

**PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE MATERIAIS EM PÓ,
ATRAVÉS DA PULVERIZAÇÃO CONTROLADA DE ÁTOMOS DE UM
MATERIAL ALVO E POSTERIOR DEPOSIÇÃO EM MATERIAL BASE EM PÓ**

Campo da Patente de Invenção

5 [0001] O presente invento se situa no campo da engenharia de materiais. Mais especificamente, se refere a um processo padronizado e preciso de fabricação de materiais em pó, onde a estrutura da camada de deposição pode ser planejada e é alcançada com precisão através da definição e do controle dos parâmetros de produção. O presente invento permite o planejamento e a
10 execução de uma pluralidade de novas estruturas e de novos materiais.

Antecedentes da Patente de Invenção

[0002] Mudanças climáticas são um dos fatores que vem motivando pesquisadores a desenvolverem novas tecnologias, que sejam mais limpas, ou seja, que utilizem menos energia na sua produção, emitam menos poluentes ou
15 ainda que sejam necessárias quantidades menores de matéria prima para a fabricação. Para tal, o estudo de novos materiais ganha cada vez mais espaço.

[0003] A metodologia de revestir materiais base (substratos) com outros (alvo), de modo a conferir novas propriedades, é bastante antiga e trouxe muitas alternativas para os diversos setores da indústria, como por exemplo, a
20 automobilística, aviação, estruturas, joias, processos catalíticos entre outros.

[0004] Novos materiais são comumente desenvolvidos a partir da combinação adequada de elementos da natureza. Esta combinação pode ocorrer através de meios químicos ou físicos. De modo geral, meios químicos apresentam algumas desvantagens, como a maior geração de resíduos, baixa
25 estabilidade e maior dificuldade no controle dos processos. Dentro dos meios físicos, as tecnologias também já são conhecidas, pode-se citar, como exemplos: a ejeção de átomos por transferência de *momentum* (*sputtering*), ejeção por sublimação via calor (*thermal deposition*), ejeção por sublimação via feixe de elétrons (*e-beam deposition*) e ejeção via laser (*laser-ablation*), esses
30 são conhecidos como processo de PVD (Deposição Física de Vapor).

[0005] Tradicionalmente os processos de PVD são utilizados em diferentes setores industriais como microeletrônica, *data storage*, equipamentos e dispositivos médicos, energia, metal mecânica (em especialmente em peças sólidas que necessitem propriedades avançadas), revestimentos decorativos
5 como fachadas de vidros entre prédios, joias etc. É importante destacar que na indústria tradicional, o processo é comumente aplicado em peças sólidas e planas de qualquer formato e tamanho.

[0006] No entanto, os processos tradicionais de recobrimento de superfícies apresentam lacunas quanto a possibilidade de desenvolvimento de
10 novos materiais, principalmente devido a limitação de uso que normalmente ocorre em peças já massivas e solidas. Não obstante, necessitam de grandes concentrações de elementos alvo, para que estes sejam aderidos na superfície do material base (substrato), além disso, não compreendem o controle preciso da formação das diferentes possibilidades de estruturas nas superfícies dos
15 materiais base (substrato planos).

[0007] Em uma busca no estado da técnica, em bancos de dados nacionais e internacionais, foram localizados alguns documentos que versam sobre processos de deposição de materiais particulados, através da deposição física de vapor (PVD).

[0008] O pedido de patente **BRPI0823165A2**, se refere a materiais
20 cerâmicos particulados, revestidos com uma camada de nanopartículas de múltiplas estruturas cristalinas e o processo para a sua obtenção. Estes revestimentos são obtidos a partir da introdução de precursores, numa emulsão de água em óleo, que ao se decomporem, durante a sua detonação, formam as
25 nanopartículas que aderem à superfície do pó cerâmico. As características do revestimento obtido, tais como a espessura, adesão, porosidade e percentual de recobrimento podem ser ajustadas, de acordo com o controle das variáveis de processo. A espessura da camada a ser recoberta varia entre 5 e 150nm. Os
30 pós cerâmicos podem ser revestidos com múltiplas estruturas cristalinas, sendo binárias, ternárias ou superiores. No entanto, apesar de o documento descrever

um processo onde as características específicas de fabricação sejam definidas através do controle dos processos de produção, como a estrutura da camada, por exemplo, este objetivo é alcançado através de um processo de “detonação de emulsão água em óleo”, que difere do presente invento, onde o processo
5 aplicado é PVD.

[0009] O documento **WO2016175552A1**, descreve um método para a preparação de uma resina composta condutora, onde inclui a etapa de formar nanopartículas inorgânicas na superfície de uma base de carbono, de tamanho de partícula entre 0,01 – 100 micrômetros, por PVD. O documento em questão
10 descreve um material de base (substrato) em pó e um alvo com partículas nanométricas a serem aderidas na superfície do material base, através de PVD. O material base em pó é submetido a agitação a uma taxa de 0,1 a 400rpm. As partículas vaporizadas são depositadas no pó base a uma espessura de 1 a 10 micrômetros por unidade de área por minuto, desta forma, o controle dos
15 parâmetros é capaz de prover estruturas diferentes na camada. O processo aqui descrito, não ensina ou demonstra meios de controlar a estrutura final a ser formada, com o controle preciso da dispersão, concentração e dimensão da estrutura final.

[00010] O documento **WO0028969A2** descreve um processo de deposição de física de vapor (PVD), em partículas de medicamentos. O número de partículas de revestimento e a estrutura da camada de revestimento variam de acordo com o objetivo a ser alcançado e é atingido, a partir do controle dos parâmetros físicos do processo de deposição, tais como pressão de vapor e tempo de exposição das partículas do alvo. O documento também ensina que o
20 material a ser revestido pode ser de origem orgânica ou inorgânica e o tamanho da espessura do revestimento pode variar entre 1nm até 1000nm ou mais. Não obstante, tal documento não revela processo de obtenção de novos materiais com estruturas em *single atom*, *clusters* ou sub-nanométricas, também não revela o controle preciso da dispersão dos átomos na superfície do substrato.

30 [00011] O documento **US2013011440A1**, aqui apresentado,

descreve um método para deposição de camadas finas, especialmente para a produção de revestimentos multicamadas, compreendendo nanocamadas, nanoestruturas e nanocompósitos. O processo de deposição é demonstrado através das etapas:

- 5 a) escolher o material substrato;
- b) escolher o material alvo, este compreende pelo menos dois com propriedades físico-químicas distintas;
- c) fornecer um feixe de *laser* de intensidade e larguras não uniformes;
- d) mirar o *laser* no alvo, onde pelo menos dois segmentos de alvo sejam
- 10 expostos a diferentes intensidades de *laser*; e
- e) coordenar os parâmetros de modo que cada material alvo absorva quantidade adequada de energia para que seja possível a evaporação ou dessorção do material.

