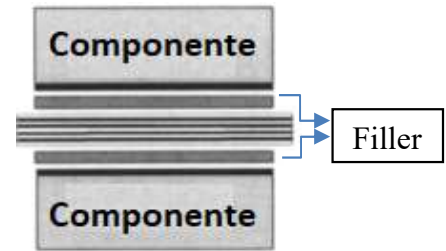


Figura 1.8 - Ilustração da metodologia utilizada para ligar dois componentes [24].

As dimensões físicas da multicamada bimetálica e do filler são críticas para que o processo de ligação seja bem sucedido [2]. Wang et al [25] demonstraram que a espessura mínima necessária de  $Ni_{91}V_{09}/Al$  para formar uma boa ligação varia com o material dos componentes a ligar, de acordo com as suas propriedades térmicas. Por exemplo, para ligar componentes de Al era necessário uma multicamada mais espessa de  $Ni_{91}V_{09}/Al$  do que para ligar aço inoxidável [25]. Como as “nanofolios” são bastante frágeis, podem ocorrer fraturas na multicamada e o “filler” fluir pela fratura formando uma estrutura compósita, como é ilustrado na figura 1.9 a).

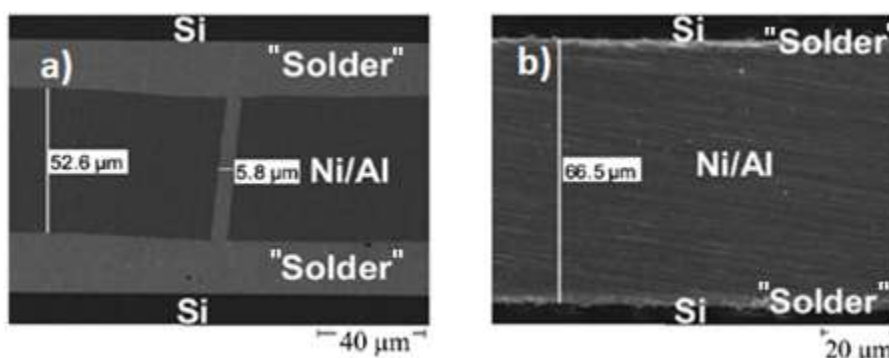


Figura 1.9 – Imagens da secção transversal em SEM da ligação de dois componentes de Si a) ilustra a situação da fratura na multicamada bimetálica b) ilustra uma ligação bem conseguida [2].

Ma et al [26] realizaram um estudo comparativo entre multicamadas de Ni/Al, Ti/Al e Ni/Ti com o objetivo de descobrir qual seria a espessura mínima de revestimento destacado para fundir estanho (“solder”), para aplicar em processos de ligação.

Em alternativa, filmes multicamada reativos têm sido utilizados para facilitar o processo de ligação por difusão, tirando partido do seu caráter exotérmico e nanocristalinidade, ou seja, da sua elevada difusividade/reactividade. Neste contexto, tem sido possível processar uniões similares e dissimilares de elevada qualidade por ligação por difusão, utilizando temperaturas, pressões e tempos inferiores aos requeridos em ligações autógenas [e.g. 27,28].

Cao et al [29] tentaram ligar por difusão TiAl a TiC recorrendo a multicamadas Ni/Al à temperatura ambiente e constataram que a ligação falhou, embora a reação autopropagável tenha ocorrido. Os autores justificaram o ocorrido dizendo que, devido à elevada velocidade de reação das multicamadas de Ni/Al, os materiais a ligar estiveram pouco tempo expostos às elevadas temperaturas de reação, o que levou a que a interdifusão dos elementos não se completasse e assim a ligação tenha falhado. Conclui-se que as velocidades e temperaturas de reação têm de ser adequadas ao tipo de aplicação pretendida.

### **1.3.2. Outras aplicações**

As multicamadas metálicas podem ser utilizadas para produzir revestimentos intermetálicos. Como já se viu anteriormente, variando os rácios dos reagentes da multicamada consegue-se, aquando da reação, produzir diferentes compostos intermetálicos. Estas também podem ser utilizadas para controlar a composição química e o tamanho de grão do revestimento, já que o tamanho de grão é tanto menor quanto menor o período da multicamada que deu origem ao revestimento/filme intermetálico [30].

Estes revestimentos multicamada reativos podem vir a ser utilizados em aplicações de autorreparação. A multicamada reativa e o material reparador podem constituir um atuador, a ignição da multicamada promove a libertação de calor, fundido assim o material reparador que tem como função bloquear a propagação de fendas.

## 1.4. Revestimento de fios com multicamadas reativas

O revestimento de fios com multicamadas reativas é um assunto ainda muito pouco estudado, existindo apenas um artigo publicado sobre revestimentos de fios de tungstênio ( $\phi = 0,5 \text{ mm}$ ) com multicamadas reativas [31].

Tratando-se de um fio, a grande diferença está na superfície curva apresentada em vez do substrato plano. O porta substratos tem de ser adaptado de forma a prender o fio e possibilitar a deposição do revestimento [31]. A possibilidade de limitar o aquecimento do fio durante o processo de deposição é importante pois permite evitar que ocorra reação, nomeadamente no caso dos filmes Ni/Al que reagem a temperaturas relativamente baixas [32].

O revestimento é produzido de forma idêntica, com o porta substratos em rotação passando alternadamente em frente a cada um dos alvos a funcionar em simultâneo, fazendo assim as multicamadas.

Os resultados apresentados neste único artigo mostram que o revestimento apresenta alguns defeitos locais, figura 1.10, algo que não acontece para substratos planos. Mesmo assim, torna-se perceptível a multicamada. Estes defeitos locais podem estar relacionados com o efeito de sombra, que deve ser mais pronunciado em substratos curvos ou com o aquecimento do fio durante o processo de deposição [31].

Como se trata de uma superfície curva, todo o processo de preparação, deposição e análise/caracterização dos filmes é dificultado.

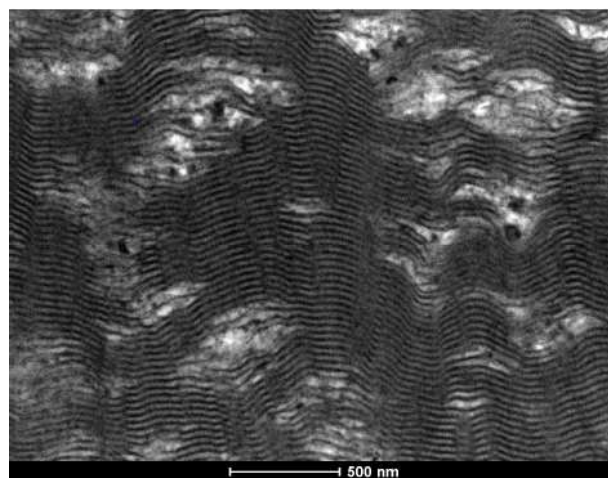


Figura 1.10 – Defeitos locais numa multicamada reativa de Ni/Al depositada num fio de tungstênio [31].



## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

#### 2.1.1. Substratos

Os substratos são os materiais sobre os quais se vão depositar as multicamadas reativas. No que diz respeito a este trabalho, foi utilizado sobretudo um tipo de substrato - fios de tungstênio, que foram fornecidos pela Goodfellow. Utilizaram-se fios com diâmetros de 0,05, 0,2 e 0,5 mm. Para efeitos comparativos foram utilizados substratos planos de silício com acabamento espelhado de um dos lados. Os fios foram cortados com cerca de 80 mm de comprimento e polidos de forma manual com lixas de carboneto de silício (1200 e 2400 mesh).

Antes de entrar na câmara de deposição, os substratos são limpos por ultrassons, numa primeira fase com acetona e, posteriormente, com álcool, durante cerca de 5 minutos para cada etapa. Após os ultrassons com álcool, os substratos são secos com fluxo de ar quente e colocados no porta substratos, juntamente com um substrato plano de silício sobre qual se colocou uma gota de nitreto de boro para medir a espessura do revestimento após deposição. O porta substratos para fios é diferente de um porta substratos para substratos planos, pois requer que pelo menos uma das pontas do fio esteja fixa, e apenas permite revestir um fio por deposição quando se utilizam dois alvos.

#### 2.1.2. Alvos

Foram utilizados três alvos diferentes para a deposição dos filmes multicamada. Níquel com adição de 7 %pd. de vanádio e pureza de 99,99%. O vanádio é utilizado para tornar o níquel não magnético e assim tornar o plasma mais estável, facilitando o processo de deposição [8]. Alumínio com pureza de 99,999% e titânio com pureza de 99,99%. Os alvos têm forma retangular com dimensões de 150x150 mm e espessura entre 4 e 7 mm.

### 2.1.3. Porta substratos

Para as deposições foram utilizados um porta substratos já existente no DEM, figura 2.1 a), e um outro desenvolvido no curso deste trabalho, figura 2.1 b). O porta substratos de cobre da figura 2.1 a) possui um orifício central no qual os fios são introduzidos, ficando a extremidade oposta livre. O novo porta substratos, também de cobre, foi concebido por forma a escoar o calor de uma forma mais eficaz, fixando ambas as pontas do fio, o que também permite que o fio fique direito, tentando assim otimizar o processo de deposição das multicamadas sobre fios. As dimensões dos porta substratos podem ser confirmadas no Apêndice A.

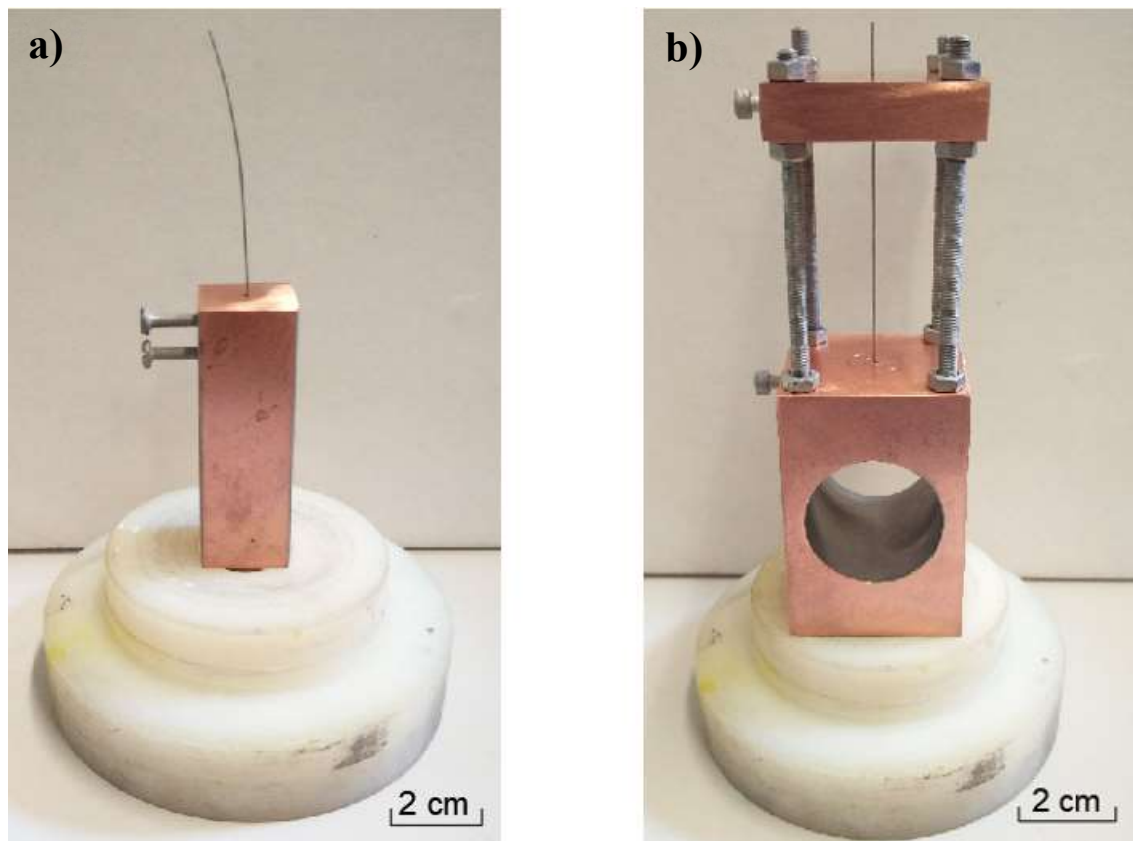


Figura 2.1 – Porta substratos utilizados nas deposições, a) porta substratos já existente no departamento de Engenharia Mecânica, b) porta substratos desenvolvido no curso desta dissertação.

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Técnica de deposição

Nos últimos anos, uma parte significativa dos estudos que envolvem a deposição de filmes finos tem sido desenvolvida com recurso à técnica de pulverização catódica.

Na técnica de pulverização catódica, o porta substratos é colocado dentro da câmara de deposição, onde foram previamente colocados como alvos os materiais que vão ser utilizados para revestir o(s) substrato(s). Este processo consiste em bombardear o alvo (cátodo) com iões energéticos, geralmente iões de árgon, produzidos através de uma descarga elétrica. O bombardeamento do alvo causa a ejeção de átomos do alvo que serão depositados no substrato [33]. No caso de filmes multicamada, os alvos vão funcionar alternadamente ou em simultâneo de forma a permitir a formação de camadas distintas. No caso em que os alvos funcionam alternadamente, a espessura das camadas individuais depende da potência aplicada a cada alvo e do tempo durante o qual esta é aplicada. Quando se aplica potência aos alvos em simultâneo, vão formar-se camadas cuja espessura depende da potência aplicada a cada alvo e da velocidade de rotação, pois os substratos ao rodar passam alternadamente em frente a cada um dos alvos. Os substratos são colocados num suporte que é posto em rotação, a uma velocidade controlada podendo aumentar ou diminuir a espessura da bicamada (período).



### 2.2.2. Equipamento e condições de deposição

O equipamento utilizado para a deposição das multicamadas reativas sobre os fios de tungstênio foi um protótipo semi-industrial da empresa Hartec, figura 2.2.



Figura 2.2 – Equipamento de pulverização catódica.

Este equipamento de pulverização catódica é composto essencialmente por três partes: câmara de deposição, sistema de vácuo e canhão de iões. O sistema de vácuo é constituído por duas bombas, uma rotativa (primária) que permite atingir os valores de pressão necessários para o funcionamento de uma bomba turbomolecular (secundária), que permite atingir pressões da ordem dos  $10^{-4}$  Pa no interior da câmara de deposição.

A câmara de deposição possui dois cátodos, o que permite a utilização simultânea de dois alvos, permitindo assim depositar filmes multicamada. Contém ainda um canhão de iões que por focalização do feixe de  $\text{Ar}^+$  permite o aquecimento e decapagem iónica dos substratos. O sistema é alimentado por quatro fontes de potência distintas: uma responsável pela polarização dos substratos, uma relativa ao canhão de iões e outras duas referentes a cada um dos cátodos para criação e manutenção do plasma. O porta substratos é então colocado dentro da câmara e esta é selada para a realização do vácuo primário.

Quando se atingem valores de pressão da ordem dos 10 – 50 Pa, abre-se a válvula da bomba secundária. Após atingir valores de pressão da ordem dos  $5 * 10^{-4}$  Pa, estão reunidas as condições para se proceder à limpeza dos substratos. Introduce-se argon na câmara até uma pressão de cerca de  $1,5 * 10^{-1}$  Pa, e inicia-se a limpeza dos substratos que consiste em aquecer os substratos por bombardeamento eletrônico (“Heating”) e posteriormente realizar um ataque iónico com  $Ar^+$  (“Etching”).

