

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Erildo Dorico

**MOLDES DE ALUMINA PARA SÍNTESE DE NANOFIOS
ELETRODEPOSITADOS**

Florianópolis

2010

Erildo Dorico

**MOLDES DE ALUMINA PARA SÍNTESE DE NANOFIOS
ELETRODEPOSITADOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre da Cas Viegas

Florianópolis

2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

D696m Dorico, Erildo

Moldes de alumina para síntese de nanofios
Eletrodepositados [tese] / Erildo Dorico ; orientador,
André Avelino Pasa. - Florianópolis, SC, 2010.
133 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Engenharia mecânica. 2. Eletrodeposição. 3. Alumina.
4. Poros. 5. Nanomoldes. 6. Nanofios. I. Pasa, Andre
Avelino. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Aos meus pais, Antônio Dorico e Rita Coelho; e meus irmãos, por todo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, André Pasa, pelo exemplo, presteza, confiança, e generosidade;

Ao co-orientador, Alexandre Viegas, pelas contribuições;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro;

À PGMat, pelo acolhimento no programa de Doutorado, em especial os Professores Klein e Lago, pelo incentivo; e ao Secretário Rogério Antônio Campos, pela presteza sempre imediata;

Ao LCME e LABMAT por oportunizar os de trabalhos de metalografia e microscopia;

Aos pesquisadores que contribuíram para o trabalho experimental, principalmente René Chagas, Alexandre Viegas, Vinícius Zoldan e Rafael Delatorre, do LFFS; e Prof. Daniel Biazoli, do Laboratório de Tribometria da Universidade Federal de Uberlândia; Ao doutorando Kleber Ershing, pelas amostras em folhas de alumínio de alta pureza;

Aos amigos de Floripa, sempre presentes: René e Rose, Rafael e Louise, Cristian e Lisiane, Alexandre Viegas e Sabrina; e Prof. Lia;

Aos amigos recentes, de Horizontina, principalmente João Cândido, Daniel Battaglia e Lílian Deuner;

Aos demais amigos que não estiveram envolvidos diretamente com este trabalho;

Aos meus amigos de Minas, de quem nunca me esqueço mesmo com tanto tempo de afastamento;

Às cidades que fizeram parte de minha história de vida, e por onde fiz histórias: Belo Horizonte (saudaades de Belô, sô...), Contagem, Ouro Preto, Florianópolis, Porto Alegre e Horizontina;

Ao Robert Fripp e King Crimson, sobras da adolescência que me acompanharam nas madrugadas acesas;

Ao Lula, a quem considero o melhor dos presidentes, e ainda empregou todos os meus amigos, rsrs. Espero que esta página não seja usada contra mim no futuro.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma metodologia para obtenção de óxido de alumínio nanoporoso em substratos de alumínio obtidos de diferentes processos metalúrgicos e de diferentes graus de pureza do substrato, utilizando a técnica de oxidação anódica (anodização). Para realização dos trabalhos, foi montado um sistema eletroquímico de anodização com temperatura controlada e adaptável aos vários tipos de eletrodos de alumínio. Os produtos obtidos apresentaram excelentes qualidades para uso como moldes para deposição de materiais nanoestruturados. As estruturas de alumina foram caracterizadas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. O preenchimento dos poros da alumina foi realizado por técnicas de eletrodeposição em modo pulsado (de corrente e de potencial) em soluções de sulfatos de ferro, níquel e cobalto, de onde foram produzidos nanofios de ligas magnéticas. Algumas estruturas de alumina preenchidas pelas ligas foram caracterizadas por magnetometria de amostra vibrante, de onde foram obtidas informações a respeito da qualidade morfológica dos nanofios e do próprio molde de alumina. Também foi realizado um estudo do comportamento resistivo das estruturas compósitas de alumina e nanofios mediante aplicação de tensões elétricas. A caracterização dos nanofios, extraídos após a dissolução dos moldes de alumina, foi obtida por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

Palavras-chave: Alumina, Poros, Nanomoldes, Eletrodeposição, Nanofios.

ABSTRACT

This work presents a methodology for the fabrication of nanoporous aluminum oxide on aluminum substrates, obtained from different metallurgical processes and different degrees of substrate purity, by anodic oxidation (anodization). To carry out the work, a system for electrochemical anodization was assembled with controlled temperature and adaptable to various types of aluminum electrodes. The anodized samples presented excellent quality as templates for the deposition of nanostructured materials (nanowires). The alumina layers were characterized by scanning and transmission electron microscopy. The filling of the pores was achieved by pulse electrodeposition (current and potential) in electrolytes containing sulfates of iron, nickel and cobalt, which resulted in nanowires of magnetic alloys. Filled pores with magnetic alloys were characterized by vibrating sample magnetometry, allowing to infer about the morphological quality of the nanowires and of the porous alumina. An additional investigation measuring the electrical properties of the nanowires was also performed. The nanowires were characterized by scanning and transmission electron microscopy after the dissolution of the alumina templates with phosphoric acid.

Keywords: Alumina, Pores, Nanotemplates, Electrodeposition, Nanowires.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) do alumínio.	5
Figura 2 - Diagrama de fases de sistemas Al-Si. Detalhe do diagrama mostrando a solubilidade sólida do silício na matriz de alumínio [4].....	7
Figura 3 - O comportamento $J \times V$ está de acordo com o previsto pela o modelo exponencial de transporte iônico, modelo G-B, expresso pela equação (2) [7]. .	8
Figura 4 - Célula eletroquímica de anodização, constituída pelo anodo, catodo, fonte, amperímetro e eletrólito.....	10
Figura 5 - Microscopia MEV de uma camada óxida do tipo barreira (BTL) típica obtida por anodização em ácido bórico[10]..	10
Figura 6 - Variação da porosidade da alumina anodizada pela voltagem aplicada para diferentes eletrólitos [12].	11
Figura 7 - Curvas típicas de densidade de corrente por tempo para formação de filmes anódicos do tipo poroso e não poroso em alumínio [8].	12
Figura 8 - Em (a), modelo dos poros em alumina formados após anodização em ácido fosfórico 4% vol. a 120V e 24°C, proposto por Keller, Hunter e Robinson. A célula foi definida como a unidade de área que contém um único nanoporo [8].	14
Figura 9 - Microscopia MEV de alumina de alta regularidade de distribuição de poros [18Z] em (a). A imagem de secção transversal (b) mostra a camada de barreira numa amostra obtida com 60 V [20].	15
Figura 10 - Esquema de localização das reações químicas nas interfaces óxido/metal (O-M) e óxido/eletrólito (O-E) para formação da alumina porosa.	17
Figura 11 - 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 [23].	17
Figura 12 - Esquema do mecanismo de fusão dos poros durante o processo de formação. As três regiões do desenho correspondem ao eletrólito (pontilhada), a camada de barreira e paredes dos poros (em branco), e o substrato de alumínio. Figura adaptada de Choo e Devereaux [25].	18
Figura 13 - Transiente de anodização galvanostática de amostra eletropolida, imagens AFM (2,0x2,0 µm) dos espécimes em diferentes tempos (indicado na imagem), e correspondentes esquemas de crescimento dos poros [21].	19
Figura 14 - Distribuição de poros nos diferentes grãos do alumínio, indicados pelos números e destacados nos contrastes da imagem [27]. A linha pontilhada na segunda imagem auxilia na visualização dos contornos.	21
Figura 15 - Em (a), evolução da densidade de corrente com o aumento de potencial aplicado em solução (COOH) ₂ 0,3% vol a 15°C [21]. Em (b), dependência dos diâmetros dos nanoporos e das células da alumina porosa com a voltagem de anodização[28].	22
Figura 16 - Comportamento diferenciado dos transientes de corrente para diferentes temperaturas do eletrólito (H ₃ PO ₄ 0,3% vol. a 40 V [21]).	23

Figura 17 - Em (a), redução do valor de corrente no estado estável para diferentes tensões. Em (b), esquema representativo da concentração de íons Al ³⁺ no eletrólito com e sem agitação mecânica [13].	24
Figura 18 - Alterações dos transientes de corrente de anodização provocados pela interrupção da agitação mecânica do eletrólito. Em (a), redução de até 70% do valor da corrente, que é recuperada após reativada a agitação [13]. Em (b), variação devido à não dissipação de calor gerado na superfície [21].	25
Figura 19 - (a) Distribuição das partículas de segunda fase, reveladas por microscopia óptica em ligas AlSi10. Em (b) e (c) influência das partículas de Si na morfologia da camada óxida. Nota-se que o óxido contorna os particulados de Si, tornando-se enriquecido com essa fase presente; Em (d), efeito da presença de cobre na camada óxida de sistemas Al-Si [33].	27
Figura 20 - Efeitos das partículas de Si na morfologia seção reta de óxido poroso obtido por anodização em ácido fosfórico, revelados por MEV. As imagens (b) e (c) são ampliações das regiões respectivamente ricas e livres de silício, e mostradas na imagem (a) [33].	28
Figura 21- Presença de partículas de segunda fase de ferro no óxido anodizado para substratos de liga AlFeSi [33].	28
Figura 22 - Ilustração da célula eletroquímica com três eletrodos e potenciostato; e esquema representativo dos processos envolvidos na incorporação de íons metálicos à superfície do eletrodo por eletrodeposição.	30
Figura 23 - Curva representativa de transiente de corrente em deposições potenciostáticas.	32
Figura 24 - Esquema de formas de ondas e polaridades que podem ser utilizadas na eletrodeposição. Os semiperíodos de amplitude negativa dos sinais correspondem aos intervalos de tempo de redução; o positivo à oxidação.	33
Figura 25 - Mudança da estrutura no fundo dos poros resultante do processo eletroquímico de redução da barreira. Figura adaptada de [43].	35
Figura 26 - Curva de histerese MxH para materiais ferromagnéticos.	36
Figura 27 - Ordenamentos ferromagnéticos em células unitárias. Em (a), do ferro- α (CCC), em (b), níquel (CFC) e, em (c), cobalto (HC).	37
Figura 28 - Em (a), representação de um ente magnético acicular. Para a=b, denomina-se elipsóide de revolução, ou prolato esferóide. Em (b), representação de uma nanoestrutura com grande razão de aspecto c/a [2].	39
Figura 29 - Representação de um ente magnético achatado, ou oblato esferóide. Os valores dos fatores de desmagnetização desta estrutura podem ser utilizados para avaliação de fatores de desmagnetização de estruturas magnéticas em forma de discos [2].	40
Figura 30 - Esquema do efeito de interação dipolar entre dois momentos magnéticos. (a) os campos dipolares e exemplos de nanoestruturas magnéticas, e (c) ciclo de histerese para o caso em que os momentos são paralelos aos monodomínios, mas perpendiculares à separação entre eles.	42
Figura 31 - Caso em que os momentos magnéticos estão não somente paralelos entre si, mas também paralelos à distância de separação entre eles.	42

Figura 32 - Histerese típica para campo aplicado em paralelo e perpendicular aos eixos dos nanofios ferromagnéticos. Nos destaques, esquema de orientação dos grãos magnéticos após atingida a magnetização de saturação para campos paralelos e perpendiculares, respectivamente.	43
Figura 33 - Redução do valor de campo coercivo com aumento da separação (<i>s</i>) entre nanofios numa amostra contendo arranjo de nanofios. Os resultados dos gráficos foram obtidos para fios de Fe (001) depositados numa rede se separação variável [1].	45
Figura 34 - Metodologia e Etapas de Trabalho. Caixas verdes referem-se às amostras, amarelas correspondem aos processos experimentais, e caixas pontilhadas correspondem aos processos de caracterização.	47
Figura 35 - Em (a), distribuição percentual dos elementos presentes nas ligas de alumínio comerciais utilizadas, 1020, 3105, 6063 e 6351. Os valores percentuais dos elementos Mg, Si e Mn foram estimados da média aritmética de dados da referência bibliográfica. Em (b), composição química em percentual da liga hipereutética AlSi13.	49
Figura 36 - Esquema de um sistema de evaporação antes e depois de estabelecido o campo elétrico entre o filamento negativo e o metal evaporante, positivo. Adaptado de D. L. Smith [46].	53
Figura 37 - Aparato experimental de anodização utilizado inicialmente.	54
Figura 38 - Primeira adaptação do sistema de refrigeração do eletrólito. Em cima, esquema para filmes de Al evaporado e liga AlSi13; em baixo, adaptação para discos de alumínio comercialmente puro.	56
Figura 39 - Detalhes da célula de anodização e diagrama esquemático do sistema de refrigeração do eletrólito.	56
Figura 40 - Representação da versão final da cuba eletrolítica utilizada para anodização.	57
Figura 41 - Cuba eletrolítica de eletrodeposição e dispositivo de vibração mecânica.	58
Figura 42 - Em seqüência, imagens e análise obtidas por AFM da superfície polida do alumínio comercialmente puro. Na primeira figura, imagem 2D (1 μ m x 1 μ m) e seguida da imagem 3D para mesma região. A linha traçada sobre a imagem apresenta o perfil indicado no gráfico.	61
Figura 43 - Micrografia da amostra antes de ser anodizada com aumento de 800 vezes e o espectro EDS obtido para pontos localizados sobre as regiões ricas em precipitados (os pontos brancos).	62
Figura 44 - Isolamento da amostra em disco para anodização. Em (a) isolamento lateral com fita veda-rosca. Em (b), suportes de contato elétrico e suporte protetor transparente. Em (c), suportes adaptados para experimento e, em (d), esquema do sistema em funcionamento.	63
Figura 45 - Variação da densidade de corrente (direita) e variação da temperatura (esquerda) com o tempo de anodização.	64
Figura 46 - Imagem FE-SEM lateral da amostra apresentada na Figura 4.50. Em (a), ampliação dos poros na fratura paralela à superfície da alumina. Em (c), detalhe da superfície externa irregular da alumina.	65

Figura 47 - Imagem FESEM frontal de superfície após anodizada e mergulhada por 50min em ácido fosfórico.....	66
Figura 48 - Densidade de corrente por tempo para amostra anodizada em rotação e sob agitação, em (a). Em (b), imagem MEV da amostra anodizada nas condições (a).....	67
Figura 49 - Imagem frontal obtida por SEM de superfície de alumina obtida para amostra mantida à temperatura praticamente constante e mantida por 50min em H3PO4 0,4 M.....	68
Figura 50 - Em (a), Condições de anodização de amostra sem controle de temperatura, e em alta rotação (200 rpm). Em (b), imagem com aumento de apenas 375 vezes que apresentam cavidades macroscópicas.....	69
Figura 51 - Em (a), detalhe da região mais compacta apresentada na Figura 49, zona Z1. Observam-se poros conectados e irregulares. Em (b), Imagem da região mais rugosa, a zona Z2.	69
Figura 52 - Representação esquemática de um possível mecanismo de formação dos nanofios de alumina.	70
Figura 53 - À esquerda: imagem obtida por microscópio ótico (500x) que revela material uniforme com características da liga eutética Al-Si e rico em precipitados. À direita, imagem MEV da fase eutética mais escura e os precipitados nas regiões mais claras.	71
Figura 54 - Análise de composição EDS para regiões destacadas de fases mais pobres em precipitados (em cima), e regiões mais ricas em precipitados (em baixo). A análise foi obtida para aumento de 250 vezes.....	71
Figura 55 - Imagens da camada óxida obtida em ácido oxálico com tempos de anodização superiores a 30 min. A ampliação mostrada na segunda imagem, revela formação da camada porosa nas regiões entre precipitados.	72
Figura 56 - Micrografias da amostra de liga anodizada durante 60 minutos em ácido fosfórico, com aumento de 20000 vezes. À direita, aumento de 40000 vezes.	73
Figura 57 - Evolução do coeficiente de desgaste em função do tempo.	74
Figura 58 - Curvas de anodização de uma mesma amostra após redução sucessiva da área em contato com eletrólito. A curva identificada como 2h equivale às duas primeiras horas de anodização, 4h às duas horas seguintes, etc.	76
Figura 59 - Em (a), variação dos períodos de oscilação das curvas de anodização. Em (b), comportamento da amplitude de oscilação da corrente em função do tempo de anodização.....	77
Figura 60 - Representação do aspecto da amostra após consecutivas anodizações. As dimensões representadas não correspondem à escala real.	78
Figura 61 - Imagem FE-SEM da superfície do alumínio após decapagem da camada anodizada por 6h.	79
Figura 62 - Imagens FE-SEM da superfície do alumínio após decapagem da camada de alumina. Os tempos de anodização estão indicados em cada imagem. A barra de escala (1µm) e o fator de ampliação (25000 vezes) estão indicados na figura.....	80

Figura 63 - Em (a), contagem para densidade dos poros: $\rho=94$ poros/ μm^2 ou ≈ 1010 poros/ cm^2 . Em (b), distribuição dos diâmetros das concavidades na superfície do metal decapado.....	81
Figura 64 - Deformações plásticas na superfície do metal decapado geradas durante o corte da amostra.	81
Figura 65 - Em (a), superfície da amostra após anodização por 2h, em (b), por 16h. (c), distribuição dos diâmetros dos poros para a amostra da imagem (b). .	82
Figura 66 - O esquema da esquerda representa uma estrutura porosa idealizada em que os diâmetros são mais estreitos nas extremidades, e imagem SEM da alumina obtida.	84
Figura 67 - Imagens Superfície anodizada com presença de uma segunda fase e fundo dos poros após retirada do alumínio.	85
Figura 68 - Imagem da lateral da primeira camada (a). Em (b), diferenças entre camada intermediária, anodizada a 80 V, e a última camada. Em (c), detalhe da estrutura porosa na interface entre duas camadas. Em (d), fundo dos poros da terceira camada.	86
Figura 69 - Imagem do fundo dos poros nas costas da membrana de alumina. As diferenças devem-se aos diferentes tempos de banho em solução fosfórica. Em (a), amostra mantida por 5min; em (b), 10min.	86
Figura 70 - Ramificação dos poros devido à redução da voltagem de anodização. Na figura (a), destaque para algumas regiões de distribuição hexagonal dos poros da anodização inicial. Em (b), imagem mais detalhada de ramos formados dentro do poro primordial.	87
Figura 71 - Esquema de formação das ramificações de poros devido À redução de voltagem de anodização.. Adaptado de Guo <i>et al</i> [47].....	88
Figura 72 - Imagem do fundo dos poros nas costas da membrana de alumina. Os orifícios foram gerados pela redução da voltagem ao final da anodização.	89
Figura 73 - Em (a), superfície de alumínio puro não polido. Em (b), superfície eletroquimicamente polida.....	90
Figura 74 - Camadas porosas de alumina obtidas após reanodização em superfícies não polida (à esquerda), e polida (à direita).....	91
Figura 75 - Camadas porosas de alumina obtidas após reanodização em superfícies não polida (à esquerda), e polida (à direita).....	93
Figura 76 - Processos e métodos utilizados no preparo da amostras para eletrodeposição. Anodização(I), decapagem (II), Readnodização (III), redução da barreira óxida (IV), e eliminação da barreira (V).....	95
Figura 77 - Condições de preparo das membranas para eletrodeposição, transiente de corrente no estágio de reanodização, e imagens TEM das membranas obtidas (LFSPyM).	96
Figura 78 - Curva de voltametria para substratos de alumina em solução de sulfatos de ferro e níquel.....	97
Figura 79 - Eletrodeposição de FeNi por pulso quadrado de potencial, em alumina anodizada a 70V. As tensões de -0,8V foram aplicadas por 3s; -1,2V por 2s; e -1,5V por 3s.	98

Figura 80 - Configuração da amostra no interior do campo magnético e ciclos de histerese para os nanofios, obtidos na direção da superfície dos substratos (P) e perpendicular à superfície da amostra(N).	99
Figura 81 - Curvas de magnetização para arranjos de nanofios de diferentes comprimentos, na direção do eixo dos poros; e correlação entre os comprimentos dos nanofios e o valor máximo da magnetização de saturação.	100
Figura 82 - Esquema do processo de coleta dos nanofios.	101
Figura 83 - Imagens TEM dos Nanofios de FeNi em alumina pela eletrodeposição por pulsos de potencial.	101
Figura 84 - Imagens FESEM dos nanofios obtidos por pulso de potencial em alumina anodizada a 50V. Em (a) podem ser vistos grandes aglomerados de nanofios. Em (b), detalhe de um dos aglomerados.	102
Figura 85 - Ciclos de histerese para os arranjos de nanofios após do recozimento.	104
Figura 86 - Em (a), relação entre os valores de campo coercivo, H_c , com temperatura de recozimento. Em (b), magnetização reduzida, M_r/M_s , em função da temperatura de recozimento.	105
Figura 87 - Em (a), ilustração do processo de limpeza do substrato de Si em solução HF 5% Vol. Em (b), disposição dos substratos no porta-amostras da evaporadora. Em (c) alumínio depositado diretamente sobre o Si. E em (d), camadas metálicas intermediárias entre Si e Al.	107
Figura 88 - Em (a), imagem FE-SEM da superfície do alumínio de espessura $\sim 0,12\mu\text{m}$. (imagem obtida no LNLS). Em (b), filme de alumínio de espessura $\sim 1\mu\text{m}$ após anodização, (LFSPyN).	108
Figura 89 - Processos de montagem do eletrodo: o contato entre amostra suporte é feito com liga de GaIn e todo conjunto é revestido com fita plástica para isolamento no eletrólito.	109
Figura 90 - Curvas de anodização e estágios evolutivos da alumina porosa. O ponto de mínimo nos instantes iniciais corresponde ao instante de surgimento dos poros, seguido de uma curta faixa de crescimento e queda brusca quando o silício é alcançado. Os esquemas foram adaptados de Kimura, et al [53].	110
Figura 91 - Imagens FESEM para as amostras anodizadas de acordo com o gráfico da Figura 4. A14 passou pelo processo de alargamento em banho fosfórico por 5min (19°C). Imagem obtida LNLS.	112
Figura 92 - Imagem AFM da amostra A7 após remoção da alumina em banho crômico fosfórico por 40min a 65°C. Imagem obtida no LFFS.	113
Figura 93 - Imagem AFM da amostra A7 após banho em solução HF 5% vol.	114
Figura 94 - Imagem AFM da amostra A10 após remoção da alumina por banho em solução cromo fosfórica por 40min a 65°C, seguida de banho em solução HF 5% vol para remoção de óxido de silício.	115
Figura 95 - Imagens FESEM do filme de alumínio obtido por evaporação e não recozido em (a), após anodização a 40V em (b), e após alargamento dos poros em (c).	116

Figura 96 - Tensão de anodização por tempo e correspondente comportamento de corrente. 40V por 180s, redução até 10V em 30s, e permanência em 10V por 30s.	117
Figura 97 - Imagem de uma falha na camada de alumina alargada e ampliação da região em destaque.	118
Figura 98 - Esquemas de montagem do eletrodo. Em (a), contato elétrico diretamente sobre o filme de alumínio. No destaque, possível formação de alumina indesejável. Em (b), montagem utilizada com camada intermediária de Ti.	119
Figura 99 - Transientes de anodização de filme Al/Ti/vidro em (a); Imagem TEM da lateral do filme de alumínio após anodização em (b); Em (c), ampliação da região destacada na imagem (b).	120
Figura 100 - Imagem FE-SEM da superfície depositada revestida com clusters de cobalto, e esquema do perfil da estrutura obtida após a eletrodeposição. O sistema de medição de I versus V está representado na figura.	122
Figura 101 - Em (a), Média das resistências Médias em função do tempo em banho fosfórico. Em (b), Presença de efeitos retificadores e tunelamento na curva I versus V.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros principais de diferentes nanomoldes [1]	2
Tabela 2 - Características físico-químicas do alumínio [3]	6
Tabela 3 - Classificação dos dois tipos de filmes anódicos formados em alumínio. Adaptado de Diggle, e co-autores [8].	12
Tabela 4 - Legenda das técnicas indicadas no organograma	48
Tabela 5 - Composição das soluções dos processos químicos e eletroquímicos.	60
Tabela 6 - Condições de preparo para ensaios de tribológicos.	73
Tabela 7- condições de preparo da alumina e da eletrodeposição	103

SUMÁRIO

CAP. 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAP. 2:- REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 NANOMOLDES DE ALUMINA	5
2.1.1 Alumínio e Ligas de Alumínio-Silício	5
2.1.2 Comportamento Anódico dos Metais	7
2.1.3 Anodização de Alumínio	9
2.1.3.1 Morfologia e Estrutura da Alumina Porosa.....	13
2.1.3.2 Reações de Formação dos Poros	15
2.1.3.3 Mecanismo de Formação e Crescimento dos Poros	18
2.1.4 Influência das Condições Experimentais na Anodização	20
2.1.4.1 Pré-tratamento Superficial	20
2.1.4.2 Tensão de Anodização	21
2.1.4.3 Temperatura do Eletrólito	22
2.1.4.4 Agitação do Eletrólito	23
2.1.5 Influência de Elementos de Liga na Anodização.....	25
2.2 ELETRODEPOSIÇÃO	29
2.2.1 Princípios Básicos da Eletrodeposição	29
2.2.2 Mecanismos de Eletrodeposição	29
2.2.3 Voltametria.....	31
2.2.4 Técnicas de Eletrodeposição	32
2.2.5 Eletrodeposição com Camada de Barreira	34
2.3 NANOESTRUTURAS FERROMAGNÉTICAS	36
2.3.1 Anisotropias Magnéticas	36
2.3.2 Ciclos de Magnetização de Nanoestruturas.....	40
2.3.3 Magnetização de Nanofios.....	43
2.3.4 Domínios Magnéticos em Nanopartículas.....	45
CAP. 3 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS GERAIS.....	47
3.1 DELINEAMENTO DO PROJETO	47
3.2 SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO	48
3.3 TRATAMENTOS SUPERFÍCIAIS PRÉ-ANODIZAÇÃO	50
3.3.1 Polimento	50
3.3.2 Tratamento Térmico por Recozimento	51
3.4 EVAPORAÇÃO EM ALTO VÁCUO POR FEIXE DE ELÉTRONS	53

3.5 ANODIZAÇÃO	54
3.6 ELETRODEPOSIÇÃO	58
3.7 TRATAMENTOS APÓS ANODIZAÇÃO	59
3.8 SOLUÇÕES QUÍMICAS EMPREGADAS	60
CAP. 4 - PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS E RESULTADOS	61
4.1 ANODIZAÇÃO DE LIGAS Al-6063 E Al-6351	61
4.1.1 Montagem do Eletrodo	62
4.1.2 Anodização à Temperatura Não Controlada	63
4.1.3 Controle da Temperatura por Rotação do Eletrodo	66
4.1.4 Nanofios de Alumina Obtidos da Anodização	68
4.2 ANODIZAÇÃO DE LIGAS AlSi13	70
4.2.1 Camada Óxida em Ligas AlSi13	72
4.2.2 Ensaios Tribológicos de Ligas AlSi13	73
4.3 ANODIZAÇÃO DE LIGAS AL-1020 E AL-3105 POR PERIODOS LONGOS E ORGANIZAÇÃO DOS POROS	75
4.3.1 Aspecto das Curvas de Anodização	75
4.3.2 Nanoimpressões no Alumínio	78
4.3.3 Membranas Espessas de Alumina	83
4.4 ANODIZAÇÃO DE FOLHAS DE ALUMÍNIO DE ALTA PUREZA	90
4.5 DEPOSIÇÃO DE NANOFIOS DE LIGA FERRO-NÍQUEL	94
4.5.1 Condições do Substrato de Alumina	94
4.5.2 Processo de Deposição	96
4.5.3 Características Magnéticas	98
4.5.4 Caracterização por Microscopia	100
4.5.5 Propriedades Magnéticas de Compósitos de Alumina/Nanofios Termicamente Tratados	102
4.6 ANODIZAÇÃO DE FILMES DE ALUMÍNIO	106
4.6.1 Preparo dos Substratos para Evaporação	106
4.6.2 Alumina em Substratos de Si	108
4.6.3 Alumina em Substratos de Vidro	118
4.7 RESULTADOS SUPLEMENTARES	121
4.7.1 Propriedades Elétricas de Camadas de Barreira Finas	121
4.7.2 Características Gerais das Amostras	122
4.7.3 Características Elétricas	123
4.7.4 Degradação da Barreira Óxida	124

CAP. 5 - CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

CAP. 1- INTRODUÇÃO

Este trabalho pode ser resumido como a apresentação de uma metodologia para fabricação de estruturas uniformes, contendo poros nanométricos regularmente distribuídos, que podem ser utilizadas como moldes para síntese de materiais de dimensões nanométricas. As estruturas nanoporosas foram obtidas pela técnica eletroquímica de *anodização do alumínio* em eletrólitos ácidos, que permite a formação de uma camada superficial de óxido de alumínio (ou alumina) na superfície do alumínio. Esta camada confere ao metal uma melhoria significativa na resistência ao desgaste químico e mecânico. Em alguns casos específicos, a alumina apresenta poros tubulares, perpendiculares à superfície e de dimensões nanométricas, cujos valores podem ser controlados por condições especiais de anodização e de dissolução controlada do óxido em soluções químicas. Dependendo da qualidade do alumínio utilizado e dos processos de preparo de sua superfície, algumas regiões da alumina podem apresentar uma distribuição de poros com arranjo organizado de forma perfeitamente hexagonal. Assim, devido à uniformidade de poros, e de propriedades adicionais como alta estabilidade térmica e baixa reatividade química, as membranas de alumina porosa obtidas por anodização podem ser utilizadas como excelentes moldes de arranjos periódicos de materiais nanoestruturados.

Existem outras técnicas para fabricação de moldes nanoporosos em diferentes materiais. Essas técnicas podem gerar poros de diferentes padrões estruturais, tamanhos e regularidade de distribuição. Como exemplos de algumas técnicas utilizadas, podem ser citados: *nanolitografia de copolímeros*, em que cadeias poliméricas imiscíveis e enrijecidas se arranjam espontaneamente em nanoporos após a eliminação seletiva de um dos polímeros; *esferolitografia*, onde um substrato é coberto com uma solução química contendo esferas poliméricas de dimensões nanométricas, e após secagem, formam-se camadas de esferas distribuídas hexagonalmente, em cujos interstícios podem ser depositadas nanoestruturas; *nanotrilhas obtidas por ataque nuclear*, na qual fragmentos gerados em decaimento radioativo atravessam um material dielétrico (como policarbonatos ou mica) e deixam falhas quimicamente ativas pelo caminho no interior do material. Reagentes químicos adequados atacam seletivamente as falhas ativas e são formados os poros no material [1]. A Tabela I apresenta uma comparação geral entre os tipos de nanomoldes que podem ser obtidos pelas técnicas descritas nesta secção.

Tabela 1- Parâmetros principais de diferentes nanomoldes [1]

Nanomolde	Copolímero	Alumina	Trilhas por ataque nuclear	
			Polycarbonato	Mica
Tamanho do poro (nm)	10	$1-10^2$	$1-10^2$	$1-10^2$
Densidade de poros (cm^{-2})	10^{11}	10^8-10^{12}	$1-10^9$	$1-10^9$
Arranjo de poros	Pseudo-ordenado		Aleatório	
Espessura (nm)	30-500	10^2-10^3	10^3	
Tolerancia ao calor	$<150^\circ\text{C}$	$<450^\circ\text{C}$	$<150^\circ\text{C}$	$<1000^\circ\text{C}$

As *membranas de alumina porosa* podem ser utilizadas para deposição de nanofios de comprimentos micrométricos com diâmetros entre 30 e 200 nm [1]. Em geral, nanofios exibem propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas peculiares, de grande interesse para aplicações em dispositivos eletro-eletrônicos de alta tecnologia e de grande potencial para usos industriais, como em sensores de força, de campos magnéticos, etc.

No caso específico do uso dos poros da alumina para obtenção de nanoestruturas magnéticas na forma de fios cilíndricos, ou *nanofios*, estes podem ser desenvolvidos de forma que apresentem diâmetros tão pequenos que se comportem quase como monodomínios magnéticos. Estruturas deste tipo podem ser utilizadas, por exemplo, na construção de gravadores magnéticos perpendiculares, cuja capacidade de armazenamento de informações é bastante superior aos convencionais. Vários estudos demonstram que os nanofios magnéticos são anisotrópicos frente à aplicação de campos magnéticos, e essa propriedade foi utilizada para caracterização tanto dos fios quanto próprios dos moldes de alumina obtidos [1, 2].

Os objetivos desta tese foram preparar e caracterizar estruturas porosas de alumina em diferentes substratos de alumínio, para serem utilizadas como moldes de nanoestruturas, e depositar nanofios de ligas magnéticas dentro dos poros.

Para o preenchimento dos nanomoldes de alumina, neste trabalho foi utilizada a técnica de deposição eletroquímica, ou eletrodeposição, que é mais versátil e econômica do que as tecnologias convencionais para este fim, como litografia por feixe de elétrons e epitaxia de feixe molecular, por exemplo. O sucesso na produção dos nanofios depende do controle dos parâmetros de eletrodeposição. Na eletrodeposição de metais, o filme poroso deve ser colocado em eletrólito contendo sais metálicos, geralmente sulfatos ou soluções orgânicas de cloretos metálicos. Os metais são e depositados

preferencialmente no fundo dos poros, que corresponde ao caminho de menor impedância entre os eletrodos.

Neste trabalho, o material magnético escolhido para deposição nos poros foram ligas de ferro-níquel e cobalto. As características do material depositado dependem enormemente de parâmetros experimentais, como a composição e o *pH* do eletrólito; e dos modos elétricos da deposição (contínuo, alternado, ou pulsado). Para melhorar a qualidade das propriedades magnéticas das estruturas obtidas, foi aplicada a técnica de recozimento em ambiente controlado para diferentes valores de temperatura.

A estrutura da tese está organizada da seguinte forma:

O Capítulo 2, Revisão da Literatura e Fundamentos Teóricos, apresenta princípios básicos do processo de formação de alumina e da eletrodeposição de metais. Neste capítulo, são descritos processos de formação e crescimento da camada porosa sobre a superfície de alumínio, e são apresentados modelos que descrevem esse fenômeno. Uma breve introdução à técnica de eletrodeposição, bem como as formas de aplicação da corrente e tensão elétrica, são introduzidos para embasar minimamente a metodologia utilizada de deposição dos materiais na alumina porosa formada. Foi incluída, no capítulo, uma revisão das principais propriedades magnéticas de nanoestruturas, que foram utilizadas para descrever as características do material compósito de alumina/nanofios e dos arranjos de nanofios obtidos.

No capítulo 3, Metodologia e Procedimentos Gerais, toda a metodologia e técnicas utilizadas no trabalho estão apresentadas de uma forma geral: a preparação inicial da superfície de diferentes substratos, obtenção de camada nanoporosa por anodização e deposição de materiais dentro desses poros por eletrodeposição. Neste capítulo são descritos os cuidados essenciais para aumentar a uniformidade dos moldes porosos e como foi implementado o aparato experimental necessário para garantir a qualidade do produto final.

No capítulo 4, Procedimentos Específicos e Resultados, são apresentados os detalhes de procedimentos para anodização das diferentes ligas de alumínio. As superfícies dos substratos são extensamente caracterizadas por microscopia eletrônica, em todas as etapas do processo de obtenção da camada óxida. Além disto, são mostrados os transientes de correntes elétricas de anodização, que são comparados com os modelos da revisão bibliográfica e confrontados com modelos esquemáticos de desenvolvimentos dos óxidos. No capítulo são descritos os detalhes do preenchimento dos poros por ligas magnéticas, que são feitas caracterizadas por magnetometria, e a

descrição de método de extração das nanoestruturas de dentro dos moldes, caracterizadas por microscopia. O capítulo contém detalhes da metodologia aplicada para obtenção de alumina porosa em filmes de alumínio obtidos por evaporação. O capítulo é encerrado com um estudo sobre características elétricas da camada de barreira de alumina em filmes evaporados, a partir de contatos elétricos sobre os nanofios depositados.

O capítulo 5 é dedicado às conclusões gerais obtidas em todo o estudo.

Quanto à caracterização das amostras, as técnicas de microscopia foram aplicadas após todas as etapas do trabalho: preparação metalográfica, anodização e eletrodeposição. As imagens e análises químicas composicionais foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), dotados de sonda de raio-X de energia dispersiva (EDS), do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas (SP). Algumas imagens por MEV-FEG foram obtidas no Laboratório de Física de Sistemas Pequenos e Nanotecnologia (LFSPyN) e no Departamento de Ciências dos Materiais e Centro de Engenharia e Ciências Eletroquímicas da Universidade de Virgínia. Todas as imagens de microscopia óptica (MO) foram obtidas laboratório de Materiais (LABMAT). O estudo da morfologia e rugosidade das superfícies de alumínio foi obtido por microscopia de força atômica (AFM) através de um modelo PicoScan da Molecular Imaging, no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies/LFFS. As propriedades magnéticas das estruturas produzidas por eletrodeposição foram estudadas a partir de curvas de magnetometria de amostra vibrante (VSM), e a caracterização elétrica das estruturas foi obtida por curvas de corrente por tensão aplicada, *I versus V*, no LFFS. Informações sobre a resistência mecânica e dureza da superfície de alumínio anodizado foram obtidas em ensaios de micro-abrasão no Laboratório de Tribometria da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

CAP. 2:- REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo é feita uma revisão geral do estado da arte na fabricação de moldes de alumina e na eletrodeposição de nanoestruturas magnéticas em alumina. Também são descritos alguns conceitos fundamentais para discussão dos resultados obtidos.

2.1 NANOMOLDES DE ALUMINA

2.1.1 Alumínio e Ligas de Alumínio-Silício

O alumínio já ocupa um espaço considerável na fabricação de peças fundidas, principalmente para o setor automobilístico e aeronáutico, devido ao seu baixo peso específico e abundância, podendo competir em termos econômicos com a maioria dos metais. Boas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas têm garantido a crescente utilização desse metal no setor eletrônico, como alternativa ao uso de cobre e ligas de cobre [3].

A estrutura cristalina do alumínio está representada na Figura 1, e as principais características físico-químicas deste metal estão apresentadas na Tabela 2.

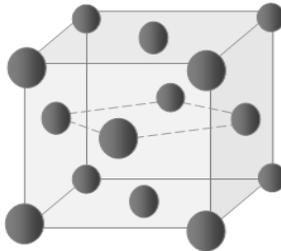


Figura 1 - Estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) do alumínio.

Tabela 2 - Características físico-químicas do alumínio [3]

Símbolo Químico:	Al
Número Atômico:	Z: 5
Peso Atômico:	M: 26,98153g/mol
Grupo da Tabela:	13
Configuração Eletrônica:	[Ne].3s ² .3p ¹
Classificação:	Metal
Estado Físico a 25°C (T=298K):	Sólido
Densidade:	$\sigma = 2,702 \text{ g/cm}^3$
Ponto de Fusão:	$T_f = 933,7\text{K} (660,7^\circ\text{C})$
Ponto de Ebulição:	$T_e = 2792,0\text{K} (2.519^\circ\text{C})$
Condutividade Térmica:	$\kappa = 235,0 \text{ W/m.K}$
Calor Específico:	$c = 0,9 \text{ J/g.K}$
Resistividade Elétrica:	$\rho = 2,65 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
Número de oxidação:	+3 (excepcionalmente +1)
Atividade química	Anfótero (reage c/ ácidos e bases)

Apesar de apresentar inúmeras qualidades, o alumínio puro possui limitações em sua resistência mecânica. Para tornar este metal mais resistente e ampliar ainda mais suas aplicações, foram desenvolvidas as ligas que contêm pequenas quantidades de outros elementos tais como silício, cobre, manganês e magnésio [3]. Dentre as ligas mais utilizadas na indústria destacam-se as ligas de alumínio-silício, alumínio-magnésio, alumínio-cobre, alumínio-silício-magnésio, entre outras.