[00012] Os materiais alvos podem ser orgânicos e inorgânicos. Os

15 parâmetros a serem controlados são: comprimento de onda, duração de pulso do feixe de *laser*, taxa de repetição de pulsos, distância do material alvo ao substrato, orientação do substrato em relação ao alvo. Além de não revelar um processo que ensine a formação de estruturas em *single atom*, *clusters* ou sub-nanométricas, o processo requerido através desse documento não inclui

20 substratos em pó, o que difere do presente invento.

[00013] O documento **KR102478642B1**, ensina um processo para produzir pó de niacinamida contendo partículas de ouro e, mais especificamente, ensina um método para produzir pó de niacinamida contendo partículas de ouro capaz de manter um estado coloidal em um solvente, distribuindo uniformemente

25 nanopartículas de ouro. No entanto, tal documento não revela um processo de deposição controlada, de acordo com a estrutura desejada, o que o afasta do presente invento.

[00014] Desta forma, o objeto desta patente vem solucionar as limitações relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais com o controle

30 e a precisão na formação de diferentes estruturas na superfície do substrato.

Sumário da Patente de Invenção

- [00015] É objeto da presente patente de invenção, um processo padronizado e preciso de fabricação de materiais em pó, através da pulverização controlada de átomos de um material alvo e a posterior deposição deste em um material base (substrato), em pó, que compreende as etapas de:
- a) Selecionar o material substrato em pó, com pressão de vapor inferior a 10^0mBar ;
 - b) Realizar, se necessário, a etapa de desgaseificação do material substrato;
 - c) Inserir o material substrato no interior câmara de vácuo principal;
 - 10 d) Evacuar a câmara até a menor pressão possível, preferencialmente, máxima de $5 \times 10^{-6}\text{mBar}$;
 - e) Selecionar pelo menos um elemento da tabela periódica ou suas combinações, que seja sólido, com pressão de vapor menor que 10^{-0}mBar como material alvo;
 - 15 f) Definir o tipo de estrutura do recobrimento a ser formado na superfície do material substrato, que pode ser *single atom*, *cluster*, sub-nanopartícula ou nanopartícula;
 - g) Definir os valores dos parâmetros: densidade de potência e taxa de deposição;
 - h) Inserir os materiais alvo nos canhões do equipamento;
 - 20 i) Inserir um fluxo controlado de pelo menos um gás na câmara de vácuo, entre $0,1\text{sccm}$ e 10sccm ;
 - j) Manter a pressão de trabalho entre $5 \times 10^{-3}\text{mBar}$ e $5 \times 10^{-1}\text{mBar}$;
 - k) Acionar a fonte de tensão e estabilizar o plasma na densidade de potência entre $0,1\text{W/cm}^2$ e 25W/cm^2 .
 - 25 l) Iniciar o processo de deposição dos átomos do material alvo sobre a superfície do material substrato;
 - m) Aguardar o período de $0,3\text{min/g}$ a 500min/g , para a deposição dos átomos do material alvo na superfície do material substrato;
 - n) Manter a concentração atômica não superior a $10\text{at\%}$;
 - 30 o) Desligar a fonte de tensão;

p) Envasar o material substrato recoberto.

[00016] É um objeto do presente invento, o substrato escolhido ser qualquer material em pó, com pressão de vapor inferior a 10^{01} mBar, preferencialmente, os materiais poliméricos, metálicos, semicondutores, 5 cerâmicos, peneiras moleculares, *perovskitas*, *MOF's* (redes metalorgânicas), materiais carbonosos.

[00017] É também objeto da presente invenção, o material alvo apresentar preferencialmente pressão de vapor de 10^0 mbar.

[00018] É ainda objeto do presente invento realizar a 10 degaseificação, se o material substrato apresentar umidade;

[00019] Outro objeto da presente invenção, onde a degaseificação do material substrato compreende as etapas de:

- a) inserir o material substrato em uma câmara de pré-vácuo;
- b) evacuar a câmara até atingir a pressão de 2×10^{-2} mBar;
- 15 c) manter o material substrato na câmara de pré-vácuo por um período entre 1h e 8h;

[00020] É também objeto da presente invenção, a etapa opcional de degaseificação do material substrato ocorrer preferencialmente em 3h;

[00021] É ainda objeto desta invenção, a definição dos dados dos 20 parâmetros de operação: densidade de potência e taxa de deposição compreenderem as etapas:

- a) Estabelecer uma densidade de potência inicial, do equipamento, que pode ser 0,1 a 25 W/cm²;
- b) Realizar a calibração da taxa de deposição do material alvo;
- 25 c) Verificar se a taxa de deposição do material alvo está adequada para atingir a concentração atômica da estrutura planejada; caso não esteja,
- d) Ajustar a densidade de potência até que a taxa de deposição seja suficiente para atingir a concentração atômica referida para cada 30 estrutura.

[00022] É ainda objeto do invento, os gases utilizados no fluxo, serem preferencialmente argônio, nitrogênio, oxigênio, metano ou hidrogênio;

[00023] Outro objeto do presente invento, compreende a alternativa de realizar tratamento térmico no material depositado, ao final do processo;

5 [00024] É também objeto do invento, o controle do fluxo de gás ocorrer através do sistema *mass – flow – controller*;

[00025] É objeto da presente invenção, a estrutura *single atom* onde os parâmetros de processo compreendem:

- 10 • Pressão de vácuo entre 5×10^{-5} mBar e 5×10^{-6} mBar, preferencialmente em 5×10^{-6} mBar;
- A densidade de Potência do plasma entre 0,1 a 25 W/cm^2 , preferencialmente, entre 0,32 a $1,93 \text{ W/cm}^2$.
- O Fluxo de gás entre 0,1 sccm e 3 sccm, preferencialmente inferior a 1 sccm;
- Pressão de trabalho entre 2×10^{-3} mBar e 5×10^{-1} mBar, preferencialmente
- 15 10^{-3} mBar;
- Tempo de deposição entre 0,3 min/g e 10 min/g, preferencialmente inferior a 5 min/g.
- Concentração atômica não superior a 0,15 at%, preferencialmente inferior a 0,1 at.

