

Comissão Nacional de Energia Nuclear  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia das  
Radiações, Minerais e Materiais**

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS NANOPOROSAS EM  
ALUMÍNIO POR OXIDAÇÃO ANÓDICA**

**Jaqueline Alves de Almeida**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Maximiliano Delany Martins

Belo Horizonte  
Abril de 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

A presente dissertação de mestrado, intitulada **“Preparo e caracterização de estruturas nanoporosas em alumínio por oxidação anódica”**, de autoria de **JAQUILINE ALVES DE ALMEIDA**, foi defendida e aprovada em 27 de abril de 2009, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 27 de abril de 2009.



Prof. Dr. Maximiliano Delany Martins  
CDTN - Orientador



Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago  
UFMG



Prof. Dra. Adelina Pinheiro Santos  
CDTN

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente A Deus, minha força e inspiração maior, e por ter colocado em meu caminho todas as pessoas que agradeço abaixo.

À minha família, que mesmo não entendendo direito o que eu estava fazendo, tenho certeza de que se orgulharam e se lembraram de mim em suas orações.

Ao Thiago, primeiro pela formatação do trabalho, mas principalmente pelo amor, compreensão, dedicação e torcida sincera.

Ao Professor Maximiliano Delany Martins pela oportunidade, orientação e pela confiança depositada.

Ao Professor Waldemar A.A.Macedo pelas críticas construtivas e proposição dos problemas a serem estudados juntamente com o Prof. Maximiliano.

Ao pessoal do LFA-CDTN: José Domingos e Pedro, pelas soluções engenhosas e Adriana pela ajuda com os equipamentos e idéias trocadas.

Ao Éden, Renato, Alysson, Andréia, Alexandre, Ângela, Reinaldo pela disponibilidade, amizade e tantos “galhos quebrados”.

Ao Manoel, o simples fato de tê-lo conhecido me fez uma pessoa melhor.

Ao Professor Wilmar, pelo material compartilhado e disponibilidade de ajuda com o tratamento térmico.

Ao Professor Sérgio Ribeiro Teixeira e ao grupo do Laboratório de Fabricação de Nanoestruturas e Difratometria de Raios-X do IF-UFRGS por disponibilizar a estrutura necessária para a realização deste trabalho; em especial ao Adriano, pela extrema boa vontade em compartilhar os seus conhecimentos e ao Sílvio, pelos desenhos técnicos e informações tão valiosas.

Ao pessoal da metalografia, pela ajuda com o polimento das amostras.

Ao Professor Bernardo, pela disponibilidade e apoio com as medidas de AFM.

Aos amigos da vida, por acreditarem.

Aos amigos do CDTN, em especial Tati, Soninha, Cascão, Lu, Ana e turma de 2007, que se não eram, tornaram-se amigos da vida.

Ao grupo de Nanotubos, Adelina, Cacá, Kássio, pelas idéias e materiais trocados.

A todos os demais profissionais do CDTN dos demais setores que ajudaram de alguma forma para a concretização desta dissertação.

*“Se eu ousar catar na superfície de qualquer manhã as palavras de um livro sem final, valeu a pena ser pescador de ilusões.”*

*O Rappa*

## RESUMO

Materiais nanoestruturados têm atraído grande interesse nos últimos anos. Isso se deve, por um lado, aos recentes avanços na capacidade de investigar, manipular e organizar a matéria em escala nanométrica, que abriram um novo horizonte de possibilidades para a fabricação e o controle da estrutura da matéria ao nível atômico e molecular e, por outro, devido ao extenso potencial de aplicação em biosensores, dispositivos fotônicos, magnéticos e ótico-eletrônicos. Em especial, a demanda por materiais magnéticos com capacidade para gravação em alta densidade é uma área com grande interesse nas novas possibilidades oferecidas pela nanociência e nanotecnologia.

Processos que possibilitem a criação de estruturas de nanopartículas nas quais seja possível a otimização das propriedades estruturais (tamanho, forma e distribuição) são de grande interesse científico e tecnológico. Dentre os métodos utilizados para síntese destas estruturas, aqueles que utilizam uma membrana de alumina anódica como molde têm sido considerados como muito interessantes devido às várias vantagens sobre as demais técnicas convencionais (p. e. as litografias por feixe de elétrons, por micro-feixe iônico e AFM), como o grande controle da forma das estruturas, uniformidade, longas áreas de ordenação sobre a amostra, baixo custo e relativa facilidade de fabricação.

Neste trabalho, estudou-se a preparação de amostras de alumina nanoporosa a partir do alumínio ultra-puro pelo processo de oxidação anódica. Investigou-se a influência dos dois estágios de anodização no grau de ordenação da amostra e também se verificou a relação entre as condições de anodização, eletrólito e tensão, e as características morfológicas das amostras obtidas. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM), técnicas que se mostraram poderosas ferramentas para investigação das nanoestruturas obtidas.

Além da produção das amostras, foi construído e implementado um arranjo experimental para a fabricação de alumina nanoporosa por oxidação anódica no Laboratório de Física Aplicada - LFA-CDTN.

## ABSTRACT

Nanostructured materials, i.e. materials whose structural elements (thin films, clusters, crystallites or molecules) have at least one dimension in the 1 to 100 nm range, have attracted great interest in recent years because of the extensive application potential. The explosion in both scientific and technological interest in these materials over the past decade arises from the remarkable variations in fundamental electrical, optical and magnetic properties that occur as one progresses from an 'infinitely extended' solid to a nanoscale material. As a remarkable example, the demand for magnetic materials capable of recording with high density is an area with great interest among the new possibilities offered by nanoscience and nanotechnology.

Processes that enable the preparation of nanoscale materials in which it is possible to optimize the structural properties (size, shape and distributions), aiming to investigate the effects mentioned above, are of great scientific and technological interest. Among the methods used for synthesis of such nanostructures, those using an anodic alumina membrane have been considered as very interesting due to several advantages over other classical techniques (e.g. electron beam and ion beam lithography), such as the large control of structure size, uniformity, long area of ordering on the sample, low cost and relative simplicity of production.

In this work, nanoporous alumina was prepared from ultra-pure aluminum by anodic oxidation process in order to be used as templates in the synthesis of magnetic nanostructures. It was investigated the influence of the two stages of anodizing in the degree of ordering of the sample and also investigated the relationship between the conditions of anodizing (electrolyte solution and voltage) and the morphological characteristics of the samples. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), techniques that have proved powerful tools for investigation of nanostructure materials.

Besides the production of the samples, it was implemented the infrastructure and methodology necessary for the production of nanoporous alumina in the LFA/CDTN.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
Utilização de Membranas de Alumina para a Produção de Materiais Magnéticos	11
Modelo de Crescimento do Óxido Poroso em Alumínio.....	14
O Procedimento de Anodização.....	14
A Formação do Óxido Poroso .....	15
<b>2. METODOLOGIA.....</b>	<b>24</b>
2.1. Preparação de Alumina Nanoporosa .....	24
2.1.1. Polimento Mecânico.....	24
2.1.2. Tratamento Térmico.....	25
2.1.3. Eletropolimento .....	26
2.1.4. Anodizações.....	27
2.1.5. Revelação.....	29
2.2. Caracterização das Nanoestruturas Obtidas.....	29
2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	29
Componentes do MEV.....	<a href="#">Erro! Indicador não definido.</a> 31
2.2.2. Microscopia de Força Atômica – AFM.....	33
<b>3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>39</b>
Amostra 1 .....	39
Amostra 1b.....	40
Amostra 2.....	40
Amostra 3.....	41
Amostra 4.....	42
Amostra 5.....	43
Amostra 5b.....	43
Amostra 5c .....	43
Amostra 1b-2.....	44
Amostra 3b.....	44
Amostra 4b.....	45
Amostra 1b – 3.....	46
Amostra 3c .....	47
Amostra 4c .....	47

Amostra 6.....	48
Amostra 1b-4.....	49
Amostra 4d – 2.....	49
Amostra 3d.....	50
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
Amostra sem polimento .....	54
Amostra com polimento mecânico .....	56
Amostra com polimento eletroquímico .....	58
Amostra 1b.....	60
Amostra 1b – 2.....	60
Amostra 1b – 3.....	61
Amostra 2.....	62
Amostra 3c .....	63
Amostra 4c .....	65
Amostra 6.....	67
Amostra 3d.....	68
Amostra 4d-2.....	70
4.1. Tratamento dos Dados.....	71
4.2. Montagem da Estrutura de Anodização no LABNANO CDTN.....	76
4.3. Amostras Produzidas no LABNANO/CDTN .....	78
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>

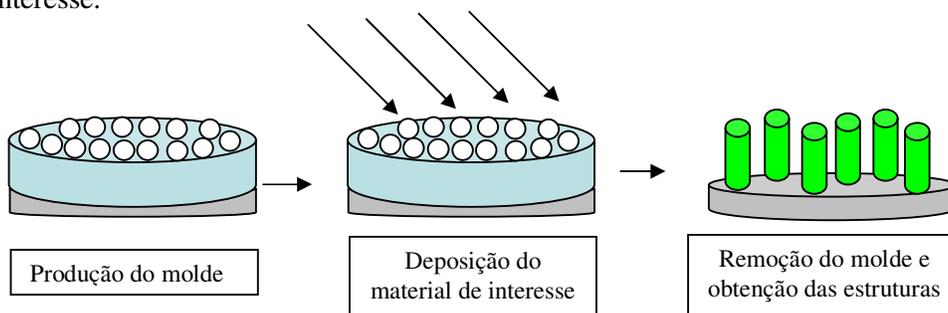
## 1. INTRODUÇÃO

Devido à grande afinidade da superfície do alumínio metálico pelo oxigênio, sempre haverá uma camada de óxido altamente resistente recobrimdo este metal. Esta camada de óxido de alumínio que existe naturalmente pode também ser produzida sobre o metal por um processo de oxidação anódica, neste caso, as características do recobrimento óxido podem ser controladas de forma a atender determinados tipos de aplicação [1].

A proteção ou decoração de superfícies de alumínio por anodização é relatada há mais de 80 anos. Mais recentemente, o processo de anodização tem atraído grande atenção pela possibilidade de obtenção de uma estrutura nanoporosa auto-ordenada sob determinadas condições [2]. Nos últimos anos, devido ao advento de novos equipamentos e métodos, tornou-se possível a investigação da dependência entre a forma, a natureza química e as propriedades físicas em escala nanométrica. Assim, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados ganhou grande impulso nas áreas de ciência dos materiais, física e química do estado sólido, de forma que se tem hoje um novo campo de pesquisa, a Nanociência. Materiais de dimensão reduzida têm recebido considerável atenção devido ao extenso potencial de aplicação em biosensores, dispositivos fotônicos, magnéticos e ótico-eletrônicos. Neste contexto, as membranas de alumina porosa têm sido utilizadas na síntese de materiais 1D [3], células combustíveis [4] e nanofios para estudo das propriedades dos materiais quando submetidos a redução de dimensionalidade [5,6]. O baixo custo e a grande eficiência de preparação destas membranas as tornam poderosos artifícios para as aplicações citadas [7].

Com o objetivo de produzir materiais nos quais o controle da forma, tamanho e densidade são fatores relevantes para o estudo, vários procedimentos já foram relatados, incluindo processos de litografia e outros com o uso da microscopia por sonda. Entretanto estas técnicas se limitam apenas a aplicações específicas, são geralmente lentas, caras, e produzem a estrutura desejada apenas em pequenas áreas da amostra [8]. Por isto, métodos nos quais as estruturas são obtidas a partir da deposição do material a ser estudado sobre moldes vêm sendo considerados, uma vez que apresentam baixo custo, relativa facilidade de preparação e proporcionam possibilidade de obtenção de estruturas ordenadas [9]. A alumina porosa auto-ordenada produzida a partir da anodização do alumínio metálico vem sendo utilizada como “nanomolde” para produção de materiais em escala nanométrica com estrutura regular e de forma reprodutível [10].

Quando se utiliza a alumina nanoporosa como molde para produção de materiais, deposita-se o material de interesse - utilizando processos físicos ou químicos - no interior dos poros e posteriormente remove-se a membrana porosa. Este processo está representado no esquema da figura 1. A remoção do óxido de alumínio é feita utilizando reagentes químicos específicos que sejam capazes de dissolver a alumina seletivamente sem danificar o material de interesse.



**Figura 1** – Esquema de obtenção de nanoestruturas em forma de pilares utilizando moldes.

### Utilização de Membranas de Alumina para a Produção de Materiais Magnéticos

O aumento crescente na demanda de armazenamento de informação e o recente progresso na área de magnetismo e materiais magnéticos fez das estruturas magnéticas uma classe de materiais de particular interesse tanto científico quanto tecnológico. As propriedades magnéticas dos materiais dependem, dentre outros fatores, da dimensionalidade, ou seja, da forma como estes se apresentam como, por exemplo, pontos quânticos (unidimensional), filmes ultrafinos (bidimensional) ou nanocristais (tridimensional). Efeitos sobre as propriedades magnéticas dos materiais surgem quando a dimensão típica das estruturas na amostra se aproxima da escala nanométrica. Por exemplo, para partículas magnéticas muito pequenas (usualmente mono-domínio), a direção da magnetização pode flutuar devido à energia de excitação térmica, neste caso as partículas apresentam um comportamento superparamagnético [11].

Uma partícula é considerada superparamagnética se seu tempo de relaxação,  $\tau$ , (tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro) for menor do que o tempo necessário para realizar a medida. Este tempo de relaxação, é usualmente descrito pela relação:

$$\tau = \tau_0 e^{E/k_B T} \quad (1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $E$  é a barreira efetiva de energia que separa os dois estados de equilíbrio. A barreira de energia é geralmente expressa como o produto do volume da partícula ( $V$ ) pela constante de anisotropia magnética ( $K_a$ ). O fator pré-exponencial ( $\tau_0$ ) pode ser determinado experimentalmente ou também pode ser predito através de modelos teóricos. Os valores aceitos atualmente variam de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$ s [12]. De acordo com a equação (1) existe uma correlação entre o volume crítico para o superparamagnetismo e a temperatura de trabalho para um dispositivo que utilize nanopartículas magnéticas. Para altas temperaturas ou no caso de partículas muito pequenas o tempo de relaxação é muito menor do que o tempo de observação logo a magnetização resultante (considerando uma média temporal) da nanopartícula é nula. Por outro lado, quando a temperatura é suficientemente baixa, ou as partículas são um pouco maiores, o tempo de relaxação se torna muito maior do que qualquer tempo de observação, e o sistema está no chamado “estado bloqueado”, ou seja, a nanopartícula apresenta magnetização resultante não nula. Ao se desenvolver um sistema magnético para armazenar informação baseado em nanopartículas, o limite físico para a redução da dimensão é basicamente o limite do comportamento superparamagnético, ou seja, se a partícula for muito pequena, ela não conseguirá manter estável a informação magnética (guardar um bit de informação) por muito tempo, pois a desordem térmica fará com que esta informação seja perdida [12].

Processos que possibilitem a criação de estruturas de nanopartículas nas quais seja possível a otimização das propriedades estruturais (tamanho, forma e distribuição) das partículas magnéticas, com o objetivo de investigar os efeitos acima citados, são de grande interesse científico e tecnológico. Na medida em que se deseja construir dispositivos de menor tamanho aproxima-se do limite do superparamagnetismo, uma vez que o volume das partículas está sendo reduzido e a temperatura de trabalho é mantida constante, usualmente à temperatura ambiente.

Considerando a equação (1), um recurso para evitar este efeito seria preparar o material magnético com estrutura em forma de pilares, de tal forma que a área superficial permanecesse inalterada, mas o volume fosse aumentado e, portanto, o limite superparamagnético seria estendido. Outra medida para estender o limite do superparamagnetismo seria usar materiais ou estruturas com maior anisotropia magnética, como por exemplo, bicamadas que apresentam efeito de *exchange bias*. Portanto, as implicações da redução de dimensionalidade no efeito de *exchange bias* [13] em bicamadas formadas por materiais ferromagnético e antiferromagnético (FM/AFM) são de grande

interesse, principalmente devido a possibilidade de otimização da gravação em dispositivo eletrônicos. O efeito de *exchange bias* (EB) surge quando temos uma interface formada por materiais ferromagnético e antiferromagnético (FM/AFM) e sua propriedade mais evidente é o deslocamento do centro do ciclo de histerese do material ferromagnético do valor de campo magnético nulo para um não nulo. Este efeito já é empregado comercialmente em dispositivos magneto-microeletrônicos, no entanto, há ainda muitos aspectos físicos fundamentais a ele relacionados que não são bem compreendidos, como a influência da dimensionalidade e da forma do material.

São muitos os materiais que podem ser estruturados para apresentarem o efeito de *exchange bias*. Para os ferromagnéticos, dentre os mais empregados, podemos citar Fe, Co, ligas de Fe-Co e ligas de Fe-Ni, e para os antiferromagnéticos FeMn, CoO, IrMn, MnF<sub>2</sub> e FeF<sub>2</sub>. Estes materiais podem ser estruturados em filmes multicamadas ou granulares, dependendo do efeito e/ou dispositivo que se pretende produzir.

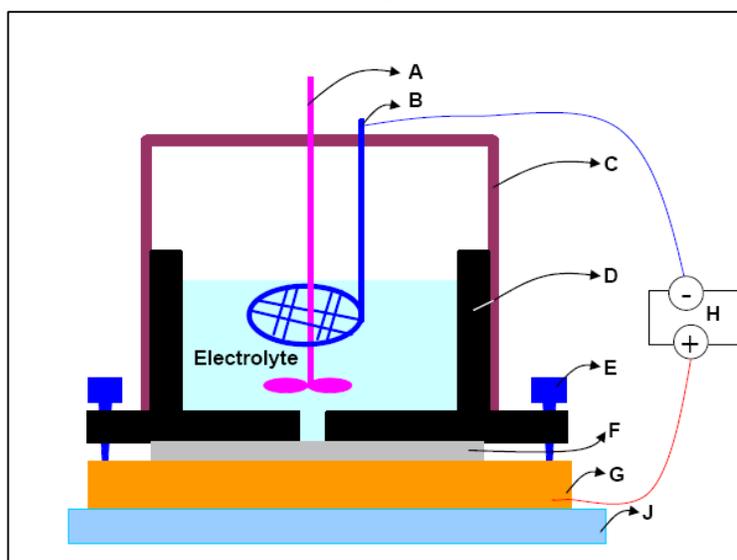
Como exemplos de materiais nanoestruturados com baixa dimensionalidade já estudados apresentando EB, podemos citar: arranjos de pilares ou “dots” de Co/CoO [15] e Fe/FeF<sub>2</sub> [13] com diferentes formatos, preparados a partir de filmes multicamadas por técnicas de litografia por feixe de elétrons. O EB também tem sido utilizado em estudos para o aumento da temperatura de bloqueio de partículas superparamagnéticas [14]. Envolvendo-se partículas ferromagnéticas com uma camada de material antiferromagnético ou imergindo-as em matrizes antiferromagnéticas, a anisotropia de troca adicional induzida pelo material antiferromagnético pode elevar a temperatura de bloqueio de partículas, que normalmente seriam superparamagnéticas, a temperaturas factíveis para aplicações tecnológicas de baixo custo.

**Este trabalho propõe a fabricação de amostras de alumina nanoporosa de diferentes diâmetros para posterior utilização como molde na obtenção de materiais magnéticos nanoestruturados. O trabalho tem ainda o objetivo de instalar metodologia e infra-estrutura no Laboratório de Física Aplicada do CDTN para a produção de alumina anodizada.**

## Modelo de crescimento do óxido poroso em Alumínio

### O Procedimento de Anodização

A oxidação anódica, ou anodização, é um processo eletrolítico mediante o qual se origina uma camada de óxido sobre a superfície do alumínio, sob condições específicas, com a utilização de uma fonte externa de tensão. Usualmente o arranjo experimental utilizado para anodização é formado por dois eletrodos: o eletrodo de alumínio que funciona como ânodo, no qual ocorre a oxidação, e o contra-eletródo, feito de um material inerte, geralmente platina, que funciona como cátodo [16]. A figura 2 representa um diagrama da montagem utilizada para anodização do alumínio. A folha de alumínio está representada por F, o cátodo, ou contra-eletródo de platina por B. Ambos os eletrodos são imersos em uma solução eletrolítica específica para o processo que se deseja e conectados a uma fonte de tensão representada por H. Todo este conjunto fica no interior de um recipiente de teflon representado por D, sobre uma placa de resfriamento representada por J. Durante toda a anodização, a solução eletrolítica deve ser agitada, por um agitador mecânico com haste de teflon (ou feita de algum material inerte ao meio utilizado), representado por A.



**Figura 2** – Diagrama do aparato utilizado para anodização. A – agitador, B – eletrodo de Pt, C – sistema isolante, D – recipiente para o eletrólito, E – parafuso para fixação do recipiente do eletrólito e para a placa de bronze, F – folha de alumínio, G – placa de bronze funcionando como um condutor elétrico conectado em um pólo positivo, H – fonte de tensão.

O processo de anodização é realizado no modo potencioestático, ou seja, o potencial permanece constante durante a anodização e a corrente varia no decorrer do tempo. A

corrente elétrica que surge entre os dois eletrodos na presença de um potencial externo é devida ao movimento de espécies carregadas, via migração e difusão, entre as superfícies polarizadas dos eletrodos. Na superfície do eletrodo, o mecanismo de condução deixa de ser iônico e passa a ser eletrônico, em um processo de interface, mediante o qual ocorrem as reações eletroquímicas de redução e oxidação de espécies iônicas [16].

Uma característica essencial de uma reação eletroquímica é que a troca de carga não ocorre entre espécies químicas, como em uma reação química típica, mas entre uma espécie química e o eletrodo [17]. Para obtenção de estruturas porosas, como será detalhado a diante, é necessário que a anodização seja realizada em meios ácidos. Nesse caso, quando se passa uma corrente, ao invés do oxigênio se desprender do ânodo como um gás e migrar para a solução, ele se combina com o alumínio para formar uma camada de óxido de alumínio poroso [16]. Em geral no processo eletrolítico de anodização acontecem as seguintes reações:

1) Íons  $Al^{+3}$  são formados na interface metal-óxido:

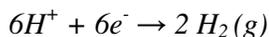


2) Na interface óxido-eletrólito ocorre a eletrólise da água.



Os íons  $O^{2-}$  migram, graças ao campo elétrico, da interface óxido-solução para a interface metal-óxido, onde é formado o óxido de alumínio  $Al_2O_3$ .

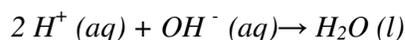
3) Os íons hidrogênio também podem migrar para o cátodo, onde capturam os elétrons cedidos pelo ânodo, e se transformam em hidrogênio gasoso, completando o circuito [2].