O silício é um dos elementos mais comuns em ligas de alumínio, com percentuais iguais ou superiores a 0,12% em peso. Alumínio e silício não formam nenhum composto e, além disto, a solubilidade sólida de silício é limitada. Um diagrama fase de sistemas Al-Si está representado na Figura 2 [4]. Em fase líquida, átomos de alumínio e silício permanecem espacialmente dispersos. Durante resfriamento, estes átomos tendem a coalescer para formar os cristallitos que constituem a estrutura final no estado sólido

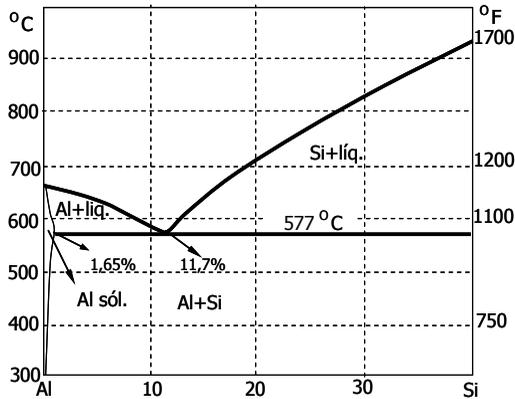


Figura 2 - Diagrama de fases de sistemas Al-Si. Detalhe do diagrama mostrando a solubilidade sólida do silício na matriz de alumínio [4].

2.1.2 Comportamento Anódico dos Metais

Uma reação anódica típica envolvendo um metal em solução aquosa segue, em geral, o processo:



em que z é o número de elétrons liberados na reação e M_{aqu}^{z-} os cátions provenientes do metal que podem ser solvatados ou complexados na solução aquosa, ou se tornarem parte da fase sólida [5]. Em solução aquosa e rica em íons de oxigênio, a reação global é composta por



sendo x e y constantes estequiométricas. A força motriz que dispara a reação de oxidação é a variação de energia livre associada à formação de óxidos dos reagentes e pode ser calculada a partir de dados e parâmetros termoquímicos.

A formação de produtos sólidos aderentes ao metal geralmente exige um alto valor de força eletromotriz na forma de grandes potenciais elétricos, que normalmente são produzidos pelo uso de fontes de uma tensão elétrica. Guntherschulze e Betz sugeriram que a força motriz para o crescimento do filme anódico é a alta densidade de corrente iônica

que, em primeira aproximação, depende exponencialmente da intensidade do campo elétrico E , expresso pela relação [6].

$$i = A.e^{B.E} \text{ ou } i = A.e^{\frac{BV}{d}} \quad (2.3)$$

onde i é a densidade de corrente total de íons, A e B são constantes dependentes da temperatura, e d a espessura da camada anódica, que foi introduzida na equação por consideração da relação direta entre o campo e o potencial aplicado, $V=dE$. Resultados experimentais para diferentes temperaturas de trabalho, como os indicado na Figura 3, confirmam o modelo G-B.

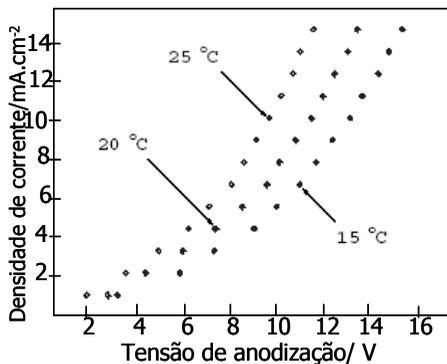


Figura 3 - O comportamento $J \times V$ está de acordo com o previsto pela o modelo exponencial de transporte iônico, modelo G-B, expresso pela equação (2) [7].

Todos os processos anódicos sofridos pelos metais são tipos de oxidação, mas o termo “oxidação anódica” aplicada ao metal é normalmente restrita à formação de quantidade substancial de sólido metálico, óxido ou hidróxido, e que se mantém aderido na superfície do metal. Outras formas obtidas de sólidos metálicos por oxidação são, por exemplo, os “sulfatados”, “cloridizados” e “fosfatizados” [5]. Quando a passagem de cátions provenientes da rede metálica é bloqueada pela camada anódica, que é praticamente impermeável, foi produzida uma passivação anódica. Processos anódicos em que o metal é convertido em compostos metálicos dissolvidos são incluídos no termo geral “dissolução anódica” [5], que abrange casos como o polimento eletroquímico(ou eletropolimento), em que a amostra metálica é um anodo. Conforme a definição de Diggle e coautores [8], para oxidação

eletroquímica anódica a velocidade de oxidação é maior que a de dissolução química; e no eletropolimento a dissolução é mais rápida [8].

2.1.3 Anodização de Alumínio

A superfície do alumínio tem alta afinidade para ligar-se com oxigênio e, no contacto com o ar, forma-se espontaneamente uma camada fina de óxido de alumínio de espessura de alguns nanômetros (de 2 a 3 nm) que 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 [9]. O óxido formado na superfície do alumínio é aderente e compacto, e atua como barreira que impede a corrosão continuada do substrato metálico. No entanto, a estabilidade da camada protetora em meios agressivos não é muito eficiente devido às propriedades químicas, morfologia irregular e reduzida espessura. Assim, a melhor forma de proteger o alumínio e suas ligas de tais ambientes corrosivos é recobrir a superfície com camadas mais espessas de óxido que esteja firmemente aderida à superfície do metal. Isto pode ser feito pelo crescimento de uma camada anódica de Al_2O_3 por ação eletroquímica em eletrólitos adequados.

Conforme indicado no esquema de célula eletroquímica de anodização da Figura 4 (a), a amostra de alumínio é conectada ao terminal positivo da fonte de tensão (anodo) e um contato é conectado ao terminal negativo (catodo). O catodo deve ser composto por materiais que não reajam com o eletrólito, como grafite; platina e aço inoxidável. No instante em que fonte é ligada, elétrons são retirados do anodo deixando a superfície carregada de íons positivos, que podem reagir com outros íons negativos presentes na solução eletrolítica. A reação com íons positivos da solução é realizada pelo excesso de elétrons presentes no catodo. Um esquema da polarização dos eletrodos está apresentado na Figura 4 (b).

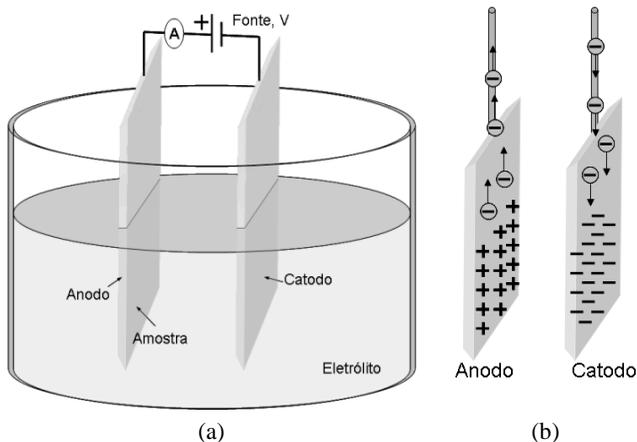


Figura 4 - Célula eletroquímica de anodização, constituída pelo anodo, catodo, fonte, amperímetro e eletrólito.

Quando o eletrólito preparado para anodização de alumínio é uma solução neutra ou alcalina, forma-se uma barreira óxida não porosa e plana, também chamada de camada do tipo barreira (BTL), e quando o eletrólito utilizado é um ácido o óxido formado é do tipo poroso (PTL). Eletrólitos em que o óxido formado é completamente insolúvel são os que produzem a camada óxida do tipo barreira. Entre os exemplos destes tipos de eletrólitos, que apresentam pH entre 5 e 7, estão incluídas as soluções neutras de ácido bórico, soluções aquosas de tartarato e tetraborato de amônio em etileno glicol, e vários eletrólitos orgânicos, como os ácidos cítricos e glicólicos. A Figura 5 mostra a imagem de uma camada oxidada tipo barreira de aproximadamente 200 nm de espessura, obtida por Furneaux e colaboradores [10].

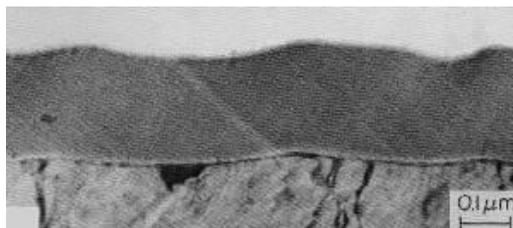


Figura 5 - Microscopia MEV de uma camada óxida do tipo barreira (BTL) típica obtida por anodização em ácido bórico[10]..

Eletrólitos em que o óxido anodicamente formado é levemente solúvel são aqueles que formam o filme óxido do tipo poroso. Os mais

comuns são os ácidos sulfúrico, oxálico, crômico e fosfórico, em quaisquer concentrações. As camadas óxidas obtidas nos diferentes ácidos preparados com semelhantes valores de pH e de temperatura apresentam diferentes estruturas: O ácido sulfúrico tende a produzir poros muito estreitos, o fosfórico apresenta alta capacidade de dissolução de alumina e forma camada mais fina, de espessura não uniforme e poros mais irregulares [11]. Os ácidos (oxálico e crômico) que apresentam fraca capacidade da dissolução, favorecem a formação de camadas mais espessas e duras [8]. Os resultados apresentados na Figura 6, obtidos por Ono e colaboradores, mostram a variação da porosidade da alumina anódica com o aumento da tensão de anodização, para diferentes eletrólitos [12]. Observa-se que para um dado valor de tensão, a porosidade obtida em ácido fosfórico é maior que a obtida em oxálico e sulfúrico, sendo este o menor dos três ácidos considerados. A máxima espessura que pode ser obtida para o filme não poroso é a que corresponde à tensão de quebra da rigidez dielétrica da camada. Tensões de 500 a 700V geram camadas de 700 a 1000 nm de espessura, respectivamente. A espessura da camada porosa pode crescer indefinidamente pois depende apenas do tempo de anodização [8].

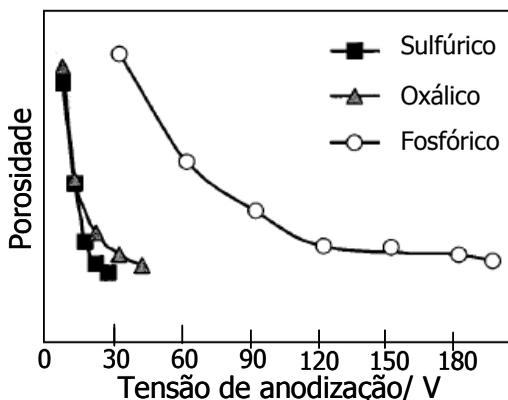


Figura 6 - Variação da porosidade da alumina anodizada pela voltagem aplicada para diferentes eletrólitos [12].

A anodização realizada em baixas temperaturas (entre 0 e 5°C) é um processo conhecido como *hard anodizing*, que produz um filme poroso e espesso, extremamente duro e compacto. O diâmetro dos poros obtidos é muito reduzido em comparação com as anodizações em temperatura ambiente. Em altas temperaturas, 60 a 70°C, o filme poroso

é fino e macio. A Tabela 3 mostra um resumo dos dois tipos de camadas que podem ser obtidas por anodização do alumínio.

Tabela 3 - Classificação dos dois tipos de filmes anódicos formados em alumínio. Adaptado de Diggle, e co-autores [8].

	Tipo barreira (BTL)	Tipo poroso (PTL)
Estrutura	Fina, compacta e não porosa.	Interface metal óxido: fina e compacta do tipo barreira. Restante do óxido: espesso e poroso
Espessura	Dependente da voltagem. máxima de 700V.	Independente da voltagem – dependente da densidade de corrente, tempo e temperatura.
Eletrólitos típicos	Soluções de pH 5 a 7: ácido bórico (bórax), ácidos cítricos, tartaratos e tetraboratos de amônio.	Soluções ácidas (pH 1 a 5): ácidos oxálicos, sulfúricos, crômicos e fosfóricos.
Aplicações	Capacitores eletrolíticos.	Revestimentos resistentes à corrosão, estruturas decorativas, base para tinturas e eletrodeposição de metais.

O comportamento da corrente, ou da voltagem, aplicados na célula de anodização pode ser descrito pelos transientes de voltagem, e de corrente, respectivamente, e podem ser utilizados para identificar se a camada óxida obtida na anodização é porosa ou não porosa. A Figura 7 apresenta típicos transientes de densidades de correntes para formação de óxidos porosos e não porosos.

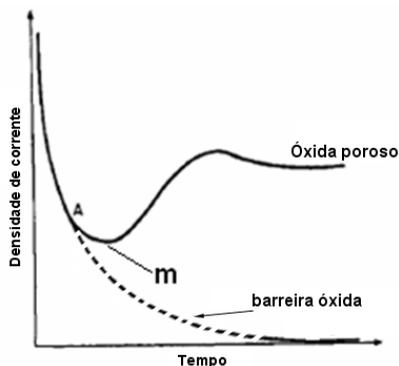


Figura 7 - Curvas típicas de densidade de corrente por tempo para formação de filmes anódicos do tipo poroso e não poroso em alumínio [8].

Observa-se que as curvas de densidade de corrente para anodização de alumínio em meios ácidos e alcalinos, em iguais condições de temperatura e tensão elétrica, são diferentes a partir do ponto A. A densidade de corrente no filme compacto continua a decrescer exponencialmente enquanto que no filme poroso, após um decréscimo contínuo, atinge um mínimo (em m) e começa a crescer. A escala de tempo e as mudanças na densidade de corrente envolvidas no transiente de corrente por tempo são dependentes da voltagem aplicada. Quanto maior a voltagem e menor o pH do eletrólito, menor o tempo para ocorrência do ponto de mínimo. Quanto maior a voltagem, menor o pH e maior a temperatura, menor é o valor de densidade de corrente no ponto de mínimo [8].

A curva de anodização representa o processo de formação e crescimento da barreira óxida resistiva entre o alumínio e o eletrólito. Em eletrólitos alcalinos, a queda de corrente nos instantes iniciais até tornar-se desprezível, corresponde à formação e crescimento rápido da barreira. O comportamento parabólico da curva a partir do ponto A indica que o óxido cresce mais lentamente até alcançar espessura máxima, que corresponde ao mínimo de corrente em m . Por fim, o estado estacionário atingido pela corrente corresponde a uma espessura constante do óxido formado. A partir da observação de que a espessura total do óxido aumenta mesmo com a corrente constante (portanto, resistência é constante); Keller, Hunter e Robinson concluíram que a camada óxida deveria conter grande porosidade [8].

2.1.3.1 Morfologia e Estrutura da Alumina Porosa

De acordo com Diggle e coautores[8], a estrutura de um filme anódico poroso foi primeiramente descrita na década de 1950 por Keller, Hunter e Robinson, que examinaram superfícies anodizadas de alumínio por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Posteriormente, dissolveram o óxido formado com ácido fosfocromico para revelar a morfologia da interface metal/óxido, e observaram a existência de depressões hemisféricas, cuja densidade corresponderia à densidade de poros da camada de óxido [8]. O modelo esquemático proposto por estes autores é apresentado na Figura 8, no qual o óxido apresenta uma estrutura celular com um poro central em cada célula. O arranjo celular do esquema é hexagonal, mas normalmente a distribuição das células e os diâmetros dos poros são desordenados.

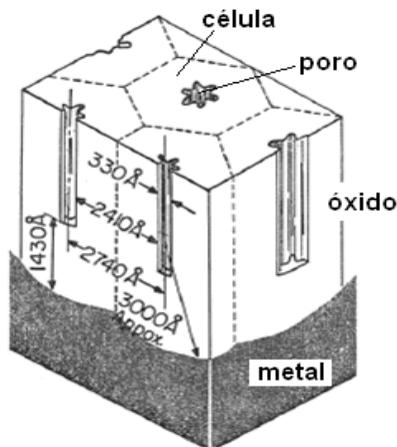


Figura 8 - Em (a), modelo dos poros em alumina formados após anodização em ácido fosfórico 4% vol. a 120V e 24°C, proposto por Keller, Hunter e Robinson. A célula foi definida como a unidade de área que contém um único nanoporo [8].

Com um adequado pré-tratamento superficial de amostras de alta pureza (recozimento e polimentos) [13], controle da anodização (concentração e pH do ácido; temperatura do banho, tempo de anodização e de tensão ou correntes aplicadas), é possível produzir superfícies com grande regularidade de distribuição dos poros. A regularidade de distribuição de poros pode ser melhorada pelo processo de anodização em duas etapas, em que a alumina da primeira anodização é destacada do metal, que depois é reanodizado [14,15]. Os fundos dos poros da camada removida atuam como “embriões” de novos poros. Também é possível obter distribuição regular de poros por marcação da superfície com agulhas pontiagudas [13, 14], nanoindentadores [16], ou por técnicas de litografia [17] que produzem os “pites” iniciais para nucleação dos poros. Segundo Jessensky e coautores, a auto-organização hexagonal dos poros ocorre por ação de forças mecânicas repulsivas entre os poros, devido às tensões internas geradas durante a expansão volumétrica da frente óxida na base de cada poro [18].

A Figura 9 (a) mostra uma distribuição hexagonalmente perfeita dos poros obtidos pela anodização em ácido oxálico 0.3M, 40V e temperatura de 1°C de uma amostra de alumínio de alta pureza e polido eletroquimicamente [19]. A imagem de (b) é um corte transversal que evidencia a camada de barreira na interface óxido/metal para anodização

de alumínio de alta pureza e termicamente tratado, obtida em ácido oxálico 0.3M a 60V e temperatura ambiente [20].

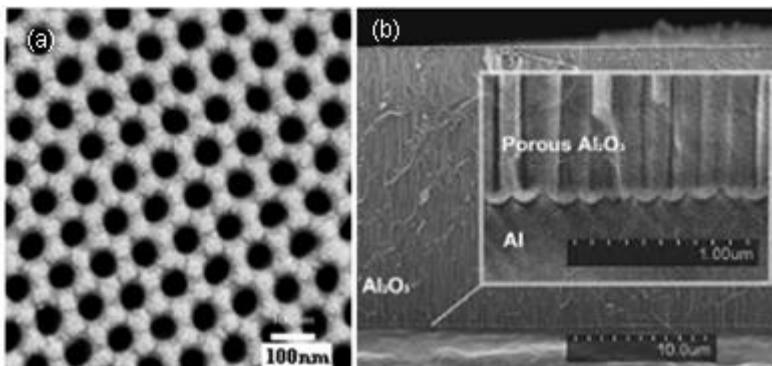
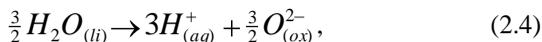


Figura 9 - Microscopia MEV de alumina de alta regularidade de distribuição de poros [18Z] em (a). A imagem de secção transversal (b) mostra a camada de barreira numa amostra obtida com 60 V [20].

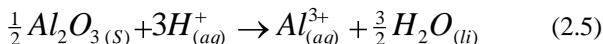
2.1.3.2 Reações de Formação dos Poros

Conforme as dimensões da estrutura porosa apresentadas no modelo de Keller e nas imagens da Figura 9, o diâmetro dos poros e das células hexagonais da alumina porosa são muito maiores que qualquer periodicidade cristalográfica. Portanto a formação da alumina porosa não é um fenômeno de crescimento de cristais e nem de instabilidades líquido-sólido, responsáveis pela formação dos sólidos lamelares como a perlita (da ordem de 10 nm) [21]. Conforme descrito por Li e colaboradores [21], 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, na seguinte seqüência:

1- Devido ao intenso campo elétrico aplicado na interface óxido/eletrólito, moléculas de alumina são polarizadas e átomos Al ficam mais afastados dos átomos O [22]. Ao mesmo tempo ocorrem reações de dissociação de moléculas de água, cujos íons negativos migram no sentido eletrólito/metal e formam alumina na interface. A reação de dissociação da água pode ser representada pela equação



onde $H_2O_{(li)}$ significa água na fase líquida, e $O_{(ox)}^{2-}$ os íons O^{2-} que migram para a interface metal/óxido. Os hidrônios $H_{(aq)}^+$, remanescentes na solução, atuam na dissolução das moléculas polarizadas do óxido, de acordo com a equação

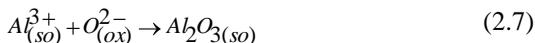


2- Devido ao campo elétrico, na interface metal/óxido ocorre dissolução do metal pela ejeção de íons Al^{3+} , que migram através da camada de barreira para a interface óxido/eletrólito conforme a reação

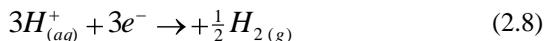


onde $Al_{(so)}$ significa Al na fase sólida, e $Al_{(ox)}^{3+}$ os íons de alumínio no meio óxido. Os elétrons deixam o metal em direção ao pólo positivo da fonte de tensão. Esta dissolução do metal corresponde a um avanço da camada de barreira no alumínio.

3- A reação de formação de alumina na interface metal/óxido pelos íons negativos originados da dissociação da água é dada por



4- O ciclo da anodização é encerrado quando alguns hidrônios alcançam o eletrodo negativo e formam gases de hidrogênio, de acordo com a reação



O esquema da Figura 2.10 apresenta de forma resumida o conjunto de reações químicas de formação da camada porosa.

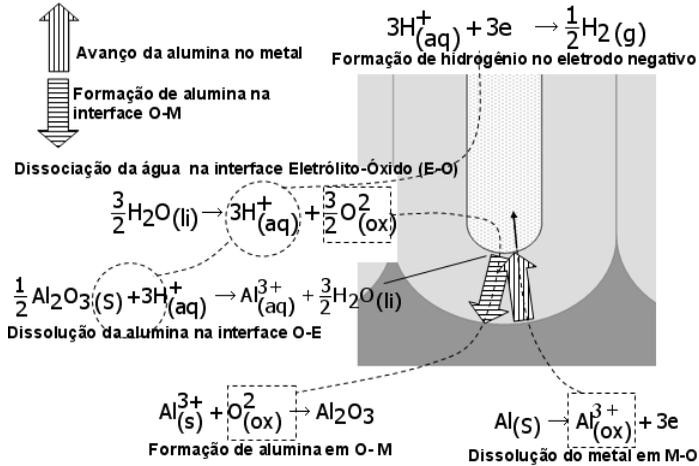


Figura 10 - Esquema de localização das reações químicas nas interfaces óxido/metal (O-M) e óxido/eletrolito (O-E) para formação da alumina porosa.

As superfícies de Al sempre apresentam alguma rugosidade. A camada fina de óxido formada pelo contato com o ar segue a topografia da superfície do metal. Nas irregularidades da espessura da camada óxida surgem diferentes valores para o campo elétrico, sendo mais intenso nas regiões menos espessas, o que favorece o transporte de íons na formação e dissolução da alumina. Como indicado no esquema da Figura 11, As irregularidades atuam como centros de nucleação dos poros. Para Li e co-autores, aquecimentos devido ao transporte de cargas nessas regiões também podem contribuir para uma maior dissolução da alumina [21].

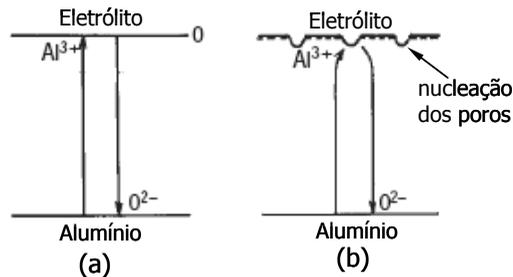


Figura 11 - Dissolução assistida por campo. No óxido idealmente plano, (a), a migração de espécies iônicas é homogênea e não leva a formação de poros. Na superfície rugosa, (b), as linhas de campo mais concentradas sob as depressões permitem um transporte mais eficiente de íons nessas regiões [23].

Assim, de um modo geral, na interface metal/óxido o valor médio de campo que atravessa a camada de barreira determina a taxa de crescimento dessa barreira; enquanto que na interface óxido/eletrólito, o campo local no fundo dos poros e o aquecimento por efeito Joule determinam a taxa de dissolução do óxido.

2.1.3.3 Mecanismo de Formação e Crescimento dos Poros

O aprofundamento de um poro é atribuído à competição entre as taxas de dissolução e de formação de óxido em sua base. Quando a camada óxida é espessa, o processo de dissolução da alumina torna-se dominante e tende a reduzir a espessura do óxido. Este efeito intensifica o campo elétrico local que aumenta a taxa de oxidação. Conseqüentemente, a espessura do óxido é mantida constante durante a anodização [24]. O equilíbrio é obtido após a base do poro atingir uma curvatura “ideal” hemisférica que melhor se ajusta a uma distribuição equidistante das linhas do campo elétrico. Naturalmente este poro tende a crescer com a fusão de poros menores em suas imediações. Todo o metal existente entre as paredes de dois poros adjacentes é consumido, nas reações indicadas pelas equações (3) e (4), até que as paredes entrem em contato e a largura total torna-se duas vezes maior que a espessura da camada de barreira [24]. Deste modo, as linhas de campo concentram-se apenas no fundo de cada poro que, a partir de então, sofre apenas aprofundamento. O esquema da Figura 12 representa o processo de fusão e aprofundamento de dois poros adjacentes.

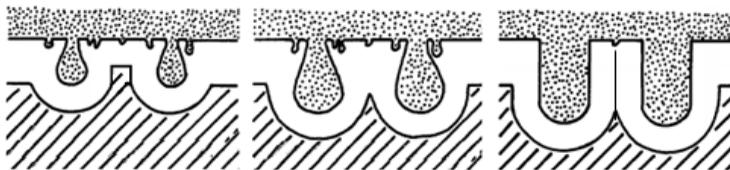


Figura 12 - Esquema do mecanismo de fusão dos poros durante o processo de formação. As três regiões do desenho correspondem ao eletrólito (pontilhada), a camada de barreira e paredes dos poros (em branco), e o substrato de alumínio. Figura adaptada de Choo e Devereaux [25].

Os resultados obtidos por Li e seus colaboradores [21], apresentados na Figura 13, mostram que mesmo em folhas de alumínio de alta pureza e polidas especularmente, uma alta densidade de nanodepressões (de 10^{10} a $10^{12}/\text{cm}^2$) estão presentes antes de se realizar

a anodização, indicado em (a) e (b). Conforme sugerem as micrografias obtidas para instantes iniciais de anodização, (c) a (e), e para o estágio estacionário, (f), a densidade dos poros diminui com a fusão de poros adjacentes para formação de poros maiores que atingem um diâmetro médio máximo, e ganham aumento somente em profundidade, a partir de então [21]. Os estágios correspondentes a essas imagens estão apresentados na curva de tensão e nas ilustrações.

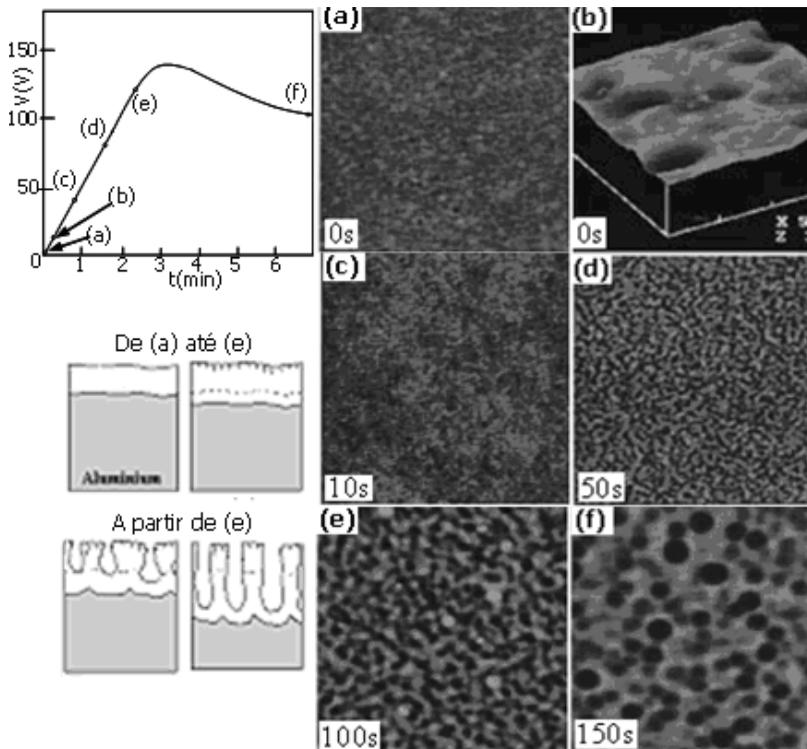


Figura 13 - Transiente de anodização galvanostática de amostra eletropolida, imagens AFM ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}$) dos espécimes em diferentes tempos (indicado na imagem), e correspondentes esquemas de crescimento dos poros [21].

2.1.4 Influência das Condições Experimentais na Anodização

As condições experimentais são de fundamental importância na qualidade da superfície obtida por anodização, bem como na microestrutura dessa superfície. Nos itens a seguir são destacadas características e justificativas gerais das condições impostas para obtenção da alumina porosa com relativa regularidade na distribuição e forma dos poros.

2.1.4.1 Pré-tratamento Superficial

A rugosidade superficial é determinante na formação e distribuição de poros. Irregularidades superficiais como depressões e asperezas tendem a induzir a formação mais rápida de barreira óxida e de poros que, por sua vez, apresentam maior taxa de crescimento nessas depressões. Para contornar estes efeitos indesejáveis, o alumínio pode ser polido mecanicamente, quimicamente e eletroquimicamente. Os polimentos químicos e eletroquímicos exigem cuidados extras devido à periculosidade de manuseio de produtos e reagentes mas, em condições muito específicas, geram superfícies com grau de polimento maior que nos casos de polimento mecânico. Também a forma de acabamento final obtido por essas técnicas é diferente, por exemplo, as superfícies obtidas por polimento químico e o eletroquímico apresentam rugosidade com estrutura fibrilar [26].

Jessensky, Muller e Gösele mostraram que a distribuição ordenada de poros sobre a superfície não é determinada pela dimensão do grão no alumínio metálico, que é muito maior que os arranjos organizados de poros [18]. A imagem da Figura 14, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostra os contrastes das regiões 1, 2 e 3, que indicam as orientações cristalográficas dentro dos grãos e evidencia a pouca influência no ordenamento dos poros [27]. Contudo, nos contornos de grãos a cinética de formação e crescimento de poros é afetada devido às diferentes condições de oxidação local, efeito que pode ser esperado também nos defeitos pontuais da rede e discordâncias. Assim, é recomendável o pré-recozimento do alumínio após todo processo de polimento porque favorece a obtenção de regiões maiores com poros de mais bem distribuídos.

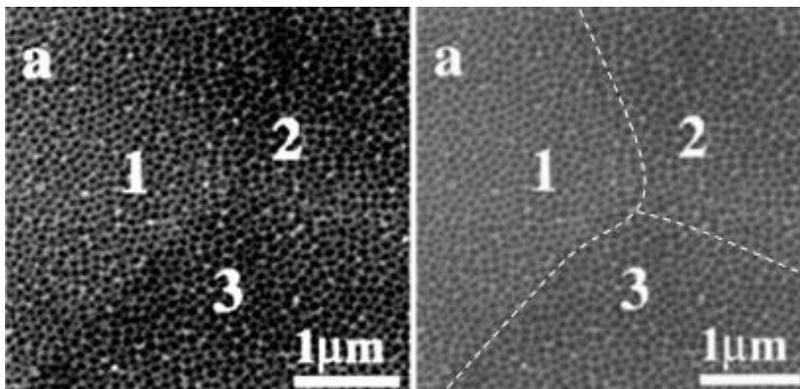


Figura 14 - Distribuição de poros nos diferentes grãos do alumínio, indicados pelos números e destacados nos contrastes da imagem [27]. A linha pontilhada na segunda imagem auxilia na visualização dos contornos.

2.1.4.2 Tensão de Anodização

As taxas de reações químicas de formação da alumina porosa são fortemente afetadas pela voltagem aplicada, conforme sugerido no modelo de Guntherschulze and Betz expresso pela equação (3). Altas voltagens aumentam a taxa de dissolução química na interface óxido/eletrólito e a produção de calor por efeito Joule. As taxas de dissipação do calor total produzido pelo efeito Joule e da reação exotérmica tornam-se não uniformes e resultam em flutuações nos valores de correntes de anodização [21]. A Figura 15 mostra o aumento das correntes com os valores de tensões aplicadas e evidencia oscilações da corrente para valores mais altos de tensão. A curva também indica queda mais brusca de corrente para os valores mais altos de tensão nos primeiros instantes da anodização [21].

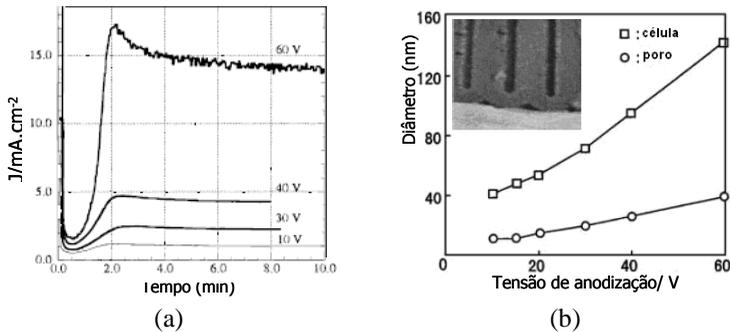


Figura 15 - Em (a), evolução da densidade de corrente com o aumento de potencial aplicado em solução $(\text{COOH})_2$ 0,3% vol a 15°C [21]. Em (b), dependência dos diâmetros dos nanoporos e das células da alumina porosa com a voltagem de anodização[28].

Resultados de Shingubara e colaboradores, apresentados no gráfico da Figura 15 (b), mostram que os diâmetros dos poros e das células que os contém aumentam com o aumento da voltagem de anodização [28]. As diferentes inclinações das curvas do gráfico indicam que as células aumentam de tamanho mais rapidamente que os poros. Para uma dada voltagem de anodização, as paredes dos poros e a camada de barreira têm mesmas espessuras, como mostram as imagens do destaque da Figura 15 (b) e 2.9 (b). Conclui-se, portanto, que a espessura da camada de barreira aumenta com o aumento da voltagem de anodização.

2.1.4.3 Temperatura do Eletrólito

A taxa de crescimento do óxido poroso depende fortemente da temperatura do banho. Isto porque a energia de ativação para a dissolução da alumina em meio ácido diminui com o aumento de temperatura. Valores diferentes de corrente no estado estável são obtidos para diferentes temperaturas do banho, conforme indicam os resultados do gráfico da Figura 16.

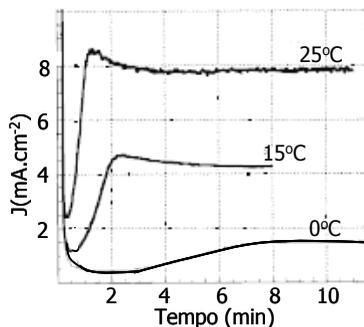


Figura 16 - Comportamento diferenciado dos transientes de corrente para diferentes temperaturas do eletrólito (H_3PO_4 0,3% vol. a 40 V [21]).

Para se obter poros altamente ordenados, o eletrólito deve ser mantido em baixas temperaturas de banho, abaixo de 20°C , conforme sugerem Wu, Leu e Hon [29]. Valores altos de temperatura podem favorecer a quebra da rigidez dielétrica da camada óxida e gerar caminhos de alta condutividade que permitem maior migração e difusão de íons, e conseqüente aumento de espessura do óxido formado [29]. Poros ordenados podem ser obtidos em temperaturas mais altas apenas no começo do período de anodização, pois tornam-se desordenados novamente para tempos mais longos. Conforme Wu, Leu e Hon, essa transição ordem-desordem é causada pela variação da distribuição tensões internas, perturbada pela ocorrência da quebra de rigidez dielétrica da camada [29].

2.1.4.4 Agitação do Eletrólito

Conforme pode ser observado pelo gráfico (a) da Figura 17, durante a anodização a corrente decai mais rapidamente para valores de potenciais mais altos. Segundo Gösele e colaboradores [13], este comportamento é justificado pelas rápidas mudanças na composição do eletrólito no fundo dos poros, que sofre aumento da concentração de íons H^+ devido ao consumo para formação da alumina, recebe íons Al^{3+} provenientes de alumina dissolvida, e perde ânions de sua composição (por exemplo, oxalatos no ácido oxálico) que são incorporados à alumina em formação [13].

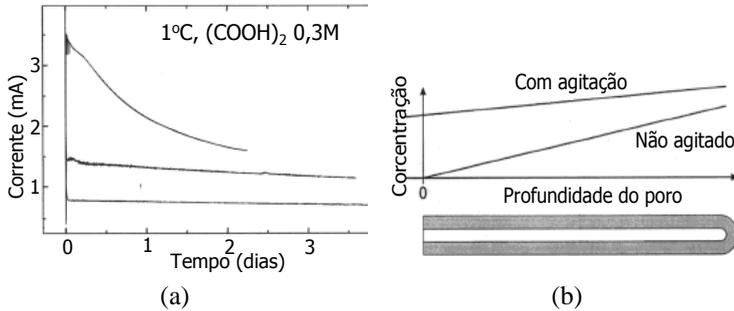


Figura 17 - Em (a), redução do valor de corrente no estado estável para diferentes tensões. Em (b), esquema representativo da concentração de íons Al^{3+} no eletrólito com e sem agitação mecânica [13].

A Figura 17 (b) esquematiza a relação entre a profundidade dos poros e a concentração de íons Al^{3+} extraídos da alumina e lançados na solução. Conforme pode ser notado do gráfico, a solução tem concentração máxima de íons alumínio no fundo dos poros, e mínima na entrada. Com agitação do líquido, a concentração torna-se nula na entrada do poro, mas continua alta no fundo. A permanência desses íons no interior dos poros também dificulta o fluxo de corrente iônica, gerando uma redução no valor da corrente de estado estável presentes nas curvas de transiente [13,30].

Sem agitação, a região do eletrólito que recebe íons Al^{3+} não é removida da superfície do anodo, e forma-se uma camada líquida, rica em alumínio, sobre a alumina. A alta concentração de alumínio no interior dos poros pode interferir na migração de ânions do eletrólito para formação de mais óxidos. Isto implica em redução da corrente para prolongados intervalos de tempo. Conforme pode ser observado da Figura 18 (a), no intervalo de 2 a 4 dias ocorreu uma redução de até 70% na corrente de anodização, com interrupção da agitação. Após reativada a agitação, a corrente retorna ao caminho original [13]. Os resultados de Li e colaboradores, apresentados na Figura 18 (b), mostram que com a interrupção da agitação ocorre aumento na corrente. Isto se deve à não dissipação do calor gerado por efeito joule na formação do filme anódico (o calor contribui para o aumento dos processos de dissolução e de formação do óxido).

