

Kleber Ersching

**MOLDES DE ALUMINA POROSA E PRODUÇÃO DE
NANOFIOS DE $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de **Doutor** em Física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa.

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Da Cas Viegas.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Ersching, Kleber

Moldes de Alumina Porosa e Produção de Nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ por Técnicas Eletroquímicas / Kleber Ersching ; orientador, André Avelino Pasa ; co-orientador, Alexandre Da Cas Viegas. - Florianópolis, SC, 2013.

115 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

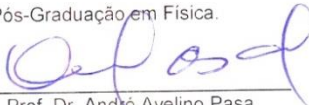
Inclui referências

1. Física. 2. Anodização. 3. Eletrodeposição. 4. Alumina Porosa. 5. Permalloy. I. Avelino Pasa, André. II. Da Cas Viegas, Alexandre. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

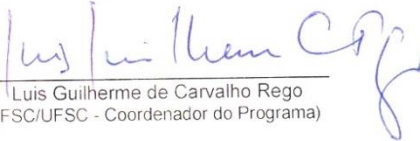
Moldes de Alumina Porosa e Produção de Nanofios de Fe100-xNi_x por Técnicas Eletroquímicas

Kleber Ersching

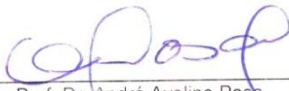
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof. Dr. André Avelino Pasa
(UFSC - Orientador)



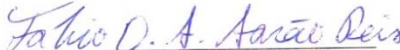
Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



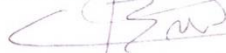
Prof. Dr. André Avelino Pasa
(UFSC - Presidente)



Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(Membro titular) - FSC/UFSC



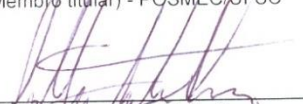
Prof. Dr. Fabio David Alves Araao Reis
(Membro externo) - IF/UFF



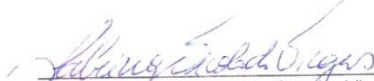
Dr. Cristiano Binder
(Membro titular) - POSMEC/UFSC



Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista
(Membro externo) - IF/UFRGS



Dr. Jonathan Israel Avila Ossés
(Membro titular) - FSC/UFSC



Drª. Sabrina Nicolodi de Oliveira Viegas
(Membro suplente) - FSC/UFSC

Dedico este trabalho àqueles que amo incondicionalmente...
Meus pais José e Odaléia, minha irmã Késsia e minha esposa Monique.

AGRADECIMENTOS

É impossível mensurar o infindável apoio recebido nesses quatro anos de pesquisa e trabalho. É com muita honra e orgulho que deixo registrado nesse pequeno parágrafo um “*muito obrigado*” a todos que de uma maneira ou de outra se encontram nas entrelinhas desta tese.

A Deus, por apresentar-me as pessoas certas e fornecer todos os apetrechos necessários ao meu aperfeiçoamento durante essa caminhada.

Tenho a honra de dedicar um agradecimento especial ao meu orientador Professor Doutor André Avelino Pasa pela oportunidade de fazermos pesquisa científica juntos, seriedade, apoio, convivência, amizade, risadas, confiança depositada em mim e paciência com que compartilhou seus conhecimentos e experiências durante todas as etapas desse trabalho. Ao meu coorientador Professor Doutor Alexandre Da Cas Viegas pela convivência, amizade e aprendizado acerca de instrumentação científica, técnicas experimentais e de conhecimentos específicos abordados nesta Tese.

A toda galera do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) pelas conversas jogadas fora, bagunças e festas que fazem do laboratório um ótimo ambiente de trabalho e, pelas discussões que direta ou indiretamente contribuíram para o aperfeiçoamento dessa obra. Ao Dorico, pelas discussões/aprendizado sobre os processos que envolvem a produção dos moldes de alumina nanoporosos. Ao Renê, ao Eduardo e ao Milton pelas excelentes imagens obtidas por microscopia eletrônica no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Catarinense (IFC) - Campus Camboriú.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Em especial, a minha esposa Monique, por sempre me incentivar, me apoiar, acreditar no meu potencial, me amparar com amor, carinho e afeto e ainda suportar com maestria os momentos em que tive que me fazer ausente ao longo de toda a minha formação acadêmica.

Enfim, a minha mãe Odaléia, ao meu pai José e a minha irmã Késsia por todo amor e apoio recebido ao longo da minha vida, sem os quais nada disso seria possível.

A dúvida é o princípio da sabedoria
(Aristóteles)

RESUMO

Nesta Tese de doutorado é estudada a microestrutura e o comportamento magnético de nanofios da liga Permalloy (Py) ($\text{Fe}_{100-X}\text{Ni}_X$, com $X \approx 80$) sintetizados por eletrodeposição e a microestrutura de moldes de alumina (Al_2O_3) nanoporosos altamente ordenados produzidos por oxidação anódica (anodização) de alumínio (Al) de alta pureza. Para produzir os nanofios, os moldes de Al_2O_3 nanoporosos foram utilizados no processo de síntese dos nanofios por eletrodeposição. Para caracterizar a microestrutura dos nanofios e dos moldes de Al_2O_3 nanoporosos, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia por dispersão de energia de raios X e microscopia de força atômica. Para caracterizar o comportamento magnético dos nanofios foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante. Através das técnicas de caracterização obtiveram-se informações do crescimento, estequiometria, diâmetro e comprimento dos nanofios, bem como, da espessura, porosidade, distância interporo, interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, do diâmetro e da circularidade dos poros dos moldes de Al_2O_3 nanoporosos. Os principais resultados mostram que é possível sintetizar nanofios de $\text{Fe}_{100-X}\text{Ni}_X$ por eletrodeposição, com comprimentos praticamente uniforme, sobre o substrato do Al que não é consumido no processo de produção dos moldes; que existem flutuações na estequiometria dos nanofios em função da região analisada da amostra; que a camada de barreira de Al_2O_3 , na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ do molde de Al_2O_3 nanoporoso, é totalmente removida com a utilização de procedimentos eletroquímicos e químicos, e que os nanofios apresentam comportamento magnético duro dentro dos moldes de Al_2O_3 nanoporosos quando submetidos a campos magnéticos aplicados paralelo ao eixo dos nanofios.

Palavras-chave: Anodização. Eletrodeposição. Alumina porosa. Permalloy.

ABSTRACT

In this thesis is studied the microstructure and the magnetic behavior of Permalloy (Py) ($\text{Fe}_{100-X}\text{Ni}_X$, with $X \approx 80$) nanowires synthesized by electrodeposition and of highly ordered nanoporous alumina (Al_2O_3) templates produced by anodic oxidation (anodization) of high purity aluminum (Al). To produce the nanowires, the nanoporous Al_2O_3 templates were used as masks during the process of nanowire syntheses by electrodeposition. To characterize the microstructure of the nanowires and of the nanoporous Al_2O_3 templates, scanning electron microscopy, field emission gun scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy and atomic force microscopy techniques were employed. To characterize the magnetic behavior of the nanowires, a vibrating sample magnetometer was used. Through these characterization techniques it was obtained information about the growing, stoichiometry, diameter and length of the nanowires, as well as, about the thickness, porosity, interpore distance, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ interface, diameter and circularity of the pores of the nanoporous Al_2O_3 templates. The main results show that it is possible to synthesize nanowires of $\text{Fe}_{100-X}\text{Ni}_X$ by electrodeposition, with practically uniform lengths, on the Al substrate that remains in the nanoporous Al_2O_3 templates after the anodization process; that the stoichiometry along the nanowires length is slightly non uniform; that the Al_2O_3 barrier layer, at the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ interface of the nanoporous Al_2O_3 template, is totally removed applying electrochemical and chemical procedures, and that the nanowires present a hard magnetic behavior inside the nanoporous Al_2O_3 templates when submitted to magnetic fields parallel to the axis of nanowires.

Keywords: Anodization. Electrodeposition. Porous Alumina. Permalloy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representações esquemáticas de um único RM em (A), do dispositivo leitor em (B), do dispositivo gravador em (C) e de um arranjo de RM sobre um chip para armazenamento magnético de dados de alta densidade. Figura adaptada da referência [18]. 26
- Figura 2: Em (A): modelo estrutural ideal de um MAN (adaptada da referência [33]). Em (B): Arranjo hexagonal de distribuição dos poros. 30
- Figura 3: Micrografias da morfologia de MANs obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM – *field emission gun scanning electron microscopy*). A anodização foi realizada em eletrólito contendo 0,3 M de H_2SO_4 , 25 V, 10 °C em (A), 0,3 M de $H_2C_2O_4$, 40 V e 1 °C em (B), 10 wt. % H_3PO_4 , 160 V e 3 °C em (C). Os MANs foram submetidos a um processo de alargamento de poros imergindo-os por 30 min numa solução 5 wt. % de H_3PO_4 a 30 °C em (A), 35 °C em (B) e 45 °C em (C) [34]. A barra de escala de (C) é a mesma para (A) e (B). 31
- Figura 4: Esquema de uma célula eletroquímica utilizada em processos de anodização. 36
- Figura 5: Curvas típicas de transientes de densidade de correntes (J vs tempo) para a formação de filmes do tipo camada de barreira e do tipo nanoporoso [53]. 38
- Figura 6: Dissolução assistida por campo. No óxido idealmente plano (A) a migração de espécies iônicas é homogênea e não leva a formação de poros. Na superfície rugosa (B) as linhas de campo mais concentradas sob as depressões permitem um transporte mais eficiente de íons nessas regiões (adaptada das referências [23] e [55]). 39
- Figura 7: Representação da formação de poros durante a anodização. As regiões da representação referem-se ao eletrólito (pontilhada), a camada de barreira e paredes dos poros (branca), e ao substrato de alumínio (região hachurada) [57]. 40

- Figura 8: Efeito da tensão de anodização na J para um eletrólito com 3 % de $H_2C_2O_4$ mantido a 15 °C [54]..... 41
- Figura 9: Relação linear entre a D_{int} e a tensão de anodização. Observe-se que a D_{int} também depende do tipo de eletrólito utilizado durante a anodização [52]. 42
- Figura 10: Influência da tensão de anodização no D_p (A) e na espessura da camada porosa (B). Anodização de Al realizada por 1 h em eletrólito de $H_2C_2O_4$ mantido a 30 °C [35]. 43
- Figura 11: Efeito da temperatura do eletrólito (3 % $H_2C_2O_4$) na J durante a anodização (40 V) [54]. 44
- Figura 12: Em (A), corrente em função do tempo de para diferentes potenciais de anodização em eletrólito 0,3 M de $H_2C_2O_4$ mantido a 1 °C. Em (B), representação da concentração de íons Al^{3+} dentro dos poros [60]..... 46
- Figura 13: Alterações nos transientes de corrente de anodização provocadas pela interrupção da agitação mecânica do eletrólito. Em (A), redução de até 70% do valor da corrente com a interrupção da agitação (40 V, 1 °C, 0,3 M de $H_2C_2O_4$ em H_2O :etanol = 4:1) [60]. Em (B), variação em J devido ao aquecimento do sistema pela interrupção da agitação mecânica (40 V, 15 °C e 3 % $H_2C_2O_4$) [54]. 47
- Figura 14: Célula porosa hexagonal contendo um único poro centralizado..... 49
- Figura 15: Esquema do aparato experimental utilizado para eletropolir as lâminas de Al..... 52
- Figura 16: Processo de anodização em dois passos. A cor preta representa a lâmina de Al e a cinza a Al_2O_3 porosa. Em A o crescimento desordenado da camada porosa, em B a lâmina de Al pré-estruturada após a remoção da camada porosa de Al_2O_3 e em C o crescimento ordenado da camada porosa no 2° passo da anodização [61]..... 53

- Figura 17: Em (A), representação da célula eletroquímica utilizada nas eletrodeposições. Em (B), esquema representativo das etapas envolvidas na formação de depósitos [23]. 55
- Figura 18: Transiente de J obtido na eletrodeposição de nanofios de Cu_2O com o uso de um MNA comercial [73]. 57
- Figura 19: Esquema de formas de sinais modulados de corrente ou tensão que podem ser utilizados em processos de eletrodeposição alternada ou pulsada [23]. (a) corresponde a um sinal alternado, (b) e (c) sinais pulsados. 58
- Figura 20: Esquema de preparação do ET para eletrodeposição de nanofios de Fe-Ni. 61
- Figura 21: Esquema do procedimento de coleta dos nanofios de Fe-Ni. Figura adaptada da referência [23]. 63
- Figura 22: Imagens de AFM da topologia superficial da lâmina do Al como comprado ($A = 4 \mu\text{m}^2$ e $B = 100 \mu\text{m}^2$) e após o eletropolimento ($C = 4 \mu\text{m}^2$, $D = 25 \mu\text{m}^2$ e $E = 100 \mu\text{m}^2$). As linhas pretas verticais nas imagens (B) e (E) indicam os perfis de alturas apresentados na Figura 23. 66
- Figura 23: Perfis de altura (obtidos por AFM) da lâmina do Al como comprado (linha cinza) e após ser submetida ao processo de eletropolimento (linha preta). 66
- Figura 24: Imagens obtidas por FEG-SEM dos MANs produzidos com o uso de lâminas do Al (99,997 %) como comprado (A) e eletropolido (B). A temperatura de anodização foi de 24 °C. 67
- Figura 25: Típicos transientes de J obtidos durante a anodização de lâminas de Al pelo processo de anodização em dois passos. As linhas pretas e cinzas representam o 1° e 2° passo de anodização, respectivamente. A diminuição da J para tempos maiores que 1 h no 2° passo de anodização é devido à redução da tensão de anodização (redução da camada de barreira). No detalhe, o transiente da J no início da anodização. 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 V e 26 °C. 68

- Figura 26: Imagens FEG-SEM da seção transversal de MANs produzidos por anodização (após o 2° passo) a 40 V em um eletrólito contendo 0,3 M de $H_2C_2O_4$ mantido a 6 (A, B e C) e 24 °C (D e E). Os MANs foram submetidos ao processo de alargamento de poros em solução 5 wt.% de H_3PO_4 mantida a ≈ 37 °C por 8 (A), 12 (B), 16 (C) e 20 min (D e E). 70
- Figura 27: Imagens FEG-SEM da distribuição de poros na superfície dos MANs (anodizados a 26 °C) em função do tempo de alargamento dos poros em solução 5 wt.% de H_3PO_4 mantida a 35 °C. Os poros em (A), (B), (C), (D), (E) e (F) foram alargados por 4, 8, 12, 16, 20 e 24 min, respectivamente. Nos cantos esquerdos superiores e inferiores são expostos o número aproximado de poros existentes e a FFT de cada imagem, respectivamente. 71
- Figura 28: Curvas de distribuição radial (A), distribuição do diâmetro (B) e da circularidade (C) dos poros do MAN alargados por 24 min em solução 5 wt.% de H_3PO_4 mantida a 35 °C. As curvas pretas em (B) e (C) são ajustes Gaussianos usados para obter os valores de pico das distribuições. 73
- Figura 29: Os símbolos O, Δ e \square representam a P obtida com a equação (3) e com o programa ImageJ e o D_p em função do tempo de alargamento dos poros, respectivamente. As linhas preta e cinza são ajustes lineares de P (Δ) e D_p (\square). Os dados em 0 min foram obtidos do MAN mostrado na Figura 24 (B). 74
- Figura 30: Imagens FEG-SEM da morfologia do (A) Al pré-estruturado após a remoção da camada de Al_2O_3 produzida no 1° passo da anodização e, da (B) camada de barreira na interface Al_2O_3/Al após ser submetida ao processo de redução da tensão de anodização e o substrato de Al ter sido removido do MAN. Os processos de anodização envolvidos em (A) e (B) foram realizados a 26 °C. 75
- Figura 31: Imagens FEG-SEM da seção transversal de MANs evidenciando o fundo dos poros após o processo de redução da tensão de anodização (A, B e C) e após o processo de alargamento de poros em H_3PO_4 (D e E). Temperatura de anodização: 6 °C. 77

- Figura 32: Transiente de corrente da eletrodeposição dos nanofios de Fe-Ni dentro da camada porosa do MAN..... 79
- Figura 33: Em (A), imagem FEG-SEM representando a superfície da amostra n°1 após o processo de eletrodeposição. Em (B), representação da seção transversal da amostra n° 1..... 80
- Figura 34: Nanofios de Fe-Ni da amostra n°1, sintetizados por eletrodeposição. A imagem (A) foi obtida por SEM e as imagens (B), (C) e (D) por FEG-SEM. 82
- Figura 35: (A): imagem FEG-SEM de uma seção transversal da amostra n°2. (B) imagem FEG-SEM da superfície da amostra n°3. (C) e (D): imagens SEM de diferentes regiões de seções transversais da amostra n°4. As setas em (B) indicam regiões onde se observam a formação de pequenos aglomerados sobre a superfície do MAN. (E): transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°2..... 84
- Figura 36: Imagens da amostra n°5 obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (A), (B) e (C): imagens SEM da superfície da amostra. (D) mapeamento químico da região indicada pela seta em (B). (E) e (F): imagens FEG-SEM de uma seção transversal da amostra. (G) transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°5..... 88
- Figura 37: (A): imagem FEG-SEM da seção transversal da amostra n°6. (B), (C), (D) e (E): imagens da amostra n°6 obtidas por TEM. A imagem (E) é um aumento da região retangular cinza da imagem (D). Em (G), transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°6..... 91
- Figura 38: Em (A) e (B): imagens típicas de FEG-SEM para as amostras n°7 e n°8. Em (C) e (D): imagens típicas de FEG-SEM para a superfície das amostras n°9 e n°10. Em (E) é (F) são mostrados os transientes de tensão dos processos de eletrodeposição das amostras n°8 (3750 ciclos, tempo total = 405 s) e n°9 (7500 ciclos, tempo total = 810 s). As amostras foram imersas por 3-5 min em solução 0,1 M de NaOH para dissolver parcialmente/totalmente a Al_2O_3 94

Figura 39: (A) e (E): imagens obtidas por TEM para nanofios isolados da amostra n°9. (B), (C) e (D): padrões de difração de elétrons para as regiões ①, ② e ③ do nanofio 1. (F), (G) e (H): padrões de difração de elétrons para as regiões ①, ② e ③ do nanofio 2. 97

Figura 40: Em (A) e (B): imagens típicas FEG-SEM da superfície das amostras n°11, n°12 e n°13 após imersas em solução 0,1 M de NaOH. Em (C) e (D): imagem FEG-SEM da superfície da amostra n°14 antes e após imersão em solução 0,1 M de NaOH, respectivamente. Em (E): transientes de tensão do processo de eletrodeposição das amostras n°11 a n°14. Em (F): região retangular pontilhada mostrada em (E).100

Figura 41: Curvas de magnetização (normalizadas) para os nanofios de Fe-Ni da amostra n°11 dentro dos MANs. A linha preta representa a magnetização dos nanofios com H paralelo ao eixo dos nanofios e a linha em cinza representa a magnetização dos nanofios com H perpendicular ao eixo dos nanofios.....102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: D_{int} , D_p e P em função do tipo de eletrólito para MANs produzidos por anodização em regimes de auto-ordenamento [39].	31
Tabela 2: Tipos de filmes que podem ser obtidos por anodização do alumínio (adaptada da referência [53]).	37
Tabela 3: Efeito da temperatura do eletrólito sobre a taxa de crescimento da camada porosa em função do tipo de eletrólito e da tensão utilizados [35 e 59].	45
Tabela 4: D_{int} , D_p e c em função do tempo de alargamento dos poros em H_3PO_4 (35 °C).	73
Tabela 5: Método de eletrodeposição potencioestático pulsado, aplicado para sintetizar nanofios de Fe-Ni utilizando o eletrólito 1 (ver seção 5.1) em temperatura ambiente (≈ 25 °C).	78
Tabela 6: Percentuais atômicos (at.%) de Fe e Ni existentes nas extremidades (regiões 1 e 3) e no meio (região 2) dos nanofios mostrados na Figura 34 (A).	82
Tabela 7: Parâmetros experimentais de tensão (V) : tempo (t), pH e temperatura (T) aplicados para sintetizar nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição potencioestática, utilizando o eletrólito 2 (ver seção 4.1).	83
Tabela 8: Densidade de corrente (J) : tempo (t), pH e temperatura (T) utilizadas para os métodos de eletrodeposição aplicados para sintetizar nanofios de Fe-Ni, utilizando o eletrólito 2 (ver seção 4.1).	92
Tabela 9: Percentuais atômicos de Fe e Ni obtidos por EDS para diferentes regiões de amostras produzidas pelo método de eletrodeposição galvanostático pulsado, utilizando quantidades de ciclos ≤ 3750 e ≥ 7500 . As medidas EDS das calotas hemisféricas e dos filmes das amostras foram feitas de visualizações <i>top-view</i> . Os nanofios foram caracterizados por EDS no topo (T) e ao longo do comprimento (C).	96

Tabela 10: Percentuais atômicos de Fe e de Ni obtidos por EDS das regiões ①, ② e ③ dos nanofios isolados mostrados na Figura 39.	98
Tabela 11: Percentuais atômicos de Fe e de Ni obtidos por EDS das amostras n°11 a n°14.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

at. %	percentual atômico
Al	alumínio
Al ₂ O ₃	alumina
<i>c</i>	circularidade dos poros
C ₂ H ₅ OH	álcool etílico
CE	contra eletrodo
CrO ₃	trióxido de cromo
<i>D_{int}</i>	distância interporo
<i>D_p</i>	diâmetro do poro
EDS	<i>energy dispersive spectroscopy</i>
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
FEG-SEM	<i>field emission gun scanning electron microscopy</i>
FFT	<i>fast Fourier transform</i>
H	campo magnético
H _c	campo magnético coercivo
H _s	campo magnético de saturação
HClO ₄	ácido perclórico
H ₂ C ₂ O ₄	ácido oxálico
H ₂ CrO ₄	ácido crômico
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	ácido fosfórico
<i>J</i>	densidade de corrente
LFES	Laboratório de Filmes Finos e Superfícies
M	molaridade (mols/litro) ou a magnetização
MAN	molde de alumina nanoporoso
<i>n</i>	densidade de poros
N ₂	nitrogênio
NM	nanomaterial
SEM	<i>scanning electron microscopy</i>
<i>P</i>	porosidade
Py	Permalloy
<i>T</i>	temperatura
TEM	<i>transmission electron microscopy</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
<i>V</i>	tensão de anodização
VSM	<i>vibrating sample magnetometer</i>
<i>w</i>	rugosidade média quadrática da superfície
wt. %	percentual de massa

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xix
1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1 MOLDES DE ALUMINA NANOPOROSOS.....	29
2.2 PERMALLOY	32
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS	35
3.1 ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO	35
3.1.1 Efeito das condições experimentais na anodização do alumínio	40
3.1.1.1 Preparação da superfície do alumínio.....	40
3.1.1.2 Tensão de anodização.....	41
3.1.1.3 Temperatura do eletrólito	44
3.1.1.4 Concentração e agitação do eletrólito.....	45
3.1.1.5 Regime de auto-ordenamento.....	47
3.2 MOLDES DE ALUMINA NANOPOROSOS.....	48
4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	51
4.1 ELETROPOLIMENTO	51
4.2 ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO	52
4.3 REDUÇÃO DA CAMADA DE BARREIRA	53
4.4 ELETRODEPOSIÇÃO	54
4.4.1 Técnicas de eletrodeposição	55

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	59
5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	59
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	61
6 RESULTADOS.....	65
6.1 ELETROPOLIMENTO	65
6.2 CURVAS DE ANODIZAÇÃO.....	67
6.3 CARATERIZAÇÃO DOS MANs	69
6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFIOS DE $Fe_{100-x}-Ni_x$	77
6.5 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO	101
7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	104
8 CONCLUSÕES	107
SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS.....	109
APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS.....	110
ARTIGO PUBLICADO.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1 INTRODUÇÃO

A produção de nanomateriais (NMs) tem experimentado um rápido desenvolvimento devido à ampla variedade de aplicações em áreas como a eletrônica, catálise, cerâmica, armazenamento e leitura magnética de dados, componentes estruturais, entre outras. Do ponto de vista de pesquisa básica, a importância de estudar NMs está relacionada com a descoberta de novas rotas de produção destes materiais, e com o desenvolvimento e verificação experimental de teorias que permitem explicar as novas propriedades físicas e químicas dos NMs [1].

NMs podem ser produzidos em diferentes formas, tais como nanopontos (*nanodots*), pós, filmes finos, nanofios, nanotubos e moldes nanoporosos, e por diversas rotas de síntese, tais como sólidas, líquidas, gasosas ou por uma combinação das anteriores [2- 8]. Comercialmente, produtos que apresentam em sua descrição algum componente nanométrico vêm sendo adquiridos e utilizados por dois segmentos e com diferentes finalidades. No primeiro segmento estão inseridos os cientistas/pesquisadores que utilizam NMs comercializados por grandes empresas, com a finalidade de caracterizar propriedades de novos NMs. Dentro desse contexto, pode-se citar a comercialização de pontas de prova nanométricas utilizadas em microscópios de força atômica na caracterização de perfis de altura de filmes finos e, a comercialização de moldes de alumina (Al_2O_3) nanoporosos (MANs) e de policarbonato, utilizados em processos de síntese de nanofios e nanotubos. No segundo segmento está inserida a sociedade civil como um todo, a qual adquire e utiliza de maneira indireta NMs existentes em produtos como cosméticos, automotivos, eletrônicos, têxteis, de limpeza e de construção civil [9 e 10]. Óxido de titânio (TiO_2) na forma de NM, por exemplo, está presente em cremes de proteção solar para a pele humana devido ao seu gap de absorção na região do ultravioleta (3,2 eV); em tintas, cimento e janelas devido as suas propriedades fotocatalisadoras e esterilizantes. Ainda, uma vez que as nanopartículas de TiO_2 apresentam uma pigmentação branca, quando aplicadas ao cimento, conferem uma coloração branca ao concreto utilizado em construções civis, o qual vem sendo utilizado em grandes obras ao redor do mundo. E ainda, uma vez que as nanopartículas de TiO_2 são hidrofílicas, formam uma película de água na superfície, que quando escorre, carrega a sujeira junto [10 e 11].

MANs têm sido aplicados em pesquisas científicas no desenvolvimento de materiais na forma de nanofios, os quais apresentam propriedades físicas/químicas diferentes da forma massiva (bulk) e com potencial de aplicação em dispositivos tecnológicos. Os

MANs são membranas com arranjos periódicos hexagonais de poros cilíndricos e paralelos entre si e que podem apresentar razão de aspecto (comprimento dividido pelo diâmetro do poro) superior a 1000. A vantagem de se utilizar MANs na síntese de nanofios é que o processo de produção da matriz é relativamente barato quando comparado, por exemplo, com a técnica de litografia, que é uma técnica de alto custo e que não apresenta a mesma eficiência dos MANs no que diz respeito à produção de uma matriz porosa com razão de aspecto elevada [12] e dimensões inferiores a 20 nm [13].

Apesar de que muitos esforços vêm sendo feitos para sintetizar nanofios com propriedades específicas com uso dos MANs, nenhum produto derivado desta tecnologia tem sido comercializado. Parâmetros que influenciam esse fato são a taxa de crescimento da camada de Al_2O_3 e a extensão do arranjo periódico hexagonal (de longo alcance) dos poros. MANs produzidos pela técnica de anodização (ver seção 2.3) podem apresentar taxas de crescimento da camada de Al_2O_3 de $\mu\text{m/h}$ ou de dezenas de $\mu\text{m/h}$ e arranjos periódicos hexagonais de poros da ordem de μm ou mm (dependem de parâmetros experimentais como a tensão, temperatura, eletrólito, etc). Taxas de crescimento da ordem de $\mu\text{m/h}$ são consideradas baixas quando se deseja MANs com elevada razão de aspecto, porém arranjos periódicos de longo alcance e com extensão da ordem de mm são obtidos [12]. Já taxas de crescimento da ordem de dezenas de $\mu\text{m/h}$ são consideradas altas, porém possuem arranjos periódicos da ordem de alguns μm [14]. MANs que não possuem arranjos periódicos hexagonais de longo alcance podem apresentar regiões porosas com grandes variações do tamanho do diâmetro dos poros e/ou entroncamentos, de modo a influenciar a taxa de crescimento e as propriedades dos nanofios sintetizados.

Na forma de nanofio, diversas ligas semicondutoras e metálicas e com potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos já foram produzidos com o uso de MANs, como por exemplo, Cu_2O , InSb e permalloy (Py) ($\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$, com $X \approx 80$) [6, 15 e 16]. Arranjos com alta densidade de nanofios semicondutores são considerados estruturas com potencial de aplicação em dispositivos fotovoltaicos devido a elevada razão de área superficial por volume, tornando-os mais sensíveis a luz do que materiais na forma bulk ou de filme fino [15]. Arranjos de nanofios metálicos com comportamento magnético são candidatos em potencial para aplicações em dispositivos com alta capacidade de armazenamento magnético de dados. Do ponto de vista teórico, arranjos de nanofios com comportamento magnético que possuem diâmetros e espaçamento reduzidos, orientados perpendicularmente a um substrato,

permitirão desenvolver dispositivos com capacidade de armazenamento superior a 10 terabytes (TB) nos próximos anos [13 e 17]. Arelado a isso, processos de microfabricação cada vez mais baratos e que permitam um ótimo controle das propriedades dos nanofios sintetizados deverão ser desenvolvidos, a fim de atrair indústrias a produzirem os dispositivos de armazenamento magnético de dados em escala industrial e de permitir que diferentes classes sociais tenham acesso. Ainda, conhecimentos específicos como spintrônica, propriedades magnéticas de materiais em baixas dimensões, leitura e gravação magnética de dados em baixas dimensões, estão relacionados com o desenvolvimento desses dispositivos.