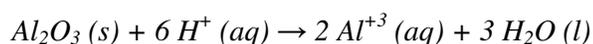
### **A Formação do Óxido Poroso**

O tipo de óxido que será formado sobre o alumínio, quando este é feito ânodo em uma célula eletroquímica, depende de vários fatores, sendo um dos mais importantes a natureza da solução eletrolítica utilizada. Eletrólitos nos quais o óxido formado seja completamente

insolúvel produzem filmes não-porosos destinados à proteção contra a corrosão ou ornamentação. Por outro lado, eletrólitos nos quais o óxido formado seja levemente solúvel, produzem filmes porosos, que têm atraído grande interesse da comunidade científica [1]. Para o óxido não poroso, ou óxido de barreira, formado particularmente em meio básico, os íons hidrônios produzidos pela eletrólise da água são localmente neutralizados de acordo com a reação:

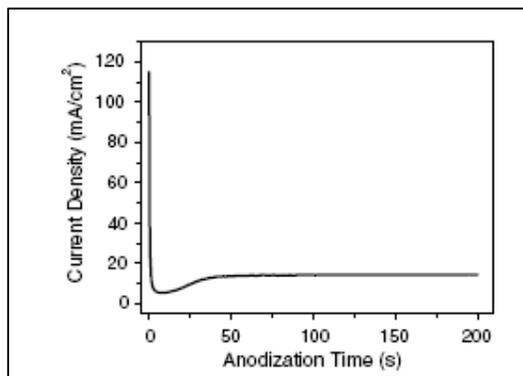


Em contraste, em meio ácido, os prótons  $H^+$  podem dissolver o óxido localmente [2]:



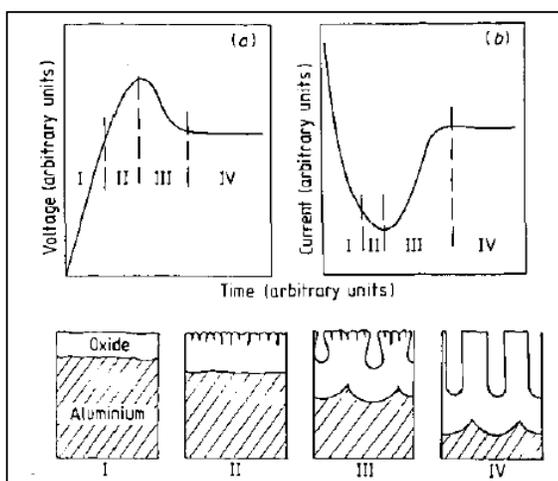
Por muitos anos os pesquisadores vêm focado seus estudos no crescimento do óxido poroso, devido à larga faixa de aplicação comercial destas estruturas e à complexidade do fenômeno envolvendo este processo. Vários modelos são propostos para explicar a formação da camada porosa, utilizando diferentes conceitos básicos, como o modelo da precipitação coloidal, desenvolvido primeiramente por Murphy and Michelson, e diversos modelos envolvendo efeitos de aquecimento local, campo elétrico e estresse mecânico [18].

Revisando os pontos de vista citados na literatura, o crescimento da alumina porosa inclui vários estágios, que podem ser facilmente detectáveis pelo monitoramento da dependência da corrente com o tempo, ou diretamente observados por um microscópio eletrônico com alta resolução. Uma curva típica de densidade de corrente versus tempo é mostrada na figura 3, uma análise desta curva revela detalhes sobre o processo de oxidação para a preparação de membranas de alumina porosa ordenada. Após a tensão ser aplicada, uma alta corrente, é imediatamente observada. Com o rápido crescimento de uma camada de óxido de barreira não poroso isolante, a corrente decai bruscamente em consequência do aumento da resistência do eletrodo. O aquecimento local, resultado da resistência elétrica do material e dos efeitos de campo elétrico, promove a dissolução localizada da barreira isolante, resultando em um pequeno aumento no valor da densidade de corrente. Finalmente, a densidade de corrente atinge um valor que permanece constante até o final da anodização, indicando que a taxa de dissolução local do óxido se igualou à taxa de formação do óxido de barreira na base dos poros [19].



**Figura 3** – Curva típica de densidade de corrente x tempo para segunda anodização no processo a 60 V em ácido oxálico 0,3 M [19].

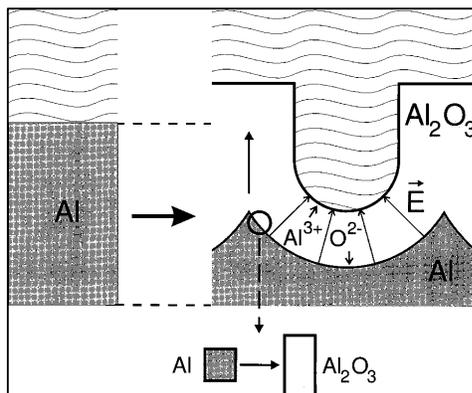
Cada estágio citado acima pode ser relacionado com as modificações estruturais promovidas no ânodo no decorrer da anodização. Esta relação está esquematicamente representada pela figura 4. Imediatamente após a aplicação do potencial uma barreira de óxido não poroso começa a crescer (estágio 1), próximo a superfície do óxido, finos canais começam a ser formados, iniciando assim a formação dos poros (estágio 2). A continuidade da aplicação do potencial resulta na propagação de alguns destes canais pela camada de óxido, com suas “cabeças” aumentando de diâmetro (estágio 3). Finalmente uma estrutura porosa estável é formada, tendo uma camada de barreira óxida entre o poro e o alumínio metálico (estágio 4) [18].



**Figura 4** – Relação entre o comportamento da corrente e da tensão no decorrer da anodização e as modificações estruturais identificadas na estrutura [18].

Os processos elementares envolvidos na formação de estruturas porosas, bem como as características geométricas dos poros, são apresentados na figura 5. O óxido cresce como resultado da migração de íons de alumínio, provenientes da oxidação do alumínio metálico, e

sua reação com as espécies de oxigênio presentes no eletrólito. Esta camada é parcialmente dissolvida como resultado da interação estimulada pelo campo, entre as espécies presentes no eletrólito e o óxido da superfície. Ao mesmo tempo a camada de óxido cresce na interface óxido-alumínio como consequência da interação das espécies de oxigênio em movimento, com o alumínio oxidado.



**Figura 5** – Processos elementares envolvidos na formação do óxido poroso. Inicialmente existe apenas o alumínio metálico, o óxido é formado como resultado da interação entre o alumínio oxidado (Al<sup>+3</sup>) e as espécies de oxigênio [20].

Pode-se entender a formação da estrutura porosa como um equilíbrio entre a formação-dissolução do óxido, no qual o favorecimento da dissolução de algumas regiões por alguns fatores fornece a geometria hexagonal ordenada obtida em determinadas condições. A dissolução do óxido é favorecida por um efeito de aquecimento local assistido por campo elétrico, sem este efeito de aquecimento local, a taxa de dissolução do óxido para formação dos poros seria muito pequena à temperatura ambiente [21].

Alguns modelos, incluindo o modelo teórico proposto por Parkutik e Shershusky, justificam a auto-organização dos poros baseando-se na distribuição do campo elétrico [18]. O campo elétrico distribuído ao longo da camada barreira de óxido até a base do poro não é homogêneo, tanto lateralmente quanto dentro do óxido. Esta dependência com a profundidade surge, primeiramente, da não planaridade da camada de óxido não porosa e também da carga acumulada no óxido durante o crescimento. O campo elétrico máximo é concentrado no centro do poro e decresce ao longo das paredes. Desta maneira uma distribuição em três dimensões do campo deve ser considerada para obtenção do modelo de formação da estrutura porosa [18]. Estes modelos foram capazes de explicar porque os poros crescem e porque a sua distribuição de forma é tão estreita (apresentam formas similares), além de oferecerem a dependência entre o diâmetro dos poros e a distância interporo com a tensão aplicada ou a

composição do eletrólito [18]. A equação 2 nos dá a relação entre o raio do poro ( $R_m$ ) e o potencial aplicado ( $U_0$ ), proposta por Parkutik e Shershusky [2].

$$R_m = \frac{-U_0}{E(1-k)\ln(1-k)} \quad (2)$$

onde  $k$  é uma função das constantes de formação e dissolução do óxido  $k_{diss}$  e dos três parâmetros,  $\beta$ ,  $\alpha$  e  $\gamma$ ,

$$k = 1 - \frac{\left(\frac{\beta}{\gamma}\right)\left(\frac{k_{ox}}{k_{diss} - 1}\right)}{\left(1 + \frac{\beta k_{ox}}{\alpha k_{diss}}\right)}$$

De acordo com esta equação a forma do poro tem uma dependência linear com a tensão aplicada. A relação entre o pH do meio e a forma do poro de acordo com Parkutik e Shershusky é dada pela equação 3.

$$R_m = \frac{R_{m_0}}{\left\{1 - 2,3\eta pH \left[ \ln \left( \frac{\alpha A_0 k_{diss}}{\beta B k_{diss}} \right) \right]^{-1} \right\}} \quad (3)$$

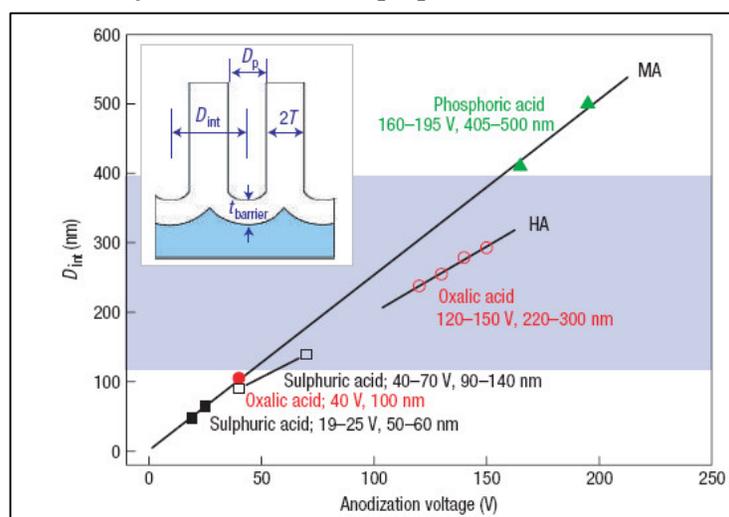
onde  $R_{m_0}$  é o raio do poro extrapolado para pH=0.

Este modelo não explica, no entanto, como se inicia a formação do poro e porque a estrutura se auto-organiza em poros hexagonais [2]. Jessensky et al. [20] sugerem que o estresse mecânico, associado com a expansão do alumínio durante a formação do óxido, cause forças repulsivas entre poros vizinhos durante o processo de oxidação, que promovem a formação auto-organizada da rede de poros. A densidade atômica do alumínio na alumina é duas vezes menor do que no alumínio metálico. Uma possível origem de forças entre poros vizinhos é o estresse mecânico associado com a expansão durante a formação do óxido na interface metal-óxido. Desde que a oxidação aconteça na base do poro, simultaneamente com a expansão, o material pode se expandir somente da direção vertical, por isso as paredes dos poros seriam empurradas para cima [20].

Jessensky et al. [20] observaram em seus trabalhos uma dependência sistemática entre o volume de expansão durante a formação do óxido e o potencial de anodização. A condição ótima para o crescimento de estruturas ordenadas foi aquela na qual se observou uma taxa de expansão moderada do alumínio durante a formação do óxido. Com contração do volume ou com uma expansão muito grande durante a anodização, somente seriam obtidas estruturas desordenadas. Enquanto no caso da contração, nenhuma força repulsiva entre os poros é esperada, um volume de expansão muito grande pode provocar defeitos estruturais na alumina

e crescimento irregular dos poros. Um grande volume de expansão coincide com grandes tensões aplicadas, conseqüentemente a melhor condição se obtém quando se empregada potenciais moderados de anodização [20]. O potencial de anodização é, portanto o parâmetro mais importante para auto-ordenação dos poros em uma longa faixa da alumina porosa, este potencial é específico para a solução utilizada para anodização. Longas faixas de ordenação são obtidas a 195 V em ácido fosfórico, 40 V em ácido oxálico e 25 V em ácido sulfúrico, correspondendo a distâncias interporos de 500, 100 e 63 nm respectivamente [10].

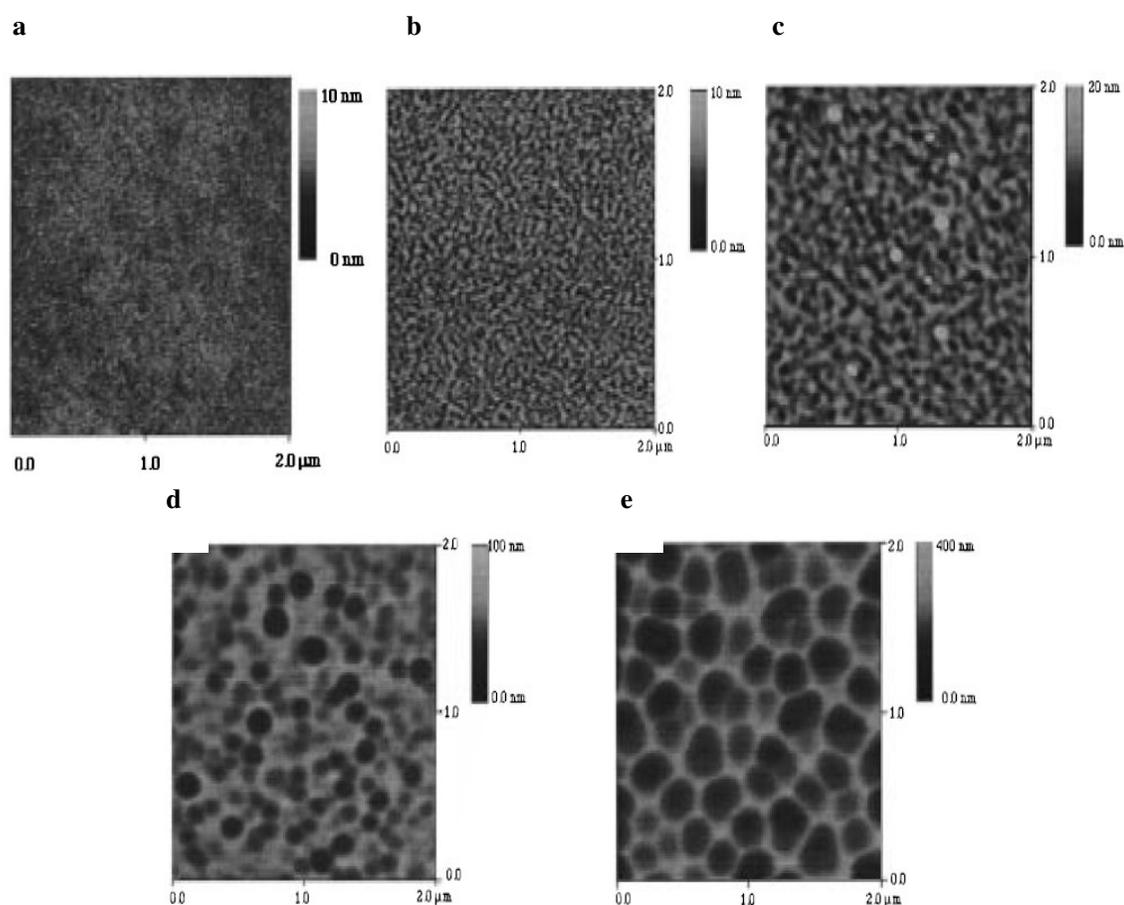
Os efeitos do potencial de anodização sobre a auto-ordenação da alumina nanoporosa, são mostrados pela figura 6. Pode-se observar pelas curvas da figura que a distância interporo e o potencial de anodização são linearmente proporcionais.



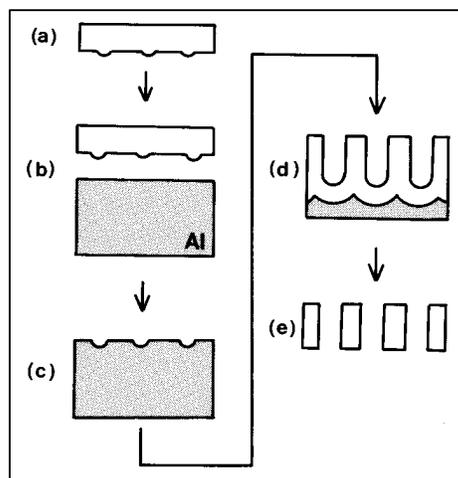
**Figura 6** – Relação entre o potencial de anodização e o tamanho dos poros obtidos [22].

F. Li et al. realizaram estudos de nucleação relacionados com o início da formação das estruturas porosas. Foi observado a partir destes estudos que a superfície do alumínio exibe pequenos pontos de corrosão já após o polimento eletroquímico com solução alcoólica de ácido perclórico, etapa que como discriminado posteriormente na metodologia é realizada anteriormente a anodização. Estes pontos de corrosão podem servir como pontos de nucleação para os poros. A figura 7 representa imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) da superfície do alumínio após passar por diferentes tempos de anodização e demonstra a nucleação e o desenvolvimento da superfície de alumina anódica. A figura 7-a mostra que a nucleação acontece muito no início ( $t = 10$  s), o que sugere que a mesma já ocorra durante o eletropolimento ou que aconteça ao mesmo tempo em que se forma a camada de óxido de barreira [2].

Motivados pela idéia de que o desenvolvimento do poro é guiado por uma textura apropriada da superfície (pontos preferenciais de nucleação ou crescimento), Masuda et al.[23] propuseram um método para fabricação de membranas de alumina nanoporosa com um preciso controle da forma em uma ampla faixa de amostra anodizada. Este processo utiliza uma máscara côncava ordenada preparada por um processo padrão de litografia por feixe de elétrons em SiC, esta máscara é pressionada sobre a folha de alumínio que, por apresentar plasticidade suficiente, deforma-se mecanicamente. Os pontos de deformação introduzidos são texturas na superfície que guiam o desenvolvimento dos poros com extrema precisão [23]. A figura 8 ilustra o procedimento utilizado para a produção das máscaras de alumina a partir dos moldes de SiC.

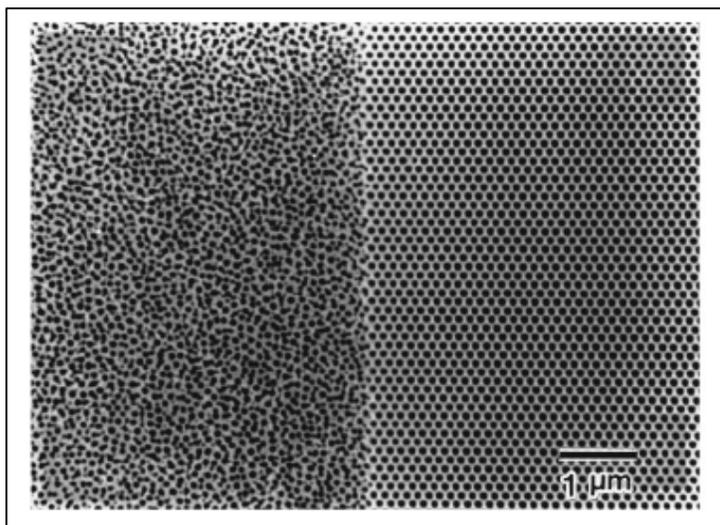


**Figura 7** – Imagens de AFM no modo semi-contato da superfície do Al em vários tempos de anodização em ácido fosfórico 4% p/v, densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  : a – anodizado por 10 s, b - anodizado por 50 s, c- anodizado por 100 s, d- anodizado por 150 s e e- anodizado por 420 s [2].



**Figura 8** – Processo para fabricação de estruturas ordenadas utilizando molde de SiC - (a) molde de SiC , (b) molde sobre o alumínio, (c) alumínio texturizado, (d) anodização e crescimento da arquitetura desejada, (e) remoção do alumínio e do óxido de barreira [23].

A figura 9 é uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma superfície de alumina anódica porosa. Apenas a metade direita do substrato foi pré-texturizada pelo molde. Observa-se que uma configuração hexagonal de poros foi produzida na área na qual se utilizou o molde, ao passo que na área não tratada foi formada uma estrutura de poros desordenada. O resultado apresentado na figura 8 confirma que os caminhos formados pela deformação mecânica podem atuar como pontos de iniciação e guias para o crescimento dos canais no filme de óxido [23].



**Figura 9** – MEV da superfície do alumínio anodizado – lado direito pré-texturizado. Anodização conduzida em ácido oxálico 0,3M, 60 V, 17°C por 36 minutos [23].

Uma maneira alternativa, também proposta por Masuda et al.[24], para a produção de estruturas mais ordenadas que as obtidas pelas técnicas convencionais de anodização, é a

técnica dos dois passos (*two-step method*). Esta técnica também se baseia na criação de pontos preferenciais para o crescimento do óxido e consiste em realizar uma primeira anodização por muitas horas, dissolver o óxido formado, e então re-anodizar o substrato por alguns minutos [2]. Este processo é caracterizado por um longo período de anodização, que sobre a aplicação de um potencial constante, aumenta a organização das células e produz estruturas idealmente ordenadas. Regiões de defeito aparecem nos contornos dos domínios, entretanto o tamanho dos domínios depende do tempo de anodização, isto é, o tamanho dos domínios aumenta com o tempo de anodização. Assim, um longo período de anodização reorganiza os poros formados e reduz o número de defeitos e deslocamentos [24]. Após a primeira anodização, a camada de óxido ainda irregular é então removida, deixando na superfície do alumínio uma base com centros de nucleação, altamente ordenados, sobre os quais acontece o crescimento de uma nova camada porosa mais perfeita que a primeira [19].

Desde que Masuda et al. [24] reportaram a técnica dos dois passos de anodização para obter estruturas auto-ordenadas de óxido de alumínio, novas áreas de aplicação emergiram no campo da estocagem magnética, células solares, nanotubos de carbono, catálises e nanofios metálicos. Isto aumentou o interesse na alumina porosa como molde, para obtenção de estruturas de interesse científico e tecnológico, principalmente devido ao seu baixo custo e relativa simplicidade do processo de obtenção [25].

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Preparação de Alumina Nanoporosa

Membranas nanoestruturadas de alumina foram produzidas através da técnica de dois passos de anodização, a partir de amostras de alumínio ultra-puro (99,999%), com 1 mm de espessura, marca Sigma-Aldrich. O alumínio foi adquirido em forma de uma placa quadrada de 100 x 100 mm, e posteriormente cortado em círculos de 13 mm de diâmetro por um sistema de estampagem. A estas amostras circulares foi aplicada a seqüência de procedimentos descritos a seguir com a finalidade de prepará-las para o processo de anodização, sendo que cada uma destas etapas agregou uma característica específica ao substrato, relevante para obtenção do óxido ordenado.

A infra-estrutura utilizada para produção das primeiras amostras foi a disponível no laboratório de Fabricação de Nanoestruturas e Difração de Raios-X do Instituto de Física da UFRGS. Posteriormente o arranjo experimental montado no LFA/CDTN foi também utilizado.

#### 2.1.1. Polimento Mecânico

O polimento mecânico realizado nos substratos a serem anodizados tem o objetivo de tornar a amostra o menos rugosa possível, através da remoção de defeitos de superfície, introduzidos ou não, pelo sistema de corte.

O equipamento utilizado para o polimento mecânico foi a Polipan 2, marca Pantec. Como as amostras não eram muito defeituosas, uma vez que se tratava de alumínio ultra-puro (99,999%), o polimento foi iniciado já com uma lixa avançada, 2400, passando para a 4000, e depois para os feltros com pasta de diamante nas granulometrias de 9, 3 e 0,25  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Em todas as etapas de polimento o líquido utilizado para lubrificação do equipamento foi uma solução 1:1 de álcool isopropílico e propileno glicol.