O aumento da corrente devido ao aquecimento ocorre até que seja atingido o estado de equilíbrio térmico, mas após longos intervalos de tempo, o efeito prevalecente é o de redução da corrente pela diminuição da concentração do eletrólito no fundo dos poros.

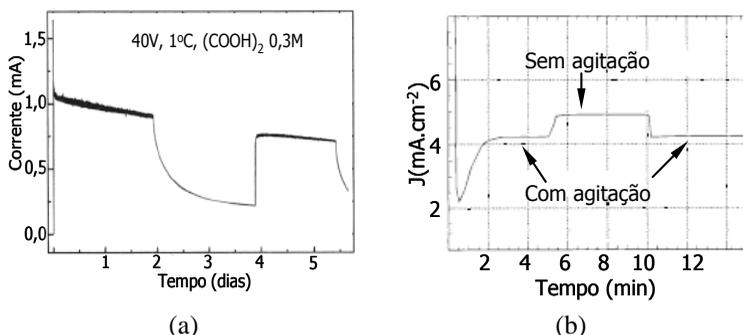


Figura 18 - Alterações dos transientes de corrente de anodização provocados pela interrupção da agitação mecânica do eletrólito. Em (a), redução de até 70% do valor da corrente, que é recuperada após reativada a agitação [13]. Em (b), variação devido à não dissipação de calor gerado na superfície [21].

A agitação 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 homogênea de corrente e prejudicam qualquer regularidade na estrutura dos poros formados [13].

2.1.5 Influência de Elementos de Liga na Anodização

São diferentes os produtos obtidos por efeitos de anodização em alumínio puro e em ligas de alumínio. Elementos de liga geralmente apresentam comportamentos diferentes dos átomos de alumínio mediante a ação do campo elétrico e ataque químico da solução eletrolítica, o que pode comprometer as propriedades estruturais químicas, elétricas e mecânicas, tanto do filme anódico quanto do substrato.

Em geral, as alterações na microestrutura do óxido formado na liga dependem da diferença de valores de resistividade elétrica dos elementos de liga e da matriz de alumínio. Essas modificações podem ser provocadas por mudanças, ou nos mecanismos de transporte iônico no filme óxido, ou na dinâmica de ejeção de espécies iônicas para o eletrólito, ou nas mudanças na solubilidade do material do filme em presença e ausência do campo elétrico aplicado [31].

Do ponto de vista termodinâmico, o balanço energético de formação do óxido dos elementos de liga determina a microestrutura do

filme formado. Se a energia livre de Gibbs, G , de formação de óxidos dos elementos de liga é maior que o da formação de alumina, a oxidação inicia-se preferencialmente no alumínio e forma-se uma camada enriquecida com os elementos de liga logo abaixo do filme anódico [32]. A oxidação preferencial do alumínio e o enriquecimento da alumina em formação, pela incorporação de elementos de liga, são mantidas até que seja atingida uma concentração crítica desses elementos, a partir da qual eles passam a sofrer oxidação. Neste caso, G de oxidação do elemento de liga torna-se menor que G de formação da alumina [32].

Durante a anodização de ligas Al-Si diluídas, normalmente a camada de barreira torna-se enriquecida com espécies Si oriundas da matriz remanescente. Ligas eutéticas de Al-Si, como da microestrutura representada pela micrografia da Figura 19 (a), partículas de Si dominam o sistema binário, reduzindo a fração volumétrica de Al disponível para oxidação. Durante a anodização, quando a frente óxida “encontra” as partículas de Si, as correntes tendem a percorrer a matriz de Al, eletricamente menos resistiva [33]. Como consequência, o óxido cresce em torno da partícula até que ela seja completamente envolvida pela camada óxida, conforme pode ser observado pela micrografia (b) e (c) da Figura 19. Para a liga eutética de Al-Si, a camada óxida resultante da anodização é um material compósito de espessura não uniforme, onde a matriz é a alumina e as partículas de Si são as inclusões.

Em geral, quando partículas muito grandes de Si estão presentes, o crescimento não uniforme da camada óxida que as envolve gera trincas e aumento de rugosidade na interface substrato/óxido [33]. Uma indicação preliminar dos efeitos das partículas inclusas de Si na morfologia do óxido poroso está ilustrada pelas imagens da Figura 20, onde se observa a porosidade tortuosa desenvolvida em torno das partículas de Si.

Adição de cobre aos sistemas Al-Si permite formação de uma nova fase intermetálica (Al_2Cu), cuja baixa resistência elétrica favorece a oxidação e dissolução dessas partículas, aumentando a porosidade do óxido [31]. A imagem (d) da Figura 19 evidencia esse comportamento diferenciado no avanço do filme óxido através do substrato.

No caso de ligas Al-Si acrescidas de impurezas de Ferro, as partículas de Al-Fe e Al-Fe-Si presentes nos substratos, ou são inertes, ou sofrem oxidação em taxa mais baixa comparado com o Al adjacente, permanecendo, portanto, inclusos na camada óxida, conforme revelam as imagens da Figura 21. Espécies contendo Fe também são detectados

na interface filme/eletrólito em alguns casos. Uma fase rica em ferro inibe localmente a nucleação e crescimento do filme óxido anódico [33].

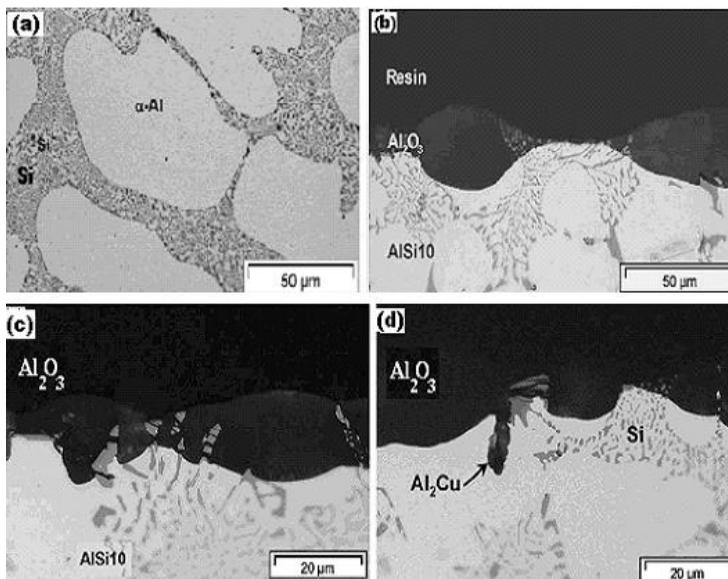


Figura 19 - (a) Distribuição das partículas de segunda fase, reveladas por microscopia óptica em ligas AlSi10. Em (b) e (c) influência das partículas de Si na morfologia da camada óxida. Nota-se que o óxido contorna os particulados de Si, tornando-se enriquecido com essa fase presente; Em (d), efeito da presença de cobre na camada óxida de sistemas Al-Si [33].

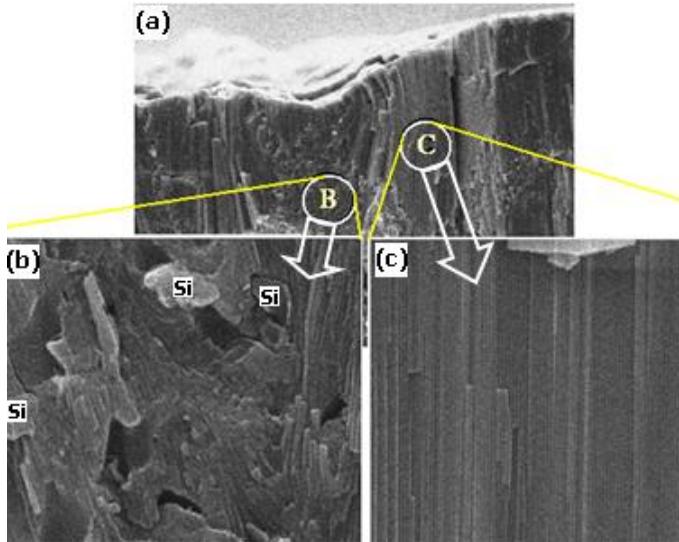


Figura 20 - Efeitos das partículas de Si na morfologia secção reta de óxido poroso obtido por anodização em ácido fosfórico, revelados por MEV. As imagens (b) e (c) são ampliações das regiões respectivamente ricas e livres de silício, e mostradas na imagem (a) [33].

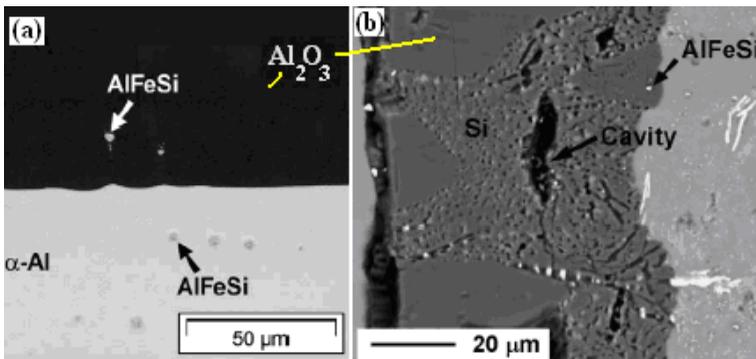


Figura 21- Presença de partículas de segunda fase de ferro no óxido anodizado para substratos de liga AlFeSi [33].

Enfim, a incorporação de partículas da segunda fase nos filmes porosos modifica a morfologia do poro, produz vacúolos e trincas, afeta a taxa de gaseificação de oxigênio e a solubilidade química do material do filme, além de tornar áspera a interface liga/filme poroso [31].

2.2 ELETRODEPOSIÇÃO

A deposição eletroquímica, ou eletrodeposição, refere-se à deposição de material a partir de um eletrólito pela passagem de uma corrente elétrica. É uma técnica muito eficiente para a produção de camadas finas em substratos sólidos, condutores ou semicondutores. Diferentemente de outras técnicas como evaporação e *sputtering* (que só ocorrem em alto vácuo), eletrodeposição é um processo realizado a temperaturas e pressões ambientais. A operação é bastante simples e permite deposição sobre substratos de geometria complexa, como é o caso deste trabalho. A técnica demanda baixo custo de implementação do aparato experimental e de manutenção e permite produção de material depositado em escala industrial. A facilidade de controle de formação das camadas depositadas qualifica a eletrodeposição como a técnica mais economicamente viável para obtenção de materiais com estruturas de multicamadas magnéticas, válvulas de spin, e dispositivos como transistores magnéticos e sensores magnetorresistivos [1, 2].

2.2.1 Princípios Básicos da Eletrodeposição

Um arranjo experimental eletroquímico comumente empregado na produção de filmes finos por eletrodeposição está representado na Figura 22 (a) e consiste da célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de trabalho, ET, eletrodo de referência, ER, e contra-eletrodo, CE). A polarização imposta entre ET e CE é monitorada pelo potencial entre ET e ER, e promove o deslocamento de cargas iônicas através do eletrólito. Reações eletroquímicas reduzem ou oxidam esses íons nas superfícies de ET e CE e originam a corrente elétrica medida pelo amperímetro.

2.2.2 Mecanismos de Eletrodeposição

As reações de eletrodeposição envolvem formação de uma fase sólida, ou por redução de íons na solução como no caso da deposição metálica, ou por oxidação do eletrodo e subsequente reação com ânions para formação de filme anódico [34].

Dentro da solução aquosa, as espécies iônicas solvatadas (envolvidas por moléculas de água) ou complexadas (envolvidas por outros íons), sofrem difusão e alcançam o eletrodo, capturando um ou mais elétrons 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 sítios energeticamente favoráveis como posições de rede e imperfeições, tornando-se pontos de nucleação de adátomos necessários ao recobrimento inicial da superfície e o posterior crescimento da camada eletrodepositada [34]. Uma ilustração destes processos está apresentada na Figura 22.

O processo químico envolvido na eletrodeposição pode ser entendido pelo exemplo simples de uma barra de um metal genérico, M , mergulhada em uma solução que contenha íons M^{+n} dissolvidos. Nesta situação, a reação $M^{+n} + ze^{-} \leftrightarrow M^0$ é estabelecida na superfície do eletrodo até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, resultando no acúmulo de cargas e conseqüente estabilização de um potencial elétrico no eletrodo (o potencial de equilíbrio).

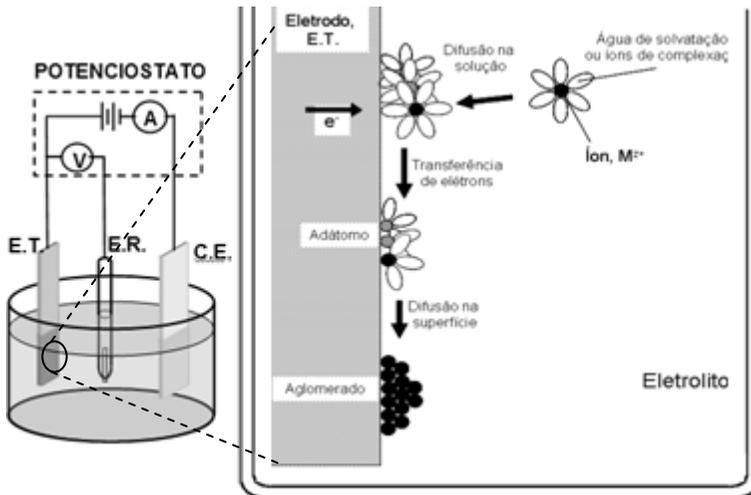


Figura 22 - Ilustração da célula eletroquímica com três eletrodos e potenciostato; e esquema representativo dos processos envolvidos na incorporação de íons metálicos à superfície do eletrodo por eletrodeposição.

O valor do potencial de equilíbrio, E , pode ser estimado pela Equação de Nernst,

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \left(\frac{a[M]}{a[M^{Z+}]} \right), \quad (2.9)$$

onde E_0 é o potencial padrão da reação de oxi-redução que é tabelado, R é a constante geral dos gases, T a temperatura, F a constante de Faraday ($1F=9.600C$), Z o número de elétrons e $a[M]$ e $a[M^{Z+}]$ são as atividades químicas dos átomos e dos íons, determinados pelas suas concentrações superficiais na superfície do eletrodo. Quando as concentrações se igualam, o potencial padrão equivale ao de equilíbrio.

Conforme a equação (1), a aplicação de um potencial externo que torne o potencial de ET mais negativo que o potencial de equilíbrio,

obriga a uma redução da relação $\frac{a[M]}{a[M^{Z+}]}$. Isto é possível pela conversão de M em M^{Z+} , gerando a corrente catódica na interface eletrodo/solução. Um potencial externo mais positivo que o de equilíbrio gera a corrente anódica [34].

2.2.3 Voltametria

Voltametria é uma técnica experimental que permite uma avaliação do comportamento de corrente numa célula eletroquímica a partir da aplicação de diferentes valores de potenciais externos. O potencial é varrido no sentido positivo e negativo, de modo a realizar um ciclo, com taxa temporal de varredura constante. A resposta em corrente de ET fornece informações sobre as reações eletroquímicas ocorridas durante a varredura. Processos como dissolução do eletrodo e deposição de íons sobre o eletrodo são explicitados por picos positivos (estado anódico) e negativos (catódico) na curva I versus V, respectivamente, para alguns valores específicos de voltagem durante a varredura.

O instrumento fundamental para voltametria é o potenciostato/galvanostato, esquematizado na imagem (a) da Figura 22, que controla o potencial do ET com relação ao de ER. A passagem de uma corrente elétrica entre CE e ET permite a manutenção de uma diferença de potencial constante entre ET e ER. A medida simultânea do valor desse potencial e a resposta em corrente elétrica são mostradas em curvas conhecidas como voltamogramas. O potenciostato/galvanostato também é utilizado para controlar e medir parâmetros da eletrodeposição porque permite aplicação de tensões ou correntes em modos contínuos (potenciostático e galvanostático, respectivamente), alternados e pulsados.

2.2.4 Técnicas de Eletrodeposição

Entre os modos de sinais elétricos que podem ser utilizados na deposição eletroquímica, podem ser destacados:

Modo Potenciostático - é a técnica de crescimento eletroquímico de filmes por manutenção de um potencial elétrico fixo entre os eletrodos de trabalho e de referência. A curva de transiente de corrente elétrica fornece algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento das camadas, além de determinar a quantidade de carga elétrica envolvida no processo e que está diretamente relacionada com a espessura do filme.

O esquema da Figura 23 representa o comportamento típico da corrente elétrica (transiente de corrente) durante deposições potenciostáticas. Este comportamento pode ser descrito pelo modelo de Scharifker e Hills [35]: inicialmente a formação de núcleos de crescimento do depósito aumenta a área eletroativa do eletrodo, aumentando em módulo a corrente de deposição até o ponto em que a área eletroativa torna-se máxima, correspondente ao pico de corrente de deposição no tempo t_m (pico de nucleação). Após o estabelecimento desta área máxima, formam-se zonas isoladas em que a deposição ocorre pelo transporte de massa no eletrólito (processo de difusão), a superfície eletroativa tende a diminuir e ocorre decréscimo no módulo da corrente. O regime estacionário é atingido quando as zonas isoladas de difusão se coalescem e ocupam toda interface entre o eletrodo e o eletrólito.

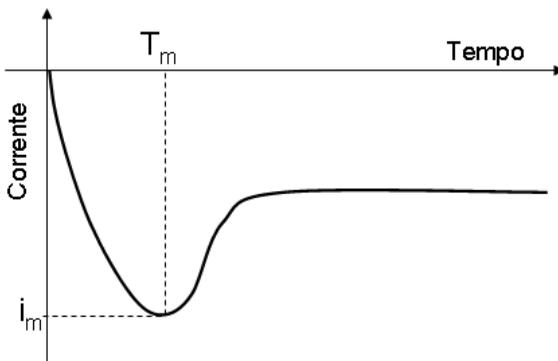


Figura 23 - Curva representativa de transiente de corrente em deposições potenciostáticas.

Modo Galvanostático - pode dispensar o uso de eletrodo de referência, pois o valor da corrente de deposição é previamente estabelecido e regulado pelo galvanostato. No entanto, em muitos casos é importante registrar a variação do potencial de deposição para uma melhor descrição do processo eletroquímico.

Modo Alternado e Pulsado – entre os eletrodos ET e CT da célula eletroquímica também podem ser estabelecidos sinais alternados (a.c ou v.c) e pulsados (entre dois diferentes valores ou entre um valor constante e um circuito aberto). Existe um grande número de formas moduladas de corrente ou tensão que podem ser utilizadas no processo de eletrodeposição, além de inúmeras combinações de amplitude e frequência de onda. Os esquemas apresentados na Figura 24 mostram algumas das formas de sinais elétricos que podem ser utilizados na eletrodeposição.

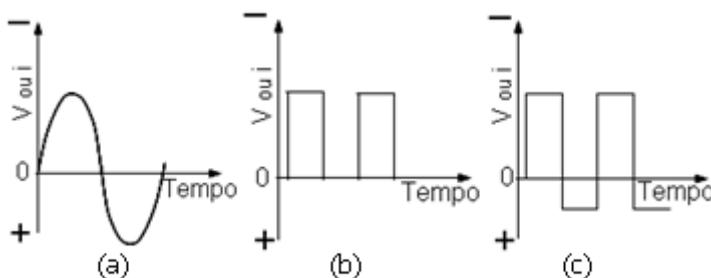


Figura 24 - Esquema de formas de ondas e polaridades que podem ser utilizadas na eletrodeposição. Os semiperíodos de amplitude negativa dos sinais correspondem aos intervalos de tempo de redução; o positivo à oxidação.

O gráfico (a) corresponde ao sinal alternado, em que o primeiro meio período do sinal é negativo, correspondendo portanto à geração de corrente ou tensão catódica (reduzora) e o segundo meio período à polaridade anódica (oxidante). O gráfico (b) corresponde a pulsos simples de ondas quadradas distanciadas entre si, por potenciais de circuito aberto, ou seja, um período sem a passagem de corrente. O gráfico (c) mostra pulsos reversos como alternância de pulsos catódicos e anódicos, sendo a amplitude da corrente catódica maior que a amplitude da corrente anódica de forma que o efeito global é a deposição catódica do metal sobre o substrato.

As técnicas de eletrodeposição por sinais alternados ou pulsados oferecem uma variedade de situações de transporte de massa, criando

muitas condições de cristalização diferenciadas e de fenômeno de adsorção e desorção dos íons metálicos no substrato de deposição, que as qualificam como superiores aos métodos de sinal elétrico constante [36,37].

2.2.5 Eletrodeposição com Camada de Barreira

Um dos problemas relacionados com a eletrodeposição de materiais em alumina é o alto valor da constante dielétrica da camada de barreira no interior dos poros ($10^{10} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) [38], cuja espessura é proporcional à voltagem aplicada na anodização (secção 2.1.4.2). Esta baixa condutividade elétrica impede o contato direto do eletrólito com o metal, dificultando as reações de redução e a subsequente formação de adátomos e núcleos, como no modelo de eletrodeposição sugerido na secção 2.2.2. Para que ocorra a redução, os elétrons devem atravessar a barreira óxida por tunelamento e a taxa de transporte de elétrons será tanto maior quanto mais fina for a camada de barreira. Assim, para se obter uma eletrodeposição homogênea (preencher os poros uniformemente), é necessário reduzir a espessura da camada de barreira no fundo dos poros. A redução barreira pode ser realizada por processos químicos e eletroquímicos.

Processo Químico: a amostra anodizada é mergulhada em solução ácida que ataca quimicamente a alumina. No entanto, ataque químico provoca também o alargamento dos poros pela dissolução das paredes [37]. Conforme resultados de Crouse e colaboradores, à temperatura ambiente, a taxa de dissolução da alumina em solução 5% p.p H_3PO_4 é de 8 nm/h [39]. O trabalho de AIMawlawi e colaboradores [40] apresenta uma relação empírica entre os diâmetros médios dos poros, D , e o tempo de permanência da alumina porosa em solução ácida de dissolução, t_{perm} . O ajuste da curva aos resultados experimentais indica uma relação quadrática dada pela fórmula

$$D \propto (c_1 t_{perm}^2 + c_2 t_{perm} + c_3) [\mu\text{m}], \quad (2.10)$$

sendo que o tempo dado é em minutos e as constantes c_1 , c_2 e c_3 são parâmetros de ajustes do polinômio [40].

Processo Eletroquímico: por meio de reduções gradativas na voltagem de anodização [40, 41, 42, 43] aplicado ao final do processo de anodização, dentro da própria solução de anodização. A redução da intensidade do campo elétrico no fundo dos poros favorece uma redução da taxa de formação do óxido e o aumento da dissolução da alumina na interface óxido/eletrólito [1].

Uma consequência secundária da redução da voltagem para redução da barreira óxida é alteração dos tamanhos e da distribuição dos poros na frente de anodização [39]. Isto ocorre de acordo com a relação

$$\rho \propto \frac{1}{V^2}, \quad (2.11)$$

Sendo ρ a densidade de poros e V a tensão de anodização [37].

A redução da voltagem também provoca alterações nas taxas de formação e dissolução de alumina. Após redução de espessura por processo eletroquímico, a estrutura da camada de barreira resultante dependerá da taxa de redução de tensão aplicada. A redução de tensão favorece uma maior dissolução da alumina, alargando o fundo dos poros e, devido às irregularidades no fundo dos poros, dissoluções localizadas produzem subporos de estrutura ramificada ou dendrítica dentro da camada de barreira, conforme o esquema indicado na Figura 25 [43].

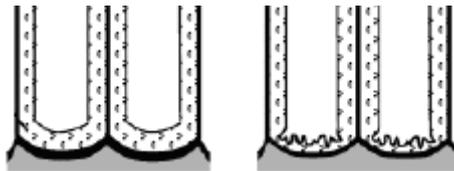


Figura 25 - Mudança da estrutura no fundo dos poros resultante do processo eletroquímico de redução da barreira. Figura adaptada de [43].

Segundo Sauer e colaboradores, a redução da espessura do óxido para dimensões menores que 10 nm pode provocar o desprendimento da membrana óxida durante um posterior processo de eletrodeposição devido ao contato com eletrólitos ácidos [37]. Assim, normalmente a redução da voltagem é interrompida em aproximadamente 8 V, que equivale a uma espessura em torno do valor mínimo esperado.

2.3 NANOESTRUTURAS FERROMAGNÉTICAS

A resposta magnética de uma amostra magnética ao efeito de um campo externo é conhecida como ciclo de histerese de magnetização. Esses ciclos são usados para caracterizar as principais propriedades magnéticas dos materiais, como a orientação do eixo de mais fácil magnetização (o eixo macio), a coercividade (H_c), o campo de saturação (H_s), a magnetização de saturação (M_s) e a remanência magnética (M_r). A Figura 26 mostra os pontos essenciais de uma curva típica de histerese magnética.

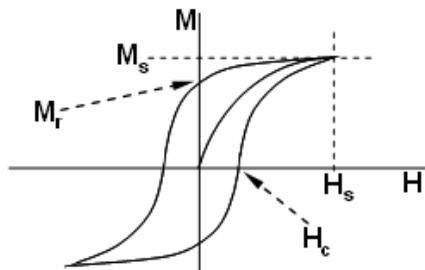


Figura 26 - Curva de histerese MxH para materiais ferromagnéticos

2.3.1 Anisotropias Magnéticas

A magnetização no interior de um grão cristalino ocorre com mais facilidade em certas direções cristalográficas, por exemplo, $\langle 100 \rangle$ no ferro e $\langle 111 \rangle$ no níquel [44]. Este comportamento é conhecido por Anisotropia magnética. As propriedades magnéticas de pontos nanométricos (*nanodots*) dependem fundamentalmente das formas de anisotropias magnéticas presentes, que correspondem ao alinhamento favorável de spins ao longo de uma direção particular. As anisotropias magnéticas mais comuns são a magnetocristalina, de forma e as geradas por tensões mecânicas.

Anisotropia Magnetocristalina: é a forma de anisotropia que depende da natureza do material e de sua estrutura cristalina (microestrutura). Por exemplo, a anisotropia de um filme policristalino é dada pela anisotropia média dos diferentes grãos constituintes. Anisotropias induzidas (por exemplo, por tensões internas (ou *stresses*) ou por crescimento em campo magnético) e anisotropias de superfície ou interface (devido a mudanças do número de coordenação dos átomos numa interface)

geralmente modificam fortemente a anisotropia magnética em relação ao material volumétrico.

Num material magnético, o momento resultante do acoplamento entre spin eletrônico e o orbital eletrônico (acoplamento spin-órbita), interage com o campo elétrico cristalino e, por causa do arranjo atômico resultante dessas interações, a magnetização ocorre preferencialmente ao longo de certas orientações energeticamente favoráveis. A anisotropia cristalina está relacionada com a estrutura e simetria do material, ela é a energia necessária para retirar a magnetização de sua direção preferencial e defletir os momentos magnéticos de um certo ângulo na rede cristalina, ou seja, de uma direção fácil para outra mais difícil. As diferenças entre fácil e difícil surgem da interação dos momentos magnéticos de spin com a rede cristalina (acoplamento spin-órbita).

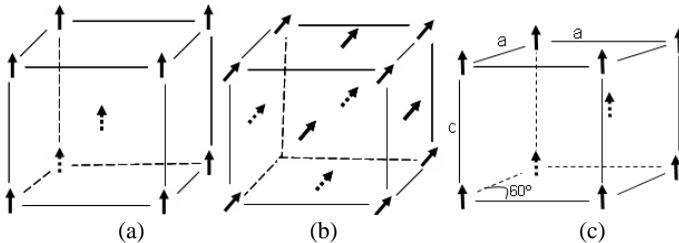


Figura 27 - Ordenamentos ferromagnéticos em células unitárias. Em (a), do ferro- α (CCC), em (b), níquel (CFC) e, em (c), cobalto (HC).

Para cristais cúbicos, como nas representações (a) e (b) da Figura 27, a energia de anisotropia cristalina é dada pela equação

$$E_{ca} = K_0 + K_1(\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \cos^2 \theta_3 \cos^2 \theta_1) + K_2(\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \dots), \quad (2.12)$$

Sendo K_0 , K_1 , K_2, \dots constantes de anisotropia; e θ_1 , θ_2 e θ_3 os ângulos entre a direção de magnetização e os três eixos cristalinos. Em cristais cúbicos, (c) da Figura 27, a energia de anisotropia é dada por

$$E_{ca} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^2 \theta. \quad (2.13)$$

Em que θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo c.

Por considerações de simetria, a anisotropia é cúbica de cristais cúbicos, enquanto é uniaxial em cristais de estrutura hexagonal como o cobalto.

Anisotropia de Tensão: além da anisotropia magnetocristalina, existe outro efeito relacionado com o acoplamento spin-órbita chamado magnetoestricção, que surge da dependência da deformação sob tensão das constantes de anisotropia. Uma vez magnetizado, o cristal previamente desmagnetizado experimenta uma deformação que pode ser medida como uma função do campo aplicado ao longo dos eixos cristalográficos principais. Portanto, a magnetização de um material magnético pode provocar alterações em suas dimensões. A aplicação de tensões mecânicas em um material também pode provocar mudanças na magnetização do material. Uma tensão uniaxial pode produzir um eixo fácil único de magnetização se a tensão for suficiente grande para sobrepor qualquer outra forma de anisotropia.

Anisotropia de Forma: um corpo magnetizado produz cargas magnéticas ou pólos na superfície. Esta distribuição de carga na superfície, atuando isoladamente, é ela própria outra fonte de campo magnético, cujas linhas apontam para o pólo sul dentro do material, sendo, portanto, oposto à magnetização do material. Assim, o campo magnético no interior tende a desmagnetizar o material, o que é conhecido por campo de desmagnetização, \vec{H}_d . O campo de desmagnetização é proporcional à sua magnetização, e atua na direção oposta da magnetização \vec{M} que o criou, conforme a relação

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M}, \quad (2.14)$$

sendo o termo de proporcionalidade, N_d , o fator de desmagnetização, que depende da forma do corpo. A energia magnetostática associada com uma direção de magnetização particular é expressa por

$$E_d = \frac{1}{2} N_d (M_S)^2, \quad (2.15)$$

onde M_S é a magnetização de saturação, em emu/cm^3 , e N_d dado ao longo da magnetização.

Como um exemplo, considere um grão em forma de agulha, como o representado na Figura 28. O campo de desmagnetização será menor se a magnetização está ao longo do eixo maior do que se estiver ao longo do eixo menor. Isto produz um eixo fácil de magnetização ao longo do eixo maior. Uma esfera, por outro lado, não apresenta nenhuma anisotropia de forma. A magnitude da anisotropia de forma é dependente da magnetização de saturação.

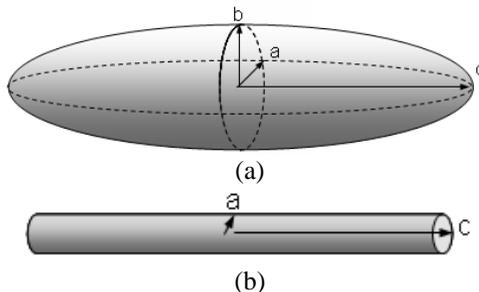


Figura 28 - Em (a), representação de um ente magnético acicular. Para $a=b$, denomina-se elipsóide de revolução, ou prolato esferóide. Em (b), representação de uma nanoestrutura com grande razão de aspecto c/a [2].

Para um elipsóide de semi-eixos a , b e c , como o esquema da Figura 28, a relação entre os fatores de desmagnetização ao longo dos eixos sé dada por

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi \quad (2.16)$$

No caso de um elipsóide de secção reta circular, $N_a = N_b$. Os valores de N_a e N_c podem ser determinados pela razão de aspecto c/a , ou a relação entre o eixo maior e o eixo menor de um ente magnético do prolato esferóide [2].

Na verdade, qualquer tipo de grão magnético apresenta campo desmagnetizante não homogêneo, mas muitos podem ser considerados como esferóides especiais cujas expressões de campo podem ser determinadas com bastante precisão [1]. Um nanofio isolado pode ser considerado como um esferóide prolato de grande razão de aspecto (Figura 28 (b)). Neste caso, o fator de desmagnetização ao longo do eixo difícil (perpendicular ao eixo do fio), é $N_a = 2\pi$, e ao longo do eixo fácil

que é paralelo ao eixo do nanofio, $N_c = 0$. Assim, a diferença de energia de anisotropia de forma ao longo dos eixos obtida pela equação (11) é

$$E_{Da} - E_{Dc} = -2\pi(M_s)^2 \quad (2.17)$$

Estruturas magnéticas em forma de disco apresentam razão de aspecto c/a muito pequenas, e a determinação do fator de desmagnetização pode ser feito por aproximação com um esferóide achatado. Conforme se pode observar da Figura 29, o eixo macio, c , não é unidirecional. O fator de desmagnetização ao longo do eixo macio é $N_c = 0$, enquanto que no eixo perpendicular a ele, $N_a = 4\pi$.

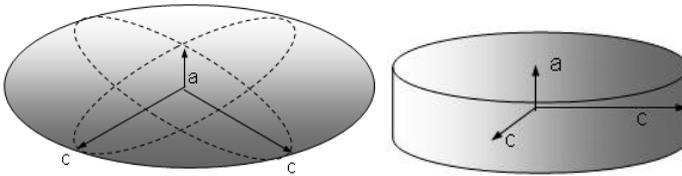


Figura 29 - Representação de um ente magnético achatado, ou oblatóide. Os valores dos fatores de desmagnetização desta estrutura podem ser utilizados para avaliação de fatores de desmagnetização de estruturas magnéticas em forma de discos [2].

2.3.2 Ciclos de Magnetização de Nanoestruturas

As propriedades magnéticas de nanopartículas são mais difíceis de estudar do que de corpos macroscópicos devido à intensidade fraca de sinal que geram. Além disto, a forma quase unidimensional faz com que exibam propriedades específicas e muito diferentes das apresentadas por materiais volumosos, filmes finos e partículas esféricas. Porém, algumas das propriedades de nanoestruturas magnéticas também podem ser avaliadas por meio de ciclos de histerese.

Fundamentalmente, os ciclos dependem da natureza do material, do tamanho e forma do ente magnético, da microestrutura, da orientação do campo magnético aplicado com relação à posição da amostra, da história de magnetização da amostra e da interação entre partículas individuais dentro do arranjo. As curvas de histerese são fortemente afetadas pelas anisotropias magnéticas presentes numa nanoestrutura ferromagnética. Isto implica em um controle de valores de remanência e coercividade pelas anisotropias.

Na prática, recorre-se ao estudo de grandes arranjos de nanopartículas supostamente idênticos [1], devendo ser levado em conta que alguns parâmetros próprios dos arranjos considerados são fatores complicantes na interpretação dos resultados. Alguns exemplos são:

a) O tamanho reduzido dos elementos implica que sistemas policristalinos não podem ser tratados como se contivessem um número infinito de grãos, impossibilitando a determinação de alguma propriedade média verdadeira dos grãos [1]. Além disto, variações nos tamanhos dos grãos ou da orientação entre os elementos podem propagar características próprias dos arranjos;

(b) Apesar de considerados idênticos, os elementos apresentam defeitos como diferenças de rugosidade e outros defeitos de aleatórios, devido, por exemplo, aos processos de síntese. Tais defeitos têm importância crucial na forma da curva de magnetização, principalmente se têm dimensões aproximadas do chamado alcance das interações de troca, como será visto a seguir.

(c) as interações entre os elementos magnéticos desempenham papel importante nas diferentes características de arranjos de nanopartículas e partículas individuais. Quando estes elementos estão suficientemente próximos, o campo gerado por uma partícula pode ser sentido por outra, conforme as relações

$$H_d \approx \frac{2mr}{[r^2 - (l/2)^2]^2} \xrightarrow{r \gg l} \frac{2m}{r^3} \quad (2.18)$$

para um ponto ao longo da linha do dipolo, sendo H_d o campo criado por um dipolo, com momento m e comprimento l , a uma distância r ; ou

$$H_d \approx \frac{m}{[r^2 - (l/2)^2]^{3/2}} \xrightarrow{r \gg l} \frac{m}{r^3} \quad (2.19)$$

para um ponto perpendicular ao dipolo. Por exemplo, o campo criado por um ponto cúbico de ferro de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ e 20 nm de espessura, a uma distância $r > 1 \mu\text{m}$ pode ser desprezado. Mas, quando a distância se aproxima de $r < 100 \text{ nm}$, o campo torna-se bastante considerável ($H > 1500 \text{ Oe}$) [1].

Como uma noção intuitiva, considere dois dipolos com momentos paralelos entre si, mas perpendiculares à separação entre eles, conforme esquema (a) da Figura 30.

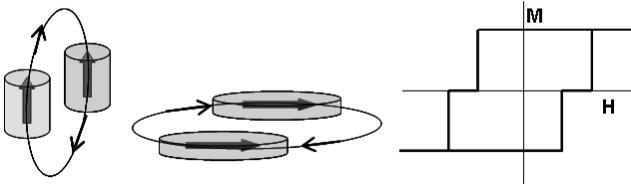


Figura 30 - Esquema do efeito de interação dipolar entre dois momentos magnéticos. (a) os campos dipolares e exemplos de nanoestruturas magnéticas, e (c) ciclo de histerese para o caso em que os momentos são paralelos aos monodomínios, mas perpendiculares à separação entre eles.

O campo dipolar criado em um pelo outro, descrito pela equação (2.19), é oposto à direção de magnetização e então tende a revertê-lo. Admitindo que os dipolos tenham diferentes respostas à aplicação do campo externo, quando o campo externo é aplicado na direção contrária ao momento de dipolo, um dos dipolos será invertido antes do outro. Após invertido, o campo dipolar deste dipolo ajuda a estabilizar o dipolo ainda não invertido. Isto faz com que o ciclo de histerese, ao invés de sofrer um salto de inversão abrupto, apresente dois saltos. Assim, diferentes nanoelementos são invertidos para diferentes valores de campos aplicados, e isto provoca um alargamento nas curvas de histerese de todo arranjo. Se os dois dipolos fossem idênticos, a transição seria simultânea e o *loop* de histerese seria retangular. Para dois dipolos colineares, conforme indicam os esquemas da Figura 31.

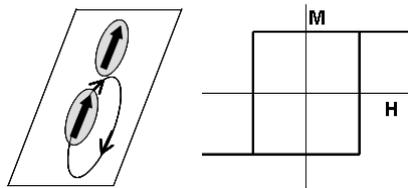


Figura 31 - Caso em que os momentos magnéticos estão não somente paralelos entre si, mas também paralelos à distância de separação entre eles.

2.3.3 Magnetização de Nanofios

As propriedades magnéticas de um arranjo de nanoestruturas alinhadas são facilmente mensuráveis pelos métodos convencionais. Variações de espessura, composição e forma podem provocar grandes transformações nas propriedades magnéticas de nanofios. A redução de espessura gera (a) aumento de coercividade H_c para campos longitudinais (paralelos às linhas), (b) Aumento do campo de saturação, H_s , para campos aplicados perpendiculares aos fios, e (c) mudança na estrutura dos domínios, que podem se tornar monodomínios se a espessura for suficientemente fina.

A Figura 32 mostra dois ciclos de magnetização para campos externos aplicados com direção paralela e perpendicular ao eixo de um arranjo de nanofios magnéticos.