20 [00026] É ainda objeto da presente invenção, a estrutura *cluster* onde os parâmetros de processo compreendem:

- Pressão de vácuo preferencialmente entre 5×10^{-5} mBar; e 5×10^{-6} mbar, preferencialmente em 5×10^{-6} mBar
- 25 • A densidade de potência do plasma entre 0,1 a 25 W/cm^2 , preferencialmente, entre 0,32 a $1,93 \text{ W/cm}^2$;
- Fluxo de gás entre 0,1 sccm e 3 sccm, preferencialmente inferior a 1 sccm
- Pressão de trabalho entre 2×10^{-3} mbar e 5×10^{-1} mBar, preferencialmente, 10^{-3} mbar;
- 30 • Tempo de deposição entre 0,5 min/g e 15 min/g, preferencialmente inferior a 10 minutos/g;

- Concentração atômica até 0,20 at%, preferencialmente inferior a 0,15 at%

[00027] É outro objeto do presente invento, a estrutura de sub-nanopartículas onde os parâmetros de processo compreendem:

Pressão de vácuo entre 5×10^{-5} mBar e 5×10^{-6} mBar, preferencialmente 5×10^{-6} mBar;

- A densidade de Potência do plasma entre 0,1 e 25 W/cm^2 preferencialmente entre 0,32 a $1,93 \text{ W/cm}^2$;
- Fluxo de gás entre 1 sccm e 5 sccm, preferencialmente inferior a 2 sccm;
- Pressão de trabalho entre 2×10^{-3} mBar e 5×10^{-1} mBar, preferencialmente de 10^{-3} mbar;
- Tempo de deposição entre 0,5 min/g e 15 min/g, preferencialmente inferior a 10 minutos/g;
- Concentração atômica entre 0,2 at% e 0,25 at%.

[00028] É também objeto da invenção, a estrutura de nanopartículas, onde os parâmetros de processo compreendem:

- Pressão de vácuo entre 5×10^{-5} mBar e 5×10^{-6} mBar preferencialmente menor que 5×10^{-6} mbar;
- A densidade de Potência do plasma entre 0,1 e 25 W/cm^2 preferencialmente, entre 0,32 a $1,93 \text{ W/cm}^2$;
- Fluxo de gás entre 1 sccm e 10 sccm, preferencialmente inferior a 5 sccm;
- Pressão de trabalho entre 2×10^{-3} mBar e 5×10^{-1} mBar, preferencialmente de 10^{-3} mBar;
- Tempo de deposição entre 5 min/g e 500 min/g, preferencialmente inferior a 30 min/g;
- Concentração atômica de até 10 at%, preferencialmente inferior a 1 at%.

[00029] Outro objeto da invenção, compreende alternativamente um processo de formação de estruturas do tipo *cluster*, sub-nanométricas ou nanométricas, com pelo menos dois elementos alvos fundidos antes da deposição;

[00030] É ainda objeto, alternativamente um processo com pelo

menos dois elementos alvos independentes, depositados ao mesmo tempo (concomitantemente), no material substrato;

[00031] Outro objeto do presente invento, compreende também dois elementos alvos independentes, depositados em tempos diferentes (em
5 sequência), no material substrato;

[00032] Para fins da presente patente de invenção, o termo “único átomo” será denominado como “*single atom*”, o termo “alguns átomos”, será denominado como “*cluster*”, o termo “*redes metalorgânicas*”, como “*MOF’s*” e o termo “escudo”, como “sistema *shutter*”, o termo “Deposição Física de Vapor”,
10 será denominado como PVD, o termo “armazenamento de dados”, como “*data storage*”

Breve Descrição das Figuras

[00033] A FIGURA 1 ilustra uma imagem de microscopia de nanopartículas de prata, depositadas sobre pó de carbono “negro de fumo”.

15 [00034] A FIGURA 2 ilustra uma imagem de microscopia de nanopartículas de paládio depositadas sobre pó de céria (CeO_2).

[00035] A FIGURA 3 ilustra uma imagem de microscopia de nanopartículas de paládio depositadas sobre pó de alumina (Al_2O_3).

[00036] A FIGURA 4 ilustra uma imagem de microscopia de
20 subnanopartículas de paládio depositadas sobre pó de sílica (SiO_2) – SBA-15.

[00037] A FIGURA 5 ilustra uma imagem de microscopia de *clusters* de paládio depositados sobre sílica (SiO_2) – SBA-15.

[00038] A FIGURA 6 ilustra uma curva de calibração mássica, dos elementos prata, rutênio e nióbio.

25 [00039] A FIGURA 7(A) ilustra um único canhão (2), com um único alvo em liga metálica, sendo depositado e a formação do substrato recoberto (3);

[00040] A FIGURA 7(B) ilustra dois canhões (2) e (3), cada um com um elemento diferente, sendo depositado de forma concomitante no substrato (4);

30 [00041] A FIGURA 7 (C1 e C2) ilustra dois canhões (2) e (3), cada

um com um elemento diferente, sendo depositado em momentos diferentes (um em sequência do outro);

Descrição Detalhada da Invenção

[00042] O presente invento está relacionado ao processo físico de enriquecimento de materiais em pó, que está inserido na família de processos conhecidos com *Physical Vapor Deposition* (PVD).

[00043] De maneira resumida, o PVD pode ser explicado como sendo a ejeção de átomos ou aglomerados de átomos de pelo menos um material alvo (elementos da tabela periódica) e posterior deposição em um determinado material base (substrato). Do ponto de vista técnico, a ejeção dos átomos do material alvo pode se dar de diferentes maneiras, sendo elas a ejeção por transferência de *momentum* (*sputtering*), ejeção por sublimação via calor (*thermal deposition*), ejeção por sublimação via feixe de elétrons (*e-beam deposition*) e ejeção via laser (*laser-ablation*).

[00044] O presente invento compreende a possibilidade de o substrato ser material em pó (desde que este tenha baixa pressão de vapor, preferencialmente na ordem de 10^0 mBar). Desta forma, os átomos ejetados do material do alvo irão se aderir as partículas do pó conferindo a essas partículas, novas propriedades, ou então, formando novos materiais, com estruturas pré-definidas.

[00045] A tecnologia de enriquecimento físico tem como grande diferencial o controle preciso da deposição do material alvo nas partículas de pó dentro de um ambiente de vácuo, permitindo que diferentes estruturas sejam formadas na sua superfície. Desta forma, os átomos ejetados do material de um ou mais alvos de diferentes composições, alcançam um recobrimento parcial (*single atom, clusters*, partículas sub-nanométricas até nanopartículas dispersas)

[00046] O objetivo final do processo é otimizar as características do material substrato que recebeu os átomos, adicionando propriedades que antes o material não possuía. Por exemplo, um material plástico que recebe uma

cobertura de ouro passa a ter na sua superfície características como condutividade elétrica, mantendo a leveza e a forma geométrica do polímero em seu estado original. A possibilidade de pré-definir a estrutura que será criada no novo material é fundamental para sua futura aplicação. É conhecido que, em diferentes aplicações, o tipo de estrutura do material suportado influencia diretamente nas características finais do novo material formado.

[00047] O processo aqui descrito pode ser executado em equipamentos de PVD conhecidos, que compreendam a possibilidade de agitação do substrato, preferencialmente, o equipamento descrito no documento BR102019008353.