**Figura 10** – Polipan 2. Equipamento utilizado para polimento mecânico.

Para realizar o polimento, as amostras foram coladas em um porta-amostra metálico (ver figura 11), e após o término da operação foram removidas secando o conjunto em um forno doméstico, o que promovia a quebra da cola e quando necessário, mergulhadas em banho ultra sônico de acetona para dissolver a cola e completar a remoção.



**Figura 11** – Amostras coladas no porta-amostra. Preparadas para polimento.

### 2.1.2. Tratamento Térmico

O objetivo do tratamento térmico é reduzir as tensões internas presentes nos substratos, para aumentar o tamanho de grão do metal, a fim de obter condições para formação de maiores domínios de poros, ou seja, maiores áreas porosas homogêneas [19]. Parte das amostras foi submetida a uma determinada condição de tratamento térmico e a outra parte a uma outra condição. Tal procedimento não foi realizado com objetivo de verificar diferenças em cada situação, mas em função de impossibilidade técnica, já que parte das amostras foi tratada no Laboratório de Combustíveis Nucleares no CDTN e parte no Laboratório de Fabricação de Nanoestruturas e Difractometria de Raios-X do IF– UFRGS.

Para ambos os tratamentos, foram empregados tempo de 3 horas e temperatura de 500°C. Valores de temperatura similares a estes são amplamente encontrados nas referências, justificados pelo fato de a temperatura ser próxima à temperatura de fusão do alumínio (660°C) o que facilita o processo de difusão [7, 26, 27]. A diferença básica entre os dois tratamentos foi a composição da atmosfera durante o procedimento. O objetivo de se realizar o tratamento térmico sob atmosfera controlada é ocasionar o mínimo de agressão possível à superfície do material que está sendo tratado [28]. Como o Laboratório de Combustíveis Nucleares do CDTN dispõe de um sistema que possibilita a utilização de uma atmosfera inerte de nitrogênio ultra puro, o nitrogênio foi utilizado para criação da atmosfera com uma vazão de 1 L/min, sendo empregado um tempo de purga de 24 horas e uma vazão de 2 L/min

durante o tratamento térmico. Já no Laboratório de Fabricação de Nanoestruturas e Difractometria de Raios-X da UFRGS, foi empregada uma atmosfera de baixo vácuo, promovido pelo bombeamento com bomba mecânica por 30 minutos.

### 2.1.3. Eletropolimento

O eletropolimento visa a eliminar os riscos provenientes do polimento mecânico a fim de deixar a superfície ainda menos rugosa. Alguns estudos revelam que ele é também responsável pela criação de pontos de nucleação [2].

A montagem utilizada para polimento eletroquímico foi a mesma posteriormente utilizada para anodização das amostras e pode ser visualizada na figura 12. Na base da montagem nota-se a presença de um equipamento utilizado para resfriar a amostra que é o módulo de resfriamento Stir Kool Model SK 12. Sobre este equipamento, existe uma placa de cobre (não visível na imagem), sobre a qual é colocada a amostra a ser eletropolida ou anodizada, esta placa de cobre tem a finalidade de estabelecer o contato elétrico e transferir o calor da amostra para o resfriador. Sobre a amostra é que se instala a cuba eletrolítica de teflon na qual se encontra o eletrólito. A parte inferior desta cuba possui um orifício que delimita a área a ser eletropolida /anodizada. No caso deste experimento a área delimitada, foi de  $1\text{cm}^2$ , de maneira que o valor nominal da corrente medido em ampére coincidissem com o valor nominal da densidade de corrente em  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Pela abertura superior da cuba é introduzido o contra-eletródo de platina envolvido por um tubo de teflon que protege o contato elétrico do contato com o eletrólito. Também pela abertura superior, foi colocado o agitador mecânico, marca Fisatom, com haste de quartzo.



**Figura 12** – Montagem disponível no IF-UFRGS utilizada para anodizações e eletropolimento neste trabalho. Módulo Stir Kool Model SK 12 da Aldrich.

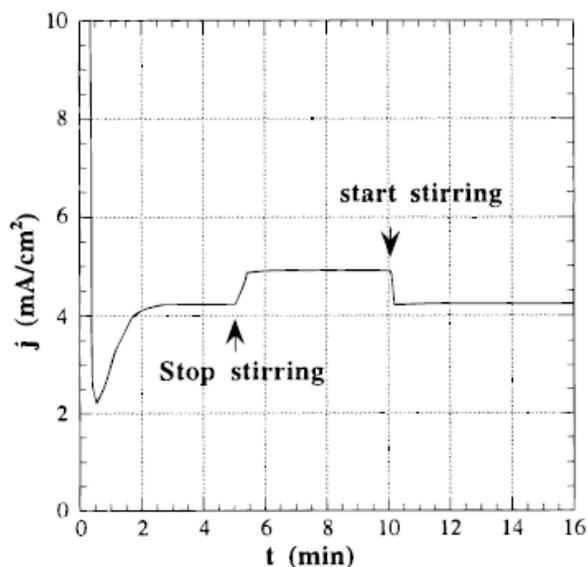
O eletropolimento foi realizado com o auxílio de uma fonte de tensão construída pelo Departamento de Eletrônica da UFRGS. Esta fonte opera na faixa de 0 a 50 V conectada a uma interface computacional. O limite de corrente medido por esta fonte é de 1 A. Um programa de computador permite programar as etapas de eletropolimento ou anodização, sendo necessárias pelo menos duas, a primeira na qual se sobe o valor da tensão até o valor desejado para o eletropolimento ou anodização, normalmente em 2 s (já que o primeiro segundo o programa não computa) e a segunda na qual se mantém a tensão constante durante o restante do tempo. Os valores de corrente são coletados a cada segundo e plotados em forma de gráfico no painel ao lado dos controles, estes dados são armazenados para posterior análise.

Todas as amostras que sofreram eletropolimento foram submetidas às mesmas condições: temperatura de 5°C, tempo de 4 minutos (240 segundos) e potencial de 8 V. A solução utilizada para eletropolimento foi uma solução alcoólica de ácido perclórico 1:4 [19].

#### **2.1.4. Anodizações**

As anodizações são as etapas nas quais se forma o óxido de alumínio poroso, portanto são as principais etapas do procedimento. Nesta etapa o alumínio metálico previamente tratado é posto como ânodo de uma célula eletroquímica, na qual o contra-eletródo é um eletródo de platina. O procedimento é realizado no modo potencioestático, ou seja, o potencial é mantido constante no decorrer de todo o tempo de anodização e a corrente varia livremente. O conjunto amostra (ânodo) e contra-eletródo fica imerso em eletrólito específico e entre eles é aplicado um potencial que depende do meio. Todo o conjunto deve ser mantido sob agitação, pois o processo de anodização desprende gás hidrogênio, que pode acarretar em formação local de bolhas, o que prejudicaria a qualidade do material obtido. Além disto, como a dissolução do óxido na interface óxido-eletrólito é um processo exotérmico, ou seja, acontece com liberação de calor, a agitação é de fundamental importância para dissipar o calor gerado localmente, evitando que a taxa de dissolução seja maior que a de formação. O gráfico de  $J \times t$ , da figura 13, ilustra o efeito da agitação no processo de anodização. Observa-se que quando a agitação do eletrólito é interrompida, acontece um aumento na densidade de corrente, justificado pelo aumento da dissolução do óxido [2].

Finalmente, como se deseja favorecer a formação em detrimento da dissolução do óxido, deve-se manter uma temperatura baixa, em torno de 5°C como no caso do eletropolimento.



**Figura 13** – Efeito da agitação na densidade de corrente – aquecimento local em um processo de anodização [2].

Usualmente as condições de tempo, temperatura, tensão e eletrólito empregadas para a primeira e segunda anodizações são as mesmas, a menos que se queira estudar alguma condição específica. Para este trabalho sempre que se empregou uma segunda etapa de anodização, pelo menos três das condições foram mantidas: temperatura, tensão e eletrólito. Tanto a primeira, quanto a segunda anodização, foram realizadas utilizando-se o mesmo arranjo experimental aplicado para o eletropolimento.

As soluções utilizadas para anodização foram: ácido sulfúrico 0,3 mol/L e ácido oxálico 0,3 mol/L, cada uma delas em um potencial específico para o eletrólito em questão. Todas as soluções foram reaproveitadas por diversas vezes. Foram realizadas tentativas de anodização em ácido fosfórico 8,5% p/v, no entanto nenhuma foi bem sucedida, como descrito posteriormente.

Entre a primeira e a segunda anodizações, foi necessário remover a camada de óxido, para dar lugar a uma segunda camada mais ordenada. Esta remoção se deu a 60 °C em uma solução 0,3 mol/L de ácido crômico e 0,4 mol/L de ácido fosfórico, os tempos típicos empregados foram de 1 a 2 minutos [2]. A remoção da camada de óxido pôde ser monitorada com o auxílio do multímetro, com o qual se verificava a condutividade da amostra. Quando a camada de óxido era removida, a amostra tornava-se condutora, já que o óxido tem características isolantes.

### 2.1.5. Revelação

Após a segunda anodização, os poros devem ser revelados em uma solução de ácido fosfórico 5% p/v, a 30°C por 15 minutos. Neste processo ocorre a remoção do óxido remanescente no interior dos poros. Variações nestas condições podem conduzir a resultados muito diferentes dos esperados. Quando são utilizados tempos e temperaturas maiores do que os ideais pode ocorrer remoção completa da camada de óxido formada. Por outro lado, tempos e temperaturas inferiores aos necessários não revelam a estrutura porosa e o que se visualiza são apenas marcas dos poros.

## 2.2. Caracterização das Nanoestruturas Obtidas

Foram realizadas análises nas amostras obtidas com o objetivo de caracterizá-las estruturalmente, obtendo informações a cerca da forma e tamanho dos poros e também, em alguns casos, da rugosidade da superfície. Para tal, as técnicas utilizadas foram as de microscopia de forma atômica (AFM) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujos princípios e aplicações serão descritos a seguir.

### 2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A menor distância entre dois pontos que podemos observar é chamada de resolução. Com os nossos olhos esta distância é de 0,1 - 0,2 mm, dependendo da qualidade da visão e da iluminação adequada. Qualquer instrumento que nos dê detalhes abaixo deste limite pode ser chamado de microscópio [29]. De uma maneira geral, a resolução espacial de um microscópio ótico é dada pela expressão:

$$R = \frac{0,61\lambda}{n(\sin\alpha)} \quad (4)$$

onde R é o poder de resolução,  $\lambda$  o comprimento de onda da luz utilizada em nm, n o índice de refração das lentes e  $\sin \alpha$  a quantidade de luz que entra no conjunto de lentes. Se aproximarmos grosseiramente n ( $\sin \alpha$ ) para a unidade, podemos assim dizer que a resolução de um microscópio é aproximadamente metade do comprimento de onda da luz que está sendo usada [29]. Em um microscópio óptico, o objeto é iluminado com luz visível, que possui comprimento de onda na faixa de 700 a 400 nm. A resolução espacial de um

microscópio óptico é limitada tipicamente a aproximadamente 250 nm, como consequência, detalhes menores do que este valor não podem ser observados [30].

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados em um microscópio óptico convencional [31]. De acordo com o postulado de de Broglie, os elétrons se comportam como ondas, apresentando comprimento de onda dependente da energia de acordo com a expressão a seguir [29]:

$$\lambda = \frac{1240}{E} \quad (5)$$

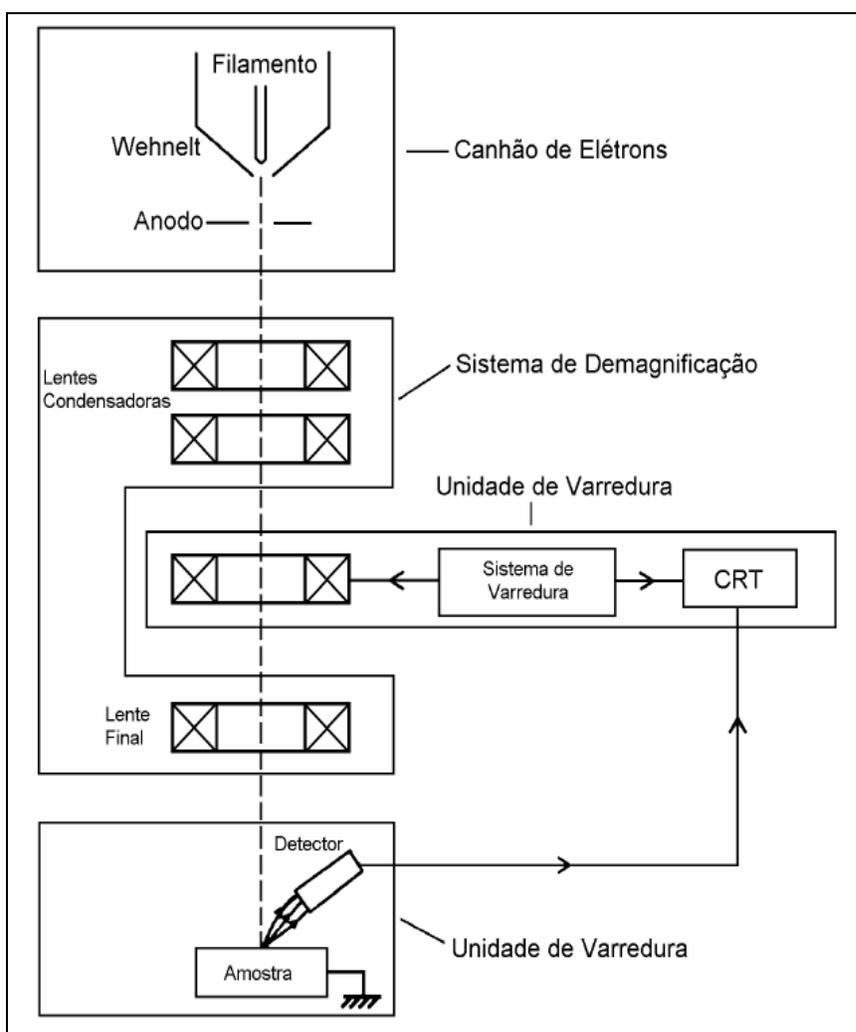
onde E é a energia do elétron em eV e  $\lambda$  é obtido em nm. Sob uma tensão suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente pequeno ( $\lambda = 0,005 \text{ \AA}$ ) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos [31]. Não apenas esta característica faz do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais, a elevada profundidade de campo (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que contribuem para o amplo uso desta técnica [30].

Em um MEV, o feixe de elétrons varre e penetra na superfície da amostra, interagindo com átomos da mesma, e produzindo diferentes sinais tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons Auger, etc. Estas radiações quando captadas irão fornecer informações características a respeito da amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação de imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados [30].

Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia (menor que 50 eV), usualmente fracamente ligados aos átomos da amostra dos quais são ejetados a partir da colisão com elétrons incidentes. Como têm baixa energia eles somente podem se originar do local do ponto de impacto do elétron incidente. Nesse caso, elétrons secundários marcam a posição do feixe e nos dão informações topográficas precisas e de boa resolução. Portanto, são utilizados para formação da imagem da superfície das amostras no MEV. Elétrons retroespalhados são elétrons de alta energia (acima de 50 eV), e nos dão tanto informações relacionadas com a topografia (contraste em função do relevo) quanto com a composição do material (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [29].

### Componentes do MEV

O MEV, conforme pode ser visto na figura 14, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de colimação do feixe – redução do diâmetro do feixe eletrônico), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

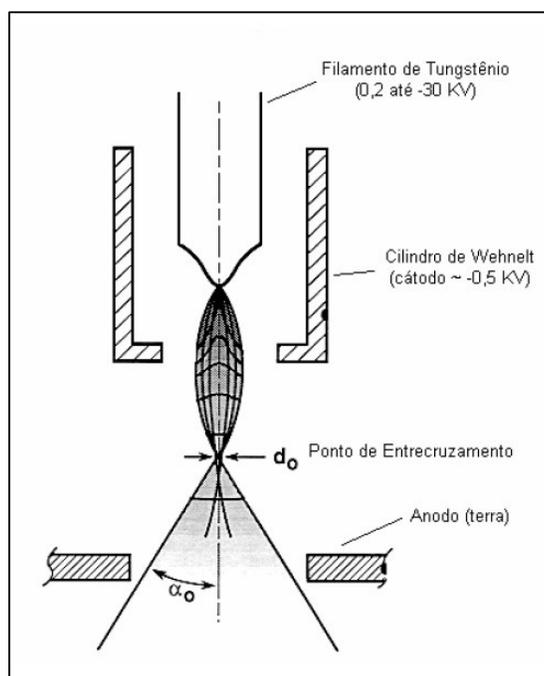


**Figura 14** – Esquema representativo dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura [30].

Na coluna óptico-eletrônica ficam localizados o canhão de elétrons - que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras - que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que fazem correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cuja finalidade é a produção de elétrons livres e a sua aceleração para o interior da coluna. Este feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para que ao atingir a amostra possa produzir um bom sinal. O diâmetro do feixe produzido diretamente pelo canhão de elétrons é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos, por isso precisa ser reduzido pelas condensadoras (lentes eletromagnéticas). A maioria dos MEV é capaz de produzir um feixe de elétrons que ao atingir a amostra tenha um diâmetro da ordem de 10 nm e que ainda possua corrente suficiente para formar uma imagem com boa resolução.

Vários tipos de canhão de elétrons são usados nos microscópios eletrônicos variando assim, a quantidade de corrente que as mesmas podem produzir, o tamanho da fonte, a estabilidade do feixe produzido e o tempo de vida da fonte. O modelo mais usado é formado por três componentes (tipo triodo): um filamento de tungstênio, que serve como cátodo, o cilindro de Wehnelt e o ânodo, conforme pode ser visto na figura 15.



**Figura 15** - Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo triodo [30].

O filamento de tungstênio é aquecido resistivamente e, por efeito termoiônico, emite elétrons. A tensão aplicada no filamento, na maioria dos casos, varia entre 200 V e 30 KV. Durante a operação, o filamento é mantido num potencial altamente negativo, pela fonte de alta tensão, e os elétrons são emitidos pelo filamento aquecido em todas as direções. Envolvendo o filamento há o cilindro de Wehnelt ou grade catódica. Essa grade catódica funciona como um eletrodo adicional de controle e é polarizada negativamente por cerca de

500 V, através de uma resistência variável, em relação ao filamento. O cilindro de Wehnelt atua no sentido de focar os elétrons emitidos pelo filamento para dentro do canhão e controlar a quantidade de elétrons emitidos pelo filamento. Abaixo do conjunto filamento/cilindro de Wehnelt se encontra um outro componente polar, o ânodo.

O furo no ânodo permite que somente uma fração dos elétrons emitidos continue em direção ao interior da coluna. Em cada lente eletromagnética e abertura existente ao longo da coluna o diâmetro do feixe de elétrons se torna menor, e, conseqüentemente, a corrente do feixe fica algumas ordens de grandeza menor quando atinge a amostra. Dentro da coluna os elétrons podem ser focados pela ação de um campo eletrostático ou de um campo magnético.

O resultado dos procedimentos anteriores é a incidência sobre a amostra de um feixe de elétrons estacionário. Este feixe é então defletido sobre a amostra nas direções x e y por um par de bobinas eletromagnéticas. [30].

Os detectores coletam o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra e ficam ligados a uma tela de visualização e a um sistema de gravação de imagens. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, acelerando os elétrons sobre a área reativa, e a partir desta, transmitindo um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores e, finalmente para o tubo de raios catódicos [31].

### **2.2.2. Microscopia de Força Atômica – AFM**

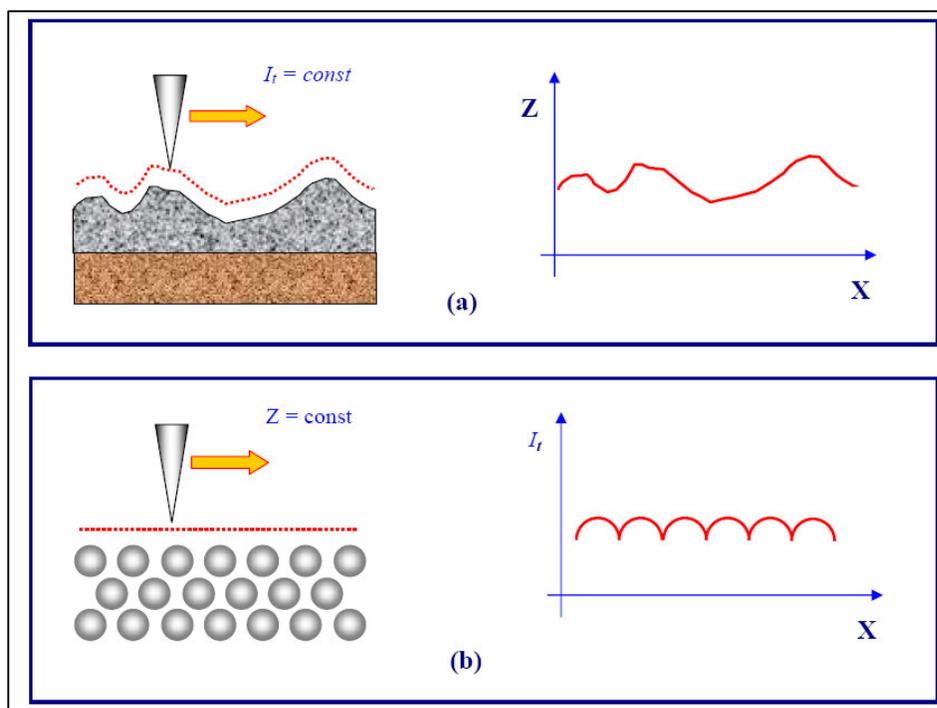
As técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês Scanning Probe Microscopy) são consideradas poderosos instrumentos na investigação da morfologia e de propriedades locais da superfície de amostras sólidas, com altíssima resolução espacial [32].

Os microscópios de varredura por sonda não usam lentes que desviam a luz ou feixe de elétrons para gerar a imagem ampliada. Ao invés disto, a extremidade de uma sonda posicionada em contato direto ou muito próxima à superfície da amostra move-se ao longo da superfície da amostra mapeando a interação local entre a ponta da sonda e a superfície [33].

O tipo de interação entre a sonda e a superfície explorada define as diferentes técnicas de microscopia de varredura por sonda. A técnica precursora desta família é o STM (Scanning Tunneling Microscopy). O princípio de trabalho do STM se baseia no fenômeno de tunelamento quântico de elétrons pela barreira de potencial formada entre a sonda (ponta metálica) e a amostra condutora. O valor da corrente de tunelamento depende fortemente da

distância entre a sonda e amostra, assim, a medida que se têm variações topográficas estas são relacionadas com variações no valor de corrente.

A imagem em uma análise de STM pode ser formada por dois caminhos. No modo de corrente constante, a corrente de tunelamento entre a ponta e a amostra é mantida constante por um sistema de realimentação que faz a compensação necessária devido à variação na topografia da amostra. Neste caso a topografia é obtida diretamente. No modo de altura constante a sonda varre a amostra a uma distância  $Z$  fixa. Assim, a topografia da amostra é determinada pela medida da variação na corrente de tunelamento em cada ponto [33].