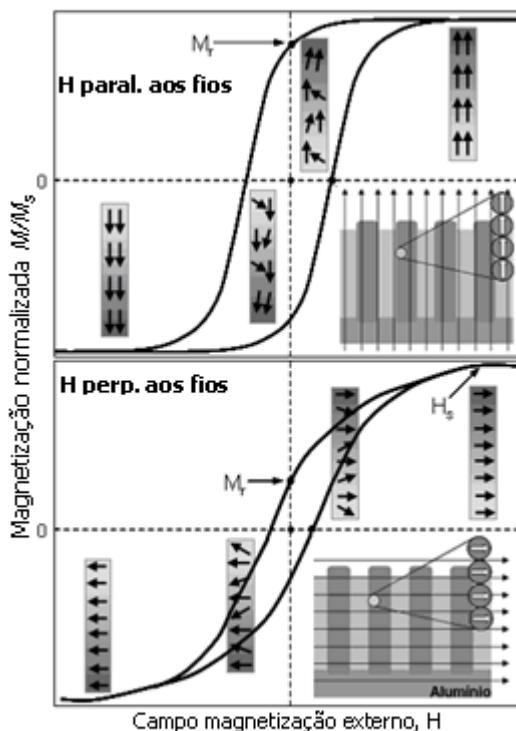


Figura 32 - Histerese típica para campo aplicado em paralelo e perpendicular aos eixos dos nanofios ferromagnéticos. Nos destaques, esquema de orientação dos grãos magnéticos após atingida a magnetização de saturação para campos paralelos e perpendiculares, respectivamente.

O esquema dos ciclos de histerese mostra como podem ser dispostos o campo magnético e a estrutura de nanofios em alumina. O esquema também indica como se comporta a direção dos momentos magnéticos dos nanofios com relação às linhas de campo magnético aplicado. Os parâmetros de magnetização presentes são a magnetização de saturação, M_s , remanência magnética, M_r , coercividade, H_c e o campo de saturação, H_s .

Para o caso dos nanofios, H_c , H_s e M_r são fortemente dependentes do tamanho e forma das amostras, assim como da orientação do campo aplicado. Outro parâmetro importante na descrição do comportamento magnético é o campo de inversão (*switch field*), que é o campo necessário para girar a magnetização de um sentido para outro contrário. A magnetização de saturação, M_s , é obtida quando todos os momentos magnéticos no material estão alinhados na mesma direção. M_s é uma propriedade dos materiais e independe da geometria dos nanofio.

Em princípio, o ciclo de histerese de magnetização de um ente arbitrário pode ser calculado pela minimização de energia livre total na presença de um campo externo. O estado de magnetização é determinado pelo autovalor do vetor magnetização que minimiza a energia do sistema. A energia total é dada por

$$E = E_{ex} + E_H + E_{EA} + E_{CA} + E_D, \quad (2.20)$$

sendo E_{ex} a energia de troca, E_H a energia Zeeman, E_{EA} a energia magnetoelástica, E_{CA} a energia de anisotropia cristalina, e E_D energia magnetostática (energia de desmagnetização).

A energia de Zeeman, ou a energia potencial magnética, é a energia devido à interação dos momentos com o campo aplicado externamente. O mínimo de energia Zeeman ocorre quando a magnetização é paralela ao campo, e pode ser expressa por

$$E_H = -\vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (2.21)$$

A energia magnetoelástica é usada para descrever o efeito de magnetorestricção. Os dois últimos termos na equação (x), E_{CA} e E_D , descrevem a dependência da energia livre total com a orientação da

magnetização com relação à orientação da rede cristalina e a forma da amostra, respectivamente.

Nanofios Interagentes: Em geral, as interações são baseadas em efeitos magnetostáticos (da interação entre os dipolos magnéticos), que são relevantes quando a separação entre nanofios (s) é menor que o diâmetro de um nanofio (w). O principal efeito da interação dos nanofios é a redução do campo coercivo (ou anisotropia efetiva) com redução da separação entre os fios, conforme indicam os resultados da Figura 33, para campo aplicado ao longo dos fios.

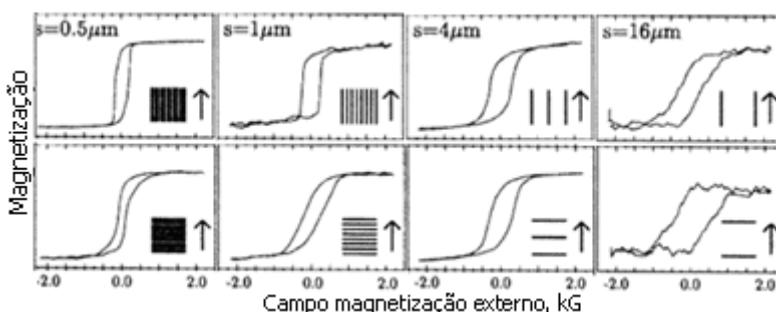


Figura 33 - Redução do valor de campo coercivo com aumento da separação (s) entre nanofios numa amostra contendo arranjo de nanofios. Os resultados dos gráficos foram obtidos para fios de Fe (001) depositados numa rede de separação variável [1].

Para campos aplicados perpendicularmente aos eixos dos fios, o efeito do acoplamento dipolar é mais pronunciante na redução do campo de saturação, o que não é tão evidente para fios isolados. Isto é causado pelas cargas magnéticas criadas ao longo das bordas das linhas, que induzem um campo na mesma direção que o campo aplicado, reduzindo o campo desmagnetizante efetivo.

2.3.4 Domínios Magnéticos em Nanopartículas

A formação de domínios magnéticos em nanopartículas tem duas escalas críticas de comprimento. Uma está diretamente relacionada com o balanço de energia em cada nanopartícula, e corresponde ao tamanho em que a presença de parede de domínios é energeticamente favorável. Isto difere para diferentes nanoestruturas porque a energia para criar uma parede é proporcional à raiz quadrada da anisotropia do material, mas a energia magnetostática está relacionada principalmente

com a forma e o momento magnético. Este tamanho é chamado de raio crítico de um monodomínio, R_{sd} . Por exemplo, para nanopartículas esféricas nanocristalinas de ferro, $R_{sd}(Fe)=6$ nm; para o cobalto, $R_{sd}(Co)=34$ nm. Porém, este raio crítico pode ser reduzido consideravelmente para nanoestruturas policristalinas devido à reduzida anisotropia total das partículas. O segundo fator crítico de comprimento na formação de domínios em nanoestruturas é a espessura das paredes de domínios, δ . Esta espessura é determinada pelo contrabalanço entre a energia de troca (que tende a crescer) e a energia de anisotropia (que tende a diminuir). Por exemplo, $\delta(Fe)=40$ nm e $\delta(Co)=14$ nm [1]. Para nanoestruturas, se o seu tamanho é da ordem da espessura δ , ele não pode acomodar uma parede de domínio, sendo, portanto, um monodomínio. Deve ser ressaltado que um monodomínio não indica necessariamente um estado onde a estrutura tem magnetização uniforme, mas o estado onde não existem paredes de domínios [1].

Um domínio de magnetização uniforme, chamado de monodomínio “verdadeiro” só ocorre para distâncias em que as interações de troca dominam os campos magnetostáticos, o alcance das interações de troca é dado por

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_s^2}}, \quad (2.22)$$

sendo A , a constante de troca, μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo, e M_s a magnetização de saturação do material.

Como exemplo, $l_{ex}(Fe) = 1,5nm$ e $l_{ex}(Co) = 2,0nm$. Assim, estruturas de tamanhos maiores que estes valores podem ser tratadas como monodomínios magnéticos, mas não apresentam magnetização uniforme.

CAP. 3 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS GERAIS

Neste capítulo, é apresentada, de forma geral, toda seqüência de procedimentos utilizados no preparo das amostras e equipamentos utilizados. Também é feito um resumo dos instrumentos utilizados na caracterização das amostras. Alguns procedimentos complementares mais detalhados estão descritos no capítulo de resultados.

3.1 DELINEAMENTO DO PROJETO

Todas as atividades envolvidas na tese, desde o preparo inicial de substratos, desenvolvimento do sistema de anodização, obtenção de superfícies compósitas magnéticas e nanoestruturas magnéticas, além das técnicas e métodos de caracterização dos produtos, estão apresentadas no fluxograma da Figura 34.

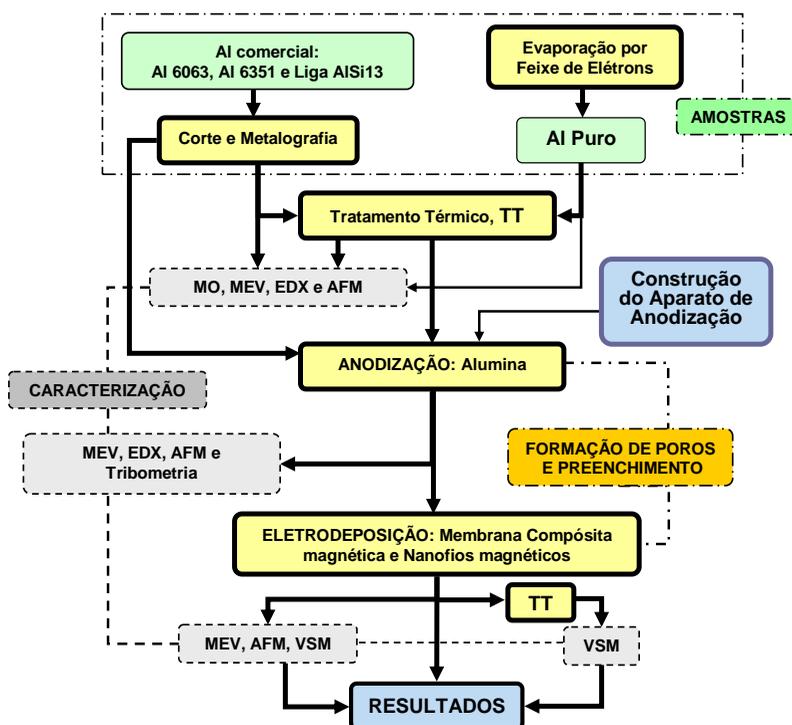


Figura 34 - Metodologia e Etapas de Trabalho. Caixas verdes referem-se às amostras, amarelas correspondem aos processos experimentais, e caixas pontilhadas correspondem aos processos de caracterização.

Tabela 4 - Legenda das técnicas indicadas no organograma

MO	Microscopia Óptica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva
VSM	Magnetometria de Amostra Vibrante
AFM	Microscopia de Força Atômica
TT	Tratamento térmico

3.2 SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO

Três diferentes tipos de alumínio foram utilizados neste trabalho. A seguir, uma breve descrição de suas características gerais.

Séries 1020 e 3105 (ligas Al-Mn): folhas de alumínio preparadas pela técnica de laminação, de espessuras 1 mm e comercialmente puros (>99% Al¹); **Séries 6063 e 6351 (ligas Al-Mg-Si):** Pastilhas cortadas de vergalhões, obtidos por extrusão, de uma polegada de diâmetro e comercialmente puros (>98% Al); e **Liga AlSi13:** Corpos de prova de liga de composição hipereutética injetadas, em forma de cotonetes (<85% Al). As composições das ligas estão apresentadas nos gráficos de barras da Figura 35, montados a partir de dados de WEINGAERTNER e SCHROETER [45]. **Alumínio Puro (99,999%):** Filmes obtidos por evaporação, diretamente depositados sobre superfície de silício; filmes evaporados sobre silício ou vidro, previamente recobertos por uma camada de titânio; e filmes evaporados sobre silício recoberto por uma camada de cobre (previamente depositado sobre uma camada de titânio²). Por fim, **Alumínio Puro (99,997%):** folhas de alumínio termicamente tratadas, de espessura 0.25 mm, do fabricante *Alfa Aesar*.

¹ A porcentagem de alumínio é a diferença entre 100% e a somatória dos demais elementos metálicos com porcentagem superior a 0.10% expressa até a Segunda casa decimal.

² A camada de Ti ou de Cr garante adesão do Al no substrato, e a camada de Cu melhora a condutividade elétrica sob a Al.

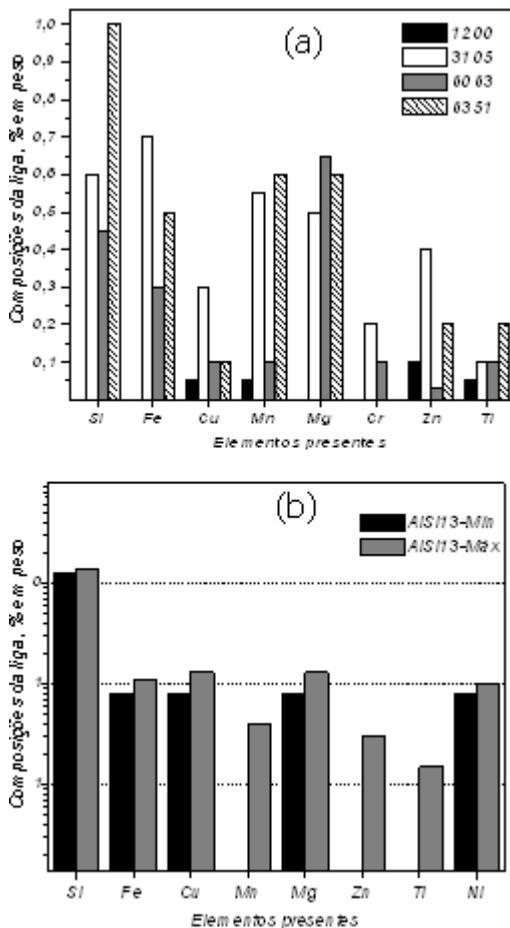


Figura 35 - Em (a), distribuição percentual dos elementos presentes nas ligas de alumínio comerciais utilizadas, 1020, 3105, 6063 e 6351. Os valores percentuais dos elementos Mg, Si e Mn foram estimados da média aritmética de dados da referência bibliográfica. Em (b), composição química em percentual da liga hipereutética AISi13.

3.3 TRATAMENTOS SUPERFÍCIAIS PRÉ-ANODIZAÇÃO

A qualidade dos poros obtidos em alumina depende, além da composição química do substrato, da natureza e distribuição das tensões internas introduzidas durante processamentos mecânicos e metalúrgicos do metal, e da rugosidade da superfície. A rugosidade é diminuída por etapas progressivas de polimentos, e as tensões, por tratamentos térmicos.

3.3.1 Polimento

O uso de superfícies limpas e lisas é essencial para o crescimento de uma camada óxida porosa. Para garantir essas características, as amostras devem ser submetidas à preparação metalográfica. Com respeito ao procedimento geral de polimento, alumínio e suas ligas não diferem muito de outras ligas metálicas. Em geral, são aplicadas seqüências de trabalhos em folhas abrasivas sob água corrente em progressivas granulometria até que ranhuras macroscópicas originadas do corte sejam eliminadas; em seguida, são eliminados os sulcos deixados pelas lixas com polimentos em suspensão de alumina ou diamante.

É possível obter superfícies perfeitamente livres de ranhuras microscópicas por técnicas de polimento eletrolítico, porém as condições adequadas para seu uso advêm do método de “tentativa e erro” e os procedimentos de segurança devem ser extremamente cuidadosos. A reprodutibilidade de um bom resultado exige o máximo controle da temperatura do banho, voltagem aplicada, densidade de corrente, tempo de aplicação, distância entre eletrodos, tamanho de amostra e rugosidade mínima das superfícies dos dois eletrodos [4]. Até mesmo diferenças no processo metalúrgico de fabricação do alumínio podem gerar diferenças entre duas amostras polidas eletroquimicamente. Levando-se em consideração todas essas imposições, e a necessidade do uso de um número muito grande de amostras, o uso do polimento eletroquímico foi evitado neste trabalho.

O alumínio é muito macio, o que torna o polimento manual de superfícies maiores que 1 cm² muito trabalhoso. Impressões da derradeira lixa utilizada são sempre deixadas durante sua retirada do contato com a superfície; além disso, é praticamente impossível manter uma superfície perfeitamente plana e evitar convexidade nas extremidades das amostras pelo trabalho manual.

Para o polimento das folhas de alumínio foram utilizadas lixas 600, 1200, 1500 e 2000 $mesh$. A reduzida espessura das amostras impede que sejam movimentadas manualmente sobre as lixas abrasivas. Assim, as amostras retangulares foram fixadas sobre uma superfície plana de vidro liso e as lixas foram movimentadas paralelamente às superfícies das amostras (sob água corrente). A pressão de aplicação foi controlada de forma a evitar surgimento de riscas mais profundas. Após o trabalho com lixas, as amostras foram polidas com emulsões de alumina de $1\mu m$, seguidas de pastas de diamante de $1\mu m$ e $1/4\mu m$. A emulsão de alumina foi preparada em água destilada na proporção 1:3 e pulverizada sobre a amostra durante o polimento em álcool. Para o polimento com pasta de diamante, pequenas porções foram colocadas sobre a face do metal e espalhadas com algodão embebido de álcool. A pressão utilizada foi a menor possível. O polimento das amostras de *AlSi13* foi realizado em uma politriz automática Struers modelo Tegrasystem 21 passando pela lixa diamantada de granulometria 220 $mesh$ e panos de polimento de diamante próprios do aparelho Struers.

Após terminado o processo de polimento, as amostras foram mergulhadas em solução 20% vol de detergente Detertec a aproximadamente $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos, para retirada de resíduos dos abrasivos e gorduras. Ao final, foram mergulhadas em acetona e agitadas com ultrassom.

3.3.2 Tratamento Térmico por Recozimento

Conforme pode ser observado do organograma de processos da Figura 34, as amostras de alumínio puro e as de ligas de alumínio foram submetidas a processos de tratamento térmico por recozimento. A técnica também foi empregada em algumas amostras de compósitos magnéticos de alumina e nanofios de FeNi para avaliação das características magnéticas após possíveis modificações estruturais devido aos efeitos térmicos.

De modo geral, o tratamento térmico por recozimento é utilizado com propósito de reduzir tensões internas num material, induzir recristalização e precipitar constituintes dissolvidos na matriz [4]. Quando o recozimento é realizado à temperaturas inferiores à de recristalização do material, seu propósito é estabilizar o material dos estresses internos causados por trabalhos a frio sem que sejam retiradas as propriedades mecânicas intencionalmente introduzidas pelo trabalho a frio. A estrutura dos grãos não muda durante um recozimento até que a

recristalização seja iniciada. Como o recozimento abaixo da recristalização não afeta a microestrutura do material, os efeitos não podem ser detectados por microscopias. Entre os fatores que interferem nos efeitos do tratamento térmico sobre um material, podem ser destacados a composição química do material e as taxa de variação da temperatura.

No caso das ligas de alumínio, o recozimento foi realizado principalmente para reduzir os efeitos dos vários trabalhos de corte e polimentos mecânicos realizados sobre as amostras. Ou seja, reduzir as tensões interiores. O recozimento das amostras de alumínio e das multicamadas metálicas evaporadas sobre silício foi realizado com dois propósitos: melhorar a aderência entre o metal e o silício, que ocorre devido ao fortalecimento das ligações entre os materiais durante um aquecimento em torno da temperatura da liga eutética Al-Si; aumentar o tamanho dos grãos cristalinos do metal para que os contornos de grãos não interfiram na direção dos poros formados pela anodização.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno com controlador de processo N100, e os procedimentos utilizados obedeceram à seguinte seqüência:

1. O forno foi programado para manter uma temperatura de aproximadamente 450°C durante 1,5h. A taxa de elevação de temperatura foi programada para aproximadamente 10°C/min.
2. Os substratos foram colocados dentro de uma “barqueta” feita de folha de alumínio comum. Depois o conjunto foi inserido no interior do tubo de quartzo.
3. O argônio foi aberto para purificar o ambiente do forno e expulsar resíduos de ar e umidade.
4. Após fechada a extremidade e o fluxo de gás argônio controlado pelas válvulas de entrada e saída, o forno foi ligado.
5. Após o recozimento, o forno foi desligado, mas o fluxo de gás mantido. O tubo de quartzo foi empurrado de forma que as amostras fossem retiradas do interior do forno.
6. Após um tempo suficiente para que as amostras atingissem a temperatura ambiente, o gás foi fechado, as amostras retiradas e guardadas em recipiente fechado.

3.4 EVAPORAÇÃO EM ALTO VÁCUO POR FEIXE DE ELÉTRONS

O efeito da colisão de elétrons sobre um alvo em uma câmara de alto vácuo pode ser utilizado para obtenção de filmes metálicos de excelente qualidade e pureza. O esquema geral de funcionamento de um sistema de evaporação por feixe de elétrons está representado na Figura 36, em que os elétrons são gerados da emissão termiônica pelo filamento percorrido por uma corrente elétrica. A aplicação de uma tensão de aproximadamente 5KV entre o filamento e o material evaporante metálico gera um campo elétrico intenso que acelera e dispara os elétrons na forma de um feixe. Este feixe é defletido pela ação do campo magnético, \vec{B} , no interior da câmara e colide na superfície do alvo. A energia cinética dos elétrons é convertida em calor que provoca fusão e evaporação do material do alvo.

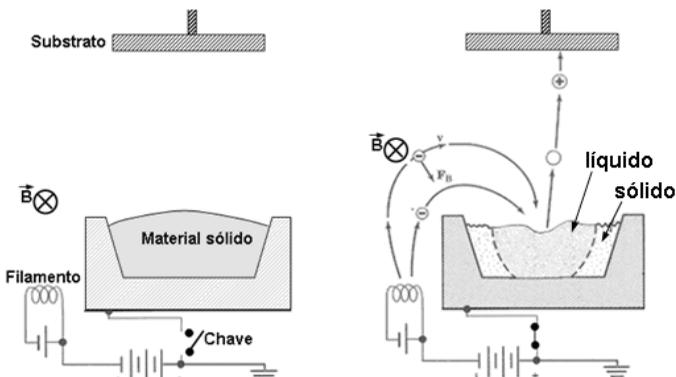


Figura 36 - Esquema de um sistema de evaporação antes e depois de estabelecido o campo elétrico entre o filamento negativo e o metal evaporante, positivo. Adaptado de D. L. Smith [46].

A evaporação por feixe de elétrons é vantajosa porque permite a obtenção de filmes em tempos curtos, devido às altas taxas de evaporação possíveis (superiores a $100\text{\AA}/\text{s}$), e a formação de filmes finos com baixo grau de contaminação, pelo fato de não haver contato entre o recipiente e o material fundido.

Procedimentos gerais - Antes da evaporação do alumínio, os substratos foram submetidos a cuidadosos processos de limpeza em detergentes aquecidos, para retirada de gorduras. As pastilhas de silício foram limpas em solução HF 5% do volume, para dissolução da camada de

óxido de silício nativa. As evaporações foram realizadas numa evaporadora modelo 150-0040 3Kw e-Gun, Thermoionics Laboratory Inc., a taxas de aproximadamente 20Å/min, e sob alto vácuo ($p < 2 \times 10^{-7}$ torr).

3.5 ANODIZAÇÃO

Parte do trabalho foi dedicada à construção de um aparato experimental que permite um melhor controle de temperatura, agitação do eletrólito, e a utilização dos modos galvanostático e potenciostático. Para tanto, foi necessária a compra de fontes de tensão/corrente, de um multímetro dotado de interface e software para aquisição dos dados, e de um agitador magnético. Um sistema de refrigeração foi adaptado à célula eletroquímica para controle da temperatura da solução.

A Figura 37 mostra o primeiro sistema de anodização utilizado com aquisição automática de dados. Nesta montagem, o controle da temperatura e homogeneidade da solução são mantidos pela agitação da solução com um agitador magnético e pela rotação da amostra dentro do eletrólito, pelo uso de eletrodo rotatório (RDE).

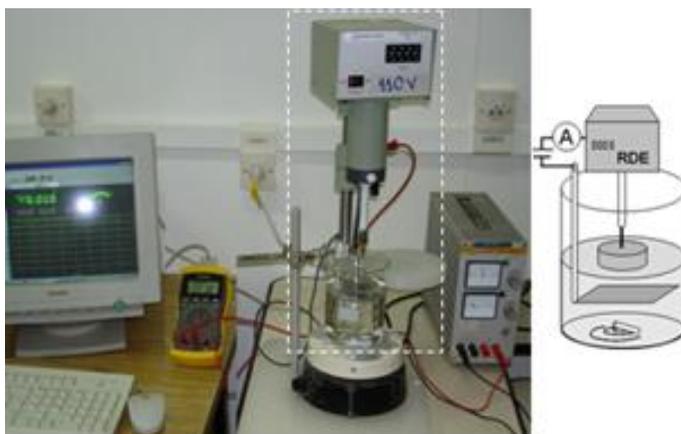


Figura 37 - Aparato experimental de anodização utilizado inicialmente.

Entre as várias adaptações na construção do aparelho de anodização, foi montado um sistema de refrigeração da célula eletroquímica composto por um reservatório dotado de bomba compressora e termostato. O sistema forma um circuito hidráulico que

banha o béquer da solução eletrolítica e possibilita manter temperaturas entre 0°C e 40°C, com passos de 1°C. Para ampliar o regime de anodização foi empregada uma fonte de alimentação programável que permite o controle da tensão (até 500V), modo potenciostático, e da corrente (até 500 mA) no modo galvanostático. A Figura 38 (a) mostra a primeira adaptação para o sistema de temperatura controlada, tanto para corpos de prova na forma de cotonetes da liga AlSi13 bem como para alumínio de baixa pureza em forma de disco. O contra-eletródo utilizado nas anodizações constituía-se de uma folha de platina com dimensões de 2x5 cm². Porém, também foram utilizados eletrodos maiores de aço inoxidável para as amostras de alumínio de tamanho superior a área da lâmina de platina. O detalhe da montagem e o diagrama de blocos do sistema de refrigeração estão apresentados na Figura 39.

O uso dos contra-eletrodos de aço durante tempos longos não foi adequado, pois não são inertes na faixa de potencial utilizada e sofrem dissolução do metal em meio ácido, provocando a contaminação do eletrólito. Desta maneira, estes contra-eletrodos foram substituídos por blocos de grafite de 4x15 cm². A montagem da cuba de anodização após esta adaptação final está mostrada na Figura 40. O esquema apresenta uma representação fiel da disposição dos eletrodos e do caminho percorrido pela água de refrigeração.

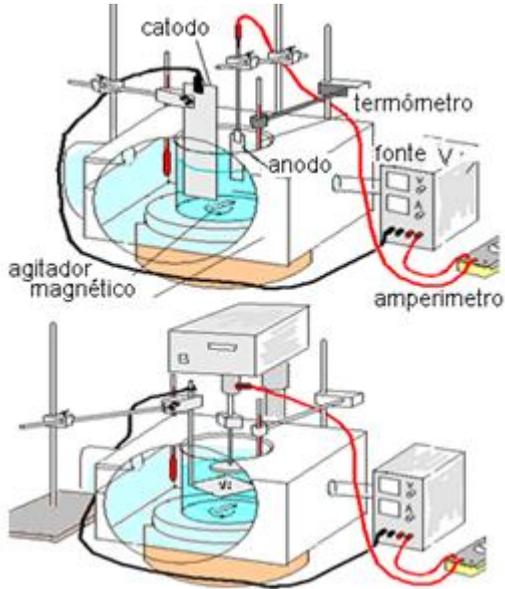


Figura 38 - Primeira adaptação do sistema de refrigeração do eletrólito. Em cima, esquema para filmes de Al evaporado e liga AlSi13; em baixo, adaptação para discos de alumínio comercialmente puro.

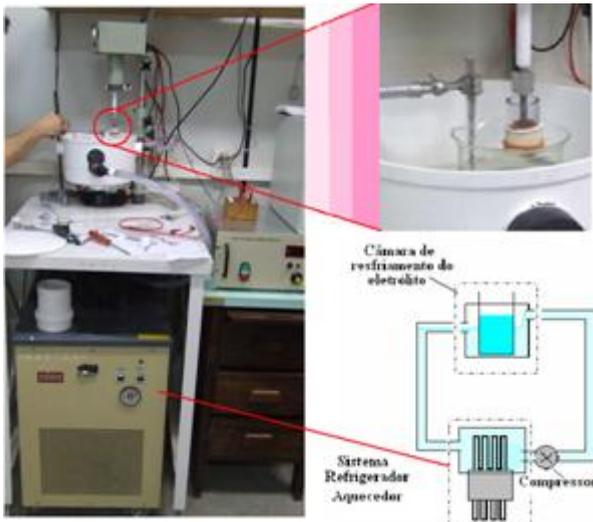


Figura 39 - Detalhes da célula de anodização e diagrama esquemático do sistema de refrigeração do eletrólito.

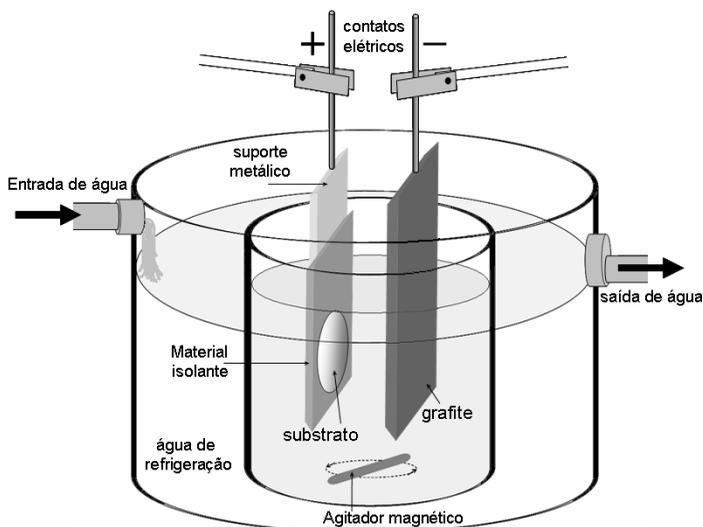


Figura 40 - Representação da versão final da cuba eletrolítica utilizada para anodização.

Procedimentos gerais - As amostras de alumínio de diferentes áreas foram dispostas como anodo em solução de ácido oxálico 0,3M e ácido fosfórico 5% vol., sob agitação vigorosa e mantidos a temperaturas fixas entre 10°C e 30°C. Foram aplicados regimes potenciostáticos de 40 a 70V. Nos regimes galvanostáticos, foram aplicadas densidades de corrente de aproximadamente 5 a 7 mA/cm². As medidas de corrente e tensão elétrica foram registradas por um multímetro digital com interface RS232 conectado a um microcomputador. Duas fontes foram utilizadas: uma de 500V-0,5A para experimentos em regime galvanostático, e uma de 50V-1A para potenciostático.

3.6 ELETRODEPOSIÇÃO

As eletrodeposições foram realizadas numa célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato da EG&G modelo 362, com interface conectada a um microcomputador e que possibilita registros de potenciais e correntes obtidas durante a realização dos experimentos. O arranjo experimental empregado está representado na Figura 41. Nos terminais da célula foram colocadas as amostras de alumina porosa, que atuaram como eletrodos de trabalho (ET), uma folha de platina foi utilizada como contra-eletródo (CE), e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano. Os modos de deposição utilizados foram galvanostático, corrente pulsada, tensão pulsada e deposição por varredura de potencial. A solução eletrolítica foi preparada com água deionizada contendo sulfatos metálicos do tipo $MSO_4 \cdot xH_2O$, sendo M: Fe, Ni ou Co; e x o coeficiente estequiométrico da água nestes sais.

Todo processo de eletrodeposição foi realizado à temperatura ambiente e as amostras em folhas de alumina foram eletrodepositadas sob vibração mecânica geradas por um sistema vibratório (Figura 41), de forma que a concentração da solução foi mantida constante.

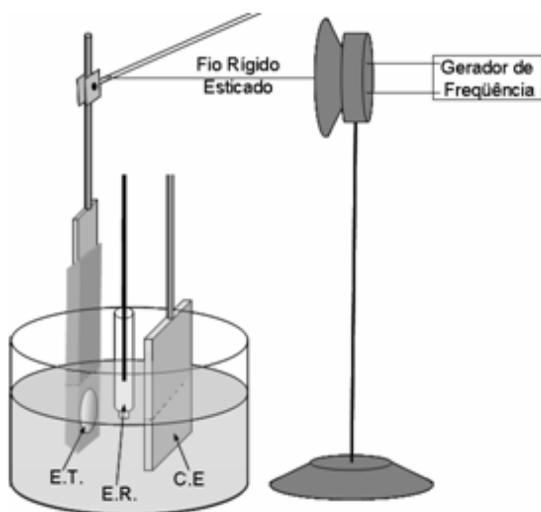


Figura 41 - Cuba eletrolítica de eletrodeposição e dispositivo de vibração mecânica.

3.7 TRATAMENTOS APÓS ANODIZAÇÃO

Alargamento dos poros: algumas amostras de alumínio anodizadas foram mergulhadas em solução de ácido fosfórico à temperatura ambiente para se obter uma redução da espessura da camada de barreira e alargamento de poros. A alumina das amostras destinadas à reanodização foi totalmente dissolvida em banhos de solução mista de ácido fosfórico e crômico, sob altas temperaturas ($T \approx 60^\circ\text{C}$).

Dissolução do alumínio: Para obtenção de membrana de pura de alumina pela retirada completa do alumínio, foram utilizadas duas metodologias: (a) o metal foi dissolvido em solução 0,1 molar de CuCl_2 e 20% do volume de HCl , à temperatura ambiente, ou (b) pela dissolução eletroquímica em solução HCl_4 e 30% de álcool CH_3OH . Neste segundo caso, a amostra de alumínio anodizada foi disposta no pólo positivo e o eletrodo negativo usado foi um bastão de grafite. Aplica-se uma tensão nos terminais e ocorre reação de redução do alumínio do eletrodo. O preparo desta solução exige cuidados extremos devido à alta atividade química e energia gerada nas reações entre os dois compostos sob ação da tensão elétrica, podendo provocar até uma explosão. O álcool etílico foi adicionado ao ácido perclórico dentro de um béquer sob contínua refrigeração. Devido à alta atividade química entre a solução e compostos orgânicos, nenhum material desta natureza foi posto em contato com solução, e todo tipo de máscaras de amostras utilizadas em etapas anteriores, como esmaltes, fitas plásticas e ceras foram devidamente retiradas. A amostra foi imersa verticalmente dentro da solução e separada do eletrodo de grafite (o catodo) por aproximadamente 2 cm. O béquer foi mantido num banho térmico de água e gelo para que a temperatura da solução fosse mantida inferior a 50°C durante a passagem da alta densidade de corrente elétrica pelo circuito.

3.8 SOLUÇÕES QUÍMICAS EMPREGADAS

A seguir, estão listadas as composições básicas das soluções utilizadas no trabalho, que foram todas preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de resistividade superior a 18 MΩ.cm.

Tabela 5 - Composição das soluções dos processos químicos e eletroquímicos.

1	Anodização e reanodização;	<ul style="list-style-type: none"> • (COOH)₂ 0,3M. • H₃PO₄ 5% vol.;
2	Dissolução completa de alumina;	<ul style="list-style-type: none"> • H₂CrO₄ 0,2M + H₃PO₄ 0,4M • 2. 20g/l H₂CrO₄ + 35ml/l H₃PO
3	Dissolução parcial de alumina para alargamento de poros;	<ul style="list-style-type: none"> • H₃PO₄ 5% vol.
4	Redução de barreira por anodização;	<ul style="list-style-type: none"> • (COOH)₂ 0,3M: ácido oxálico.
5	Dissolução eletroquímica de alumínio	<ul style="list-style-type: none"> • HCl 70% vol + CH₃OH
6	Dissolução química de alumínio	<ul style="list-style-type: none"> • CuCl₂ 0,1M + HCl 20% vol
7	Eletrodeposição de FeNi	<ul style="list-style-type: none"> • FeSO₄.7H₂O 0,03M, NiSO₄. 6H₂O 0,7M, H₃BO₃ 0,4M, NiCl₂ 0,02M e sacarina • FeSO₄.7H₂O 0,5M, NiSO₄. 6H₂O 0,5M, H₃BO₃ 0,3M, NiCl₂ 0,02M
8	Eletrodeposição do Co	<ul style="list-style-type: none"> • CoSO₄ 26mM + Na₂SO₄ 0,5M+H₃BO₃ 0,5M
9	Dissolução completa de alumina molde de nanofios	<ul style="list-style-type: none"> • NaOH 1M

CAP. 4 - PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS E RESULTADOS

4.1 ANODIZAÇÃO DE LIGAS Al-6063 E Al-6351

As primeiras amostras obtidas para a realização de todo o trabalho foram os discos da liga de alumínio comercial 6063 e 6351. As amostras passaram por uma série de testes de polimentos até serem obtidas superfícies regulares e de aspectos especulares. Esta condição de polimento mecânico “ideal” foi utilizada como metodologia no polimento das demais amostras.

Rugosidade superficial - Após o polimento em suspensão de diamante, a superfície do material foi analisada através de uma varredura de microscopia de força atômica (AFM). A imagem mostrada na Figura 42, e indica uma rugosidade média quadrática de 2,27 nm para a amostra estudada.

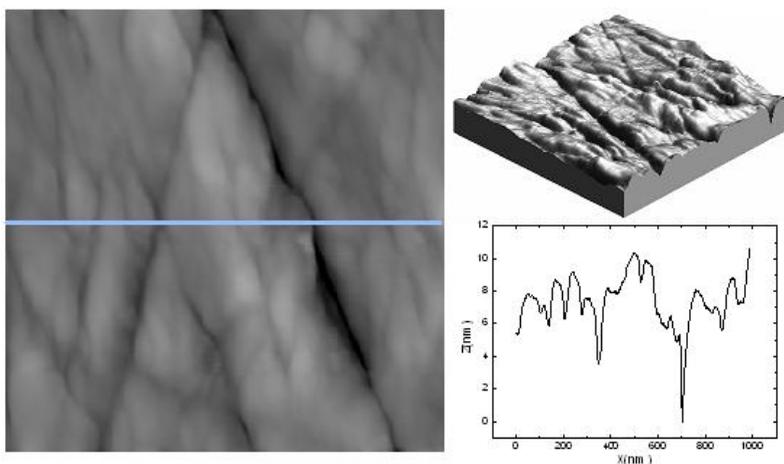


Figura 42 - Em seqüência, imagens e análise obtidas por AFM da superfície polida do alumínio comercialmente puro. Na primeira ilustração, imagem 2D ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) e seguida da imagem 3D para mesma região. A linha traçada sobre a imagem apresenta o perfil indicado no gráfico.

Composição da amostra - A composição do alumínio foi analisada com uso do microscópio de eletrônico de varredura, MEV, dotado de sonda de raios X para análise química por espectroscopia de energia dispersiva, EDS (ou EDX). A sonda fornece um espectro com os picos dos elementos que compõem a amostra. A análise da fase mostrada da

imagem ampliada 800 vezes (região em destaque na Figura 43) confirma a composição química especificada pelo fornecedor, secção 3.2.