[00048] Desta forma, a primeira etapa é a escolha do material base (substrato em pó), que pode ser oriundo de qualquer classe, como materiais poliméricos, metálicos, semicondutores, cerâmicos, peneiras moleculares, zeólitas, *perovskitas*, *MOF's*, materiais carbonosos e qualquer outro que apresente pressão de vapor inferior a 10^0mBar . Após esta etapa, o material base passa por um tratamento, que é opcional, chamado de desgaseificação, que compreende estocar o material substrato em uma câmara de pré-vácuo que é evacuada até uma pressão de $2 \times 10^{-2}\text{mBar}$, pelo período que pode oscilar entre 1h e 8h, (tipicamente, ocorre em pelo menos 3h). A desgaseificação deve ocorrer, quando o material substrato apresenta umidade.

[00049] Na sequência, uma fração do material base estocado é transferido para a câmara de vácuo principal, onde será posicionado no interior da câmara. Em seguida, a câmara é evacuada até uma pressão de base máxima de $5 \times 10^{-6}\text{mBar}$.

[00050] A próxima etapa, consiste em escolher pelo menos um elemento da tabela periódica ou suas combinações, para ser o material alvo. O elemento deve ser sólido e ter pressão de vapor menor que 10^0mBar e .

[00051] Quando o processo ocorrer com mais de um elemento alvo, este pode ser depositado em pelo menos três formas diferentes, sendo:

a) Dois ou mais elementos fundidos e adicionados como alvo no mesmo canhão;

- b) Dois ou mais elementos individuais, inseridos em canhões diferentes e com processo de deposição concomitante;
- c) Dois ou mais elementos individuais inseridos em canhões diferentes e com processo de deposição em sequência.

5 [00052] Na sequência, deve-se definir o tipo de estrutura do recobrimento a ser formado na superfície do material substrato, que pode ser *single atom*, *cluster*, sub-nanopartícula ou nanopartícula.

[00053] Após a escolha da estrutura, deve-se ajustar os valores dos parâmetros de densidade de potência e taxa de deposição. Estes parâmetros devem ser ajustados de modo a estarem de acordo com a concentração atômica máxima estabelecida para que cada estrutura seja alcançada. A concentração atômica se dá através da relação entre a densidade atômica do alvo e a densidade atômica do substrato. A concentração atômica de cada estrutura é definida através da TABELA 1:

15 TABELA 1

Estrutura da camada de recobrimento	Concentração atômica preferencial (densidade atômica do elemento alvo/ densidade atômica do material substrato)
<i>Single atom</i>	Menor que 0,1at%
<i>Cluster</i>	Menor que 0,15at%
Sub-nanométrico	Entre 0,2at% e 0,25at%
Nanométrico	Menor que 1at%

[00054] Desta forma, os parâmetros de densidade de potência e de taxa de deposição são definidos através de tentativa e erro, conforme as etapas descritas:

- 20
- a) Estabelecer uma densidade de potência inicial, do equipamento, que pode ser entre 0,1 e 25W/cm²;
 - b) Realizar a calibração da taxa de deposição do material alvo selecionado;

- c) Verificar se a taxa de deposição está adequada para atingir a concentração mássica da estrutura planejada; caso não esteja,
- d) Ajustar a densidade de potência até que a taxa de deposição seja suficiente para atingir a concentração mássica referida para cada estrutura.

[00055] A próxima etapa é a de inserir os materiais alvos nos respectivos canhões do equipamento.

Na sequência, um fluxo controlado de pelo menos um gás (argônio, nitrogênio, oxigênio, metano ou hidrogênio) é inserido na câmara de vácuo. O controle de fluxo se dá com um sistema comercial, conhecido como *mass-flow-controller* e varia entre 0,1sccm e 10sccm, de acordo com o tipo de estrutura desejada.

[00056] A escolha dos gases que são inseridos na câmara, bem como a proporção de fluxo de cada um deles, quando inserido mais de um, está relacionada com o material que se deseja na estrutura. Esta metodologia é conhecida, no entanto, como exemplo, são ilustrados alguns casos: Para estruturas metálicas, se usa argônio, para óxidos metálicos, argônio e oxigênio, para nitretos metálicos, se usa argônio e nitrogênio, para carbetos metálicos, argônio e metano com hidrogênio e para oxinitretos metálicos, argônio, nitrogênio e oxigênio. A metodologia de escolha dos gases é conhecida no estado da técnica e pode ser encontrada nos documentos: FEIL, A. F.; COSTA, Marlla Vallerius da; KRELING, Afonso; JACOBSEN, Saulo Davila; VARGAS, André Luís Marin; FERNANDES, Jesum Alves; BLANDO, Eduardo; HÜBLER, Roberto. Influência dos Parâmetros de Deposição na Proteção Contra Corrosão de TiN Depositados por *Biased Magnetron Sputtering*. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, a ser publicado, v. 25, p. 135-140, 2006 e Feil, Adriano E.; PAPLEO, R. M.; HUBLER, R. *Tuning the Crystalline Structure and Properties of TiO Thin Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering by Adjusting the Ar/O Ratio*. JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, v. 17, p. 8967-8974, 2017.

[00057] Com a entrada do fluxo controlado de gás na câmara de vácuo, se realiza o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para obtenção de um equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado pelo sistema de vácuo da câmara. Para tanto, são fechadas as
5 válvulas principais e é acionado um circuito de vácuo secundário onde é adaptado uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara entre 5×10^{-3} mBar e 5×10^{-1} mBar.

[00058] Com a estabilização da pressão, é acionada a fonte de tensão e o plasma é estabilizado com uma densidade de potência entre
10 $01, \text{W/cm}^2$ e 25W/cm^2 . Após a estabilização do plasma o sistema de *shutter* é aberto, iniciando o processo de deposição dos átomos do alvo no material em pó. O processo ocorre por um período que pode variar entre 0,3min/g e 500min/g, conforme a estrutura a ser formada e/ou a concentração de material que se deseja depositar. Após, o processo é finalizado com desligamento da
15 fonte. O tempo da operação deve ser suficiente para que a concentração total de átomos seja baixa, preferencialmente inferior a 10% em relação a massa do material substrato. Em seguida, o material é envazado em um recipiente ainda em vácuo.

[00059] Para finalizar o processo de formação de estruturas no
20 material base, o pó produzido pode ser tratado termicamente (através da inserção do material em um forno com ou sem atmosfera controlada, a uma temperatura entre 300°C e 700°C , conforme a composição do material) para forçar a inserção dos átomos (como por exemplo, Au, Pt, Ir, Rh, Ni e Co) no material base. Essa etapa de tratamento térmico posterior não é obrigatória e
25 pode ser realizado *in-situ* ou *ex-situ* após o processo de deposição.

Realização Preferencial

[00060] A Estrutura do tipo *single atom* foi obtida utilizando como material base, alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de
30 carbono (NTC), PTFE, PEEK, entre outros. Inicialmente, o material selecionado

foi estocado em uma câmara de pré-vácuo e evacuada até uma pressão de 2×10^{-2} mBar, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa é realizada com o objetivo de remover a umidade e o oxigênio da superfície da sílica.