Parkin e coautores [18] desenvolveram um dispositivo para armazenamento magnético de dados chamado de *Racetrack Memory* (RM) e que utiliza em sua arquitetura um arranjo de nanofios da liga permalloy ($\text{Py} = \text{Fe}_{100-X}\text{Ni}_X$ com $X = 80$) perpendicular a um substrato de silício, conforme a Figura 1. Na imagem (A) da Figura 1 é mostrado um único RM e uma corrente polarizada em spin entrando na extremidade do nanofio, a qual pode movimentar os domínios magnéticos existentes no nanofio por efeito de torque. Em (B), um sensor magnetorresistivo faz a leitura dos domínios magnéticos. Em (C), a gravação de dados pode ser feita pela injeção de corrente polarizada em spin num elemento magnético nanométrico, que por efeito de torque, altera o momento do domínio magnético (*bit*). Em (D), arranjo de RM produzidos sobre um *chip* para armazenamento magnético de dados de alta densidade. Além do dispositivo RM possibilitar uma quantidade maior de armazenamento magnético de dados, quando comparado com os *hard disks* (HDs) convencionais utilizados em computadores que armazenam dados apenas no plano, Hayashi e colaboradores [19] mostraram que dispositivos do tipo RM que usam nanofios de Py apresentam tempos de acesso da ordem de dezenas de nanossegundos, sendo muito mais rápidos que os HDs (≈ 5 milissegundos).

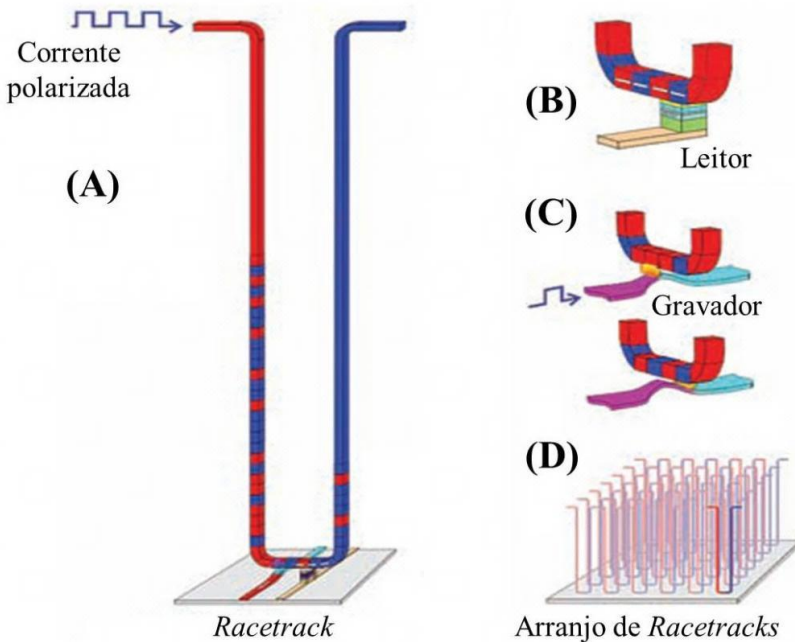


Figura 1: Representações esquemáticas de um único RM em (A), do dispositivo leitor em (B), do dispositivo gravador em (C) e de um arranjo de RM sobre um chip para armazenamento magnético de dados de alta densidade. Figura adaptada da referência [18].

Nanofios de Fe-Ni vem sendo produzidos por técnicas de síntese, tais como eletrodeposição [6], pulverização catódica [20], polimento por feixe de íons focalizado (*focused ion-beam milling*) [21] e combinações de técnicas de litografia e *lift-off* [22]. Entre essas técnicas, a eletrodeposição vem sendo utilizada para produzir ligas de Fe-Ni sintetizadas na forma de nanofios [6, 23-29], uma vez que ela é uma técnica de baixo custo e envolve poucas etapas de produção quando comparada, por exemplo, com a técnica de litografia que é uma técnica de alto custo e envolve diversos procedimentos que demandam tempo, tais como remoção do fotorresiste, ataques químicos ou de feixes de íons, passivação da superfície, etc [30]. Para produzir nanofios por eletrodeposição, MANs são comumente utilizados no processo de síntese do material. Tais moldes apresentam poros cilíndricos paralelos entre si e com diâmetros nanométricos. Em geral os MANs utilizados

nos processos de síntese de nanofios por eletrodeposição são *i*) produzidos através da anodização de alumínio (Al) de alta pureza e apresentam poros arrançados periodicamente numa estrutura hexagonal de longo alcance ou *ii*) adquiridos comercialmente, os quais normalmente não apresentam poros arrançados numa estrutura periódica e hexagonal. No caso dos MANs produzidos com Al de alta pureza, a camada de barreira isolante de alumina da ordem de dezenas de nanômetros, existente entre o Al não consumido no processo de anodização e o arranjo periódico dos poros, deve ser afinada (por processos eletroquímicos e/ou químicos) para permitir a síntese de nanofios por eletrodeposição [31]. Já no caso dos MANs comerciais, a camada de barreira de alumina não existe, e para que o processo de síntese de nanofios por eletrodeposição possa ocorrer, uma fina camada de material condutor (em geral ouro ou cobre) deve ser evaporado na base do molde de alumina [6]. Um estudo sistemático sobre a síntese de nanofios de Py por eletrodeposição, utilizando MANs comerciais com poros de diâmetros ≈ 200 nm, foi realizado por Kok e coautores [6]. Eles produziram nanofios com comprimentos de $\approx (18 \pm 2)$ μm e com uma variação de 0,5 % na concentração de átomos de Fe e Ni ao longo do comprimento dos nanofios. Estudos acerca do tamanho, da concentração de átomos de Fe e Ni ao longo do comprimento e da taxa de crescimento dos nanofios de Py sintetizados por eletrodeposição, usando MANs que possuem poros arrançados periodicamente numa estrutura hexagonal de longo alcance e que utilizam o próprio Al que não é consumido no processo de anodização, não foram encontrados na literatura.

Trabalhos relacionados à síntese de filmes finos [32] e nanofios [23] de Py já foram realizados no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). No caso específico dos nanofios, eles foram sintetizados por eletrodeposição utilizando MANs produzidos por anodização com Al de baixa pureza, fato que gera poros sem ordenamento de longo alcance e com entroncamentos.

Tendo em vista todo o contexto exposto, a tese em questão tem como objetivo geral produzir MANs de alta qualidade por anodização com Al de alta pureza e sintetizar nanofios de Py com comprimentos uniformes por eletrodeposição. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- ✓ Investigar a influência da rugosidade superficial do Al de alta pureza sobre o arranjo periódico dos poros e sobre a circularidade dos poros do MAN produzido por anodização;

- ✓ Caracterizar o arranjo periódico, a circularidade (c), o diâmetro (D_p), o comprimento dos poros, a distância interporos (D_{int}) e a espessura da camada de barreira de Al_2O_3 existente na interface Al/Al_2O_3 em função do tempo de imersão do MAN em uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4);
- ✓ Descrever o crescimento (uniforme ou não uniforme) e caracterizar a microestrutura dos nanofios de $Fe_{100-x}Ni_x$ em função do modo de eletrodeposição utilizado;
- ✓ Caracterizar o comportamento magnético dos nanofios dentro dos MANs.

O conteúdo deste trabalho está organizado em 8 capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura relacionada aos materiais que são alvo de estudos nesta Tese: moldes de alumina (Al_2O_3) nanoporosos (MANs) e Permalloy (Py). No Capítulo 3 são apresentados fundamentos teóricos e experimentais relacionados ao processo de anodização do Al e de caracterização dos MANs. No capítulo 4 são descritas técnicas experimentais utilizadas para produzir e sintetizar os MANs e os nanofios de $Fe_{100-x}Ni_x$, respectivamente. No capítulo 5 são descritos os procedimentos experimentais utilizados para preparar e caracterizar as amostras estudadas. No capítulo 6 são apresentados os resultados sobre a produção e a caracterização dos MANs e dos nanofios de $Fe_{100-x}Ni_x$. No capítulo 7 é apresentada uma discussão geral a respeito dos resultados descritos nesta Tese. As conclusões desta Tese são apresentadas no capítulo 8.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica dos materiais que são alvo de estudos dessa tese: moldes de alumina (Al_2O_3) nanoporosos (MANs) produzidos por anodização e nanofios de Py ($\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$) produzidos por eletrodeposição.

2.1 MOLDES DE ALUMINA NANOPOROSOS

MANs produzidos pela técnica de anodização (seções 2.3 e 3.2) em condições experimentais específicas têm sido utilizados como base para a fabricação de nanodispositivos com potencial de aplicação em diversos campos. O crescente interesse em MANs produzidos por anodização deve-se principalmente ao seu baixo custo e facilidade de processamento quando comparado, por exemplo, com métodos de produção litográficos que em geral são muito custosos.

A Figura 2 A esboça um modelo ideal de um MAN em que células porosas são dispostas num arranjo regular hexagonal [33]. As células porosas são perpendiculares à superfície do substrato de Al e possuem arranjos hexagonais e com os poros também distribuídos num arranjo hexagonal, conforme idealizado no esquema da Figura 2 B. Propriedades geométricas do MAN tais como o tamanho da célula porosa, o diâmetro do poro (D_p), a distância interporo (D_{int}), a espessura da camada porosa de Al_2O_3 e a espessura da camada de barreira de Al_2O_3 existente na interface entre o Al e a camada porosa são altamente dependentes das condições experimentais de anodização. A D_{int} e a espessura da camada de barreira são determinadas pela tensão aplicada durante a anodização, já o D_p depende também do tipo de eletrólito e da temperatura de anodização. A D_{int} pode variar de 10 a 500 nm e o D_p pode variar de 5 a 400 nm, no entanto a espessura da camada porosa depende apenas do tempo de duração do processo de anodização, de maneira que é possível obter MANs com até centenas de micra de espessura [34-37].

Em 1995, Masuda e Fukuda [38] descreveram um método de anodização que permite a produção de MANs com ordenamento hexagonal de poros de longo alcance, denominado de processo de anodização em dois passos (*two step anodization process*). Este método é baseado na pré-indentação de um substrato de alumínio a ser anodizado e apresenta alta eficiência quando executado em condições experimentais de anodização específicas, denominadas de regimes de

auto-ordenamento (ver seção 2.3.1.5). O processo de anodização em dois passos permitiu que novas pesquisas e aplicações emergissem em áreas relacionadas ao armazenamento magnético de dados, células solares, nanotubos de carbono, catálise e nanofios metálicos [39].

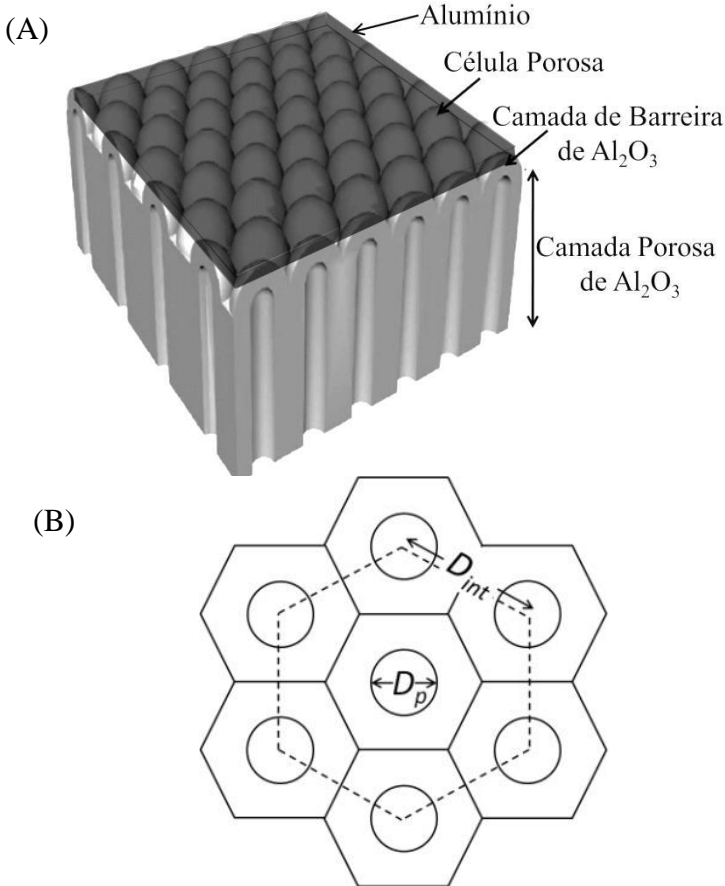


Figura 2: Em (A): modelo estrutural ideal de um MAN (adaptada da referência [33]). Em (B): Arranjo hexagonal de distribuição dos poros.

Em geral os MANs com arranjo hexagonal de poros produzidos por anodização são sintetizados utilizando três tipos de soluções eletrolíticas aquosas (eletrólitos) e em diversas concentrações: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) e ácido fosfórico (H_3PO_4). A Figura 3 mostra a influência do tipo de eletrólito utilizado durante a

anodização na estrutura geométrica final do MAN [34]. Verifica-se que para cada tipo de ácido utilizado, diferentes D_p e D_{int} são obtidos, no entanto, o ordenamento hexagonal dos poros praticamente não é afetado em função do tipo de ácido utilizado.

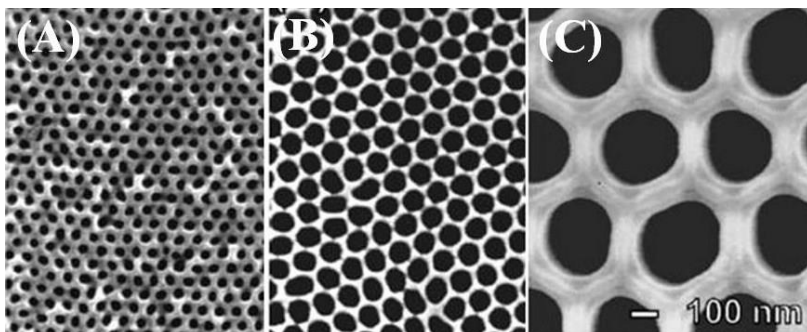


Figura 3: Micrografias da morfologia de MANs obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM – *field emission gun scanning electron microscopy*). A anodização foi realizada em eletrólito contendo 0,3 M de H_2SO_4 , 25 V, 10 °C em (A), 0,3 M de $H_2C_2O_4$, 40 V e 1 °C em (B), 10 wt. % H_3PO_4 , 160 V e 3 °C em (C). Os MANs foram submetidos a um processo de alargamento de poros imergindo-os por 30 min numa solução 5 wt. % de H_3PO_4 a 30 °C em (A), 35 °C em (B) e 45 °C em (C) [34]. A barra de escala de (C) é a mesma para (A) e (B).

A Tabela 1 apresenta valores típicos para D_{int} , D_p e P de MANs sintetizados com o uso de diferentes tipos de eletrólitos e em condições experimentais de anodização que possibilitam regimes de auto-ordenamento (ver seção 2.3.1.5). Verifica-se na tabela que as porosidades dos MANs são praticamente independentes do tipo de eletrólito usado para anodizar o alumínio e possuem um valor em torno de 10 %.

Tabela 1: D_{int} , D_p e P em função do tipo de eletrólito para MANs produzidos por anodização em regimes de auto-ordenamento [39].

Eletrólito	D_{int}	D_p	P
0.3 M H_2SO_4 , 25 V, 10 °C	66.3 nm	24 nm	12%
0.3 M $H_2C_2O_4$, 40 V, 1 °C	105 nm	31 nm	8%
0.1 M H_3PO_4 , 195 V, 3 °C	501 nm	158.4 nm	9%

2.2 PERMALLOY

As ligas de Ferro-Níquel ($\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$), com x variando de 30 a 95 at.% fazem parte do grupo de materiais magnéticos denominados materiais magnéticos macios, os quais apresentam alta permeabilidade magnética, baixa perda magnética e uma baixa coercividade [40-42]. Materiais magnéticos macios são utilizados em núcleos de transformadores, motores, indutores e geradores. Em particular, ligas de Fe-Ni compostas de aproximadamente 80 % de Ni apresentam os maiores valores de permeabilidade e mais baixos valores de campo coercivos, e são conhecidas pelo nome permalloy (Py) [40 e 42].

Ligas de Fe-Ni podem ser preparadas por técnicas de pulverização (*sputtering*), evaporação, deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*), epitaxia por feixe molecular (MBE - *molecular beam epitaxy*) e eletrodeposição [43]. Entre essas técnicas, a eletrodeposição (seção 3.5) vem sendo bastante utilizada pelo fato de ser vantajosa em muitos aspectos, tais como o baixo custo, uma vez que a técnica utiliza potências típicas da ordem de $10^{-2}\text{W}/\text{cm}^2$, pressão atmosférica e geralmente temperaturas próximas a ambiente. Além disso, técnicas de eletrodeposição permitem obter um controle preciso da composição de ligas de Fe-Ni [44 e 45]. Propriedades magnéticas, mecânicas e de corrosão de ligas de Fe-Ni eletrodepositadas são ditadas por fatores relacionados à microestrutura (tamanho de grão e orientação de crescimento) e a composição da liga. Esses fatores são afetados por variáveis como do pH e da temperatura da solução eletrolítica, bem como pela densidade de corrente (J) aplicada durante a eletrodeposição e das condições de concentração na superfície catódica (superfície onde ocorre a formação da liga). Enquanto o pH e a temperatura da solução podem ser facilmente controlados, significantes variações na J e na concentração do eletrólito ocorrem com frequência durante a eletrodeposição, podendo ocasionar não uniformidades estequiométricas no depósito. Assim, a síntese de ligas de Fe-Ni com propriedades desejadas depende fortemente de condições experimentais utilizadas durante a eletrodeposição [46].

No que diz respeito à caracterização e a síntese de nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição, utilizando MANs, diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura [6, 23-29]. Kok e coautores [6] produziram nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição utilizando MANs comerciais com $D_p \approx 200$ nm e que não apresentam ordenamento de longo alcance. Para sintetizar os nanofios de Fe-Ni, uma fina camada de Au foi evaporada na base dos MANs e utilizada como eletrodo de trabalho (ver seção 4.4)

nos processos de eletrodeposição. Os autores investigaram a influência da concentração de FeSO_4 na solução eletrolítica contendo $1 \text{ M NiSO}_4 + x \text{ FeSO}_4 + 500 \text{ mM H}_3\text{BO}_3$ (onde $x = 50, 100, 200, 300$ e 500 mM) e do potencial (V) de eletrodeposição utilizado ($-1,2 \text{ V}$ e $-1,4 \text{ V}$) na síntese de nanofios de Fe-Ni pelo método de eletrodeposição potenciostático (ver seção 4.4.1). Eles mostraram que a condição otimizada para a síntese de nanofios de Py ocorre para $x = 50 \text{ mM}$ e $V = -1,2 \text{ V}$, que existe variações de $\approx 0,5 \%$ e $3,0 \%$ na concentração de átomos de Fe e Ni ao longo do comprimento dos nanofios e entre os nanofios, respectivamente, para comprimentos dos nanofios de $(18 \pm 2) \mu\text{m}$. Em outro trabalho, Cho e coautores [27] sintetizaram nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição utilizando MANs comerciais e MANs produzidos com Al de alta pureza através da técnica de anodização. Para produzir os MANs, Cho e coautores utilizaram uma solução eletrolítica contendo $0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e um potencial de anodização de 60 V e, para sintetizar os nanofios por eletrodeposição, utilizaram uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica $0,9 \text{ M FeCl} + 0,6 \text{ M NiCl} + 1,0 \text{ M CaCl} + 0,03 \text{ M}$ de ácido ascórbico e foi aplicada uma densidade de corrente (J) de 5 mA/cm^2 entre o eletrodo de trabalho (Cu evaporado na base dos MANs) e o contra eletrodo (ver seção 4.4). Cho e coautores mostraram que nanofios de Py com comprimentos uniformes de $\approx (30 \pm 2) \mu\text{m}$ preencheram todos os poros dos MANs (sem arranjo periódico de longo alcance) utilizados.

A síntese de nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição utilizando MANs produzidos por anodização, com Al de baixa pureza, já foi investigada por Dorico [23] e Khan e Petrikowski [24]. No trabalho de Dorico os MANs foram produzidos com uma solução eletrolítica $0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e com potenciais de anodização de 50 e 70 V , resultando em MANs sem periodicidade hexagonal de longo alcance e com D_p entre 100 e 200 nm (após imersão dos MANs em uma solução 5% de H_3PO_4 em volume). O eletrodo de trabalho utilizado para sintetizar os nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição foi o próprio Al não consumido durante o processo de produção do MAN por anodização, após o MAN ter sido submetido a processos de remoção da camada de barreira de Al_2O_3 existente na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Os nanofios foram sintetizados através do método potenciostático pulsado (ver seção 4.4.1). De acordo com os resultados de Dorico, alguns nanofios de FeNi podem interligarem-se durante o processo de síntese por eletrodeposição devido a entroncamentos existentes nos poros dos MANs produzidos com Al de baixa pureza. Caracterizações a respeito do percentual atômico de Fe e Ni ao longo dos nanofios e da taxa de crescimento dos nanofios

sintetizados não foram relatadas pelo autor. No trabalho de Khan e Petrikowski, nanofios da liga $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ foram sintetizados por eletrodeposição potenciostática pulsada em MANs produzidos com uma solução eletrolítica 7 wt.% de H_2SO_4 e com um potencial de anodização de 25 V, resultando num arranjo de poros sem periodicidade hexagonal de longo alcance, com $D_p \approx 18$ nm e $D_{int} \approx 42$ nm. Caracterizações do percentual atômico de Fe e Ni ao longo do comprimento dos nanofios e da taxa de crescimento dos nanofios sintetizados não foram relatadas pelos autores.

Leitão e coautores [26] sintetizaram por eletrodeposição nanofios da liga Py ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$) com diâmetros e comprimentos de ≈ 35 nm e $\approx 1,3$ μm , respectivamente, utilizando MANs produzidos com Al de alta pureza através do processo de anodização em dois passos, o qual produz um arranjo periódico hexagonal de longo alcance dos poros. Os MANs produzidos pelos autores foram submetidos a processos de redução da camada de barreira de Al_2O_3 existente na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Para sintetizar os nanofios de Py, pulsos de $J = 38$ mA/cm^2 foram aplicados entre o eletrodo de trabalho (Al não consumido no processo de produção do MAN por anodização) e o contra eletrodo de uma célula eletrolítica contendo uma solução com sais Ni e de Fe, cujas concentrações molares não foram relatadas. Caracterizações do percentual atômico de Fe e Ni ao longo dos nanofios e da taxa de crescimento dos nanofios também não foram relatadas. Em outro estudo, Nguyen e coautores [25] também utilizaram MANs produzidos pelo mesmo método de anodização utilizado por Leitão e coautores [26] para sintetizar nanofios de Py por eletrodeposição, porém, o método de eletrodeposição pulsado, caracterizações do percentual atômico de Fe e Ni e da taxa de crescimento dos nanofios também não foram relatadas.

Usualmente, para se obter as propriedades pelas quais o Py é conhecido, este passa por um tratamento térmico abaixo da temperatura de Curie (≈ 600 °C). O tratamento térmico consiste em aquecer o material próximo a 600 °C em atmosfera controlada de hidrogênio e realizar um resfriamento rápido. A etapa de resfriamento rápido é considerada de grande importância, uma vez que a velocidade de resfriamento influencia as propriedades magnéticas da liga, quanto mais lento o resfriamento, mais baixa será a permeabilidade magnética [47]. Do ponto de vista cristalográfico o Py possui estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo Ni_3Fe [48].

A aplicação do Py encontra-se principalmente em instrumentos de medida, transformadores, indutores, dispositivos de gravação magnética de dados e microrrelés [19, 42, 47, 49 e 50].

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

3.1 ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

Quando o Alumínio é exposto a condições ambiente, a superfície do metal é coberta por uma camada óxida muito fina (2 a 3 nm) chamada de camada de barreira óxida, a qual confere ao material alto grau de proteção e isolamento elétrico, podendo o óxido suportar um campo elétrico da ordem de 1V por nm sem que alguma corrente elétrica o percorra [51]. Reação similar ocorre quando o Al é utilizado como anodo num sistema eletroquímico para eletrólise, porém nesse caso a oxidação da superfície é fortemente influenciada pela corrente elétrica e pelo eletrólito [52].

Particularmente, o processo de oxidação que ocorre na superfície de um anodo é chamado de anodização. A Figura 4 ilustra o esquema de uma célula eletroquímica utilizada para anodizar Al. Uma lâmina de Al a ser anodizada (atuando como eletrodo de trabalho - ET) e outro material inerte ao eletrólito (por exemplo, platina ou carbono, atuando como contra-eletrodo - CE) são conectados a uma fonte de alimentação nos terminais positivo (anodo) e negativo (cátodo), respectivamente. A diferença de potencial (tensão de anodização) proporcionada pela fonte de alimentação dá início a reações de oxidação/redução que ocorrem nos eletrodos e promovem a formação da camada de barreira óxida na superfície do Al.

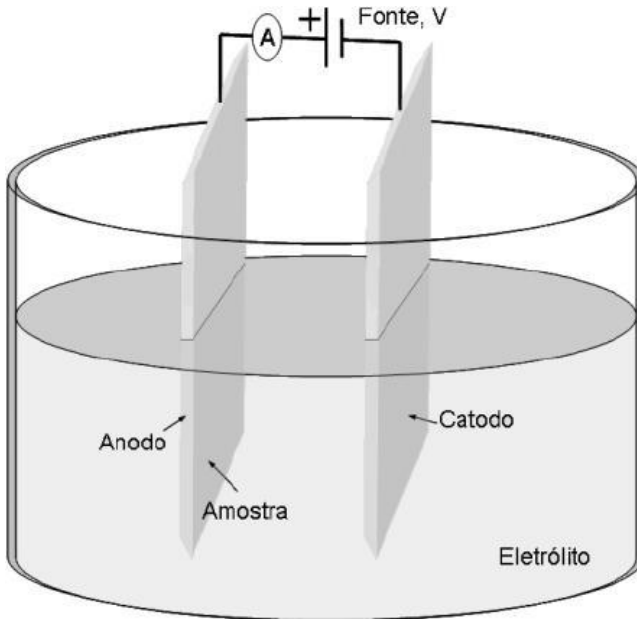


Figura 4: Esquema de uma célula eletroquímica utilizada em processos de anodização.

Existem dois tipos de filmes óxidos que podem ser formados na superfície do Al, um chamado de filme tipo camada de barreira, caracterizado por uma camada fina, compacta e não porosa de Al_2O_3 , e o outro de tipo poroso, caracterizado por uma camada nanoporosa de geometria e consistência fortemente influenciadas por condições de anodização, tais como, eletrólito, pH, tempo, temperatura e tensão de anodização. O tipo de filme óxido formado na superfície é determinado pelo eletrólito no qual o Al é anodizado. Soluções salinas em que a Al_2O_3 é insolúvel formam filmes do tipo camada de barreira, já soluções ácidas em que a Al_2O_3 é levemente solúvel, filmes do tipo nanoporoso são formados. A Tabela 2 mostra um resumo dos dois tipos de filmes que podem ser obtidos pela anodização do alumínio.

Tabela 2: Tipos de filmes que podem ser obtidos por anodização do alumínio (adaptada da referência [53]).

	Camada de barreira	Nanoporoso
Estrutura	Fina, compacta e não porosa.	Interface metal-óxido: fina e compacta do tipo barreira. Restante do óxido: espesso e poroso.
Espessura	Depende da tensão. Máxima de 700 V *.	Independente da tensão. Depende da J , tempo e temperatura de anodização.
Eletrólitos típicos	Soluções de pH 5 a 7: ácido bórico, ácidos cítricos, tartaratos e tetraboratos de amônio.	Soluções ácidas (pH 1 a 5): ácidos sulfúrico, oxálico, crômico e fosfórico.
Aplicações	Capacitores eletrolíticos.	Revestimentos resistentes a corrosão, estruturas decorativas, base para tinturas e moldes para eletrodeposição de metais.

* A máxima espessura da camada de barreira de Al_2O_3 corresponde à tensão de sua quebra da rigidez dielétrica. Tensões de 500 a 700 V formam camadas de 700 a 1000 nm de espessura, respectivamente.

Para identificar se a camada óxida formada na superfície do Al durante a anodização é do tipo camada de barreira ou nanoporosa, analisa-se o comportamento da corrente medida em função do tempo na célula eletroquímica. A Figura 5 mostra curvas típicas de transientes de densidade de corrente (J) para formação de filmes com camada de barreira e nanoporoso. Observa-se que os transientes de densidade de corrente para anodização do Al em meios ácidos e alcalinos, em iguais condições de temperatura e tensão elétrica, são diferentes a partir do ponto A. A J no filme de camada de barreira continua a decrescer exponencialmente enquanto que no nanoporoso, após um decréscimo contínuo, atinge um mínimo (em M) e começa a crescer, atingindo um valor estacionário. Da observação de que a espessura total do óxido aumenta (em eletrólitos ácidos) com J constante (portanto, resistência é constante), Diggle e colaboradores [53] concluíram que a camada óxida deveria conter grande porosidade.