Após a limpeza dos substratos, é introduzida uma maior quantidade de argon na câmara (28%), o que faz aumentar a pressão no interior da câmara. Esta pressão é regulada, ao longo da deposição, através de uma válvula que liga a câmara de deposição à bomba secundária para um valor próximo de  $4,5 * 10^{-1}$  Pa. A deposição é iniciada ligando as fontes de potência dos cátodos e desligando o canhão de iões. Para a deposição dos filmes multicamada, tem de se ter em conta a velocidade de rotação do porta substratos, não só para controlar a espessura das camadas como também para saber quanto tempo demora o porta substratos a dar uma volta. Liga-se uma das fontes, conta-se o tempo de uma volta e só depois se liga a segunda fonte. Começa-se normalmente pela fonte associada ao material que proporciona uma melhor adesão ao substrato. A potência aplicada a cada alvo é ajustada por forma a obter uma composição química global aproximadamente equiatômica, pois o objetivo das multicamadas Ni/Me (Me = Al ou Ti) é obter, após a reação, compostos intermetálicos equiatômicos (NiTi ou AlNi). Para as potências seleccionadas, o tempo de deposição depende essencialmente da espessura total do revestimento pretendida, enquanto a velocidade de rotação determina a espessura da bicamada (período).

Para cada sistema multicamada (Ni-Al e Ni-Ti) é realizada uma primeira deposição teste sobre um substrato de silício, em que é utilizada uma velocidade de rotação elevada para ter camadas muito finas de forma a se poder considerar o filme homogéneo e assim, com recurso à técnica de EDS<sup>2</sup>, determinar a composição química global do revestimento.

---

<sup>2</sup> EDS – do inglês, “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”

Na tabela 2.1, estão sumariadas as condições standard de limpeza e deposição.

**Tabela 2.1 – Condições standard de limpeza e deposição.**

	Limpeza dos substratos		Deposição		
	Heating	Etching	Ti	Ni-7V	Al
<b>Distância Alvo-Substrato (mm)</b>	-	-	70-80 (Si) <sup>3</sup> 90 (W) <sup>4</sup>	80-90 (Si) 100 (W)	70-80 (Si) 90 (W)
<b>Densidade de potência (W mm<sup>-2</sup>)</b>	-	-	7,2 * 10 <sup>-2</sup>	2,7 * 10 <sup>-2</sup>	3,6 * 10 <sup>-2</sup>
<b>Pressão (Pa)</b>	1,5 * 10 <sup>-1</sup>	1,5 * 10 <sup>-1</sup>	4,0 – 4,5 * 10 <sup>-1</sup>		
<b>Polarização dos substratos (V)</b>	0 a 70	-40 a -50	-40		
<b>Duração (min)</b>	8	2	30-32		
<b>Velocidade de rotação (rpm)</b>	23		Variável, dependendo do período pretendido		

Calcula-se a razão de espessuras para obter a composição química equiatômica, pela equação 2.1, que depende da massa volúmica ( $\rho$ ) e da massa molar ( $M$ ) dos elementos. É necessário ainda ter em conta as taxas de ejeção de cada elemento.

$$\begin{aligned}
 N_{Al} = N_{Ni} &\Leftrightarrow \frac{\rho_{Al}V_{Al}}{M_{Al}} = \frac{\rho_{Ni}V_{Ni}}{M_{Ni}} \Leftrightarrow V_{Al} = \frac{\rho_{Ni}M_{Al}}{\rho_{Al}M_{Ni}} * V_{Ni} \Rightarrow t_{Al} = \frac{\rho_{Ni}M_{Al}}{\rho_{Al}M_{Ni}} * t_{Ni} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \frac{t_{Al}}{t_{Ni}} &= \frac{\rho_{Ni}M_{Al}}{\rho_{Al}M_{Ni}} \tag{2.1}
 \end{aligned}$$

Na tabela 2.1, estão registadas apenas as condições standard, pois foram as condições utilizadas na grande maioria das deposições. Como Ni e Al reagem a temperaturas relativamente baixas [17,22,29], foram efetuadas deposições em que se tentou manter o período da multicamada, mas diminuindo a potência aplicada aos alvos para cerca de metade das potências standard, de forma a diminuir a temperatura de deposição.

<sup>3</sup> (Si) – Distância do alvo ao substrato de silício, variável dependendo do porta substratos utilizado

<sup>4</sup> (W) – Distância do alvo ao fio de tungstênio

### 2.2.3. Ignição

Após a deposição das multicamadas, parte dos filmes finos é diretamente levada para ser caracterizada e outra parte é submetida a uma ignição elétrica. Para a ignição utilizou-se uma fonte de alimentação e regulou-se a voltagem para 9V. A ignição foi efetuada de duas formas distintas: I) localmente numa das extremidades do fio revestido, II) fazendo passar corrente através das extremidades não revestidas do fio de tungstênio, como é ilustrado na figura 2.3. O objetivo é promover a ocorrência de uma reação com liberação de calor.

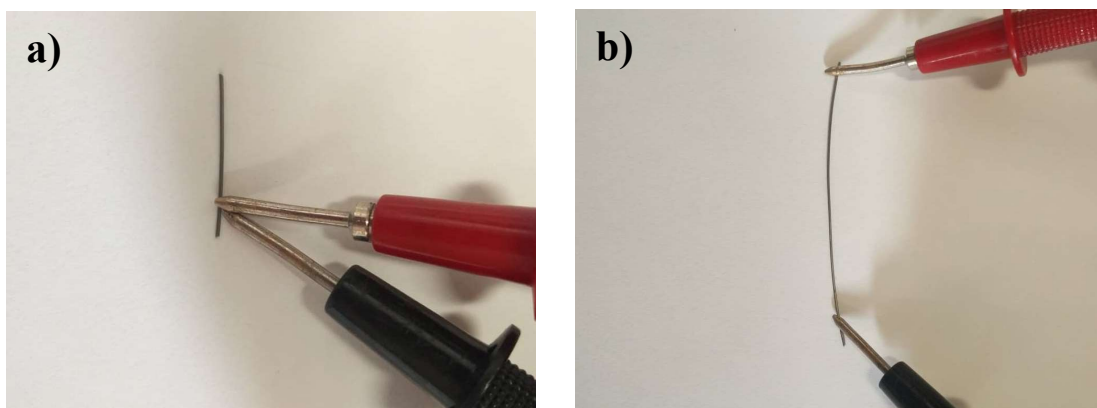


Figura 2.3 – Ilustração dos modos de ignição utilizados, a) modo I e b) modo II.

### 2.2.4. Técnicas de caracterização

#### 2.2.4.1. Perfilometria

Esta técnica permite avaliar a espessura total dos filmes depositados, medindo a altura do degrau de um perfil realizado sobre um substrato de silício sobre o qual se colocou uma gota de BN, que após deposição é removida. Com o valor da espessura total, e sabendo a velocidade de rotação e o tempo de deposição, é possível estimar o período das multicamadas ( $\Lambda$ ) através da equação 2.2.

$$\Lambda = \frac{\textit{espessura total do revestimento}}{\textit{tempo de deposição} * \textit{velocidade de rotação}} \quad (2.2)$$

#### **2.2.4.2. Microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raios x por dispersão de energia**

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM<sup>5</sup>) é uma técnica muito aplicada na área dos filmes finos porque permite a sua observação e caracterização. Esta técnica permite a caracterização de materiais orgânicos ou inorgânicos heterogêneos, e requer a sua preparação antes de poderem ser observados, sendo por vezes revestidos para assegurar uma boa condutividade elétrica [34].

A esta técnica está geralmente associada a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa da composição química da superfície dos materiais [34].

O princípio de funcionamento do equipamento de SEM baseia-se na incidência de um feixe de eletrões num ponto da superfície da amostra-alvo, e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material-alvo. Os materiais são percorridos sequencialmente por um feixe de eletrões acelerado por uma tensão e finamente focado através de um sistema de lentes eletromagnéticas. Todo o processo é mantido sob vácuo. Da interação do feixe eletrónico com o material resulta a emissão de diversos tipos de radiação e eletrões, entre os quais os eletrões secundários utilizados na formulação da imagem da amostra. Os eletrões secundários são eletrões do material que sofrem excitação e são ejetados da superfície. Os eletrões retrodifundidos permitem a distinção, no material em análise, de regiões de átomos leves e pesados, pois são sensíveis ao número atómico [34].

Na avaliação da composição química global dos filmes multicamada, foi utilizado um microscópio Zeiss Merlin com EDS acoplado, figura 2.4, do IPN<sup>6</sup>. Na caracterização morfológica dos filmes finos em estudo, foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento FEI Quanta 400 FEG ESEM / EDAX Genesis X4M, figura 2.5, do CEMUP<sup>7</sup>, utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV. Para tal, os fios tiveram de ser sujeitos a uma preparação cuidada. Primeiramente foram cortados e divididos (base, meio e topo), posteriormente montou-se em resina cada um dos fios dentro de um “ependorf” e deixou-se repousar. Após a resina solidificar, utilizou-se uma serra de corte para cortar os

---

<sup>5</sup> SEM – do inglês “Scanning Electron Microscopy”

<sup>6</sup> IPN – Instituto Pedro Nunes

<sup>7</sup> CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

“ependorfes” e ficar com faces planas para a etapa de desbaste utilizando lixas de SiC com granulometrias de 1200 e 2400 mesh. De seguida passou-se para os panos em que se utilizaram suspensões de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$ , por esta ordem. No final, as amostras foram secas com um fluxo de ar quente. Antes da análise por SEM, as amostras foram revestidas no CEMUP com um filme fino de carbono.



**Figura 2.4 – Equipamento de microscopia eletrônica de varrimento com EDS acoplado – IPN.**



**Figura 2.5 – Equipamento de microscopia eletrônica de varrimento do CEMUP.**

### 2.2.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM<sup>8</sup>) é uma técnica de eleição em Ciência dos Materiais. Esta técnica consiste num feixe de elétrons de elevada energia acelerado em direção a um substrato muito fino. As interações entre os elétrons e os átomos da amostra permitem a observação da microestrutura (fronteiras de grão, deslocações, etc.) e a análise da estrutura cristalina através da difração de elétrons. Também podem ser realizadas análises químicas com um detetor apropriado. A microscopia eletrônica de transmissão é por isso uma técnica adequada para estudar o crescimento de camadas nanométricas, a sua composição química e física, interfaces e defeitos [35].

Para esta técnica os materiais têm de ser transparentes aos elétrons, pelo que necessitam de ser preparadas de forma muito cuidada. Neste trabalho, a preparação da secção transversal dos filmes finos foi efetuada com recurso à técnica de feixe iónico focalizado (FIB<sup>9</sup>), garantindo desta forma uma espessura da ordem de 100 nm, adequada à caracterização por TEM [36].

A caracterização dos fios revestidos com multicamadas reativas, após deposição e após ignição, foi efetuada na Polónia num microscópio emissão de cátodo FEI Tecnai, modelo G2 FEG SuperTWIN 200 kV. Este microscópio está equipado com detetor de campo escuro anular de elevado ângulo (HAADF<sup>10</sup>) e EDAX para análises STEM<sup>11</sup> e EDS, respetivamente. Por TEM foram obtidas imagens de campo claro (BF<sup>12</sup>) e varrimento (STEM), e padrões de difração de elétrons (SAED<sup>13</sup>). A indexação dos padrões SAED foi efetuada com recurso ao software Process Diffraction®.

---

<sup>8</sup> TEM – do inglês, “Transmission Electron Microscopy”

<sup>9</sup> FIB – do inglês, “Focus Ion Beam”

<sup>10</sup> HAADF – do inglês, “High Angular Annular Dark Field”

<sup>11</sup> STEM – do inglês, “Scanning Transmission Electron Microscopy”

<sup>12</sup> BF – do inglês, “Bright Field”

<sup>13</sup> SAED – do inglês, “Selected Area Electron Diffraction”

### 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo deste capítulo é apresentar todos os resultados considerados relevantes e discutir esses mesmos resultados, fazendo comparações entre os revestimentos e destacando as melhorias conseguidas no decurso do trabalho. Para tal, os fios revestidos foram caracterizados por microscopia eletrónica de varrimento e transmissão.

Para tornar mais fácil a identificação dos filmes multicamada, adotou-se a nomenclatura descrita no apêndice B. Nesta nomenclatura é indicado o porta substratos, o diâmetro do fio, e o período pretendido, que é igualmente o período indicado sempre que nada seja especificado em contrário.

Antes da realização das deposições sobre fios, foram realizadas deposições teste sobre silício com uma velocidade de rotação elevada de forma a avaliar a composição química global dos filmes. Com base nas composições químicas da tabela 3.1, nalguns casos, foram feitos pequenos ajustes de potência nas deposições dos fios indicadas na coluna da esquerda e variada a velocidade de rotação por forma a obter o período pretendido.

Como referido no capítulo 2, o alvo de níquel possui 7 %pd. de vanádio. A quantidade de vanádio tem de ser tida em consideração para garantir que se obtém a razão atômica Ni:Me (Me = Al ou Ti) de 1:1, e, assim, obter após reação o composto intermetálico desejado (AlNi ou NiTi). No caso do sistema Ni-Al, o vanádio tem preferência por substituir o alumínio [37], pelo que se pretende ter 50 %at. de Ni e 50 %at. de Al + V. No caso do sistema Ni-Ti, o vanádio normalmente substitui o elemento que se apresenta em menor quantidade (Ti ou Ni) [38], ou seja, tem de se garantir que Ti e Ni estão presentes aproximadamente na mesma quantidade.

Filmes multicamada Ni/Al e Ni/Ti com dois períodos diferentes ( $\Lambda = 25$  e  $50$  nm) foram depositados, por pulverização catódica magnetron, sobre fios com  $\phi = 0,05$ ,  $0,2$  e  $0,5$  mm. Fios de diferentes diâmetros foram utilizados por forma a confirmar se a presença de defeitos nos filmes multicamada e a ocorrência de reação após ignição estão diretamente relacionadas com o diâmetro do fio.



**Tabela 3.1 – Composição química global dos filmes multicamada**

Filmes multicamada depositados sobre fios	Deposições teste (%at.)			
	Ni	Al	Ti	V
Ni/Al_V_0,2_25_S	46,7	49,4	-	3,9
Ni/Al_V_0,2_50_S	46,7	49,4	-	3,9
Ni/Ti_V_0,2_25_S	50,4	-	45,2	4,4
Ni/Ti_V_0,2_50_S	50,4	-	45,2	4,4
Ni/Al_V_0,5_25_S	48,2	47,0	-	4,8
Ni/Al_V_0,5_25_I	48,2	47,0	-	4,8
Ni/Al_N_0,2_25_S	49,3	46,2	-	4,5
Ni/Al_N_0,05_25_S	49,3	46,2	-	4,5
Ni/Al_N_0,5_25_S	49,3	46,2	-	4,5
Ni/Al_N_0,05_50_S	49,3	46,2	-	4,5
Ni/Ti_N_0,2_25_S	48,6	-	46,7	4,7

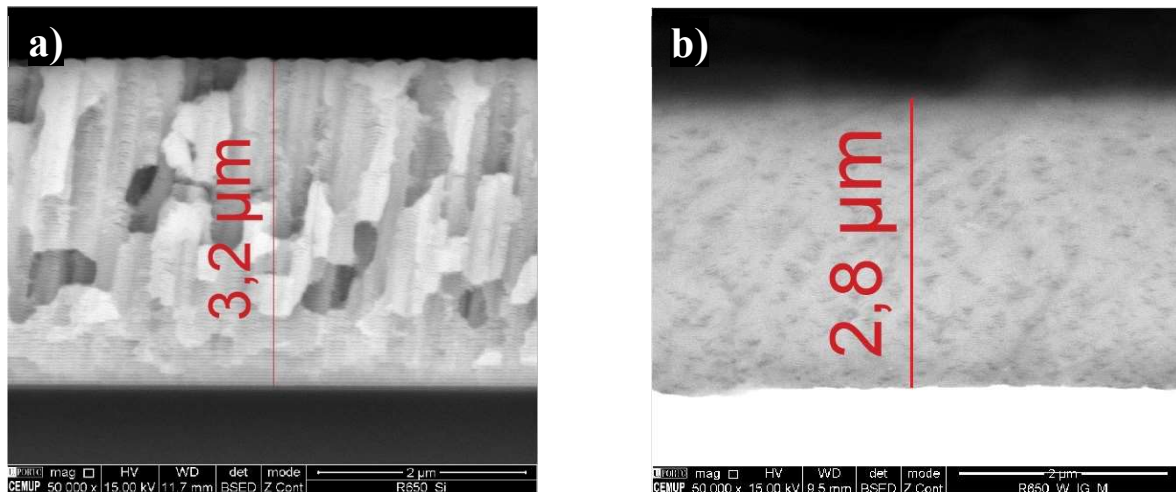
No primeiro subcapítulo vão ser apresentados apenas os resultados após deposição e só posteriormente serão analisados os resultados após ignição.