[00061] Em um segundo momento, uma fração da sílica estocada
5 (1g) foi transferida para a câmara de vácuo principal e posicionada no recipiente de agitação no interior da câmara.

[00062] Para a definição da estrutura de *single atom*, foi estabelecida inicialmente, a densidade de potência de $0,32 \text{ W/cm}^2$, após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se
10 que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

[00063] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de 5×10^{-6} mBar. Para esta realização, foram feitos processos com o metal paládio.

15 [00064]

[00065] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo é controlado através do sistema comercial, conhecido como *mass-flow-controller*, este não deve ser maior que 1sccm.

[00066] Com a entrada do fluxo controlado de argônio na câmara de
20 vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara seja atingido. Para tal, foram fechadas as válvulas principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário, onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em 5×10^{-3} mBar.

25 [00067] Com a pressão estabilizada, foi ligada a fonte de tensão e estabilizado o plasma com sistema fechado, com uma densidade de potência não superior a $0,32 \text{ W/cm}^2$. Após a estabilização do plasma o sistema de *shutter* foi aberto e o processo de deposição dos átomos do alvo no material em pó sob agitação foi iniciado.

30 [00068] O processo de deposição de paládio ocorreu entre 1,1min/g

e 11,2min/g, e foi finalizado com desligamento da fonte.

[00069] É fundamental que o processo seja interrompido em pouco tempo para que a concentração total de átomos seja inferior a 0,15at%, em relação a massa do substrato (SBA-15). Em seguida, o material foi envazado em um recipiente ainda em vácuo.

[00070] Para finalizar o processo de formação da estrutura do tipo *single-atom*, o pó produzido foi tratado termicamente para forçar a inserção dos átomos de Pd na rede cristalina da sílica SBA-15. Essa etapa de tratamento térmico posterior não é obrigatória e pode ser realizada *in-situ* ou *ex-situ* após o processo de deposição.

[00071] Ao final do processo de deposição do paládio sobre a superfície da sílica SBA-15, foram realizadas análises de microscopia de alta resolução e de técnicas de espectroscopia, que indicaram que átomos do metal depositado ficaram dispersos na superfície da SBA-15.

[00072] Esses átomos isolados ficaram aprisionados preferencialmente em vacâncias de oxigênio ou pontos de defeitos da rede cristalina da sílica.

[00073] Com o tratamento térmico esses átomos podem migrar para a estrutura criando ligações químicas mais intensas com a sílica.

[00074] A Estrutura do tipo *cluster*, foi obtida, utilizando um material base (substrato) de alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK, entre outros. Inicialmente, o pó selecionado foi estocado em uma câmara de pré-vácuo e foi evacuada até uma pressão de 2×10^{-2} mBar, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície da alumina.

[00075] Em um segundo momento, uma fração da alumina estocada (1g) foi transferida para a câmara de vácuo principal e posicionada no recipiente de agitação no interior da câmara.

[00076] Para a definição da estrutura de *cluster*, foi estabelecida a

densidade de potência de $0,32\text{W}/\text{cm}^2$ após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

[00077] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de
5 base de $5 \times 10^{-6}\text{mBar}$. Foram realizados processos individuais com paládio.

[00078]

[00079] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi controlado através do sistema comercial e conhecido, de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 2sccm .

10 [00080] Com a entrada do fluxo controlado de argônio na câmara de vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara seja alcançado. Para tal, foram fechadas as válvulas principais, foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino,
15 capaz de manter a pressão da câmara em $5 \times 10^{-3}\text{ mbar}$.

[00081] Com a pressão estabilizada, foi ligada a fonte de tensão e estabilizado o plasma com uma densidade de potência não superior a $0,6\text{W}/\text{cm}^2$. Após a estabilização do plasma o sistema de *shutter* foi aberto e o processo de deposição dos átomos do alvo no material em pó o foi iniciado.

20 [00082] O processo ocorre entre $2,3\text{min/g}$ a $22,4\text{min/g}$, foi finalizado com desligamento da fonte.

[00083] É fundamental que o processo seja interrompido em pouco tempo para que a concentração total de átomos metálicos seja muito baixa, inferior a $0,20\%$ em relação a massa do substrato. Em seguida, o material é
25 envazado em um recipiente ainda em vácuo.

[00084] Ao final do processo de deposição do metal Pd sobre a superfície da alumina *gamma*, foram realizadas análises de microscopia de alta resolução e técnicas de espectroscopia, que indicaram que *clusters* de aglomerados de 3 a 5 átomos foram depositados de maneira dispersa na
30 superfície da alumina.

[00085] Esses *clusters* se formam pois os átomos metálicos (quentes) termalizam e migram pela superfície da alumina (que está em temperatura ambiente), formando *clusters* e/ou aglomerados de átomos. A baixa concentração metálica depositada a superfície do pó faz com que a estrutura
5 final formada seja de poucos átomos.

[00086] A estrutura do tipo sub-nanopartícula foi obtida, utilizando diferentes substratos em pó, como: de alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK entre outros.

10 [00087] Inicialmente, o pó selecionado foi estocado (1g) em uma câmara de pré-vácuo, que foi evacuado até uma pressão de 2×10^{-2} mBar sob agitação magnética pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície do pó.

[00088] Em um segundo momento, uma fração do pó estocado foi
15 transferida para a câmara de vácuo principal e posicionada no interior da câmara.

[00089] Para a definição da estrutura de sub-nanopartícula, foi estabelecida a densidade de potência de $0,60 \text{ W/cm}^2$ após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se
20 que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

[00090] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de pelo menos 5×10^{-6} mBar. Foram realizados processos individuais com o metal Pd.

25 [00091]

[00092] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi controlado através de um sistema comercial e conhecido, de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 5sccm.

[00093] Com a entrada do fluxo controlado de argônio na câmara de
30 vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que

o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara, seja alcançado. Para tal, foram fechadas as válvulas principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em exatamente 5×10^{-3} mbar.

5 [00094] Com a estabilização da pressão, foi ligada a fonte de tensão e estabilizamos o plasma com uma densidade de potência não superior a 1,26 W/cm². Após a estabilização do plasma o sistema de *shutter* é aberto e o processo de deposição dos átomos do alvo no material em pó, é iniciado.

 [00095] O processo ocorreu entre 3,4min/g e 33,6min/g,
10 dependendo do material alvo e foi finalizado com desligamento da fonte.

 [00096] É fundamental que o processo seja interrompido em pouco tempo para que a concentração total de átomos seja muito baixa, inferior a 0,30% em relação a massa do substrato. Em seguida, o material é envazado em um recipiente ainda em vácuo.

15 [00097] Ao final do processo de deposição dos metais Pd, sobre a superfície da alumina (Al₂O₃), céria (Ce₂O₃), zircônia (ZrO₂), titânia (TiO₂), sílica (SiO₂), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK, entre outros, foram realizadas análises de microscopia de alta resolução e de técnicas de espectroscopia que mostraram a
20 formação de partículas sub-nanométricas com diâmetro médio inferior a 1nm depositados com alta dispersão na superfície dos materiais em pó.