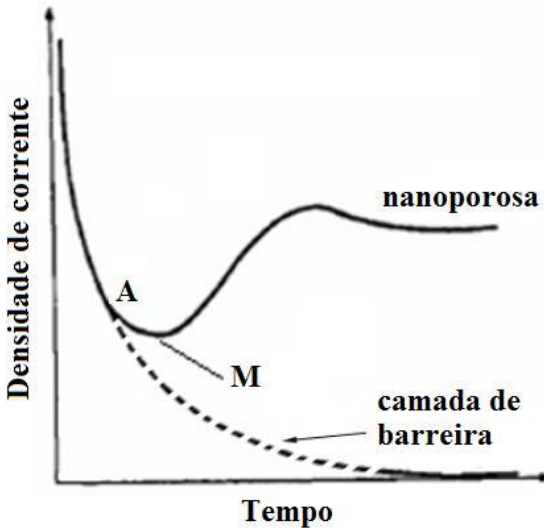


Figura 5: Curvas típicas de transientes de densidade de correntes (J vs tempo) para a formação de filmes do tipo camada de barreira e do tipo nanoporoso [53].

De acordo com os valores apresentados na Tabela 1, a D_{int} e o D_p das células porosas nos MANs são muito maiores que qualquer periodicidade cristalográfica. Logo a formação de MANs não é um fenômeno de crescimento de cristais [54]. Segundo Li e colaboradores [54], os mecanismos de nucleação, formação e distribuição dos poros são ditados por um conjunto de reações físico-químicas assistidas pelo campo elétrico aplicado no sistema. O crescimento da camada de Al_2O_3 é determinado pela reação eletroquímica global $2Al_s + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$ que ocorre no ET, e pela reação $6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2$ que ocorre no CE.

Superfícies de Al sempre apresentam alguma rugosidade, portanto a fina camada de barreira óxida que é formada quando em contato com o ar segue a topografia do Al. Quando a fina camada de barreira óxida fica sujeita a diferença de potencial aplicada entre o ET e o CE da célula eletroquímica, diferentes valores para o campo elétrico surgem nas irregularidades (que atuam como centro de nucleação dos poros) da camada de barreira óxida, o qual é mais intenso nas regiões menos espessas, favorecendo o transporte de íons na formação e dissolução de Al_2O_3 nessas regiões (ver Figura 6). Segundo Li e

colaboradores [54], aquecimentos devido ao transporte de cargas nessas regiões também podem contribuir para uma maior dissolução da alumina. Assim, de um modo geral, o campo elétrico na interface Al/Al₂O₃ está relacionado à taxa de crescimento da camada de barreira óxida, e na interface Al₂O₃/eletrólito, o campo elétrico local no fundo dos poros e o aquecimento por efeito Joule estão relacionados à taxa de dissolução da Al₂O₃.

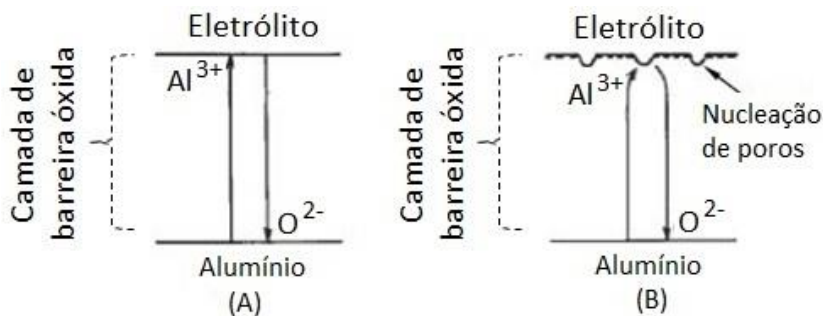


Figura 6: Dissolução assistida por campo. No óxido idealmente plano (A) a migração de espécies iônicas é homogênea e não leva a formação de poros. Na superfície rugosa (B) as linhas de campo mais concentradas sob as depressões permitem um transporte mais eficiente de íons nessas regiões (adaptada das referências [23] e [55]).

Já o aprofundamento dos poros é atribuído à competição entre taxas de dissolução e de formação da Al₂O₃. Quando a camada de barreira óxida é espessa, o processo de dissolução da Al₂O₃ torna-se dominante e tende a reduzir a espessura do óxido. Este efeito intensifica o campo elétrico local e aumenta a taxa de oxidação (produção de Al₂O₃). Assim, a espessura da camada de barreira óxida se mantém constante durante a anodização quando as taxas de dissolução e formação da Al₂O₃ se equilibram, ou seja, tornam-se iguais. Tal equilíbrio é obtido quando a base dos poros atinge uma curvatura “ideal” hemisférica que melhor se ajusta a uma distribuição equidistante das linhas do campo elétrico. Estes poros tendem a crescer com a fusão de poros menores em suas imediações. Todo o Al existente entre as paredes de dois poros adjacentes é consumido até que as paredes entrem em contato e a largura total torna-se duas vezes maior que a espessura da camada de barreira óxida. Consequentemente, as linhas de campo elétrico concentram-se apenas no fundo de cada poro que, a partir de

então, sofrem apenas aprofundamento [23, 56 e 57]. A Figura 7 representa o processo de fusão e aprofundamento de dois poros adjacentes durante o processo de anodização.

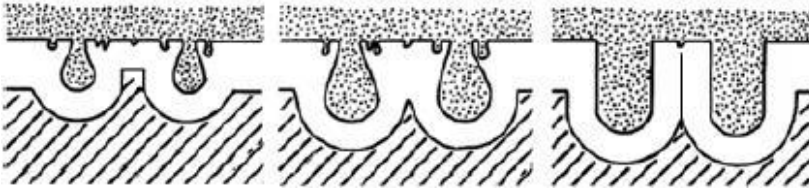


Figura 7: Representação da formação de poros durante a anodização. As regiões da representação referem-se ao eletrólito (pontilhada), a camada de barreira e paredes dos poros (branca), e ao substrato de alumínio (região hachurada) [57].

3.1.1 Efeito das condições experimentais na anodização do alumínio

Nas seções a seguir será discutida a influência das condições experimentais de anodização, tais como a preparação da superfície do alumínio, a tensão de anodização, a temperatura do eletrólito, o tempo de anodização, a concentração e agitação do eletrólito e o regime de auto-ordenamento sobre a microestrutura dos MANs.

3.1.1.1 Preparação da superfície do alumínio

A rugosidade média quadrática (w) da superfície do Al a ser anodizado é determinante na formação e distribuição final dos poros de MANs, uma vez que, irregularidades como depressões e asperezas favorecem uma taxa de crescimento maior da Al_2O_3 nessas regiões. A fim de contornar efeitos indesejáveis na formação e distribuição final dos poros nos MANs que podem estar relacionados à rugosidade w , polimentos mecânicos, químicos ou eletroquímicos podem ser realizados na superfície do Al. Do ponto de vista experimental os polimentos químicos e eletroquímicos permitem obter uma w do Al menor do que por polimentos mecânicos, porém, necessitam de cuidados extras devido à maior periculosidade dos materiais utilizados [23]. De acordo com Li e colaboradores [58], folhas de Al de alta pureza (99,999 %) tratadas termicamente e eletroquimicamente polidas (eletropolimento – seção 3.1) que apresentam rugosidade w da ordem 3

nm em áreas de $9 \mu\text{m}^2$, permitem obter MANs com poros distribuídos num arranjo regular hexagonal.

3.1.1.2 Tensão de anodização

A Figura 8 mostra o efeito da tensão de anodização (V) na J . Visualizam-se dois efeitos com o aumento da magnitude da tensão aplicada, o aumento da magnitude e flutuações na J (facilmente observada para 60 V). Segundo Li e colaboradores [54] para tensões mais altas a taxa de dissolução de Al_2O_3 na interface eletrólito/ Al_2O_3 aumenta, por sua vez aumentando a temperatura por efeito Joule. Este aquecimento pode levar a estresses e a taxas de dissipação de calor não uniformes, gerando as flutuações na J para 60 V.

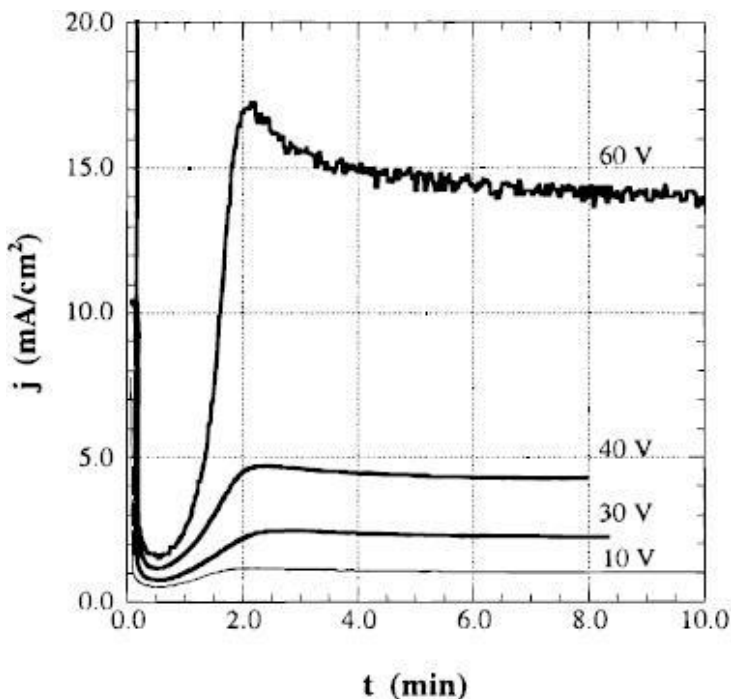


Figura 8: Efeito da tensão de anodização na J para um eletrólito com 3 % de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mantido a 15°C [54].

A tensão de anodização (V) também influencia diretamente na D_{int} , D_p e na espessura da camada porosa. Segundo a literatura [52 e 59], em soluções eletrolíticas de H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$ ou H_3PO_4 , a D_{int} e a tensão de anodização aplicada estão linearmente relacionadas, para diferentes eletrólitos, como mostrado na Figura 9, através da equação abaixo,

$$D_{int} = k.V, \quad (1)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade em torno de $\approx 2,3 - 2,8 \text{ nm/V}$. Os gráficos (A) e (B) da Figura 10 mostram o comportamento do D_p e da espessura da camada porosa, respectivamente, em relação à magnitude da tensão de anodização aplicada, quando o Al é anodizado por 1 h em eletrólito de $H_2C_2O_4$ mantido a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ [35]. Quanto maior a tensão de anodização aplicada, maiores serão o D_p e a espessura da camada porosa, respectivamente.

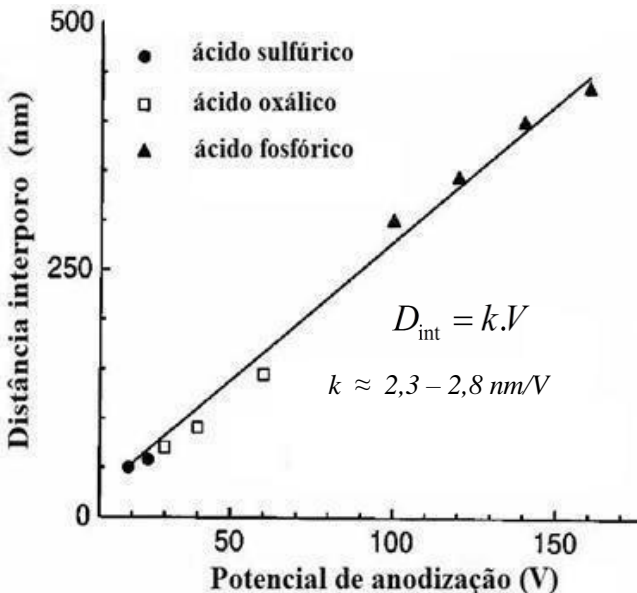


Figura 9: Relação linear entre a D_{int} e a tensão de anodização. Observe-se que a D_{int} também depende do tipo de eletrólito utilizado durante a anodização [52].

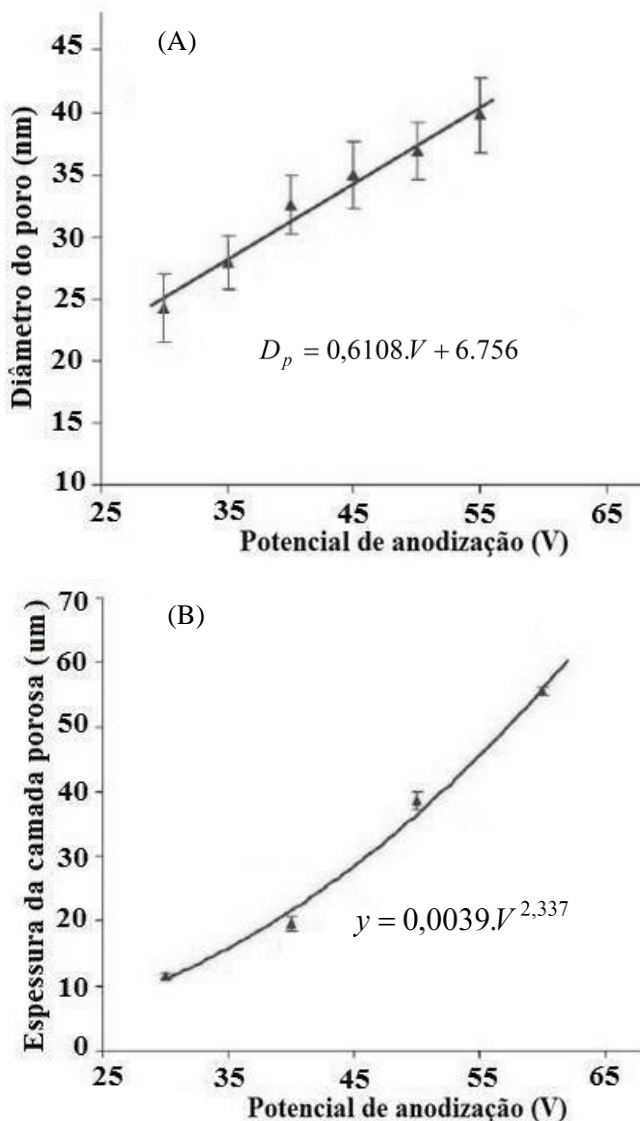


Figura 10: Influência da tensão de anodização no D_p (A) e na espessura da camada porosa (B). Anodização de Al realizada por 1 h em eletrólito de $H_2C_2O_4$ mantido a 30 °C [35].

Analisando as Figuras 9 e 10 (A), verifica-se que a D_{int} aumenta mais rapidamente que o D_p a medida em que a tensão de anodização aplicada aumenta. Consequentemente, a largura das paredes dos poros aumenta com o aumento da tensão de anodização. Uma vez que as paredes dos poros e a camada de barreira óxida possuem a mesma espessura, conclui-se que a camada de barreira óxida aumenta com o aumento da tensão de anodização.

3.1.1.3 Temperatura do eletrólito

A Figura 11 mostra o efeito da temperatura do eletrólito em transientes de J . Pelo menos dois efeitos importantes podem ser averiguados:

- i) quando a J atinge um valor constante a sua magnitude é maior para temperatura maiores;
- ii) o regime em que a J é constante é alcançado mais rapidamente para temperaturas mais elevadas.

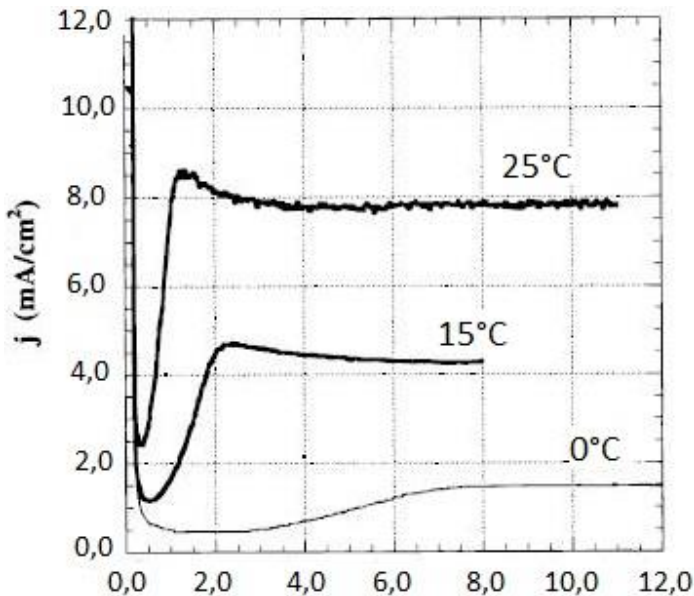


Figura 11: Efeito da temperatura do eletrólito (3 % $H_2C_2O_4$) na J durante a anodização (40 V) [54].

Quanto maior a magnitude de J , maiores são as taxas de formação e dissolução da Al_2O_3 nas interfaces $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{eletrólito}$, respectivamente. Assim, para tempos de anodização iguais, quanto maior a temperatura do eletrólito durante a anodização do Al, maior será a espessura da camada porosa nos MANs [52].

A Tabela 3 resume o efeito da temperatura do eletrólito sobre a taxa de crescimento da camada porosa em função do tipo de eletrólito e da tensão utilizados durante a produção de MANs por anodização. Para uma determinada tensão, pode-se notar para o caso do $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ que quanto maior é a temperatura do eletrólito maior é a espessura da camada porosa.

Tabela 3: Efeito da temperatura do eletrólito sobre a taxa de crescimento da camada porosa em função do tipo de eletrólito e da tensão utilizados [35 e 59].

Eletrólito	Temperatura (°C)	Taxa de crescimento da camada porosa ($\mu\text{m}/\text{h}$)				
		25 V	30 V	40 V	50 V	60 V
0,3 M H_2SO_4	0	3,95	-	-	-	-
	0	-	-	2,2	-	-
0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	20	-	5,4	10,8	20,4	31,6
	25	-	7,9	14,3	25,4	40,0
	30	-	11,7	20,7	37,3	55,6

3.1.1.4 Concentração e agitação do eletrólito

Na Figura 12 (A) observa-se que a corrente decai mais rapidamente para valores de potências mais altos durante a anodização. Esse comportamento deve-se a mudanças no valor do pH do eletrólito no fundo dos poros que são ocasionadas pelas reações químicas que envolvem o crescimento dos poros. No fundo dos poros a concentração de íons H^+ aumenta pelo consumo de oxigênio na formação da Al_2O_3 , a dissolução da Al_2O_3 gera acúmulo de íons Al^{3+} e o eletrólito perde ânions de sua composição (por exemplo, oxalatos no ácido oxálico) que são incorporados a Al_2O_3 em formação [60]. A Figura 12 (B) esquematiza a concentração de íons Al^{3+} dentro dos poros que são

oriundos da dissolução da Al_2O_3 , em função da agitação do eletrólito. A solução tem concentração máxima de íons de alumínio no fundo dos poros, e mínima na entrada. Com a agitação do eletrólito, a concentração de Al^{3+} torna-se praticamente nula na entrada do poro, mas continua alta no fundo. A permanência de íons Al^{3+} no interior dos poros dificulta o fluxo de cátions para a formação da alumina, ocasionando a redução no valor da corrente observada nas curvas de transiente (ver Figura 12 (A)), e conseqüentemente, uma diminuição na taxa de formação da Al_2O_3 [60 e 61].

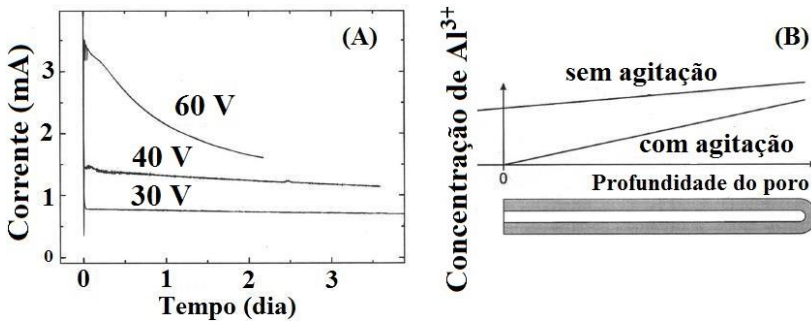


Figura 12: Em (A), corrente em função do tempo de para diferentes potenciais de anodização em eletrólito 0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mantido a 1°C . Em (B), representação da concentração de íons Al^{3+} dentro dos poros [60].

Na Figura 13 (A) pode-se observar a influência da agitação mecânica do eletrólito na curva de transiente de corrente para um processo de anodização ocorrendo por 6 dias com tensão de 40 V e eletrólito contendo 0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em $\text{H}_2\text{O}:\text{etanol} = 4:1$ a uma temperatura de 1°C . Nos dois primeiros dias em que o eletrólito é mantido sob agitação, a corrente decresce lentamente. Quando a agitação do eletrólito é interrompida entre o segundo e o quarto dia, observa-se uma queda de até 70 % na corrente de anodização. Com a reativação da agitação do eletrólito a corrente aumenta novamente. A Figura 13 (B) mostra um processo de anodização ocorrendo a 40 V, 15°C e 3 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em que uma interrupção na agitação do eletrólito por um curto intervalo de tempo provoca um aumento na J . Isto se deve a não dissipação do calor gerado por efeito Joule na formação do MAN (o calor contribui para o aumento dos processos de dissolução e de formação do óxido). O aumento da corrente devido ao aquecimento (efeito Joule) ocorre até que seja atingido um estado de equilíbrio

térmico, porém após longos intervalos de tempo o efeito prevalecente é o de redução da corrente devido a mudanças na composição do eletrólito no fundo dos poros.

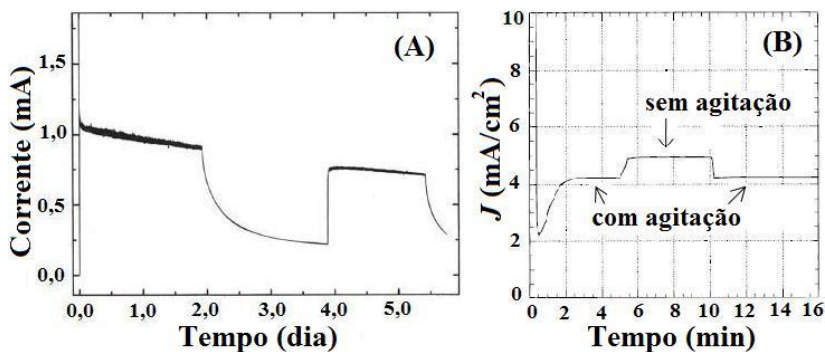


Figura 13: Alterações nos transientes de corrente de anodização provocadas pela interrupção da agitação mecânica do eletrólito. Em (A), redução de até 70% do valor da corrente com a interrupção da agitação (40 V, 1 °C, 0,3 M de $H_2C_2O_4$ em H_2O :etanol = 4:1) [60]. Em (B), variação em J devido ao aquecimento do sistema pela interrupção da agitação mecânica (40 V, 15 °C e 3 % $H_2C_2O_4$) [54].

A agitação mecânica do eletrólito também é importante porque evita o ancoramento de bolhas macroscópicas e microscópicas de hidrogênio sobre a alumina. Estas bolhas, quando estacionadas sobre poros ainda em formação, impossibilitam a distribuição uniforme de corrente e prejudicam qualquer regularidade na estrutura dos poros formados [23 e 60].

3.1.1.5 Regime de auto-ordenamento

Denomina-se regime de auto-ordenamento aquele que favorece a produção de MANs com poros distribuídos num arranjo periódico hexagonal de longo alcance. Do ponto de vista experimental, variáveis como a composição, pH e temperatura do eletrólito, w (seção 2.3.1.1) e pureza do Al, tempo e tensão de anodização, influenciam diretamente no regime de auto-ordenamento.

Anodizações realizadas através do processo em dois passos (*two step anodization*) com a temperatura do eletrólito entre -8 e 30 °C e tempos longos de anodização (1 e 12 h) permitem produzir MANs com

poros distribuídos num arranjo periódico hexagonal de longo alcance [35, 36 e 62]. De acordo com a literatura [35, 36, 39 e 59], as tensões de anodização que favorecem a melhor distribuição de poros num arranjo periódico hexagonal na produção de MANs são de 25, 40 e 195 V quando utilizadas soluções eletrolíticas contendo 0,3 M de H_2SO_4 , 0,3 M de $H_2C_2O_4$ e 0,1 M de H_3PO_4 , respectivamente.

3.2 MOLDES DE ALUMINA NANOPOROSOS

Em um molde com distribuição ideal de poros arranjados com periodicidade hexagonal é possível calcular a porosidade (P) e a densidade de poros (n). A Figura 14 esquematiza uma única célula porosa hexagonal contendo um único poro centralizado. A porosidade P é a razão entre a área ocupada pelo poro central ($Área_{poro}$) e a área da célula porosa hexagonal ($Área_{hexagono}$), conforme a demonstração que segue abaixo:

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{Área_{poro}}{Área_{hexagono}} \quad \rightarrow \quad Área_{poro} = \pi \cdot \frac{D_p^2}{4} \\
 &\rightarrow \quad Área_{hexagono} = \frac{12 \times X \times D_{int} / 2}{2}, \\
 \tan 60^\circ &= \frac{D_{int} / 2}{X} \quad \text{e} \quad X = \frac{D_{int}}{2\sqrt{3}}, \\
 Área_{hexagono} &= 12 \times \frac{D_{int}}{2\sqrt{3}} \times \frac{D_{int} / 2}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3}} \times D_{int}^2 \\
 &\rightarrow \quad P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \times \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2. \quad (2)
 \end{aligned}$$

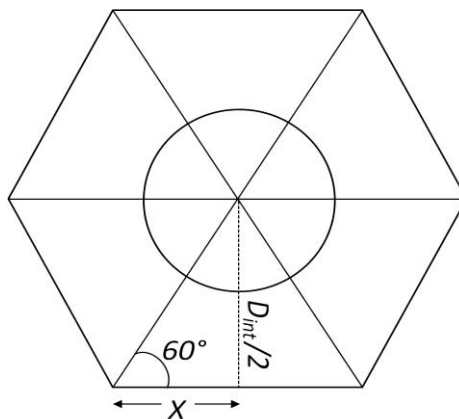


Figura 14: Célula porosa hexagonal contendo um único poro centralizado.

A densidade de poros (n) pode ser calculada dividindo-se o número de poros por célula hexagonal pela área de uma célula hexagonal. Assim, n ($n^\circ\text{poros}/\text{cm}^2$) é dada pela equação abaixo:

$$n = \frac{n^\circ \text{poros/célula}}{\text{Área Célula Hexagonal}} = 1 / \frac{3D_{int}^2}{2\sqrt{3}}$$

$$n = \frac{2}{\sqrt{3}D_{int(nm)}^2 10^{-18}}$$

$$n(\text{poros}/\text{cm}^2) = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3}D_{int(nm)}^2} \quad (3)$$

com D_{int} dado em nanômetros.

A circularidade de um poro em uma célula hexagonal pode ser calculada através da equação abaixo, onde valores de $c = 0$ e $c = 1$ significam que o poro é extremamente alongado ou circular, respectivamente [63].

$$c = 4\pi \times \frac{\text{Área}_{\text{poro}}}{(\text{Perímetro}_{\text{poro}})^2}. \quad (4)$$

Considerando as reações eletroquímicas globais $2\text{Al}_s + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ e $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$ que ocorrem no ET e CE durante o processo de anodização, respectivamente, é possível calcular a espessura dos MANs empregando a lei de Faraday da eletrólise, resumida na equação abaixo,

$$z.F = \frac{Q.M}{\rho.V}, \quad (5)$$

onde $F = 96,485 \text{ Cmol}^{-1}$ é a constante de Faraday, z é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, Q é a carga elétrica total medida durante o crescimento da camada de Al_2O_3 , $M = 101,96 \text{ g mol}^{-1}$ é o peso molecular da Al_2O_3 , $\rho = 4 \text{ g cm}^{-3}$ é a densidade da Al_2O_3 , e V é o volume da camada de Al_2O_3 (a formação de poros não requer transferência de cargas nos eletrodos e ocorre simultaneamente com o crescimento da camada de Al_2O_3 anodizada) [54 e 64]. A equação (5) pode ser reduzida na equação abaixo, que permite calcular a espessura h (em nanômetros) da camada de alumina dos MANs a partir da curva de $J \times t$, onde J deve estar em Am^{-2} e t em segundos.

$$h_{(nm)} = 0,044.J.t \quad (6)$$

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta uma descrição das técnicas experimentais utilizadas para produzir as amostras estudadas: moldes de Al_2O_3 nanoporosos (MANs) e nanofios de Py ($\text{Fe}_{100-X}\text{Ni}_X$, com $X \approx 80$).

4.1 ELETROPOLIMENTO

A fim de evitar efeitos indesejáveis na formação e distribuição final dos poros nos MANs que podem estar relacionados à rugosidade w , as lâminas de Al foram eletropolidas. A Figura 15 esquematiza o aparato experimental utilizado para executar o eletropolimento. Uma lâmina de Al (atuando como ET) e uma lâmina de platina (ou um bloco de grafite, atuando como CE) são conectadas a uma fonte de alimentação nos terminais positivos (anodo) e negativo (cátodo), respectivamente. Com as lâminas imersas numa solução eletrolítica contendo ácido perclórico (HClO_4) + álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e mantida sob agitação mecânica através de um agitador magnético, aplica-se uma diferença de potencial por um determinado intervalo de tempo. O tempo e a tensão (ou densidade de corrente J) utilizados dependem do tipo e temperatura do eletrólito empregado durante o eletropolimento. Segundo a literatura, eletropolimentos também podem ser executados utilizando soluções eletrolíticas compostas de misturas de $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [52, 35, 64, 65 e 66], ácidos crômico (H_2CrO_4) + fosfórico (H_3PO_4) [67] e ácidos sulfúrico (H_2SO_4) + H_3PO_4 [68] com temperaturas, tempos e tensões (ou J) entre 2 e 20 °C, 1 e 20 min e 8 e 21 V (130 e 500 mA/cm^2), respectivamente.