### 3.1. Após deposição

#### 3.1.1. Ni/Al

Para cada fio revestido, foi sempre colocado um substrato de silício nas faces laterais do porta substratos, e medida a espessura total dos filmes com recurso à técnica de perfilometria. Este valor da espessura total é utilizado para estimar o período das multicamadas através da equação 2.2. Existe uma margem de erro associada a este cálculo, pois estando o substrato de silício numa das faces do porta substratos, este estará sempre mais próximo dos alvos do que o fio (1 ou 2 cm para o porta substratos inicial ou novo, respetivamente). A espessura total do filme depositado no substrato de silício poderá ser diferente da espessura total do filme depositado no fio, quer pela diferença de distância aos alvos, quer pela superfície curva que o fio apresenta.

A título de exemplo, na figura 3.1 são apresentadas imagens SEM de elétrons retrodifundidos (BSE<sup>14</sup>) da secção transversal do mesmo filme, depositado sobre silício e sobre um fio de tungsténio com 0,5 mm de diâmetro (porta substratos inicial).

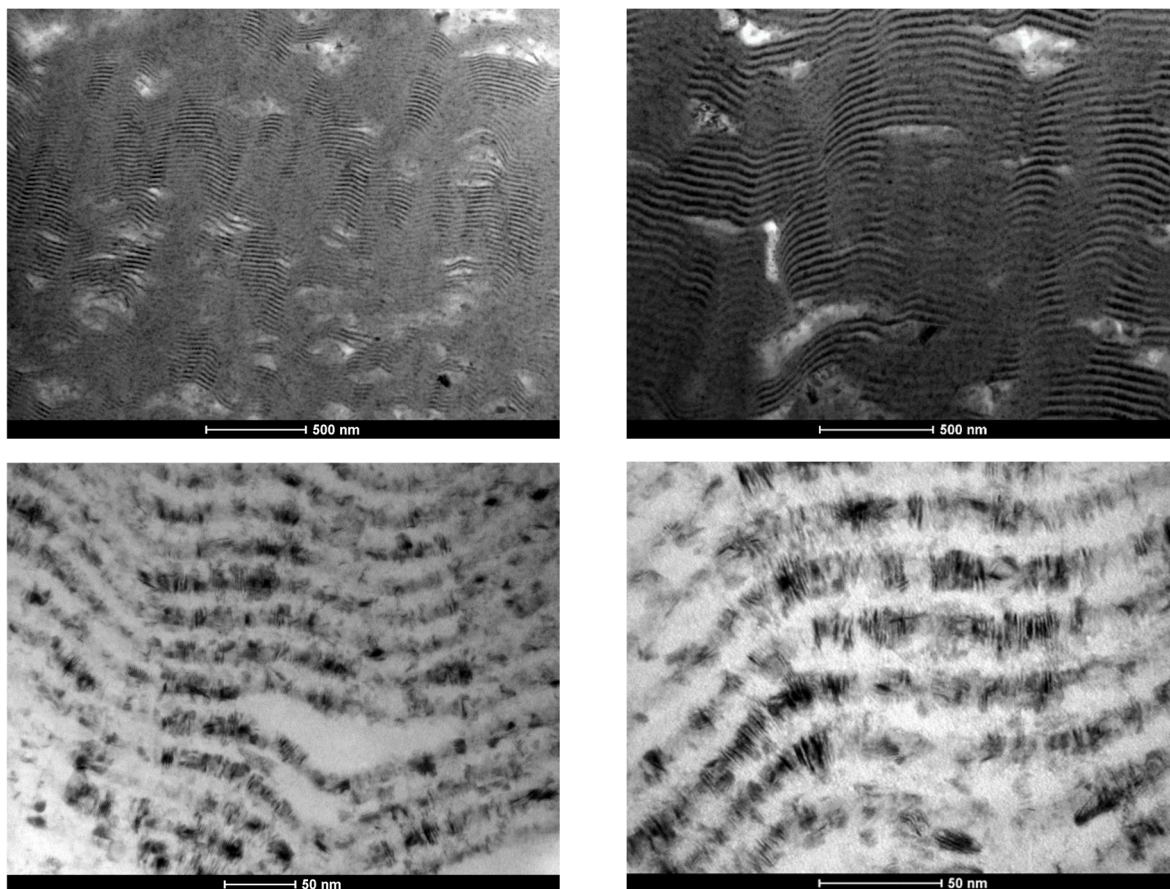


**Figura 3.1 – Imagens BSE SEM de filmes multicamada depositados sobre a) silício e b) fio de tungsténio (Ni/Al\_V\_0,5\_25\_I), com indicação da espessura total.**

Pela análise das figuras 3.1 a) e b) é claramente perceptível que existe uma diferença na espessura total dos filmes multicamada. Devido ao modo como os substratos revestidos são preparados, também a morfologia é diferente. O conjunto silício/filme é fraturado, enquanto que o fio revestido é embutido em resina, cortado e posteriormente polido (capítulo 2). Como a espessura total do filme depositado sobre o fio é inferior à espessura total do filme depositado sobre silício, no fio o período será inferior ao indicado na tabela B.1.

As primeiras deposições foram realizadas com o porta-substratos existente no DEM, utilizando fios com  $\phi = 0,2$  mm (Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S e Ni/Al\_V\_0,2\_50\_S). Na figura 3.2 são apresentadas imagens da secção transversal de um filme multicamada com 25 nm de período observado em TEM. Este filme apresenta defeitos e zonas em que não se distinguem as camadas alternadas de Ni (+ escuras) e Al (+ claras), bem como zonas com as camadas bem definidas. De acordo com um trabalho prévio [31], os defeitos parecem corresponder a zonas em que aparentemente ocorreu reação durante o processo de deposição com formação da fase intermetálica  $Al_3Ni$ .

<sup>14</sup> Do inglês Back-scattered Electron



**Figura 3.2 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período (Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S).**

Nas zonas em que as camadas alternadas ricas em Ni e Al são perfeitamente perceptíveis, é possível medir o período como ilustrado na imagem STEM da figura 3.3. O valor medido é igual ao pretendido e ligeiramente inferior ao estimado pela equação 2.2, devido à diferença de espessuras no substrato de silício e no fio.

A indexação dos padrões de difração de elétrons do filme Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S revela maioritariamente a presença das fases cúbicas de faces centradas (cfc) Ni e Al (figura 3.4).

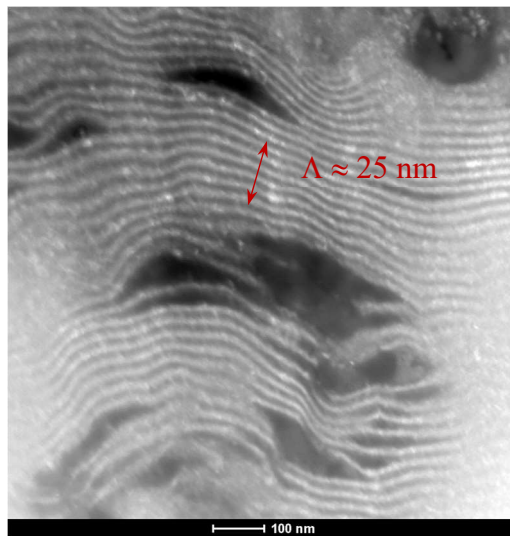


Figura 3.3 – Imagem STEM de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período (Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S).

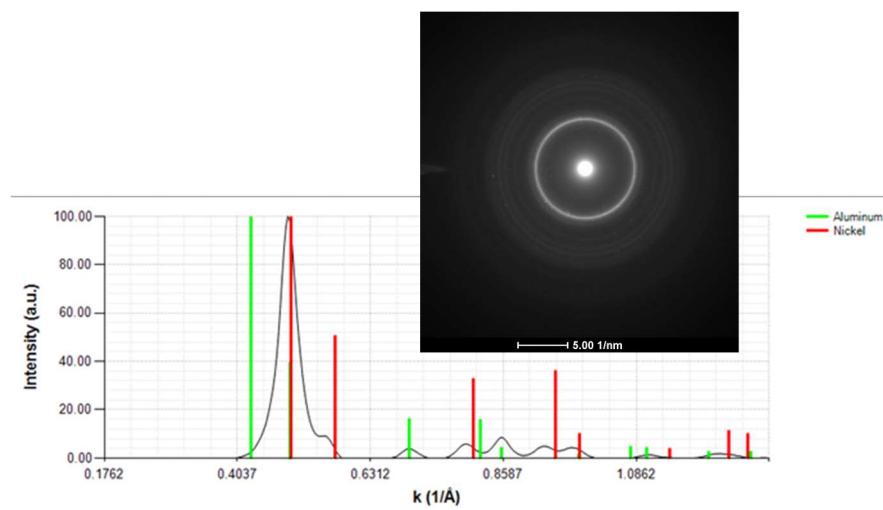


Figura 3.4 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período e respectiva indexação.

Na figura 3.5 são apresentadas imagens TEM da secção transversal de um filme com período de 50 nm. Para multicamadas de maiores períodos, como o número de interfaces é menor os fenômenos de “intermixing” são menos notórios, pelo que havia a expectativa de que os defeitos/regiões que aparentemente já tinham reagido diminuíssem, mas tal não se verificou. Neste caso, os defeitos são em menor número, mas de maior dimensão, pelo que são apresentados padrões de difração de elétrons numa zona isenta de defeitos e numa zona que incluía um defeito de maior dimensão (figura 3.6).

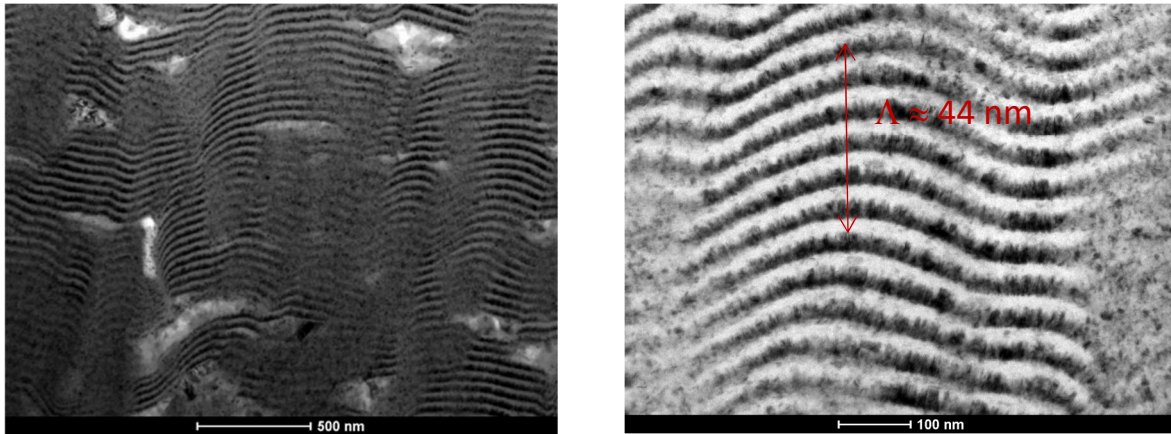


Figura 3.5 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período (Ni/Al\_V\_0,2\_50\_S).