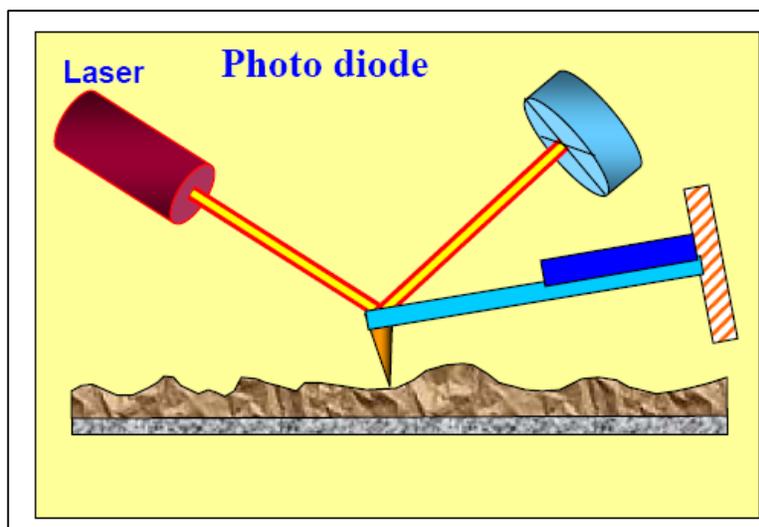


**Figura 16** - Formação de imagens STM. (a) Modo de corrente constante, (b) modo de altura constante [32].

A técnica de STM permitiu, já em 1982, a observação de átomos individuais e em 1986 os pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Rohrer, inventores desta técnica, receberam o prêmio Nobel de Física. Apesar da grande resolução espacial, o STM apresenta uma limitação: a necessidade de a amostra ser condutora ou semicondutora, restringindo assim o número de materiais para os quais a técnica pode ser empregada [33].

Este problema foi solucionado com a introdução do microscópio de força atômica, já que neste caso o que se mede é a força de interação entre os átomos na ponta da sonda e os átomos da superfície da amostra, propriedade que independe da natureza condutora da mesma. O AFM baseia-se na medida da interação entre a sonda e a superfície da amostra

usando para isso sondas especiais, nas quais a ponta é colocada na extremidade de uma haste flexível, chamada de *cantilever*, que se comporta como uma mola. A força de interação entre a ponta e a superfície resulta na deflexão da haste. Esta deflexão pode ser medida através de um sensor óptico. O sistema óptico é alinhado até que o feixe emitido por um diodo-laser seja posicionado sobre a haste e refletido no centro de um fotodetector. Variações na deflexão da haste, promovidas por mudanças na interação no decorrer da varredura, promoverão alteração na posição do feixe refletido no detector o que será relacionado com a interação [32].

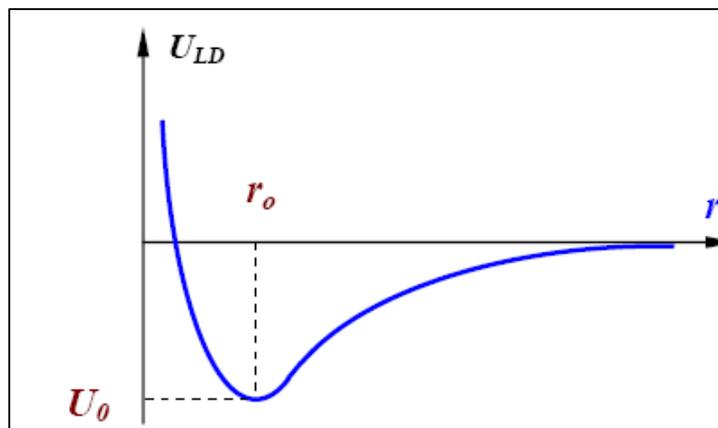


**Figura 17** – Esquema do sistema óptico utilizado para detectar deflexões na haste [32].

As forças de interação medidas por AFM podem ser qualitativamente explicadas considerando, por exemplo, as interações de van der Waals. O potencial de van der Waals entre dois átomos, posicionados a uma distância  $r$ , é dado pela função exponencial do potencial de Lennard-Jones:

$$U_{LD(r)} = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\} \quad (5)$$

O primeiro termo da equação descreve a atração de longa distância, basicamente interação dipolo-dipolo, e o segundo termo leva em conta a repulsão que ocorre a curtas distâncias como consequência do princípio da exclusão de Pauli. O parâmetro  $r_0$  é a distância de equilíbrio entre os átomos, que corresponde ao valor de energia no mínimo da curva representada pela figura 18 [32].

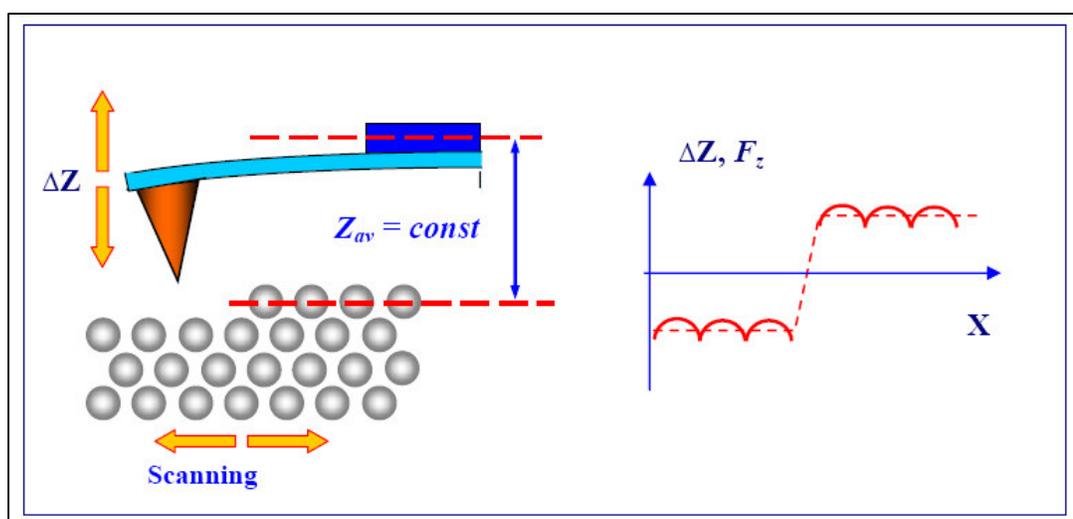
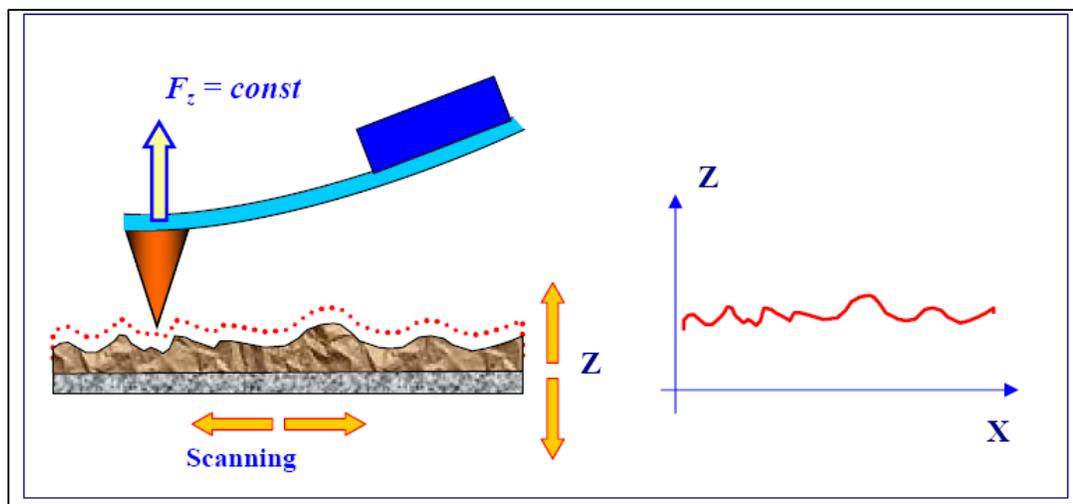


**Figura 18** – Forma qualitativa do potencial de Lennard- Jones [32].

A topografia tridimensional da amostra é adquirida quando a sonda é posta a varrer a superfície e os métodos utilizados para adquirir imagens podem ser divididos em dois grupos: os modos estáticos e os modos oscilatórios. Os modos oscilatórios podem ainda ser divididos em não-contato e semi-contato ou *tapping*, e os modos estáticos são divididos em contato e não-contato. Os modos de operação mais utilizados são os modos estático de contato e oscilatório de semi-contato.

No modo contato, o ápice da sonda fica em contato direto com a superfície e a força que atua entre os átomos da ponta e da amostra é contrabalanceada pela força elástica produzida pela deflexão da haste. Hastes utilizadas no modo contato têm constantes de mola relativamente baixas, com o objetivo de aumentar a sensibilidade. De maneira similar ao STM, o modo AFM contato pode ser executado por força constante ou por distância constante. Durante uma varredura por força constante o sistema de realimentação mantém um valor constante de deflexão na haste, pela movimentação da mesma ao longo do eixo Z de maneira a se manter a interação constante, desta maneira a imagem obtida corresponderá à topografia da superfície.

Varreduras realizadas com a distância sonda-amostra constante são freqüentemente utilizadas em amostras com baixa rugosidade. Neste modo, a ponta se move com uma altura constante sobre a superfície e a deflexão da haste será então proporcional à interação existente em cada ponto [32].



As técnicas de contato praticamente não são utilizadas para amostras macias como materiais orgânicos e ou biológicos já que podem introduzir defeitos nas amostras.

Os modos oscilatórios são a alternativa para minimizar os efeitos da sonda sobre a amostra. Nestes modos a haste é posta a oscilar em sua frequência de ressonância com uma amplitude de 10 a 100 nm, e são detectadas variações na fase e na amplitude da oscilação. No modo não contato a sonda é mantida a uma distância da amostra sem que haja o contato entre as duas, este modo é pouco sensível e praticamente não é utilizado. A técnica chamada de semi-contato (também conhecida como contato intermitente ou *tapping*) é mais frequentemente empregada. Nesta técnica, a haste oscila de maneira que hora encosta na superfície hora não. Durante uma varredura, alterações na amplitude e fase da oscilação da haste são gravadas. A interação da haste com a superfície no modo semi-contato consiste na força de van der Waals mais a força elástica que existe quando há o contato. A teoria do modo

semi-contato é mais complexa do que a teoria do modo não contato, entretanto as características deste modo são similares às características do modo não contato: a amplitude e a fase da oscilação dependem da interação sonda-superfície.

### 3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O método empregado para a obtenção das amostras de alumina nanoporosa foi o de dois passos de anodização. O planejamento inicial era realizar um estudo das três condições mais conhecidas de anodização, descritas pela tabela 1.

TABELA 1  
Condições de anodização mais comumente empregadas [22]

Eletrólito	Tensão de anodização	Distância interporo
Ácido Sulfúrico 0,3 mol/L	19 – 25 V	50 – 60 nm
Ácido Oxálico 0,3 mol/L	40 V	100 nm
Ácido Fosfórico 8,5% p/v	120 -150 V	220 – 300 nm

Além de estudar as amostras após a conclusão do processo de anodização, pretendia-se também avaliar as modificações promovidas por cada etapa do processo, realizando-se para isso: uma análise após a primeira anodização, uma análise após a remoção da primeira camada de óxido com ácido crômico e ácido fosfórico e uma análise após os dois estágios de anodização e o revelamento dos poros. Estas análises das etapas intermediárias foram realizadas apenas para a anodização em ácido oxálico 0,3 mol/L.

Para observar as diferenças introduzidas pelas etapas preliminares, foram analisadas também as amostras polidas mecanicamente, eletroquimicamente e sem qualquer polimento.

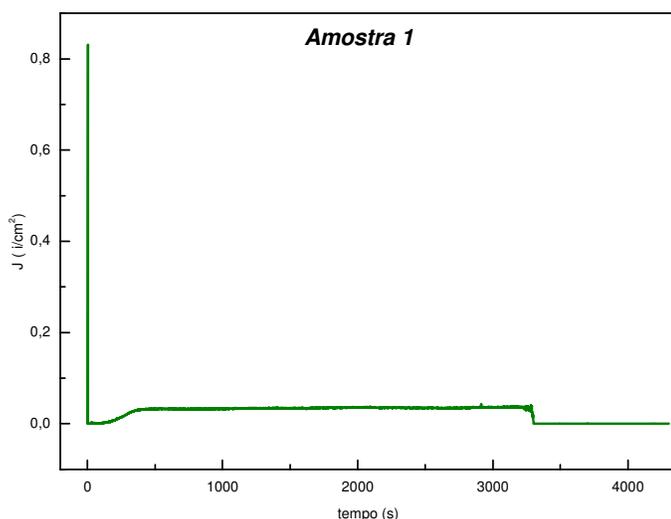
A seguir, serão descritas as amostras produzidas neste trabalho. Ao final da descrição das amostras preparadas, tem-se a tabela 2 que apresenta um resumo das condições de preparo empregadas para cada amostra, bem como algumas observações relevantes do processo.

#### Amostra 1

A amostra 1 foi tratada termicamente no CDTN (atmosfera de N<sub>2</sub>) e polida mecanicamente. Após o polimento mecânico foi realizado o polimento eletroquímico com solução alcoólica de ácido perclórico 1:4, 8 V, 5°C por 4 minutos. A amostra apresentou uma mancha após o eletropolimento (apesar de brilhante), mas estava condutora.

Esta amostra sofreu apenas um estágio de anodização, que foi programado para ocorrer em 2 horas (7200 s), 40 V em solução de ácido oxálico 0,3 mol/L. O comportamento inicial da corrente foi normal: valor inicial alto, queda brusca, leve subida e estabilização, mas em 3400 s a corrente foi a zero e a anodização foi interrompida.

A princípio julgou-se que não havia se formado óxido poroso nesta amostra em função do valor da corrente ter ido a zero e decidiu-se por desconsiderá-la. Entretanto, posteriormente ao resultado da análise por MEV da amostra 1b, optou-se por realizar o procedimento de revelação dos poros também desta amostra e fazer sua análise por MEV. O tratamento de revelação foi realizado por 30 minutos, a 30 °C em ácido fosfórico 8,5 % p/v.



**Figura 20** – Curva J x t para a amostra 1. Inicialmente comportamento esperado da corrente: alto valor inicial, queda brusca, leve subida e estabilização. Com aproximadamente uma hora de anodização a corrente vai a zero.

### Amostra 1b

A amostra 1b foi fabricada com o objetivo de reproduzir a amostra 1. O tratamento térmico, o polimento mecânico e o eletropolimento foram realizados sob as mesmas condições.

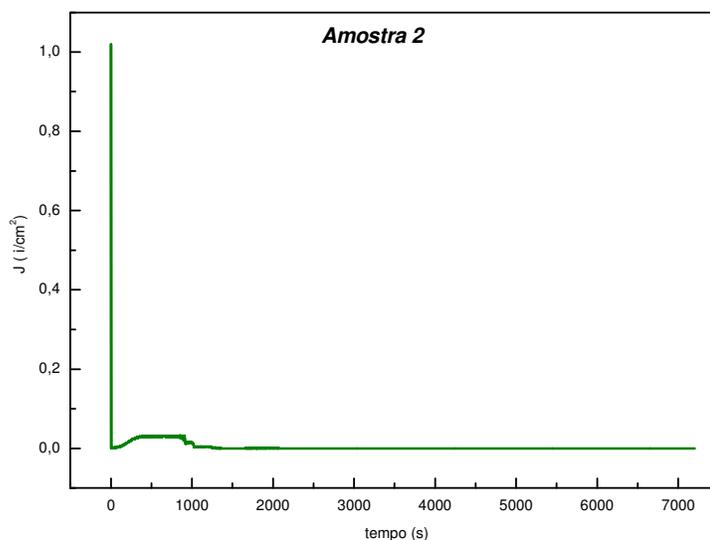
A primeira anodização se deu por 2 horas em solução de ácido oxálico 0,3 mol/L, tensão de 40 V e temperatura de 5°C. Os valores de corrente se mantiveram normais.

A etapa de revelação foi executada com ácido fosfórico 8,5% p/v, por 5 minutos, à temperatura ambiente. Esta amostra analisada por MEV apresentou um perfil de poros fechados, o que nos levou a concluir que o tempo de revelação havia sido muito curto. Por isso foi empregado um tempo maior na amostra 1.

### Amostra 2

Esta amostra foi planejada para verificarmos o aspecto da superfície após a remoção da primeira camada de óxido.

Inicialmente, a amostra foi submetida às mesmas condições de anodização e tratamento da amostra 1b. Após a primeira anodização, a amostra que estava isolante, foi mergulhada em uma solução 0,4 mol/L de ácido crômico e 0,3 mol/L de ácido fosfórico a 60 °C. A condutividade elétrica da amostra foi avaliada a cada 15 segundos, e foi observado que a amostra passou a ser condutora com 1 minuto e 15 segundos. A amostra foi deixada em solução por mais 15 segundos para garantir a completa remoção da camada de óxido.



**Figura 21** – Curva  $J \times t$  para a amostra 2. Comportamento esperado da corrente: inicialmente valor alto, queda brusca, leve subida e estabilização.

### Amostra 3

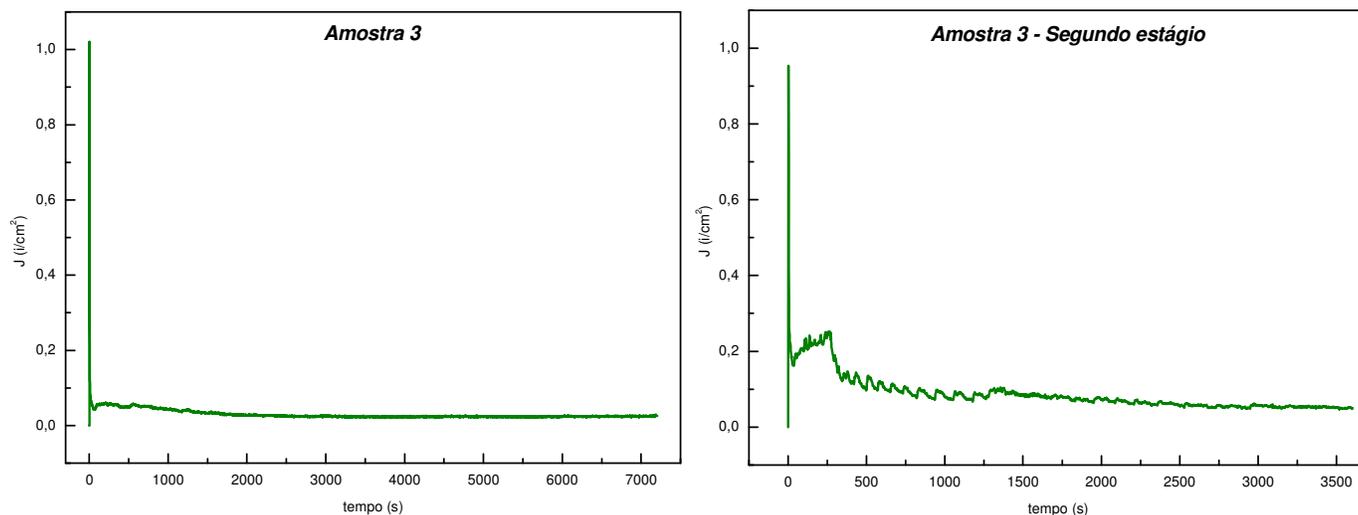
Foi a primeira tentativa de se obter uma amostra com dois passos de anodização. A amostra foi submetida ao mesmo tratamento térmico e etapas preparatórias que as amostras anteriores. A primeira anodização foi realizada por 2 horas em solução de ácido oxálico 0,3 mol/L a 40 V e temperatura de 5°C. A curva de corrente apresentou o aspecto esperado.

A camada de óxido foi removida com a solução de ácido crômico e ácido fosfórico por 1 minuto e 15 segundos.

A segunda anodização se processou nas mesmas condições da primeira, com exceção do tempo que foi de 1 hora. O objetivo de se fazer uma segunda anodização em um tempo menor, foi o de obter uma camada de óxido menos espessa, o que seria uma vantagem para aplicação como molde para deposição física.

Após a segunda anodização a amostra passou pelo procedimento de revelação em ácido fosfórico 8,5% p/v, por 5 minutos à temperatura ambiente. Como foi observado pela análise da amostra 1b, que o tempo de 5 minutos havia sido insuficiente para a revelação dos

poros, antes de ser metalizada para ser levada ao MEV, a amostra foi deixada por mais 30 minutos, a 30 °C na mesma solução.



**Figura 22** – Curvas  $J \times t$  para a amostra 3 – 1ª e 2ª anodização. Comportamento esperado da corrente: subida brusca, queda brusca, leve subida e estabilização. Estabilização da 2ª anodização em um valor maior que o da primeira.

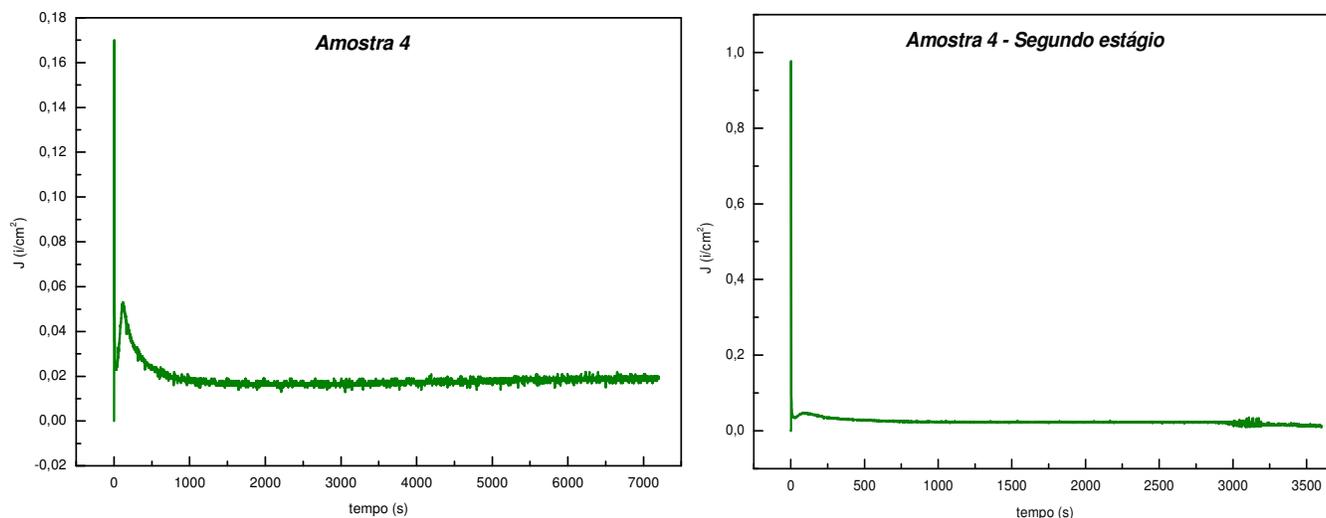
#### Amostra 4

A amostra 4 passou por tratamento térmico, polimento mecânico e eletropolimento nas mesmas condições que as amostras anteriores. Apresentou um aspecto manchado após o eletropolimento, mas continuou sendo condutora.

A primeira anodização foi realizada em ácido sulfúrico, 20 V, por 2 horas, à temperatura de 5°C. O comportamento da corrente ao longo da anodização foi normal e ao término a amostra estava isolante.