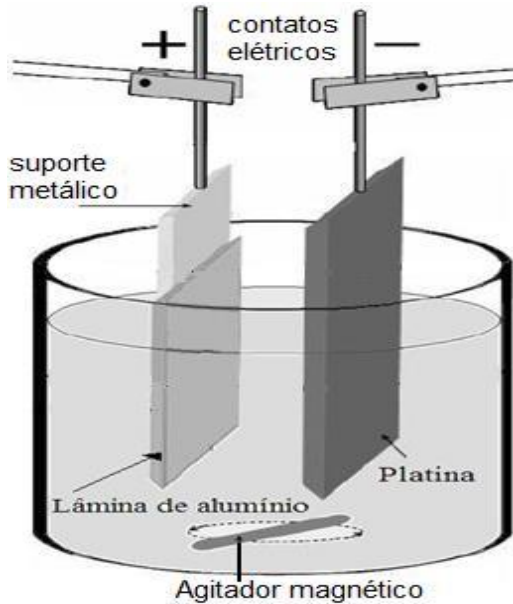


Figura 15: Esquema do aparato experimental utilizado para eletropolir as lâminas de Al.

4.2 ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

Para produzir os MANs utilizou-se um aparato experimental similar ao da Figura 15, com a lâmina de Al (previamente eletropolida) e a platina dispostas da mesma maneira, porém o eletrólito utilizado foi uma solução contendo ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Foi adotado o processo de anodização em dois passos (*two step anodization process*) descrito por Masuda e Fukuda [38] e esquematizado na Figura 16. Na primeira etapa (A), o crescimento da camada porosa de Al_2O_3 sobre a superfície da lâmina de Al é desordenado. Na segunda etapa (B), a camada porosa de Al_2O_3 é seletivamente removida via ataque químico a fim de obter somente o Al com uma superfície pré-estruturada. Na terceira etapa (C), o Al com a superfície pré-estruturada favorece o crescimento ordenado da camada porosa de Al_2O_3 durante o processo de anodização.

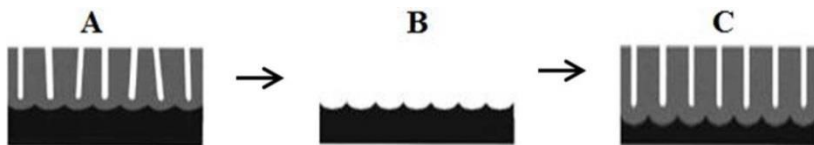


Figura 16: Processo de anodização em dois passos. A cor preta representa a lâmina de Al e a cinza a Al_2O_3 porosa. Em A o crescimento desordenado da camada porosa, em B a lâmina de Al pré-estruturada após a remoção da camada porosa de Al_2O_3 e em C o crescimento ordenado da camada porosa no 2º passo da anodização [61].

4.3 REDUÇÃO DA CAMADA DE BARREIRA

MANs produzidos no regime de auto-ordenamento em eletrólitos de H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e H_3PO_4 apresentam uma camada de barreira isolante de Al_2O_3 entre o substrato de Al e a camada porosa da ordem de 29, 42 e 200 nm [59, 69], respectivamente. Na síntese de nanofios por eletrodeposição (ver seção 4.4), a camada de barreira isolante de Al_2O_3 impede o contato direto do substrato de Al (que atua como ET) com o eletrólito no interior do poro, dificultando as reações de redução relacionadas ao crescimento de fios. Para que ocorram as reações de redução, os elétrons devem atravessar a camada de barreira por tunelamento e a taxa de transporte de elétrons será tanto maior quanto mais fina for a camada de barreira. A fim de aumentar a taxa de transporte de elétrons, é necessário reduzir (ou eliminar) a espessura da camada de barreira.

Nesta Tese de doutorado, processos eletroquímicos e químicos foram utilizados para reduzir a espessura da camada de barreira dos MANs, os quais são descritos a seguir:

- Processo eletroquímico: ao final do 2º passo de anodização a tensão é reduzida em etapas [70 e 71]. A redução da intensidade do campo elétrico no fundo dos poros favorece uma redução na taxa de formação da Al_2O_3 e a dissolução da Al_2O_3 na interface Al_2O_3 /eletrólito. Uma consequência da redução da tensão é a alteração dos tamanhos e da distribuição dos poros na frente de anodização (na base dos poros). Isto ocorre de acordo com a relação abaixo, onde n é a densidade de poros e V a tensão de anodização [59],

$$n \propto \frac{1}{V^2}. \quad (7)$$

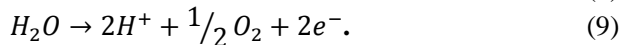
- Processo químico: o MAN é mergulhado em solução ácida (usualmente H_3PO_4) que ataca quimicamente a Al_2O_3 . No entanto, ataque químico provoca também o alargamento dos poros pela dissolução das paredes. Consequentemente, além de reduzir a espessura da camada de barreira isolante de Al_2O_3 , processos químicos também permitem controlar o diâmetro (D_p) dos poros.

4.4 ELETRODEPOSIÇÃO

Neste doutorado, a síntese de nanofios usando os MANs foi realizada com o uso de técnicas de eletrodeposição. Abaixo seguem breves descrições de fundamentos teóricos envolvidos na síntese de materiais pelo processo de eletrodeposição e de técnicas experimentais de eletrodeposição.

A eletrodeposição, ou deposição eletroquímica, é um processo que se utiliza de reações eletroquímicas para a produção de depósitos sólidos na superfície de substratos sólidos [45]. A formação dos depósitos está associada com reações de oxidação/redução de espécies químicas (na reação de oxidação a espécie perde elétrons, tornando-se mais positiva, e na reação de redução recebe elétrons, tornando-se mais negativa).

A Figura 17 (A) representa o aparato experimental utilizado para realizar as eletrodeposições. A figura mostra uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER), um contra eletrodo (CE) e um potenciostato/galvanostato. A polarização entre o ET e o ER é controlada pela diferença de potencial aplicada pelo potenciostato entre o ET e o CE, a qual promove o deslocamento de cargas iônicas através do eletrólito. Reações eletroquímicas reduzem ou oxidam esses íons nas superfícies do ET e CE e originam a corrente elétrica medida pelo amperímetro [23]. Como exemplo, abaixo é mostrado às reações que ocorrem no ET e no CE para a eletrodeposição de níquel (Ni):



Na reação (8), espécies de *Ni* são reduzidas no ET ao receberem 2 elétrons do catodo. No CE, oxidações de radicais de sulfato são muito

energéticas para acontecerem e a reação (9), eletrólise da água (para eletrólitos aquosos), é a mais provável, onde 2 elétrons são doados para o anodo, completando assim o circuito elétrico e mantendo o balanço de cargas elétricas.

A Figura 17 (B) mostra um esquema representativo da formação de depósitos por eletrodeposição num ET. No eletrólito, espécies iônicas solvatadas (envoltas por moléculas de água) ou complexadas (envoltas por outros íons) difundem e alcançam o ET, capturando elétron(s) da superfície e se reduzindo para espécies eletricamente neutras. A camada de solvatação desaparece parcialmente ou completamente neste processo e as espécies neutras se tornam adátomos (átomos adsorvidos na superfície). Os adátomos difundem-se na superfície, alojam-se em locais energeticamente favoráveis (como posições de rede e imperfeições), tornando-se pontos de nucleação para um posterior crescimento do material que se deseja eletrodepositar [23 e 72].

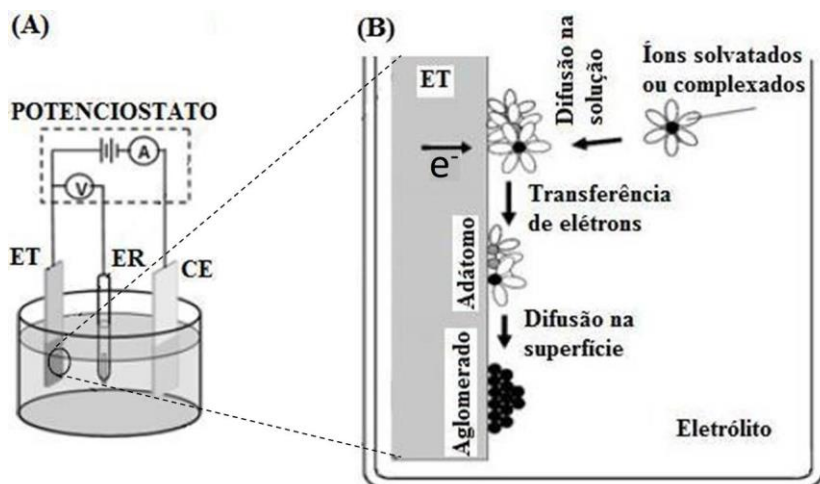


Figura 17: Em (A), representação da célula eletroquímica utilizada nas eletrodeposições. Em (B), esquema representativo das etapas envolvidas na formação de depósitos [23].

4.4.1 Técnicas de eletrodeposição

Técnicas de eletrodeposição comumente usadas são a voltametria cíclica (não utilizada nesta Tese), deposições potenciostática, galvanostática, alternada e pulsada.

A eletrodeposição potencioestática é caracterizada pela manutenção de um potencial elétrico fixo entre o ET e o ER. O monitoramento da corrente em função do tempo (transiente de corrente) permite obter informações da espessura e de mecanismos de crescimento do material que está sendo eletrodepositado. A Figura 18 mostra o transiente de corrente na síntese de nanofios de Cu_2O por eletrodeposição potencioestática e usando um MAN comercial, no qual evaporou-se na base uma fina camada de Au de ≈ 100 nm para atuar como ET [73]. Inicialmente, região 1, reações eletroquímicas ocorrem na interface substrato/eletrólito formando uma grande quantidade de núcleos. Durante esse processo J apresenta um valor de pico que é seguido por uma diminuição abrupta devido ao crescimento dos núcleos de Cu_2O semiconductor e a diminuição da concentração de íons na frente de deposição. Na região 2 os nanofios de Cu_2O crescem dentro dos poros do MAN e a J sofre uma pequena diminuição e em seguida um pequeno aumento. Essas pequenas variações em J observadas na região 2 podem estar relacionadas a variação na concentração de íons dentro dos nanoporos, sendo que a concentração é tanto maior quanto mais próximo os nanofios estiverem da superfície do MAN. Na região 3 os poros já estão completamente preenchidos por nanofios de Cu_2O , os quais começam a se expandir sobre a superfície da Al_2O_3 na forma de calotas hemisféricas, aumentando a área efetiva de deposição e promovendo um rápido aumento em J . Na região 4 um filme de Cu_2O está formado sobre a superfície do MAN e J mantém-se praticamente constante com o tempo (estado estacionário) [73].

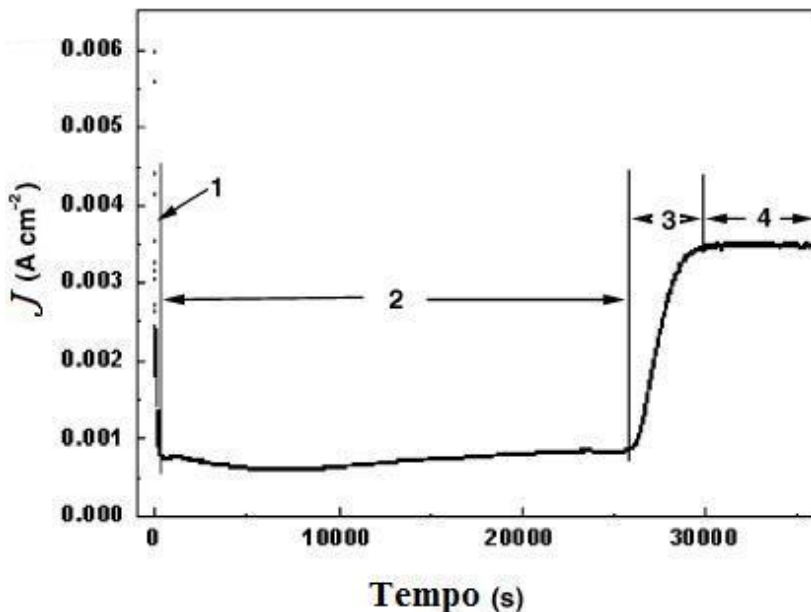


Figura 18: Transiente de J obtido na eletrodeposição de nanofios de Cu_2O com o uso de um MNA comercial [73].

Na eletrodeposição galvanostática (corrente elétrica constante) o uso de eletrodo de referência não é necessário, pois o valor da corrente é mantido constante no tempo pelo potenciostato/galvanostato. Porém, analogamente a eletrodeposição potenciostática, o registro do transiente de tensão ($V \times \text{Tempo}$) pode trazer informações importantes acerca do material que está sendo eletrodepositado.

Sinais alternados ou pulsados de tensão e corrente aplicados entre os eletrodos ET e ER e ET e CE, respectivamente, podem ser aplicados nos processos de eletrodeposição utilizando diversas combinações de amplitude e frequência de onda. A Figura 19 mostra algumas formas de sinais de tensão e corrente que podem ser aplicados na eletrodeposição alternada ou pulsada. A curva (a) corresponde a um sinal alternado harmônico, em que o primeiro meio período do sinal é negativo, e o segundo meio período é positivo. A curva (b) corresponde a um sinal pulsado de ondas quadradas distanciadas entre si por potenciais de circuito aberto. A curva (c) mostra um sinal com a amplitude dos pulsos alternando entre negativo e positivo.

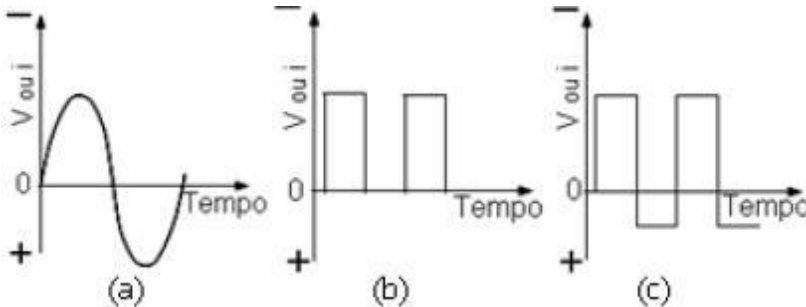


Figura 19: Esquema de formas de sinais modulados de corrente ou tensão que podem ser utilizados em processos de eletrodeposição alternada ou pulsada [23]. (a) corresponde a um sinal alternado, (b) e (c) sinais pulsados.

Para eletrodepositar nanofios em MANs, é muito comum o uso da técnica de eletrodeposição pulsada. Uma vez que a camada porosa de Al_2O_3 é da ordem de μm e o diâmetro dos poros D_p é da ordem de nm , o fluxo de íons (transporte de massa) pode ser prejudicado e consequentemente pode alterar a concentração de íons na frente de deposição. Portanto, o tempo em que o potencial permanece aberto durante a eletrodeposição pulsada, permite que a concentração de íons seja restabelecida na frente de deposição.

Além da eletrodeposição potenciostática e galvanostática, também foram utilizados nesta Tese os métodos:

- Potenciostático pulsado: caracterizado pela manutenção de potenciais elétricos fixos entre o ET e o ER e que se alternam em intervalos de tempo predefinidos.
- Galvanostático pulsado: caracterizado pela manutenção de correntes elétrica (ou J) fixas entre o ET e o CE e que alternam-se em intervalos de tempo predefinidos.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais utilizados na produção e caracterização das amostras estudadas.

5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para produzir os MANs pelo processo de anodização em dois passos, folhas de Al de alta pureza (*Alfa Aesar*, 99,997 %) e com 0,25 mm de espessura foram utilizadas. As folhas de Al foram cortadas em lâminas com áreas superficiais $\cong 1,0 \times 4,5 \text{ cm}^2$ e sequencialmente lavadas com detergente neutro (*Detertec*) em ultrassom por 8 min, H₂O destilada e deionizada de resistividade $\approx 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ e secadas com o uso de uma pistola com fluxo de N₂. Em seguida as lâminas de Al foram eletropolidas em uma solução eletrolítica contendo HClO₄ (*Merck*, 70-72 %) + C₂H₅OH (*Synth*, 99,5 %) na razão volumétrica de 1:4 e mantida a uma temperatura T abaixo de 10 °C, aplicando-se uma tensão de $\approx 20 \text{ V}$ entre os ET e CE por um tempo de 2 min [52]. Novamente as lâminas de Al foram lavadas com detergente, porém o tempo de permanência no ultrassom foi de 3 min. Para realizar o 1° passo (seção 4.2) da produção dos MANs por anodização, as lâminas de Al eletropolidas foram inseridas como ET em uma solução eletrolítica contendo 0,3 M de H₂C₂O₄ (*Merck*, H₂C₂O₄ dihidratado) e mantida a 6, 24 ou 26 °C, e uma fonte de alimentação manteve por 1 h a tensão de 40 V entre o ET e o CE. Durante esse processo, as costas (em relação CE) das lâminas de Al eletropolidas foram isoladas, do ponto de vista elétrico, com uma camada protetora de esmalte. Após o 1° passo de anodização, a camada protetora de esmalte foi removida com acetona e a amostra foi mergulhada por 1 h em uma solução contendo 0,2 M H₂CrO₄ (*Vetec*, CrO₃ 98 %, trióxido de cromo) + 0,4 M H₃PO₄ (*Nuclear*, 85 %) mantida a 65 °C [74], com o intuito de remover a camada de Al₂O₃ (MAN) formada sobre a lâmina de Al, de forma a obter apenas um substrato de Al pré-estruturado. Vale enfatizar que $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$. No 2° passo de anodização, o substrato de Al pré-estruturado foi anodizado sob as mesmas condições do 1° passo.

A redução da camada de barreira de Al₂O₃ dos MANs foi realizada imediatamente após o término do 2° passo de anodização e na solução contendo 0,3 M de H₂C₂O₄, reduzindo-se a tensão de anodização do seguinte modo: de 40 a 30 V reduziu-se 2 V a cada 2

min, de 30 a 5 V reduziu-se 1 V a cada 1 min, e por fim a tensão de 5 V foi mantida por 10 min para permitir uma estabilização das taxas de formação e dissolução da Al_2O_3 [71]. No final do processo de redução da camada de barreira os MANs foram rapidamente retirados da solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, lavados com H_2O destilada e deionizada e secados com o uso de uma pistola com fluxo de N_2 . Posteriormente, os MANs foram cortados em pedaços de $\approx 1 \times 1 \text{ cm}^2$ e inseridos durante 4, 8, 12, 16, 20 ou 24 min em uma solução contendo 5 wt. % de H_3PO_4 [52] mantida entre 35 e 40 °C com o objetivo de investigar a variação de D_p em função do tempo de alargamento dos poros. Novamente, as amostras foram lavadas com H_2O destilada e deionizada e secadas com o uso de uma pistola com fluxo de N_2 .

Para eletrodepositar os nanofios de Fe-Ni foi utilizado um potenciostato EG&G modelo 362 interfaceado a um computador para registrar os transientes de tensão e de corrente durante as deposições. Os processos de eletrodeposição foram realizados a temperaturas em torno de 22 a 30 °C por métodos de deposição potenciostáticos (modos contínuo ou pulsado) e galvonastáticos (modos contínuo ou pulsado). O ET sempre foi preparado colando com cola prata as costas do Al de um MAN ($\approx 1 \times 1 \text{ cm}^2$) sobre a superfície de uma haste condutora de aço inox (ver Figura 20). Os MANs utilizados para fabricação dos nanofios foram produzidos pelo processo de anodização em dois passos (40 V e 0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mantido a 6 °C), submetidos ao processo de redução da camada de barreira pela redução gradativa do potencial de anodização e ao processo de alargamento de poros por 24 min (5 wt. % de H_3PO_4 mantida a 35°C). A superfície exposta da haste de aço inox foi eletricamente isolada com uma camada espessa de esmalte, de modo a permitir que depósitos de Fe-Ni sejam formados apenas dentro dos poros durante a eletrodeposição. Como CE e ER foram utilizados uma lâmina de platina e um eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), respectivamente. Para sintetizar os nanofios de Fe-Ni, as amostras permaneceram imersas em soluções eletrolíticas (ver abaixo) mantidas sob agitação mecânica através de um agitador magnético por intervalos de tempos de 15 ou 30 min, a fim de garantir que no início do processo de eletrodeposição todos os poros dos MANs estivessem preenchidos com o eletrólito.

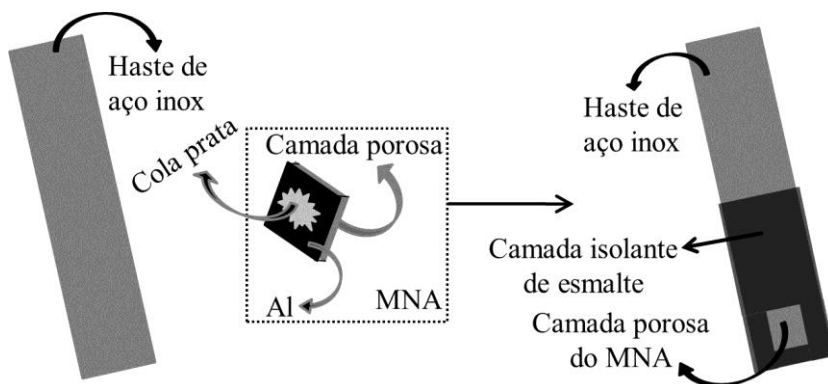


Figura 20: Esquema de preparação do ET para eletrodeposição de nanofios de Fe-Ni.

Durante as eletrodeposições, os eletrólitos também foram mantidos sob agitação mecânica. Duas soluções eletrolíticas foram utilizadas durante os processos de eletrodeposição, cujas composições são [6 e 75]:

eletrólito 1 → 700 mM de NiSO_4 (*Sigma Aldrich*, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
 30 mM de FeSO_4 (*Merck*, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
 20 mM de NiCl_2 (*Merck*, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
 400 mM de H_3BO_3 (*Merck*)
 16 mM de sacarina [75]

eletrólito 2 → 1 M de NiSO_4 (*Sigma Aldrich*, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
 50 mM de FeSO_4 (*Merck*, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
 500 mM de H_3BO_3 (*Merck*) [6]

Variações do eletrólito 2 também foram utilizadas para eletrodepositar os nanofios de Fe-Ni: alterou-se o pH da solução com a adição de H_2SO_4 . Todas as soluções contendo $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2CrO_4 , H_3PO_4 , NiSO_4 , FeSO_4 , NiCl_2 , H_3BO_3 e sacarina foram preparadas com H_2O destilada e deionizada de resistividade de $\approx 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o intuito de investigar a influência da rugosidade w das lâminas de Al como comprado e eletropolidas na microestrutura dos

MANs produzidos por anodização em dois passos, a topologia das lâminas foi analisada através de perfis de alturas obtidos com um AFM (*atomic force microscopy*) PicoScan – Molecular Imaging (operando no modo contato). Para essas análises, foi utilizado o programa de computador WSxM [76].

Transientes de corrente foram medidos durante a anodização das lâminas de Al com o intuito de caracterizar os processos de crescimento da camada porosa e de redução da camada de barreira de Al_2O_3 (redução da tensão de anodização) dos MANs. Para a aquisição dos dados relacionados a essas medidas foi utilizado um multímetro da Agilent – modelo 34970A, interfaceado a um computador.

Para caracterizar a microestrutura dos MANs, imagens da morfologia obtidas com o uso de um FEG-SEM (fabricante JEOL, modelo JSM-6701F) foram analisadas com os programas de computador WSxM e ImageJ [63]. Para obter as imagens com o uso do FEG-SEM, todas as amostras de MANs foram previamente metalizadas com uma camada de ≈ 11 nm de ouro por pulverização catódica (*sputtering*). Para visualizar a superfície da camada de barreira na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ com o FEG-SEM, o substrato de Al foi dissolvido do MAN em uma solução contendo 0.1 M CuCl_2 (*Vetec*, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99 %) + 20 wt.% HCl (*Merck*, 37 %) preparada com H_2O destilada e deionizada de resistividade $\approx 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

Os nanofios de Fe-Ni sintetizados por eletrodeposição foram caracterizados quanto à microestrutura e composição química utilizando um SEM (JEOL, modelo JSM-6390LV) e um FEG-SEM (JEOL, modelo JSM-6701F) equipados com EDS (*energy dispersive spectroscopy*, sistema de microanálise NORAN X-Ray Six), um TEM (*transmission electron microscopy* – JEOL, modelo JEM-1011) – 100 keV e um TEM – 200 keV (JEOL, modelo JEM-2100) equipado com EDS. Para isso, a Al_2O_3 de algumas amostras com nanofios de Fe-Ni eletrodepositados, foi dissolvida parcialmente ou totalmente em solução de NaOH (temperatura ambiente) preparada com H_2O destilada. No caso das amostras em que a Al_2O_3 foi totalmente dissolvida, nanofios de Fe-Ni precipitados foram atraídos com a ajuda de um ímã colocado em contato com a parte externa do béquer, conforme ilustrado na Figura 21, possibilitando a retirada da solução de NaOH e a lavagem do béquer e dos precipitados com H_2O destilada e deionizada. Os nanofios precipitados foram guardados em álcool e posteriormente pipetados e gotejados sobre a superfície do porta amostra (*stub*) do SEM ou sobre a superfície de uma grade de cobre (*grid*) com película de carbono amorfo para serem analisados por TEM.



Figura 21: Esquema do procedimento de coleta dos nanofios de Fe-Ni. Figura adaptada da referência [23].

Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético (H) aplicado aos nanofios de Fe-Ni foram obtidas com o uso de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *vibrating sample magnetometer*, fabricante Microsense, modelo EV9). As curvas de M foram obtidas com os nanofios dentro da matriz nanoporosa com H aplicado paralelamente e perpendicularmente ao eixo dos nanofios.

6 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados e discutidos resultados das caracterizações obtidas nas lâminas de Al, nos MANs e nos nanofios de Fe-Ni.

6.1 ELETROPOLIMENTO

A morfologia da lâmina do Al como comprado e após ser submetida ao procedimento de eletropolimento foi analisada através de imagens e perfis de alturas obtidos com o AFM. A Figura 22 mostra a morfologia da lâmina do Al como comprado e eletropolido para superfícies de 4, 25 e 100 μm^2 . Observam-se estrias paralelas na lâmina do Al como comprado, provavelmente provenientes do processo de produção das folhas do Al [52, 60 e 77] e que após o eletropolimento foram reduzidas. Através do programa de computador WSxM [76] verificou-se que os valores de rugosidade w apresentados nas imagens são menores para as superfícies das lâminas de Al eletropolidas. Os perfis de altura nas regiões das linhas verticais pretas que foram traçadas nas imagens (B) e (E) da Figura 22 são mostrados na Figura 23. Dos perfis observa-se que as variações de altura existentes nas lâminas do Al como comprado e eletropolido são da ordem de 140 e 35 nm, respectivamente. De acordo com a literatura [58], substratos de Al de alta pureza (99,999 %) tratados termicamente e que apresentam rugosidade w da ordem de 3 nm em uma de área de 9 μm^2 , permitem obter MANs com poros distribuídos num arranjo regular hexagonal de longo alcance.

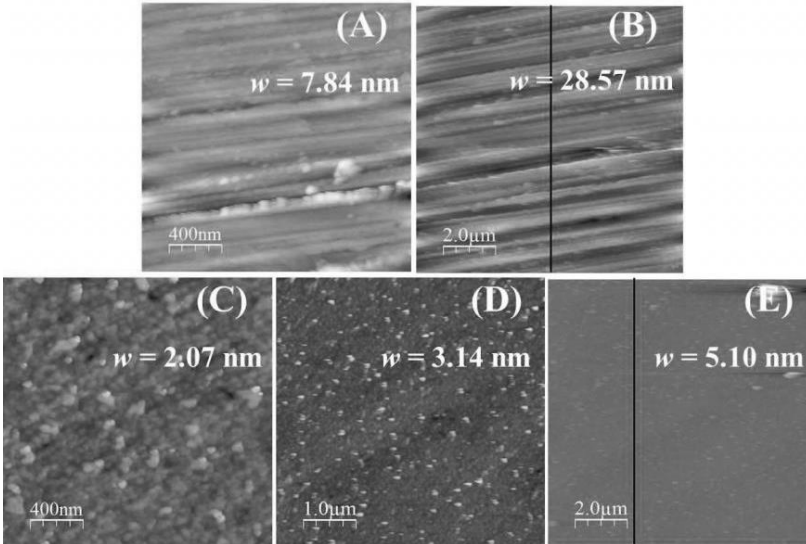


Figura 22: Imagens de AFM da topologia superficial da lâmina do Al como comprado (A = $4 \mu\text{m}^2$ e B = $100 \mu\text{m}^2$) e após o eletropolimento (C = $4 \mu\text{m}^2$, D = $25 \mu\text{m}^2$ e E = $100 \mu\text{m}^2$). As linhas pretas verticais nas imagens (B) e (E) indicam os perfis de alturas apresentados na Figura 23.

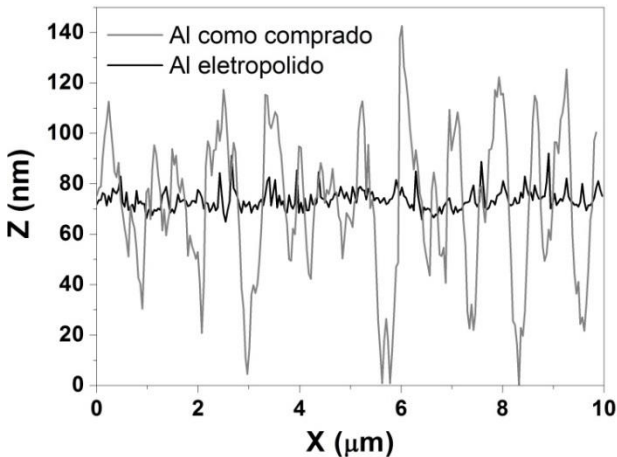


Figura 23: Perfis de altura (obtidos por AFM) da lâmina do Al como comprado (linha cinza) e após ser submetida ao processo de eletropolimento (linha preta).