 [00098] A estrutura do tipo nanopartículas foi obtida utilizando diferentes substratos em pó, como: de alumina (Al₂O₃), céria (Ce₂O₃), zircônia (ZrO₂), titânia (TiO₂), sílica (SiO₂), nanotubos de titanato de sódio, grafeno,
25 *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK entre outros.

 [00099] Inicialmente, o pó selecionado foi estocado em uma câmara de pré-vácuo que foi evacuada até uma pressão de 2×10^{-2} mBar, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície do pó.

30 [000100] Em um segundo momento, uma fração do pó estocado, foi

transferida para a câmara de vácuo principal e posicionada no recipiente de agitação no interior da câmara.

[000101] Para a definição da estrutura de nanopartícula, foi estabelecida a densidade de potência de $1,26\text{W}/\text{cm}^2$, após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

[000102] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de pelo menos $5 \times 10^{-6}\text{mBar}$. Foram realizados processos individuais com o metal prata.

[000103] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi controlado com um sistema comercial e conhecido, de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 5sccm.

[000104] Com a entrada do fluxo controlado de argônio na câmara de vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para obtenção de um equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara. Para tal, são fechadas as válvulas principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em $5 \times 10^{-3}\text{ mBar}$.

[000105] Com a pressão estabilizada, foi ligada a fonte de tensão e estabilizado o plasma com uma densidade de potência variando entre $1,26$ e $5\text{ W}/\text{cm}^2$.

[000106] Após a estabilização do plasma, o sistema de *shutter* foi aberto e o processo de deposição dos átomos do alvo no material em pó sob agitação, foi iniciado.

[000107] O processo ocorre por um tempo proporcional a concentração mássica de nanopartículas em relação a massa de pó (FIGURA 6). O tempo de deposição e a potência utilizada são parâmetros que influenciam no tamanho das nanopartículas obtidas. Tipicamente, quanto maior a potência usada em um mesmo tempo de deposição, maior será o tamanho médio das

nanopartículas.

[000108] Para a formação de nanopartículas homogêneas e bem dispersas, a concentração atômica máxima deve ser entre 0,4 e 10%. Ao final do processo, o material é envazado em um recipiente ainda em vácuo.

5 [000109] Ao final do processo de deposição da prata, sobre a superfície da alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK, entre outros, foram realizadas análises de microscopia de alta resolução e de técnicas de espectroscopia. Os ensaios
10 realizados comprovaram a formação de partículas nanométricas com diâmetro médio que varia entre 1 a 50nm, como uma função do tempo e/ou da potência utilizada. As amostras analisadas mostraram que as nanopartículas apresentam alta dispersão na superfície dos materiais em pó e que existe um controle preciso do diâmetro médio com uma baixa dispersão. Foi Observado que quanto menor
15 for a densidade de potência de deposição (menor que $1,26\text{W}/\text{cm}^2$), menor for a temperatura da amostra de pó e menor for a concentração de metal, menor será o diâmetro das nanopartículas formadas.

[000110] Formação de nanopartículas de TiO_2 a partir de um alvo de titânio metálico.

20 [000111] A estrutura do tipo nanopartículas de TiO_2 foi obtida, utilizando diferentes substratos em pó, como: de alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK entre outros.

25 [000112] Inicialmente, o pó selecionado foi estocado em uma câmara de pré-vácuo, que foi evacuado até uma pressão de $2 \times 10^{-2} \text{mBar}$, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície do pó.

[000113] Em um segundo momento, uma fração do pó estocado (1g)
30 foi transferida para a câmara de vácuo principal e posicionada no recipiente de

agitação no interior da câmara.

[000114] Para a definição da estrutura de *nanopartículas*, foi estabelecida a densidade de potência de $1,26\text{W}/\text{cm}^2$ após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se
5 que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

[000115] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de pelo menos $5 \times 10^{-6}\text{mBar}$. Foi selecionado o alvo de titânio.

[000116]

10 [000117] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio e oxigênio numa razão de 5:1 foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi controlado através de um sistema comercial e conhecido, chamado de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 5sccm.

[000118] Com a entrada do fluxo controlado de argônio e oxigênio na
15 câmara de vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara, seja alcançado. Para tal, foram fechadas as válvulas principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em exatamente
20 $5 \times 10^{-3}\text{mBar}$.

[000119] Com a estabilização da pressão, as fontes de tensão foram ligadas e o plasma foi estabilizado com uma densidade de potência não superior a $1,93\text{ W}/\text{cm}^2$. Após a estabilização do plasma o *shutter* foi aberto e o processo de deposição dos átomos dos alvos no material em pó sob agitação, foi iniciado.

25 [000120] O processo ocorreu durante o período de 8min e foi finalizado com desligamento da fonte.

[000121] Formação de nanopartículas de TiO_2 utilizando um alvo de TiO_2

[000122] A estrutura do tipo nanopartículas de TiO_2 foi obtida,
30 utilizando diferentes substratos em pó, como: de alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3),

zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK entre outros.

[000123] Inicialmente, o pó selecionado foi estocado em uma câmara de pré-vácuo que foi evacuado até uma pressão de 2×10^{-2} mBar, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície do pó.

[000124] Em um segundo momento, uma fração do pó estocado foi transferida para a câmara de vácuo principal e posicionada no recipiente de agitação no interior da câmara.

10 [000125] Para a definição da estrutura de nanopartículas, foi estabelecida a densidade de potência de $1,26 \text{ W/cm}^2$ após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

15 [000126] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de pelo menos 5×10^{-6} mBar. Foi selecionado o alvo de óxido de titânio (TiO_2).

[000127] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi controlado através de um sistema comercial e conhecido, chamado de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 5 sccm.

20 [000128] Com a entrada do fluxo controlado de argônio na câmara de vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara, seja alcançado. Para tal, foram fechadas as válvulas principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em exatamente 5×10^{-3} mbar.

25 [000129] Com a estabilização da pressão, as fontes de tensão foram ligadas e o plasma foi estabilizado com uma densidade de potência não superior a $1,93 \text{ W/cm}^2$. Após a estabilização do plasma o *shutter* foi aberto e o processo

de deposição dos átomos dos alvos no material em pó sob agitação, foi iniciado.

[000130] O processo ocorreu durante o período de 8min e foi finalizado com desligamento da fonte.

[000131] Formação de nanopartículas de TiN, a partir de um alvo de
5 titânio metálico

[000132] A estrutura do tipo nanopartículas de TiN foi obtida, utilizando diferentes substratos em pó, como: de alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK entre outros.

10 [000133] Inicialmente, o pó selecionado foi estocado em uma câmara de pré-vácuo que foi evacuado até uma pressão de 2×10^{-2} mBar, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície do pó.