A camada de óxido foi então removida com a solução de ácido crômico e ácido fosfórico por 1 minuto e 15 segundos, a 60°C. Após este tratamento, a amostra tornou-se condutora novamente. A segunda anodização foi realizada nas mesmas condições que a primeira por 1 hora.

A revelação dos poros foi realizada por 5 minutos em ácido fosfórico 8,5% p/v, à temperatura ambiente, e posteriormente por mais 30 minutos a 30°C. Ao término a amostra permaneceu isolante.



**Figura 23** – Curvas  $J \times t$  para a amostra 4 – 1ª e 2ª anodização. Comportamento esperado da corrente: subida brusca, queda brusca, leve subida e estabilização.

### Amostra 5

A amostra 5 foi programada para ser anodizada com solução de ácido fosfórico 8,5% p/v a 150 V. O tratamento térmico, o polimento mecânico e o eletropolimento foram realizados nas mesmas condições que as amostras anteriores.

O sistema foi montado e a anodização foi programada por 2 horas. A corrente subiu bruscamente como esperado, mas permaneceu alta no decorrer da anodização. Ao término, a amostra pareceu não ter sido anodizada, havia fuligem na solução e, aparentemente, o anel de vyton que prendia o contra-eletródo de platina ao tubo de teflon, foi danificado pelo elevado valor de tensão. A amostra foi desconsiderada.

### Amostra 5b

Amostra similar à amostra 1b, mesmas condições de tratamento térmico, polimento mecânico e eletropolimento. A primeira anodização foi realizada em ácido oxálico, a 40 V, por 2 horas. Ao término da anodização, a amostra ficou brilhante, mas apresentou comportamento isolante.

Foi realizado o procedimento de revelação dos poros por 30 minutos com ácido fosfórico 8,5% p/v a 30°C.

### Amostra 5c

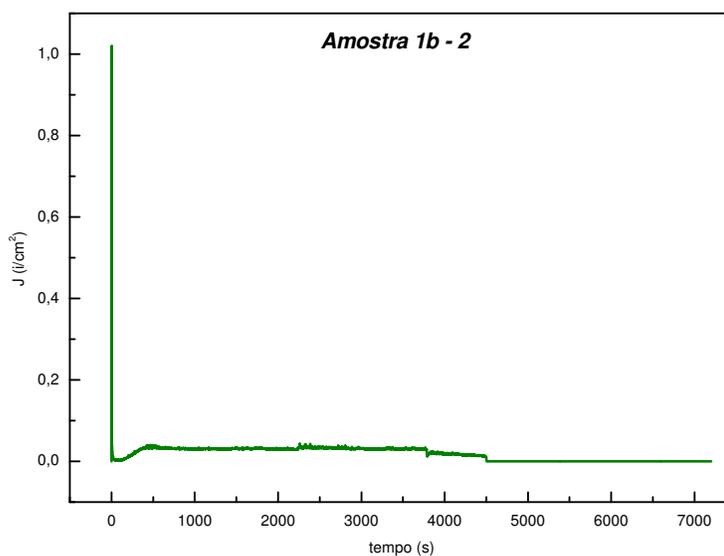
A amostra 5c foi programada para ser anodizada com ácido fosfórico 8,5 % p/v. As condições preliminares foram as mesmas que as anteriores.

A tensão foi programada para subir 10 V/s, até 150 V, para evitar danificação do sistema de vedação. Nos primeiros segundos de anodização o comportamento da corrente foi

normal, mas com o tempo corrente começou a oscilar, então a anodização foi interrompida e a amostra foi desconsiderada.

### Amostra 1b-2

A partir desta amostra foram utilizadas as placas de alumínio tratadas termicamente na UFRGS, a 500°C por 3 horas em vácuo. O eletropolimento foi realizado nas mesmas condições anteriores. Foi realizada apenas uma anodização, em ácido oxálico, a 40 V e 5°C por 2 horas, observa-se pela curva de densidade de corrente que a mesma foi a zero em aproximadamente 4500 s, entretanto a anodização não foi interrompida. Após a anodização foi realizado o procedimento de revelação dos poros por 30 minutos, em ácido fosfórico a 8,5% p/v com a temperatura de 30 °C.

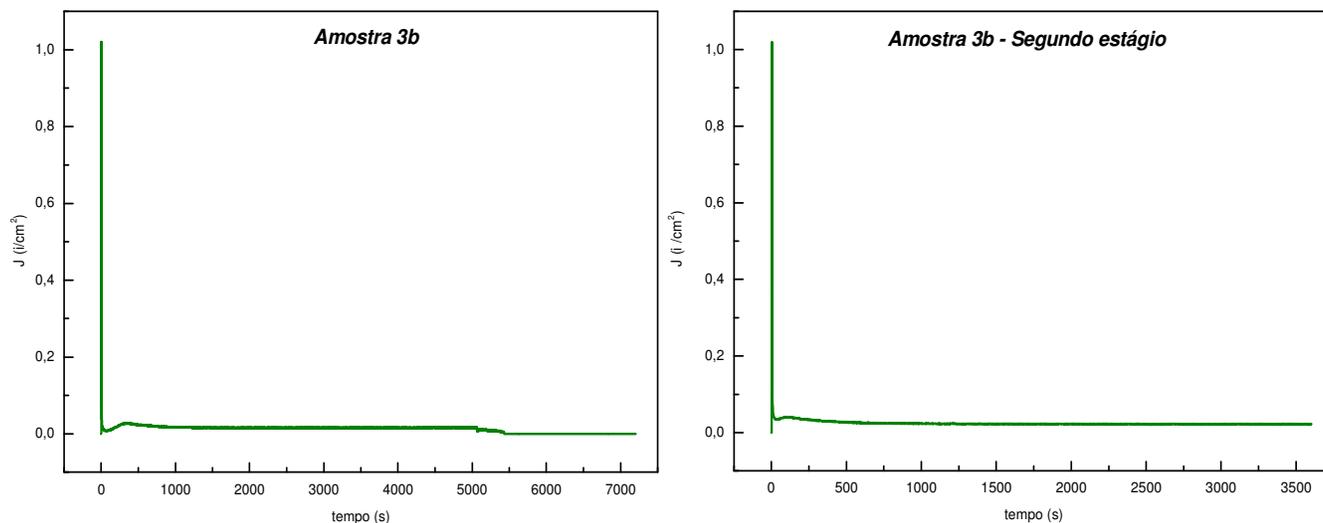


**Figura 24** – Curva J x t para a amostra 1b-2. Comportamento esperado da corrente: alto valor inicial, queda brusca, leve subida e estabilização.

### Amostra 3b

A amostra 3b também foi tratada termicamente em vácuo por 3 horas, a 500°C. O polimento mecânico e o eletropolimento foram realizados nas mesmas condições citadas anteriormente.

A primeira anodização foi realizada com ácido oxálico, 40 V, por 2 horas, a 5°C, observa-se aqui também que a corrente foi a zero em aproximadamente 5500 s, mas a anodização prosseguiu até o término do tempo programado. Ao final da anodização a amostra estava isolante. A camada de óxido foi removida com ácido crômico e ácido fosfórico a 60°C, e a amostra tornou-se condutora, indicando a completa remoção da primeira camada de óxido.



**Figura 25** – Curvas  $J \times t$  para a amostra 3b – 1ª e 2ª anodização. Comportamento inicial da corrente conforme esperado: subida brusca, queda brusca, leve subida e estabilização. Em aproximadamente 5500 s a corrente foi a zero na 1ª anodização,

A segunda anodização foi realizada nas mesmas condições que a primeira, por 1 hora, e a amostra ficou isolante ao término da anodização.

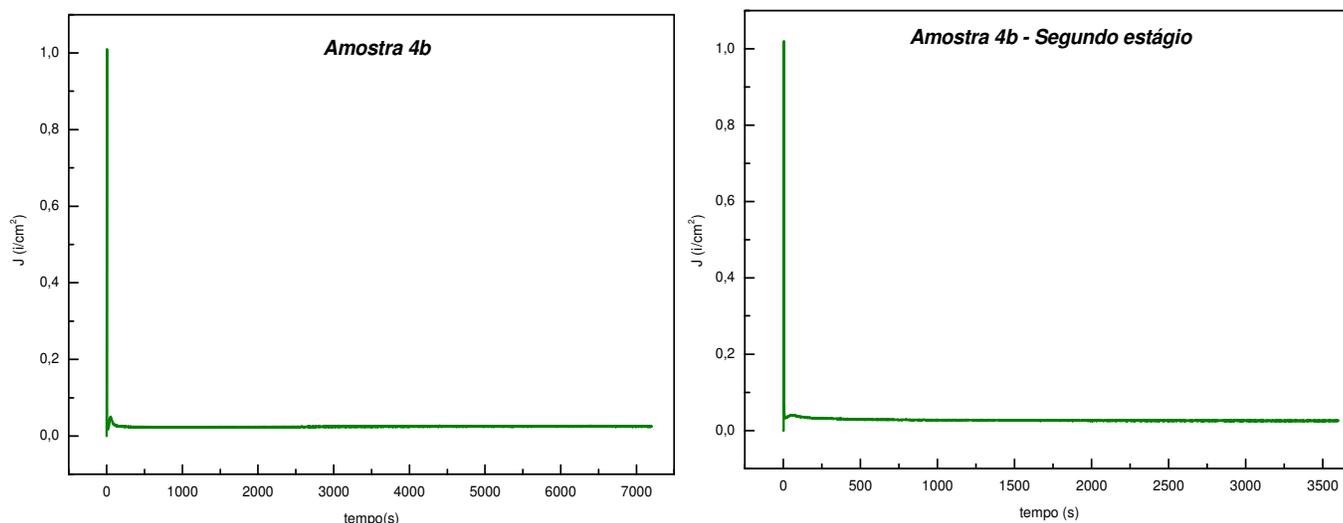
Ao término da segunda anodização foi realizado o procedimento de revelação dos poros por 30 minutos, a 30°C e a amostra tornou-se condutora indicando que toda a camada de óxido havia sido removida. A partir deste resultado, foi levantada a hipótese de que o tempo de tratamento final estava muito alto, o que foi confirmado com as análises de MEV.

#### **Amostra 4b**

A amostra 4b foi tratada termicamente em vácuo, polida mecanicamente e eletropolida sobre as mesmas condições anteriores. Então foi anodizada por 2 horas em solução 0,3 mol/L de ácido sulfúrico, com uma tensão de 20 V, e temperatura de 5°C. A camada de óxido foi removida em ácido crômico e ácido fosfórico, por 1 minuto e 15 segundos a 60°C.

Uma segunda anodização foi realizada nas mesmas condições que a primeira por 1 hora, ao fim a amostra estava isolante.

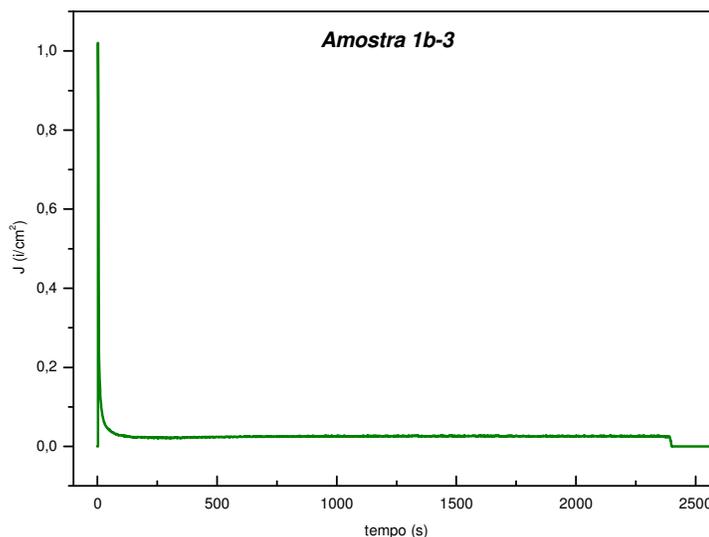
A amostra foi deixada em um banho de ácido fosfórico 8,5% p/v, por 20 minutos, a 30°C, permanecendo isolante. Então foi deixada por mais 10 minutos na solução passando a ser condutora, indicando como na amostra anterior, completa remoção do óxido.



**Figura 26** – Curvas  $J \times t$  para a amostra 4b – 1ª e 2ª anodização. Comportamento da corrente conforme esperado: alto valor inicial, queda brusca, leve subida e estabilização.

### Amostra 1b – 3

Esta amostra sofreu apenas um estágio de anodização. O tratamento térmico foi realizado no vácuo, e o polimento mecânico executado conforme as amostras anteriores. Nesta amostra não foi realizado o polimento eletroquímico. A anodização foi conduzida em ácido oxálico, 40 V, 5°C programada para 2 horas. No início o comportamento da corrente foi normal. Posteriormente o valor da corrente caiu para um valor muito baixo e em 2400 s foi a zero sendo então a anodização interrompida. A amostra ficou homogênea, opaca e isolante.

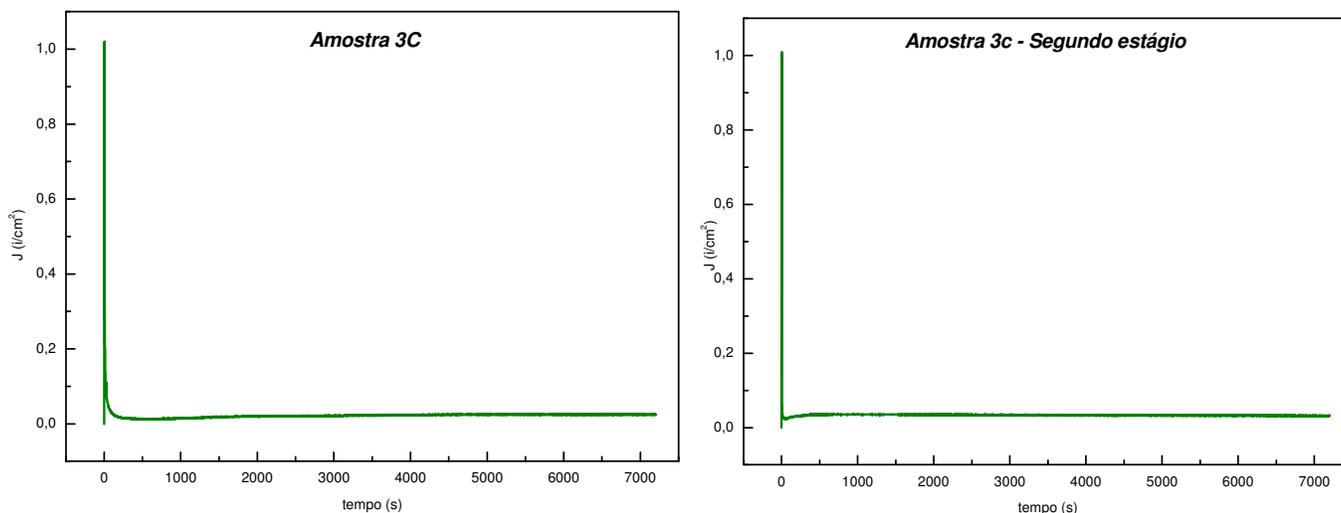


**Figura 27** – Curva  $J \times t$  para a amostra 1b-3. Comportamento da corrente inicialmente conforme esperado: alto valor inicial, queda brusca, leve subida e estabilização. Em 2400 s a corrente foi zero.

Após a primeira anodização foi feito o tratamento para revelação dos poros por 10 minutos na temperatura de 30°C. A amostra permaneceu isolante.

### Amostra 3c

Esta amostra foi preparada de maneira similar as amostras 3 e 3b porém sem eletropolimento. A primeira anodização foi realizada em ácido oxálico, a 40 V por 2 horas. O comportamento da corrente foi normal, a amostra ficou com aspecto opaco, homogêneo e apresentou comportamento isolante. A primeira camada de óxido foi removida adotando o mesmo procedimento anterior.



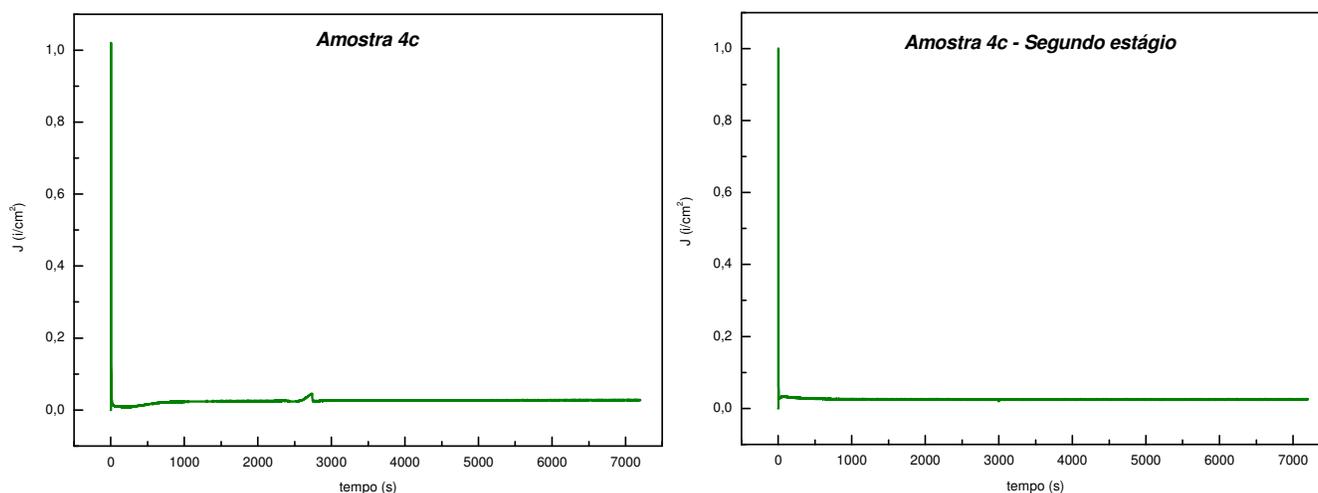
**Figura 28** – Curvas  $J \times t$  para a amostra 3c – 1ª e 2ª anodização. Comportamento da corrente conforme esperado: subida brusca, queda brusca, leve subida e estabilização.

A segunda anodização foi conduzida nas mesmas condições que a primeira por 2 horas. O comportamento da corrente foi normal. Finalmente foi feito o tratamento de revelação dos poros por 10 minutos, a 30°C, em solução 8,5% p/v e a amostra permaneceu isolante.

### Amostra 4c

Amostra similar a 4 e 4b porém sem eletropolimento. A primeira anodização se deu em ácido sulfúrico, a 20 V por 2 horas. O comportamento da corrente foi normal, a amostra ficou com aspecto levemente opaco e homogêneo e apresentou comportamento isolante. A camada de óxido foi removida por ácido crômico e ácido fosfórico por 1 minuto e 5 segundos a 60°C.

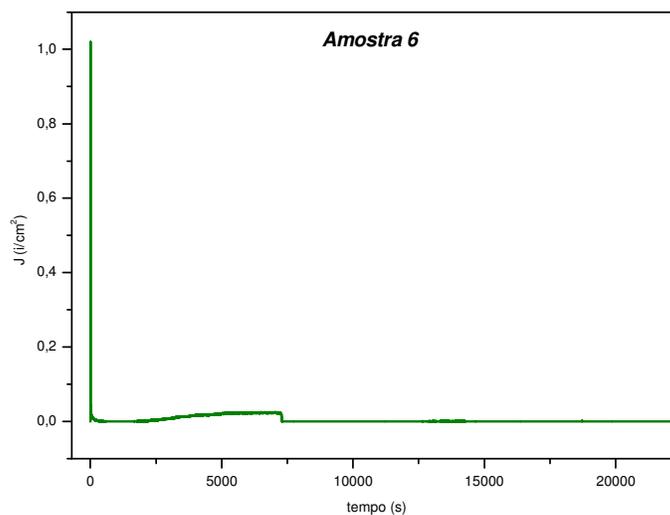
A segunda anodização foi conduzida nas mesmas condições que a anterior por 2 horas. O comportamento da corrente foi normal. Finalmente foi feito o tratamento em ácido fosfórico 8,5% p/v por 10 minutos, a 30 °C, e a amostra permaneceu isolante.



**Figura 29** – Curva  $J \times t$  para a amostra 4c – 1ª anodização. Comportamento da corrente conforme esperado: subida brusca, queda brusca, leve subida e estabilização.

### Amostra 6

Esta amostra também não foi eletropolida. O objetivo desta amostra era o de fazer 12 horas de anodização em apenas um estágio, em ácido oxálico, a 40 V, para avaliar o grau de ordenação com o tempo e a espessura da camada de óxido. Entretanto a energia foi interrompida durante o processo e a anodização durou cerca de 2 horas, o que somente pôde ser observado pelo arquivo registrado no computador, já que a anodização foi programada para ser realizada durante a noite.

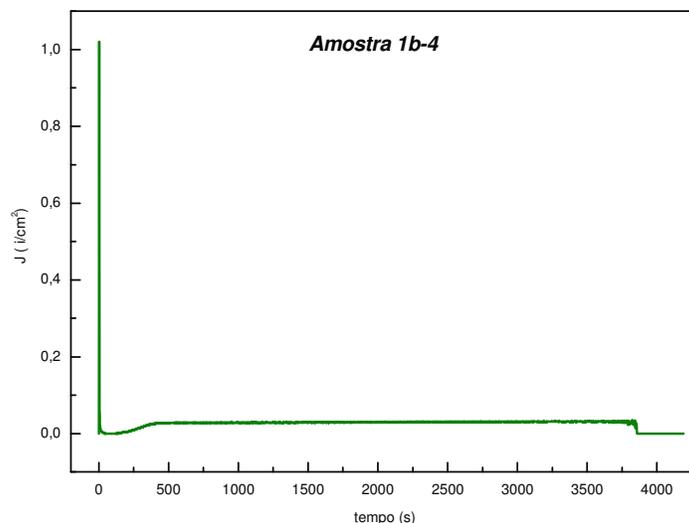


**Figura 30** – Curva  $J \times t$  para a amostra 6 – 1ª anodização. Comportamento da corrente inicialmente conforme esperado: alto valor inicial, queda brusca, leve subida e estabilização.

Foi feito o tratamento com ácido fosfórico 8,5% p/v, por 10 minutos, a 30 °C.

### Amostra 1b-4

Esta amostra foi tratada termicamente em vácuo, e passou pelas mesmas condições de polimento mecânico e eletropolimento que as amostras anteriores. Sofreu apenas um estágio de anodização que foi conduzido em ácido oxálico a 40 V, 5°C. Nesse processo, o comportamento inicial da corrente foi normal, porém em 4000 s o valor de corrente foi a zero, e o experimento foi interrompido.



**Figura 31** – Curva  $J \times t$  para a amostra 1b-4 – anodização. Comportamento da corrente inicialmente conforme esperado: subida brusca, queda brusca, leve subida e estabilização. A corrente foi a zero em aproximadamente 4000 s.