A Figura 24 mostra imagens da morfologia obtidas por FEG-SEM da distribuição de poros em MANs produzidos por anodização em dois passos utilizando as lâminas de Al de alta pureza (99,997 %) como comprado e eletropolido, e que não foram submetidas a nenhum tipo de tratamento térmico. A simples visualização das imagens permite concluir que no MAN produzido em lâmina eletropolida os poros estão distribuídos em arranjos hexagonais de longo alcance e apresentam-se mais circulares.

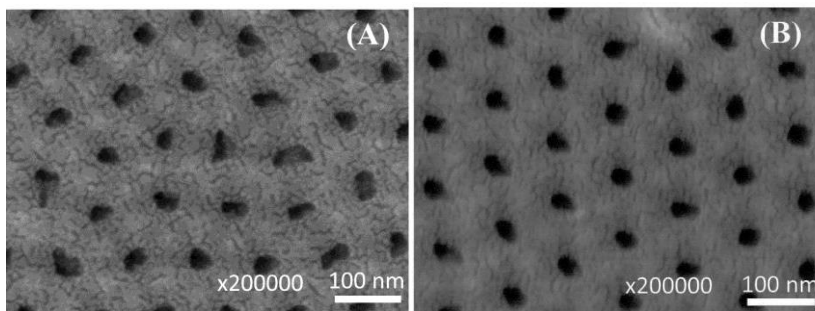


Figura 24: Imagens obtidas por FEG-SEM dos MANs produzidos com o uso de lâminas do Al (99,997 %) como comprado (A) e eletropolido (B). A temperatura de anodização foi de 24 °C.

6.2 CURVAS DE ANODIZAÇÃO

O processo de crescimento da camada porosa dos MANs foi caracterizado através dos transientes de J obtidos no 1° e no 2° passo de anodização das lâminas de Al.

A Figura 25 mostra transientes típicos de lâminas de Al que foram anodizadas a 40 V num eletrólito contendo 0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mantido a 26 °C. No início do 1° passo de anodização a J decresce bruscamente e alcança $J_{min1} = 1,97 \text{ mA/cm}^2$ num tempo de 10,95 s, fato que é associado a formação da camada de barreira isolante de Al_2O_3 sobre a superfície do Al. Após, a J aumenta até alcançar $J_{max1} = 9,00 \text{ mA/cm}^2$ em 86,46 s, fato associado aos processos randômico de nucleação, crescimento através da camada de barreira e rearranjo dos poros. Quando J_{max1} é alcançado, o crescimento de poros menores é interrompido devido ao crescimento dominante de poros da vizinhança (ver Figura 7), ocasionando uma pequena diminuição da J (ver detalhe da Figura 25). Por fim, a J alcança um estado estacionário que é

caracterizado pelo crescimento uniforme da espessura da camada porosa [35, 52 e 59]. No estado estacionário as taxas de formação e dissolução da Al_2O_3 são iguais e os poros já atingiram uma curvatura “ideal” hemisférica que melhor se ajusta a uma distribuição equidistante das linhas do campo elétrico.

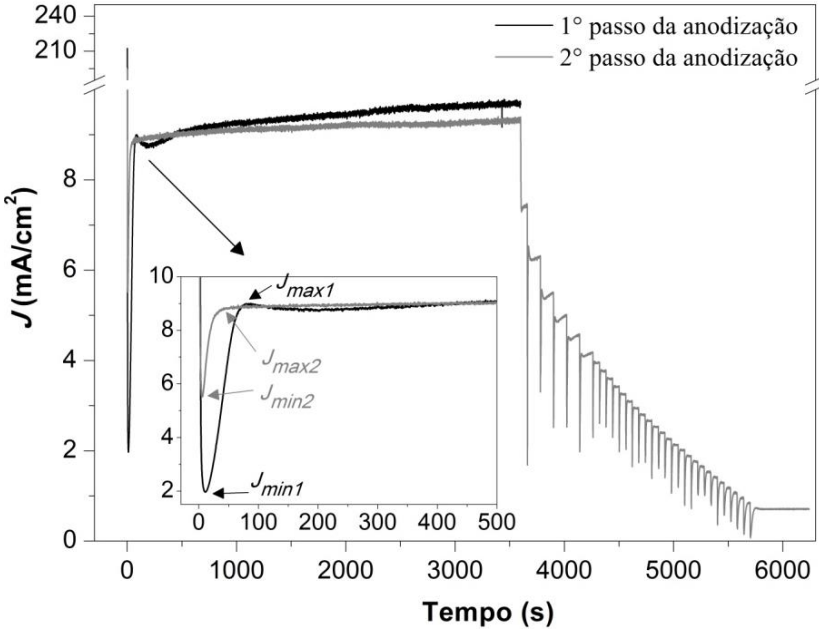


Figura 25: Típicos transientes de J obtidos durante a anodização de lâminas de Al pelo processo de anodização em dois passos. As linhas pretas e cinzas representam o 1º e 2º passo de anodização, respectivamente. A diminuição da J para tempos maiores que 1 h no 2º passo de anodização é devido à redução da tensão de anodização (redução da camada de barreira). No detalhe, o transiente da J no início da anodização. 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 V e 26 °C.

Comparações entre os transientes de corrente da Figura 25 indicam que a camada de barreira de Al_2O_3 formada sobre a superfície do Al pré-estruturado no 2º passo de anodização é menos espessa do que a camada de barreira de Al_2O_3 formada sobre a superfície do Al eletropolido no 1º passo da anodização. Esse indicativo vem das seguintes constatações: i) $J_{min2} = 5,66 \text{ mA/cm}^2$ é muito maior que $J_{min1} =$

1,97 mA/cm² devido a uma menor resistência elétrica oferecida pela camada de barreira de Al₂O₃, *ii*) o tempo de formação da camada de barreira (5,51 s) é menor que no 1º passo da anodização (10,95 s). O fato da superfície do Al estar pré-estruturada no 2º passo da anodização favorece a nucleação e o crescimento ordenado da camada porosa (ver Figura 16 B e C). Na curva do 2º passo de anodização os efeitos de favorecimento são evidenciados pelo menor intervalo de tempo (54,46 s) para que a J alcance o valor $J_{max2} = 8,86$ mA/cm² quando comparado com o intervalo de tempo (86,46 s) para que a J alcance o valor $J_{max1} = 9,00$ mA/cm².

Nas curvas apresentadas na Figura 25, um pequeno aumento das J para longos tempos de anodização é observado e pode estar relacionado com o aquecimento gerado por efeito Joule na formação do MAN (a temperatura contribui para o aumento das taxas de dissolução e de formação da Al₂O₃). O pequeno aumento de J é mais evidente no 1º passo de anodização e pode estar relacionado ao fato da camada de barreira isolante de Al₂O₃ ser mais espessa. No 2º passo de anodização, após 1 h J começa a diminuir devido ao fato de ter sido dado início ao processo de redução da tensão de anodização (redução da camada de barreira).

6.3 CARATERIZAÇÃO DOS MANs

Para caracterizar os MANs produzidos após o 2º passo de anodização foram utilizadas imagens FEG-SEM. Para determinar D_{int} dos MANs obteve-se a distribuição radial através do perfil de intensidade da transformada rápida de Fourier (FFT - *Fast Fourier Transform*) das imagens, utilizando o programa WSxM. Foi utilizado o programa ImageJ para obter (a partir das imagens) a espessura da camada de Al₂O₃ nos MANs em função da temperatura de anodização, D_p , P e a circularidade (c) em função do tempo de alargamento de poros em solução 5 wt.% de H₃PO₄ mantida a 35 °C, bem como a n .

Imagens FEG-SEM da seção transversal de MANs que foram produzidos por anodização a 40 V no eletrólito de H₂C₂O₄ mantido a 6 (A, B e C) e 24 °C (D e E) são mostradas na Figura 26. Nas imagens (A), (B) e (C) é possível visualizar a curvatura hemisférica dos poros na interface Al₂O₃/Al e que as paredes da camada porosa são paralelas entre si (sem entrelaçamentos). Nas imagens (B), (C) e (D) se observa que as paredes da camada porosa já apresentam paralelismo entre si a partir da superfície dos MANs. Também visualiza-se que as espessuras

da camada de Al_2O_3 dos MANs produzidos a 6 e 24 °C são de $\approx 3,0$ (B) e $13,8 \mu\text{m}$ (E), respectivamente, quando anodizadas por 1 h. Levando em consideração os valores experimentais de J no estado estacionário de 1,9 e $8,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtidos dos transientes de corrente (não mostrados), e usando a equação (6), espessuras de 3,0 e $13,9 \mu\text{m}$ foram

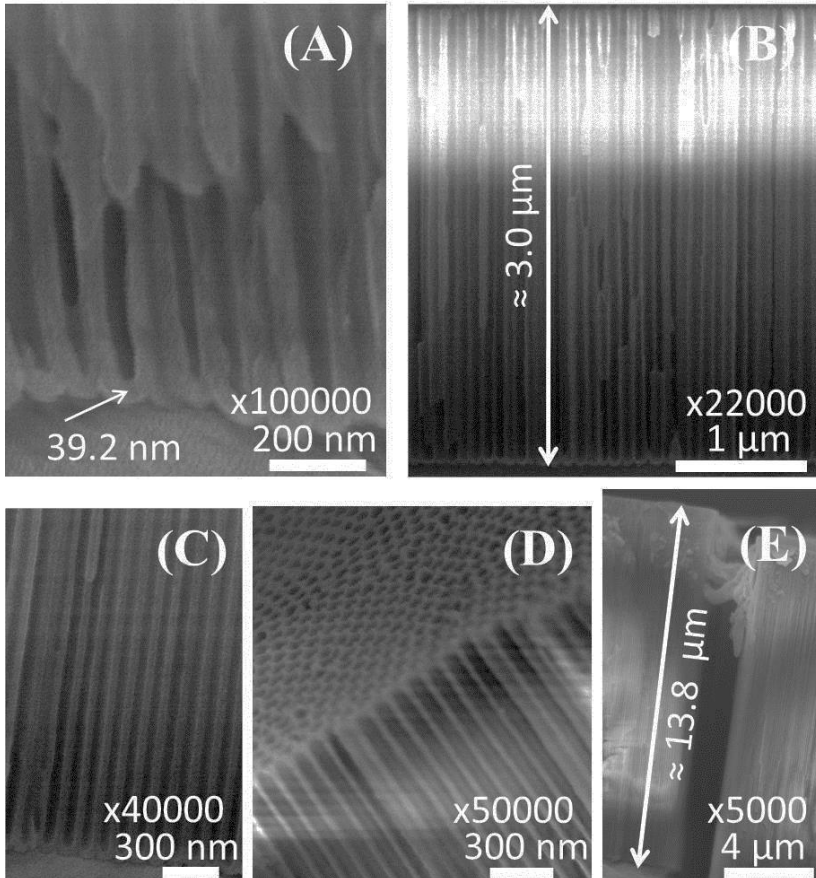


Figura 26: Imagens FEG-SEM da seção transversal de MANs produzidos por anodização (após o 2° passo) a 40 V em um eletrólito contendo 0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mantido a 6 (A, B e C) e 24 °C (D e E). Os MANs foram submetidos ao processo de alargamento de poros em solução 5 wt.% de H_3PO_4 mantida a ≈ 37 °C por 8 (A), 12 (B), 16 (C) e 20 min (D e E).

calculadas, respectivamente. Esses valores estão em bom acordo com a espessura dos MANs obtidas acima e dentro do esperado, quando comparados com taxas de crescimento da camada porosa relatadas pela literatura (Tabela 3) de 2,2 e 14,3 $\mu\text{m/h}$ a 0 e 25 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

A Figura 27 mostra imagens FEG-SEM da superfície porosa de MANs (após o 2 $^{\circ}$ passo de anodização) submetidos ao processo de alargamento de poros (em solução 5 wt.% de H_3PO_4 mantida a 35 $^{\circ}\text{C}$) por tempos de 4 (A), 8 (B), 12 (C), 16 (D), 20 (E) e 24 (F) min, bem como o número aproximado de poros existentes e as respectivas FFTs. Através dessas imagens, caracterizou-se D_{int} , D_p , P , n e a distribuição dos poros na superfície, em função do tempo de alargamento. Ainda, observando as imagens, as seguintes constatações podem ser inferidas: *i*) D_p e a P aumentam com o tempo de alargamento dos poros e *ii*) o número de poros nas imagens é praticamente o mesmo (≈ 131 poros) e portanto n e D_{int} (relacionadas pela equação (3)) são constantes em função do tempo de alargamento de poros.

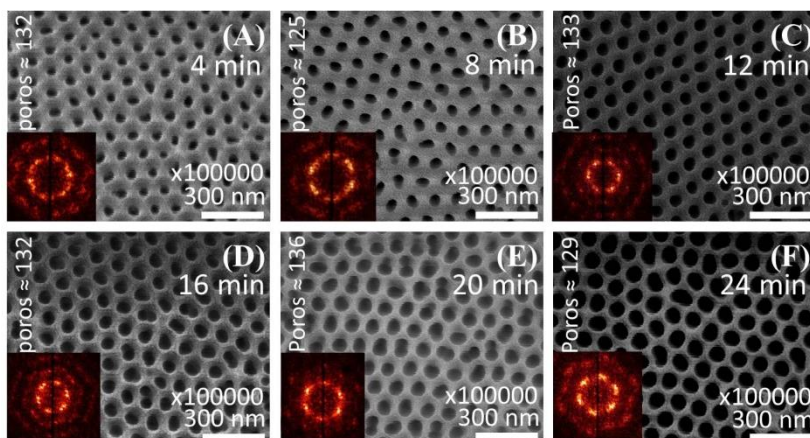


Figura 27: Imagens FEG-SEM da distribuição de poros na superfície dos MANs (anodizados a 26 $^{\circ}\text{C}$) em função do tempo de alargamento dos poros em solução 5 wt.% de H_3PO_4 mantida a 35 $^{\circ}\text{C}$. Os poros em (A), (B), (C), (D), (E) e (F) foram alargados por 4, 8, 12, 16, 20 e 24 min, respectivamente. Nos cantos esquerdos superiores e inferiores são expostos o número aproximado de poros existentes e a FFT de cada imagem, respectivamente.

As FFTs permitem obter informações qualitativas da distribuição dos poros. Para poros distribuídos num arranjo periódico hexagonal de

longo alcance (rede triangular) a FFT deve consistir de seis “spots” distintos localizados nas arestas de um hexágono, indicando que a periodicidade de curto alcance da rede triangular dos poros é preservada e que a rede triangular possui uma distribuição com ordem de longo alcance. Poros não circulares e defeitos no arranjo periódico hexagonal originam *spots* alargados e/ou difusos nas imagens FTT [59, 78]. FFTs de MANs produzidos por anodização com Al de baixa pureza não possuem os seis spots distintos localizados nas arestas de um hexágono e apresentam um padrão difuso na forma de anel [59]. Nas FFTs da Figura 27 podem-se observar os *spots* e o padrão hexagonal, indicando que os poros estão distribuídos num arranjo hexagonal e que são aproximadamente circulares. A Figura 28 mostra curvas típicas de distribuição radial (A), distribuição do diâmetro (B) e da circularidade (C) dos poros dos MANs mostrados na Figura 27. As curvas da Figura 28 foram obtidas da análise da imagem (F) da Figura 27. Uma vez que o padrão de FFT está associado à periodicidade de eventos existentes no espaço real, a curva de distribuição radial representa a intensidade em que esses eventos ocorrem, porém no espaço recíproco ($1/\text{Raio}$). Na Figura 28 (A), o inverso do valor de $1/\text{Raio}$ na posição do pico mais intenso representa a D_{int} média [59 e 78]. Na Figura 28 (B) os valores de D_p foram calculados considerando a área de cada poro (obtido via ImageJ) e considerando os poros sendo circulares. O valor médio do D_p foi obtido através da posição do pico da distribuição ajustada por uma função Gaussiana (curva preta). Na Figura 28 (C) a circularidade de cada poro foi calculada no programa ImageJ através da equação (4). O valor médio de c foi obtido através da posição do pico da distribuição ajustada por uma função Gaussiana (linha preta). Análises semelhantes foram feitas para tempos de alargamento dos poros de 4, 8, 12, 16 e 20 min, e os valores obtidos para D_{int} , D_p e c estão resumidos na Tabela 4. A média dos valores da D_{int} apresentados na Tabela 4 é 96,6 nm, e assumindo esse valor na equação (3), obtém-se que $n = 12,4 \times 10^9$ poros/cm². As superfícies analisadas na Figura 27 possuem ≈ 131 poros numa área de $1207,55 \times 966,04 \text{ nm}^2$, correspondendo a $n = 11,2 \times 10^9$ poros/cm². A pequena diferença entre os valores de n é atribuída a regiões localizadas em que os poros não apresentam arranjo periódico hexagonal. Na Tabela 4 verifica-se que o D_p aumenta com o tempo de alargamento dos poros e c praticamente não varia ($\approx 0,87$). De acordo com a literatura [59], a c em MANs produzidos com Al de alta pureza é de $\approx 0,80$ e $\approx 0,90$ para tempos de anodização de 4 e 16 h na 2^o etapa de anodização, respectivamente, quando anodizados a 40 V num eletrólito

0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mantido a 0°C . Portanto, os valores obtidos para c na Tabela 4 concordam com os valores relatados pela literatura.

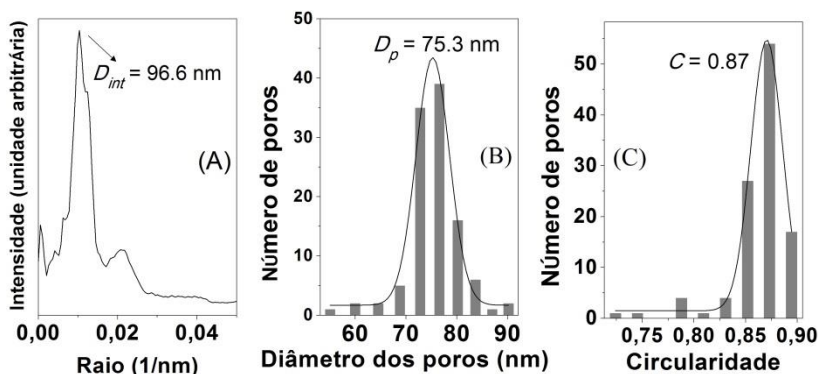


Figura 28: Curvas de distribuição radial (A), distribuição do diâmetro (B) e da circularidade (C) dos poros do MAN alargados por 24 min em solução 5 wt.% de H_3PO_4 mantida a 35°C . As curvas pretas em (B) e (C) são ajustes Gaussianos usados para obter os valores de pico das distribuições.

Tabela 4: D_{int} , D_p e c em função do tempo de alargamento dos poros em H_3PO_4 (35°C).

	Tempo de alargamento dos poros em H_3PO_4 mantido a 35°C (min)					
	4	8	12	16	20	24
D_{int} (nm)	97,1	97,1	96,6	96,2	95,9	96,6
D_p (nm)	40,9	49,4	57,1	62,4	69,1	75,3
c	0,88	0,86	0,89	0,87	0,86	0,87

O comportamento da P e do D_p em função do tempo de alargamento dos poros dos MANs da Figura 27, foram analisados através das curvas mostradas na Figura 29. Os símbolos “O” representam a porosidade P assumindo que os poros estão distribuídos num arranjo hexagonal de longo alcance, cujos valores foram calculados pela equação (2) considerando a $D_{int} = 96,6$ nm e os valores D_p apresentados na Tabela 4. O símbolo “ Δ ” representa a P das imagens mostradas na Figura 27 e que foram obtidos pelo programa ImageJ através da relação entre a área ocupada pelos poros e a área total da

imagem analisada. O símbolo “□” representa os valores do D_p mostrados na Tabela 4. Pode-se observar que a taxa de variação da $P(O)$ e $P(\Delta)$ são levemente diferentes, fato associado a regiões localizadas em que os poros não apresentam arranjo periódico hexagonal. Os ajustes lineares representados pelas linhas preta e cinza mostram que P e D_p variam em função do tempo de alargamento dos poros (t) de acordo com as equações abaixo,

$$P(\%) = (8,9 \pm 0,5) + (1,8 \pm 0,1).t \quad (10)$$

$$D_p \text{ (nm)} = (34,5 \pm 0,8) + (1,7 \pm 0,1).t \quad (11)$$

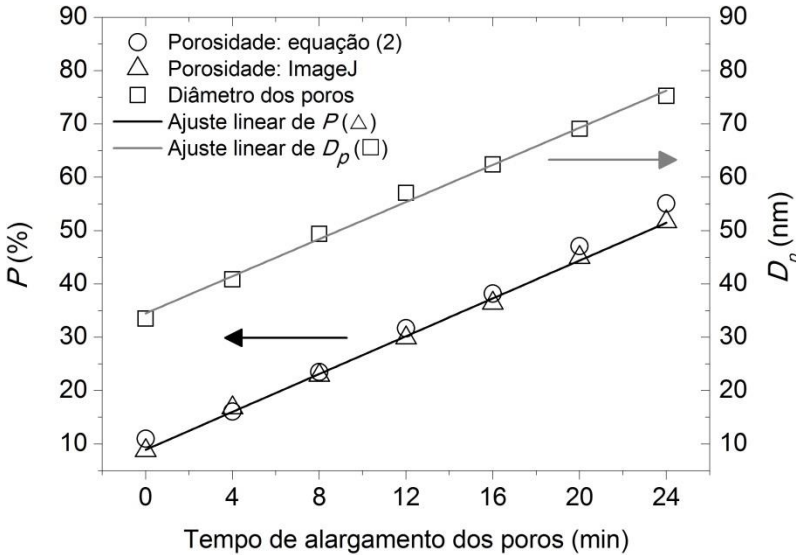


Figura 29: Os símbolos O, Δ e \square representam a P obtida com a equação (3) e com o programa ImageJ e o D_p em função do tempo de alargamento dos poros, respectivamente. As linhas preta e cinza são ajustes lineares de P (Δ) e D_p (\square). Os dados em 0 min foram obtidos do MAN mostrado na Figura 24 (B).

Através dos coeficientes angulares conclui-se que P e D_p aumentam a uma mesma taxa quando os MANs são submetidos ao processo de alargamento de poros. Para $t = 0$ min, $P \approx 9,1\%$ e $D_p \approx 35$ nm, os quais apresentam boa concordância com os valores mostrados na Tabela 1 [39].

Na Figura 30 são mostradas imagens da morfologia do Al pré-estruturado (A) após a remoção da camada de Al_2O_3 produzida no 1º passo da anodização e, da camada de barreira na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (B) após ser submetida ao processo de redução da tensão de anodização e o substrato de Al ter sido removido do MAN. Uma vez que a superfície do Al pré-estruturado tem o formato dos poros na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, conclui-se da imagem (A) que *i*) as células porosas são hexagonais e que *ii*) o tempo de 1 h utilizado para realizar o 1º passo da anodização é suficiente para obter poros distribuídos num arranjo hexagonal de longo alcance. Na imagem (B) pode-se observar que as células porosas não apresentam formato hexagonal e não estão distribuídas num arranjo hexagonal de longo alcance nas proximidades da interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, e ainda, é possível observar diversas células hexagonais que apresentam mais de um poro. Esses fatos são esperados, uma vez que o processo de redução da tensão de anodização foi aplicado e que a densidade de poros n é inversamente proporcional ao quadrado da tensão de anodização aplicada (ver equação (3)).

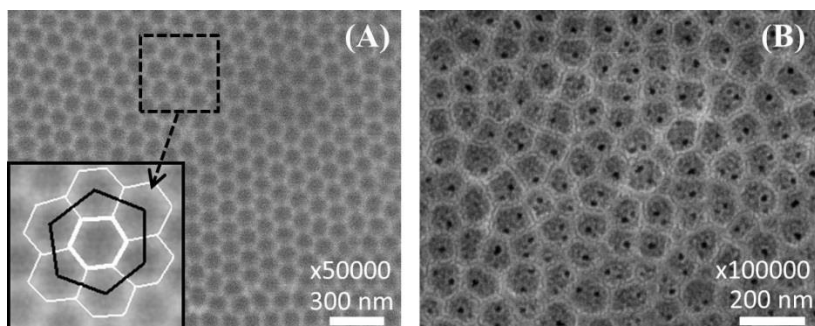


Figura 30: Imagens FEG-SEM da morfologia do (A) Al pré-estruturado após a remoção da camada de Al_2O_3 produzida no 1º passo da anodização e, da (B) camada de barreira na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ após ser submetida ao processo de redução da tensão de anodização e o substrato de Al ter sido removido do MAN. Os processos de anodização envolvidos em (A) e (B) foram realizados a 26 °C.

A Figura 31 mostra imagens FEG-SEM da seção transversal de MANs depois da execução do procedimento de redução da tensão de anodização (A, B e C) e submetê-los ao procedimento de alargamento de poros (D e E) por 20 min. Analisando essas imagens, pelo menos duas constatações podem ser feitas: *i*) o processo de afinamento (pela redução da tensão de anodização) da camada de barreira de Al_2O_3 (A, B

e C) altera a frente de anodização, criando ramificações porosas (como observadas por Furneaux e coautores [79]) com extensão de ≈ 260 nm que alcançam o substrato de Al, corroborando com as constatações da imagem (B) da Figura 30 e; *ii*) o procedimento de alargamento de poros dissolve ramificações oriundas do processo de redução da tensão de anodização, aumenta o diâmetro dos poros próximo a interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ e reduz o comprimento da frente de anodização ramificada para ≈ 225 nm. Essa redução de ≈ 35 nm na frente de anodização ramificada é aproximadamente igual ao aumento de 34 nm no diâmetro dos poros, o qual pode ser calculado através da diferença entre $D_p(20)$ e $D_p(0)$ na equação (11). Vale enfatizar que tanto o processo de redução da tensão de anodização como o de alargamento de poros em H_3PO_4 deixam o Al diretamente exposto a camada porosa. Porém, no caso do processo de redução da tensão de anodização, as ramificações porosas que são geradas em cada poro possuem aberturas muito menores do que o D_p na superfície do molde, podendo dificultar a difusão de espécies iônicas que participam de reações eletroquímicas em síntese de nanofios por eletrodeposição. Portanto, a aplicação do processo de alargamento de poros utilizando H_3PO_4 tende a facilitar a difusão de espécies iônicas envolvidas em processos de síntese de nanofios por eletrodeposição, uma vez que dissolve ramificações oriundas da redução da tensão de anodização, e ainda, aumenta a área de Al (ver interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ das imagens C e E da Figura 31) que fica em contato direto com íons que poderão estar envolvidos no processo de nucleação e crescimento de nanofios por eletrodeposição.

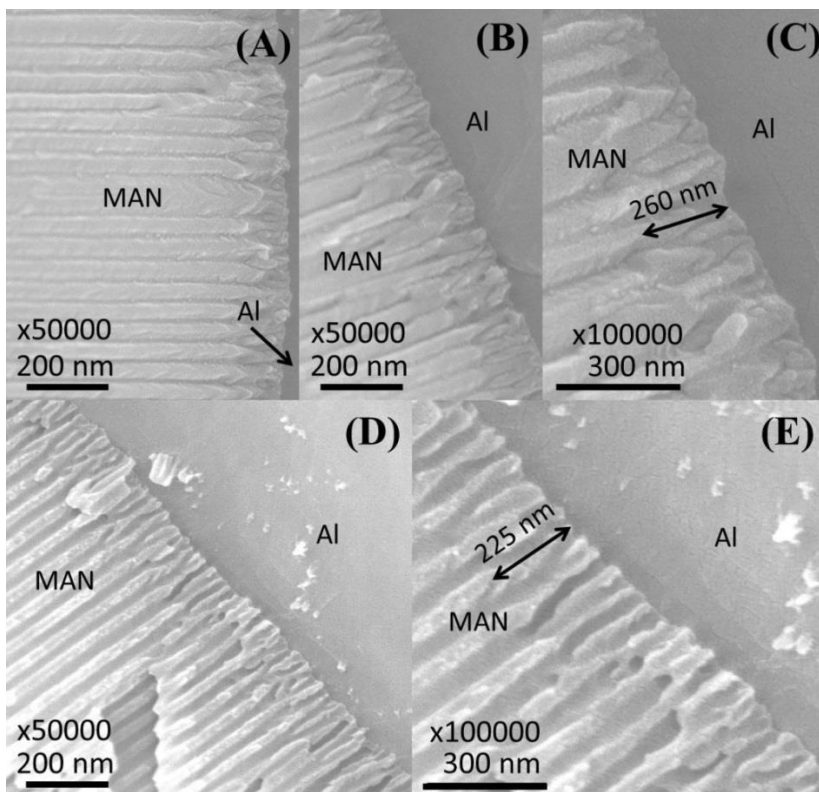


Figura 31: Imagens FEG-SEM da seção transversal de MANs evidenciando o fundo dos poros após o processo de redução da tensão de anodização (A, B e C) e após o processo de alargamento de poros em H_3PO_4 (D e E). Temperatura de anodização: 6 °C.