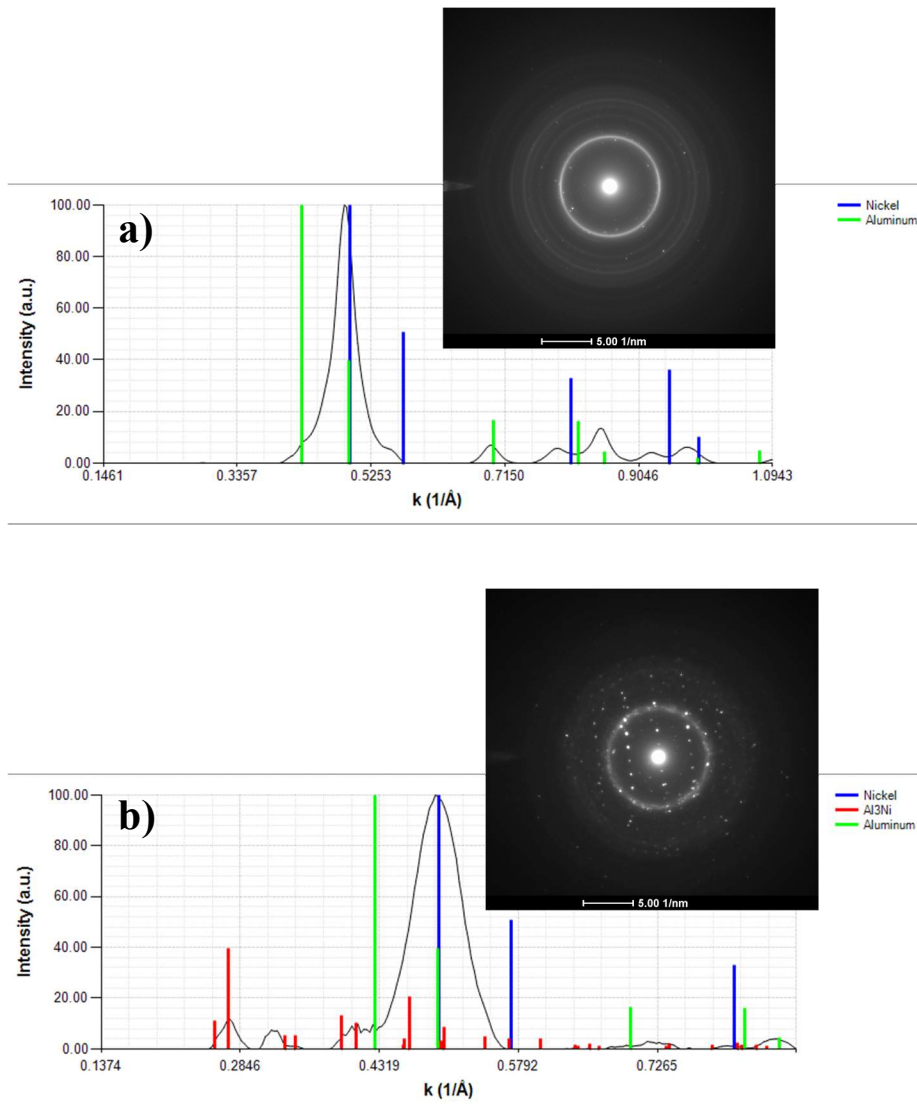


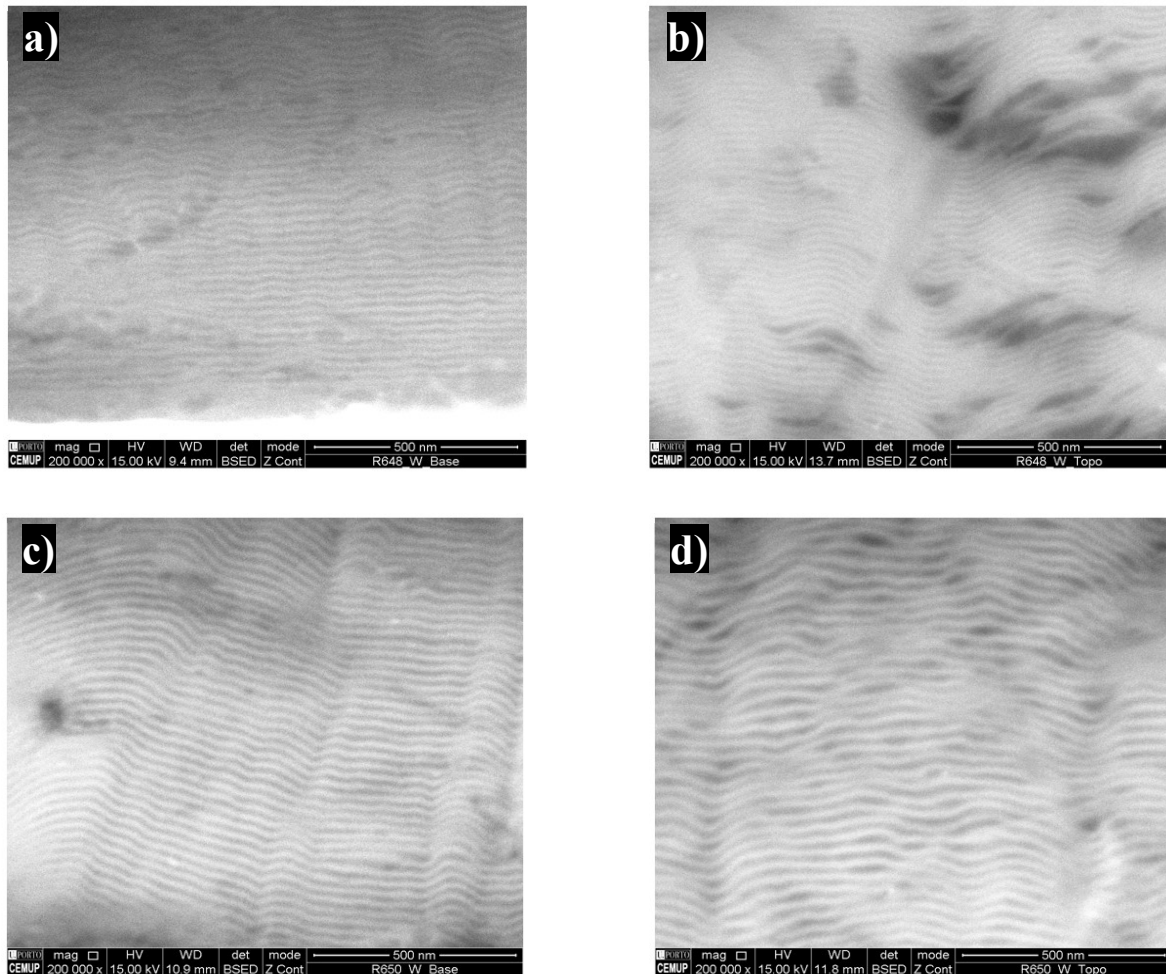
Figura 3.6 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período e respetiva indexação, numa zona a) isenta de defeitos e b) com defeitos.

Na zona com defeitos, para além do níquel e do alumínio, é também identificada a presença da fase  $Al_3Ni$  ortorrômbica, em concordância com o observado em filmes Ni/Al depositados sobre fios de nitinol [31]. Tal como referido, a presença desta fase intermetálica indica que nas zonas correspondentes aos defeitos provavelmente já ocorreu reação. Com efeito, a fase  $Al_3Ni$  é frequentemente reportada na literatura como a primeira a ser formada em multicamadas Ni/Al [21,22].

Posteriormente, filmes multicamada Ni/Al foram depositados sobre fios de tungsténio com diâmetro de 0,5 mm (Ni/Al\_V\_0,5\_25\_S e Ni/Al\_V\_0,5\_25\_I), de forma a estudar os efeitos que a curvatura do fio poderia ter sobre o aspeto das multicamadas e também a influência da potência aplicada a cada um dos alvos. O filme Ni/Al\_V\_0,5\_25\_I foi depositado utilizando potências mais baixas. Na figura 3.7 são apresentadas imagens da secção transversal destes filmes observados em SEM.

Para estes revestimentos dividiu-se o fio em 3 partes distintas (topo, meio e base), correspondendo a base à parte do fio mais próxima do porta substratos e o topo à parte do fio na extremidade solta (porta substratos inicial).

A análise da figura 3.7, permite constatar que na base os filmes praticamente não apresentam defeitos e as diferentes camadas estão bem definidas (figura 3.7 a) e c)). Na base dos fios o escoamento de calor através do porta substratos de cobre é mais eficaz, pelo que a temperatura a que o filme está sujeito durante a deposição é menor do que na parte do fio correspondente ao topo. No topo (figura 3.7 b) e d)) aparecem os defeitos já referidos anteriormente, com a diferença de que na figura 3.7 d) a dimensão dos defeitos é muito inferior; indicador de que a diminuição das potências de deposição teve um efeito positivo no aspeto da multicamada. A diminuição das potências de deposição resulta numa diminuição da temperatura de deposição, sendo menor a possibilidade de ocorrência de reação durante o processo de deposição e, conseqüentemente, é possível evitar/diminuir a presença de defeitos.



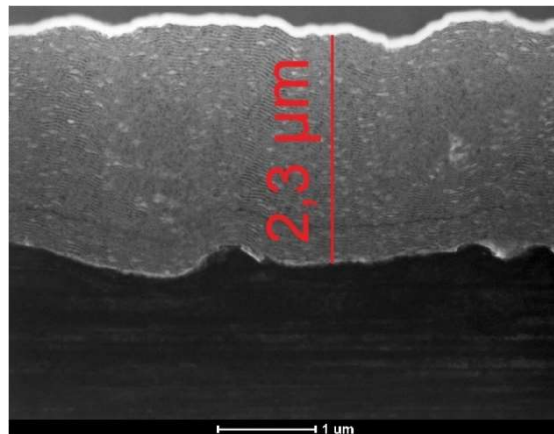
**Figura 3.7 –** Imagens BSE SEM de multicamadas Ni/Al com 25 nm de período, a) e b) correspondem à base e topo do fio, respetivamente, (filme Ni/Al\_V\_0,5\_25\_S) e c) e d) correspondem à base e topo do fio, respetivamente, (filme Ni/Al\_V\_0,5\_25\_I).

De notar que não existe uma diferença significativa a nível de defeitos se se tiver em consideração os filmes Ni/Al das figuras 3.2 e 3.7 b), pelo que o diâmetro do fio aparentemente não influencia a presença de defeitos. Aumentando o diâmetro do fio, ou seja, diminuindo o efeito da curvatura da superfície a revestir, os resultados foram idênticos aos observados nos fios com  $\phi = 0,2$  mm.

Os resultados apresentados evidenciam que existe uma clara diferença entre os filmes correspondentes à base e ao topo dos fios, sendo que a base não apresenta defeitos significativos e o topo apresenta defeitos grosseiros. Deste modo, por forma a permitir o contacto da extremidade superior do fio com o cobre e assim reduzir o aquecimento do topo do fio, foi desenvolvido um novo porta substratos (capítulo 2).

### Porta substratos novo

O novo porta substratos é mais largo que o porta substratos inicial (figura 2.1), o que pode implicar maiores diferenças entre a espessura total dos filmes depositados no substrato de silício e sobre o fio de tungstênio. Na figura 3.8 é apresentada uma imagem TEM de um filme Ni/Al depositado sobre fio com recurso ao novo porta substratos com indicação da espessura total.



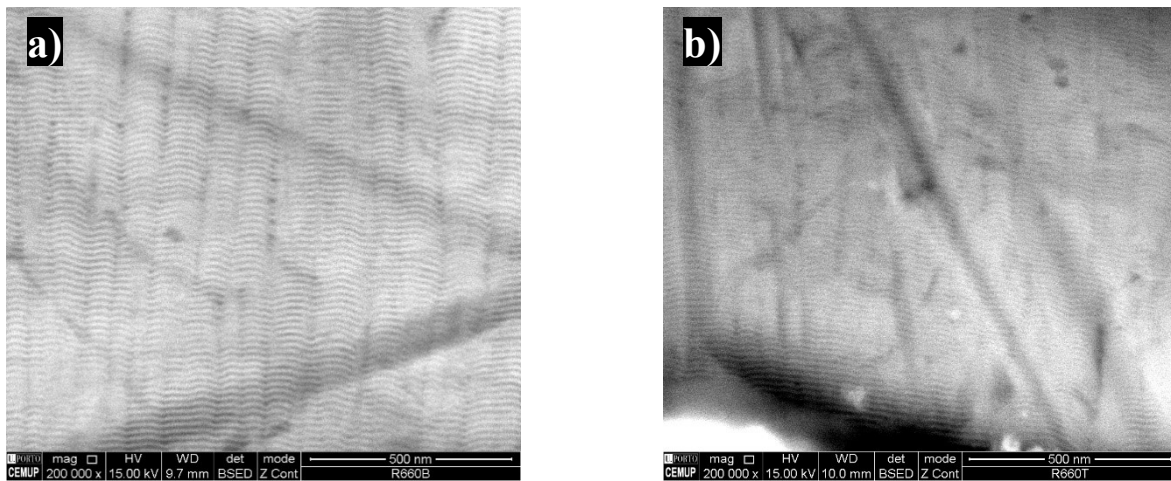
**Figura 3.8 – Imagem BF TEM de um filme depositado sobre fio de tungstênio (Ni/Al\_N\_0,05\_50\_S) com recurso ao novo porta substratos.**

Para este filme, a espessura medida por perfilometria no silício é de 3,1 µm. Esta diferença de espessuras tem como consequência direta um decréscimo do período dos filmes depositados sobre fios relativamente ao pretendido.

As deposições com o porta substratos novo foram realizadas com fios de diferentes diâmetros. Por forma a caracterizar os filmes após deposição e após ignição de dois modos distintos, algumas deposições foram repetidas.

O filme Ni/Al depositado sobre um fio com 0,5 mm de diâmetro (Ni/Al\_N\_0,5\_25\_S) foi dividido em três partes distintas (base, meio e topo) e analisado por SEM para avaliar as melhorias que o novo porta substratos poderia trazer. Comparando o filme correspondente à base e ao topo (figura 3.9), constata-se que em ambos os casos praticamente não existem defeitos, observando-se apenas alguns riscos provenientes da etapa de polimento. A estrutura multicamada surge mais bem definida na base do fio revestido.

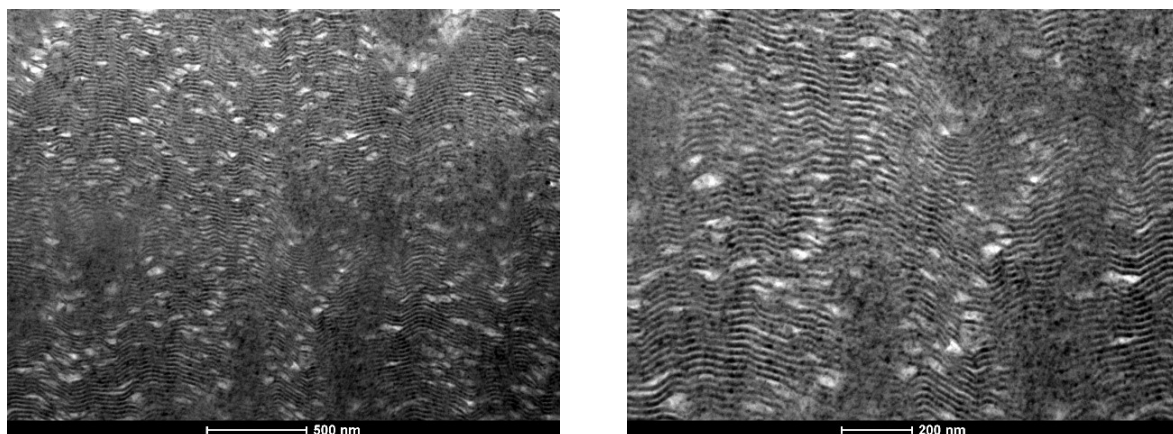




**Figura 3.9 – Imagens BSE SEM de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período (Ni/Al\_N\_0,5\_25\_S), a) base e b) topo do fio.**

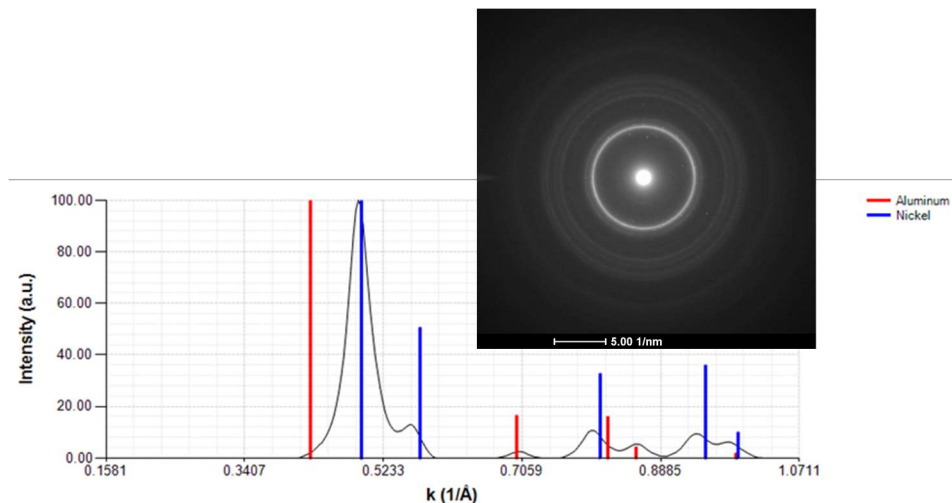
Ao comparar as figuras 3.7 b) e 3.9 b), é possível confirmar que as zonas de defeitos que apareciam na multicamada da figura 3.7 b) praticamente desapareceram, o que indica que o novo porta substratos permite um escoamento do calor na zona do topo do fio mais eficiente. Este resultado é muito positivo, na medida em que o porta substratos desenvolvido veio permitir uma melhoria na qualidade das multicamadas.

Filmes com 25 nm de período foram também depositados sobre fios com 0,05 mm de diâmetro (Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S). De igual modo, um dos fios foi cortado em três partes distintas (base, meio e topo), sendo a base e o topo utilizados para a caracterização por TEM após deposição (figura 3.10).



**Figura 3.10 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período correspondente à base do fio W (Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S).**

Nas imagens da figura 3.10 é visível a presença de alguns defeitos, embora de dimensões reduzidas, bem como zonas em que não se distinguem bem as camadas. Contudo, as camadas ricas em Ni e Al são perfeitamente perceptíveis. Tratando-se da base do fio, já era de esperar que os defeitos fossem reduzidos. Neste caso, por difração de elétrons, apenas foi possível identificar a presença de alumínio e níquel, como ilustra a figura 3.11.