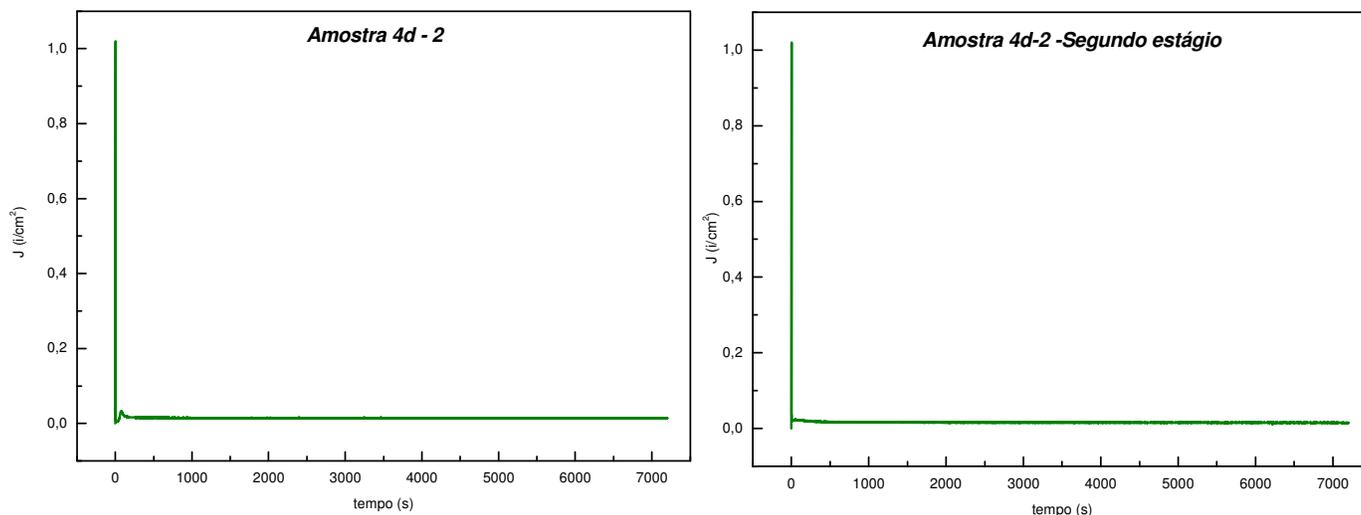
Foi realizado o tratamento de revelação dos poros, por 10 minutos, em ácido fosfórico 8,5% p/v, a 30 – 38 °C.

### Amostra 4d – 2

A amostra foi polida mecanicamente conforme procedimento descrito anteriormente, tratada termicamente em vácuo e eletropolida também nas mesmas condições das amostras anteriores. A primeira anodização foi conduzida, em ácido sulfúrico, 20 V, 5° C por 2 horas. A camada de óxido foi removida em ácido crômico e ácido fosfórico, por 1 minuto a 60°C, ao final a amostra apresentou comportamento condutor.

A segunda anodização foi realizada nas mesmas condições que a primeira, por 2 horas, o comportamento da corrente foi normal, e ao final a amostra ficou isolante.

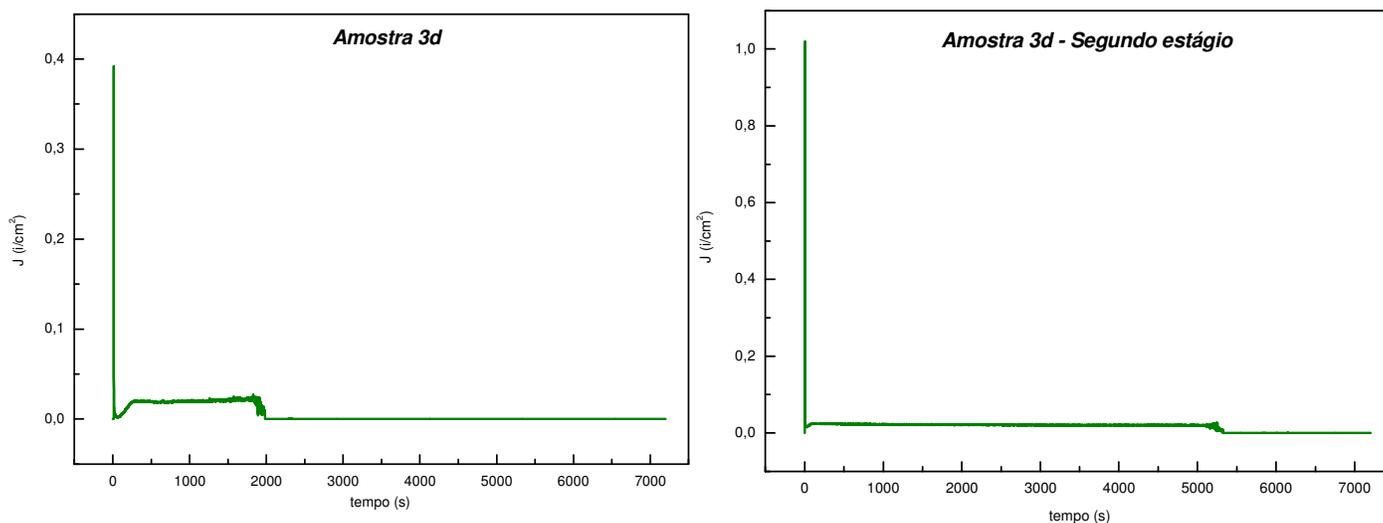
O tratamento final foi realizado mergulhando-se a amostra por 10 minutos, em ácido fosfórico 8,5% p/v, a 30°C.



**Figura 32** – Curva  $J \times t$  para a amostra 4d-2 - 1ª anodização. Comportamento da corrente conforme esperado: valor inicial alto, queda brusca, leve subida e estabilização.

### Amostra 3d

A amostra foi tratada termicamente em vácuo, sofreu polimento mecânico e polimento eletroquímico nas mesmas condições que as amostras anteriores. O primeiro estágio de anodização foi realizado em solução 0,3 mol/L de ácido oxálico, 40 V e 5 °C. A corrente na anodização foi a zero em aproximadamente 2000 s, mas a amostra foi mantida no procedimento até o final do tempo programado.



**Figura 33** – Curva  $J \times t$  para a amostra 3d – 1ª anodização. Comportamento da corrente inicialmente conforme esperado: subida brusca, queda brusca, leve subida e estabilização. Em aproximadamente 2000 s a corrente foi a zero.

A amostra ficou isolante ao término da primeira anodização e a camada de óxido foi então removida com solução de ácido crômico e ácido fosfórico por 1 minuto e 5 segundos a 60°C.

A segunda anodização foi realizada nas mesmas condições que a primeira. A curva  $J \times t$ , a princípio, apresentou o aspecto esperado, mas em 6000 s, a corrente foi a zero. Apesar disto, a anodização prosseguiu até atingir 2 horas conforme o programado. A amostra ficou isolante, e foi então feito o tratamento em ácido fosfórico 8,5% p/v, a 30°C por 15 minutos.

TABELA 2  
Resumo das condições empregadas em cada amostras produzida

Amostra	Tratamento Térmico	Polimento Mecânico	Eletropolimento	1ª Anodização	Remoção da camada de óxido	2ª Anodização	Etching
Amostra 1	CDTN	SIM	SIM	Ac. Oxálico – 4300 s	-	-	30 min. 30°C
Amostra 1b	CDTN	SIM	SIM	Ac. Oxálico – 2 horas	-	-	5 min. 30°C
Amostra 2	CDTN	SIM	SIM	Ac. Oxálico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	-	-
Amostra 3	CDTN	SIM	SIM	Ac. Oxálico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico/ 60°C	Ac. Oxálico – 2 horas	30 min. 30°C
Amostra 4	CDTN	SIM	SIM	Ac. Sulfúrico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	Ac. Sulfúrico – 2 horas	30 min. 30°C
Amostra 5	CDTN	SIM	SIM	Ac. Fosfórico – Queimou o o'ring			
Amostra 5b	CDTN	SIM	SIM	Ac. Oxálico - 2 horas	-	-	30 min. 30°C
Amostra 5c	CDTN	SIM	SIM	Ac. Fosfórico – Rampa de Tensão 10V/s – Queimou o O'ring.			
Amostra 1b-2	UFRGS	SIM	SIM – Manual	Ac. Oxálico – 2 horas	-	-	30 min. 30°C

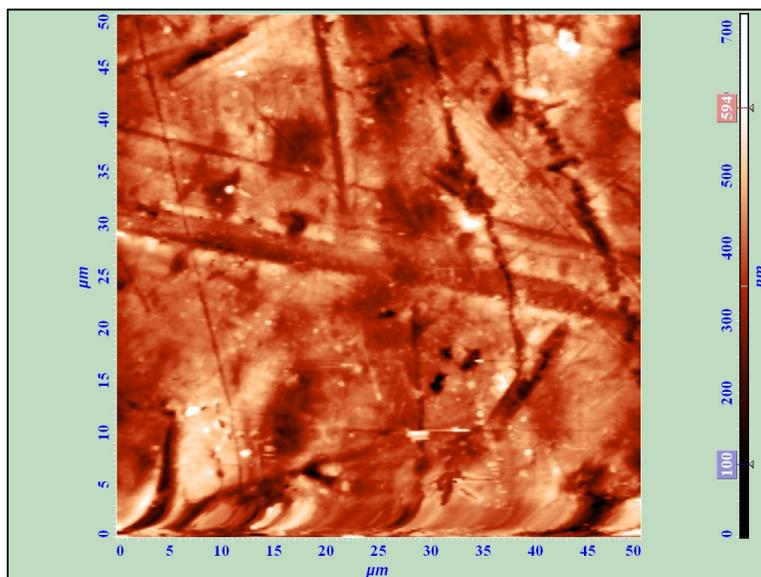
Amostra 3b	UFRGS	SIM	SIM	Ac. Oxálico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	Ac. Oxálico – 2 horas	30 min. 30°C
Amostra 4b	UFRGS	SIM	SIM	Ac. Sulfúrico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	Ac. Sulfúrico – 2 horas	30 min. 30°C
Amostra 1b-3	UFRGS	SIM	NÃO	Ac. Oxálico – 2400 s	-	-	10 min. 10°C
Amostra 3c	UFRGS	SIM	NÃO	Ac. Oxálico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	Ac. Oxálico – 2 horas	10 min. 30°C
Amostra 4c	UFRGS	SIM	NÃO	Ac. Sulfúrico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	Ac. Sulfúrico – 2 horas	10 min. 30°C
Amostra 6	UFRGS	SIM	NÃO	Ac. Oxálico – 2 horas	-	-	10 min. 30°C
Amostra 1b-4	UFRGS	SIM	SIM	Ac. Oxálico – 4000 s	-	-	10 min. 30°C
Amostra 4d-2	UFRGS	SIM	SIM	Ac. Sulfúrico – 2 horas	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	Ac. Sulfúrico – 2 horas	10 min. 30°C
Amostra 3d	UFRGS	SIM	SIM	Ac. Oxálico – 1 hora	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,4 M Ac. Crômico / 60°C	Ac. Oxálico – 6000 s	15 min. 30°C

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

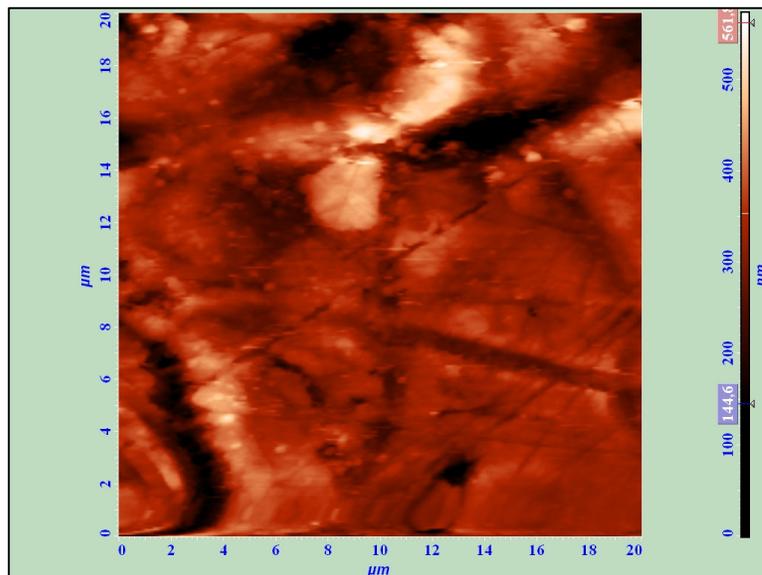
Serão discutidos a seguir os resultados da caracterização de algumas amostras consideradas mais relevantes para o desenvolvimento do trabalho. Algumas amostras discutidas apresentaram os resultados esperados de distribuição, organização e diâmetro de poros, e nos permitiram tirar conclusões a respeito das diferenças introduzidas em cada etapa do processo, objetivo principal do trabalho. Outras, mesmo não apresentando a distribuição porosa como se desejava, nos ajudaram a determinar condições para o processo, uma vez que os resultados negativos encontrados na caracterização das mesmas, devidamente interpretados, nos auxiliaram na determinação dos parâmetros corretos a serem aplicados em cada etapa como, por exemplo, o tempo, a temperatura e a concentração da solução ácida utilizada na etapa de revelação dos poros.

##### Amostra sem polimento

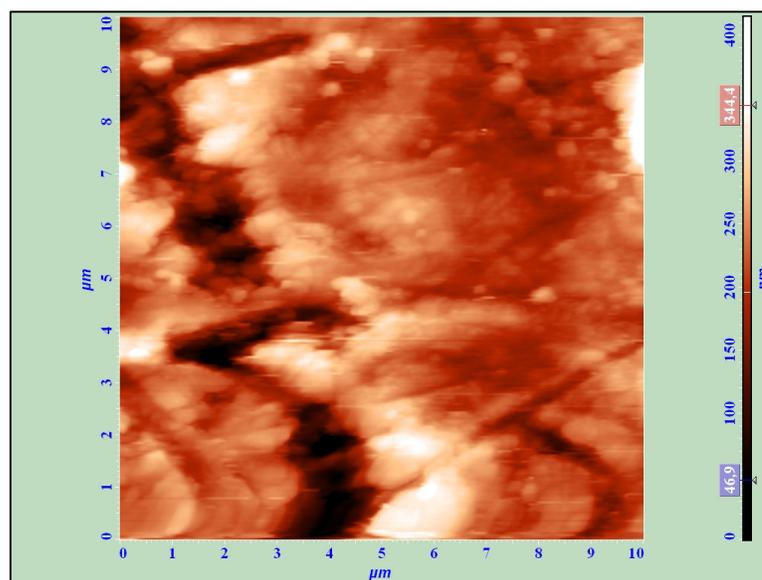
Foram feitas imagens de AFM em um substrato do mesmo alumínio utilizado neste trabalho após o tratamento térmico, mas sem nenhum tipo de polimento. A figura 34 apresenta uma imagem com 50 x 50  $\mu\text{m}$  de área, a figura 35 uma imagem de 20 x 20  $\mu\text{m}$ , e finalmente na figura 36 tem-se uma imagem de 10 x 10  $\mu\text{m}$ . Todas as imagens foram obtidas no modo contato, utilizando sonda de silício CSG11 e o equipamento NTegra Aura, NT-MDT.



**Figura 34** – Imagem AFM do substrato de alumínio antes do procedimento de polimento. Área de varredura: 50 x 50  $\mu\text{m}$ .

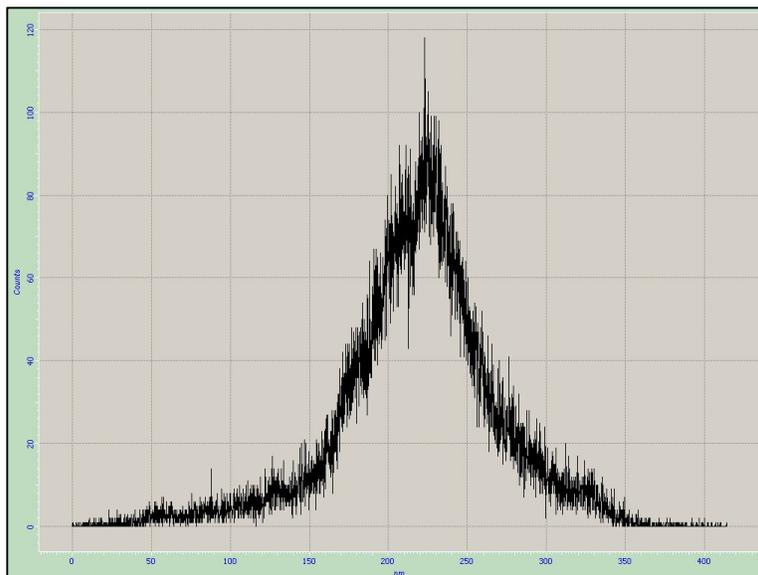


**Figura 35** – Imagem de AFM do substrato de alumínio antes do procedimento polimento. Área de varredura: 20 x 20  $\mu\text{m}$ .



**Figura 36** – Imagem de AFM do substrato de alumínio antes do procedimento de polimento. Área de varredura: 10 x 10  $\mu\text{m}$ .

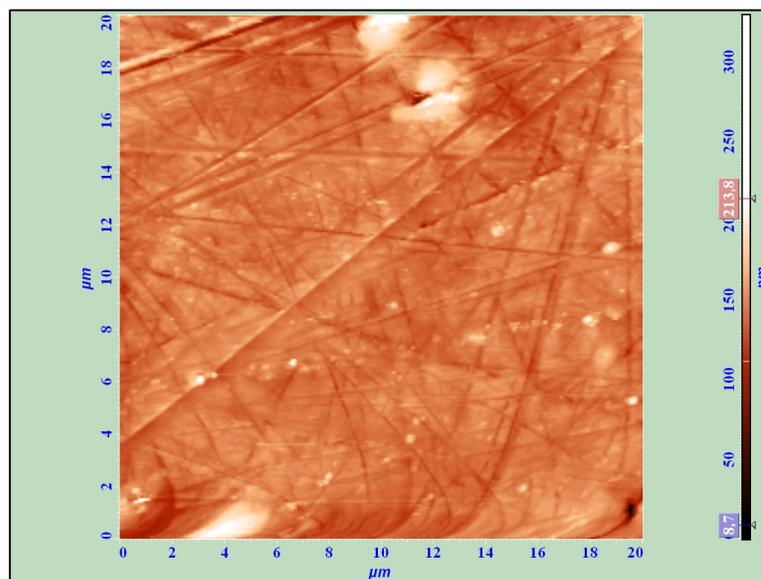
A observação destas imagens nos revela um relevo de muitos defeitos e uma superfície com rugosidade elevada. Podem-se notar imperfeições com profundidade considerável, como alguns buracos ou riscos, que ficarão ainda mais evidentes quando estas imagens forem comparadas com as demais, obtidas após os tratamentos de polimento. A figura 37 apresenta um gráfico do perfil de rugosidade desta superfície no qual observar-se que a rugosidade média da superfície está em torno de 220 nm.



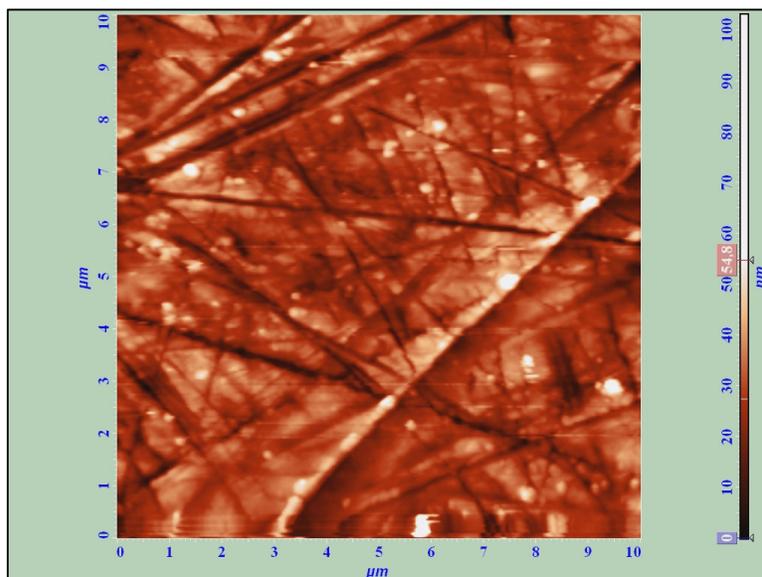
**Figura 37** – Perfil de rugosidade – distribuição de altura para o substrato de alumínio antes do procedimento de polimento. Análise realizada para a resolução de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . A rugosidade média está em torno de 220 nm.

#### Amostra com polimento mecânico

As figuras 38 e 39 apresentam imagens de AFM para uma amostra de alumínio após polimento mecânico, conforme descrito na seção 2.1.1, com áreas de varredura de  $20 \times 20 \mu\text{m}$  e  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , respectivamente.

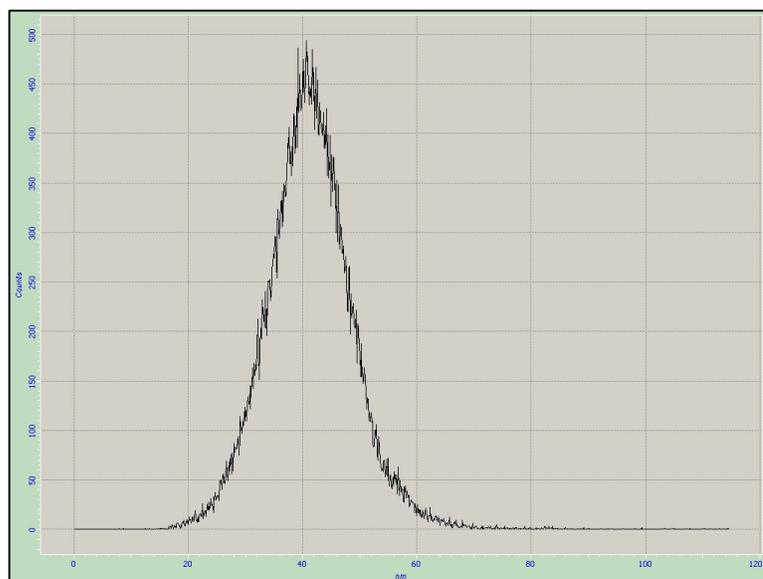


**Figura 38** – Imagem de AFM do substrato de alumínio após polimento mecânico. Área de varredura:  $20 \times 20 \mu\text{m}$ .



**Figura 39** – Imagem de AFM do substrato de alumínio após polimento mecânico. Área de varredura: 10 x10 μm

Apesar de visivelmente mais riscada que a amostra sem polimento, não se observa aqui os grandes desníveis vistos nas outras imagens, ou seja, a amostra está mais plana e, por conseguinte menos rugosa. É possível visualizar nestas imagens a presença de alguns pontos brancos, possivelmente restos da pasta de diamante utilizada na finalização do polimento mecânico. Apesar da limpeza em banho ultra sônico realizada após esta etapa é possível que parte da pasta não tenha sido removida, permanecendo mecanicamente incorporada à superfície do material.