6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFIOS DE $Fe_{100-x}Ni_x$

Pesquisas envolvendo eletrodeposição da liga Fe-Ni na forma de filme fino e nanofio, e com o uso do eletrólito 1, já foram realizadas no LFFS por de Araújo [32] e por Dorico [23]. No caso da síntese de nanofios de Fe-Ni, Dorico utilizou MANs com D_p entre 100 e 200 nm que foram produzidos com alumínio de baixa pureza e com tensões de anodização de 50 V e 70 V. O processo de síntese dos nanofios de Fe-Ni foi realizado através do método de eletrodeposição potencioestático pulsado. Foi verificado por Dorico, que é possível sintetizar nanofios de

Fe-Ni em MANs produzidos com alumínio de baixa pureza, porém caracterizações a cerca do preenchimento dos poros e da composição química dos nanofios da liga de Fe-Ni não foram relatadas.

Nesta Tese de doutorado, para produzir nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição nos MANs, foram utilizados métodos de eletrodeposição potencioestático, potencioestático pulsado, galvanostático e galvanostático pulsado, a fim de mapear condições que permitam sintetizar nanofios com a composição da liga Py ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$).

A amostra n° 1 (ver Tabela 5) representa a tentativa de sintetizar nanofios de Py com o uso do eletrólito 1, através do método de eletrodeposição de pulsos de potenciais alternados (o mesmo eletrólito e método da referência [23]) e intercalados por um potencial de repouso. A Figura 32 mostra um intervalo do transiente de corrente obtido da eletrodeposição dos nanofios de Fe-Ni. Os picos de correntes mais intensos e menos intensos correspondem à aplicação de potenciais de -1,5 V e -1,2 V, respectivamente, já as correntes de repouso correspondem à aplicação de um potencial de -0,5 V. De acordo com Dorico os potenciais de -1,5 e -1,2 V correspondem a situações em que a redução de Ni^{2+} e Fe^{2+} ocorrem com intensidade máxima, respectivamente.

Tabela 5: Método de eletrodeposição potencioestático pulsado, aplicado para sintetizar nanofios de Fe-Ni utilizando o eletrólito 1 (ver seção 5.1) em temperatura ambiente (≈ 25 °C).

Amostra n°	Tensão(V) : tempo (t)	Ciclos
1	-1,5 V \rightarrow 3 s	720
	-0,5 V \rightarrow 2 s	
	-1,2 V \rightarrow 3 s	
	-0,5 V \rightarrow 2 s	

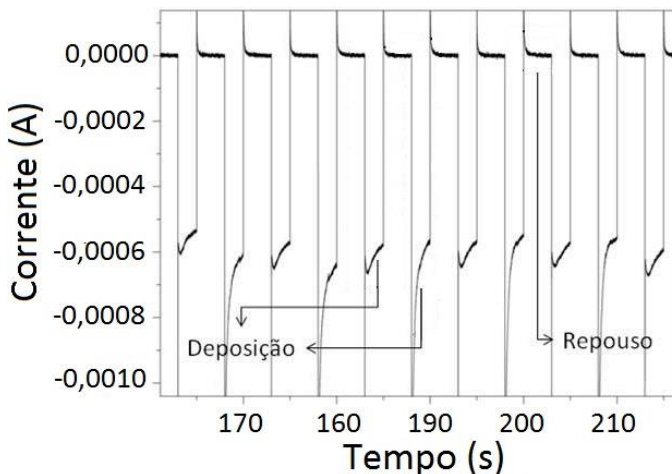


Figura 32: Transiente de corrente da eletrodeposição dos nanofios de Fe-Ni dentro da camada porosa do MAN.

A Figura 33 (A) mostra a superfície da amostra n°1 após o término do processo de eletrodeposição. Observou-se que a superfície da amostra apresentou duas regiões distintas: uma com depósitos metálicos isolados e similares a calotas hemisféricas convexas (calotas com diferentes raios de curvatura), e outra com poros que não estão completamente preenchidos. Uma vez que os MANs produzidos são mantidos em condição ambiente, mesmo após os processos de redução da camada de barreira, é possível que uma camada de Al_2O_3 de $\approx 2\text{-}3$ nm seja novamente formada (ver seção 2.3) sobre o Al da interface Al/ Al_2O_3 . Portanto, flutuações na espessura da camada de Al_2O_3 formada sobre o Al (devido ao contato com o ar atmosférico) da interface Al/ Al_2O_3 podem existir, as quais podem possibilitar a redução dos íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} existentes no eletrólito 1 a diferentes taxas, e consequentemente sintetizar nanofios de Fe-Ni com diferentes comprimentos. Ainda, uma vez que a ruptura dielétrica da Al_2O_3 é da ordem de 1 V por nm e que os potenciais de deposição aplicados foram de -1,2 e -1,5 V, é possível que em diversas regiões porosas da amostra a redução de íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} não ocorrem, e consequentemente, nessas regiões, nanofios de Fe-Ni não são sintetizados. O surgimento de calotas hemisféricas na superfície da amostra n°1 é explicado a seguir. Quando um nanofio alcança a superfície porosa do MAN, a superfície do nanofio fica em contato direto com uma região que está sobre forte influência da agitação mecânica, cuja concentração de íons de Fe^{2+} e

Ni^{2+} é praticamente a mesma do volume da solução. Dentro de um nanoporo, a superfície do nanofio fica em contato direto com uma região eletrolítica que está sob menor influência da agitação mecânica do eletrólito, e, portanto, existe um gradiente na concentração de íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} a partir da superfície do MAN até a superfície do nanofio que cresce dentro do nanoporo. Assim, uma vez que a taxa de redução de íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} no nanofio dentro do nanoporo é limitada por um processo de transporte de massa difusivo de espécies solvatadas, a taxa de crescimento de um nanofio dentro de um nanoporo é menor do que a de um nanofio quando alcança a superfície do MAN. A formação de calotas hemisféricas em processos de síntese de nanofios por eletrodeposição em MANs já foi relatada na literatura por Brogan e Stacy [80]. Utilizando um eletrólito composto de 120 g/l de NiSO_4 , eles sintetizaram nanofios de Ni por eletrodeposição e mostraram que se um nanofio alcança à superfície do MAN 1 s antes dos outros, uma calota hemisférica de raio $\approx 0,5 \mu\text{m}$ cresce ao redor do nanofio, ocluindo o crescimento de nanofios em um raio aproximado do tamanho de 7 nanoporos. A imagem B da Figura 33 ilustra uma representação da seção transversal da amostra n° 1, onde é mostrado nanofios de Fe-Ni com diferentes comprimentos, um poro em que não ocorreu a síntese do nanofio de Fe-Ni e uma calota esférica de Fe-Ni na superfície dos poros do MAN.

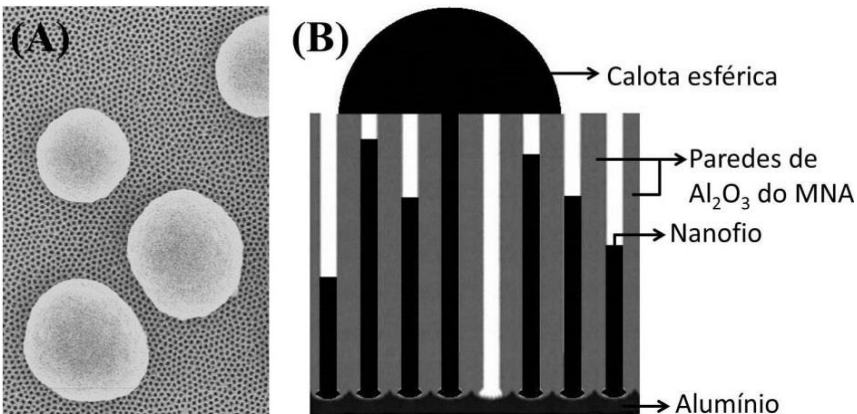


Figura 33: Em (A), imagem FEG-SEM representando a superfície da amostra n°1 após o processo de eletrodeposição. Em (B), representação da seção transversal da amostra n° 1.

A caracterização da microestrutura e da composição química dos nanofios de Fe-Ni da amostra nº1 foi feita através das imagens obtidas por SEM e FEG-SEM e de medidas EDS, respectivamente. Para isso, o molde de Al_2O_3 da amostra foi totalmente dissolvido em solução contendo 3,0 M de NaOH, e os precipitados de nanofios coletados e dispersados sobre um porta amostras (*stub*), conforme o procedimento esquematizado na Figura 21. A Figura 34 mostra imagens de aglomerados de nanofios que foram sintetizados por eletrodeposição. As imagens (A) e (C) mostram a existência de nanofios com comprimentos de $\approx 3 \mu\text{m}$ e a imagem (B) apresenta dois nanofios isolados com diâmetros de 82,1 e 86,5 nm, portanto a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) dos nanofios é de ≈ 36 . Analisando a Figura 28, poder-se-ia concluir que nanofios com diâmetros maiores que 75 nm não poderiam ser sintetizados, porém de acordo com a curva de distribuição do diâmetro dos poros (ver Figura 28) após 24 min de alargamento em 5 wt.% de H_3PO_4 mantido a 35 °C, é possível encontrar poros com diâmetros de ≈ 85 nm. As análises quantitativas da composição química dos nanofios foram realizadas em 3 regiões ao longo do comprimento, as quais estão representadas na imagem (A). A Tabela 6 resume os percentuais atômicos de Fe e Ni existentes nessas regiões. Verifica-se que esses percentuais apresentam uma dependência com a posição e que o percentual de Ni aumenta ao longo do comprimento. Os percentuais mínimos e máximos de Ni existentes nas regiões analisadas foram de 88,20 e 92,36 at.%, e portanto, as condições experimentais utilizadas durante a síntese dos nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição, não favoreceram a síntese da liga Py (80 at.% de Ni).

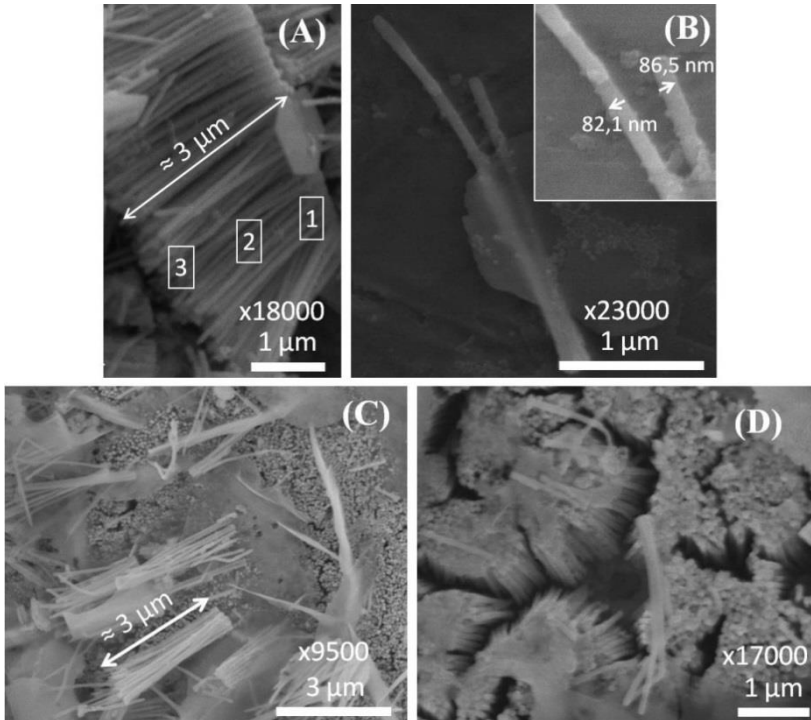


Figura 34: Nanofios de Fe-Ni da amostra n°1, sintetizados por eletrodeposição. A imagem (A) foi obtida por SEM e as imagens (B), (C) e (D) por FEG-SEM.

Tabela 6: Percentuais atômicos (at.%) de Fe e Ni existentes nas extremidades (regiões 1 e 3) e no meio (região 2) dos nanofios mostrados na Figura 34 (A).

Região	at.% de Fe	at.% de Ni
1	11,80	88,20
2	9,75	90,25
3	7,64	92,36

Conforme exposto na seção 2.2, Kok e coautores [6] estudaram a relação de potenciais de eletrodeposição aplicados em modo potenciostático e a concentração de FeSO_4 no eletrólito 2 (ver seção 4.1) para sintetizar nanofios de Py com o uso de MANs comerciais ($D_p \approx 200$ nm). Eles mostraram que a condição otimizada para a síntese de

nanofios de Py ocorre para o potencial de $-1,2$ V e para a concentração de 50 mM de FeSO_4 . A Tabela 7 lista parâmetros experimentais que foram utilizados nesta Tese, com o intuito de sintetizar nanofios de Py com comprimentos uniformes por métodos de eletrodeposição potencioestático (método utilizado por Kok e coautores) e potencioestático pulsado.

Tabela 7: Parâmetros experimentais de tensão (V) : tempo (t), pH e temperatura (T) aplicados para sintetizar nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição potencioestática, utilizando o eletrólito 2 (ver seção 4.1).

Amostra		Parâmetros experimentais		
n°	V (V) : t (s)	pH	n° de Ciclo(s)	T (°C) do eletrólito 2
2	-1,2 : 60	3,65	1	30 °C
3	-1,2 : 1800	3,65	1	30 °C
4	-1,2 : 3600	3,65	1	30 °C
5	-1,2 : 1 -0,4 : 1	2,56	3600	23 °C
6	-1,2 : 1 -0,3 : 1	2,56	3600	23 °C

Na Figura 35 são mostradas imagens FEG-SEM e SEM das amostras n°2, n°3 e n°4 e do transiente de corrente do processo de síntese de nanofios de Fe-Ni por eletrodeposição da amostra n°2. De acordo com a Tabela 7, a diferença entre o processo de síntese das amostras está no tempo eletrodeposição, uma vez que as amostras n°2, n°3 e n°4 foram todas sintetizadas pelo método de eletrodeposição potencioestático. Para a amostra n°2, com 60 s de síntese não se observaram calotas hemisféricas na superfície do MAN, o que permite inferir que o tempo utilizado no processo de eletrodeposição não foi suficiente para produzir nanofios de Fe-Ni que alcançassem a superfície do MAN. Ainda para 60 s de eletrodeposição, pode-se verificar através da imagem (A) da Figura 35, que existem nanofios sintetizados com comprimentos que variam de $\approx 0,7$ a $1,7$ μm . Na imagem (B) da Figura 35 constata-se que o MAN da amostra n°3 apresenta regiões porosas que não foram preenchidas por nanofios até a superfície e regiões onde se verifica a existência de pequenos aglomerados na superfície porosa. Ainda, nas regiões dos aglomerados não houve a formação de grandes calotas hemisféricas (ver indicação das setas na figura), o que sugere que o tempo de 1800 s utilizado para sintetizar os nanofios é

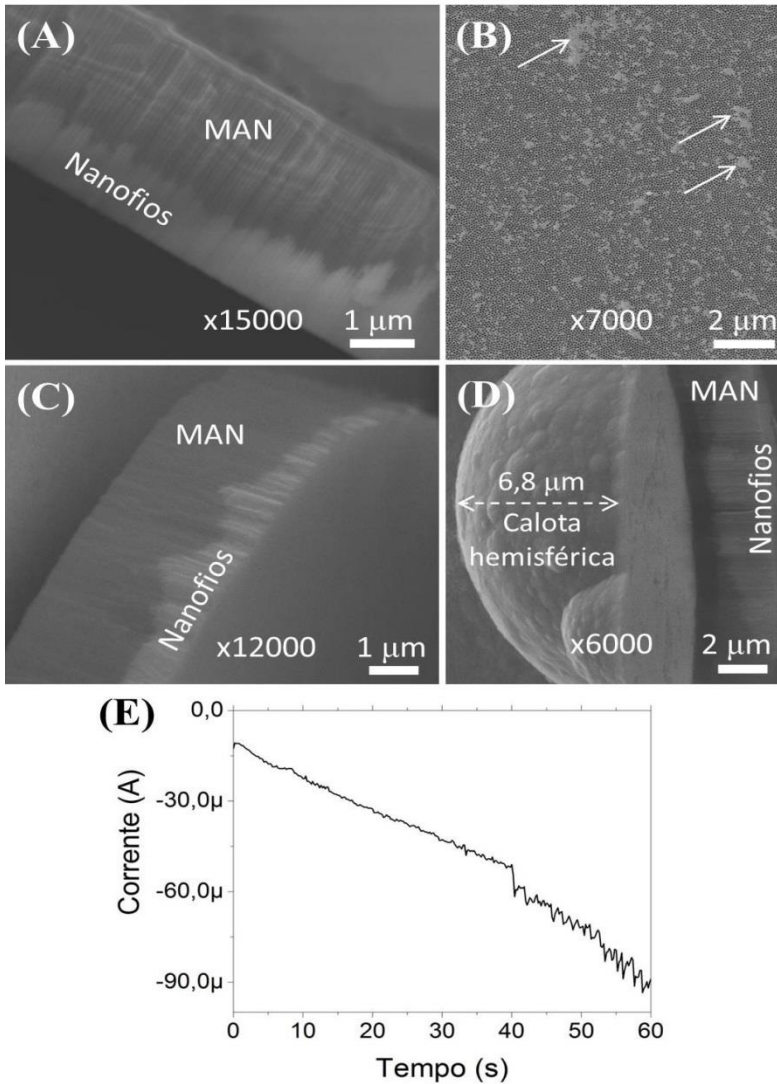


Figura 35: (A): imagem FEG-SEM de uma seção transversal da amostra n°2. (B) imagem FEG-SEM da superfície da amostra n°3. (C) e (D): imagens SEM de diferentes regiões de seções transversais da amostra n°4. As setas em (B) indicam regiões onde se observam a formação de pequenos aglomerados sobre a superfície do MAN. (E): transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°2.

aproximadamente igual ao tempo para que os primeiros nanofios alcancem a superfície. Para a amostra n°4, o tempo de 3600 s de eletrodeposição foi suficiente para produzir diversas calotas hemisféricas na superfície da amostra. As imagens (C) e (D) da Figura 35 mostram diferentes regiões da seção transversal. Em (C), existem nanofios que não alcançam a superfície e com comprimentos que vão de 0,57 a 1,41 μm . Na imagem (D) visualiza-se uma região do MAN que está embaixo de uma calota hemisférica que tem diâmetro e altura de $\approx 20,3$ e 6,8 μm , respectivamente. No interior do MAN visualiza-se também uma região em formato hemisférico com largura de $\approx 9,4$ μm que está preenchida por nanofios de Fe-Ni, cujos comprimentos variam de 0 a ≈ 3 μm , da extremidade ao centro da região hemisférica, respectivamente. A observação da existência de nanofios de Fe-Ni com diferentes comprimentos nas amostras n°2, n°3 e n°4, corrobora com as discussões acerca das imagens da Figura 33, as quais descrevem o surgimento de calotas hemisféricas com diferentes diâmetros baseado nas diferentes taxas de crescimento que os nanofios ficam sujeitos devido as flutuações na espessura da camada de Al_2O_3 formada na interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ do MAN. Portanto, no caso da imagem (D) da Figura 35, pode-se inferir que a camada de Al_2O_3 é mais fina no centro do que na extremidade da região hemisférica preenchida pelos nanofios de Fe-Ni.

A Figura 35 (E) mostra o transiente de corrente da eletrodeposição da amostra n°2, onde observa-se que o módulo da corrente de deposição aumenta (linearmente até 40 s) com o tempo. O mesmo tipo de comportamento foi constatado para os transientes de corrente das amostras n°3 e n°4. De acordo com a literatura [73], transientes de corrente típicos de processos de síntese de nanofios por eletrodeposição potencioestática e utilizando MAN, apresentam quatro regimes sequenciais característicos que foram discutidos na seção 4.4.1 e apresentados na Figura 18. Para a amostra n°2, os regimes relatados na referência [73] e apresentados na Figura 18 não são observados no transiente de corrente da eletrodeposição da Figura 35 (E). Um modelo físico que explique o comportamento típico dos transientes de corrente das amostras n°2, n°3 e n°4 é baseado na constatação de que nessas amostras existem nanofios com diferentes comprimentos, e que portanto, os nanofios podem estar sendo nucleados (situação em que J apresenta um valor de pico, ver Figura 18) dentro dos nanoporos em instantes diferentes, fato que justificaria o aumento em módulo da corrente elétrica com o tempo (ver Figura 35 (E)).

Analisando as imagens da Figura 35, percebe-se que o crescimento dos nanofios em relação ao tempo de eletrodeposição não é linear, uma vez que para 60 s de eletrodeposição a maioria dos nanofios possuem tamanhos de 1 μm e nenhum nanofio alcança a superfície do MAN e que para 1800 s os nanofios começam a alcançar a superfície do MAN que tem espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$. Uma possível explicação para esse fato seria que a concentração de íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} dentro dos nanoporos e na superfície do MAN no instante inicial do processo de eletrodeposição, são praticamente iguais ao do volume da solução eletrolítica, e que após o início do processo de eletrodeposição, o gradiente de concentração de íons na frente de deposição dentro do nanoporo limita o processo de transporte de massa das espécies solvatadas (mecanismo de difusão), e conseqüentemente a taxa de crescimento dos nanofios diminui. Já para 3600 s de eletrodeposição existem calotas hemisféricas na superfície do MAN com diâmetros tão grandes quanto 20,3 μm , cuja explicação do processo de formação é a mesma apresentada para a Figura 33.

Medidas de EDS foram feitas nas amostras n°2, n°3 e n°4 a fim de determinar a composição química dos nanofios de Fe-Ni e das calotas hemisféricas formadas na superfície dos MANs. Pode-se verificar que as amostras apresentam nanofios com composições químicas que vão da liga $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{68}$ a $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{57}$ e, que as calotas hemisféricas apresentam composições químicas que variam de $\text{Fe}_{37}\text{Ni}_{63}$ a $\text{Fe}_{49}\text{Ni}_{51}$. Constatou-se que quanto maior a quantidade de material transbordado/tamanho da calota hemisférica, maior é o percentual atômico de Fe. Sabendo que a concentração de NiSO_4 no eletrólito 2 é 20 vezes maior do que a concentração de FeSO_4 , seria razoável considerar que o processo de eletrodeposição pudesse sintetizar ligas de Fe-Ni cujo percentual atômico de Ni e de Fe mantivesse a mesma proporção. No entanto, verificou-se que a razão de átomos Ni:Fe dos nanofios e calotas hemisféricas ficou entre 1:1 e 2:1. Esse tipo de comportamento, conhecido pelo nome de deposição anômala, é comumente observado na eletrodeposição de ligas metálicas que envolvem metais como o Fe, Ni ou Co, e é caracterizado pela deposição preferencial do metal menos nobre em relação ao metal mais nobre. Esse efeito é maior quando as reações de redução do metal menos nobre forem controladas pela cinética das reações (velocidade das reações) e menor se as reações forem controladas por processos de transporte de massa [81]. Ou seja, quanto mais facilitador for o processo que envolve as reações de redução do metal menos nobre, maior é o efeito de deposição anômala. Quando os nanofios alcançam a superfície, as reações de redução na

superfície do mesmo ficam mais facilitadas por estarem sujeitas a um ambiente que sofre forte influência do processo de transporte de massa das espécies solvatadas por convecção, que é provocado pela agitação mecânica do eletrólito, e que, portanto, justificam a constatação de que o percentual atômico de Fe é maior nas calotas hemisféricas do que nos nanofios.

A Figura 36 mostra imagens SEM {(A), (B) e (C)}, de mapeamento químico (D), FEG-SEM {(E) e (F)} e o transiente de corrente (G) da eletrodeposição referentes à amostra n°5. A imagem (A) mostra diversas calotas hemisféricas isoladas de Fe-Ni na superfície com diâmetros de até $\approx 60 \mu\text{m}$, bem como, a união de calotas hemisféricas (coalescência) que apresentam diâmetros da ordem de até $\approx 400 \mu\text{m}$. Pôde-se perceber que na superfície da amostra n°5 a densidade de calotas hemisféricas de Fe-Ni formada foi muito maior do que na amostra n°4. Na imagem (B), além das calotas hemisféricas surgem regiões circulares (ver tracejado elíptico) com diâmetros de até $\approx 26 \mu\text{m}$ compostas por nanofios que alcançaram a superfície do MAN e estavam na iminência de começarem a formar a calota hemisférica no processo de eletrodeposição. A imagem (C) mostra uma região similar a do tracejado elíptico da imagem (B), porém com magnificação maior, onde é possível visualizar poros que não estão preenchidos (pontos pretos), poros preenchidos (regiões do tipo ①) e pequenos núcleos (região ②) indicando o processo inicial de formação de uma calota hemisférica. A imagem (D) mostra um mapeamento em cores de uma região similar ao tracejado elíptico da imagem (B) comprovando a existência de Fe e Ni. A imagem (E) de uma seção transversal da amostra n°5 apresenta uma calota hemisférica com diâmetro de $\approx 2,3 \mu\text{m}$ e nanofios com tamanhos de até $\approx 3,0 \mu\text{m}$, e ainda, pode-se perceber que diversos nanofios alcançam a superfície do poro na região exatamente abaixo da calota hemisférica, corroborando a constatação da imagem (B). Quanto mais afastado da região abaixo da calota hemisférica, menor é o comprimento dos nanofios, podendo-se inferir que a espessura da camada de Al_2O_3 na interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é praticamente a mesma na região abaixo da calota hemisférica, ficando mais espessa para regiões mais afastadas. A imagem (F) representa uma medida com maior magnificação da região retangular tracejada na imagem (E), onde é possível observar nanofios adjacentes, dentro dos nanoporos, com diferentes comprimentos e com diâmetros que variam de 67 a 84 nm, e que estão de acordo com a curva de distribuição do diâmetro dos poros mostrada na Figura 28.

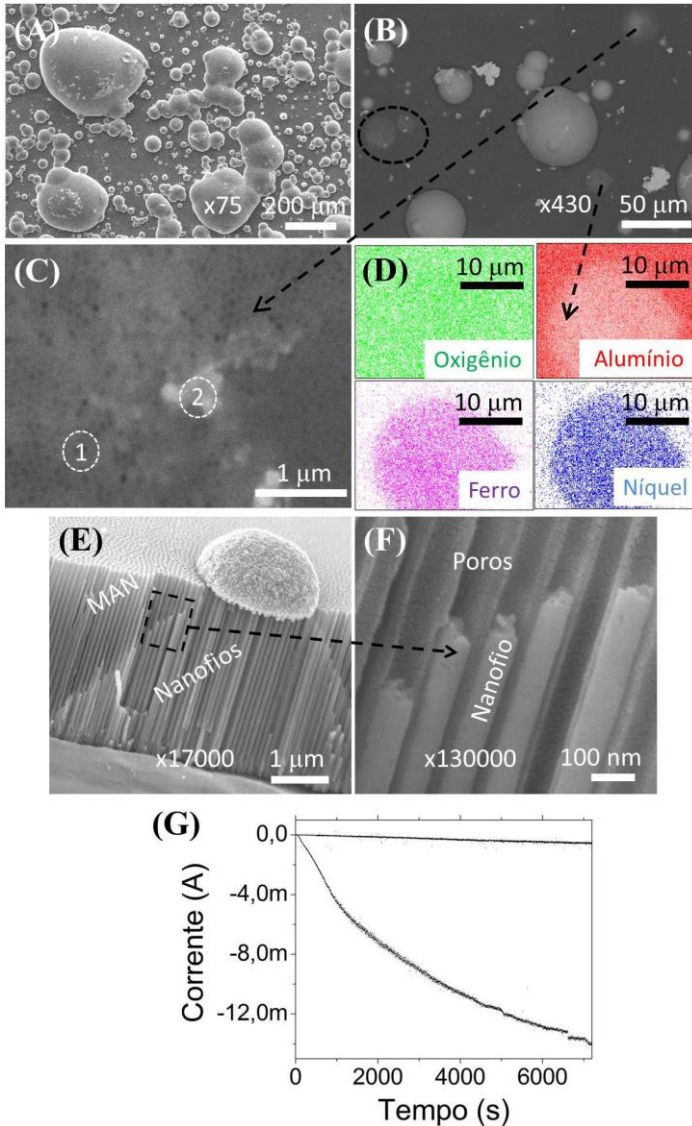


Figura 36: Imagens da amostra n°5 obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (A), (B) e (C): imagens SEM da superfície da amostra. (D) mapeamento químico da região indicada pela seta em (B). (E) e (F): imagens FEG-SEM de uma seção transversal da amostra. (G) transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°5.

O transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°5 é mostrado na Figura 36 (G), onde se observa uma curva praticamente constante e cujo valor da corrente é ≈ 0 A ao longo de todo o processo de eletrodeposição e que está relacionada com o potencial de repouso (-0,4 V) aplicado (ver Tabela 7), e uma curva com caráter exponencial, cujo módulo da corrente de deposição varia de 0 a ≈ 14 mA e está relacionada ao potencial de redução de -1,2 V aplicado. Uma explicação física para o aumento da corrente de deposição de 0 para ≈ 14 mA seria de que na amostra n°5 (assim como na amostra n°2), nanofios com diferentes comprimentos foram observados, e portanto, nanofios podem estar iniciando o processo de nucleação dentro dos poros (situação em que J apresenta um valor de pico, ver Figura 18) em instantes diferentes.