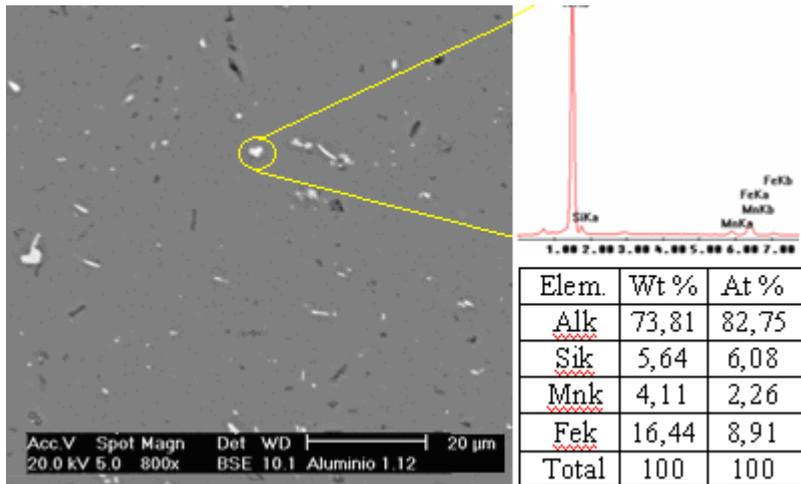


Figura 43 - Micrografia da amostra antes de ser anodizada com aumento de 800 vezes e o espectro EDS obtido para pontos localizados sobre as regiões ricas em precipitados (os pontos brancos).

4.1.1 Montagem do Eletrodo

Após o polimento das amostras, os discos de alumínio de espessura aproximadamente 3 mm, foram cuidadosamente limpos em ultrassom com detergente em água, e acetona. Para anodização, foi preciso adaptar uma máscara que isolasse completamente a lateral e as costas da amostra do contato com o eletrólito. Este isolamento foi obtido com uso de fitas veda rosca e pedaços cilíndricos de tubos plásticos de uma polegada de diâmetro. O esquema da montagem está representado pela Figura 44.

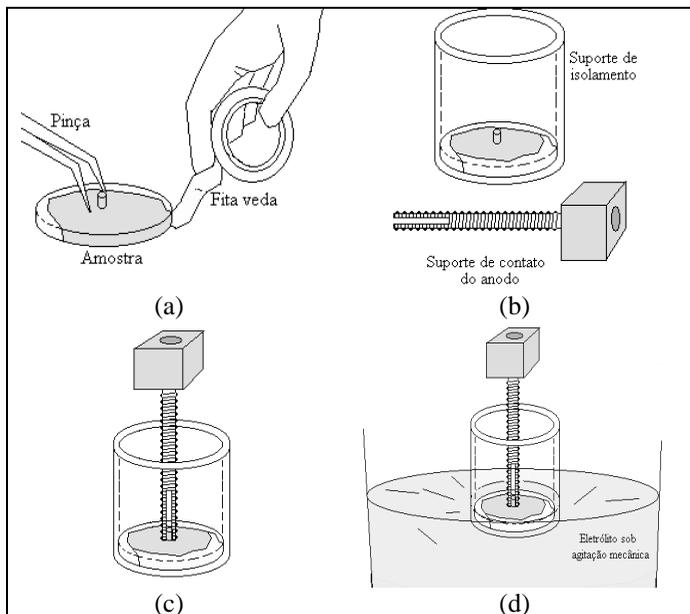


Figura 44 - Isolamento da amostra em disco para anodização. Em (a) isolamento lateral com fita veda-rosca. Em (b), suportes de contato elétrico e suporte protetor transparente. Em (c), suportes adaptados para experimento e, em (d), esquema do sistema em funcionamento.

4.1.2 Anodização à Temperatura Não Controlada

Anodização - As primeiras anodizações foram realizadas com sistemas rudimentares (descrito na seção 3.2) e não havia controle de temperatura por sistema de refrigeração, nem por agitação do eletrólito. Além disso, não havia um sistema confiável para coleta de dados durante a anodização: as medidas foram feitas com uso de um cronômetro e anotação da observação visual do multímetro. O gráfico apresentado na Figura 45 é o resultado de uma das primeiras anodizações cujas amostras foram micrografadas, realizada em ácido oxálico a 50V e inicialmente à temperatura ambiente. A escala de tempo mostra que o intervalo de tempo entre cada dado coletado foi muito grande (cerca de 30s), portanto, muito maior tempo do que o registrado nos experimentos posteriores após a obtenção do multímetro interfaceado (1s para cada aquisição). A medida de temperatura foi realizada com um termômetro comum, e os valores foram anotados para os mesmos instantes da corrente. As escala à direita do gráfico de anodização em que uma alta

densidade de corrente foi alcançada (acima de 30 mA/cm²). O volume de eletrólito utilizado também foi menor que o usual (apenas 200 ml) de 500 ml. Pode ser observado pelo gráfico que existe correlação entre o aumento da temperatura e o aumento da densidade de corrente; no entanto, intervalos tão grandes de coleta de dados impossibilitam a descrição de uma função mais acurada.

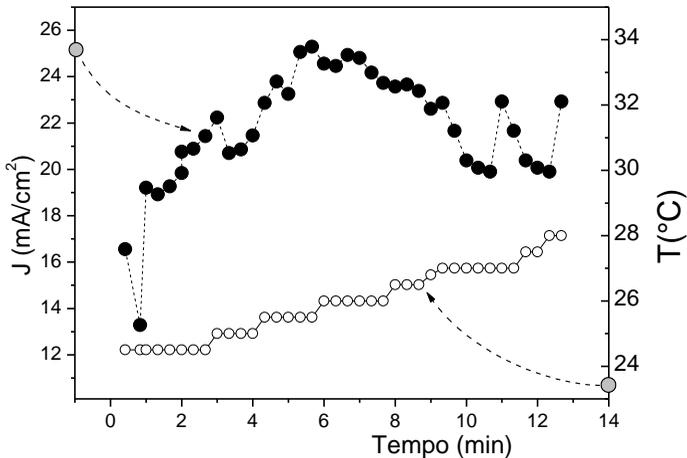


Figura 45 - Variação da densidade de corrente (direita) e variação da temperatura (esquerda) com o tempo de anodização.

Alargamento - Após desligado o circuito, a amostra foi rapidamente lavada em água deionizada, mergulhada em acetona e agitada por ultrassom durante 10 minutos. Em seguida, foi seca sob jato de hidrogênio e mergulhada em solução de ácido fosfórico por 50 minutos para alargamento dos poros. Depois de retirada do ácido, a amostra foi novamente limpa e seca pelos mesmos processos anteriores e guardada em atmosfera de nitrogênio.

Caracterização - As imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 46 e 47. Para obtenção da imagem lateral, foi feito um corte profundo na parte posterior da amostra, sem que a face anodizada fosse atingida. Em seguida, foi mergulhada em nitrogênio líquido por 20 minutos, e partida abruptamente na direção da fenda do corte.

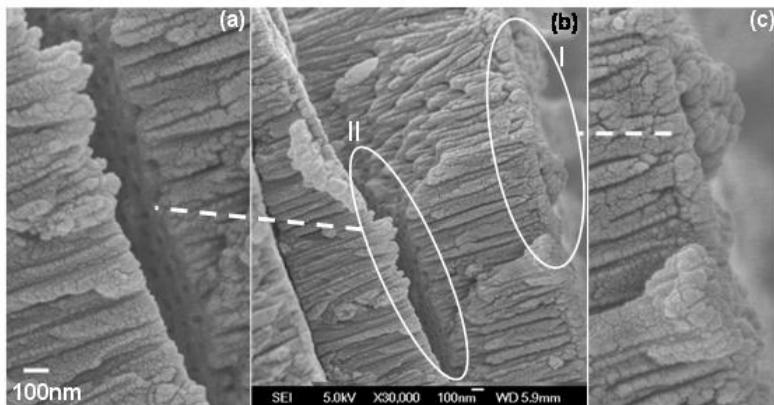


Figura 46 - Imagem FE-SEM lateral da amostra apresentada na Figura 50. Em (a), ampliação dos poros na fratura paralela à superfície da alumina. Em (c), detalhe da superfície externa irregular da alumina

Das imagens da Figura 46 pode ser observada a natureza não uniforme da superfície mais externa da alumina (destacada pela elipse I) e uma maior regularidade nas dimensões dos poros das camadas mais profundas (elipse II). Os poros são profundos e perpendiculares à superfície. A não uniformidade superficial, que se deve a imperfeições inevitáveis do alumínio, pode ser reduzida por melhorias nos processos e polimentos, e também pela remoção da camada mais externa, por exemplo, a partir da fratura mostrada na figura. A imagem da Figura 47 mostra a natureza granular e policristalina das paredes dos poros. Nota-se a possibilidade de interconexões entre os poros para tempos maiores de exposição ao ácido fosfórico.

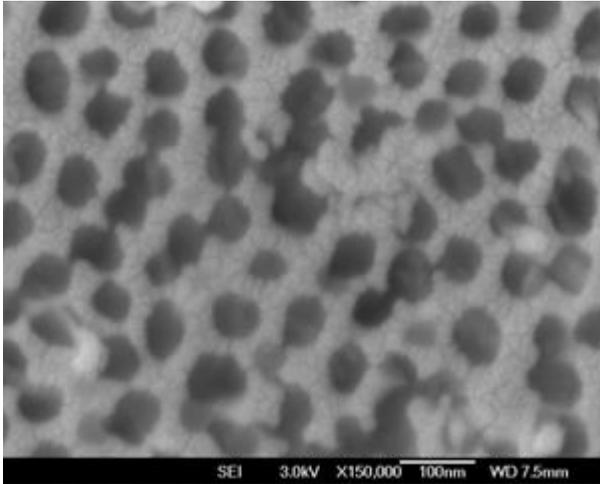


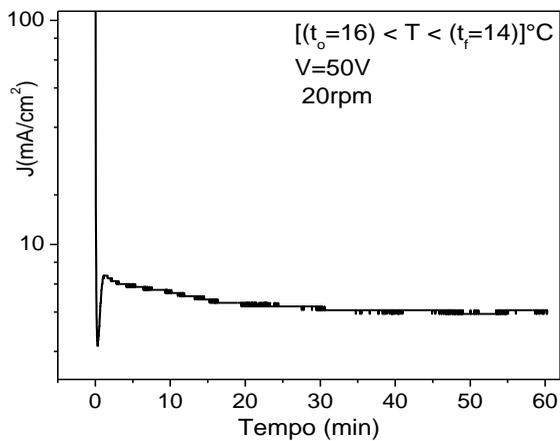
Figura 47 - Imagem FESEM frontal de superfície após anodizada e mergulhada por 50min em ácido fosfórico.

4.1.3 Controle da Temperatura por Rotação do Eletrodo

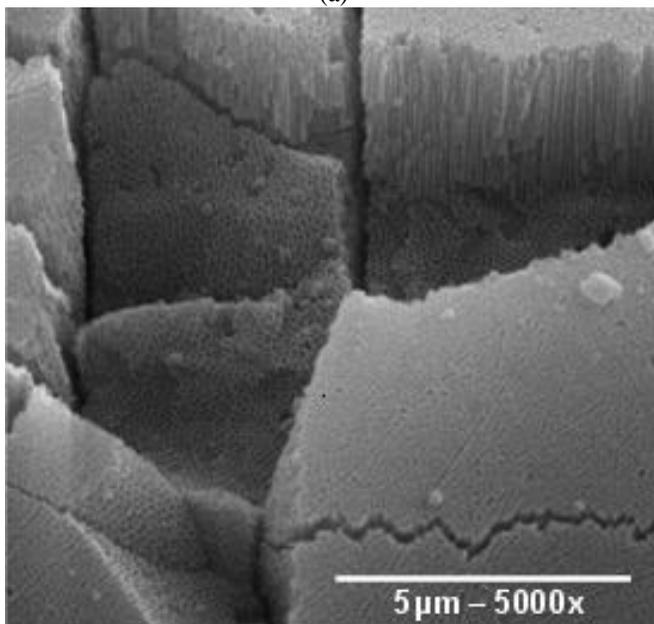
O resultado seguinte foi obtido a partir da tentativa de controlar a temperatura da solução pela rotação da amostra no eletrólito utilizando um eletrodo rotatório, RDE. Neste caso, a amostra é posta em rotação com a face mergulhada no eletrólito.

A curva de anodização está apresentada na Figura 48 (a), em que a amostra foi mantida com rotação constante de 20 rotações por minuto. Com este artifício, e também com uso de um agitador magnético a temperatura foi mantida entre 14 e 16 °C. Após anodização por 1 h, o alumínio foi mergulhado em ácido fosfórico, com os mesmo procedimentos de limpeza e secagem adotados nos experimentos anteriores.

A imagem da Figura 48 (b), obtida por MEV, permite observar a alta densidade de poros presentes na superfície do alumínio após anodização. Os poros apresentam estruturas tubulares e perpendiculares à superfície. Observa-se que a regularidade dos poros é maior neste caso que no caso do experimento anterior.



(a)



(b)

Figura 48 - Densidade de corrente por tempo para amostra anodizada em rotação e sob agitação, em (a). Em (b), imagem MEV da amostra anodizada nas condições (a).

A imagem frontal na Figura 49 foi obtida para outra região da mesma amostra da Figura 48. Observa-se maior regularidade na distribuição dos poros nos sulcos gerados pelo polimento mecânico, o que revela uma tendência de nucleação de poros nas irregularidades da superfície. Os resultados sugerem sugerir que a nucleação dos poros é mais eficiente em contornos de grãos cristalográficos, em interfaces entre alumínio e elementos de liga, e em impurezas existentes na matriz.

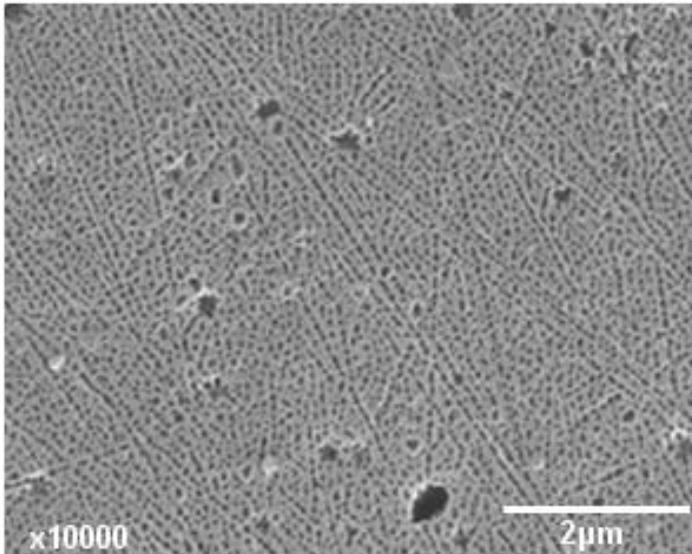


Figura 49 - Imagem frontal obtida por SEM de superfície de alumina obtida para amostra mantida à temperatura praticamente constante e mantida por 50min em H3PO4 0,4 M.

4.1.4 Nanofios de Alumina Obtidos da Anodização

Nos experimentos realizados sem controle de temperatura, as reações químicas de oxidação provocam formação e corrosão descontrolada da camada óxida. A imagem da Figura 50 amostras indica a presença de regiões bastante danificadas ou queimadas pela ação conjunta dos agentes de oxidação (o campo elétrico e o ataque químico) em altas temperaturas. Podem ser observados poros de diâmetros da ordem de micrometros e bastante irregulares. Na imagem estão destacadas duas zonas, onde Z1 é mais contínua que Z2.

Condições de Anodização

Temperatura inicial: 22°C.
Tensão: 50V, Tempo: 60 min.
Rotação: 199 rpm

Tempo (min)	Valor médio J (mA/cm ²)
4 – 7	10,6
7 – 13	10,8
13 – 27	11,4
27 – 54	11,9
54 – 60	12,2

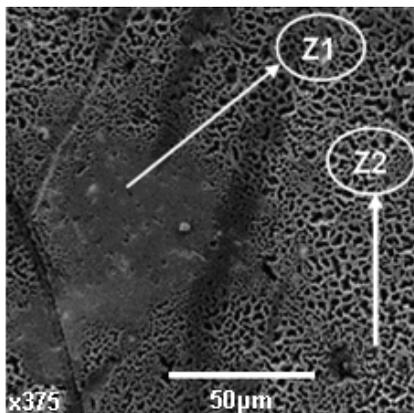


Figura 50 - Em (a), Condições de anodização de amostra sem controle de temperatura, e em alta rotação (200 rpm). Em (b), imagem com aumento de apenas 375 vezes que apresentam cavidades macroscópicas.

Na imagem mais detalhadas da zona 1, apresentada na Figura 51 (a), destaca-se uma grande cavidade, provocada provavelmente pelo ataque eletroquímico da superfície. A imagem com aumento de 30000 vezes mostra que a região Z1, aparentemente lisa, apresenta poros em toda a superfície, mas a estrutura dos poros é bastante irregular e de paredes danificadas.

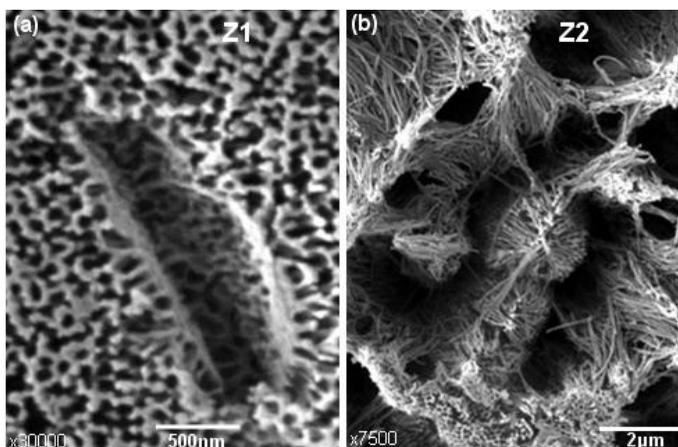


Figura 51 - Em (a), detalhe da região mais compacta apresentada na Figura 49, zona Z1. Observam-se poros conectados e irregulares. Em (b), Imagem da região mais rugosa, a zona Z2.

A imagem da zona 2 apresenta contornos das cavidades e a presença de nanofios, mostrados em (b). Aparentemente, a dissolução das paredes dos poros da alumina produz tubos nanométricos de alumina. Na imagem, a matriz está quase completamente dissolvida, e os fios estão presos pela alumina residual que deve estar fortemente ligada ao alumínio na base da matriz. Esses nanofios têm aspecto de cerdas de escovas, e apresentam grande uniformidade em espessura e comprimento. Essa formação pode ter ocorrido graças às altas temperaturas alcançadas pela solução sem nenhum mecanismo de refrigeração e controle de temperatura. O esquema apresentado na Figura 52 representa um modelo explicativo para a formação dos nanofios de alumina durante anodização, a partir da dissolução das paredes dos poros da alumina. Os diâmetros dos poros aumentam até que entrem em contato e “vazam”, restando apenas as colunas de aspecto triangular comprimida entre três poros adjacentes.

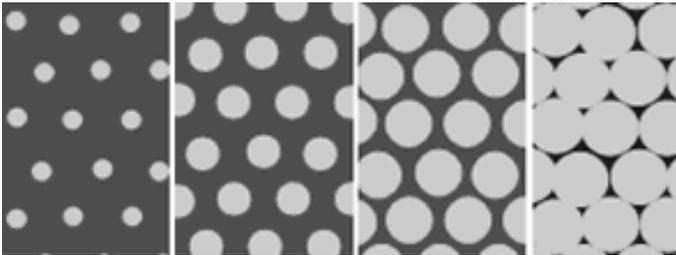


Figura 52 - Representação esquemática de um possível mecanismo de formação dos nanofios de alumina.

4.2 ANODIZAÇÃO DE LIGAS AlSi13

As imagens apresentadas na Figura 53, obtidas de microscopia óptica e eletrônica de varredura para amostras de alumínio especularmente polidas, revelam um material com a estrutura característica de uma liga eutética de alumínio-silício (12% Si). A composição química das fases observadas é apresentada nos espectros EDS da Figura 54.

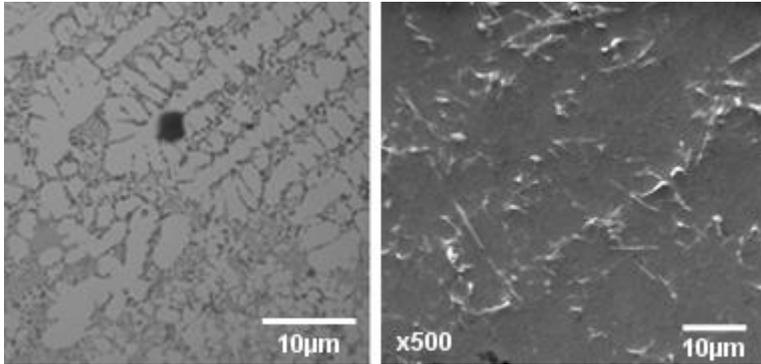


Figura 53 - À esquerda: imagem obtida por microscópio ótico (500x) que revela material uniforme com características da liga eutética Al-Si e rico em precipitados. À direita, imagem MEV da fase eutética mais escura e os precipitados nas regiões mais claras.

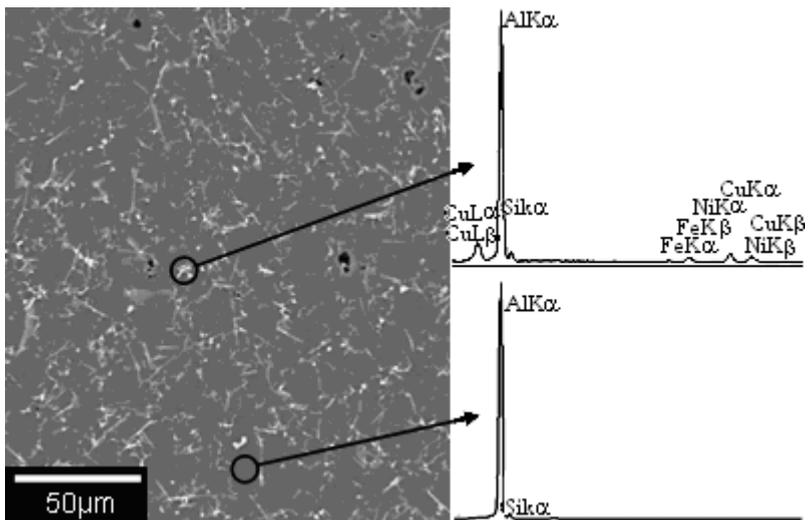


Figura 54 - Análise de composição EDS para regiões destacadas de fases mais pobres em precipitados (em cima), e regiões mais ricas em precipitados (em baixo). A análise foi obtida para aumento de 250 vezes.

A partir destas imagens pode-se esperar a formação de superfícies porosas com irregularidade na distribuição de poros, porque os elementos precipitados ou em segunda fase alteram substancialmente os mecanismos de transporte de íons, espécies ejetadas para o eletrólito e parâmetros de solubilidade do óxido.

4.2.1 Camada Óxida em Ligas AlSi13

Para o processo eletroquímico, a diferença de potencial elétrico entre o anodo (amostra) e o catodo de aço foi constante de 50V, com a célula eletrolítica mantida a 19°C. O processo foi realizado para dois diferentes tipos de eletrólitos: uma solução aquosa de ácido oxálico em concentração de 0,3 molar e outra de ácido fosfórico de 5% no total do volume. Os dois conjuntos de experimentos foram realizados para tempos diferentes.

Na Figura 55 é apresentada uma imagem de MEV da superfície da liga anodizada em ácido oxálico durante 60 minutos à temperatura constante de 19°C. A ampliação em (b) indica que os poros são muito pequenos. Isto compromete possíveis aplicações baseadas no preenchimento por partículas e aglomerados.

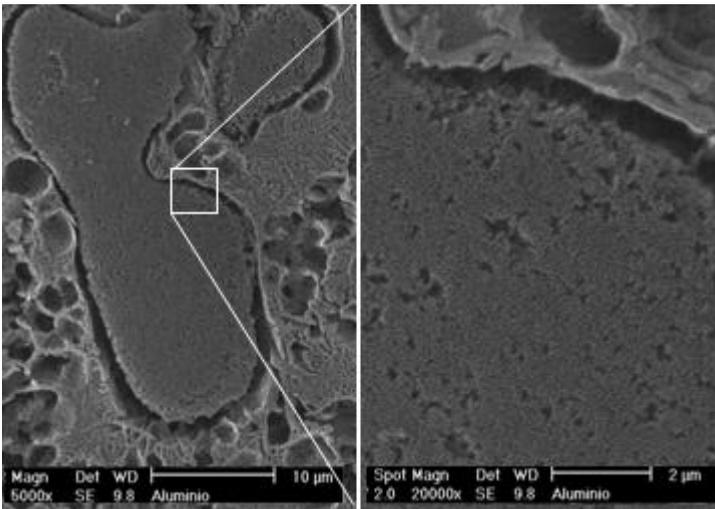


Figura 55 - Imagens da camada óxida obtida em ácido oxálico com tempos de anodização superiores a 30 min. A ampliação mostrada na segunda imagem, revela formação da camada porosa nas regiões entre precipitados.

Na Figura 56 é apresentada uma imagem de MEV da superfície da liga anodizada em ácido fosfórico durante 60 minutos, que revela poros muito maiores que os obtidos na solução oxálica. As imagens com aumento de 40000 vezes revelaram poros com diâmetro médio de aproximadamente 125 nm; e densidade de cerca de 8 poros/ μm^2 .

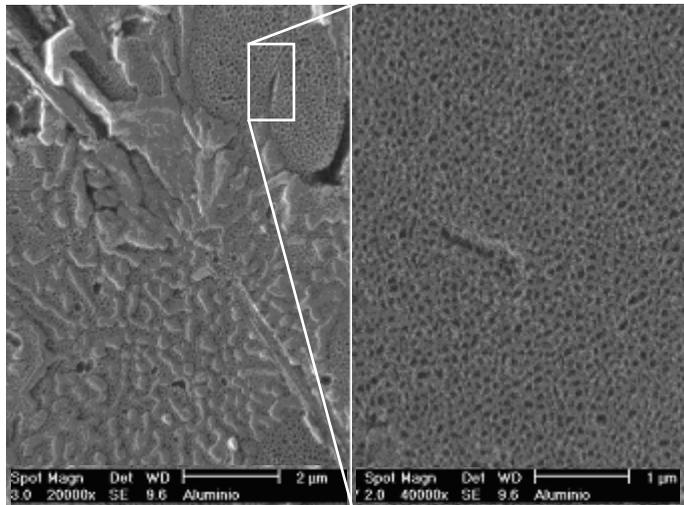


Figura 56 - Micrografias da amostra de liga anodizada durante 60 minutos em ácido fosfórico, com aumento de 20000 vezes. À direita, aumento de 40000 vezes.

4.2.2 Ensaios Tribológicos de Ligas AlSi13

Para obter informações experimentais sobre propriedades tribológicas das ligas AlSi13, contendo ou não camada superficial de alumínio anodizado, foram preparadas amostras em diferentes condições experimentais e submetidas a testes tribológicos. As amostras foram polidas mecanicamente, em condições idênticas. As anodizações foram realizadas em eletrólitos diferentes, porém para mesmos tempos e temperaturas. O único tratamento dado à amostra Al05 foi o polimento mecânico. As condições de preparo das amostras estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de preparo para ensaios de tribológicos.

Amostra	Anodização	Alargamento
Al01	Fosfórico (5% vol) 16°C, 60 min.	-
Al02	Oxálico (0,3M) 16°C, 60 min.	-
Al03	Oxálico (0,3 M) 16°C, 60 min.	Fosfórico (5% vol), 22°C, 60 min.
Al04	-	-

Nos ensaios de microabrasão, foi utilizada uma esfera de 30 mm, um mistura abrasiva de água destilada e SiO_2 (37,5g abrasivo/50g água) e uma carga estática de 0,5N. A rotação do eixo foi mantida constante em 150 rpm, o que representa uma velocidade entre a esfera e a superfície da amostra de 0.11m/s. Foram realizados ensaios em intervalos regulares de tempo (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 minutos) e no mesmo local, de modo a detectar-se a ocorrência do regime permanente de desgaste. A Figura 57 apresenta a evolução do coeficiente de desgaste com o tempo para as amostras estudadas. Em todos os casos, após um tempo de 4 minutos, o coeficiente de desgaste torna-se estacionário. Para Al05, o coeficiente de desgaste cai nos instantes iniciais e após 4 minutos estabiliza-se em um patamar. Para as amostras anodizadas, o coeficiente de desgaste inicialmente cresce, mas torna-se constante em um patamar menor, com relação à amostra polida.

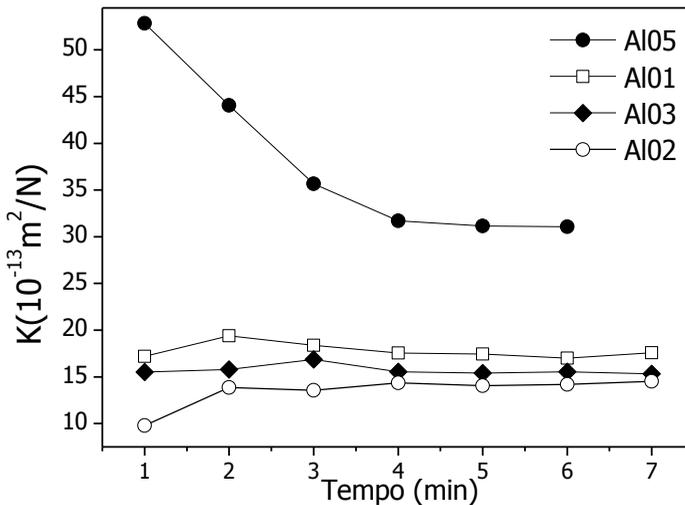


Figura 57 - Evolução do coeficiente de desgaste em função do tempo.

A amostra não anodizada, Al05, apresentou desgaste bastante superior às amostras não-anodizadas, evidenciando a importância do processo de anodização no aumento na resistência ao desgaste abrasivo para esses materiais. A amostra Al02, anodizada em oxálico, apresentou a maior resistência à abrasão, que é ligeiramente superior à apresentada pela amostra anodizada em fosfórico, Al01. Porém, Al03, anodizada em oxálico e pós-tratada com alargamento dos poros, apresentou uma

ligeira queda na sua resistência ao desgaste abrasivo. Estes resultados devem-se ao fato de que a alumina formada por anodização é mais espessa e dura que a alumina natural de Al₂O₃. A camada formada em ácido fosfórico contém poros maiores (paredes de poros mais finas) que a formada em ácido oxálico, o que a torna mais frágil. O alargamento dos poros de Al₂O₃ também a torna mais frágil.

4.3 ANODIZAÇÃO DE LIGAS AL-1020 E AL-3105 POR PERIODOS LONGOS E ORGANIZAÇÃO DOS POROS

Nesta parte do trabalho, as amostras de alumínio foram submetidas a diferentes tempos de anodização e a camada óxida foi completamente removida com solução crômico-fosfórica. Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) do alumínio remanescente da decapagem da alumina.

4.3.1 Aspecto das Curvas de Anodização

Para manter fixa a área anodizada, toda face não polida e os contatos elétricos dos fios foram revestidos com uma camada grossa de cera de vela derretida, deixando exposta apenas a face polida com dimensões 1,0 cm x 8,3 cm. A amostra foi mergulhada na solução a 20°C sob agitação. Após duas horas de anodização, foi retirada e enxaguada em água destilada, seguido de banho em álcool etílico, e seca com gás nitrogênio. Uma parte de face anodizada de aproximadamente 1cm² foi coberta com cera, e a amostra foi novamente mergulhada para nova anodização de duas horas. Este processo foi repetido até que a última porção da amostra sofresse uma anodização total de 16h. As curvas de anodização para cada etapa estão apresentadas na Figura 58. Dos gráficos, podemos observar as separações entre os valores de corrente, que correspondem às áreas cada vez menores após cada retirada da amostra. A densidade de corrente é aproximadamente constante.

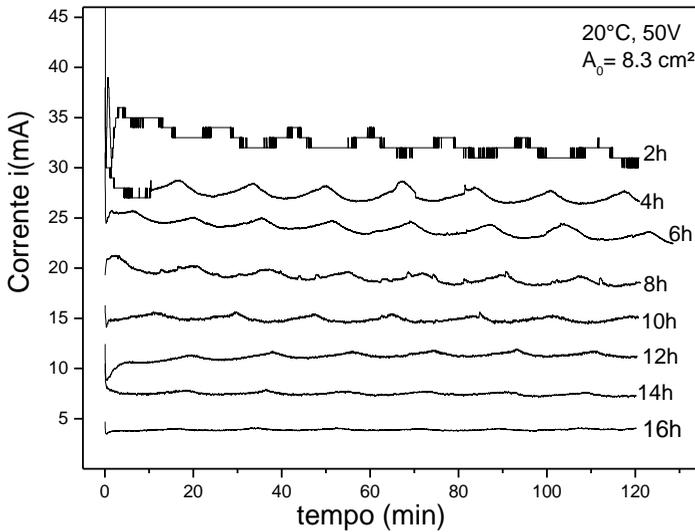
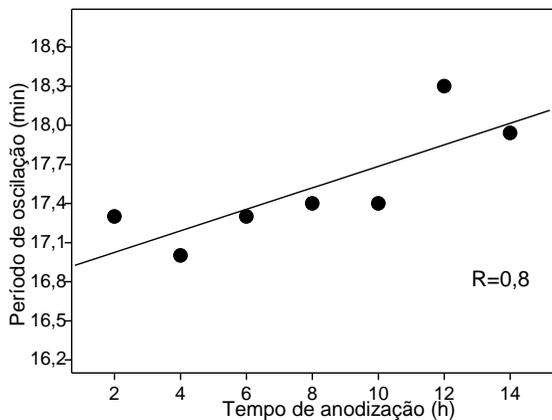
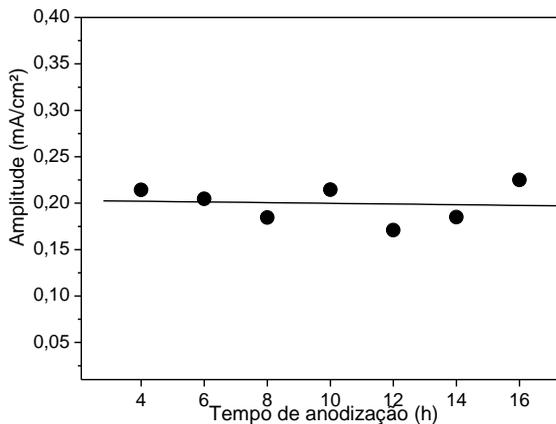


Figura 58 - Curvas de anodização de uma mesma amostra após redução sucessiva da área em contato com eletrólito. A curva identificada como 2h equivale às duas primeiras horas de anodização, 4h às duas horas seguintes, etc.

Cada uma das curvas apresenta oscilações regulares e de períodos constantes. Entre uma curva e outra são pequenas as diferenças de períodos, mas a avaliação dessas diferenças, indicada pelo gráfico da Figura 59 (a), sugere que para os tempos maiores ocorre um aumento das distâncias entre os máximos de corrente. Conforme indica a regressão linear dos pontos do gráfico, existe uma forte correlação entre o tempo de anodização e o ligeiro aumento do período de oscilação (ou diminuição da frequência de ocorrência dos picos da corrente). Não foi encontrada nenhuma referência bibliográfica que trate das oscilações de corrente. Como as principais diferenças na amostra entre uma anodização e outra são as profundidades cada vez maiores dos poros e as cada vez menores áreas expostas à solução anodizante, é possível que pelo menos um destes fatores seja responsável pela variação da frequência de oscilação da corrente.



(a)



(b)

Figura 59 - Em (a), variação dos períodos de oscilação das curvas de anodização. Em (b), comportamento da amplitude de oscilação da corrente em função do tempo de anodização.

No gráfico (b) da Figura 59 é apresentado o comportamento da amplitude de oscilação da densidade de corrente e os tempos de anodização. Pode ser observado que praticamente não existe variação da amplitude ao longo do tempo total de anodização, mesmo para os poros mais profundos.

4.3.2 Nanoimpressões no Alumínio.

Uma representação do aspecto da amostra após as 16h de anodização pode ser visualizada pela Figura 60 (a). Do esquema, observa-se que acima dos degraus do substrato metálico, correspondentes a cada duas horas de oxidação, é formada a camada de alumina porosa. A decapagem do substrato, por dissolução seletiva do óxido, reduz a amostra a uma folha de alumínio de superfície escalpada, conforme indica o esquema da Figura 60 (b).

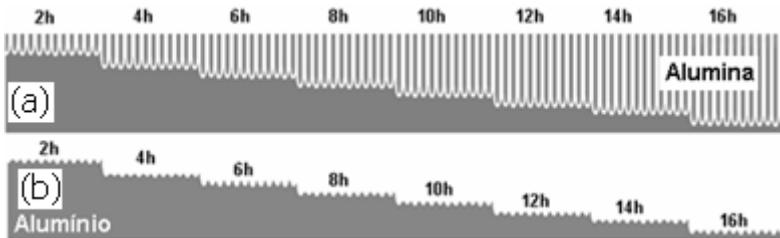


Figura 60 - Representação do aspecto da amostra após consecutivas anodizações. As dimensões representadas não correspondem à escala real.

Após anodização, a camada de cera foi retirada da amostra, esta foi limpa em álcool e acetona sob agitação ultra-sônica. A camada de alumina foi retirada por imersão em solução crômico-fosfórica a 70°C, e mantida por aproximadamente 2h. Após dissolvido completamente o óxido, a amostra retirada e novamente limpa em água destilada, álcool e acetona. Para avaliar a superfície do metal após a retirada da alumina nas etapas da anodização, cada pedaço foi recortado e afixado com cola prata no porta amostras do microscópio (*stub*). As imagens foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura do LCME.

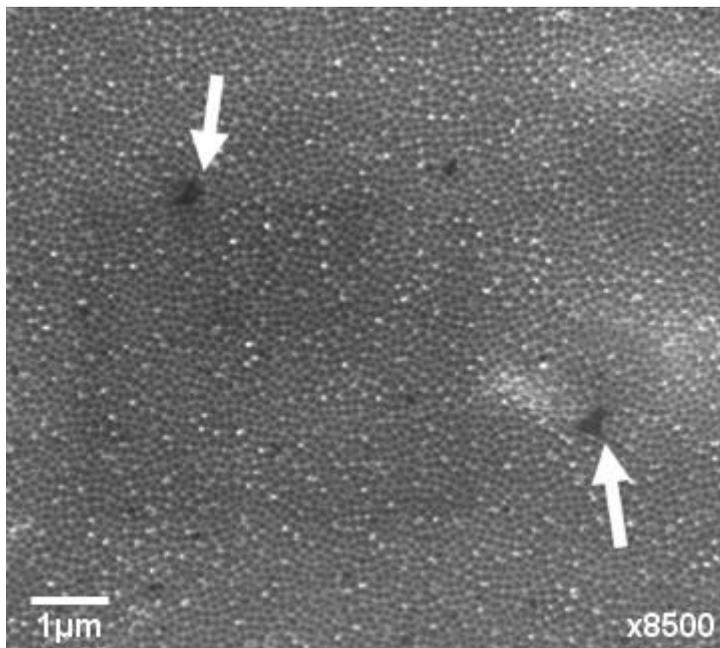


Figura 61 - Imagem FE-SEM da superfície do alumínio após decapagem da camada anodizada por 6h.