[000134] Em um segundo momento, uma fração do pó estocado foi
15 transferido para a câmara de vácuo principal..

[000135] Para a definição da estrutura de nanopartículas, foi estabelecida a densidade de potência de $1,26 \text{ W/cm}^2$ após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura
20 planejada.

[000136] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de pelo menos 5×10^{-6} mBar. Foi selecionado o alvo de titânio.

[000137] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio e nitrogênio numa razão de 3:1 foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi
25 controlado através de um sistema comercial e conhecido, chamado de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 5sccm.

[000138] Com a entrada do fluxo controlado de argônio e nitrogênio na câmara de vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é
30 evacuado da câmara, seja alcançado. Para tal, foram fechadas as válvulas

principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em exatamente 5×10^{-3} mbar.

[000139] Com a estabilização da pressão, as fontes de tensão foram ligadas e o plasma foi estabilizado com uma densidade de potência não superior a $1,93 \text{ W/cm}^2$. Após a estabilização do plasma o *shutter* foi aberto e o processo de deposição dos átomos dos alvos no material em pó foi iniciado.

[000140] O processo ocorreu durante o período de 8min e foi finalizado com desligamento da fonte.

10 [000141] Formação de sub-nanopartículas bimetálicas de AuAg, com alvo de AuAg.

[000142] A estrutura do tipo sub-nanopartícula bimetálica foi obtida, utilizando diferentes substratos em pó, como: de alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK entre outros.

[000143] Inicialmente, o pó selecionado foi estocado em uma câmara de pré-vácuo que foi evacuado até uma pressão de 2×10^{-2} mBar, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície do pó.

20 [000144] Em um segundo momento, uma fração do pó estocado foi transferido para a câmara de vácuo principal e posicionada no interior da câmara.

[000145] Para a definição da estrutura de sub-nanopartícula, foi estabelecida a densidade de potência de $0,6 \text{ W/cm}^2$ após, foi realizada a calibração da taxa de deposição do material alvo, no equipamento. Verificou-se que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

[000146] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de pelo menos 5×10^{-6} mBar. Foi selecionado um alvo da liga metálica Au-Ag.

30 [000147] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio foi

inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi controlado através de um sistema comercial e conhecido, chamado de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 5sccm.

[000148] Com a entrada do fluxo controlado de argônio na câmara de vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara, seja alcançado. Para tal, foram fechadas as válvulas principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em exatamente 5×10^{-3} mbar.

[000149] Com a estabilização da pressão, a fonte de tensão for ligada e o plasma foi estabilizado com uma densidade de potência não superior a $0,32 \text{ W/cm}^2$. Após a estabilização do plasma o *shutter* foi aberto e o processo de deposição dos átomos dos alvos no material em pó, foi iniciado.

[000150] O processo ocorreu durante o período de 8min e foi finalizado com desligamento da fonte.

[000151] A estrutura do tipo sub-nanopartícula bimetálica foi obtida, utilizando diferentes substratos em pó, como: de alumina (Al_2O_3), céria (Ce_2O_3), zircônia (ZrO_2), titânia (TiO_2), sílica (SiO_2), nanotubos de titanato de sódio, grafeno, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC), PTFE, PEEK entre outros.

[000152] Inicialmente, o pó selecionado foi estocado em uma câmara de pré-vácuo que foi evacuado até uma pressão de 2×10^{-2} mBar, pelo período de pelo menos 3h. Essa etapa tem o objetivo de remover a umidade e oxigênio da superfície do pó.

[000153] Em um segundo momento, uma fração do pó estocado foi transferido para a câmara de vácuo principal e posicionada no interior da câmara.

[000154] Para a definição da estrutura de sub-nanopartícula, foi estabelecida a densidade de potência de $0,6 \text{ W/cm}^2$, para a prata e de $0,32 \text{ W/cm}^2$, para o ouro, após, foi realizada a calibração da taxa de deposição

do material alvo, no equipamento. Verificou-se que esta estava adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada.

[000155] Em seguida, a câmara foi evacuada até uma pressão de base de pelo menos 5×10^{-6} mBar. Foram selecionados os alvos de prata e ouro.

5 [000156] Na sequência, um fluxo controlado de gás argônio foi inserido na câmara de vácuo. O fluxo foi controlado através de um sistema comercial e conhecido, chamado de *mass-flow-controller* e não deve ser maior que 5sccm.

[000157] Com a entrada do fluxo controlado de argônio na câmara de vácuo, ocorre o fechamento parcial das válvulas do sistema de vácuo para que o equilíbrio entre o gás que entra na câmara e o gás que é evacuado da câmara, seja alcançado. Para tal, foram fechadas as válvulas principais e foi acionado um circuito de vácuo secundário onde há uma válvula de estrangulamento fino, capaz de manter a pressão da câmara em exatamente 5×10^{-3} mbar.

15 [000158] Com a estabilização da pressão, as fontes de tensão foram ligadas e o plasma foi estabilizado com uma densidade de potência não superior a 0,6 W/cm² para a prata e 0,32 W/cm² para o ouro. Após a estabilização do plasma os *shutters* foram abertos e o processo de deposição dos átomos dos alvos no material em pó, foi iniciado.

20 [000159] O processo ocorreu durante o período de 8min e foi finalizado com desligamento da fonte.

[000160] A TABELA 2 descreve, como exemplo, alguns elementos e os dados de cada parâmetro, para que a estrutura desejada na superfície do substrato, seja alcançada.

25

TABELA 2

Elemento	Densidade de Potência (W/cm2)	Taxa de deposição (A/s)	Tempo para a formação da estrutura desejada (min)			
			Single atom	clusters	Sub-nano	nanopartícula
Cobre	0,32	10	9	18	28	46
Cobre	0,60	18	5	10	15,5	26
Cobre	1,26	36	2,5	5	7,7	12,8
Cobre	1,93	54	1,7	3,4	5,1	8,6
paládio	0,32	0,6	11,2	22,4	33,6	56

paládio	0,60	1,5	4,4	8,8	13,2	22
paládio	1,26	3,8	1,8	3,6	5,4	9,1
paládio	1,93	6,0	1,1	2,3	3,4	5,7
Ouro	0,32	1,1	3,9	7,7	11,6	19,3
Ouro	0,60	2,0	2,1	4,2	6,4	10,6
Ouro	1,26	4,1	1	2	3,1	5,2
Ouro	1,93	6,3	0,7	1,4	2	3,4
Prata	0,32	0,5	15	30	44,9	74,8
Prata	0,60	1,8	4,4	8,9	13,3	22,2
Prata	1,26	4,7	1,7	3,3	5	8,4
Prata	1,93	7,7	1	2	3	5,1
chumbo	0,32	2,0	3,6	7,1	10,7	17,8
chumbo	0,60	4,3	1,7	3,4	5	8,4
chumbo	1,26	9,6	0,8	1,5	2,3	3,8
chumbo	1,93	15	0,5	1	1,5	2,4