A constatação de que a densidade de calotas hemisféricas na superfície do MAN é maior na amostra n°5 do que n°4 pode ser explicada com base nos métodos de eletrodeposição utilizados para sintetizar os nanofios. De acordo com a Tabela 7, a amostra n° 4 foi produzida aplicando um potencial fixo de -1,2 V por um tempo de 3600 s, enquanto que a amostra n°5 foi produzida aplicando potenciais intercalados de -1,2 V e -0,4 V, cada um com duração de 1 s e repetidos 3600 vezes. Quando o potencial de repouso de -0,4 V é aplicado durante o intervalo de tempo de 1 s, a corrente de deposição é praticamente zero, e durante esse intervalo de tempo a concentração de íons do início do processo de eletrodeposição tende a ser reestabelecida dentro dos poros, de modo que quando o potencial de -1,2 V é novamente aplicado, existirão mais íons disponíveis para serem reduzidos e crescerem os nanofios, do que se o processo de deposição fosse mantido em um potencial constante de -1,2 V por 3600 s, onde o gradiente de concentração se estabelece e é mantido ao longo de todo o processo de eletrodeposição. Assim, considerando que o tempo efetivo de aplicação do potencial de -1,2 V foi de 3600 s para as duas amostras, durante esse tempo o método de eletrodeposição potenciostático pulsado pode fornecer uma quantidade maior de íons a serem reduzidos dentro dos nanoporos do que o método de eletrodeposição potenciostático, e consequentemente uma quantidade maior de nanofios alcançam a superfície (considerando o tempo efetivo de 3600 s) no método pulsado do que no potenciostático, permitindo que mais calotas hemisféricas sejam formadas.

Os percentuais atômicos de Fe e Ni na amostra n°5 foram obtidos por EDS no topo de uma região circular (semelhante aquela do tracejado elíptico da Figura 36 (B)) composta por nanofios que

alcançaram a superfície do MAN. Constatou-se que os nanofios de Fe-Ni que alcançam a superfície do MAN apresentam composição química da liga $Fe_{25}Ni_{75}$, a qual é próxima da liga Py.

Na Figura 37 são mostradas imagens obtidas por FEG-SEM e TEM (100 keV) e o transiente de corrente da amostra n°6. De acordo com a Tabela 7, a única diferença existente entre as amostras n°5 e n°6 está no potencial de repouso aplicado de -0,4 V e -0,3 V, respectivamente. Do ponto de vista microestrutural a amostra n°6 apresentou os mesmos padrões da amostra n°5, ou seja, alta densidade de calotas hemisféricas e nanofios sintetizados com diferentes comprimentos. Em (A) é mostrado uma seção transversal com nanofios de diferentes comprimentos. Aglomerados de nanofios de Fe-Ni dispersos sobre um *grid* são mostrados nas imagens (B), (C), (D) e (E) da Figura 37. Na imagem (C) os diferentes contrastes ao longo dos nanofios de Fe-Ni indicam a natureza policristalina e sem orientação cristalográfica preferencial de crescimento, e no canto superior direito visualiza-se um pequeno entroncamento na extremidade de um nanofio. Nas imagens (D) e (E) é apresentado em detalhe que as extremidades inferiores de nanofios possuem formato helicoidal e com raio variável. O fato de o raio variar está relacionado ao processo eletroquímico de redução do potencial de anodização utilizado para diminuir a espessura da camada de barreira de Al_2O_3 na interface Al_2O_3/Al do MAN. Também devido ao processo de redução do potencial de anodização, esperar-se-ia que na extremidade inferior dos nanofios das imagens (D) e (E) existissem entroncamentos, porém a não observação pode estar relacionada aos processos envolvidos para coletar os nanofios e prepará-los sobre *grid* para visualização por TEM, os quais podem ter quebrado os entroncamentos.

O transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°6 é mostrado na Figura 37 (F), onde se observa uma curva praticamente constante e cujo valor da corrente é ≈ 0 A ao longo de todo o processo de eletrodeposição e que está relacionada com o potencial de repouso (-0,3 V) aplicado (ver Tabela 7), e uma curva cujo módulo da corrente de deposição varia de 0 a ≈ 8 mA e está relacionada ao potencial de redução de -1,2 V aplicado. O modelo físico que explica o aumento da corrente de deposição de 0 para ≈ 8 mA da amostra n°6, é o mesmo utilizado para explicar o transiente de corrente da amostra n°5.

Através de medidas de microscopia eletrônica das amostras n°1 a n°6, verificou-se que métodos de eletrodeposição potenciostáticos ou pulsados sintetizam nanofios de Fe-Ni com comprimentos não uniformes ao longo da MAN. Especificamente para a amostra n°5,

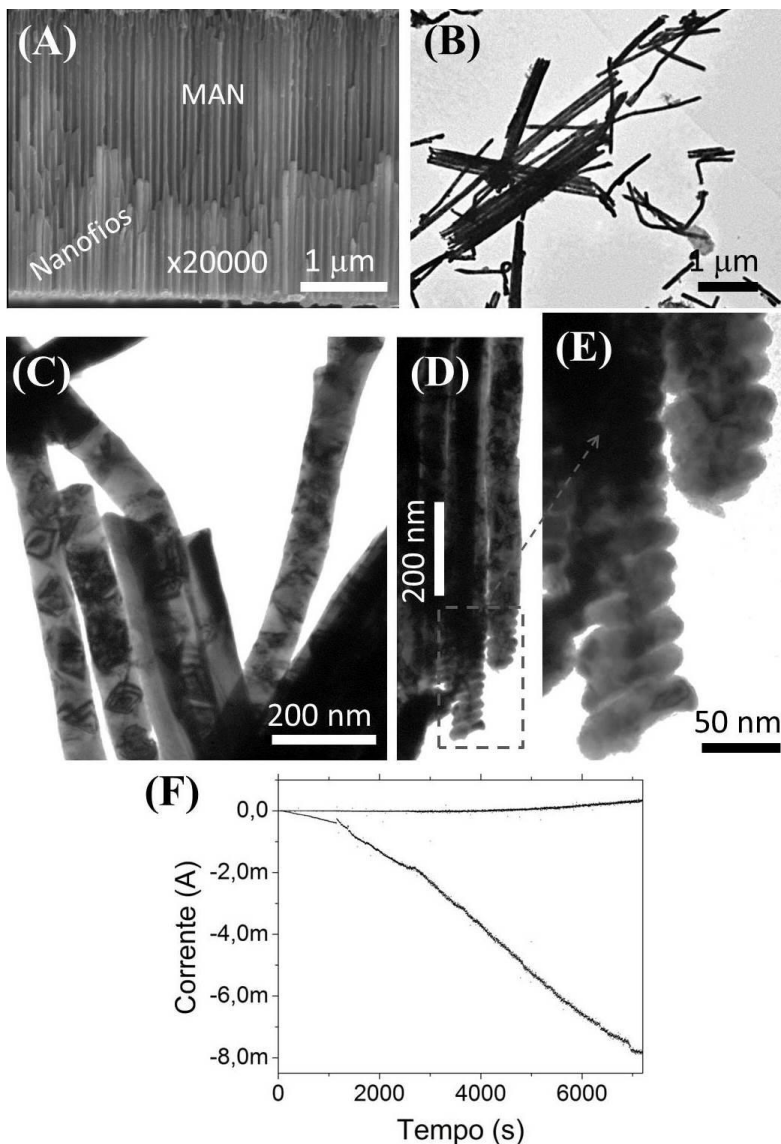


Figura 37: (A): imagem FEG-SEM da seção transversal da amostra n°6. (B), (C), (D) e (E): imagens da amostra n°6 obtidas por TEM. A imagem (E) é um aumento da região retangular cinza da imagem (D). Em (G), transiente de corrente do processo de eletrodeposição da amostra n°6.

verificou-se que em regiões superficiais com diâmetros de até $\approx 26 \mu\text{m}$, nanofios com comprimentos uniformes alcançaram a superfície do MAN (ver tracejado elíptico na imagem (B) da Figura 36). Ainda, verificou-se através da amostra n°5 que o método de eletrodeposição potencioestático pulsado permitiu a síntese de nanofios de Fe-Ni com composição muito próxima ($\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$) do Py ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$).

A síntese de nanofios por eletrodeposição com comprimentos uniformes, em MANs que utilizam o próprio Al que não é consumido no processo de anodização como ET, também já foi investigada por Nielsch e coautores [31]. Através do método de eletrodeposição galvanostático pulsado, eles mostraram experimentalmente que é possível sintetizar nanofios de Ni com variações de comprimento de apenas $\approx 100 \text{ nm}$. Com o intuito de sintetizar nanofios de Py com comprimentos uniformes, resolveu-se nesta Tese testar também os métodos de eletrodeposição galvanostático pulsado e galvanostático. A Tabela 8 lista os parâmetros experimentais que foram utilizados (similares aos de Nielsch e coautores) nesta Tese.

Tabela 8: Densidade de corrente (J) : tempo (t), pH e temperatura (T) utilizadas para os métodos de eletrodeposição aplicados para sintetizar nanofios de Fe-Ni, utilizando o eletrólito 2 (ver seção 4.1)

Amostra	Parâmetros experimentais			
	n°	$J \text{ (mAcm}^{-2}\text{)} : t \text{ (s)}$	pH	n° de Ciclos
7	$\approx 70 : 0,008$ $0 : 0,100$	3,00	1.875	29 °C
8	$\approx 70 : 0,008$ $0 : 0,100$	3,00	3750	30 °C
9	$\approx 70 : 0,008$ $0 : 0,100$	3,00	7.500	29 °C
10	$\approx 70 : 0,008$ $0 : 0,100$	3,00	15.000	26 °C
11	$\approx 70 : 15$	3,00	1	30 °C
12	$\approx 70 : 30$	3,00	1	30 °C
13	$\approx 70 : 60$	3,00	1	28 °C
14	$\approx 70 : 120$	3,00	1	29 °C

As imagens (A), (B), (C) e (D) da Figura 38 mostram micrografias típicas obtidas por FEG-SEM para as amostras n°7 a n°10, produzidas através dos processos de eletrodeposição mostrados na Tabela 8. A Al_2O_3 de todas as amostras foi dissolvida parcialmente/totalmente imergindo-as por $\approx 3-5$ min numa solução 0,1 M de NaOH a fim de revelar os nanofios que por ventura não alcançaram a superfície do MAN. (E) e (F) representam transientes de tensão típicos do processo de eletrodeposição para as amostras n°7 a n°10. Na imagem (A), é mostrado um conjunto de nanofios de Fe-Ni orientados verticalmente em relação à superfície do MAN. De acordo com Nielsch e coautores [31], as diferenças de contrastes observadas na imagem (A) podem ser explicadas por pequenas variações no comprimento dos nanofios de Fe-Ni, sendo que os pontos em cinza claro (em relação aos cinza mais escuros) representam nanofios com comprimentos maiores. Na imagem (B) duas constatações podem ser feitas: *i*) que os nanofios de Fe-Ni sintetizados por eletrodeposição galvanostática pulsada possuem comprimentos praticamente uniformes e, *ii*) que a base dos nanofios de Fe-Ni apresentam entroncamentos (ver região destacada pela seta) com uma extensão da ordem de ≈ 240 nm, corroborando as constatações relatadas na Figura 31 da seção 6.3. Verificou-se por FEG-SEM que a superfície das amostras sintetizadas com um número de ciclos ≤ 3750 apresentavam o mesmo padrão da imagem mostrada na Figura 27 (F), e portanto, para essas amostras, não houve a formação de regiões com calotas hemisféricas ou filmes de Fe-Ni sobre a superfície do MAN, já para um número de ciclos ≥ 7500 , constataram-se regiões com formação de filmes e/ou calotas hemisféricas de Fe-Ni sobre a superfície do MAN. As imagens (C) e (D) da Figura 38 representam regiões diferentes da superfície de amostras sintetizadas com um número de ciclos ≥ 7500 . A imagem (C) é uma região com área total de $2700 \mu\text{m}^2$ que mostra a existência de dois tipos de microrregiões: filme e nanofios (ver detalhe na figura indicado pela seta). A imagem (D) mostra as microrregiões ① e ② em que se verificam as seguintes características (ver detalhes indicados pelas setas): nanofios e filmes (①) e nanofios e calotas hemisféricas (②).

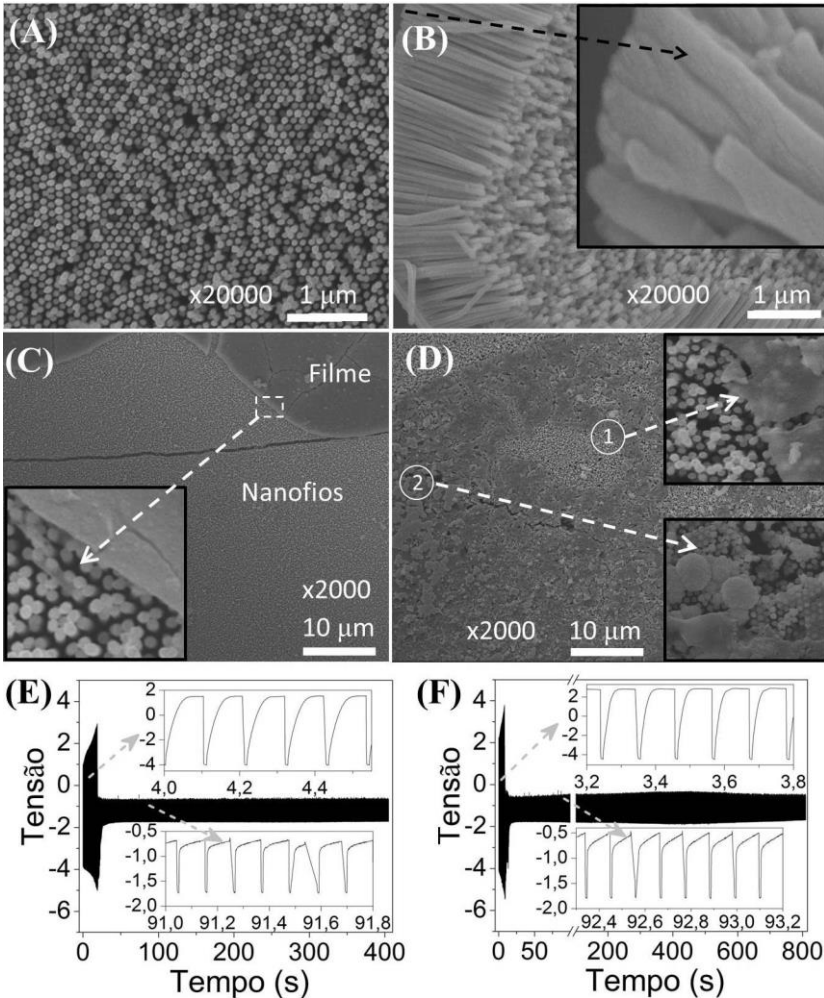


Figura 38: Em (A) e (B): imagens típicas de FEG-SEM para as amostras n°7 e n°8. Em (C) e (D): imagens típicas de FEG-SEM para a superfície das amostras n°9 e n°10. Em (E) e (F) são mostrados os transientes de tensão dos processos de eletrodeposição das amostras n°8 (3750 ciclos, tempo total = 405 s) e n°9 (7500 ciclos, tempo total = 810 s). As amostras foram imersas por 3-5 min em solução 0,1 M de NaOH para dissolver parcialmente/totalmente a Al₂O₃.

Curvas típicas dos transientes de tensão dos processos de eletrodeposição utilizados para produzir as amostras n°7 a n°10 são mostradas nas Figura 38 (E) e (F), e de acordo com Nielsch e coautores [31], o tempo em que o potencial de deposição varia entre $\approx -5,5$ e $3,8$ V (entre 0 e ≈ 25 s) indica que os nanofios estão crescendo somente dentro dos nanoporos, sendo que uma queda abrupta de potencial é observada quando os nanofios alcançam a superfície do MAN e começam a formar calotas hemisféricas ou filmes. O comportamento relatado por Nielsch e coautores pode ser observado nas curvas (E) e (F), porém não condizem com constatações obtidas através de imagens FEG-SEM de que amostras produzidas com número de ciclos ≤ 3750 (tempo total de deposição de 405 s) não apresentaram formações de calotas hemisféricas ou filmes de Fe-Ni sobre a superfície dos MANs. Especificamente para a curva (F) constata-se que de 420 a 810 s ocorre uma pequena redução do valor máximo (em módulo) do potencial de deposição de $-1,87$ V para $-1,70$ V. Esse fato pode estar relacionado ao aumento da área eletroativa de deposição que ocorre quando os nanofios alcançam a superfície e as calotas hemisféricas começam a ser formadas.

Análises de EDS foram feitas em diferentes regiões das amostras n°7 a n°10 a fim de caracterizar a composição química dos nanofios, filmes e calotas hemisféricas sintetizadas por eletrodeposição galvanostática pulsada nos MANs. A Tabela 9 mostra os percentuais atômicos (at.%) de Fe e de Ni existentes em diferentes regiões das amostras, donde se verifica que regiões diferentes que possuem nanofios, filmes ou calotas hemisféricas apresentam diferentes percentuais de Fe e Ni, permitindo concluir que apesar dos nanofios crescerem uniformemente, não possuem composição química homogênea ao longo de toda a amostra. Também verificou-se que quanto maior o diâmetro da calota hemisférica sintetizada na superfície do MAN, maior é a concentração de Fe, fato que é explicado pelo processo de deposição anômala (ver descrição feita na página 86).

Tabela 9: Percentuais atômicos de Fe e Ni obtidos por EDS para diferentes regiões de amostras produzidas pelo método de eletrodeposição galvanostático pulsado, utilizando quantidades de ciclos ≤ 3750 e ≥ 7500 . As medidas EDS das calotas hemisféricas e dos filmes das amostras foram feitas de visualizações *top-view*. Os nanofios foram caracterizados por EDS no topo (T) e ao longo do comprimento (C).

		<i>n° de ciclos ≤ 3750</i>		<i>n° de ciclos ≥ 7500</i>			
		at.%		at.%			
		Fe	Ni	Fe	Ni		
Regiões	Nanofios	T	16,21	83,79	T	10,51	89,49
		C	22,04	77,96	T	17,91	82,09
		C	29,95	71,05	C	25,11	74,89
		T	39,30	60,70	T	34,90	65,10
	Calota hemisférica		-	-		29,96	70,04
			-	-		46,66	53,34
	Filme		-	-		17,09	82,01
			-	-		20,28	79,72
			-	-		44,20	55,80
			-	-		50,47	49,53

Caracterizações da microestrutura e da composição atômica de nanofios isolados da amostra n°9 foram realizadas utilizando um TEM – 200 KeV. Na Figura 39 são mostradas imagens de nanofios isolados (A e E) e padrões de difração de elétrons para três regiões diferentes dos nanofios: ① (B e F), ② (C e G) e ③ (D e H). Para os nanofios 1 (A) e 2 (E), é possível observar a existência de entroncamentos nas regiões ①, corroborando novamente as constatações relatadas sobre a Figura 31 na seção 6.3. As difrações de elétrons nas extremidades dos nanofios (regiões ① e ③) apresentam padrões de anéis circulares que são característicos de materiais policristalinos, enquanto que as difrações de elétrons no centro (regiões ②) dos nanofios apresentam padrões com *spots* isolados que são característicos de materiais monocristalinos. Tanto a formação dos anéis circulares quanto dos *spots* isolados são interferências construtivas do feixe de elétrons difratado pelos cristais dos nanofios. Portanto, pode-se concluir que nas regiões das extremidades os grãos que formam os nanofios não apresentam orientação preferencial de crescimento e que nas regiões em torno do centro os grãos estão mais orientados ao longo de direções preferenciais de crescimento e/ou são maiores do que nas extremidades. Análises de

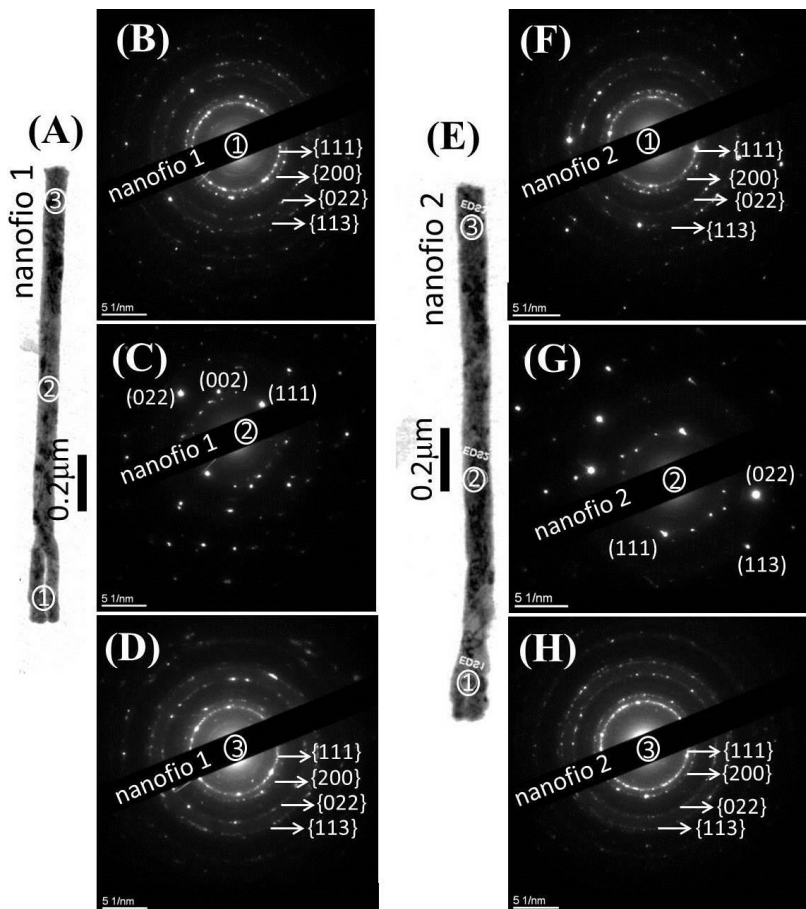


Figura 39: (A) e (E): imagens obtidas por TEM para nanofios isolados da amostra n^o9. (B), (C) e (D): padrões de difração de elétrons para as regiões ①, ② e ③ do nanofio 1. (F), (G) e (H): padrões de difração de elétrons para as regiões ①, ② e ③ do nanofio 2.

EDS foram feitas nas regiões ①, ② e ③ dos nanofios isolados a fim de caracterizar a composição química ao longo do comprimento. Os resultados das análises EDS estão compilados, na Tabela 10, onde se verifica que apesar das composições atômicas não serem as mesmas para regiões similares dos nanofios, os dois apresentam uma diminuição do percentual atômico de Fe ao longo do comprimento, sendo máximo nas regiões ① (Py) e mínimo nas regiões ③ dos nanofios. Para caracterizar a estrutura cristalina dos nanofios ao longo do comprimento

Tabela 10: Percentuais atômicos de Fe e de Ni obtidos por EDS das regiões ①, ② e ③ dos nanofios isolados mostrados na Figura 39.

Amostra n°9	Região	at. %	
		Fe	Ni
Nanofio 1	①	20,52	79,48
	②	12,89	87,11
	③	10,90	89,10
Nanofio 2	①	19,38	80,62
	②	18,08	81,92
	③	13,63	83,67

(regiões ① e ③) mediu-se o tamanho do raio dos anéis circulares no espaço recíproco (d^{-1}) e calculou-se os valores de d (distância interplanar). Os valores obtidos de d foram comparados com valores do banco de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database* [82]) considerando a possível existência de fases cristalinas de Fe, Ni e Fe-Ni. Identificou-se que os anéis circulares nas regiões ① e ③ dos nanofios são relativos à fase cúbica de face centrada da liga Ni_3Fe (cartão cristalográfico ICSD n° 632930). As regiões ② dos nanofios foram analisadas de maneira semelhante às regiões ① e ③ dos nanofios, onde se pôde verificar que os *spots* isolados mais brilhantes representam planos cristalográficos (111), (002), e (022) para o nanofio 1 e (111), (022) e (113) para o nanofio 2, os quais também são atribuídos a fase cúbica de face centrada da liga Ni_3Fe . Kok e coautores [6] produziram multicamadas de nanofios de Py/Cu utilizando MANs comerciais com D_p da ordem de 200 nm e verificaram por medidas de TEM e de raios X que a estrutura cristalina do Py é a cúbica de face centrada. Outros trabalhos relacionados à síntese de nanofios de Py também descrevem que a estrutura cristalina dos nanofios de Py é a cúbica de face centrada [24 e 83]. Portanto, a estrutura cristalina dos nanofios sintetizados nesta Tese concorda com a de ligas Py já relatadas na literatura. Ainda, na região ③ dos nanofios, poderia-se esperar a identificação de um percentual pequeno de uma fase cristalina de Ni, uma vez que existe um excesso no percentual atômico de Ni nessa região quando comparado com a composição da liga Py ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$). Como nenhum *spot* ou anel circular foi identificado como pertencente a uma fase de Ni, é possível que grande parte do excesso de Ni nas regiões ③ esteja situado na componente interfacial (sem ordenamento de longo ou de curto alcance) dos contornos de grãos dos nanofios.

Imagens típicas obtidas por FEG-SEM e os transientes de tensão do processo de produção pelo método galvanostático das amostras n°11 a n°14 da Tabela 8 são mostrados na Figura 40. Para as amostras produzidas utilizando tempos de eletrodeposição menores do que 60 s não houve a formação de regiões com calotas hemisféricas ou filmes de Fe-Ni sobre a superfície do MAN. A fim de avaliar o comprimento dos nanofios dentro dos nanoporos, dissolveu-se parcialmente/totalmente a Al_2O_3 das amostras n°11, n°12 e n°13 imergindo-as por ≈ 3 a 5 min numa solução de NaOH, e inferiu-se através das imagens (A) e (B) que os nanofios cresceram uniformemente ao longo de toda a amostra. As imagens (C) e (D) da Figura 40 mostram a superfície da amostra n°14 antes e após a imersão em solução de NaOH, respectivamente, produzida utilizando um tempo de eletrodeposição de 120 s, onde se verificam as seguintes características: a existência de *i*) calotas hemisféricas com diâmetros menores do que $1 \mu\text{m}$, *ii*) calotas hemisféricas em processo inicial de formação, *iii*) nanofios que estão na iminência de alcançar a superfície (pontos em cinza na imagem (C)), *iv*) nanofios que estão abaixo da superfície porosa (pontos em cinza escuro na imagem (C)) e de *v*) poros onde não ocorreu o processo de síntese de nanofios (pontos pretos) ou os nanofios estão muito abaixo da superfície porosa. Portanto, conclui-se que os primeiros nanofios de Fe-Ni alcançam a superfície do MAN para tempos de síntese menores do que 120 s.

Nos transientes de corrente mostrados na Figura 40 (E) são identificados 2 momentos característicos: rápida diminuição do módulo da tensão de deposição, associado ao processo de redução dos primeiros íons e ao consequente aumento da área eletroativa na base dos nanoporos no início do processo de síntese dos nanofios, e o estado estacionário da tensão de deposição para tempos maiores do que ≈ 4 s, associado ao crescimento uniforme dos nanofios dentro dos nanoporos. Para amostra n° 12 (30 s), o módulo do valor da tensão de deposição no estado estacionário ($\approx -1,62$ V) é levemente maior do que para as outras amostras ($\approx -1,50$ V), fato que é relacionado à área de deposição das amostras, a qual foi medida de maneira aproximada (baixa precisão), e levada em conta para que a J durante o processo de eletrodeposição galvanostático fosse de $\approx 70 \text{ mA/cm}^2$. Especificamente para a amostra n°14, para um tempo de eletrodeposição maior do que 70 s, ocorre uma pequena diminuição no módulo da tensão de eletrodeposição (Figura 40 (F)) devido ao aumento da área eletroativa de deposição, ocasionada pelo surgimento de calotas hemisféricas na superfície do MAN.

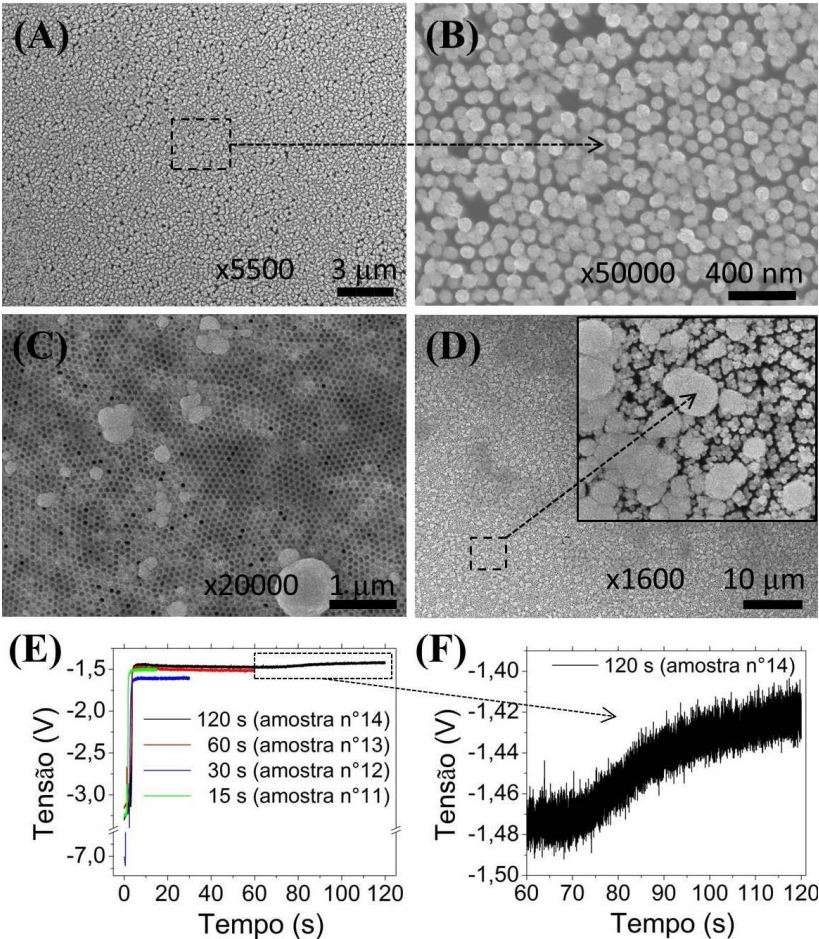


Figura 40: Em (A) e (B): imagens típicas FEG-SEM da superfície das amostras n°11, n°12 e n°13 após imersas em solução 0,1 M de NaOH. Em (C) e (D): imagem FEG-SEM da superfície da amostra n°14 antes e após imersão em solução 0,1 M de NaOH, respectivamente. Em (E): transientes de tensão do processo de eletrodeposição das amostras n°11 a n°14. Em (F): região retangular pontilhada mostrada em (E).