Conforme observado da Figura 61, a superfície é completamente recoberta por círculos minúsculos de distribuição aparentemente uniforme (uma área de aproximadamente $150 \mu\text{m}^2$). As grandes cavidades, como as apontadas na imagem, são originadas pelos desbastes durante o processo de preparo da superfície para anodização. Imagens mais aproximadas da superfície indicam que os círculos são, na verdade, indentações nanométricas de formas côncavas, que são formadas durante a anodização pela frente de poros da camada óxida. As imagens de maior aproximação para os vários trechos de diferentes anodizações são apresentadas na Figura 62.

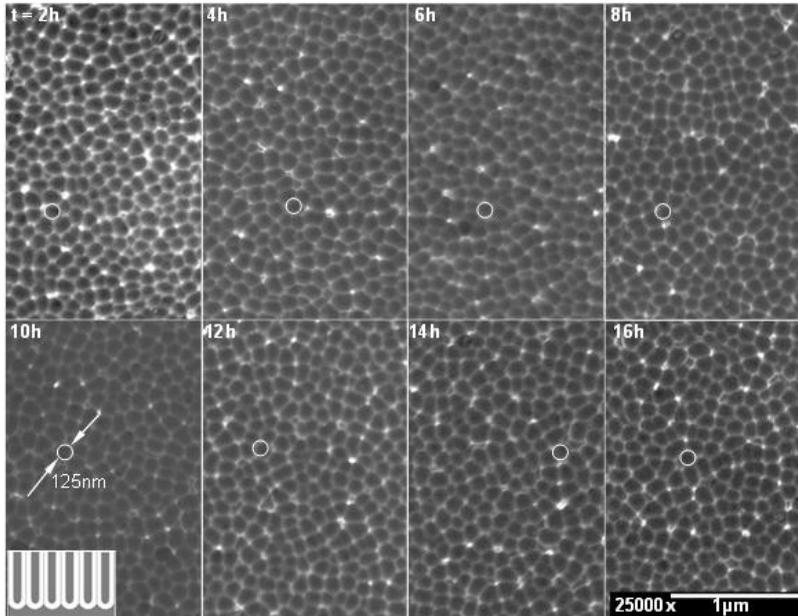


Figura 62 - Imagens FE-SEM da superfície do alumínio após decapagem da camada de alumina. Os tempos de anodização estão indicados em cada imagem. A barra de escala ($1\mu\text{m}$) e o fator de ampliação (25000 vezes) estão indicados na figura.

Conforme pode ser visto pelas imagens, a superfície metálica obtida após a dissolução da alumina apresenta uma estrutura escalopada de motivos hemisféricos, as nanoimpressões. Cada um desses hemisférios é um embrião de poro que cresce na anodização seguinte. As imagens indicam que após as duas primeiras horas a superfície apresenta mesmo aspecto que após 16h. Isto implica que não houve aumento de ordenamento dos poros, formados antes da dissolução, após as várias horas de anodização.

A contagem direta das concavidades, mostrado na Figura 63 (a), fornece a densidade de poros formados durante a anodização, que para esta amostra é de aproximadamente 10^{10} poros/ cm^2 . A distribuição das medidas dos diâmetros das concavidades está apresentada na Figura 63 (b). O valor médio dessas medidas é de $(125,5 \pm 0,5)$ nm.

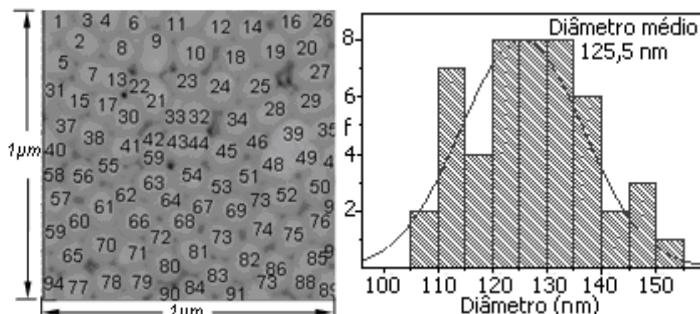


Figura 63 - Em (a), contagem para densidade dos poros: $\rho=94$ poros/ μm^2 ou ≈ 1010 poros/ cm^2 . Em (b), distribuição dos diâmetros das concavidades na superfície do metal decapado.

A separação das diferentes regiões da amostra foi feita com uma tesoura comum. A deformação plástica nas proximidades do corte, provocada pela compressão da lâmina, gera um aspecto ondulatório na superfície, conforme mostram as imagens da Figura 64. Estas imagens indicam que caso o corte seja feito sobre a camada de alumina, portanto do metal não decapado, haverá uma formação de trincas no óxido e estas regiões podem não ser úteis como moldes de nanoestruturas.

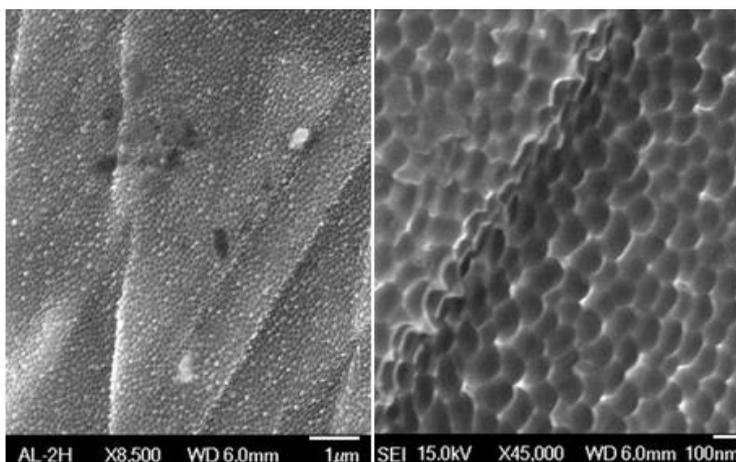


Figura 64 - Deformações plásticas na superfície do metal decapado geradas durante o corte da amostra.

As imagens apresentadas nas Figuras 62 e 64 permitem concluir que as concavidades da superfície são os embriões da formação de poros

na anodização posterior à retirada da camada óxida, e que o ordenamento não foi alterado para tempos maiores de anodização. Assim, o tempo de apenas 2h pode ser suficiente para uma máxima ordenação que se pode obter para amostras de superfície preparada nas mesmas condições, o que é importante para reduzir custos e tempo de trabalho. Porém, as superfícies de alumina formada em anodizações de tempo curto e de tempo longo são muito diferentes, conforme pode ser observado das imagens da Figura 65.

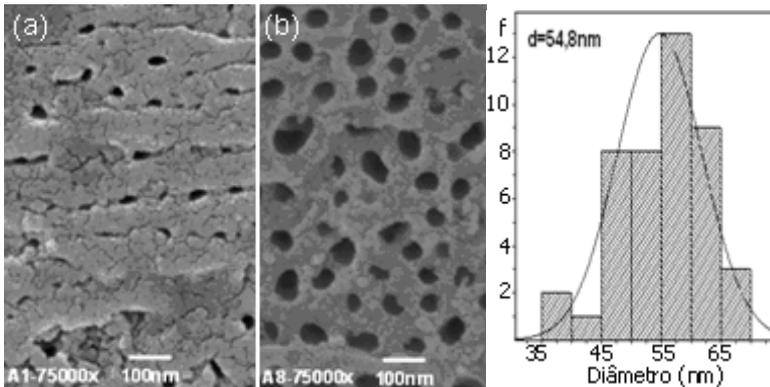


Figura 65 - Em (a), superfície da amostra após anodização por 2h, em (b), por 16h. (c), distribuição dos diâmetros dos poros para a amostra da imagem (b).

A imagem (a) foi obtida para amostra anodizada por 2h e (b) após o tempo de 16h. Alumina obtida para o tempo de 2h, sem reanodização, apresenta aspecto mais irregular, com poros “escondidos” sob uma manta de alumina exterior. A alumina obtida para tempos longos tem os poros expostos, provavelmente devido à dissolução química do óxido durante o tempo de contato com o ácido do eletrólito. Os diâmetros dos poros obtidos nas condições experimentais realizadas são da ordem de 55 nm, a área de cada poro é de aproximadamente 2000 nm². A área total dos poros corresponde a aproximadamente 27% da área total da superfície. A contagem dos poros indica uma densidade de aproximadamente 10¹² poros por centímetros quadrados, a distância aproximada entre os centros de poros vizinhos é de 85 nm, e a largura média das paredes dos poros de 32 nm.

4.3.3 Membranas Espessas de Alumina

Com intenção de se obter membranas de grande espessura, algumas amostras foram anodizadas e reanodizadas por várias horas, à temperatura de 20°C. Por meio de processos de dissolução seletiva do metal, foram obtidas amostras de alumina sem resquícios de alumínio metálico. Membranas comerciais de espessura 100 µm, da marca Whatman, podem ser compradas por US\$240,00 o cento, mas os espécimes são, por natureza, frágeis e descartáveis; o que torna interessante o domínio dos processos de fabricação dessas membranas.

Uma folha de alumínio de 3 mm de espessura foi anodizada por longo tempo (aproximadamente 2 dias). O polimento realizado foi apenas parcialmente especular e a amostra não recebeu tratamento térmico por recozimento após os cortes e polimentos. O processo de limpeza e secagem foi tão rigoroso quanto à dos demais deste trabalho.

Na anodização, realizada à temperatura de 20°C, foi aplicada uma tensão de 40V por 20h. A amostra foi imediatamente retirada do eletrólito, limpa e seca. Novamente foi recolocada para anodização a 80V. Após mais 20h, foi retirada, limpa e seca para nova anodização a 40V. Em condições ideais (temperatura constante; eletrólito homogeneizado; e alumínio de alta pureza e livre de defeitos), a estrutura obtida deve ser semelhante à do esquema da Figura 66, em que são formados poros cilíndricos com extremidades mais estreitas do que na parte mais interior. Porém, devido à baixa pureza do metal e da má qualidade de tratamento superficial prévio recebido pela amostra para a anodização, esperava-se que a alumina resultante apresentasse baixa qualidade em termos de regularidade de distribuição e orientação dos poros.

Após todo o processo de anodização, foi realizada a remoção do metal remanescente da alumina obtida por meio da dissolução eletroquímica em solução mista de tetracloreto de hidrogênio e álcool (secção 3.8). Neste processo, uma fonte de corrente foi regulada para que a corrente fosse mantida em torno de 1A. Observou-se que a taxa de corrosão do alumínio é muito alta: cerca de 1cm² de alumina é completamente separada do metal em menos de 3 minutos. O material resultante é frágil e se desprende facilmente do restante do corpo do eletrodo durante o processo, precipitando dentro do eletrólito (o material não reage com o líquido). Depois de retirado do eletrólito, cuidadosamente enxaguado em acetona e seco com gás nitrogênio, observa-se que o é duro e frágil, mas facilmente manuseável.

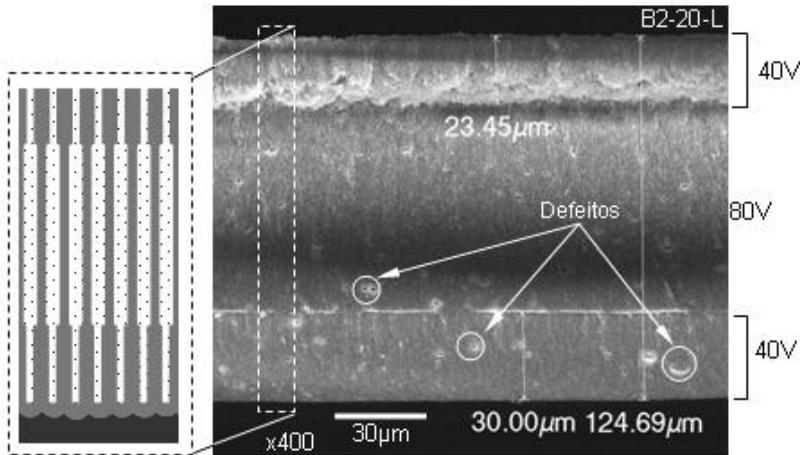


Figura 66 - O esquema da esquerda representa uma estrutura porosa idealizada em que os diâmetros são mais estreitos nas extremidades, e imagem SEM da alumina obtida.

Para posterior obtenção de imagens por microscopia eletrônica, foi feito recobrimento da amostra com uma camada de 5 nm de ouro. A imagem FE-SEM da Figura 66 mostra que a alumina obtida é composta por três camadas correspondentes às diferentes voltagens aplicadas na anodização. A camada superior, com espessura de 23,5 µm, foi gerada pela primeira etapa de anodização, e é mais irregular que as demais camadas. A maior irregularidade advém das condições desfavoráveis anteriormente mencionadas. Esta primeira camada também é mais fina que a terceira. Provavelmente isto deve-se à perda de espessura por dissolução química durante todo o tempo de anodização. Todas as três camadas apresentam defeitos macroscópicos, como os evidenciados pelos círculos da figura.

A face superior e as costas da amostra estão apresentadas nas imagens da Figura 67. Observa-se na primeira imagem uma fase que não corresponde à alumina. Presumimos que esta fase seja composta por silício. O restante da superfície apresenta grande porosidade. A segunda imagem mostra o fundo dos poros não abertos. A superfície corresponde à interface metal/óxido, após a retirada do metal. São observadas as células de tamanhos aproximados, em torno de 200 nm. O contorno de cada célula corresponde à parede dos poros.

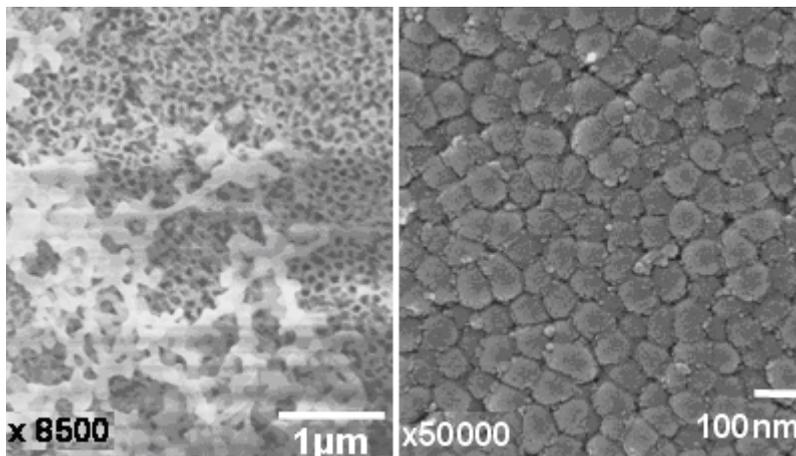


Figura 67 - Imagens Superfície anodizada com presença de uma segunda fase e fundo dos poros após retirada do alumínio.

As imagens de seções transversais da amostra, apresentadas na Figura 68, mostram que a estrutura dos poros é bastante irregular. A camada de barreira na interface entre duas camadas consecutivas podem ser vistas nas imagens (b) e (c). Observa-se que os poros apresentam ramificações e entroncamentos. A camada de barreira entre as camadas apresentadas é muito espessa, da ordem de 100 nm. Isto deve-se naturalmente ao alto valor de voltagem aplicada, pois quanto maior a intensidade de campo, maiores são os poros, e mais espessas as camadas de barreira. Conforme sugerem as imagens das Figuras 66 e 68, a região próxima da interface entre duas camadas consecutivas é a de maior irregularidade. Após percorrida esta região, portanto no estado estável de corrente, os poros tendem a crescer perpendicularmente à superfície do eletrodo. Na imagem (d) são vistos os fundos dos poros alcançados até o instante em que a anodização é encerrada. Pode ser observado que a camada de barreira tem espessura das paredes dos poros e são presentes interconexões entre poros vizinhos.

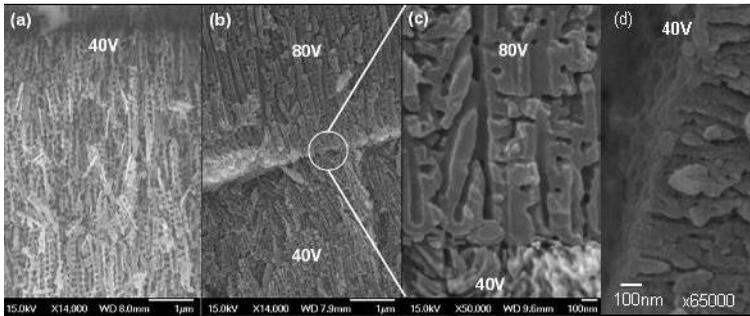


Figura 68 - Imagem da lateral da primeira camada (a). Em (b), diferenças entre camada intermediária, anodizada a 80 V, e a última camada. Em (c), detalhe da estrutura porosa na interface entre duas camadas. Em (d), fundo dos poros da terceira camada.

Após o resultado anterior, foram obtidas membranas de alumina em folhas de alumínio de maior pureza, e termicamente tratadas. Imagens das camadas de barreira de duas amostras estão apresentadas na Figura 69. Ambas identicamente anodizadas e mergulhadas em solução fosfórica para alargamento dos poros. A amostra (a) foi mantida por 5 minutos, e (b) por 10 minutos. Esta imagem é interessante por mostrar como são diferentes as duas superfícies após apenas 5 minutos de dissolução da alumina. Pode ser notado da imagem (b), e no destaque, que o óxido mais interno (mais afastado da interface com o metal) apresenta estrutura uniformemente nanorugosa e composto por microcristalitos. O óxido mais externo, o mais próximo do alumínio, é aparentemente mais liso do que no caso de (a). O tamanho médio das células destas amostras é de 141 nm, representado no histograma.

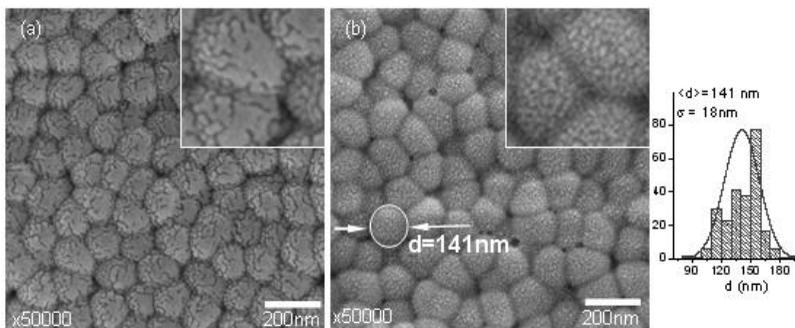


Figura 69 - Imagem do fundo dos poros nas costas da membrana de alumina. As diferenças devem-se aos diferentes tempos de banho em solução fosfórica. Em (a), amostra mantida por 5min; em (b), 10min.

Formação de ramos nos poros – A alteração da voltagem aplicada pode modificar a distribuição e os diâmetros dos poros, conforme apresentado na secção 2.2.5. As imagens da Figura 70 foram obtidas para amostras submetidas a duas anodizações. Na primeira, foi aplicada uma tensão de 50V durante duas horas. Logo depois, a alumina foi decapada em solução crômica e a amostra reanodizada a uma tensão de 40V por mais duas horas. As imagens mostram que ocorreu formação de até três subporos dentro de um dos poros da anodização anterior. O diâmetro médio dos poros é de quase 40 nm, mas do histograma vê-se que a distribuição de tamanhos tem grande variabilidade.

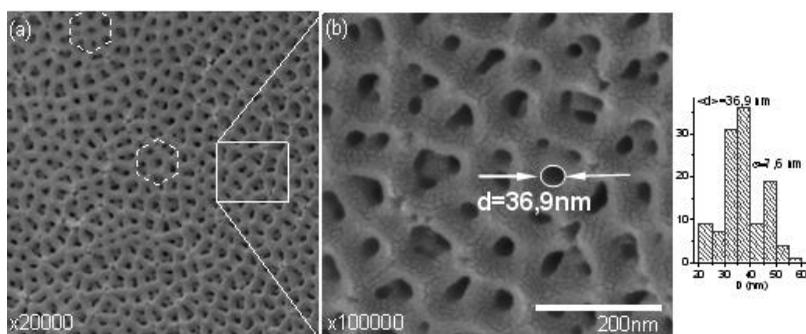


Figura 70 - Ramificação dos poros devido à redução da voltagem de anodização. Na imagem (a), destaque para algumas regiões de distribuição hexagonal dos poros da anodização inicial. Em (b), imagem mais detalhada de ramos formados dentro do poro primordial.

Um modelo explicativo da formação dos ramos pode ser dado a partir do esquema da Figura 71, apresentado por Guo e colaboradores [47]. De acordo com o modelo, a queda na densidade de corrente provocada pela redução do potencial, reduz consideravelmente a taxa de formação de cátions Al^{3+} , a taxa de formação do óxido decresce por falta de cátions de alumínio. Então o óxido cresce apenas em um filme muito fino nas proximidades da interface Al/óxido (região cinza claro da imagem). Além deste filme, a concentração de cátions de Al^{3+} é muito pequena para reagir com os ânions de oxigênio e o óxido é mantido estável por mais tempo no fundo dos poros (na interface óxido/eletrolito). Com a expansão do filme de alumina em formação, pequenas concavidades são formadas devido às forças repulsivas (indicadas na ilustração). Surgem, assim, as novas células de onde partirão os ramos.

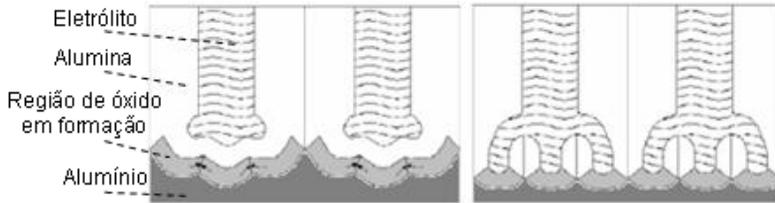


Figura 71 - Esquema de formação das ramificações de poros devido À redução de voltagem de anodização.. Adaptado de Guo *et al* [47].

O uso de uma metodologia adequada para dominar o processo de formação de ramificações no interior dos poros é de grande utilidade no controle da densidade dos poros de membranas de alumina, bem como dos diâmetros dos poros resultantes. A alumina assim formada pode ser utilizada para obtenção de nanoestruturas cada vez mais finas. É possível, a partir de variações de temperatura e voltagem de anodização, a obtenção de nanocanais em membranas de alumina com geometrias e estruturas das mais variadas formas, e com grande potencial de aplicabilidade [48].

Membranas Permeáveis – Para que as membranas sejam utilizáveis como moldes de eletrodeposição, ou aplicadas como filtros, por exemplo, é necessário que a camada de barreira no fundo dos poros seja removida ou afinada ao máximo possível. Para perfurar a camada de barreira do fundo dos poros, amostras anodizadas em condições semelhantes à dos resultados anteriores foram reanodizadas (após a retirada completa da alumina em solução crômico-fosfórica) e, ao final da reanodização, foi feita a redução da voltagem de anodização de acordo com a prescrição sugerida na secção 2.2.5. A curva de reanodização está apresentada no gráfico da Figura 72. A tensão foi mantida em 40V por 10 minutos, quando foi iniciada uma redução da voltagem em 10% para de cada valor anterior, a cada 100 segundos. Os círculos em destaque da figura correspondem ao pico de formação dos poros, que se dá preferencialmente nos vales deixados pelos poros da primeira anodização, e o estado estável de corrente para a voltagem mínima aplicada (de 8V durante aproximadamente 30 minutos).

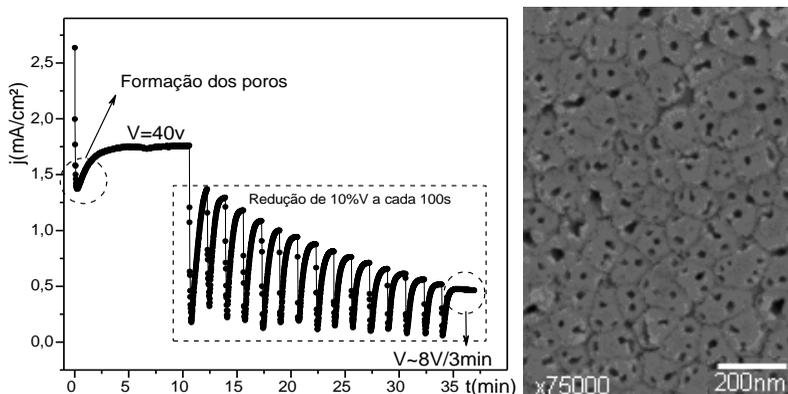


Figura 72 - Imagem do fundo dos poros nas costas da membrana de alumina. Os orifícios foram gerados pela redução da voltagem ao final da anodização.

Após terminada a reanodização, foi feita remoção do alumínio por ataque químico em solução mista de cloreto de cobre e ácido clorídrico (secção 3.8). A imagem do fundo dos poros está apresentada na micrografia da Figura 72. Uma explicação para a formação dos orifícios pode ser dada termos de ramificações nos poros. Enquanto a voltagem é reduzida, ocorre formação de embriões de ramos nos fundos dos poros (secção anterior), mas antes que novos poros sejam formados e comecem a crescer em uma taxa estável, a corrente é novamente reduzida pela aplicação de voltagem 10% menor. O processo é feito sucessivamente e, desta forma, o fundo do poro original é atacado sem o crescimento de novos poros, com resultante redução e eliminação da camada de barreira.

Na imagem da figura são observados orifícios em todas as células, o que leva à conclusão de que o método de redução da camada de barreira por variação da tensão de anodização é altamente eficiente. Apesar de as membranas obtidas serem irregulares, existe grande potencial para aplicação desses materiais. Por exemplo, deposição de material lubrificante ou utilização para filtragem de alguns fluidos líquidos ou gasosos.

4.4 ANODIZAÇÃO DE FOLHAS DE ALUMÍNIO DE ALTA PUREZA

Com intuito de se obter camadas porosas de maior regularidade possível, foram adquiridas folhas de alumínio de alta pureza (99.997%) e termicamente tratadas, de espessura 0.25mm, do fabricante *Alfa Aesar*. As amostras foram dispensadas do polimento mecânico devido à alta qualidade de refletividade superficial, e foram devidamente limpas para retirada de graxas e outros resíduos. Algumas amostras foram polidas eletroquimicamente para efeito de comparação da qualidade dos poros formados após a anodização na superfície polida e não-polida.

As imagens da Figura 73, para amostras polidas e não polidas não eletroquimicamente, mostram que mesmo após o eletropolimento a superfície não é perfeitamente lisa, mas as rugosidades apresentam distribuição relativamente uniforme. Deste modo, a regularidade dos poros para a superfície eletropolida deve ser maior, conforme relatado na descrição da Figura 13 (secção 2.1.3.3).

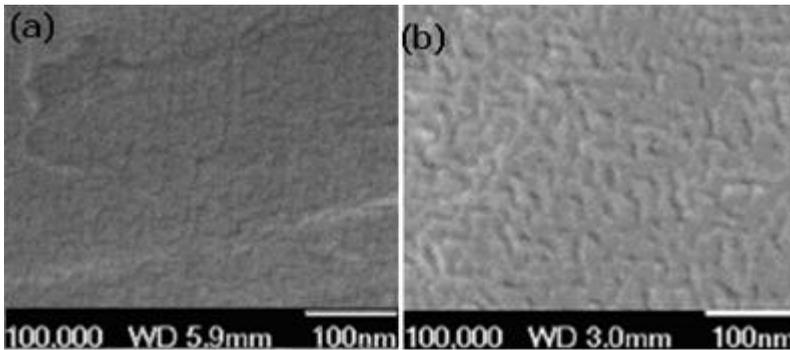


Figura 73 - Em (a), superfície de alumínio puro não polido. Em (b), superfície eletroquimicamente polida.

As imagens apresentadas na Figura 74 foram obtidas para amostras anodizadas e reanodizadas em ácido oxálico à temperatura de 22 °C, tensão de 40 V e durante 1 h. A decapagem foi realizada em solução crômico-fosfórica por 1 h, a aproximadamente 65 °C. Não foi realizado o alargamento dos poros após a anodização. As imagens da esquerda, (a), (c) e (e), correspondem às amostras não polidas, e as da direita, (b), (d) e (f), para amostras polidas eletroquimicamente.

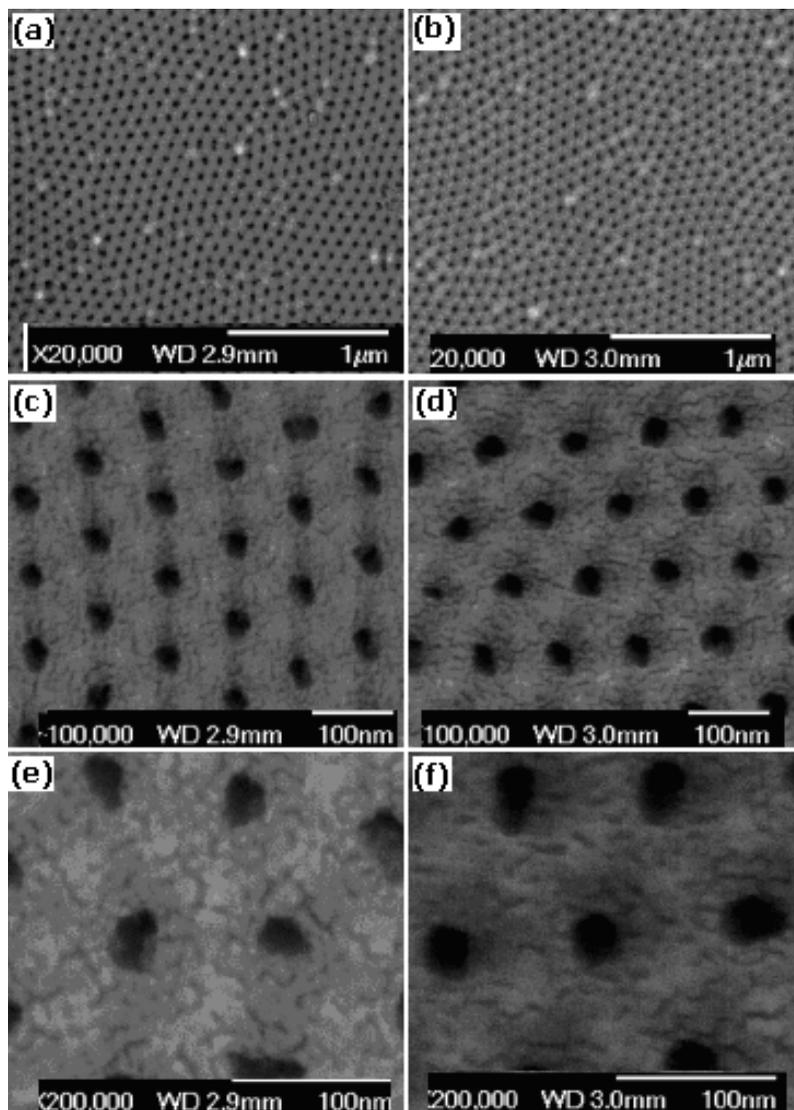


Figura 74 - Camadas porosas de alumina obtidas após reanodização em superfícies não polida (à esquerda), e polida (à direita).

Das imagens pode-se observar que ambas as superfícies apresentam grande regularidade na distribuição de poros. Das imagens (a) e (b), são observados os contornos de grãos, e, dentro dos grãos, a distribuição de poros perfeitamente hexagonal. As imagens (c) e (d),

mostram que a distribuição hexagonal é recorrente tanto nas amostras polidas como nas não polidas. O aumento de 200000 vezes, das imagens (e) e (f), mostra que os poros da superfície eletroquimicamente polida têm abertura mais circulares, sendo, portanto mais regulares em forma.

O efeito de alargamento dos poros é apresentado na Figura 75. As imagens (b) e (c) são ampliações da imagem (a). Esta amostra foi eletropolida, anodizada e reanodizada nas mesmas condições das amostras apresentadas na Figura 74. Observa-se que o alargamento de poros (em ácido fosfórico a 38°C, durante 20 minutos) reduziu as paredes dos poros aproximadamente quatro vezes. As imagens (c), (d) e (e) mostram que os poros são tubos cilíndricos de diâmetros praticamente constantes, e de comprimentos dezenas de vezes maiores que os diâmetros.

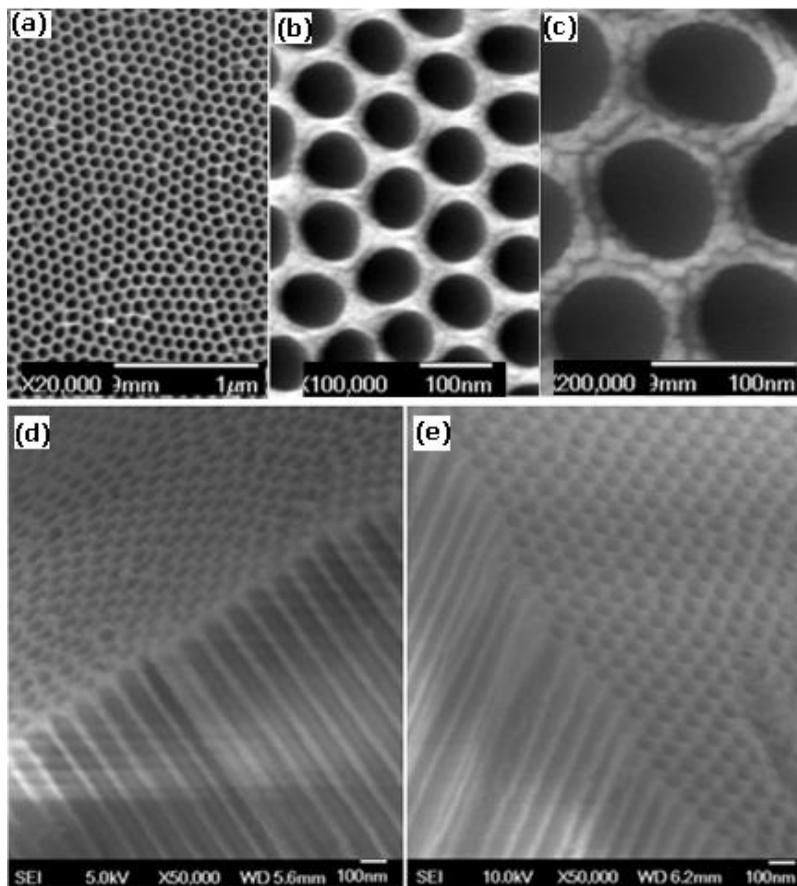


Figura 75 - Camadas porosas de alumina obtidas após reanodização em superfícies não polida (à esquerda), e polida (à direita).

Destes resultados, conclui-se que para os substratos de alta pureza a distribuição dos poros independe do polimento eletroquímico, mas este tipo de tratamento gera poros tubulares mais regulares que garantem maior regularidade dos possíveis nanofios eletrodepositados.

4.5 DEPOSIÇÃO DE NANOFIOS DE LIGA FERRO-NÍQUEL

Nesta secção, são apresentados os resultados da deposição de ligas magnéticas de ferro e níquel no interior dos poros da alumina, e o estudo de algumas propriedades magnéticas da do compósito formado.

Dentre os vários tipos de materiais que poderiam ser eletrodepositados na alumina, optou-se por um de natureza magnética porque as propriedades magnéticas do compósito alumina/metal são úteis para caracterização do próprio substrato. O material escolhido foi a liga de ferro e níquel, devido à larga experiência de alguns membros do LFFS no processo de eletrodeposição de filmes deste material em substratos de silício.

Nesta secção, são descritos alguns procedimentos para utilização das membranas de alumina como moldes de materiais magnéticos. Os resultados aqui apresentados referem-se apenas aos obtidos por pulsos de voltagem e corrente e a eletrodeposição foi realizada imediatamente após a síntese da alumina. Para caracterização do material, foram avaliadas curvas de magnetização dos moldes preenchidos e imagens obtidas por microscopia FESEM e TEM. Os moldes de alumina foram preparados por anodização a 70 e 50V.

4.5.1 Condições do Substrato de Alumina

Os substratos de alumina foram preparados a partir de folhas de alumínio, cortadas com larguras de aproximadamente 2 cm e comprimento de 8 cm, das Séries 1020 e 3105. Todos os procedimentos de limpeza e polimento foram executados de acordo com as prescrições do Capítulo 3. Para reduzir a quantidade de defeitos na alumina formada devido as tensões internas originais e as provocadas durante o preparo superficial da amostras, o alumínio foi recozido por 1,5h no forno a aproximadamente 400°C, sob atmosfera de argônio. Após limpas, revestidas com isolante e montadas adequadamente como catodo na célula de anodização, as amostras foram submetidas aos procedimentos e processos de anodização. No esquema da Figura 76 são indicados os processos e procedimentos para o preparo das amostras de alumina para eletrodeposição.

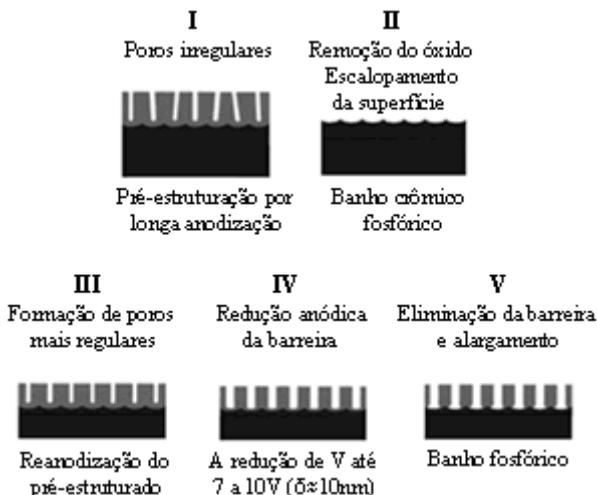


Figura 76 - Processos e métodos utilizados no preparo das amostras para eletrodeposição. Anodização(I), decapagem (II), Reanodização (III), redução da barreira óxida (IV), e eliminação da barreira (V).

A tabela da Figura 77 identifica as condições experimentais dos processos de transformação das amostras M1 e M2 em moldes de alumina porosa. Não existe diferença substancial entre os tratamentos submetidos às duas amostras selecionadas. A anodização de M2 foi mais demorada e os poros são mais profundos, mas os diâmetros dos poros são praticamente iguais. Foi utilizada a técnica de minimização da camada de barreira por redução da voltagem de anodização, e a curva descrita está apresentada no gráfico da Figura 77. Todas as reduções de voltagem foram de $\approx 10\%$ a cada 100s. O último passo, com voltagem de 8V, foi mantido por 3 minutos. Logo em seguida as amostras foram alargadas em fosfórico por 15 minutos.

Imagens da superfície da amostra M1 foram obtidas por FE-SEM, e estão apresentadas na Figura 77. Observa-se que a superfície é toda recoberta com poros relativamente regulares, e de paredes delgadas. Os diâmetros dos poros estão compreendidos entre 100 nm e 200 nm. Estas características devem-se ao valor de voltagem aplicada na anodização e ao banho para alargamento.