**Figura 3.11 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Al com 25 nm de período correspondente à base do fio e respetiva indexação.**

Utilizando o fio de menor diâmetro, foi efetuada uma deposição cujo objetivo era obter um filme com 50 nm de período (Ni/Al\_N\_0,05\_50\_S). Após deposição, o fio revestido foi também dividido em três partes (base, meio e topo). A análise por TEM do fio revestido correspondente à base e ao topo do fio é apresentada nas figuras 3.12 e 3.13, respetivamente. Quer na base, quer no topo, o filme apresenta alguns defeitos de pequena dimensão, embora ligeiramente maiores que os observados para o período de 25 nm, tal como sucedido com o porta substratos inicial. Relativamente ao porta substratos inicial (figura 3.2), o tamanho dos defeitos é menor, mas estes aparecem em maior quantidade. De notar, no entanto, que no caso do porta substratos inicial o fio tem 0,2 mm de diâmetro e não 0,05 mm. Comparando a base (figura 3.12) com o topo (figura 3.13) do fio com 0,05 mm de diâmetro revestido, constata-se que os defeitos apresentados são semelhantes, não existindo diferenças significativas. Um dos objetivos do desenvolvimento do novo porta substratos passava por tornar os filmes uniformes, ou seja, que no topo e na base do fio o filme fosse idêntico. A possibilidade de ter um filme uniforme ao longo de todo o fio pode ser determinante na etapa de ignição. Fixando ambas as extremidades do fio ao porta-substratos

de cobre, foi possível dissipar o calor de uma forma mais eficaz durante a deposição, e assim otimizar os filmes na parte correspondente ao topo do fio, onde estes apresentavam maior quantidade de defeitos.

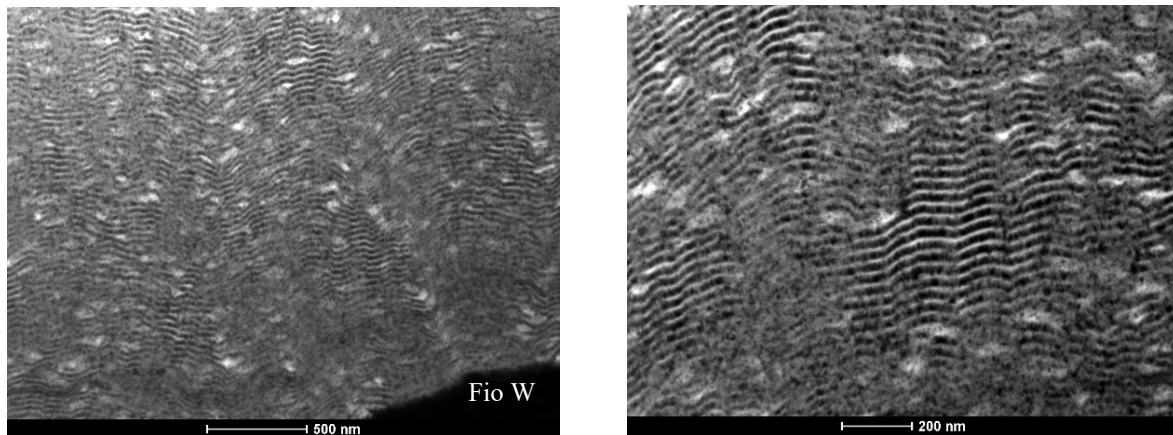


Figura 3.12 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período correspondente à base do fio W (Ni/Al\_N\_0,05\_50\_S).

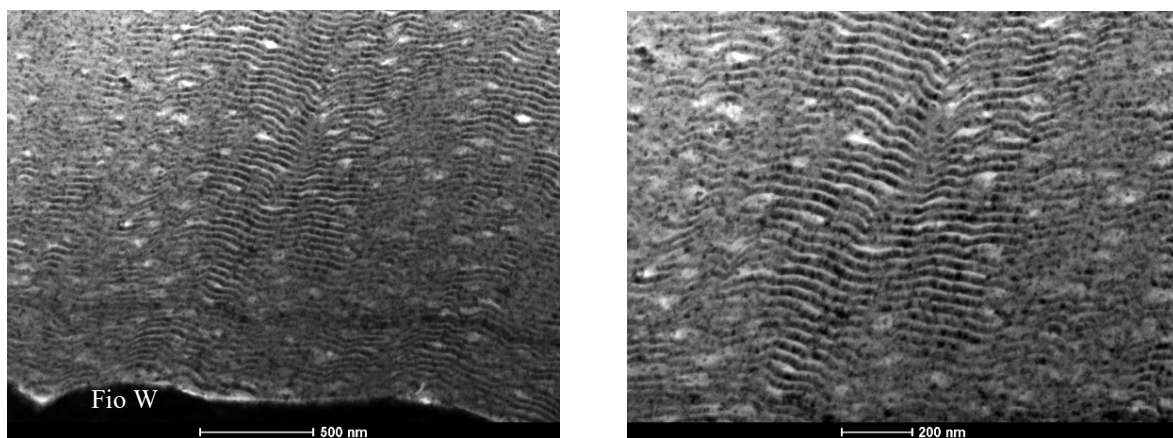


Figura 3.13 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Al com 50 nm de período correspondente ao topo do fio W (Ni/Al\_N\_0,05\_50\_S).

Nas imagens de menor ampliação das figuras 3.12 e 3.13 observa-se, próximo da interface com o fio de tungstênio, uma camada de Ni (escura) mais espessa, pois a fonte associada ao alvo de alumínio veio abaixo aos 8 minutos de deposição.

Em todos os padrões de difração de elétrons do filme Ni/Al\_N\_0,05\_50\_S foram apenas identificadas as fases cfc Ni e Al, à semelhança do filme de menor período depositado em condições idênticas (figura 3.11).

### 3.1.2. Ni/Ti

Filmes multicamada Ni/Ti foram depositados substituindo o alvo de Al por um alvo de Ti. Por um lado, o sistema Ni-Ti é menos energético que o Ni-Al, com a entalpia de formação de NiTi inferior à de AlNi (tabela 1.1). Por outro lado, o Ni e o Ti reagem a temperaturas não tão baixas quanto o Ni e o Al [32,39]. Como se pode constatar pelas imagens da figura 3.14, a análise por TEM de filmes Ni/Ti depositados sobre fios com 0,2 mm de diâmetro revela multicamadas bem definidas e isentas de defeitos, ao contrário das multicamadas Ni/Al. Este resultado confirma uma vez mais que os defeitos nos filmes Ni/Al resultam da ocorrência de reação durante o processo de deposição devido ao aquecimento, sobretudo no topo dos fios colocados no porta substratos inicial. A inexistência de defeitos nos filmes Ni/Ti, mesmo utilizando o porta substratos inicial, é justificada pelo facto do Ni e Ti reagirem a temperaturas da ordem dos 400 °C [39]. Nos filmes Ni/Ti é possível distinguir as camadas alternadas ricas em Ni (+ escuras) e Ti (+ claras), ao longo de toda a espessura (figura 3.14).

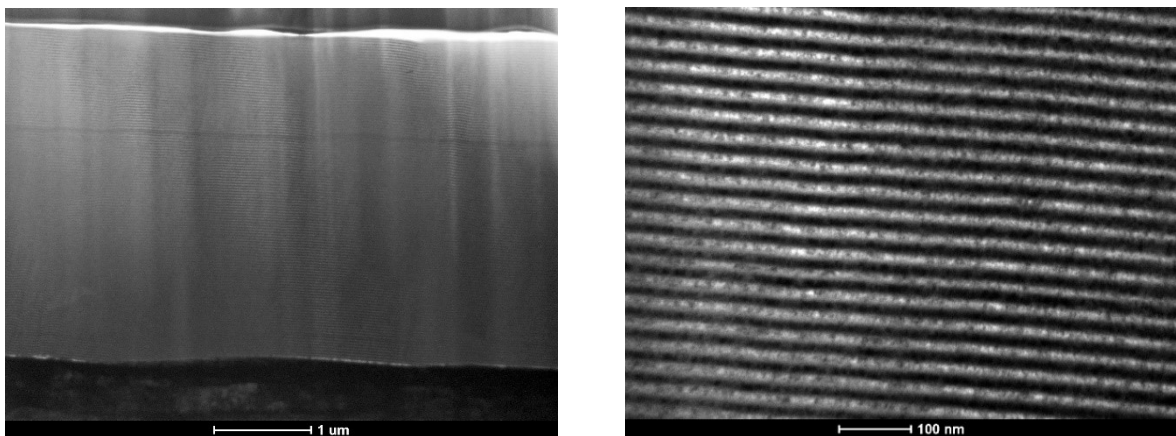


Figura 3.14 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações de um filme multicamada Ni/Ti com 25 nm de período (Ni/Ti\_V\_0,2\_25\_S).

Na imagem STEM da figura 3.15 do filme Ni/Ti\_V\_0,2\_25\_S foi efetuada uma medição para avaliar o período, cujo valor é ligeiramente superior ao pretendido (25 nm).

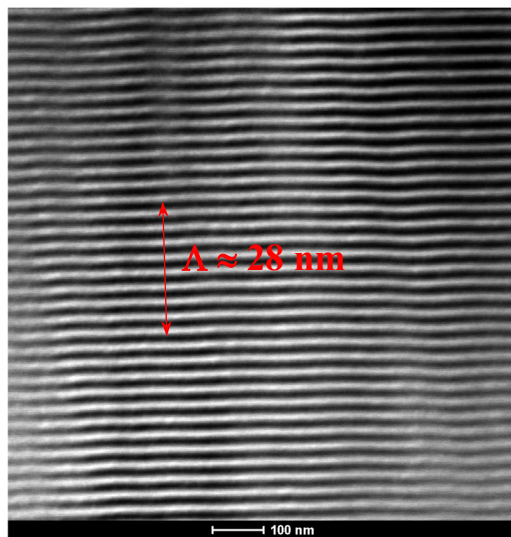


Figura 3.15 – Imagem STEM de um filme multicamada Ni/Ti com 25 nm de período (Ni/Ti\_V\_0,2\_25\_S).

Os padrões de difração de elétrons deste filme indicam apenas a presença da fase cfc Ni e da fase hexagonal compacta (hc)  $\alpha$ -Ti, independentemente de serem obtidos em zonas mais próximas da interface com o substrato, superfície, ou interior do filme multicamada. Tal como expectável, por SAED não foram detetadas quaisquer fases intermetálicas. A título de exemplo é apresentado na figura 3.16 um padrão de difração correspondente ao interior do filme Ni/Ti\_V\_0,2\_25\_S.

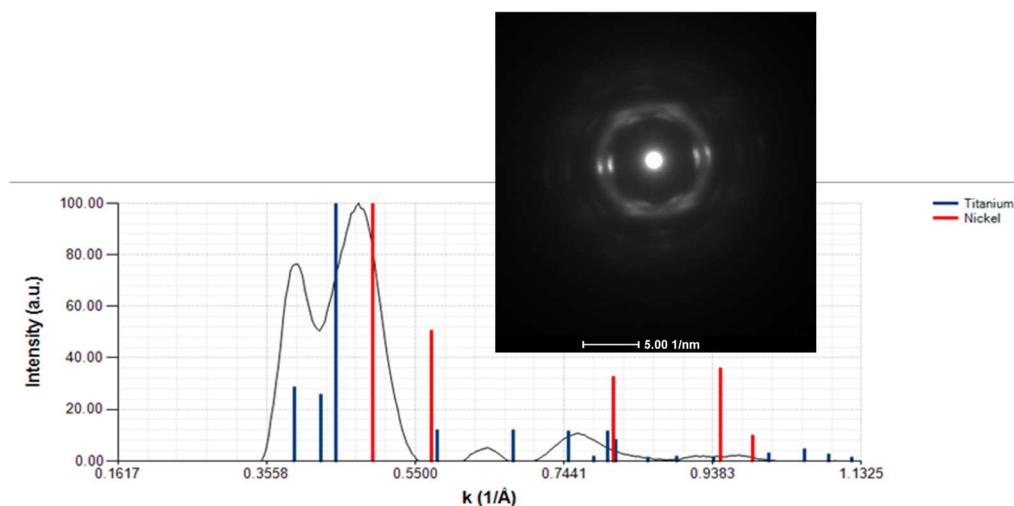


Figura 3.16 – Padrão SAED de um filme multicamada Ni/Ti com 25 nm de período e respetiva indexação.

## 3.2. Após ignição

Todos os revestimentos analisados neste ponto foram sujeitos a uma ignição por descarga elétrica de 9V e posteriormente caracterizados por SEM ou TEM.

### 3.2.1. Ni/Al

Na figura 3.17 são apresentadas imagens da secção transversal de um filme analisado por TEM após várias tentativas de ignição. Este filme foi depositado sobre um fio de W com  $\phi = 0,2$  mm, utilizando o porta substratos inicial, com o objetivo de obter uma multicamada com 25 nm de período (Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S).

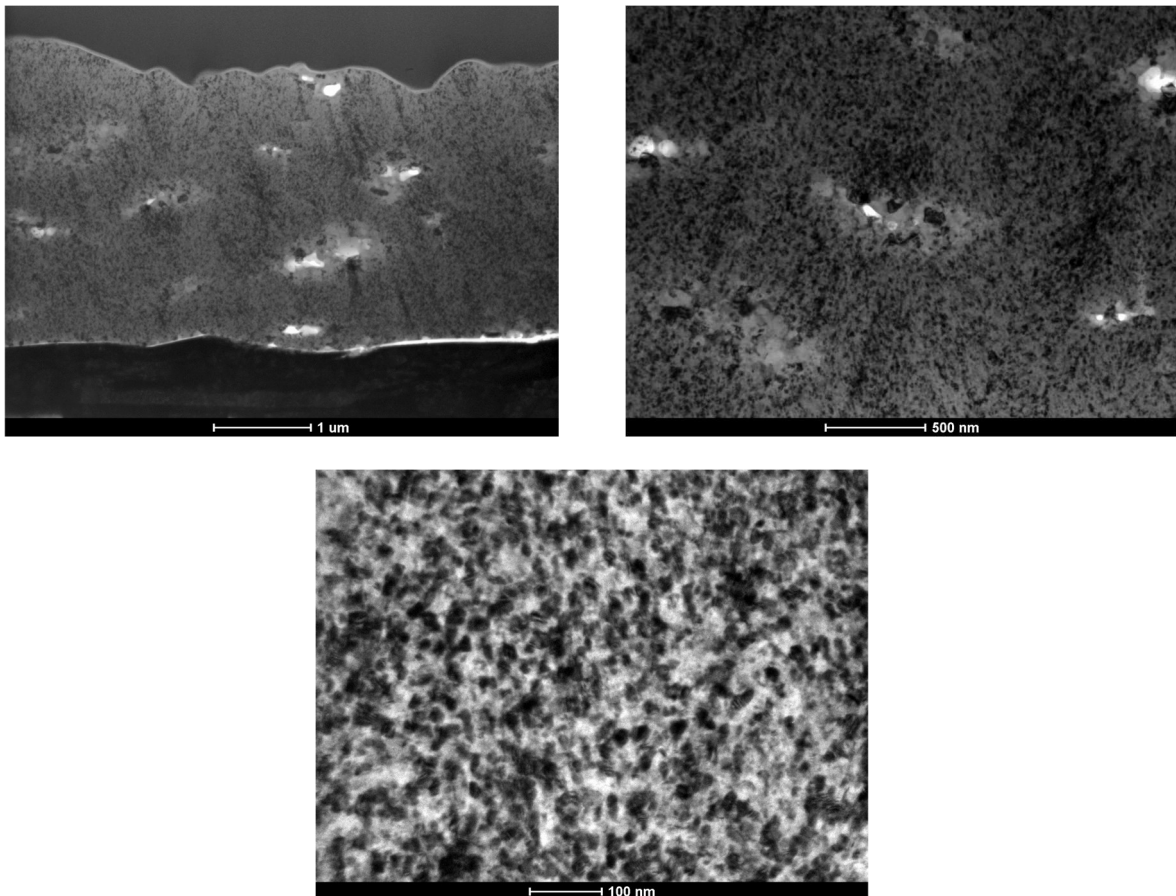


Figura 3.17 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S após ignição.