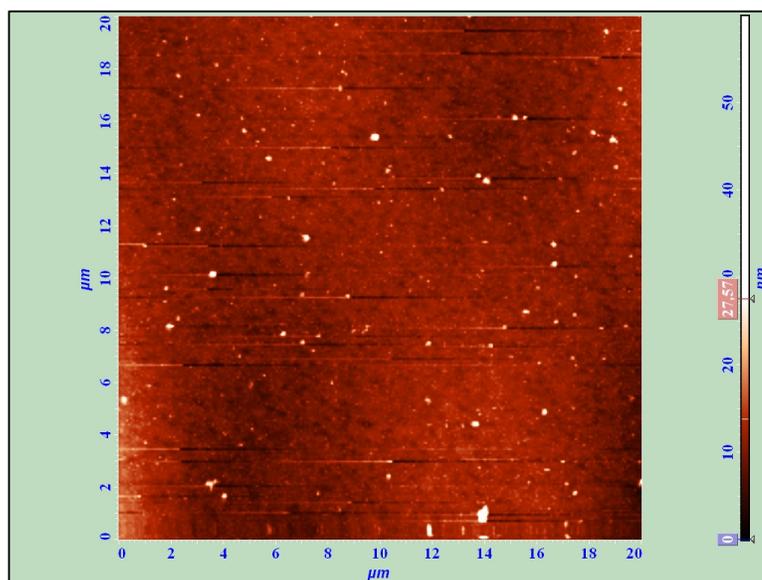


**Figura 40** – Perfil de rugosidade – distribuição de altura para a amostra após o polimento mecânico. Análise realizada para a resolução de 10 x10 μm. A rugosidade média está em torno de 40 nm.

A figura 40 apresenta um gráfico da distribuição da altura das partículas para a amostra após o polimento mecânico, observa-se que a rugosidade média está em torno 40 nm, uma redução muito significativa se o resultado for comparado ao da amostra sem polimento. Assim como para a amostra sem polimento esta análise também foi realizada para uma imagem com área de varredura de 10 x 10  $\mu\text{m}$ .

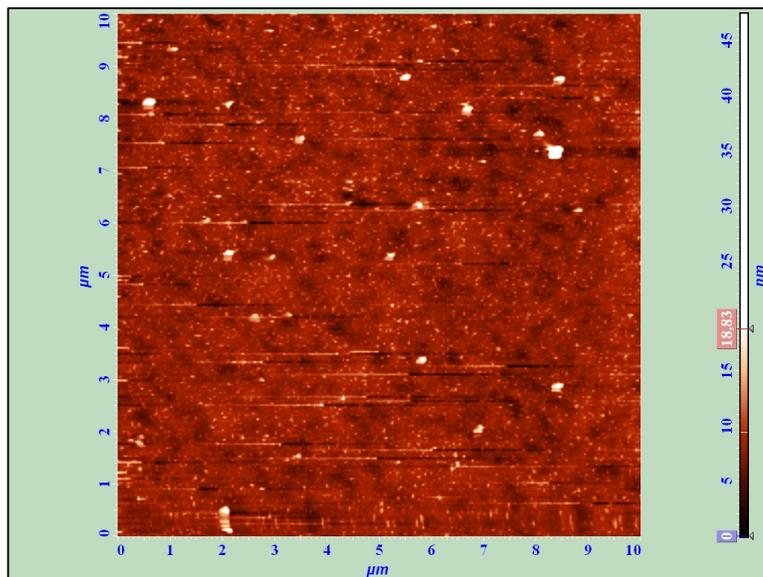
### Amostra com polimento eletroquímico

As figuras 41 e 42 apresentam imagens de AFM do substrato de alumínio após passar por polimento mecânico e eletropolimento conforme descrito na seção 2.1.3, nas dimensões de 20 x 20  $\mu\text{m}$  e 10 x 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



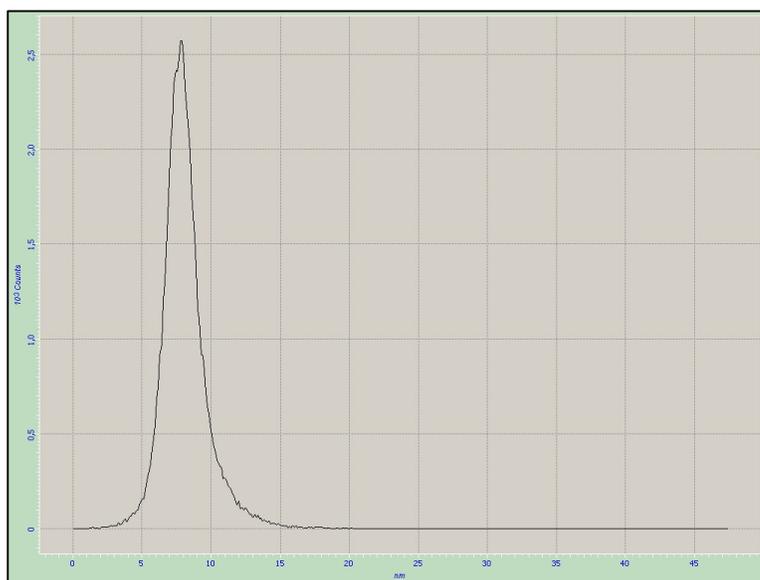
**Figura 41** – Imagem de AFM do substrato de alumínio após polimento mecânico e eletroquímico. Área de varredura 20 x 20  $\mu\text{m}$ .

Nota-se aqui que os riscos provenientes do polimento mecânico praticamente desapareceram com o polimento eletroquímico, diminuindo significativamente a rugosidade. Ainda aqui se observa os pontos brancos visualizados nas imagens da amostra mecanicamente polida. Mais um indício de que se trata de diamante remanescente do polimento mecânico são os riscos gerados pela passagem da ponta sobre os pontos brancos que, mesmo com a redução da força aplicada pela alavanca, não desapareceram, indicando que os pontos se tratavam de um material de dureza elevada.



**Figura 42** – Imagem de AFM do substrato de alumínio após polimento mecânico e eletroquímico. Área de varredura de 10 x 10  $\mu\text{m}$ .

Alguns pontos mais escuros podem ser notados principalmente na imagem de 10 x 10  $\mu\text{m}$ , o que se acredita serem os pontos de nucleação citados por F. Li et al [2].

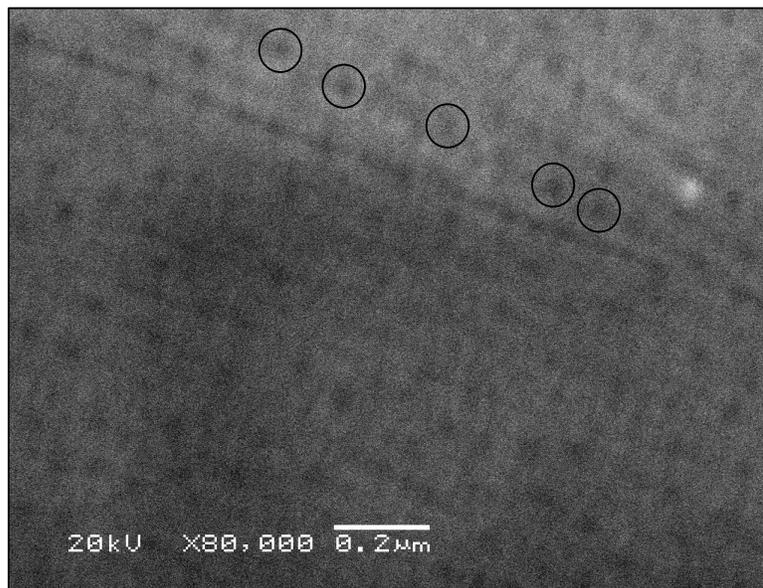


**Figura 43** – Perfil de rugosidade – distribuição de altura na amostra após polimento eletroquímico. 10 x 10  $\mu\text{m}$ . Rugosidade média de aproximadamente 8 nm.

A figura 43 apresenta o gráfico de distribuição da altura das partículas para a amostra eletroquimicamente polida. Observa-se que a média de rugosidade neste caso foi de aproximadamente 8 nm, apresentando uma redução significativa em relação a amostra mecanicamente polida.

### Amostra 1b

A figura 44 apresenta uma imagem MEV da amostra 1b, que como mencionado anteriormente, passou por apenas uma anodização por 2 horas em ácido oxálico e havia sido previamente eletropolida.

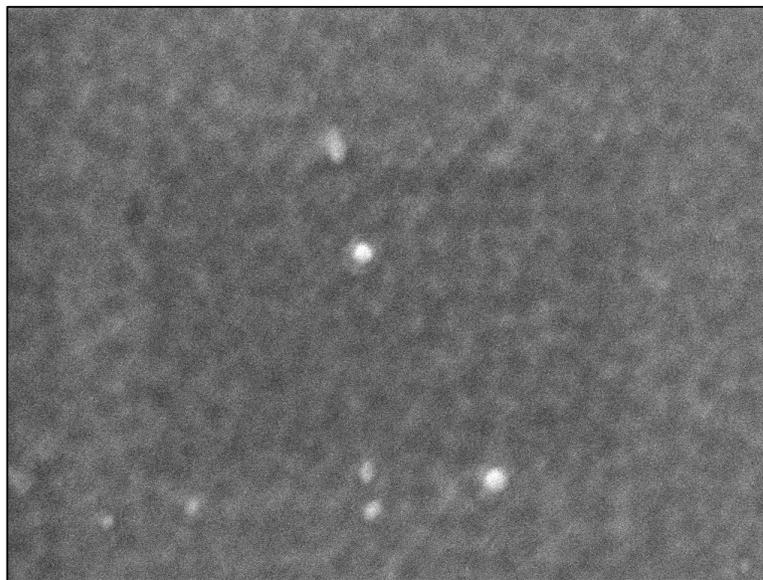


**Figura 44** – Imagem de MEV da amostra 1b. Alguns poros fechados podem ser observados. Aumento 80.000 X.

Após o tratamento com ácido fosfórico 8,5% p/v, por 5 minutos à temperatura ambiente, a amostra foi metalizada e analisada por MEV. Observa-se pela análise da imagem obtida um perfil de poros fechados, alguns deles indicados pelos círculos. Este perfil indica que o tempo no banho de ácido fosfórico e a temperatura utilizada haviam sido insuficientes para a revelação, assim o óxido livre permaneceu sobre os poros, não sendo possível visualizar a estrutura porosa formada por debaixo desta camada.

### Amostra 1b – 2

Esta amostra passou por apenas um estágio de anodização com ácido oxálico, por 2 horas. Como o tempo de 5 minutos havia sido insuficiente para revelação dos poros na amostra anterior, nesta amostra o tempo foi aumentado para 30 minutos e a temperatura para 30 °C. A figura 45 apresenta uma imagem de MEV da amostra. Pela figura podemos observar apenas marcas dos poros, como se todo o óxido tivesse sido removido. Nota-se um resultado diferente da imagem da amostra 1, aqui aparecem apenas marcações dos poros indicando a remoção da camada porosa. Na amostra 1, observa-se alguns poros cobertos pela camada de óxido, indicando a não revelação.



**Figura 45** – Imagem de MEV para a amostra 1b-2, aumento: 50.000 X. Algumas marcas de poros podem ser observadas. Diferente da amostra 1-b na qual os poros apareciam como não revelados, aqui se observa apenas as marcas dos poros como se todo o óxido tivesse sido removido.

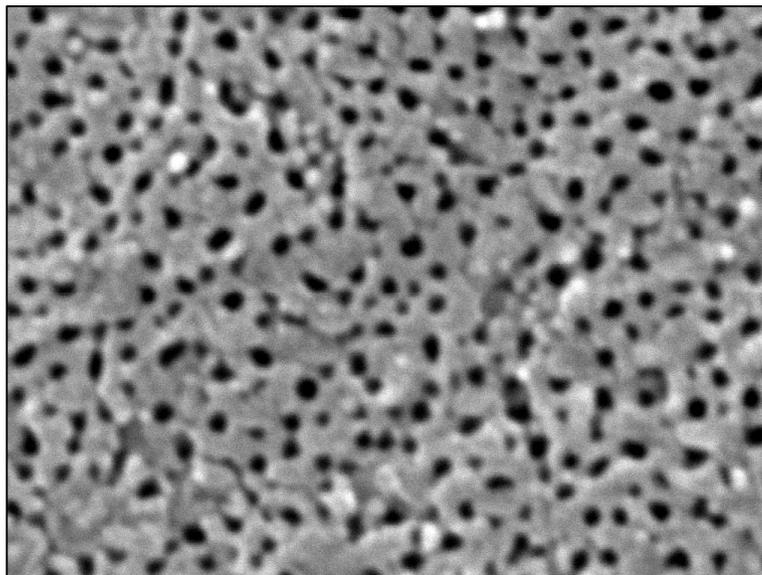
Este resultado indicou que o tempo de revelação foi excessivo e que toda a camada de óxido porosa havia sido removida, apesar de a amostra permanecer isolante no teste realizado com o multímetro, provavelmente devido ao óxido de barreira formado na base do poro.

### **Amostra 1b-3**

Amostra similar a amostra 1b (apenas um estágio de anodização em solução 0,3 mol/L de ácido fosfórico, 40 V), mas sem polimento eletroquímico. Após a anodização foi feito o tratamento em ácido fosfórico 8,5% p/v. Como o tempo de 5 minutos havia sido insuficiente e o tempo de 30 minutos havia sido muito elevado, o tratamento nesta amostra foi realizado por 10 minutos na temperatura de 30 °C. Ao final do tratamento a amostra permaneceu isolante.

A figura 46 apresenta uma imagem MEV, da amostra 1b-3. Pode-se observar a partir desta imagem que com um tempo menor de tratamento final, os poros são apenas revelados, e não removidos. Esta imagem tem um padrão bem diferente das amostras 1b e 1b-2.

Observa-se a partir da análise desta imagem que apesar de produzir uma estrutura porosa, um estágio de anodização não foi suficiente para produzir uma estrutura ordenada e com uma distribuição de poros homogênea.

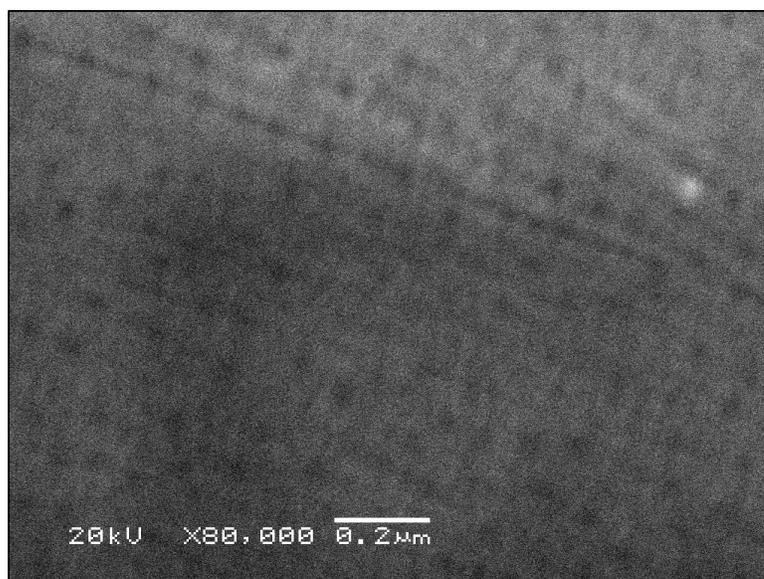


**Figura 46**– Imagem de MEV para a amostra 1b-3. Amostra com apenas uma anodização e sem eletropolimento. Aumento de 70.000 X.

### **Amostra 2**

Esta amostra passou pelas mesmas condições de anodização (solução 0,3 mol/L de ácido oxálico, 40 V, 2 horas) e tratamento (tratamento térmico em N<sub>2</sub>, polimento mecânico e eletropolimento) que a amostra 1b. Após a anodização, a amostra - que estava isolante - foi mergulhada em uma solução 0,4 mol/L de ácido crômico e 0,3 mol/L de ácido fosfórico; a 60 °C.

A figura 47 mostra uma imagem MEV da amostra após passar por este tratamento.



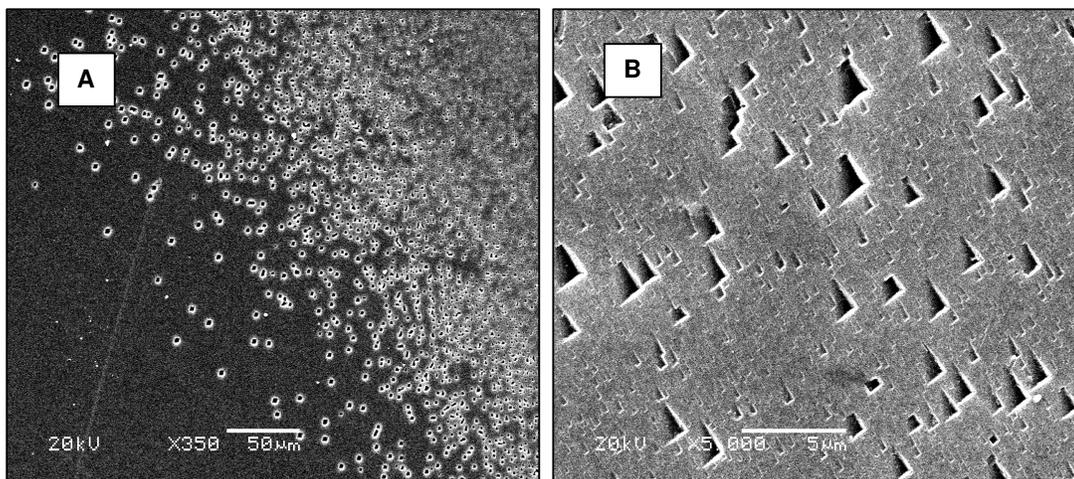
**Figura 47** – Imagem de MEV da amostra 2. Amostra com uma anodização e remoção da camada de óxido com ácido crômico e ácido fosfórico. Aumento de 80.000 X.

Observa-se pela análise desta imagem, algumas marcas de poros, demonstrando que havia uma camada de óxido sobre o substrato, mas que toda ela foi removida. Estas marcas de poros são pontos preferenciais para o crescimento da segunda camada de óxido, formada na segunda anodização, mais ordenada que a primeira.

### Amostra 3c

Esta amostra não foi eletroquimicamente polida, devido a uma suspeita de que o processo de eletropolimento estaria interferindo no comportamento da corrente ao longo da anodização.

Um problema foi observado em algumas amostras: uma mancha escura surgia sobre a superfície do alumínio após o polimento eletroquímico. Esta mancha quando analisada ao MEV apresentava algumas estruturas, como as exibidas na figura 48, as quais não foi possível se detectar a origem. Um outro problema que nos levou a suspeitar do eletropolimento foi a queda de corrente a zero em algumas anodizações, nem sempre que a mancha foi notada ocorreu o problema, e a recíproca também é válida: algumas amostras sem mancha também apresentaram queda na corrente. O razão da queda da corrente não foi detectada, duas hipóteses são levantadas: a primeira é que por alguma modificação não identificada introduzida no eletropolimento, a dissolução do óxido cessaria e a corrente teria ido a zero; a segunda suspeita seria um problema na eletrônica do sistema, neste caso a corrente não teria cessado realmente, apenas deixou de ser detectada pelo sistema.

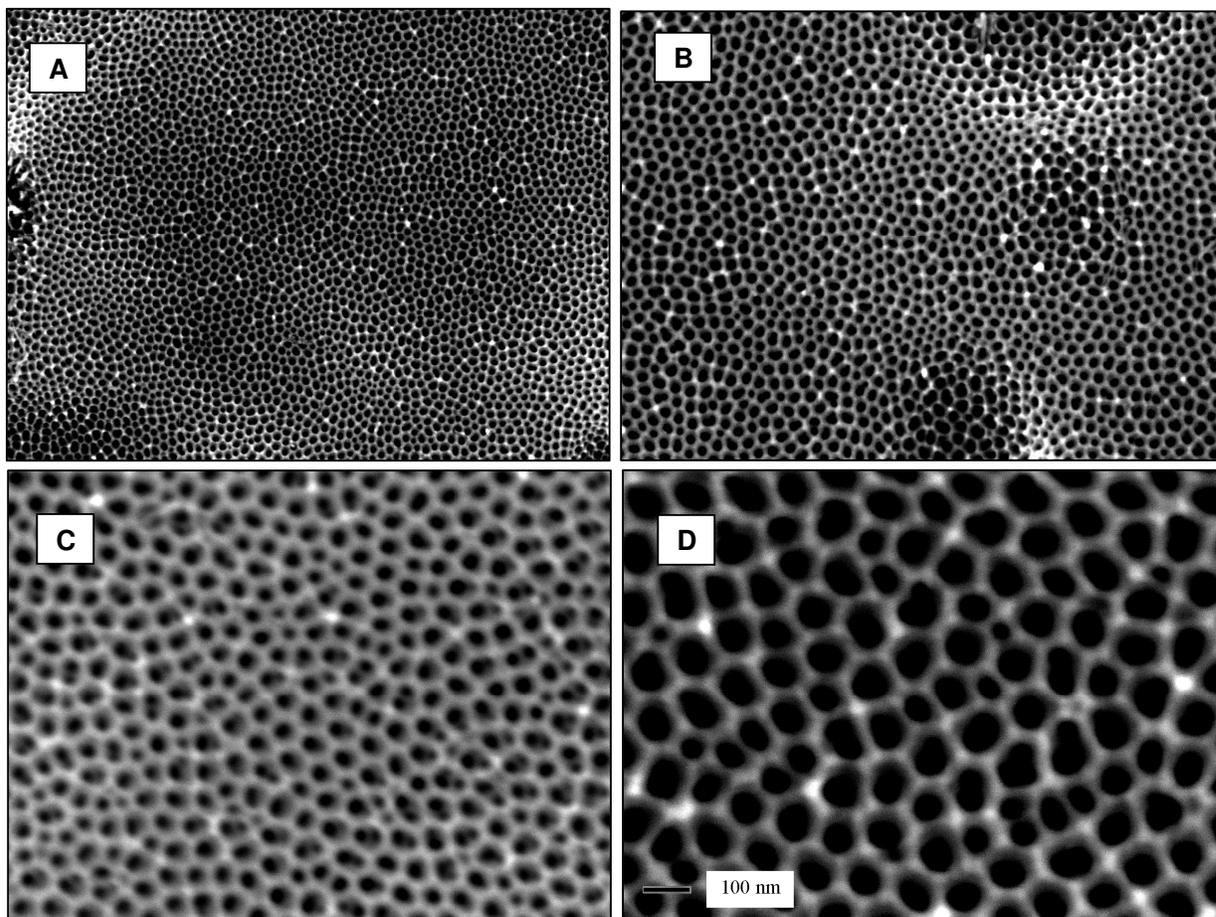


**Figura 48** – Imagens de MEV realizadas sobre as manchas observadas a olho nu em algumas amostras após o eletropolimento. Aumentos: (A) 350 X, (B) 5.000 X.

Esta amostra sofreu duas anodizações por 2 horas em ácido oxálico, a 40 V e 5°C. Entre as anodizações passou pelo tratamento com ácido crômico e ácido fosfórico para remoção da primeira camada de óxido.

Após a segunda anodização, a amostra teve seus poros revelados por 10 minutos em ácido fosfórico 8,5% p/v a 30°C e foi analisada por MEV.

As imagens MEV em diferentes aumentos podem ser visualizadas pela figura 49.