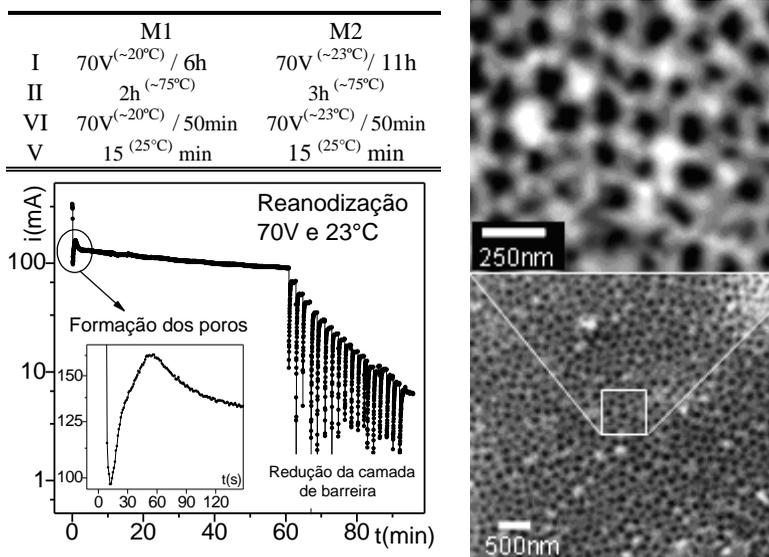


Figura 77 - Condições de preparo das membranas para eletrodeposição, transiente de corrente no estágio de reanodização, e imagens TEM das membranas obtidas (LFSPyM).

4.5.2 Processo de Deposição

O arranjo experimental para deposição eletroquímica das nanoestruturas nos moldes de alumina está representado na Figura 41. A solução eletrolítica foi preparada imediatamente antes das deposições e uma folha de platina foi utilizada como contra eletrodo. Para determinação dos valores de potenciais de redução dos íons metálicos da solução sobre o substrato de alumina, foram realizadas várias voltametrias em uma larga faixa de potenciais catódicos. Neste trabalho foram obtidos nanofios da liga FeNi na alumina por deposição em modos de tensão pulsada.

Voltametria e Eletrodeposição - Antes de iniciada a eletrodeposição, foram realizadas algumas voltametrias para análise dos picos de redução catódica dos íons metálicos presentes na solução. Uma das curvas está apresentada na Figura 78 e apresenta picos, destacados por círculos pontilhados, correspondentes aos potenciais de redução do ferro (-1,2V) e do Ni (-1,5V). Para potenciais próximos de -0,8V, a corrente é

praticamente zero. Portanto, nesta região não ocorre redução dos íons sobre o substrato. Os valores notáveis do gráfico foram utilizados como patamares de tensão no modo de eletrodeposição por pulso de tensão. A escolha do tempo de duração de cada pulso foi feita de modo empírico, por tentativa e erro até que um bom resultado fosse obtido. Conforme descrito por Sauer e colaboradores, o tempo de corrente nula deve ser grande o suficiente para que ocorra homogeneização da concentração de eletrólito no interior dos poros [49].

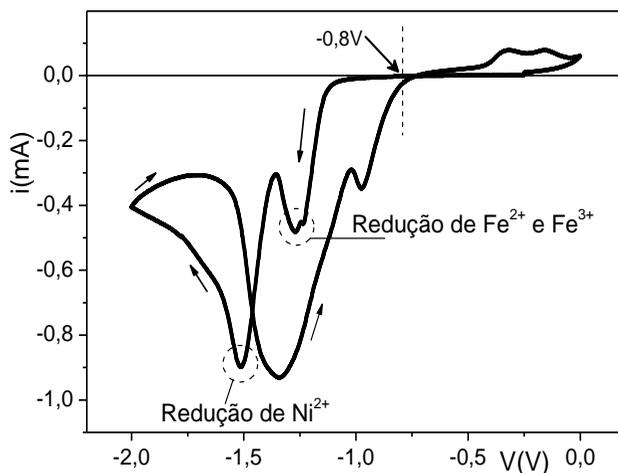


Figura 78 - Curva de voltametria para substratos de alumina em solução de sulfatos de ferro e níquel.

Trechos dos pulsos quadrados de potencial aplicado, bem como a corrente gerada, estão indicados no gráfico da Figura 79. Pode ser observado que a corrente positiva ou é dada por picos muito estreitos, ou é composta por ruídos nos intervalos de voltagem -0,8V, e pode ser completamente desprezada. Isto garante que a deposição do material se dá de forma contínua durante aplicação das tensões mais negativas, seguida de “reposos” da solução no interior dos poros sem que ocorra oxidação. O tempo de deposição é de 5 s a cada ciclo de 10s (a corrente é anulada em dois trechos por aplicação de $V=-0,8V$), de modo que o tempo total efetivo no preenchimento dos poros foi de 10 minutos.

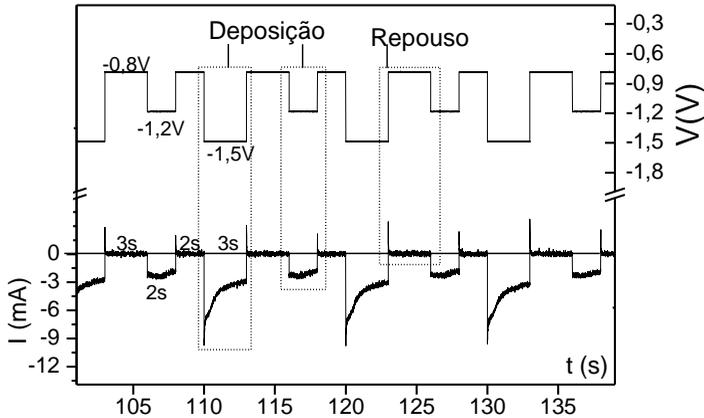


Figura 79 - Eletrodeposição de FeNi por pulso quadrado de potencial, em alumina anodizada a 70V. As tensões de -0,8V foram aplicadas por 3s; -1,2V por 2s; e -1,5V por 3s.

4.5.3 Características Magnéticas

Após a eletrodeposição, alguns substratos preenchidos foram caracterizados por magnetometria VSM, por comparação de ciclos de histerese obtidos para diferentes orientações da amostra com relação ao campo externo aplicado, como apresentado no esquema da secção 2.3.3. A análise dos ciclos foi utilizada para obtenção de informações sobre a geométrica do molde de alumina e a estrutura dos nanofios depositados.

A Figura 80 mostra dois ciclos de histerese de áreas máxima e mínima, para um mesmo substrato eletrodepositado, que correspondem às direções de magnetização macia e dura, respectivamente. O eixo fácil é orientado ao longo do comprimento dos fios, perpendicularmente à superfície da membrana de alumina (indicado na figura pela letra N), e apresenta campo coercivo de 420Oe, e quadratura, M/M_s , igual a 0,5. A saturação magnética do arranjo é observada para os valores superiores a $H_s = 2$ kOe. O valores de H_c , M/M_s e H_s ao longo do eixo duro de magnetização (perpendicular ao eixo dos poros da membrana) são consideravelmente mais baixos do que no na direção do eixo fácil. Como esperado, na direção do eixo duro a intensidade máxima do campo aplicado ($H = 8$ kOe) não foi suficiente para produzir a saturação. Esta anisotropia de forma é uma característica peculiar dos nanofios e nos permite concluir que os moldes preparados para a eletrodeposição têm poros realmente paralelos.

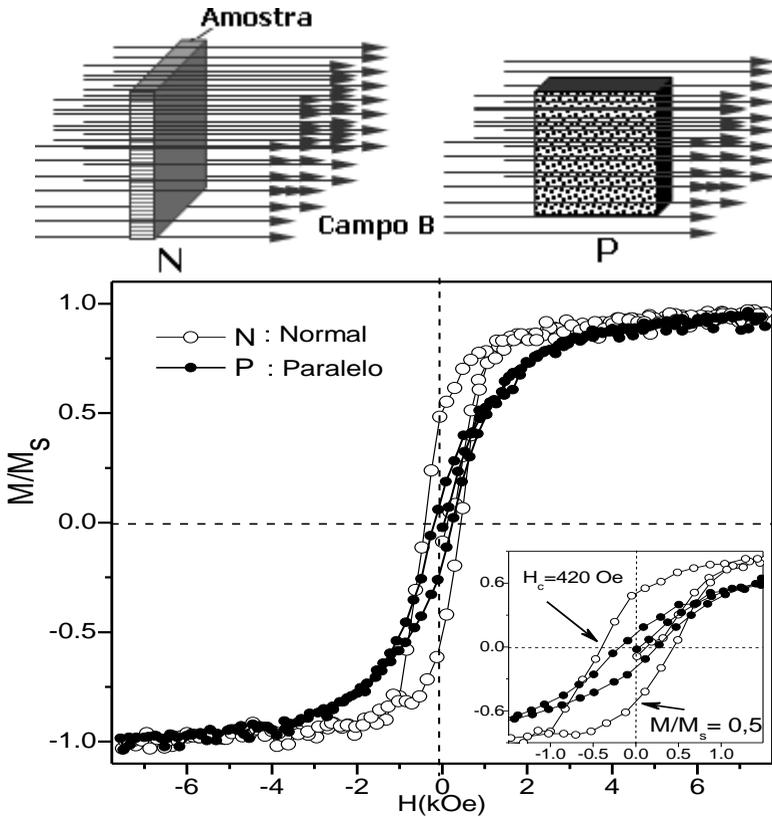


Figura 80 - Configuração da amostra no interior do campo magnético e ciclos de histerese para os nanofios, obtidos na direção da superfície dos substratos (P) e perpendicular à superfície da amostra(N).

Para avaliar o comportamento magnético de nanofios de diferentes razões de aspecto κ (relação entre o comprimento e diâmetro do fio), foram realizadas eletrodeposições para tempo maiores de modo a se obter fios mais compridos. As medidas magnéticas na direção do eixo fácil de magnetização dessas estruturas estão apresentadas na Figura 81. Observa-se que, como intuitivamente esperado, a magnetização de saturação é diretamente proporcional ao tempo de deposição. Isto se deve, obviamente, ao aumento da quantidade de material depositado nos poros da alumina.

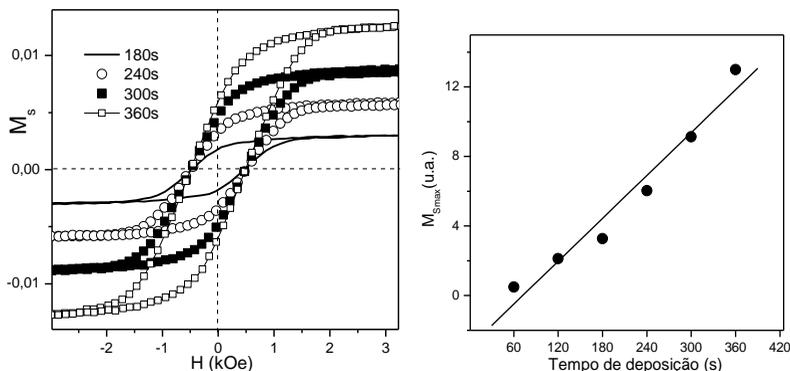


Figura 81 - Curvas de magnetização para arranjos de nanofios de diferentes comprimentos, na direção do eixo dos poros; e correlação entre os comprimentos dos nanofios e o valor máximo da magnetização de saturação.

Os resultados apresentados da Figura 81 mostram que os valores de campo coercivo são iguais para todas as amostras. Como a separação entre os poros é muito pequena e, portanto, os nanofios de todos os arranjos depositados estão muito próximos, a coercividade foi reduzida a um limite que tende ao valor de 500Oe. Esses resultados estão consistentes com a descrição da secção 2.3.6, e mostram que interações dipolares entre fios adjacentes reduzem a magnetização de cada nanofio individual, e diminuem o valor de campo necessário para reverter a magnetização dos nanofios.

4.5.4 Caracterização por Microscopia

A amostra, cujo comportamento magnético é descrito pela curva da Figura 80, foi mergulhada em solução em solução NaOH 0,1M para dissolução completa da alumina. Após alguns minutos, surgiram precipitados escuros no fundo do béquer. Com ajuda de um forte ímã colocado em contato com o recipiente, a soda cáustica foi diluída ao máximo com água destilada. Por meio de uma pipeta, o material precipitado foi retirado da água e colocado num recipiente com álcool isopropílico. Novamente a pipeta foi usada para retirada dos precipitados no álcool Um esquema do processo de coleta dos nanofios após a dissolução do molde de alumina está apresentado na Figura 82.

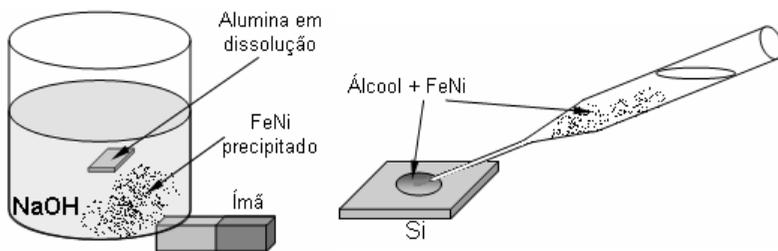


Figura 82 - Esquema do processo de coleta dos nanofios.

Para obtenção de imagens por microscopia, uma gota do álcool contendo partículas foi depositada sobre uma pastilha de silício; e este último foi fixado ao *stub* do porta-amostras do microscópio com cola prata. Um feixe dos nanofios obtidos está mostrado na imagem da Figura 83, obtida por microscopia de transmissão, TEM.

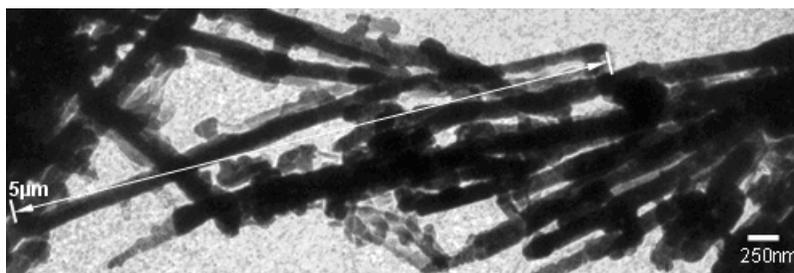


Figura 83 - Imagens TEM dos Nanofios de FeNi em alumina pela eletrodeposição por pulsos de potencial.

Observa-se que os nanofios apresentam medidas de diâmetros muito aproximados. O fio selecionado da imagem tem comprimento de aproximadamente $L=5\ \mu\text{m}$, diâmetro $d=170\ \text{nm}$, e razão de aspecto $\kappa=L/d=29$. Ao longo do fio aparecem entroncamentos que podem ser provocados por contatos entre alguns nanoporos do molde de alumina, uma vez que as paredes dos poros são muito finas e irregulares. Os diferentes contrastes em algumas regiões de um mesmo nanofio indicam que o material apresenta estrutura de natureza policristalina.

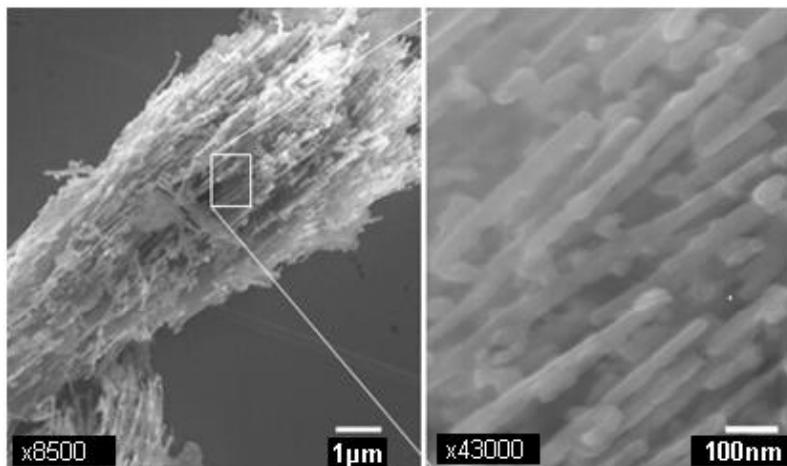


Figura 84 - Imagens FESEM dos nanofios obtidos por pulso de potencial em alumina anodizada a 50V. Em (a) podem ser vistos grandes aglomerados de nanofios. Em (b), detalhe de um dos aglomerados.

Nanofios mais finos - Para obtenção de nanofios de liga ferro níquel mais estreitos, foi empregada a mesma metodologia de obtenção dos nanofios da Figura 83, com exceção do valor de tensão aplicada na anodização, que foi reduzido a 50V. Um dos arranjos de nanofios obtidos estão mostrados nas imagens FE-SEM da Figura 84. Observa-se da figura que os fios apresentam regiões de até 500nm de perfeita uniformidade e separadas por nódulos. Os nanofios da imagem estão mais presos entre si, do que no caso da Figura 83, porque a alumina não foi totalmente dissolvida na soda cáustica.

4.5.5 Propriedades Magnéticas de Compósitos de Alumina/Nanofios Termicamente Tratados

Quando os valores de campo coercivo e a magnetização reduzida, M_r/M_s , de um certo material são aumentados, ocorre aumento de sua anisotropia de forma. O tratamento térmico por recozimento foi utilizado para estudar a evolução dessas propriedades nos nanofios obtidos. A magnetização reduzida também é conhecida em inglês pelo termo *squareness*, porque indica o quão próximo de um retângulo está o ciclo de histerese.

Para investigar os efeitos de tratamento térmico nas propriedades magnéticas de arranjos de nanofios de FeNi, os substratos eletrodepositados foram recozidos a 220, 420 e 600°C em atmosfera de

argônio. Após cada recozimento, que durou cerca de 2h, foram obtidas as curvas de magnetometria, das quais foram retiradas informações sobre os valores de campo coercivo H_C , magnetização de remanência, M_r , e magnetização de saturação, M_s .

Os moldes de alumina depositados foram obtidos por anodização a 50V, em condições idênticas às da secção anterior, mas o banho fosfórico foi mantido por apenas 10 minutos. A eletrodeposição foi realizada com pulsos de corrente de -0,5 mA durante 0,5s, intercalados com intervalos de 0,5s com corrente nula. As condições experimentais e a legenda com os termos encontrados nos gráficos estão apresentadas na tabela I.

Tabela 7- condições de preparo da alumina e da eletrodeposição

Preparo dos nanofios		
Reanodização: 50V - 20°C Banho fosfórico: 10 min - 25°C	Eletrodeposição	
Amostra	Tempo de deposição	Quantidade de material
Q67	1 min	1X
Q76	2 min	2X
Q79	3 min	3X
Q80	4 min	4X

Os ciclos de histerese na direção perpendicular à superfície do substrato, obtidas após cada um dos tratamentos térmicos, estão apresentados na Figura 85. A unidade de grandeza da magnetização está representada de forma arbitrária, (u.a), mas a resposta à magnetização dada pelo eixo é proporcional à massa de material depositado. Observa-se dos gráficos que a magnetização aumenta para os tempos maiores de deposição e o ciclo referente à amostra Q80, tem as linhas da curva mais bem definidas. A amostra eletrodepositada por tempo menor é a que apresenta o ciclo com mais ruídos, o que se deve à reduzida massa de material no interior dos poros. A utilização do equipamento, para caracterização de substratos que contenham quantidades menores de material magnético do que Q67 pode ser inviável; ou pelo menos a qualidade das informações obtidas por ciclos de histerese pode não ser confiável.

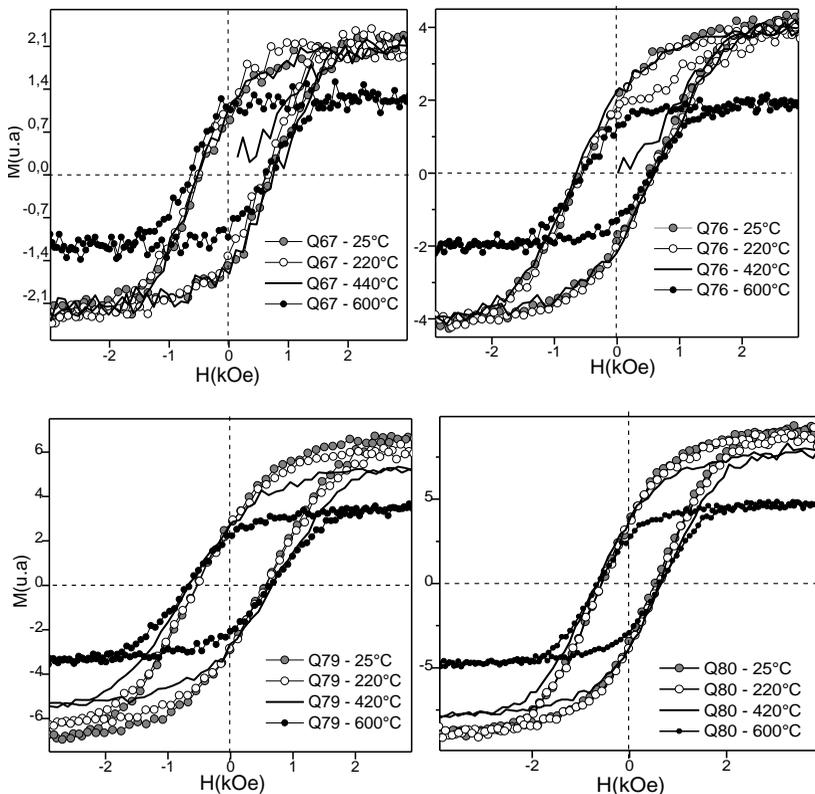


Figura 85 - Ciclos de histerese para os arranjos de nanofios após do recozimento.

Os valores de campo coercivo, determinados após cada recozimento estão apresentados na Figura 86 (a). Quando o campo magnético é aplicado paralelo aos fios, o valor de campo coercivo cresce com o aumento da temperatura do tratamento térmico, atinge um ponto de máximo (com valor de temperatura não mostrado no gráfico) mas é reduzido para $T=600^\circ\text{C}$, o que ocorre mais acentuadamente para a amostra Q76.

No estudo de ligas FeCo, publicado por Qin e colaboradores [50], o ganho de coercividade durante o aquecimento deve-se ao gradual aumento de cristalinidade enquanto ocorre redução de tensões no interior do material. Tensões internas são originadas naturalmente durante o processo de formação do material e, durante o recozimento, os átomos tendem a se recombinar para alcançar um estado mais estável. A

estrutura pode atingir alto grau de cristalinidade numa temperatura crítica, acima da qual ocorre a queda de H_c [51]. De acordo com Sellmyer e colaboradores, acima de uma dada temperatura as nanoestruturas são destruídas ou oxidadas por íons envolvidos no processo de deposição [52], ou pela reação do material depositado com oxigênio presente na alumina [51]. Numa explicação mais simples da queda de H_c , dada por Guo e colaboradores, a temperaturas superiores a 600°C o substrato de alumínio torna-se muito macio e ocorrem distorções nos poros desviando os fios da direção original [51].

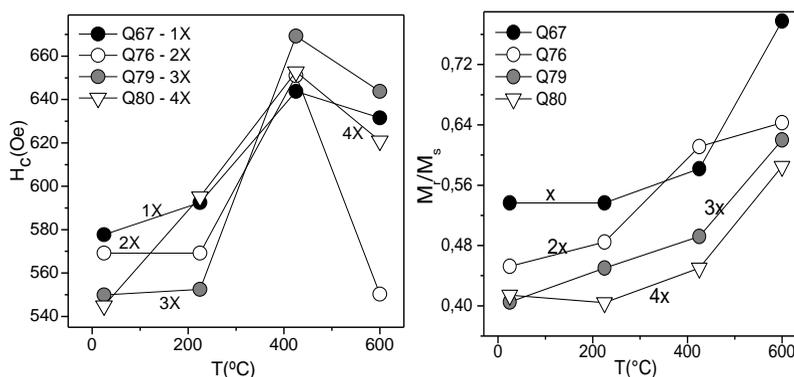


Figura 86 - Em (a), relação entre os valores de campo coercivo, H_c , com temperatura de recozimento. Em (b), magnetização reduzida, M_r/M_s , em função da temperatura de recozimento.

Na Figura 86 (b) é mostrada a evolução da magnetização reduzida com a temperatura de recozimento. Observa-se que os fios mais compridos ($Q80 > Q79 > Q76 > Q76$) apresentam valores maiores de M_r/M_s em praticamente todos os casos. Pode-se considerar que os valores de M_r/M_s não sofrem alterações até 200°C . Não foi realizado um estudo para temperaturas intermediárias e, portanto, não se sabe qual a posição exata das curvas. O que se observa é uma tendência geral para aumento deste valor, que atinge máximos pó volta de 600°C . Até uma temperatura crítica, a membrana preenchida apresenta anisotropia predominantemente perpendicular à sua superfície e, a partir de uma dada temperatura, a predominância ao longo dos fios é perdida.

4.6 ANODIZAÇÃO DE FILMES DE ALUMÍNIO

Esta parte do trabalho foi direcionada para obtenção de alumina porosa sobre camadas mais finas de alumínio obtidas por evaporação, que apresentam grande potencial de aplicações tecnológicas. Nesta secção estão indicados alguns cuidados necessários para fabricação de camadas finas do metal sobre os substratos e mostrados os filmes obtidos para este trabalho.

4.6.1 Preparo dos Substratos para Evaporação

Limpeza - O primeiro procedimento para obtenção de filmes de alumínio sobre superfície de silício é a limpeza adequada dos substratos. As pastilhas de silício, após cortados em tamanhos de aproximadamente 1x1 cm, foram mergulhadas em água deionizada e agitadas em ultrassom durante 3 minutos. Em seguida, foram retiradas com uma pinça de teflon e seca por um jato de nitrogênio para remover qualquer resíduo sólido. O passo seguinte foi o banho em solução de ácido fluorídrico (HF) 5% vol por aproximadamente 30 segundos. Normalmente a solução de HF é usada para reduzir a espessura de óxido nativo (SiO_2) na superfície do Si. Por fim, a amostra foi rapidamente enxaguada em água deionizada e imediatamente seca em nitrogênio para remoção de resíduos do ácido.

Evaporação - depois de limpas, as amostras foram dispostas sobre o porta-amostras da evaporadora e presas por parafusos do próprio suporte, como indicado na Figura 87 (b). Em seguida, o suporte foi introduzido na câmara de evaporação e o processo de evaporação foi iniciado. Os filmes obtidos para os experimentos seguintes apresentam aspectos indicados pelos esquemas (c) e (d), e foram compostas por multicamadas metálicas interpostas entre o Si ou vidro, e o Al. Estes metais intermediários foram utilizados para garantir maior aderência possível entre Al e o substrato, normalmente propiciado pelo titânio e cromo, e servir de contato elétrico do catodo nos substratos de vidro.

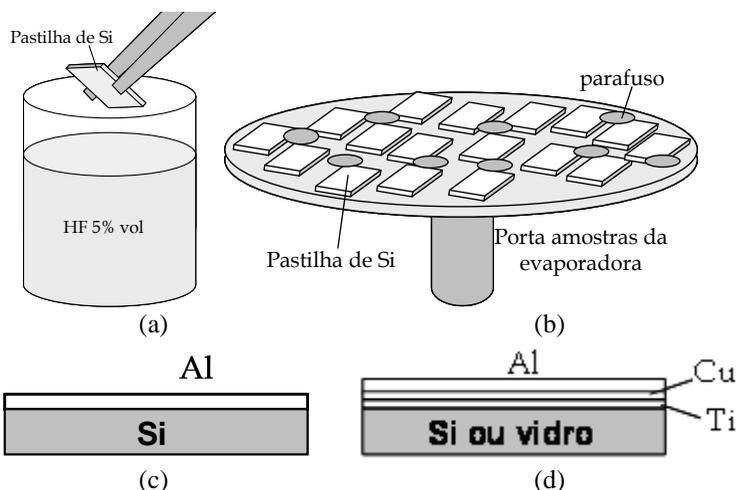


Figura 87 - Em (a), ilustração do processo de limpeza do substrato de Si em solução HF 5% Vol. Em (b), disposição dos substratos no porta-amostras da evaporadora. Em (c) alumínio depositado diretamente sobre o Si. E em (d), camadas metálicas intermediárias entre Si e Al.

A imagem de uma das amostras do primeiro conjunto obtido está apresentada na Figura 88 (a): com uma taxa de evaporação de $23 \text{ \AA}/\text{min}$ durante 50min, aproximadamente $0,12 \text{ \mu m}$ (120 nm) de Al foi depositado sobre Cu, que por sua vez foi evaporado por 2min sobre um filme de Ti (este, evaporado por 2min) sobre um substrato de Si, conforme o esquema da (d). A evaporação dos metais foi realizada à pressão aproximada de $1,0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$, e temperatura ambiente. Observa-se que o perfil da amostra apresenta pronunciados grãos na superfície, de tamanhos em torno de 200 nm. Os contornos de grãos, como os destacados por linhas pontilhadas, são naturalmente as regiões de maior potencial para reações químicas durante a anodização.

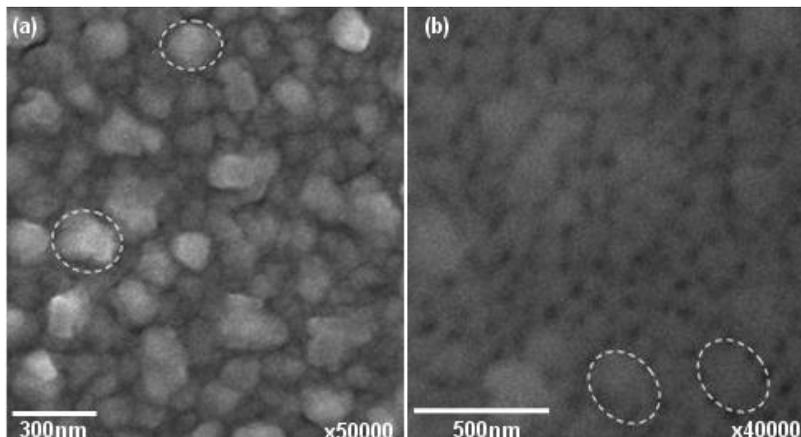


Figura 88 - Em (a), imagem FE-SEM da superfície do alumínio de espessura $\sim 0,12\mu\text{m}$. (imagem obtida no LNLS). Em (b), filme de alumínio de espessura $\sim 1\mu\text{m}$ após anodização, (LFSPyN).

A geometria e configuração dos poros a serem formados pela anodização podem ser influenciadas pela morfologia do filme de alumínio e, portanto, pelo método de formação do filme metálico. Em alguns casos os filmes foram recozidos 1,5h a aproximadamente 450°C para aumentar os tamanhos de grãos, aumentar a aderência ao substrato de vidro ou silício, e reduzir os estresses internos. No entanto, não temos resultados que comprovem a eficácia da metodologia de recozimento para obtenção dos efeitos desejados.

4.6.2 Alumina em Substratos de Si

Preparo da amostra - Para realização da anodização dos filmes de alumínio sobre Si (e das multicamadas metálicas sobre Si), foi preciso garantir que apenas a face do alumínio estivesse em contato com o eletrólito e que a resistência elétrica entre o suporte do anodo e o conjunto substrato/alumínio fosse a menor possível. Para isto, uma porção de liga metálica de gálio/índio em fase líquida (ponto eutético) é interposta entre o substrato e o suporte metálico, e o conjunto é envolvido por fita isolante. Os esquemas apresentados na Figura 89 representam a seqüência da metodologia aplicada na montagem do eletrodo.

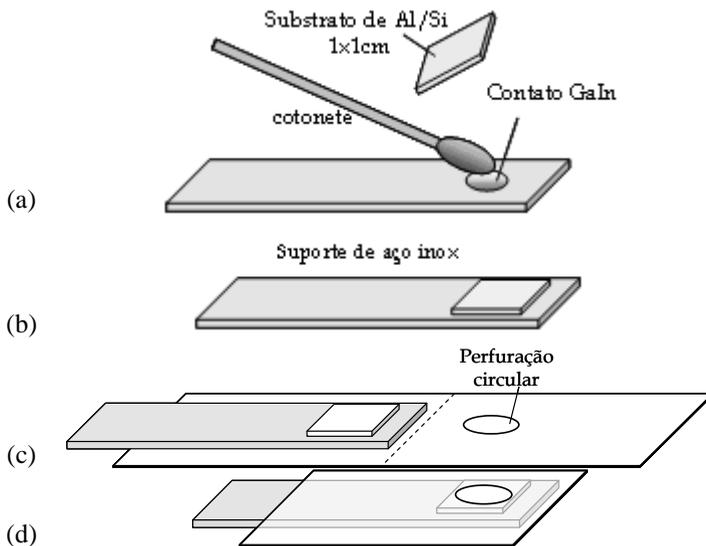


Figura 89 - Processos de montagem do eletrodo: o contato entre amostra suporte é feito com liga de GaIn e todo conjunto é revestido com fita plástica para isolamento no eletrólito.

Em (a) o contato elétrico de liga eutética de GaIn é friccionada sobre um suporte de aço; em (b), a pastilha de Si com o metal é pressionada sobre o contato; e em (c), o conjunto suporte metálico e substrato é envolvido por uma fita plástica dupla face perfurada com uma janela circular. A ilustração (d) mostra que todo o suporte é isolado pela fita e apenas a região circular da face do alumínio estará em contato com o eletrólito.

Resultados - A imagem do filme anodizado apresentado na Figura 88 (b) foi obtida para um filme de semelhante ao da Figura 88 (a), porém de espessura aproximada de $1\ \mu\text{m}$. A camada porosa foi obtida por anodização em 0,3M de ácido oxálico, 40V, 10min, e à temperatura de $6,5^{\circ}\text{C}$. Logo em seguida, a amostra foi mergulhada em ácido fosfórico 5%vol., durante 15min, à temperatura de 24°C . Conforme esperado, a baixa temperatura de trabalho faz com que os poros tenham diâmetros muito reduzidos e exijam grandes aumentos para sua observação. No caso, foi preciso um aumento de 40.000 vezes para que os poros pudessem ser observados. Na imagem podem ser notadas regiões sem poros cercadas por trilhas porosas, como os destacados por linhas pontilhadas da figura. Aparentemente as trilhas correspondem aos

contornos dos grãos identificados na imagem da Figura 88 (a), conforme as dimensões indicadas pelas barras de escalas das duas imagens. A morfologia dos poros nos contornos de grãos é substancialmente diferente das demais regiões; os poros formados nas trilhas apresentam mais uniformidade de tamanhos e periodicidade.

O comportamento da corrente de anodização de filmes é semelhante ao da anodização de folhas espessas de alumínio: a corrente diminui enquanto se forma a camada de Al_2O_3 , atinge um valor mínimo para espessura máxima e aumenta enquanto os poros estão sendo alargados; em seguida, a corrente atinge o estado estável quando os poros estão se aprofundando. Os transientes de anodização e os estágios de desenvolvimento da alumina para este experimento estão apresentados Figura 90.

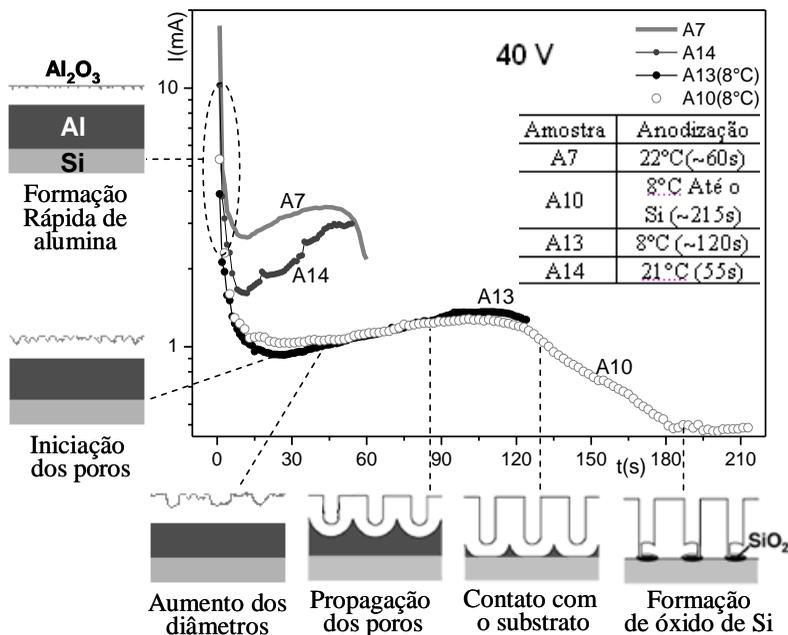


Figura 90 - Curvas de anodização e estágios evolutivos da alumina porosa. O ponto de mínimo nos instantes iniciais corresponde ao instante de surgimento dos poros, seguido de uma curta faixa de crescimento e queda brusca quando o silício é alcançado. Os esquemas foram adaptados de Kimura, et al [53].

Quando os poros se propagam até que todo o metal seja consumido e entram em contato com o substrato de silício, a corrente cai

e torna-se mínima. Como a espessura do alumínio é conhecida, o tempo de início de anodização até o fim do processo pode ser precisamente determinado pelas curvas de transiente de corrente. Essas medidas também podem fornecer valores precisos para a profundidade dos poros. De acordo com o modelo descrito por Biswajit Das [54], quando o processo de anodização é mantido depois que o alumínio é totalmente consumido, o eletrólito dissolve a camada de barreira e oxida a superfície de silício, formando SiO_2 . Na descrição de Kimura e colaboradores para anodização ininterrupta de filmes sobre silício [53], quando os poros alcançam a interface Alumina/Si são produzidas pequenas trincas e buracos na camada de barreira, por onde o eletrólito penetra e provoca oxidação do silício. O modelo de Kimura está representado pelo último esquema sob o gráfico da Figura 90. O processo seguinte é o desprendimento do filme de alumina do substrato de Si.

As condições de anodização estão indicadas na tabela apresentada na Figura 90. Como esperado, a temperaturas mais baixas os valores de corrente no estado estável são menores (A10 e A13). A anodização das amostras A13 e A14 foram interrompidas na região de máxima corrente; e a amostra A10 foi oxidada até o eletrólito alcançar o silício. De acordo com a interpretação das curvas e os esquemas de formação da camada óxida, o tamanho máximo dos poros é alcançado mais rapidamente para temperaturas mais altas, da mesma forma que a temperaturas mais altas o óxido alcança o silício mais rapidamente. Os maiores tempos de anodização gasto para as amostras A13 e A10, correspondentes a menores taxas de reação proporcionadas pela temperatura mais baixa sugerem que a evolução dos poros tem comportamento mais controlável; portanto, uma das maneiras de controlar a evolução dos poros é pela diminuição da temperatura do eletrólito. A interrupção da anodização das amostras A13 e A14 foi realizada para observação da estrutura do óxido obtido. Dos transientes de anodização espera-se que a estrutura da superfície de A7 seja formada por poros praticamente idênticos a A14 (obtidos a aproximadamente 22°C), mas A7 seja tenha sua camada de barreira ligeiramente mais fina, devido ao tempo maior de anodização. Do mesmo modo, A10 e A13 podem ser idênticos na superfície, com a camada de barreira de A10 praticamente inexistente, e surgimento de regiões oxidadas de silício, de acordo com o último estágio mostrado na curva A10, e sugerido pelos modelos de Biswajit e Kimura (esquemas da Figura 90).

Após anodizadas, todas as amostras correspondentes ao gráfico da Figura 90 foram banhadas em acetona e secas em nitrogênio; e A14 foi mergulhada em banho fosfórico a 21°C por 5 minutos para observação do efeito de alargamento. Foram realizadas microscopias FE-SEM para estas amostras e as imagens estão apresentadas na Figura 91. Todas as imagens indicam que os poros são formados nos contornos de grãos do filme evaporado, conforme indicado na imagem da Figura 88 (a). Nas condições realizadas a forma dos poros é bastante irregular, mas a distribuição sobre a superfície é uniforme, mesmo sob diferentes temperaturas. A rapidez de formação do óxido, proporcionada pelas mais altas correntes em temperaturas mais altas, não afeta a forma da camada óxida formada, embora para tempos mais longos de trabalho seja mais fácil o controle experimental do sistema em formação.