Pela análise da figura 3.17, é possível afirmar que ocorreu reação entre níquel e alumínio, com desaparecimento da multicamada Ni/Al, não sendo possível distinguir quaisquer camadas ao longo de toda a espessura do revestimento. Grãos equiaxiais de tamanho nanométrico ( $< 100$  nm) são observados, o que indica que a reação não foi autopropagável, pois neste caso seriam atingidas temperaturas elevadas com o consequente aumento do tamanho de grão. De notar que durante a ignição não se observou nenhum “flash”. Nas imagens de menor ampliação são visíveis zonas de defeitos mais claras, logo mais ricas em Al, tal como após deposição (figura 3.2), indicativo de que os defeitos não desaparecem, mesmo tendo ocorrido reação. A indexação dos padrões de difração de elétrons obtidos por SAED revela maioritariamente a presença da fase AlNi desejada. No entanto, tal como demonstra a figura 3.18, nalguns padrões de difração, para além da fase AlNi é também detetada a presença da fase  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , o que está de acordo com uma composição química global ligeiramente deficitária em níquel (tabela 3.1).

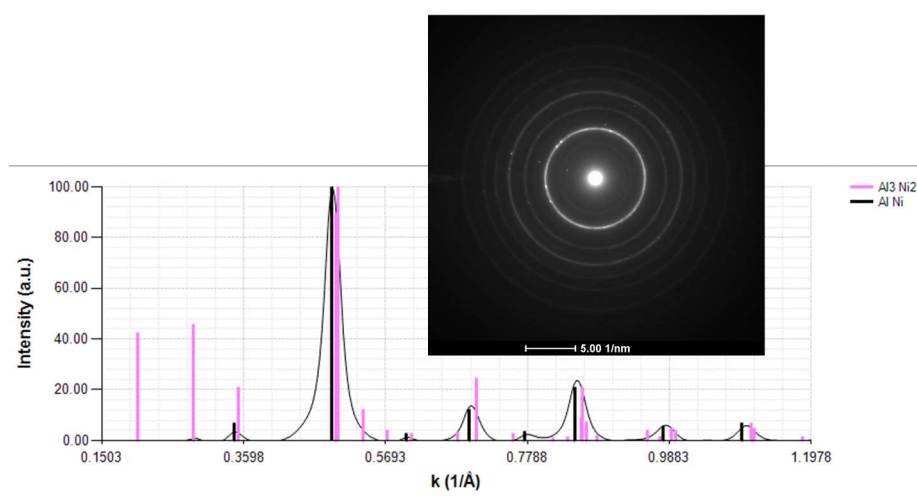
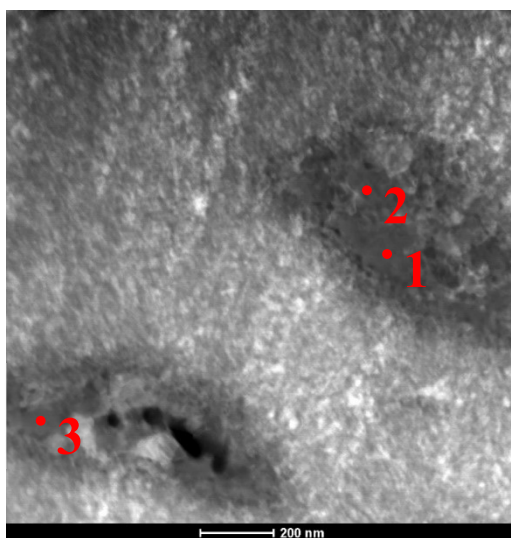


Figura 3.18 – Padrão SAED do filme Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S após ignição e respetiva indexação.

Ao adquirir padrões de difração em zonas com defeitos é ainda possível identificar a fase  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , à semelhança dos filmes após deposição (figura 3.6).

Na imagem em modo STEM da figura 3.19, correspondente a uma zona do filme Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S com defeitos, são assinalados 3 pontos em que foi realizada análise por EDS para avaliação da composição química. Os resultados de EDS são apresentados na tabela 3.2.



**Figura 3.19 – Imagem STEM do filme Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S após ignição com indicação dos pontos onde foi efetuada análise por EDS.**

**Tabela 3.2 – Resultados de EDS nos pontos assinalados na figura 3.19.**

Ponto	Al (%at.)	V (%at.)	Ni (%at.)
1	66	1	33
2	64	1	35
3	65	1	34

Com recurso à figura 3.19 e à tabela 3.2, é possível confirmar uma vez mais que as zonas de defeitos são ricas em alumínio, com uma composição química consentânea com a fase intermetálica  $Al_3Ni$ .

Na figura 3.20 são apresentadas imagens TEM da secção transversal de um filme com  $\Lambda = 50$  nm (Ni/Al\_V\_0,2\_50\_S) após ignição. Neste caso, após ignição ainda são perceptíveis camadas alternadas mais ricas em Ni e mais ricas em Al. No entanto, observando em mais detalhe a multicamada, confirma-se que as camadas mais ricas em alumínio (camadas mais claras) são mais espessas em comparação com o mesmo filme após deposição (figura 3.5). Tendo em conta que se realizou a ignição da multicamada, é possível que tenha ocorrido uma reação parcial entre Ni e Al dando origem a um filme constituído por camadas de uma fase intermetálica rica em Al alternadas com camadas de Ni. Este facto é suportado pelos resultados de difração de eletrões, onde são indexadas as fases Ni e  $Al_3Ni$ . Na indexação da figura 3.21 aparece indicada a fase Al, mas não existe qualquer pico de difração que apenas corresponda a esta fase.



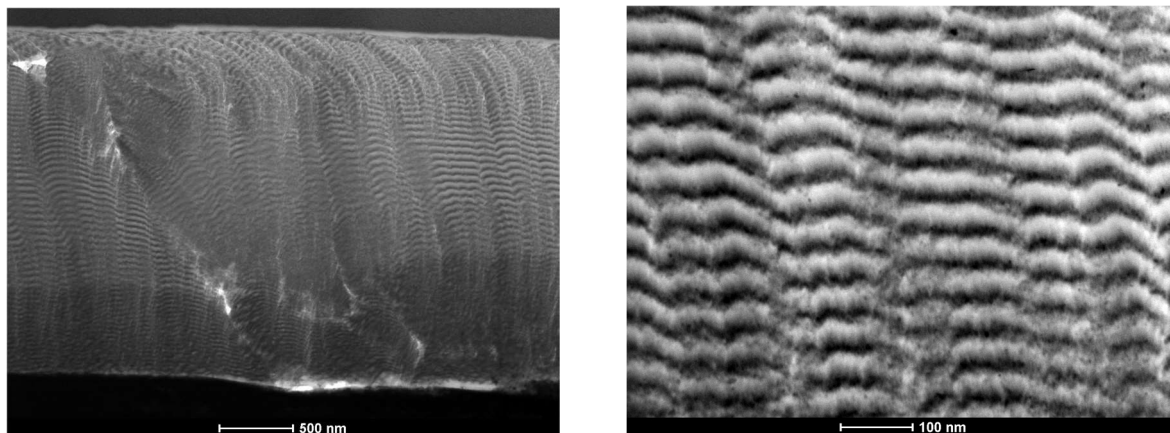


Figura 3.20 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al\_V\_0,2\_50\_S após ignição.

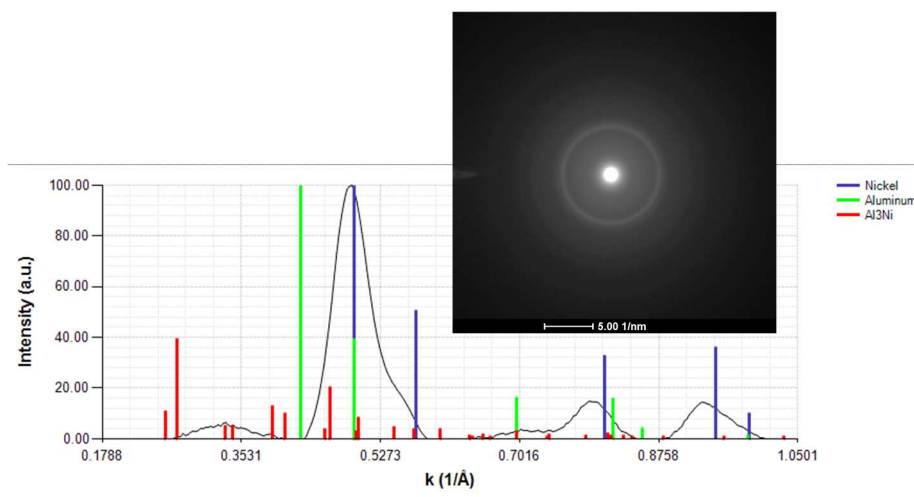
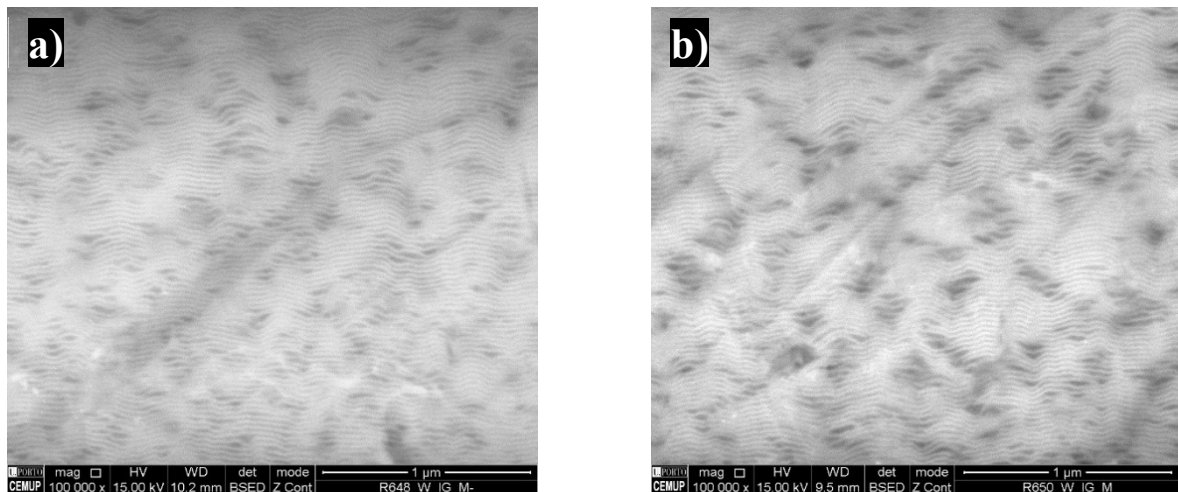


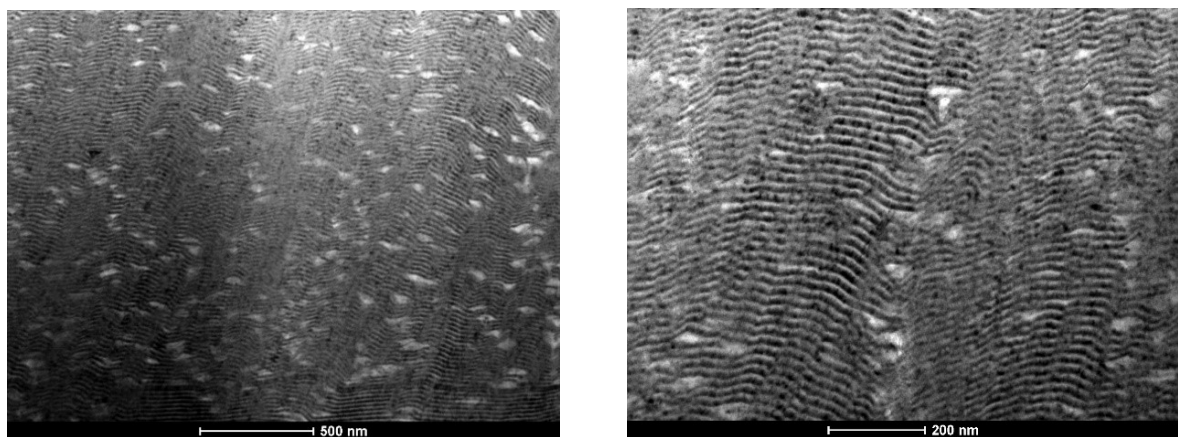
Figura 3.21 – Padrão SAED do filme Ni/Al\_V\_0,2\_50\_S após ignição e respectiva indexação.

Como referido no subcapítulo 3.1, os fios com 0,5 mm de diâmetro revestidos com filmes multicamada depositados com recurso ao porta substratos existente no DEM (Ni/Al\_V\_0,5\_25\_S e Ni/Al\_V\_0,5\_25\_I) foram cortados em 3 partes diferentes (topo, meio e base). Após preparação, a base e o topo foram observados por SEM, deixando o meio do fio para a ignição. Na figura 3.22, são apresentadas as secções transversais dos filmes, depositados com potências diferentes, analisados por SEM após ignição. Nestes filmes, as camadas ainda são bem perceptíveis, o que significa que não ocorreu reação. Comparando com o filme Ni/Al\_V\_0,2\_25\_S em que ocorreu reação (figura 3.17), a única diferença reside no diâmetro do fio. O aumento do diâmetro do fio não permitiu que houvesse reação.



**Figura 3.22 – Imagens BSE SEM de filmes correspondentes ao meio dos fios após ignição, a) Ni/Al\_V\_0,5\_25\_S e b) Ni/Al\_V\_0,5\_25\_I.**

O filme multicamada Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S, já depositado com recurso ao porta substratos desenvolvido no curso deste trabalho, foi produzido em duplicado, tendo assim dois fios ( $\phi = 0,05$  mm) revestidos idênticos. Esta duplicação teve como objetivo testar os dois modos de ignição descritos no capítulo 2. Um destes fios foi dividido em três partes distintas (base, meio e topo), tendo sido utilizado o modo I para a ignição da parte correspondente ao meio. A secção transversal do filme após esta ignição foi observada por TEM (figura 3.23).



**Figura 3.23 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S após ignição pelo modo I.**

Na figura 3.23 é possível constatar que não ocorreu reação, pois a multicamada continua bem definida após a ignição. Pelo modo I, um filme idêntico, mas de maior período (Ni/Al\_N\_0,05\_50\_S), também não reagiu. Estes resultados indicam que o modo I pode não

ser o mais adequado para promover a ocorrência de reação autopropagável. Nos filmes multicamada depositados com o porta substratos inicial não se teve o cuidado de diferenciar o tipo de ignição. A deposição dos filmes multicamada em duplicado, utilizando o novo porta substratos, serviu exatamente para confirmar se ambos os modos de ignição eram eficazes.

No segundo fio do filme multicamada Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S foi então adotado o modo II de ignição, utilizando a totalidade do fio revestido. Na figura 3.24 é apresentada a secção transversal do filme observado em TEM após ignição.

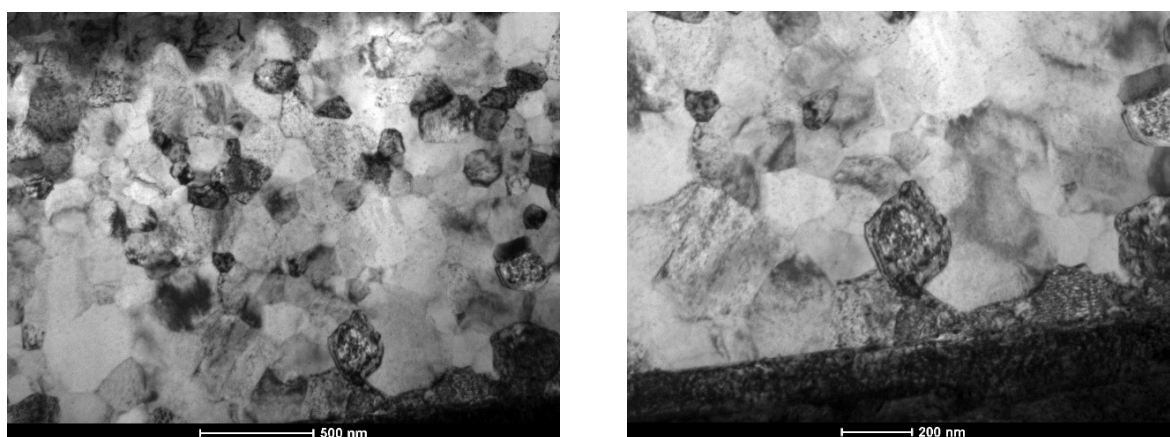


Figura 3.24 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S após ignição pelo modo II.