Análises de EDS foram feitas no topo dos nanofios das amostras n°11, n°12 e n°13 e na superfície do MAN da amostra n°14 a fim de caracterizar os percentuais atômicos de Fe e de Ni existente nos nanofios e nas calotas hemisféricas. A Tabela 11 resume as análises de

EDS das amostras n°11 a n°14. Para as amostras n°11 a n°13, produzidas com tempos de deposição ≤ 60 s, análises feitas em diferentes regiões da superfície das amostras mostraram que os nanofios sintetizados possuem composições atômicas que vão da liga $\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{84}$ a $\text{Fe}_{23}\text{Ni}_{77}$, as quais são muito próximas da liga Py ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$). Para a amostra n°14, produzida com um tempo de deposição de 120 s, verificou-se que para diferentes regiões analisadas da amostra o percentual atômico de Fe e de Ni, tanto na superfície do MAN quanto nas calotas hemisféricas, possuem composições atômicas que variam da liga $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ a $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{57}$.

Tabela 11: Percentuais atômicos de Fe e de Ni obtidos por EDS das amostras n°11 a n°14.

	Amostra	Tempo de deposição	at. %	
			Fe	Ni
Nanofios	n°11	15 s		
	n°12	30 s	16 - 23	77 - 84
	n°13	60 s		
Superfície do MAN - Calotas hemisféricas	n°14	120	25 - 43	57 - 75

Diferentemente dos processos de eletrodeposição potencioestáticos, verificou-se através de medidas de microscopia eletrônica das amostras n°7 a n°14, que os métodos de eletrodeposição em modo galvanostático pulsado e em modo galvanostático contínuo sintetizam nanofios de Fe-Ni com comprimentos uniformes ao longo de todo MAN. Ainda, constatou-se que o método de eletrodeposição galvanostático em modo contínuo foi o que permitiu sintetizar nanofios de Fe-Ni com percentual atômico mais próximo a do Py ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$) (ver Tabela 11).

6.5 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO

Com o intuito de verificar se os nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ dentro dos MANs apresentam comportamento típicos de materiais magnéticos macios ou duros, curvas de magnetização foram medidas para as amostras estudadas nesta Tese. De modo geral, os materiais são considerados magneticamente macios quando possuem H_c (campo

magnético coercivo) menores do que 10 Oe e magneticamente duros quando possuem H_c maiores do que 100 Oe [84]. A Figura 41 mostra o comportamento da magnetização (normalizada pela magnetização de saturação M_s) dos nanofios de Fe-Ni para a amostra n°11 em função do H aplicado paralelo (curva em preto) ou perpendicular (curva em cinza) ao eixo dos nanofios, onde H_c é ≈ 300 e 80 Oe para H paralelo e perpendicular ao eixo dos nanofios, respectivamente. Portanto, o arranjo de nanofios de Fe-Ni produzido por eletrodeposição, dentro do MAN, apresenta comportamento de material magnético duro para H aplicado paralelo ao eixo dos nanofios e comportamento intermediário entre duro e macio para H perpendicular ao eixo dos nanofios.

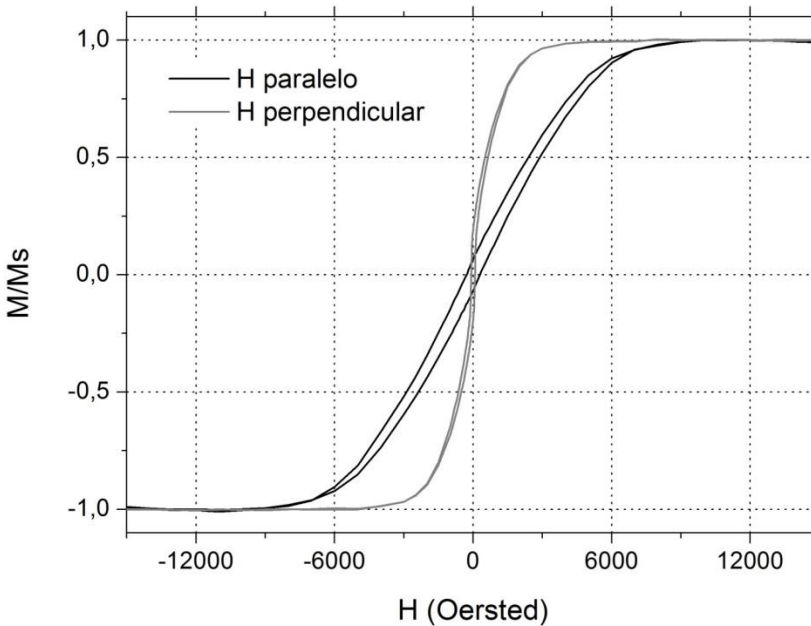


Figura 41: Curvas de magnetização (normalizadas) para os nanofios de Fe-Ni da amostra n°11 dentro dos MANs. A linha preta representa a magnetização dos nanofios com H paralelo ao eixo dos nanofios e a linha em cinza representa a magnetização dos nanofios com H perpendicular ao eixo dos nanofios.

As curvas da Figura 41 mostram que a magnetização dos nanofios de Fe-Ni apresenta um comportamento anisotrópico em relação ao H aplicado. Para nanoestruturas individuais na forma de nanofios é

esperada uma resposta anisotrópica com um eixo fácil ao longo da direção mais extensa do fio e eixo duro na direção perpendicular aos fios (anisotropia de forma) [23 e 85]. No entanto, observou-se o inverso, ou seja, eixo fácil de magnetização na direção perpendicular aos nanofios e eixo duro de magnetização na direção paralela aos nanofios. De acordo com a literatura [27, 29 e 86] o comportamento observado para a magnetização dos nanofios pode ser explicado considerando três tipos de contribuições: a anisotropia magnetocristalina, a anisotropia de forma e a interação dipolar. Anisotropia de forma tende a alinhar a magnetização ao longo do nanofio, já na anisotropia magnetocristalina a magnetização depende da direção cristalográfica. Já a interação dipolar torna-se relevante quando a separação entre os nanofios é menor que o diâmetro de um único nanofio [23, 29 e 85]. Para a amostra n°11, os nanofios possuem diâmetros de ≈ 75 nm e estão distanciados (centro-a-centro) de $\approx 96,6$ nm, logo a separação entre dois nanofios é de $\approx 21,6$ nm e a interação dipolar tem forte influência na magnetização da amostra.

Comparando as curvas da Figura 41, verifica-se que $H_c \approx 300$ Oe, H_s (campo magnético de saturação) ≈ 11000 Oe e M_r (magnetização remanente (normalizada)) $\approx 0,0015$ para H aplicado paralelo aos nanofios e $H_c \approx 80$ Oe, $H_s \approx 5000$ Oe e $M_r \approx 0,19$ para H aplicado perpendicular aos nanofios. Portanto, o baixo valor de M_r e o alto valor de H_s evidenciam uma maior influência da interação dipolar na magnetização resultante da amostra para campos H aplicados paralelos ao eixo dos nanofios.

O comportamento da magnetização observado para a amostra n°11 foi típico para todas as amostras produzidas, independentemente do método de eletrodeposição utilizado.

7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

MANs foram produzidos utilizando lâminas de Al de alta pureza (99,997%) através do método de anodização em dois passos descrito por Masuda e Fukuda [38]. Verificou-se por imagens FEG-SEM que os MANs produzidos apresentam um arranjo periódico hexagonal de poros de longo alcance e que a circularidade c dos poros depende da rugosidade superficial w das lâminas de Al. Para as lâminas de Al que foram submetidas ao procedimento de eletropolimento utilizado para diminuir a w , verificou-se a formação de poros mais circulares. Nesta Tese muitas amostras de MANs foram produzidas por anodização em dois passos e sempre apresentaram o mesmo padrão de arranjo periódico hexagonal de poros de longo alcance, fato que permite afirmar que o processo de produção das amostras por anodização em dois passos é repetitivo e confiável.

Além da circularidade dos poros, diversos parâmetros microestruturais dos MANs foram detalhadamente caracterizados através de imagens obtidas por microscopia, para verificar possíveis correlações com a microestrutura dos nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ sintetizados por eletrodeposição. Foi mostrado que o método de redução da tensão de anodização altera a frente de anodização criando ramificações porosas que alcançam o substrato de Al do MAN, fato que permite o contato direto entre o substrato de Al e os íons dos eletrólitos utilizados para sintetizar os nanofios. Para os MANs que, além do processo de redução da tensão de anodização, também foram submetidos ao ataque em solução contendo H_3PO_4 , verificou-se que a frente de anodização ramificada é dissolvida, aumentando a área para que reações de redução dos íons de Fe e Ni ocorram sobre o substrato de Al, e reduzida em extensão. Também se constatou que é possível controlar a porosidade P dos MANs e o diâmetro dos poros D_p através do ataque em solução contendo H_3PO_4 , possibilitando a escolha prévia final do diâmetro dos nanofios.

Imagens FEG-SEM da seção transversal de MANs mostram poros cilíndricos que crescem paralelos entre sí, ou seja, não apresentam entrelaçamentos. Através do valor experimental da densidade de corrente obtida do processo de anodização, foi possível prever teoricamente, e com excelente concordância com valores experimentais, o valor da espessura da camada de Al_2O_3 dos MANs.

De acordo com a literatura [26], nanofios de Py já foram sintetizados por eletrodeposição utilizando MANs produzidos com Al de alta pureza. O método utilizado pela literatura para produzir os MANs

também foi o de anodização em dois passos, eletrólito de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e tensão de anodização de 40 V. Porém, a literatura não descreve o processo de eletrodeposição e o eletrólito utilizado para sintetizar os nanofios. Além disso, nenhum relato é feito a respeito da uniformidade dos comprimentos dos nanofios de Py sintetizados por eletrodeposição. Nesta Tese foram testados dois tipos de eletrólitos e métodos de eletrodeposição potenciostático, potenciostático pulsado, galvanostático e galvanostático pulsado.

A síntese de nanofios de Py com comprimentos uniformes não foi possível através dos métodos de eletrodeposição potenciostático e potenciostático pulsado. Concluiu-se que para esses métodos o processo de síntese dos nanofios não ocorre ao longo de todo o MAN. Uma vez que os MANs produzidos são mantidos em condição ambiente, mesmo após os processos de redução da camada de barreira, é possível que uma camada de Al_2O_3 de 2-3 nm seja novamente formada (ver seção 2.3) sobre o Al da interface Al/ Al_2O_3 . Portanto, flutuações na espessura da camada de Al_2O_3 formada sobre o Al (devido ao contato com o ar atmosférico) podem causar diferentes taxas de redução dos íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} existentes nos eletrólitos, e consequentemente, sintetizar nanofios de Fe-Ni com diferentes comprimentos. Ainda, uma vez que a ruptura dielétrica da Al_2O_3 é da ordem de 1 V por nm e que o módulo dos potenciais de deposição aplicados foram menores do que -1,5 V, é possível que em diversas regiões porosas da amostra onde a camada de barreira é mais espessa a redução de íons de Fe^{2+} e Ni^{2+} não ocorram, e consequentemente, nessas regiões, nanofios de Fe-Ni não sejam sintetizados.

Através dos métodos de eletrodeposição galvanostático ou galvanostático pulsado, verificou-se que os nanofios sintetizados apresentam comprimentos uniformes e que o processo de síntese dos nanofios ocorre praticamente ao longo de toda a superfície das amostras. Tais fatos estão relacionados à elevada densidade de corrente J ($\approx 70 \text{ mA/cm}^2$) que é mantida pelo potenciostato/galvanostato entre o ET e o CE. No que diz respeito à homogeneidade da composição atômica dos nanofios, o método de eletrodeposição galvanostático mostrou-se mais eficiente na síntese de nanofios composições muito próximas a da liga Py. Para amostras produzidas por eletrodeposição galvanostática pulsada e com n° de ciclos ≥ 7500 , constatou-se por difração de elétrons que os nanofios possuem a estrutura cristalina cúbica de face centrada da liga Ni_3Fe .

Para nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ com diâmetros da ordem de 75 nm e distanciados (centro-a-centro) de 96,6 nm, as curvas de magnetização

obtidas por VSM mostraram que a separação de 21,6 nm (96,6 – 75 nm) existente entre os nanofios faz com que o efeito de interação dipolar exerça forte influência sobre a magnetização das amostras. Verificou-se que o efeito de interação dipolar exerce maior influência na magnetização das amostras quando o campo externo H é aplicado paralelo ao eixo dos nanofios, fato que é evidenciado pelo baixo valor de M_r (0,0015) e alto valor de H_s (11000 Oe). Ainda, os valores de H_c para H aplicado paralelamente ou perpendicularmente ao eixo dos nanofios, não classificam as amostras como magneticamente macias.

Técnicas de baixo custo como a anodização e a eletrodeposição foram utilizadas nesta Tese e permitiram sintetizar arranjos periódicos de nanofios de Py com comprimentos uniformes em MANs de alta qualidade. Portanto, o método apresentado nesta Tese que permitiu sintetizar nanofios de Py com comprimentos uniformes pode ser considerado um candidato em potencial para substituir, por exemplo, métodos litográficos, os quais são extremamente custosos e não apresentam a mesma eficiência na produção de arranjos nanométricos com elevada razão de aspecto.

8 CONCLUSÕES

Nesta Tese de doutorado demonstrou-se a fabricação de MANs de alta qualidade e a viabilidade da síntese de nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ com comprimentos uniformes em função do método de eletrodeposição aplicado. Também se demonstrou a viabilidade do uso do Al como ET nos processos de síntese de nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ por eletrodeposição.

Caracterizações por FEG-SEM mostraram que os poros dos MANs produzidos pelo processo de anodização em dois passos a 40 V num eletrólito contendo 0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e utilizando Al de alta pureza (99,997%), são mais circulares quando a w do Al utilizado na anodização é significativamente reduzida por eletropolimento. Foi mostrado também que os MANs apresentam arranjo periódico hexagonal de poros de longo alcance, que os poros são paralelos e perpendiculares à superfície do substrato de Al, que D_{int} é de 96,6 nm, a possibilidade de controlar o D_p e a P dos poros com a utilização de H_3PO_4 . Ainda, foi mostrado que é possível dissolver completamente a camada de barreira de Al_2O_3 existente na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ através de um ataque eletroquímico baseado na redução da tensão de anodização seguido de um ataque químico em H_3PO_4 e, que tais processos de dissolução geram ramificações/entroncamentos da ordem de 260 nm de profundidade nos poros. Essas caracterizações permitiram atestar a qualidade dos MANs produzidos por anodização, de maneira a garantir que as condições de síntese dos nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ dentro dos nanoporos dos MAN fossem praticamente iguais ao longo de toda a extensão da amostra durante o processo de síntese por eletrodeposição.

No que diz respeito à microestrutura da base dos nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ sintetizados por eletrodeposição, pode-se verificar por medidas de TEM e FEG-SEM que apresentam entroncamentos.

Em relação aos processos de eletrodeposição utilizados para sintetizar os nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$, mostrou-se que o Al que não é consumido no processo de anodização dos MANs pode ser utilizado como eletrodo de trabalho para produzir nanofios através de métodos potencioestático, potencioestático pulsado, galvanostático e galvanostático pulsado. Medidas SEM e FEG-SEM mostraram que os nanofios produzidos por métodos de eletrodeposição potencioestáticos não apresentam comprimentos uniformes. Já os métodos de eletrodeposição galvanostáticos foram eficazes no que diz respeito à síntese de nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ com comprimentos uniformes, no entanto, o método galvanostático (J contínua) possibilita produzir nanofios com composição química muito próxima a do Py ao longo de toda a extensão

da amostra. Os nanofios produzidos por eletrodeposição galvanostática pulsada com n° de ciclos ≥ 7500 possuem a estrutura cristalina cúbica de face centrada da liga Ni_3Fe e composição atômica de Ni que varia de 89,49 a 65,10 at.%, e uma vez que nenhuma fase cristalina de Ni foi identificada, é possível que o excesso de Ni (em relação à composição da liga Ni_3Fe) esteja segregado na componente interfacial (sem ordenamento de curto ou longo alcance) dos nanofios.

As medidas de magnetização mostraram que os nanofios de $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ dentro dos MANs possuem um comportamento típico de material magnético duro para campos magnéticos H paralelos ao eixo dos nanofios, e um comportamento entre macio e duro para H perpendiculares ao eixo dos nanofios, independentemente do método de eletrodeposição utilizado para sintetizá-los.

Por fim, foi demonstrado nesta Tese de doutorado que mesmo utilizando o Al que não é consumido no processo de anodização do MAN como ET, nanofios de Py com comprimentos uniformes, reconhecidos como candidatos em potencial em aplicações tecnológicas, podem ser produzidos utilizando uma técnica de baixo custo como a eletrodeposição.

SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Os resultados da Tese de doutorado em questão podem servir como base para novas pesquisas relacionadas à síntese de nanofios por eletrodeposição no LFFS.

No que diz respeito aos nanofios Py sintetizados pelos métodos relatados nesta Tese, diversos estudos ainda podem ser feitos, tais como:

- Variar parâmetros relacionados aos processos de eletrodeposição utilizados a fim de obter nanofios de Fe-Ni com composição atômica mais próxima da liga Py ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$).
- Caracterizar a estrutura cristalina dos nanofios produzidos em modo galvanostático.
- Obtenção da resistividade elétrica dos nanofios em função do campo magnético aplicado e da temperatura e identificar o tipo de contato existente entre as interfaces substrato/amostra.
- Investigar a influência de tratamentos térmicos sobre as propriedades estruturais, térmicas e elétricas dos nanofios. Verificar se o tratamento térmico, pode, por exemplo, cristalizar o Ni (segregado) que está na componente interfacial do contorno de grãos dos nanofios.

Estudos semelhantes e sistemáticos podem ser feitos para nanofios de Py com diâmetros menores ou com diâmetros modulados (os diâmetros podem ser modulados variando a tensão de anodização durante a produção do MAN).

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS

- K. ERSCHING, *Nanofios de Fe_xNi_{1-x} sintetizados por eletrodeposição em Al_2O_3 porosa*. I Workshop Interdisciplinar dos Grupos GEIMM e LFFS. 2011.
- K. ERSCHING, *Nanopadrões metálicos produzidos em superfície de alumínio pré-estruturado*. II Workshop de Materiais Aplicados a Física e a Farmácia. 2012.

ARTIGO PUBLICADO

- K. ERSCHING, E. Dorico, R.C. Da Silva, V.C. Zoldan, E.A. Isoppo, A.D.C. Viegas, A.A. Pasa, *Surface and interface characterization of nanoporous alumina templates produced in oxalic acid and submitted to etching procedures*. Materials Chemistry and Physics, v. 137, p. 140-146, 2012

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Ersching, Dissertação de mestrado: *Produção de Nanomateriais Semicondutores e Caracterização de suas Propriedades Estruturais, Térmicas e Ópticas*. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Física, 2009.
- [2] S.C. Tjong, Haydn Chen, Mat. Sci. Eng. R. 45 (2004) 1.
- [3] N. Clément, G. Patriarche, K. Smaali, F. Vaurette, K. Nishiguchi, D. Troadec, A. Fujiwara, D. Vuillaume, Small 7 (2011) 2607.
- [4] F.L. Faíta, K. Ersching, J.J.S. Acuña, C.E.M. Campos, P.S. Pizani, Mat. Chem. Phys. 130 (2011) 1361.
- [5] M.F. Alamini, R.C. da Silva, V.C. Zoldan, E.A. Isoppo, U.P. Rodrigues Filho, F.D.A. Aarão Reis, A.N. Klein, A.A. Pasa, Electrochem. Commun. 13 (2011) 1455.
- [6] K. Y. Kok, C. M. Hangarter, B. Goldsmith, I. K. Ng, N. B. Saidin, N. V. Myung, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 3876.
- [7] Y. Xian, Y. Hu, F. Liu, Y. Xian, L. Feng, L. Jin, Biosens. Bioelectron. 22 (2007) 2827.
- [8] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, ACS Nano. 2 (2008) 302.
- [9] S.W.P. Wijnhoven, S. Dekkers, M. Kooi, W.P. Jongeneel, W.H. de Jong, RIVM Report 340370003/2010.
- [10] S. Mann, *Report on Nanotechnology and Construction*, Institute of Nanotechnology, 2006.
- [11] H. Bodaghi, Y. Mostofi, A. Oromiehie, Z. Zamani, B. Ghanbarzadeh, C. Costa, A. Conte, M.A.D. Nobile, LWT-Food. Sci. Technol. 50 (2013) 702.
- [12] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, App. Phys. Lett. 71 (1997) 2770.
- [13] M. Hernández-Vélez, Thin Solid Films 495 (2006) 51.
- [14] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, Nat. Mater. 5 (2006) 741.
- [15] A.S. Walton, M. Ł. Górzny, J.P. Bramble, S.D. Evans, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) K191.
- [16] Y.W. Yang, L. Li, X.H. Huang, M. Ye, Y.C. Wu, G.H. Li, App. Phys. A 84 (2006) 7.
- [17] Z.-M. Yuan, B. Liu, T. Zhou, C.K. Goh, C.L. Ong, C.M. Cheong, L. Wang, 45 IEEE T. Magn. (2009) 5038.
- [18] S. S. P. Parkin, M. Masamitsu, L. Thomas, Science 320 (2008) 190.
- [19] M. Hayashi, L. Thomas, R. Moriya, C. Rettner, S. S. P. Parkin, Science 320 (2008) 209.

- [20] R. Gupta, M. Gupta, T. Gutberlet, *Pramana-J. Phys.* 71 (2008) 1123.
- [21] D. Atkinson, D.A. Allwood, C.C. Faulkner, G. Xiong, M.D. Cooke, R.P. Cowburn, *IEEE T. Magn.* 39 (2003) 2663.
- [22] W. Zhu, J. Liao, Z. Zhang, B. Ma, Q.Y. Jin, Y. Liu, Z. Huang, X. Hu, A. Ding, J. Wu, Y. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 082402.
- [23] E. Dorico, Tese de doutorado: *Moldes de Alumina para Síntese de Nanofios Eletrodepositados*. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.
- [24] H.R. Khan, K. Petrikowski, *J. Magn. Magn. Mater.* 215-216 (2000) 526.
- [25] T.M. Nguyen, M.G. Cottam, H.Y. Liu, Z.K. Wang, S.C. Ng, M.H. Kuok, D.J. Lockwood, K. Nielsch, U. Gösele, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 140402(R).
- [26] D.C. Leitao, C.T.Sousa, J.Ventura, K.R.Pirota, M.Vazquez, J.B.Sousa, J.P.Araujo, *J. Magn. Magn. Mater.* 322(2010)1319.
- [27] S.-G. Cho, B. Yoo, K.H. Kim, J. Kim, *IEEE T. Magn.* 46 (2010) 420.
- [28] C.-G. Wu, H.L Lin, N.-L. Shau, *J. Solid. State Electrochem.* 10 (2006) 198.
- [29] S. M. Chérif, Y. Roussigné, A. Stashkevich, M. Darques, K. Bouziane, L. Piraux, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 103912.
- [30] N. Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang, *Mater. Sci. Eng. R* 60 (2008) 1.
- [31] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, U. Gösele, *Adv. Mater.* 12 (2000) 582.
- [32] C.I.L. Araújo, Dissertação de mestrado: *Magnetorresistência em ligas Ferro-Niquel eletrodepositadas sobre Silício tipo-n*. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Física, 2007.
- [33] Y.C. Sui, B. Z. Cui, L. Martínez, R. Perez, D.J. Sellmyer, *Thin solid Films* 406 (2002) 64.
- [34] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6023.
- [35] G.D. Sulka, W.J. Stepniowski, *Electroc. Acta* 54 (2009) 3683.
- [36] G.D. Sulka, K.G. Parkoła, *Electroc. Acta* 52 (2007) 1880.
- [37] F.D.A. Aarão Reis, J.P. Badiali, D. Caprio, *American Chemical society* 28 (2012) 13034.
- [38] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268 (1995) 1466.
- [39] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwim, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* 2 (2002) 677.

- [40] G. W. Elmen, *Magnetic alloys of iron, nickel and cobalt* Elec. Eng., Vol. 54 (1935), pp. 1292-1299.
- [41] K. H. J. Buschow, F. R. De Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers 2004.
- [42] S. Walfredo. *Materiais Eléctricos*, 2ª Ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda 2006 v. 2.
- [43] M. Ranjbar, M. M. Ahadian, A. I. Zad, A. Dolati, Mat. Sci. Engin. B 127 (2006) 17.
- [44] B. Koo, B. Yoo, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 740.
- [45] V. C. Zoldan, Dissertação de Mestrado – *Eletrodeposição de Fe em Si Monocristalino*. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Física (2007).
- [46] S. D. Leith, S. Ramli, D. T. Schwartz, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1431.
- [47] T. O'Donnell, M. Brunet, P. McCloskey, J. O'Brien, S. C. Mathúna, *Microtransformers and Inductors using Permalloy Thin Films*, National Microelectronics Research Centre.
- [48] G. Nahrwold, J.M. Scholtyssek, S. Motl-Ziegler, O. Albrecht, J. Appl. Phys. 108 (2010) 013907.
- [49] F. E. Atalay, H. Kaya, S. Atalay, S. Tari, J. Alloys and Comp. 469 (2009) 458.
- [50] L. Thomas, R. Moriya, C. Rettner, S. S. P. Parkin, Science 330 (2010) 1810.
- [51] K. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B152.
- [52] L. Vojkúka, Tese de Doutorado - *Development Of Technology And Applications Based On Porous Alumina Nanostructures*. Universitat Rogira i Virgili, Departament d'Enginyeria Electrónica, Eléctrica i Automática (2009).
- [53] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Gouldin, Chem. Rev. 69 (1969) 365.
- [54] F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, Chemistry of Materials 10 (1998) 2470.
- [55] G. E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, M. Sakairi, P. Skeldon, X. Zhou, G. C. Wood, An International J. 71 (1999) 228.
- [56] Z. Su, W. Zhou, Adv. Mater. 20 (2008) 3663.
- [57] Y. H. Choo, O. F. Devereux, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology 122 (1975) 1645.
- [58] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6023.

- [59] L. Zaraska, G. D. Sulka, J. Szeremeta, M. Jaskuła, *Electroc. Acta* 55 (2010) 4377.
- [60] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3735.
- [61] G. Patermarakis, *J. Electrochm. Chem.* 447 (1998) 25.
- [62] M. T. Wu, I. C. Leu, M. H. Hon, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (2004) 2326.
- [63] Image J, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA. Disponível em <http://rsb.info.nih.gov/ij>.
- [64] T. Ohgai, X. Hoffer, L. Gravier, J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004).
- [65] P. Bocchetta, C. Sunseri, G. Chiavarotti, F. Di Quarto, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3175.
- [66] Y. Piao, H. Lim, J. Y. Chang, W.-Y. Le, H. Kim, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2997.
- [67] A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2825.
- [68] X. Wang, G.-R. Han, *Microelec. Engineering* 66 (2003) 166.
- [69] M. P. Proenca, C. T. Sousa, D. C. Leitao, J. Ventura, J. B. Sousa, J. P. Araujo, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 5238.
- [70] D. AIMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 4421.
- [71] X.-C. Yang, X. Zou, Y. Liu, X.-N. Li, J.-W. Hou, *Materials Letters* 64 (2010) 1451.
- [72] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Southampton Electrochemical group – Southampton University, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton: Horwood Publishing Ltd., 2001.
- [73] X. M. Liu, Y. C. Zhou, *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Proces.* 81 (2005) 685.
- [74] B. Lu, S. Bharathulwar, D. E. Laughlin, D. N. Lambeth, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4721.
- [75] J.-M. Quemper, S. Nicolas, J.P. Gilles, J.P. Grandchamp, A. Bosseboeuf, T. Bourouina, E. Dufour-Gergam, *Sensors Actuators* 74 (1999) 1.
- [76] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Review of Sci. Instr.* 78 (2007).013705.
- [77] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1173.
- [78] G.D. Sulka, A. Brzózka, L. Zaraska, M. Jaskuła, *Electrochem. Acta* 55 (2010) 4368.

- [79] R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, *Nature* 337 (1989) 147.
- [80] L.J. Brogan, A.M. Stacy, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1674.
- [81] M. C. Esteves, Tese de doutorado: *Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados da Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel-Molibdênio*. Universidade de São Paulo - Programa de Pós-Graduação em Química, 2009.
- [82] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Disponibilizado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) no sítio eletrônico <http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br/>.
- [83] R. Lv, A. Cao, F. Kang, W. Wang, J. Wei, J. Gu, K. Wang, D. Wu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11475.
- [84] S.X. Wang, A.M. Taratorin, *Magnetic Information Storage Technology*: San Diego: Academic Press. 1999.
- [85] T.R. Fernandes, Dissertação de mestrado: *Propriedades Elétricas e Magnéticas de Nanofios Eletrodepositados em Matriz Nanoporosa*. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.
- [86] J. Rivas, A.K.M. Bantu, G. Zaragoza, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, *J. Magn. Magn. Mater.* 249 (2002) 220.