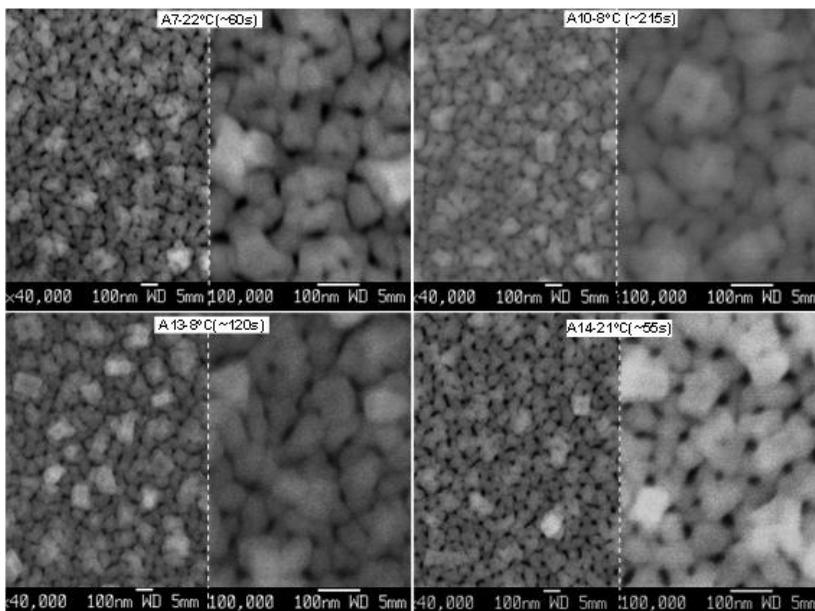


Figura 91 - Imagens FESEM para as amostras anodizadas de acordo com o gráfico da Figura 90. A14 passou pelo processo de alargamento em banho fosfórico por 5min (19°C). Imagem obtida LNLS.

A imagem da amostra A14 apresenta poros ligeiramente maiores que as demais imagens, o que se deve naturalmente à ação do ácido fosfórico no banho de alargamento. Obviamente, o tamanho dos poros é substancialmente maior para tempos mais longos em banho

fosfórico, desde que não ultrapasse o limite de dissolução total da alumina.

Para verificar se, após a camada de alumina ser toda consumida na anodização completa do filme, a superfície do silício é de fato oxidada, algumas das amostras foram submetidas a banhos ácidos para remoção de alumina e do suposto óxido formado. Primeiramente a alumina foi removida do substrato de silício em solução crômico-fosfórica (secção 3.7.8), em seguida o silício foi mergulhado em solução fluorídrica (HF 5% vol.).

O aspecto da superfície da amostra A7 após remoção da alumina é mostrado na imagem obtida por microscopia de força atômica (AFM) da Figura 92. Considerando que tempo de 40 minutos e a temperatura agressiva de 65 °C tenham sido condições suficientes para remoção de toda alumina; e o aspecto visual da amostra (perdeu a cor azul característica do filme óxido), pode-se supor que motivos esféricos apresentados da imagem da Figura 92 correspondam a grãos de óxido de silício formados sob os poros.

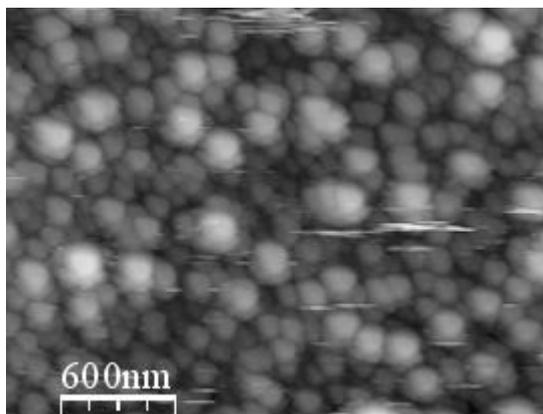


Figura 92 - Imagem AFM da amostra A7 após remoção da alumina em banho crômico fosfórico por 40min a 65°C. Imagem obtida no LFFS.

Após o banho em solução fluorídrica, a imagem AFM da superfície da amostra A7 apresenta o aspecto mostrado na Figura 93. Pode-se supor que as “ilhas” de óxido de silício foram removidas pela solução ácida e deixaram a superfície coberta por cavidades de distribuição e formas irregulares. Algumas dessas cavidades, como as destacadas pelas setas brancas, apresentam estrutura quase circular. A cavidade selecionada sob a barra branca da figura tem aproximadamente

120nm de diâmetro e profundidade de apenas 4 nm, conforme indicam o gráfico de topografia, também apresentado na figura.

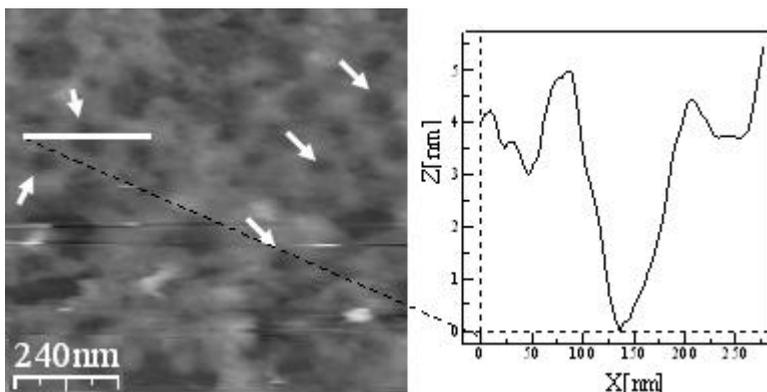


Figura 93 - Imagem AFM da amostra A7 após banho em solução HF 5% vol.

Após as observações da amostra A7, o processo de remoção da alumina seguida de banho fluorídrico foi repetido para a amostra A10, que sofreu anodização completa por maior tempo (Figura 90). A imagem AFM apresentada na Figura 94 mostra que a superfície é completamente recoberta por poros. Uma resolução maior obtida pela redução da área de varredura da ponta do AFM, e destacada na imagem direita da Figura 94, mostra que a distribuição dos poros e suas formas são irregulares. É possível que o crescimento do óxido de silício não ocorra perpendicularmente à superfície do silício (como acontece com a alumina sobre o alumínio), de forma que a fase óxida tende a se “espalhar” sobre o plano da superfície. Assim, as cavidades deixadas pelo óxido de silício removido pelo HF apresentam dimensões maiores a dos poros da alumina.

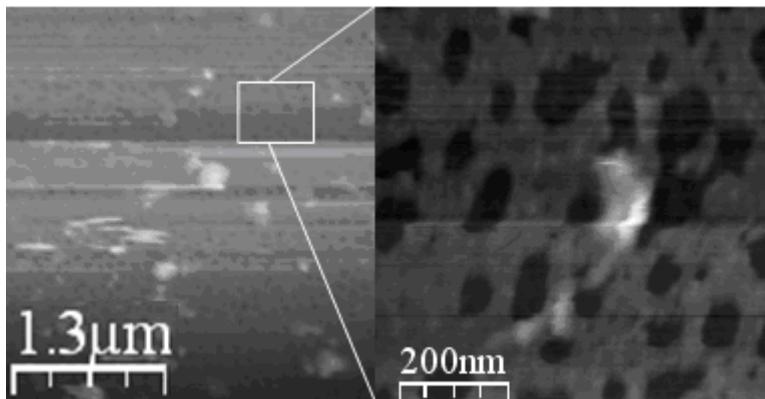


Figura 94 - Imagem AFM da amostra A10 após remoção da alumina por banho em solução cromo fosfórica por 40min a 65°C, seguida de banho em solução HF 5% vol para remoção de óxido de silício.

Se a formação de óxido de silício for indesejada na anodização de filmes de alumínio, como no caso de preparo dos moldes para eletrodeposição, pela avaliação das curvas de anodização, como as do gráfico da Figura 90, podem ser obtidos os momentos mais adequados para interrupção da anodização antes que se forme o óxido de silício. A interrupção não deve ser realizada prematuramente porque a frente de alumina deve alcançar o silício. Sugerimos que a interrupção da corrente seja feita nas proximidades da região de corrente mais alta, quando ainda há uma camada de barreira; e esta seja removida pelo banho em ácido fosfórico, e não pela ação continuada de anodização. Por outro lado, a anodização não interrompida pode ser de grande utilidade para obtenção de porosidades sobre a superfície do silício.

Com o objetivo de se obter membranas mais finas de alumina porosa em substrato de silício, foram evaporadas camadas de alumínio de aproximadamente 120nm de espessura sobre o silício. A metodologia de limpeza do substrato e de evaporação foi a mesma adotada para os casos anteriores, no entanto o alumínio foi depositado diretamente sobre o silício sem presença de metais intermediários (esquema da Figura 87). A imagem de um dos filmes metálicos obtidos está apresentada na Figura 95 (a). Pode-se avaliar que a superfície é relativamente homogênea e os grãos do metal apresentam tamanhos entre 30 a 100nm. Eventualmente pode haver falhas na superfície que poderiam deixar o silício em exposição ao ar ou eletrólito, como, por exemplo, a região destacada pela elipse pontilhada na imagem (a). Não se pode afirmar pela imagem se o substrato está exposto ou não. Uma das maneiras de

minimizar este suposto efeito é um tratamento térmico adequado. No entanto, esta série de amostras não foi submetida a nenhum tratamento térmico.

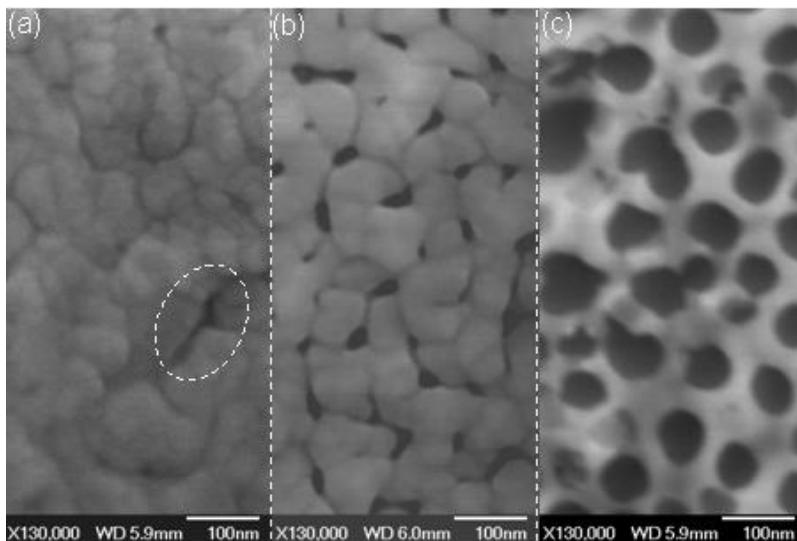


Figura 95 - Imagens FESEM do filme de alumínio obtido por evaporação e não recozido em (a), após anodização a 40V em (b), e após alargamento dos poros em (c).

Este conjunto de amostras foi preparado de modo a se utilizar a própria corrente de anodização para obtenção camadas de barreiras cada vez mais estreitas: a partir de um ponto em que supõe-se que a frente de alumina alcançou o substrato (obtido do gráfico de corrente por tempo), fez a redução contínua da tensão aplicada até um valor considerado seguro para que as reações de formação óxida seja desprezível. A partir daí a tensão foi mantida por alguns instantes para que a camada de barreira fosse minimizada. No caso, apresentado no gráfico da Figura 96, a tensão de 40V foi mantida até que a corrente de anodização atingiu o valor de 0,2 mA, durante 180s. Após este intervalo de tempo, foi feita uma redução progressiva da tensão aplicada até atingir 10V em 30s. Por fim, a tensão foi mantida em 10V por mais 30s. A amostra foi imediatamente retirada do eletrólito e lavada com água destilada em abundância. Logo em seguida foi seca em nitrogênio. A imagem de uma das amostras submetidas a este tratamento está apresentada na Figura 95 (b), na qual podem ser observados os poros distanciados de 50 a 150

nm, e de formas bastante irregulares. A imagem da Figura 95 (c) foi obtida para os filmes mergulhados em solução fosfórica à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) por 40 minutos. O ataque químico tornou alguns poros praticamente circulares e as paredes dos poros foram reduzidas para até 20 nm.

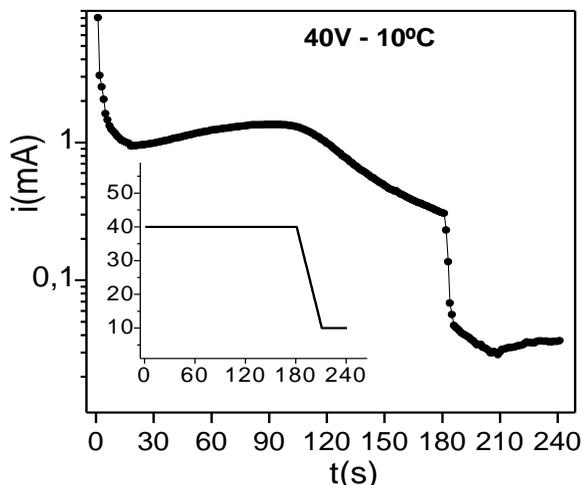


Figura 96 - Tensão de anodização por tempo e correspondente comportamento de corrente. 40V por 180s, redução até 10V em 30s, e permanência em 10V por 30s.

Como pode ser observado nas imagens da Figura 97, para a amostra mergulhada em solução fosfórica, algumas regiões da alumina foram desprendidas do substrato, deixando o silício exposto. A imagem ampliada da região em destaque é útil para que possa ser observado que os poros são realmente perpendiculares à superfície do substrato, e que a camada de barreira foi completamente eliminada no fundo dos poros, como indicado pelas setas.

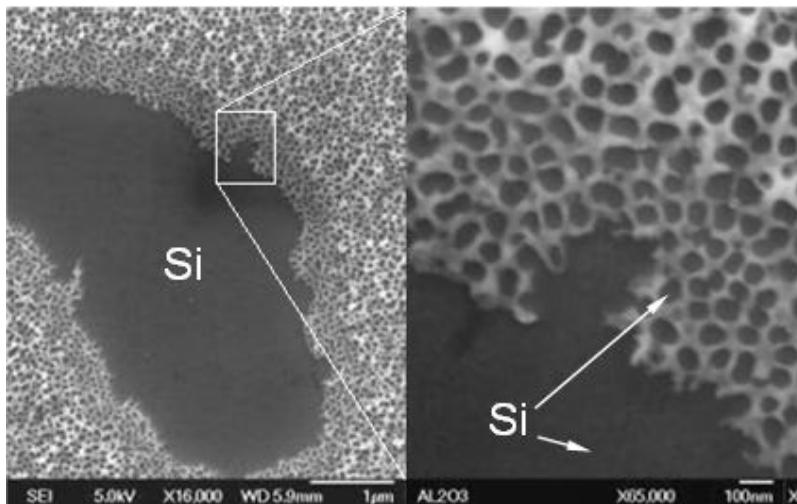


Figura 97 - Imagem de uma falha na camada de alumina alargada e ampliação da região em destaque.

4.6.3 Alumina em Substratos de Vidro

Além da anodização de filmes de alumínio sobre substratos de silício, também foram anodizados filmes de alumínio sobre vidro. A limpeza dos vidros foi feita em solução 20% vol. de detergente Detertec, a 60°C durante 10 min. Em seguida, os vidros foram mergulhados em solução “piranha”, composta por 75% de ácido sulfúrico e 25% de água oxigenada. O processo de secagem e montagem na câmara de evaporação foi idêntico ao realizado para pastilhas de silício (Figura 87).

Montagem do Eletrodo e Anodização - Como o vidro é um isolante elétrico, o contato elétrico não pode ser feito como nos substratos de Si. Também não pode ser frontal e diretamente sobre o alumínio porque ao ser mergulhado na solução, a oxidação é mais rápida nas proximidades da superfície do eletrólito, conforme sugere o esquema (a) da Figura 98. Aparentemente a transformação do metal em óxido aumenta a resistência do filme de alumínio até cortar a corrente necessária para anodização do restante da amostra. Assim, antes da deposição do alumínio sobre o substrato de vidro, foi evaporada uma camada fina de titânio (espessura entre 5 a 20 nm) que garante a condutividade homogênea de toda a face da amostra dentro do eletrólito e aumenta a aderência do alumínio. A espessura do filme de alumínio evaporado foi

estimada em 700 nm, pela aplicação de uma corrente média de 200 mA por um tempo aproximado de 4800s, o que corresponde a uma taxa de deposição de $1,5\text{\AA}/\text{s}$. Para montagem do eletrodo na cuba de anodização, o contato elétrico do anodo foi feito diretamente sobre a face metálica, conforme mostra a representação do esquema da Figura 98 (b). Para não ocorrer contato direto entre o titânio e o eletrólito, a lateral da amostra foi coberta por esmalte (esmalte de unha comercial).

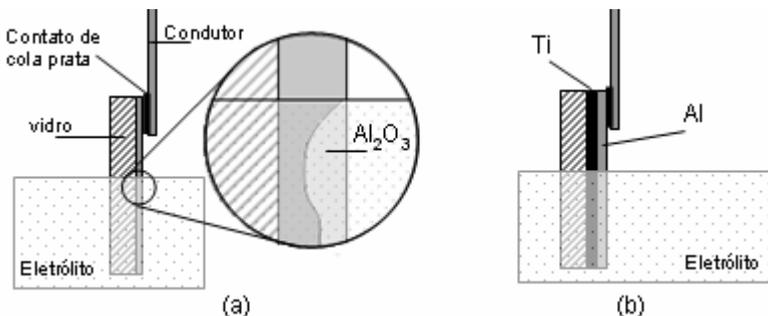


Figura 98 - Esquemas de montagem do eletrodo. Em (a), contato elétrico diretamente sobre o filme de alumínio. No destaque, possível formação de alumina indesejável. Em (b), montagem utilizada com camada intermediária de Ti.

Resultados - A anodização foi realizada com potencial de 40V a 20°C durante 100s, sem aplicação da redução de potencial. Para que a corrente alta inicial não provocasse desprendimento do filme de alumínio, foi estabelecido um limite de 30 mA para a corrente máxima gerada pela fonte de tensão a 30V. A curva de anodização de uma das amostras deste conjunto está apresentada no gráfico da Figura 99, e mostra que o tempo de 100s é suficiente para que a corrente seja reduzida progressivamente de 5 mA no instante 40s, até 1 mA. Depois de anodizadas, as amostras foram mergulhadas em solução fosfórica por 50min, a 25°C. A imagem de uma das amostras foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e está apresentada na Figura 90.

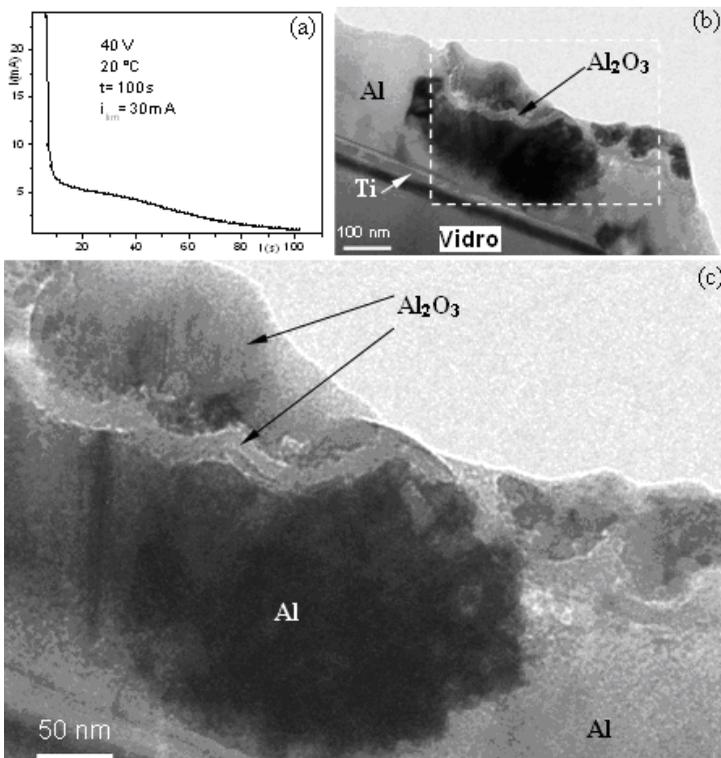


Figura 99 - Transientes de anodização de filme Al/Ti/vidro em (a); Imagem TEM da lateral do filme de alumínio após anodização em (b); Em (c), ampliação da região destacada na imagem (b).

Da imagem pode ser observado o perfil escalopado do filme óxido. A espessura da camada de barreira é de aproximadamente 30 nm, e foi reduzida pelo banho no ácido fosfórico. Observa-se que, pelo menos para a região representada nas imagens, a camada de barreira não alcançou o substrato; no entanto a redução a um valor mínimo e estável da corrente indicada no gráfico sugere que o eletrólito possa ter alcançado o substrato em alguns pontos da amostra, o que impede o aprofundamento dos poros na região mostrada nas imagens. Observa-se que o aprofundamento da alumina não ocorre de maneira uniforme, pois a espessura do alumínio residual é variável. Este fato deve-se, ou à não uniformidade de espessura da camada de alumínio evaporada, ou a variações nas taxas de anodização em pontos diferentes da amostra.

4.7 RESULTADOS SUPLEMENTARES

A denominação “suplementares” para esta secção, deve-se ao fato de que trata de um estudo de caso de certas amostras anodizadas, cujos comportamentos elétricos são muito peculiares e obtidos em condições específicas; enquanto que o restante da tese é dedicado a um estudo mais geral da alumina anodizada. Outro motivo importante para que esta secção fosse incluída no trabalho deve-se à possibilidade de que os resultados aqui apresentados sejam apreciados para publicação em algum periódico.

4.7.1 Propriedades Elétricas de Camadas de Barreira Finas

Nesta secção, foram caracterizadas propriedades de transporte elétrico da barreira óxida no fundo dos poros da alumina. Numa estrutura ideal, cada nanofio eletrodepositado do substrato é envolvido pela camada isolante do óxido, exceto nas extremidades. Portanto, espera-se que as propriedades elétricas dos fios depositados sejam altamente dependentes da espessura da alumina que a envolve. Esta característica pode ser utilizada como ferramenta de investigação da qualidade da própria da barreira óxida no fundo dos poros.

As barreiras óxidas estudadas foram preparadas em filmes de alumínio, de espessura 700 nm, evaporados em substratos de vidro. Antes da anodização, o metal foi recozido a 400°C por 1h, em atmosfera de argônio. Os procedimentos de obtenção dos filmes de alumínio e dos moldes de alumina foram os mesmo empregados na secção 4.6.3. Após anodizadas, as amostras foram imersas em solução fosfórica por tempos de 10, 20, 30, 40, 50, e 60min. O metal utilizado para preenchimento dos poros foi o cobalto (secção 3.7.8) e a eletrodeposição foi realizada em modo potenciostático (-1,2V).

As medidas de corrente por tempo (IxV) foram realizadas à temperatura ambiente por um multímetro Keythley 2400, no modo de voltagem. O contato elétrico da superfície da alumina foi feito com uma ponta de PtIr e aproximadamente 2 μ m de diâmetro, o torna a área efetiva de contato em aproximadamente 3x10⁻¹²m², correspondente a algo em torno de 500 nanofios. Para a medição dos valores de corrente que percorrem os nanofios, uma tensão é aplicada entre a ponta dos fios e o alumínio sob os poros.

4.7.2 Características Gerais das Amostras

As amostras eletrodepositadas apresentam aglomerados de material metálico irregularmente disperso sobre a superfície, como pode ser visto da imagem da Figura 100. Esses aglomerados, ou *clusters*, resultam do transbordamento de alguns fios irregularmente crescido nos poros. A densidade de nucleação e a taxa de crescimento dos nanofios não são uniformes provavelmente devido a irregularidades de espessura do óxido formado. Como pode ser observado da imagem, os diâmetros médios dos clusters são de aproximadamente 300 nm, portanto maiores que os poros. A estrutura do substrato resultante está representada no esquema da Figura 100, onde os nanofios estão separados da base de alumínio pela camada de alumina, e alguns fios irregularmente crescidos formam os clusters. Na Figura 99, da secção 4.6.3, é mostrado o perfil da camada de barreira de uma amostra prepara de modo idêntico ao desta secção.

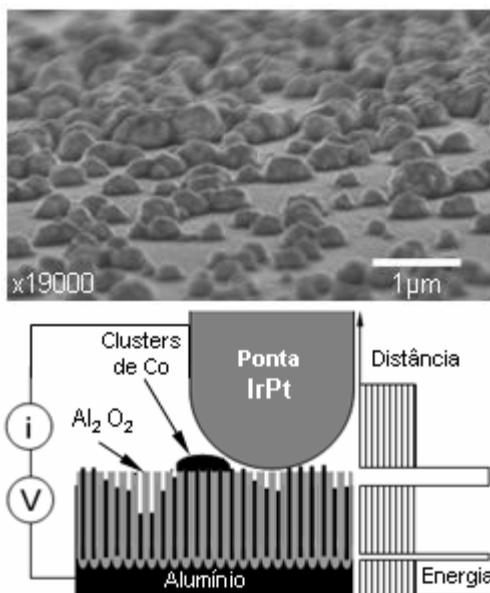


Figura 100 - Imagem FE-SEM da superfície depositada revestida com clusters de cobalto, e esquema do perfil da estrutura obtida após a eletrodeposição. Em baixo, ilustração esquemática do sistema de medição de I versus V.

4.7.3 Características Elétricas

Medidas de corrente por voltagem, I versus V , foram realizadas várias vezes em diferentes posições da superfície da amostra para que a variabilidade da superfície fosse considerada estatisticamente. Os dados indicam formação de barreira de estrutura muito heterogênea. A Figura 101 (a) mostra o valor da resistência média obtida pelas curvas I versus V , em função da espessura da barreira, que é inversamente proporcional ao tempo de dissolução em solução fosfórica. Obviamente, são encontrados valores mais altos de resistência para tempos mais curtos de dissolução da alumina. A amostra $t_e=20$ min foi a que apresentou menor dispersão de valores, como pode ser observado das barras no gráfico. Amostras dissolvidas por tempos maiores que 20 min apresentaram os valores mais baixos de resistência, porém com dispersão relativamente altos.

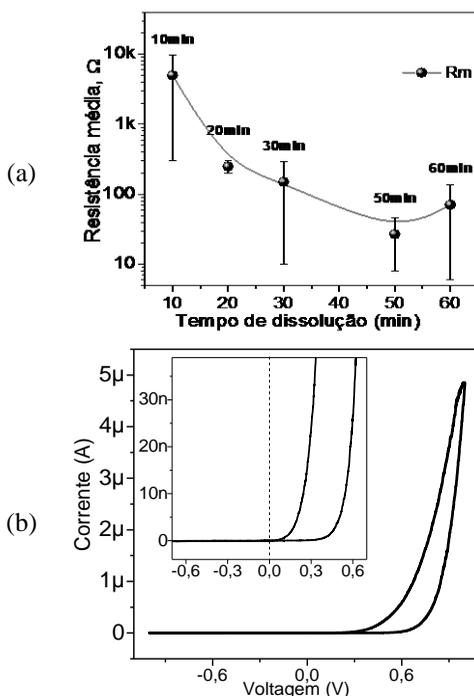


Figura 101 - Em (a), Média das resistências Médias em função do tempo em banho fosfórico. Em (b), Presença de efeitos retificadores e tunelamento na curva I versus V .

O resultado de I versus V da aplicação de um ciclo completo de tensão para determinada região de uma das amostras está apresentado no gráfico da Figura 101 (b). Da curva podem ser observadas as propriedades características de retificação, pela ausência de corrente negativa para tensões negativas.

4.7.4 Degradação da Barreira Óxida

As regiões menos espessas do óxido são percorridas por altas densidades de corrente, que geram aumentos localizados de temperatura. Isto provoca modificações substanciais na estrutura da barreira e, conseqüentemente, na sua condutividade. Durante as medidas são observados saltos freqüentes de corrente na curva I versus V, que podem ser causados, por exemplo, pela quebra da rigidez dielétrica do óxido devido aos valores intensos de campos elétricos na região. Outra importante característica das curvas I versus V é a histerese presente durante uma varredura de potencial. Essa diferença de caminho da corrente resulta, possivelmente, de efeitos polarização do dielétrico óxido, que ocorre de forma gradativa.

CAP. 5: CONCLUSÕES

O objetivo desta tese foi investigar os processos de formação de moldes nanométricos de alumina porosa e determinar os parâmetros de fabricação para diferentes condições experimentais. Foi obtido sucesso na preparação de moldes para nanoestruturas em substratos de alumínio, de alumínio sobre silício e vidro com poros de baixa dispersão em diâmetro. Foi apresentado um estudo sistemático da síntese de camadas porosas de alumina em substratos de silício. Das curvas características de corrente por tempo, foram retirados os parâmetros importantes para a obtenção de membranas porosas com diâmetro de poro e espessura desejados. A partir das curvas concluiu-se, também, que ocorre formação de óxido de silício na interface alumina/silício, e que o óxido formado pode ser reduzido pela manipulação das condições de anodização a partir das informações presentes nos gráficos de corrente.

No caso dos filmes porosos de alumina obtidos em substrato de vidro, as camadas anodizadas não apresentaram uniformidade lateral devido as espessuras reduzidas empregadas nos filmes de Al, inviabilizando a aplicação de anodizações sucessivas. Adicionalmente, foi constatada a presença de irregularidades nos contornos de grão dos filmes evaporados de Al que serviram como centros de nucleação dos poros.

Por medidas de natureza elétrica, foi mostrado que a camada de barreira dos nanoporos apresenta regiões de comportamento típico de diodos.

A metodologia empregada para síntese de nanofios mostrou-se bastante satisfatória e as amostras obtidas foram utilizadas para atestar a boa qualidade dos próprios moldes de alumina. Foi demonstrado que o tratamento térmico por recozimento de moldes de alumina preenchidos por nanofios é uma ótima ferramenta para aumentar qualidades magnéticas dos nanofios obtidos.

É importante ressaltar a importância deste trabalho para o próprio grupo do laboratório LFFS que, a partir de então, agregou nova linha de investigação entre os estudos de superfícies de materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARTIN, J.I. et al. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 256 449–501, 2003.
- [2] SUN, L.; et. al. Tuning the Properties of Magnetic Nanowire. **IBM J. Res. & Dev.**, v. 49, n.1, 2005.
- [3]MOLINARI, M. **Alumínio e suas ligas**: Influência dos elementos de liga nas propriedades físicas mecânicas e tecnológicas. Apostila de curso ministrado em empresa privada.
- [4]MONDOLFO, L. F. **Metallography of Aluminum Alloys**. London: Wiley e Sons, 1943.
- [5] HOAR, T. P. The anodic behavior of metals, **Modern Aspects of Electrochemistry**. v. 262, n. 2, Academic Press: New York, N. Y., p. 262 e 267, 1959.
- [6]CABRERA, N.; MOTT, N. F. Theory of the oxidation of metals (pág. 167 e 179), 1948-49 **Rep. Prog. Phy.** v.12, n.163 (pág 178 e 179).
- [7] AKOLKAR, Rohan; LANDAU, Uziel; KUO, Harry; WANG, Yar-Ming. Modeling of the current distribution in aluminum anodization. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 807–813, 2004.
- [8] DIGGLE, J. W.; DOWNIE, C.; GOULDIN, C. W. Anodic Oxide Films on Aluminum. **Chem. Rev.** v. 69, n. 365, 1969.
- [9]ASOH, K;. et. al. Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p. B152-B156, 2001.
- [10] FURNEAUX, R. C., THOMPSON, G. E., and WOOD, G. C., **Corrosion Science**, vol. 18, p 853, 1978.
- [11]THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solid Films**, v. 297, p. 192-201, 1997.

- [12] ONO, S.; et al. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. **Journal of The Electrochemical Society**, v.151 (8), p. B473-B478, 2001.
- [13] JESSENSKI, O.; MÜLLER, F.; GÖSELE, U. Self-Organized Formation of Hexagonal Pore structures in anodic alumina. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, n. 11, 1998.
- [14]SULKA, G. D.; et. al. Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid. **J. Electrochem. Soc.**, v.149, n.7, 2002. D97-D103.
- [15]YUAN, J. H.; et. al. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane. **Chem. Mater**, v. 16, 1841-1844, 2004.
- [16] SHINGUBARA, S.; et. al. Formation of aluminum nanodot array by combination of nanoindentation and anodic oxidation of aluminum, **Surface Science**, 2003. 532–535 317–323.
- [17] CHOI, J.; WEHRSPÖHN, R. B.; GÖSELE, U. Mechanism of guided self-organization producing quasi-monodomain porous alumina, **Electrochimica Acta** **50**, p. 2591–2595, 2005.
- [18]JESSENSKY, O.; MÜLLER, F.; GÖSELE, U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, **Appl. Phys. Lett.** 1998, 72, 1173.
- [19]PIAO, Y.; et. al. Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes. **Electrochimica Acta** **50**, p. 2997–3013, 2005.
- [20] WU, Z.; RICHTER, C.; MENON, L. A Study of Anodization Process during Pore Formation in Nanoporous Alumina Templates, **Journal of The Electrochemical Society**, 154 (1) E8-E12, 2007.
- [21]LI, F.; ZHANG, L.; METZGER, R. M. On the growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. **Chemical Materials**, v. 10, p. 2470-2480, 1998.

- [22] BANDYOPADHYAY, S., et. al. Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays. **Nanotechnology**, v. 7, p. 360–371, 1996.
- [23] THOMPSON, G. E.; et. al.. Anodizing of aluminium alloys. Aircraft Engineering and Aerospace Technology: **An International Journal**, v. 71, n. 3, 1999.
- [24] SU, Z.; ZHOU, W. Formation mechanisms of porous anodic aluminium and titanium oxides. **Adv. Mater.** 20 3663-3667, 2008.
- [25] CHOO, Yoon H.; DEVEREUX, Owen F. Barrier-Type Aluminum Oxide Films Formed under Prolonged Anodizing, **J. Electrochem. Soc.:** SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 122, n. 12, 1975.
- [26] SPADARO, C.; DISPENZA, C.; SUNSERI, C. Influence of nanoporous structure on mechanical strength of aluminium and aluminium alloy adhesive structural joints. *J. Phys.:* Condens. Matter, v. 18, S2007–S2018, 2006.
- [27] LU, B.; BHARATHULWAR S.; LAUGHLIN, D. E.; LAMBETH, D. N. Time and orientation dependence of ordering in anodized aluminum for self-organized magnetic arrays. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 9, 1 May 2000.
- [28] SHINGUBARA, S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. **Journal of Nanoparticle Research**, v.5, p. 17–30, 2003.
- [29] WU, M.T.; LEU, I. C.; HON, M. H. Growth characteristics of oxide during prolonged anodization of aluminum in prepare ordered nanopore arrays. **J. Vac. Sci. Technol.**, B 20, 2002, 2326.
- [30] PATERMARAKIS, G., Development of a theory for the determination of the composition of the anodizing solution inside the pores during the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminum by transport phenomenon analysis, **J. Electrochem. Chem.**, v. 447, p. 25-41, 1998.

[31]TSANGARAKI-KAPLANOGLOU I.; et. al. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2634 – 2641, 2006.

[32]SKELDON, P.; et. al. Interactions of alloying elements during anodizing of dilute Al-Au-Cu and Al-W-Zn alloys and consequences for film growth. **Corrosion Science**, v. 41, p. 291-304, 1999.

[33]FRATILA-APACHITEI, L. E.; et. al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. **Electrochimica Acta** **49**, p. 1127–1140, 2004.

[34]Southampton Electrochemical group, Instrumental Methods in Electrochemistry. Southampton: Horwood Publishing Ltd., p. 283 e 23 (2001).

[35]B. Scharifker e B. Hills, **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**, electrochimica acta, 28, 7, 879, (1983).

[36]PUIPPE, J.C., IBL, N., Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 10, p. 775-784, 1980.

[37] SAUER. G., et. al. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays, **J. Appl. Phys.**, Vol. 91, No. 5, 1 March 2002

[38] LINDEN B.V., et. al. **J. J. Appl. Electrochem.** 20 798 (1990)

[39] Crouse, D., Yu Hwa, L., Miller, A. E., e Crouse, M. Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer, *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 49-51, 2000.

[40]AIMAWLAWI, D., COOMBS N., e MOSKOVITS M. Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size, **J. Appl. Phys.** 70 (8), 15 October 1991.

[41]JAGMINAS, A., JAGMINIENÈ, A. e MATULIONIS, E. Uniformity of ac Growth of copper nanowires within the porous alumina template from acidic Cu(II) sulphate solutions, **Chemija** (Vilnius), 2003, T. 14, N°4.

- [42]JEONG, S. H., LEE, K. H. Field Emission Properties of Low-Density Carbon Nanotubes Prepared on Anodic Aluminum-Oxide Template, **Journal of the Korean Physical Society**, Vol. 45, No. 2, August 2004, pp. L252-L255.
- [43] NATHAN J. GEREIN and HABER J. A., Effect of ac Electrodeposition Conditions on the Growth of High Aspect Ratio Copper Nanowires in Porous Aluminum Oxide Templates, **J. Phys. Chem. B**, Vol. 109, No. 37, 2005.
- [44]COTTRELL. **An Introduction to Metallurgy**, 2. ed. London: Edward Arnold Pub. Ltd., 1975.
- [45]WEINGAERTNER, W. L.; SCHROETER, R. B. Tecnologia de Usinagem do Alumínio e suas Ligas. São Paulo: **Alcan Alumínio do Brasil S.A.**, 1990.
- [46] SMITH, D. L. **Thin-Film Deposition: Principles and Practice**. United States. McGraw-Hill, 1995. p. 574-581.
- [47]GUO, D.; et al. Fabrication of a regular tripod Ni–P nanorod array and an AAO template with regular branched nanopores using a current-controlled branching method. **Nanotechnology**.. v. 18, 405304, 2007.
- [48]LEE, W. et al; Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. **Nature Materials** . V. 5, p. 741-747, 2006.
- [49] SAUER, G., *et all*, **J. Appl. Phys.** v. 91, 3243, 2002.
- [50] QIN, D. H., *et all*, Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays. **Chemical Physics Letters**. 358 (2002) 484-488.
- [51]GUO, Y., et al. Annealing and morphology effects on the Fe_{0.39}Co_{0.61} nanowire arrays. **Applied Surface Science** 218, 106–112, 2003.
- [52]SELLMYER, D. J., ZHENG, M., SKOMSKI, R. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. **J. Phys.: Condens. Matter**. v.13, R433–R460, 2001.

[53] KIMURA, Y.; et. Al. In Situ Real-Time Infrared Spectroscopy Study of Formation of Porous Anodic Alumina on Si; **J. Electrochem. Soc.**, Volume 153, Issue 5, pp. C296-C300, 2006.

[54] Biswajit Das . Investigation of Nanoporous Thin-Film Alumina Templates. **Journal of The Electrochemical Society**, 151 (6) D46-D50, 2004