O filme Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S reagiu completamente (figura 3.24), e o tamanho de grão submicrométrico (~100 a 300 nm) aponta para a ocorrência de uma reação autopropagável. De facto, ao fazer passar corrente através das extremidades do fio de tungsténio não revestidas – ignição modo II – foi observado um “flash” como demonstra a figura 3.25. O vidro onde o fio foi colocado ficou esbranquiçado, o que indica que momentaneamente foi atingida uma temperatura elevada. O resultado desta ignição pelo



Figura 3.25 – Ignição do filme Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S pelo modo II.

modo II é muito positivo pois permitiu despoletar uma reação autopropagável, com a consequente libertação de calor.

Na indexação do padrão de difração de elétrons da figura 3.26 é possível confirmar a existência de reação com formação da fase AlNi desejada, por ser a fase intermetálica do sistema Ni-Al que possui maior entalpia de formação. Embora de acordo com a tabela 3.1, a composição química global do revestimento Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S deva ser aproximadamente equiatômica, com recurso à técnica de EDS no TEM (figura 3.27 e tabela 3.3) foi possível confirmar que existe um ligeiro enriquecimento em níquel. No entanto, tem de se ter em consideração que na análise EDS pontual o vanádio não foi quantificado, e que o vanádio tende a substituir o alumínio [37].

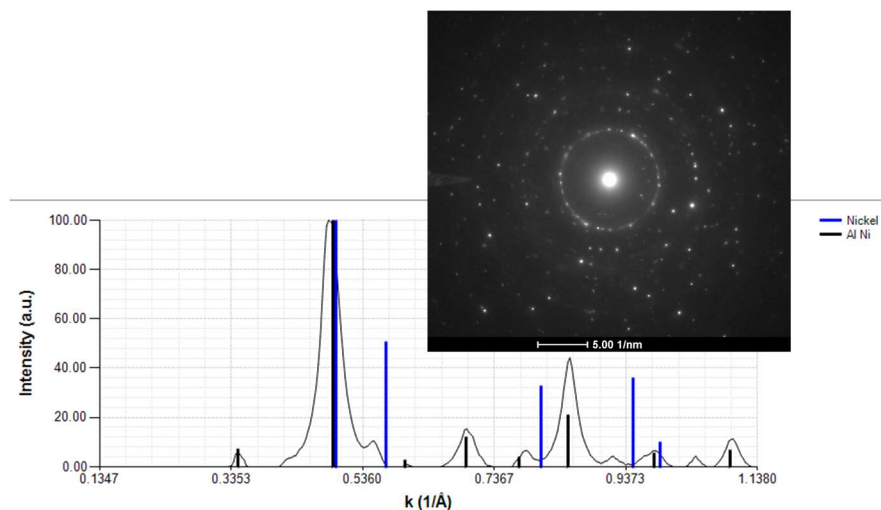


Figura 3.26 – Padrão SAED do filme Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S após ignição pelo modo II e respetiva indexação.

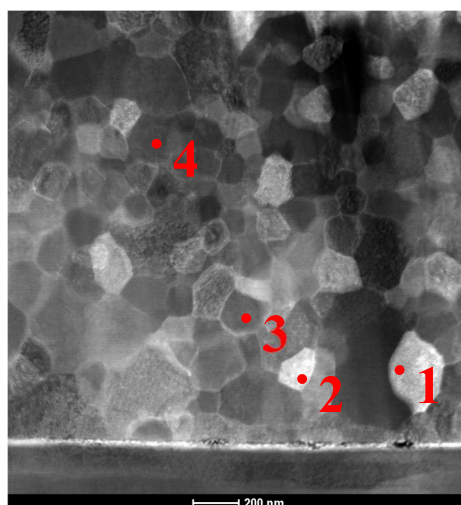


Figura 3.27 – Imagem STEM do filme Ni/Al\_N\_0,05\_25\_S após ignição pelo modo II, com indicação dos pontos onde foi efetuada análise por EDS.

Tabela 3.3 – Resultados de EDS nos pontos assinalados na figura 3.27.

Ponto	Al (%at.)	Ni (%at.)
1	44	56
2	42	58
3	41	59
4	40	60

No padrão de difração da figura 3.26, um dos picos não pertence à fase AlNi, pelo que a fase cfc Ni também aparece identificada, pois esse pico pode corresponder ao plano Ni (200), sendo o desvio justificado pela presença de alumínio no níquel ( $r_{Al} = 0,143$  nm,  $r_{Ni} = 0,125$  nm). No entanto, esta análise não permite provar de forma inequívoca a presença de Ni por reagir após reação autopropagável.

Face ao exposto, é possível concluir que existe uma diferença entre a ignição localizada (modo I) e a ignição através do fio de tungstênio (modo II), pois em fios com o mesmo diâmetro, revestidos com multicamadas com o mesmo período, apenas ocorreu reação autopropagável após ignição pelo modo II.

O modo II de ignição foi também aplicado a um fio com 0,2 mm de diâmetro, revestido com um filme multicamada com 25 nm de período (Ni/Al\_N\_0,2\_25\_S). Neste caso, o calor escoado para o substrato não permitiu a ocorrência de uma reação autopropagável, não tendo sido observado nenhum “flash”. Após ignição, o filme Ni/Al\_N\_0,2\_25\_S continua a ser constituído por camadas alternadas ricas em Ni e Al (figura 3.28).

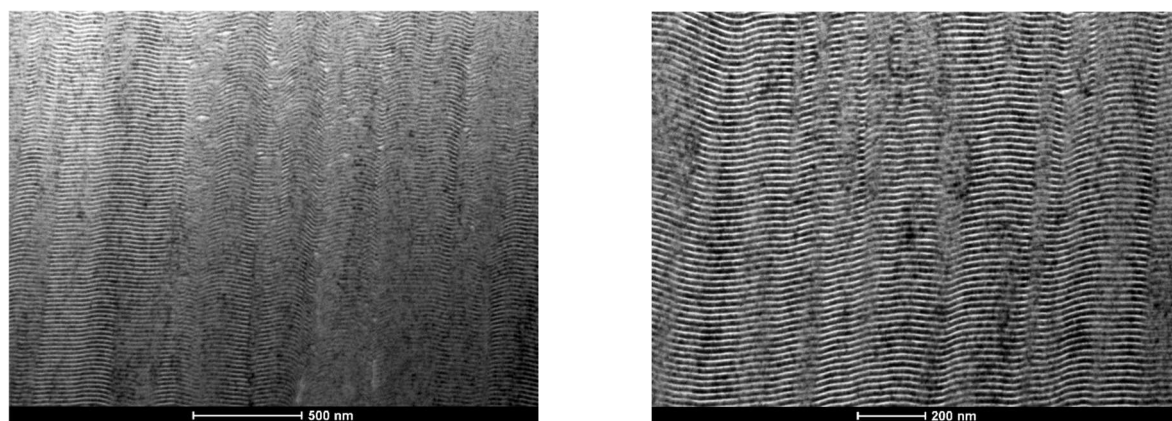


Figura 3.28 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Al\_N\_0,2\_25\_S após ignição pelo modo II.

Rabinovich et al. [19] demonstraram que na presença de um substrato há uma espessura total mínima para que em filmes Ni/Al a reação se possa tornar autopropagável. No caso dos fios revestidos, como a espessura total é sempre idêntica, isto significa que há uma razão espessura do filme/diâmetro do fio crítica, abaixo da qual não há autopropagação.

### 3.2.2. Ni/Ti

O filme multicamada Ni/Ti\_V\_0,2\_25\_S, depositado com recurso ao porta substratos existente no DEM, foi também submetido a uma ignição elétrica localizada. Na figura 3.29, é possível observar a secção transversal deste filme após ignição.

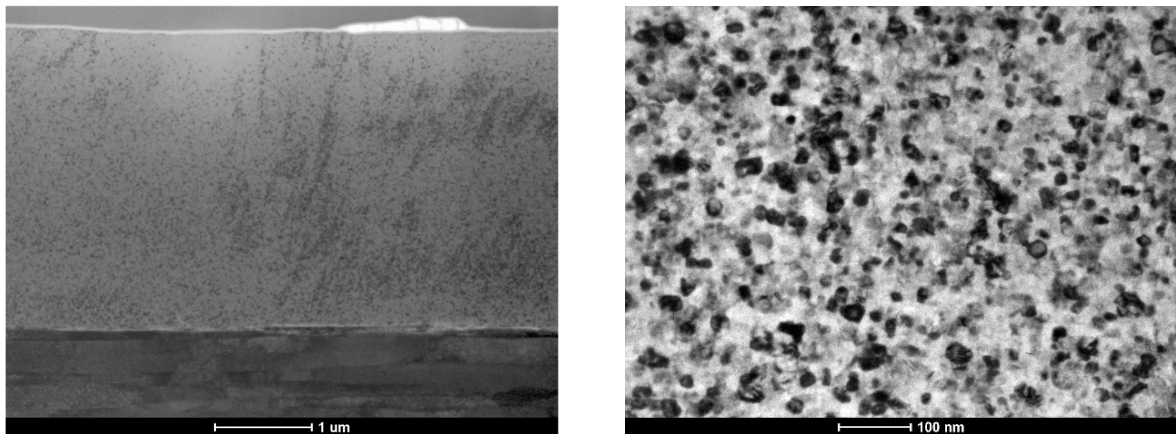


Figura 3.29 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Ti\_V\_0,2\_25\_S após ignição.

Analisando a figura 3.29, não existem vestígios da multicamada Ni/Ti, pelo que ocorreu reação entre Ni e Ti. De notar, contudo, que o tamanho de grão permanece nanométrico (30 a 50 nm), o que indica que não foram atingidas temperaturas elevadas, ou seja, a reação não foi autopropagável. Também não se observou nenhum flash. Através da indexação dos padrões de difração de elétrons confirma-se que se formou a fase desejada NiTi (figura 3.30), coerente com a composição química global do filme (tabela 3.1).

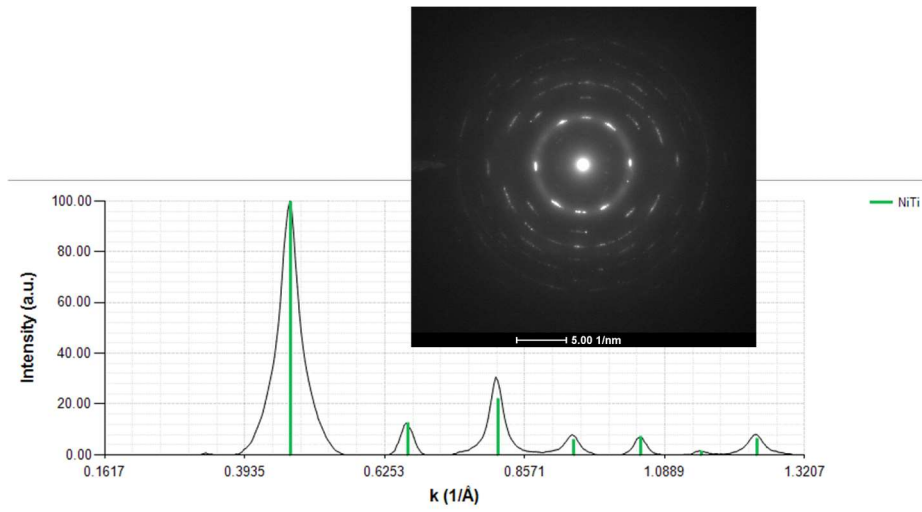


Figura 3.30 – Padrão SAED do filme Ni/Ti\_V\_0,2\_25\_S após ignição e respetiva indexação.

Aumentando o período da multicamada Ni/Ti, e fazendo a ignição por descarga elétrica localizada, constata-se que não ocorreu reação, sendo possível identificar camadas alternadas mais e menos ricas em Ti (figura 3.31). Neste caso, o aumento do período de 25 para 50 nm (aumento das distâncias de difusão), foi suficiente para impedir a reação entre Ni e Ti.

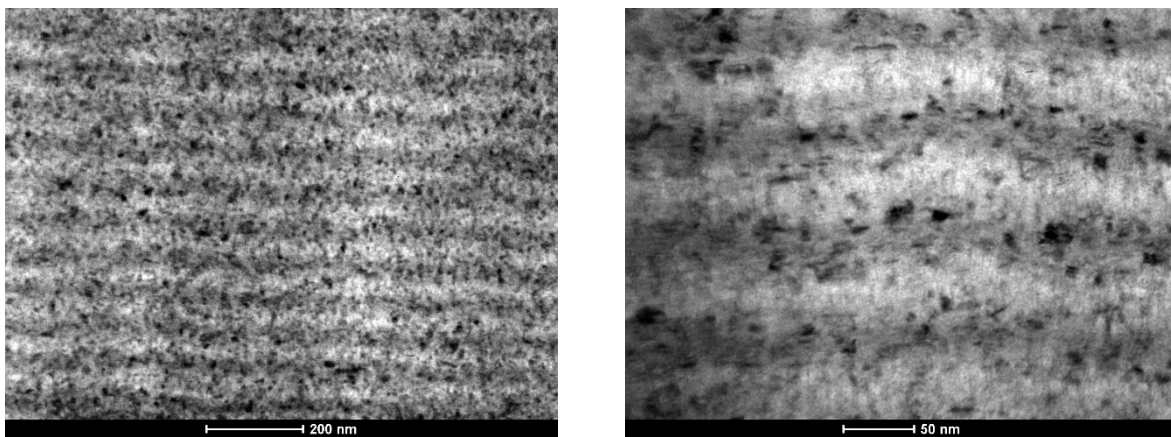


Figura 3.31 – Imagens BF TEM com diferentes ampliações do filme Ni/Ti\_V\_0,2\_50\_S após ignição.

## CONCLUSÕES

Filmes multicamada reativos de Ni e Al (ou Ti), com períodos de 25 e 50 nm, foram depositados sobre fios de tungstênio com diâmetros de 0,5, 0,2 e 0,05 mm, utilizando a técnica de pulverização catódica magnetron.

O principal objetivo deste trabalho consiste na otimização da deposição de multicamadas reativas sobre fios de tungstênio, com vista a evitar/reduzir os defeitos, e, simultaneamente, conseguir obter uma reação autopropagável libertando calor de forma a poder utilizar os fios revestidos em aplicações de autorreparação. Neste contexto, foi desenvolvido um porta substratos em cobre adequado ao revestimento de fios, que permite um escoamento de calor mais eficaz que o porta substratos existente no DEM.

O trabalho com fios de diâmetro reduzido foi particularmente desafiante, desde a etapa de polimento até à etapa de preparação dos fios revestidos para observação em SEM, sobretudo nos fios com  $\phi = 0,05$  mm, para não os dobrar, partir ou até perder devido à sua dimensão.