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de materiais em pó, através da pulverização de átomos de um material alvo e posterior deposição em material base em pó,

CARACTERIZADO por compreender as etapas:

- 5 a) Selecionar o material substrato em pó, com pressão de vapor inferior a 10^0 mBar;
- b) Realizar, opcionalmente, a etapa de desgaseificação do material substrato;
- d) Evacuar a câmara até a menor pressão de vácuo possível, preferencialmente de 5×10^{-6} mBar;
- e) Selecionar pelo menos um elemento da tabela periódica, com pressão de vapor
- 10 abaixo de 10^0 mBar, como material alvo;
- f) Definir o tipo de estrutura do recobrimento a ser formado na superfície do material substrato, que pode ser *single atom*, *cluster*, sub-nanopartícula ou nanopartícula;
- g) Definir os valores dos parâmetros densidade de potência e taxa de deposição;
- h) Inserir os materiais alvo nos canhões;
- 15 i) Iniciar fluxo controlado com pelo menos um gás na câmara de vácuo, entre 0,1sccm e 10sccm;
- j) Manter a pressão de trabalho entre 5×10^{-3} mBar e 10^{-1} mBar;
- k) Acionar a fonte de tensão e estabilizar o plasma na densidade de potência entre $0,1\text{W/cm}^2$ e 25W/cm^2 .
- 20 l) Iniciar o processo de deposição dos átomos do material alvo sobre a superfície do material substrato;
- m) Aguardar o período de 0,3min/g a 500min/g, para a deposição dos átomos do material alvo na superfície do material substrato;
- n) Manter a concentração atômica abaixo de 10at%;
- 25 o) Desligar a fonte de tensão;
- p) Envasar o material substrato recoberto.

2. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo material substrato escolhido ser preferencialmente os materiais poliméricos, metálicos, semicondutores, cerâmicos, peneiras

30 moleculares, *peroviskitas*, *MOF's* (redes metalorgânicas) e materiais carbonosos.

3. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo material alvo apresentar preferencialmente pressão de vapor de 10^{-1} mBar.
4. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **5 CARACTERIZADO** pelo material alvo ser inserido no equipamento em forma de liga ou como elemento puro;
5. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **10 CARACTERIZADO** pelo processo de formação de estruturas do tipo cluster, sub-nanométricas ou nanométricas compreender pelo menos 2 elementos alvo fundidos;
6. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **15 CARACTERIZADO** pelo processo de formação de estruturas do tipo cluster, sub-nanométricas ou nanométricas compreender pelo menos 2 elementos alvo inseridos individualmente em cada canhão e depositados no material substrato concomitantemente;
7. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **20 CARACTERIZADO** pelo processo de formação de estruturas do tipo cluster, sub-nanométricas ou nanométricas compreender pelo menos 2 elementos alvo inseridos individualmente em cada canhão e depositados no material substrato em tempos diferente, em sequência;
8. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **25 CARACTERIZADO** pela etapa de desgaseificação ocorrer quando o material substrato apresentar umidade.
9. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **30 CARACTERIZADO** pela desgaseificação do material substrato compreender as etapas:
- a) inserir o material substrato em uma câmara de pré-vácuo;
 - b) evacuar a câmara até atingir a pressão de 2×10^{-2} mBar;
 - c) manter o material substrato na câmara de pré-vácuo por um período entre 1h e 8h.

10. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com as reivindicações 1 e 3, **CARACTERIZADO** pelo período de desgaseificação do material substrato ser preferencialmente de 3h.
11. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela definição da estrutura do recobrimento da superfície do substrato compreender as etapas de:
- a) Estabelecer uma densidade de potência inicial, do equipamento, entre 0,1 e 25W/cm²
 - b) Realizar a calibração da taxa de deposição do material alvo;
 - 10 c) Verificar se a taxa de deposição do material alvo está adequada para alcançar a concentração atômica da estrutura planejada; caso não esteja,
 - d) Ajustar a densidade de potência até que a taxa de deposição seja suficiente para alcançar a concentração atômica para cada estrutura.
12. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelos gases inseridos na câmara de vácuo compreenderem,
- 15 preferencialmente argônio, nitrogênio, oxigênio, metano ou hidrogênio.
13. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por alternativamente, na finalização do processo, realizar tratamento térmico no material substrato recoberto.
- 20 14. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo controle do gás ocorrer através do sistema *mass-flow-controller*.
15. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela estrutura *single atom*, onde os parâmetros de processo
- 25 compreendem:
- a) Pressão de vácuo preferencialmente em 5x10⁻⁶mBar;
 - b) A densidade de Potência do plasma preferencialmente entre 0,32 a 1,93cm².
 - c) O Fluxo de gás preferencialmente inferior a 1scm;
 - d) Pressão de trabalho preferencialmente 10-3mBar;
 - 30 e) Tempo de deposição preferencialmente inferior a 5min/g.

f) Concentração atômica preferencialmente inferior a 0,1at%.

16. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com as reivindicações 1 e 10, **CARACTERIZADO** pela estrutura *cluster* onde os parâmetros de processo compreendem:

- 5 a) Pressão de vácuo preferencialmente em 5×10^{-6} mbar;
- b) Densidade de potência preferencialmente entre 0,32 a 1,93cm².;
- c) Fluxo de gás preferencialmente inferior a 1sccm;
- d) Pressão de trabalho preferencialmente de 10^{-3} mbar;
- e) Tempo de deposição preferencialmente inferior a 10minutos/g;
- 10 f) Concentração atômica preferencialmente até 0,20at%.

17. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com as reivindicações 1 e 10, **CARACTERIZADO** pela estrutura sub-nanopartículas onde os parâmetros de processo compreendem:

- a) Pressão de vácuo preferencialmente em que 5×10^{-6} mbar;
- 15 b) Densidade de potência plasma preferencialmente entre 0,32 a 1,93cm².;
- c) Fluxo de gás preferencialmente inferior a 2sccm;
- d) Pressão de trabalho preferencialmente em 10^{-3} mbar;
- e) Tempo de deposição preferencialmente inferior a 10minutos/g;
- f) Concentração atômica preferencialmente entre 0,2at% e 0,25at%.

20 18. Processo de fabricação de materiais em pó, de acordo com as reivindicações 1 e 10, **CARACTERIZADO** pela estrutura nanopartículas onde os parâmetros de processo compreendem:

- a) Pressão de vácuo preferencialmente menor que 5×10^{-6} mbar;
- d) Densidade de potência preferencialmente entre 0,32 a 1,93cm².;
- 25 e) Fluxo de gás preferencialmente inferior a 5sccm;
- f) Pressão de trabalho preferencialmente em 10^{-3} mbar;
- g) Tempo de deposição preferencialmente inferior a 30 minutos/g;
- h) Concentração atômica preferencialmente inferior a 1at%