Da análise cuidada de todos os resultados apresentados, destacam-se as seguintes conclusões:

- i) Defeitos observados nos filmes Ni/Al – após deposição os filmes Ni/Al apresentam alguns defeitos ricos em Al, que correspondem a zonas em que ocorreu reação entre Ni e Al com formação da fase  $Al_3Ni$  durante o processo de deposição.
- ii) Redução das potências de deposição – ao reduzir as potências aplicadas aos alvos de Ni e Al foi possível otimizar as multicamadas após deposição, reduzindo de forma significativa a dimensão dos defeitos, sobretudo nos revestimentos de Ni/Al correspondentes ao topo dos fios (porta substratos inicial).
- iii) Porta substratos novo – ambas as extremidades dos fios de W foram fixadas ao porta substratos de cobre e assim o calor foi escoado de uma forma mais eficaz durante o processo de deposição. Este porta substratos também



permitiu endireitar e esticar o fio, o que era impossível anteriormente. Os resultados com o novo porta substratos foram muito positivos, pois praticamente não se observaram diferenças entre os filmes Ni/Al correspondentes à base e ao topo dos fios, tendo ainda também reduzido de forma significativa a dimensão dos defeitos comparativamente com os primeiros filmes Ni/Al.

- iv) Filmes multicamada Ni/Ti – após deposição os filmes Ni/Ti não apresentaram defeitos, mesmo quando depositados com o porta substratos existente no DEM, pelo que a otimização da deposição sobre fios foi focada no sistema Ni-Al.
- v) Diâmetro do fio – do estudo comparativo realizado resulta de forma clara que o diâmetro do fio é um dos fatores mais importantes para a ocorrência de reação nos filmes multicamada. Ao utilizar os fios de maior diâmetro, não foi possível promover a reação entre Ni e Al. Nalguns filmes Ni/Al e Ni/Ti depositados sobre fios com 0,2 mm de diâmetro ocorreu reação localizada, mas não de forma autopropagável através da totalidade do fio. Apenas no fio com  $\phi = 0,05$  mm revestido com um filme Ni/Al com  $\Lambda = 25$  nm é que se conseguiu obter uma reação autopropagável após ignição pelo modo II.
- vi) Modo de ignição – a forma como se realiza a ignição também se revelou importante. As ignições foram efetuadas de dois modos distintos, I) fazendo uma ignição localizada num ponto do fio revestido e II) fazendo passar corrente nas extremidades não revestidas do fio de W. O modo II permitiu melhores resultados, pois para fios com o mesmo diâmetro, revestidos com filmes Ni/Al com período de multicamada idêntico, só com o modo de ignição II é que ocorreu uma reação autopropagável.

A ocorrência de uma reação autopropagável, com a conseqüente libertação de calor e aumento de temperatura, confirma o potencial dos fios de tungstênio revestidos com multicamadas reativas como atuadores em sistemas de autorreparação. O calor libertado deve ser capaz de fundir um material reparador de baixo ponto de fusão, de modo a impedir a propagação de fendas em materiais metálicos.

**Trabalho Futuro**

No decurso deste estudo foram alcançados resultados significativos. No entanto, ficaram alguns aspetos por esclarecer. A disponibilidade do equipamento de pulverização catódica e o facto de apenas ser possível revestir um fio por deposição limitaram o número de fios para caracterização após deposição e ignição. De notar, também, que apenas nos últimos filmes se diferenciou o modo de ignição.

Como trabalho futuro sugere-se o revestimento de mais fios com filmes Ni/Al de forma a demonstrar de forma inequívoca a influência do período da multicamada e a influência do diâmetro do fio, utilizando o porta-substratos desenvolvido e o modo de ignição II. Como o sistema Ni-Ti é menos energético, devem ser testados fios com  $\phi = 0,05$  mm, revestidos com multicamadas com  $\Lambda = 25$  nm. Caso se obtenha uma reação autopropagável, repetir o procedimento para fios com  $\phi = 0,2$  mm e para filmes Ni/Ti com  $\Lambda = 50$  nm. Por fim, como os fios de maior diâmetro foram apenas analisados por SEM, se possível realizar a sua análise por TEM após preparação por FIB.



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E.L. Dreizin, Metal-Based Reactive Nanomaterials, *Prog. Energy Combust. Sci.* 35 (2009) 141–167.
- [2] D.P. Adams, Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, 576 (2015) 98–128.
- [3] T.W. Barbee Jr., T.P. Weihs, Method for Fabricating an Ignitable, Heterogeneous, Stratified Structure, U.S. Patent No. 5,547,715 (20 August 1996).
- [4] J.J. Moore, H.J. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction Parameters, *Progress in Materials Science*, 39 (1995) 243-273.
- [5] J.J. Moore, H.J. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling, *Progress in Materials Science*. 39 (1995) 275-316.
- [6] T.P. Weihs, Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils in K. Barnak, K. Coffey, *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications-Structure, Processing and Properties*; Woodhead Publishing Limited: Oxford, UK (2014).
- [7] J.A. Floro, Propagation of explosive crystallization in thin Rh–Si multilayer films, *J. Vac. Sci. Technol. A*.4 (1986) 631-636.
- [8] Y.N. Picard, J.P. McDonald, T.A. Friedmann, S.M. Yalisove, D.P. Adams, Nanosecond laser induced ignition thresholds and reaction velocities of energetic bimetallic nanolaminates, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 104104 (4p).
- [9] E.G. Colgan, A review of thin-film aluminide formation, *Mater. Sci. Rep.* 5 (1990) 1–44.
- [10] E. Ma, M.A. Nicolet, M. Nathan, NiAl<sub>3</sub> formation in Al/Ni thin-film bilayers with and without contamination, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 2703-2710.
- [11] A.J. Cavaleiro, R.J. Santos, A.S. Ramos, M.T. Vieira, In-situ thermal evolution of Ni/Ti multilayer thin films, *Intermetallics* 51 (2014) 11–17.
- [12] S. Sen, M. Lake, J. Wilden, P. Schaaf, Synthesis and characterization of Ti/Al reactive multilayer films with various molar ratios, *Thin Solid Films* 631 (2017) 99–105.
- [13] R. Knepper, M.R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O.M. Knio, T.P. Weihs, Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 083504 (10p).

- [14] S. Sen, M. Lake, P. Schaaf, Al-based binary reactive multilayer films: Large area freestanding film synthesis and self-propagating reaction analysis, *Applied Surface Science*, 474 (2019) 243-249.
- [15] A.J. Gavens, D. Van Heerden, A.B. Mann, M.E. Reiss, T.P. Weihs, Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1255 (10p).
- [16] E. Ma, C.V. Thompson, L.A. Clevenger, K.N. Tu, Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1262 (4p).
- [17] K.V. Manukyan, W. Tan, R.J. Deboer, E. Stech, A. Aprahamian, M. Wiescher, T.P. Weihs, Irradiation-enhanced reactivity of multilayer Al/Ni nanomaterials. *ACS Appl Mater Interfaces* 7 (2015) 11272–11279.
- [18] D.P. Adams, M.A. Rodriguez, J.P. McDonald, M.M. Bai, E. Jones Jr., L. Brewer, J.J. Moore, Reactive Ni/Ti nanolaminates, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 093505 (9p).
- [19] O.S. Rabinovich, P.S. Grinchuk, A.M. Andreev, B.B. Khina, Conditions for combustion synthesis in nanosized Ni-Al films on a substrate. *Phys. Rev. B*, 392 (2007) 272–280.
- [20] J.C. Trenkle, L.J. Koerner, M.W. Tate, S.M. Gruner, T.P. Weihs, T.C. Hufnagel, Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 081903 (4p).
- [21] J. Noro, A.S. Ramos, M.T. Vieira, Intermetallic phase formation in nanometric Ni/Al multilayer thin films, *Intermetallics* 16 (2008) 1061–1065.
- [22] S. Simoes, F. Viana, A.S. Ramos, M.T. Vieira, M.F. Vieira, Anisothermal solid-state reactions of Ni/Al nanometric multilayers. *Intermetallics* 19 (2011) 350–356.
- [23] A.B. Mann, A.J. Gavens, M.E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, T.P. Weihs, Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1178–1188.
- [24] J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S.J. Spey, M.E. Reiss, O.M. Knio, T.P. Weihs, Joining of Stainless-Steel Specimens with Nanostructured Al/Ni Foils. *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 248–256.
- [25] J. Wang, E. Besnoin, O.M. Knio, T.P. Weihs, Effects of physical properties of components on reactive nanolayer joining, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114307 (8p).
- [26] Y. Ma, H. Li, L.P. Yang, A. Hu, Microstructures and Reaction Properties of Ti/Ni, Ti/Al and Ni/Al Multilayer Films. *Journal of Nano Research* 54 (2018) 22-34.

- 
- [27] S. Simões, F. Viana, M. Koçak, A.S. Ramos, M.T. Vieira, M.F. Vieira, Diffusion bonding of TiAl using reactive Ni/Al nanolayers and Ti and Ni foils, *Mater. Chem. Phys.* 128 (2011) 202.
- [28] S. Simões, F. Viana, A.S. Ramos, M.T. Vieira, M.F. Vieira, Reaction zone formed during diffusion bonding of TiNi to Ti6Al4V using Ni/Ti nanolayers, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 7718.
- [29] J. Cao, X.G. Song, L.Z. Wu, J.L. Qi, J.C. Feng, Characterization of Al/Ni multilayers and their application in diffusion bonding of TiAl to TiC cermet, *Thin Solid Films* 520 (2012) 3528–3531.
- [30] A.S. Ramos, M.T. Vieira, J. Morgiel, J. Grzonka, S. Simões, M.F. Vieira, Production of intermetallic compounds from Ti/Al and Ni/Al multilayer thin films – a comparative study, *J. Alloys Compd.* 484 (1) (2009) 335–340.
- [31] A.S. Ramos, L. Maj, J. Morgiel, M.T. Vieira, Coating of Tungsten Wire with Ni/Al Multilayers for Self-Healing Applications, *Metals* 7 (2017) 574 (10p).
- [32] A.S. Ramos, A.J. Cavaleiro, M.T. Vieira, J. Morgiel, G. Safran, Thermal stability of nanoscale metallic multilayers, *Thin Solid Films*, 571 (P2) (2014) 268-274.
- [33] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum* 56 (2000) 159–172.
- [34] K.D. Vernon-Parry, Scanning electron microscopy: An introduction. *III-Vs Review*, 13 (2000) 40 -44.
- [35] C.Y. Tang, Z. Yang, Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM), in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membr. Charact*, Elsevier (2017) pp. 145–159.
- [36] M. Jublot, M. Texier, Sample preparation by focused ion beam micromachining for transmission electron microscopy imaging in front-view, *Micron* 59 (2014) pp. 63– 67.
- [37] P.R. Monroe, I. Baker, Effect of Accelerating Voltage on Planar and Axial Channelling in Ordered Intermetallic Compounds, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2119-2125.
- [38] S. Yamamoto, T. Yokomine, K. Sato, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, Ab Initio Prediction of Atomic Location of Third Elements in B2-Type TiNi, *Materials Transactions* 59(3) (2018) 353-358.
- [39] A.J. Cavaleiro, A.S. Ramos, M.T. Vieira, R.M.S. Martins, F.M.B. Fernandes, J. Morgiel, C. Baetz, Phase transformations in Ni/Ti multilayers investigated by synchrotron radiation-based x-ray diffraction. *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 1165–1171.



## APÊNDICE A – PORTA SUBSTRATOS

O porta substratos ilustrado no capítulo 2 foi desenvolvido com recurso ao software Autodesk Inventor 2018 e foi desenhado em 3 partes separadas, sendo o corpo e o topo em cobre para permitir escoar de uma forma eficaz o calor. As peças desenhadas estão representadas na figura A.1.

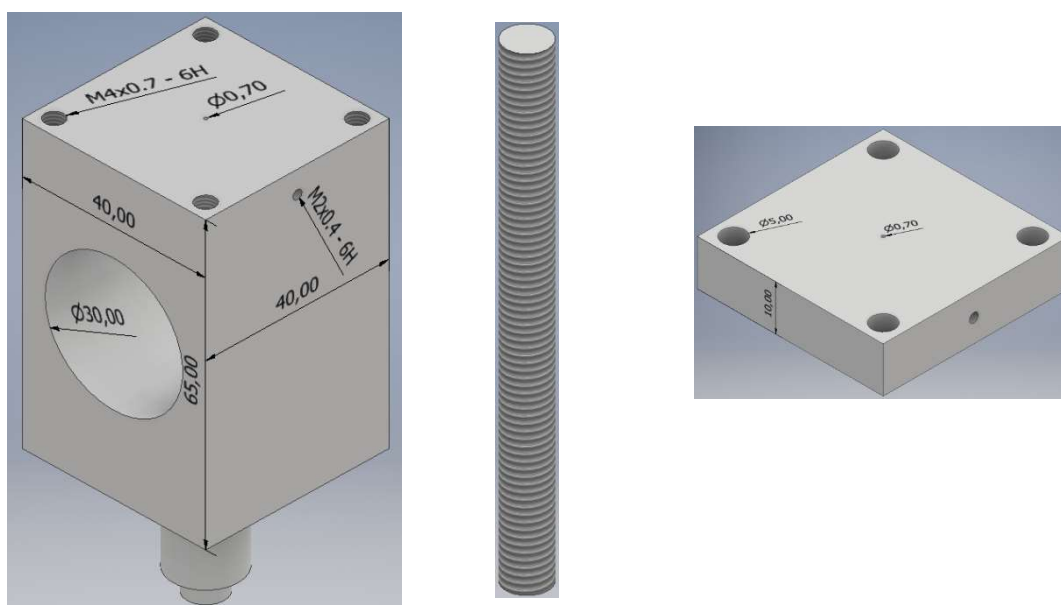


Figura A.1 - Peças desenhadas para o desenvolvimento do porta substratos, a) corpo do porta substratos, b) parafuso de ligação, c) topo do porta substratos para fixar o topo do fio.

### Especificações:

1. Corpo do porta substratos de secção quadrada:
  - Largura: 40 mm;
  - Altura: 93 mm (Corpo - 65 mm + Base de apoio - 28 mm);
  - Furo  $\phi = 0,70$  mm com 15 mm de profundidade;
  - Furo roscado M2 com passo de 0,4 mm e 20,35 mm de profundidade;
  - 4 furos roscados M4 com passo de 0,7 mm e 15 mm de profundidade;
  - Furo passante  $\phi = 30$  mm, apenas para retirar peso ao porta substratos.
2. Topo do porta substratos de secção quadrada:
  - 4 furos passantes  $\phi = 5$  mm;
  - Furo passante  $\phi = 0,7$  mm;
  - Altura: 10 mm.
3. Parafusos de ligação:
  - Unidades: 4;
  - Varão roscado M4 com passo de 0,7 mm;
  - Altura: 75 mm.





## APÊNDICE B – NOMENCLATURA DOS FILMES MULTICAMADA

Tabela B.1 – Nomenclatura adotada para os filmes multicamada.

	Filmes multicamada	Diâmetro do fio (mm)	Espessura total* (µm)	Período (nm) (pretendido/eq. 2.2)	Potências
Porta substratos inicial	Ni/Al_V_0,2_25_S	0,2	3,2	25 / 28	Standard
	Ni/Al_V_0,2_50_S	0,2	3,0	50 / 53	Standard
	Ni/Ti_V_0,2_25_S	0,2	3,1	25 / 27	Standard
	Ni/Ti_V_0,2_50_S	0,2	3,1	50 / 55	Standard
	Ni/Al_V_0,5_25_S	0,5	3,2	25 / 30	Standard
	Ni/Al_V_0,5_25_I	0,5	3,0	25 / 31	~Standard/2
Porta substratos novo	Ni/Al_N_0,2_25_S	0,2	3,1	25 / 29	Standard
	Ni/Al_N_0,05_25_S	0,05	3,0	25 / 29	Standard
	Ni/Al_N_0,5_25_S	0,5	3,0	25 / 28	Standard
	Ni/Al_N_0,05_50_S	0,05	3,1	50 / 52	Standard
	Ni/Ti_N_0,2_25_S	0,2	3,0	25 / 26	Standard

\*Valor medido por perfilometria no substrato de silício