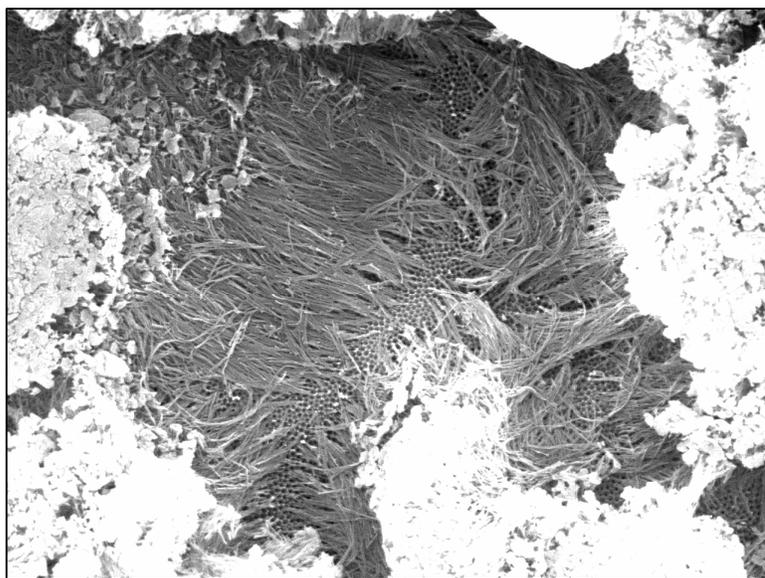


**Figura 49** – Imagens de MEV da amostra 3c. Aumentos: (A) 20.000 X, (B) 40.000 X, (C) 60.000 X e (D) 100.000 X.

Pode-se observar uma estrutura porosa bem mais ordenada do que na amostra 1b-3 quando se fez apenas um estágio de anodização. Já que as duas amostras não foram eletropolidas, não sendo, portanto, este um parâmetro de distinção entre as elas, pode-se inferir que o segundo estágio de anodização é de grande relevância para obtenção de uma amostra com maior ordenação, como o esperado.

A figura 50 mostra uma imagem da mesma amostra em aumento menor que as apresentadas pela figura 49. Nesta imagem é possível observar uma camada óxida sobre a

região porosa. Isto nos indica que o tempo empregado na remoção com ácido fosfórico não foi suficiente, pois ainda nota-se uma espessa camada de alumina amorfa e regiões não reveladas. As imagens anteriores foram obtidas nas regiões entre a camada de óxido, visualizadas nesta imagem.



**Figura 50** – Imagem de MEV em menor ampliação da amostra 3c. Observam-se regiões nas quais não houve remoção do óxido. Aumento de 10.000 X.

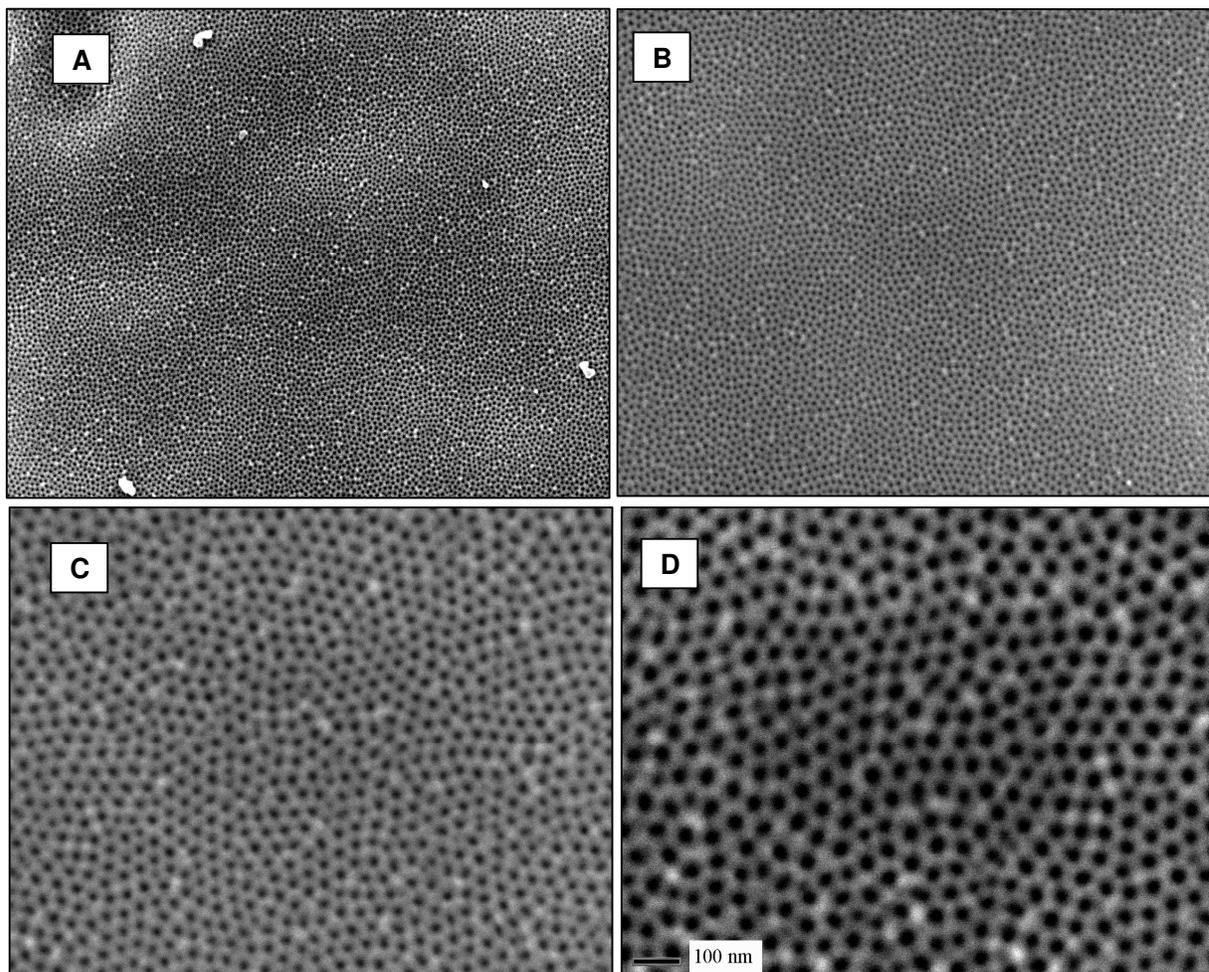
Também foram realizadas nesta amostra análises de AFM, entretanto o AFM não nos revelou dados interessantes, o que pode ser explicado pela presença da camada de óxido, já que nesta técnica a sonda deve estar muito próxima da superfície a ser analisada para obtenção de resultados satisfatórios. Nesse caso a camada de óxido sobre os poros não permitiu a aproximação da ponta e, portanto não se obteve boas imagens.

#### **Amostra 4c**

Esta amostra também não recebeu polimento eletroquímico. Passou por dois estágios de anodização com solução 0,3 mol/L de ácido sulfúrico, a 20 V por 2 horas, sendo a camada de óxido removida entre elas por ácido crômico e ácido fosfórico a 60°C. Ao final das anodizações a amostra apresentou aspecto levemente opaco e homogêneo e comportamento isolante. A remoção do óxido remanescente foi feito por 10 minutos a 30°C, condição encontrada como satisfatória para remoção da camada de óxido sobre a camada porosa.

A figura 51 mostra imagens de MEV da amostra em quatro ampliações diferentes. Pode-se observar um perfil de poros homogêneos e relativamente uniformes. Uma varredura ampla sobre a amostra mostrou um aspecto bem homogêneo e sem óxido remanescente como

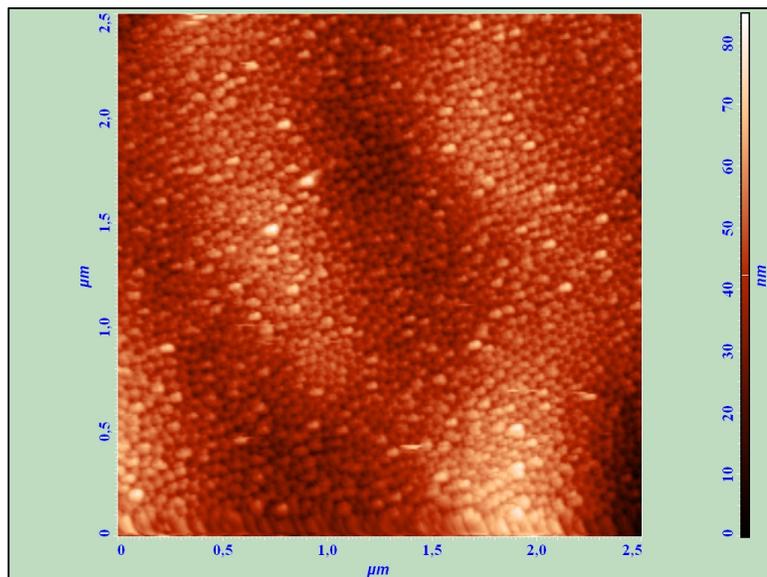
na amostra 3c, o que nos indica que as condições de revelação dos poros foram adequadas para esta amostra.



**Figura 51** – Imagens de MEV da Amostra 4c. Aumentos: (A) 20.000 X, (B) 30.000 X, (C) 70.000 X e (D) 100.000 X.

Ainda em comparação com a amostra 3c, nota-se pela simples observação das figuras 49 e 51 que os poros obtidos na anodização em ácido sulfúrico são bem menores que os poros obtidos na anodização com ácido oxálico.

A amostra foi ainda analisada por AFM. Com área de varredura de  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$  pode-se visualizar a estrutura porosa, entretanto a resolução não é suficiente para realizar uma análise mais criteriosa do diâmetro dos poros. Ao se tentar aumentar a resolução não se conseguiu boas imagens nesta amostra, talvez devido à fina camada de platina utilizada na metalização ter eventualmente influenciado no resultado por AFM, impossibilitando o contato da sonda com a amostra.

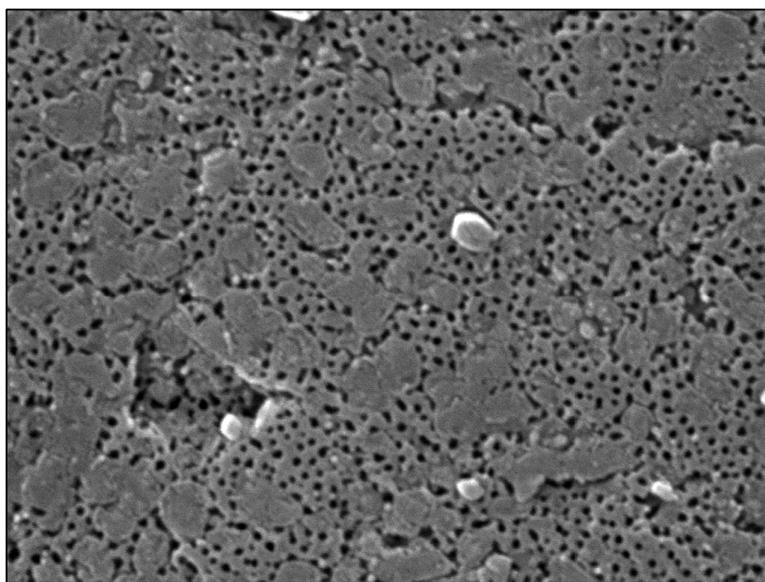


**Figura 52** – Imagem de AFM da amostra 4c. Área de varredura: 2,5 x 2,5 μm.

Assim como nas amostras comparativas dos efeitos de polimento, as análises foram realizadas no modo contato com as mesmas configurações do equipamento.

### **Amostra 6**

Amostra também sem eletropolimento sofreu apenas uma etapa de anodização em ácido oxálico por um pouco mais de 2 horas. Havia sido programada para ser anodizada por 12 horas, mas como mencionado anteriormente, a anodização foi interrompida antes pela falta de energia.



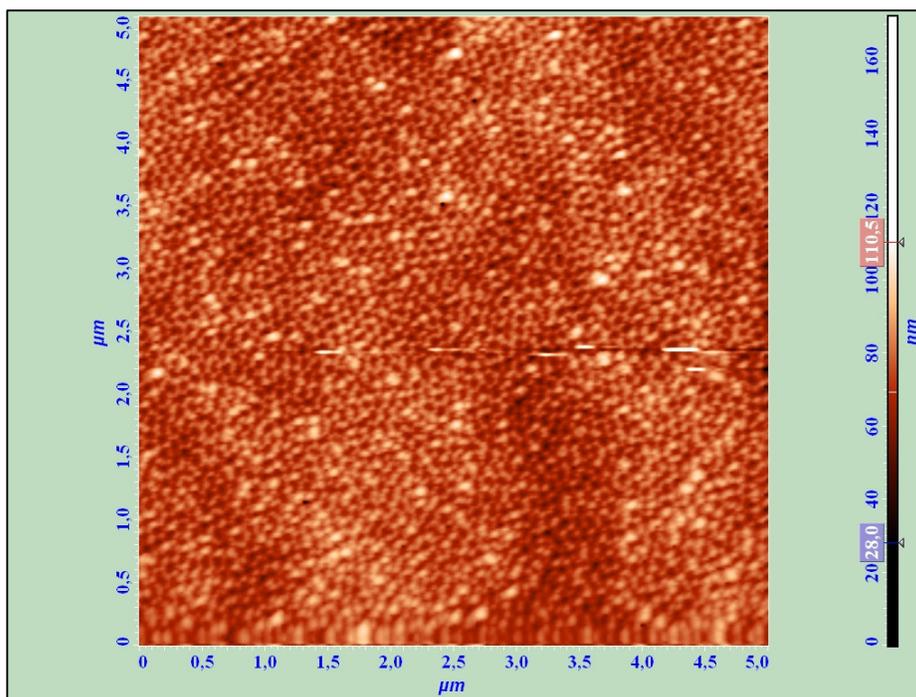
**Figura 53** – Imagem de MEV da amostra 6. Uma estrutura porosa pode ser observada, porém com regiões não porosas ainda evidentes. Aumento 30.000 X.

A etapa de revelação dos poros como anteriormente foi realizada por 10 minutos, com ácido fosfórico a 8,5% p/v, a 30 °C. Observa-se a formação de poros, porém, com um grau de ordenação bem menor do que quando se emprega maiores tempos, e a técnica de dois passos de anodização.

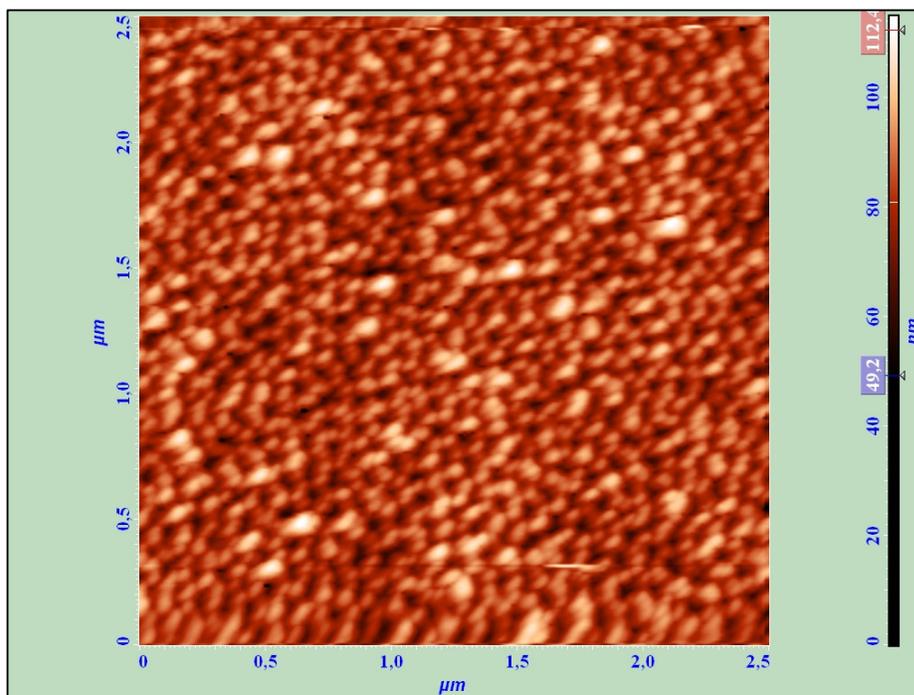
### Amostra 3d

A amostra 3d foi produzida sob as mesmas condições que a amostra 3c, sendo fabricada com o objetivo de realizar análise morfológica por AFM sem influência da camada de metalização aplicada para o MEV. Era também objetivo desta amostra ser utilizada como molde para posterior deposição de material magnético e produção das estruturas de interesse.

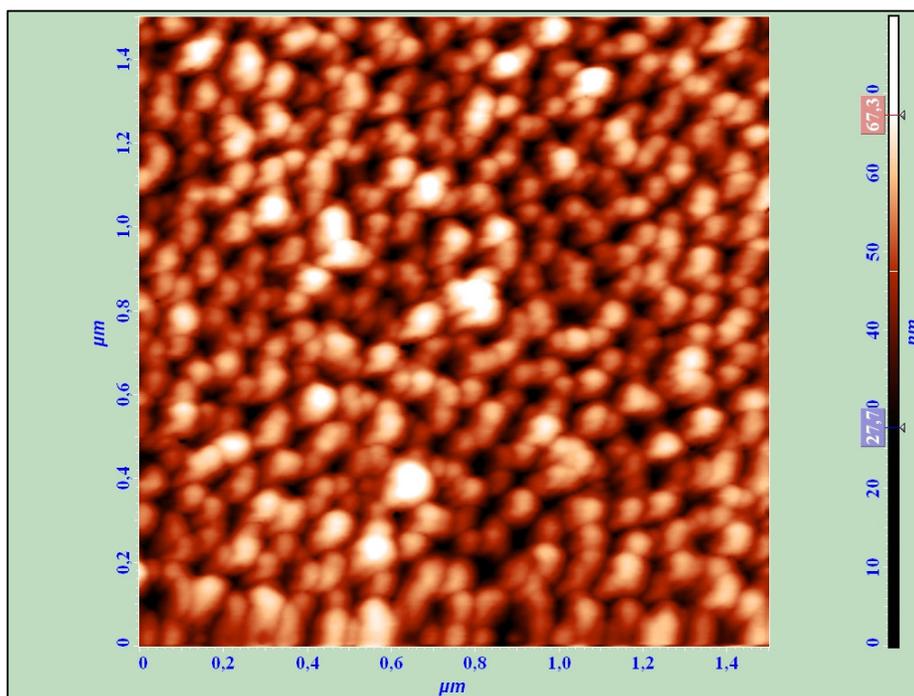
As figuras 54, 55, 56 e 57 são imagens de AFM obtidas destas amostras nas dimensões de 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$ , 2,5 x 2,5  $\mu\text{m}$ , 1,5 x 1,5  $\mu\text{m}$  e 1,0 x 1,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



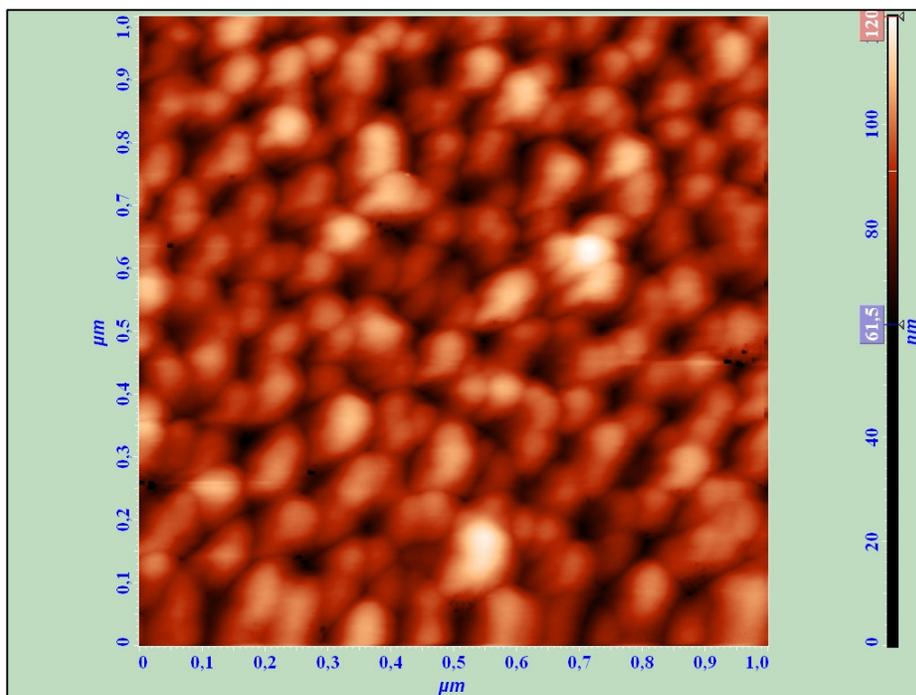
**Figura 54** – Imagem de AFM amostra 3d. Área de varredura: 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$ .



**Figura 55** – Imagem de AFM amostra 3d. Área de varredura: 2,5 x 2,5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 56** – Imagem de AFM amostra 3d. Área de varredura: 1,5 x 1,5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 57** – Imagem de AFM amostra 3d. Área de varredura: 1,0 x 1,0  $\mu\text{m}$ .

Observa-se pela análise das quatro imagens a presença da estrutura porosa ordenada como observado pelas análises de MEV da amostra 3c, produzida em condições similares.

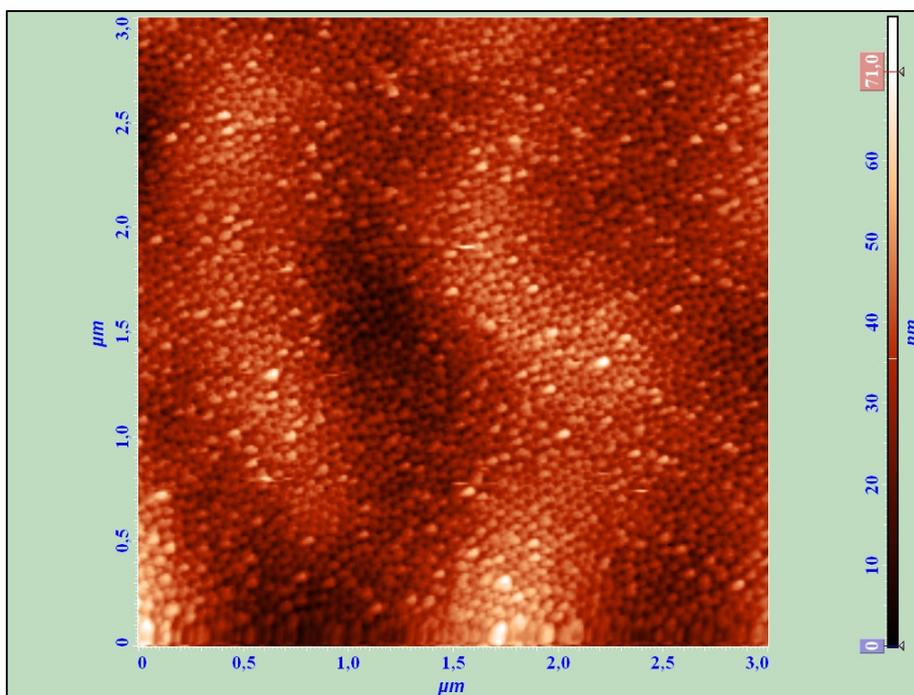
#### **Amostra 4d-2**

A amostra 4d-2 foi produzida sob as mesmas condições que a amostra 4c, assim como a amostra 3d foi produzida sob as mesmas condições que a amostras 3c. Os objetivos também foram os mesmos: analisar a amostra por AFM sem influência da metalização e utilizar a estrutura produzida como molde para deposição de material magnético de interesse.

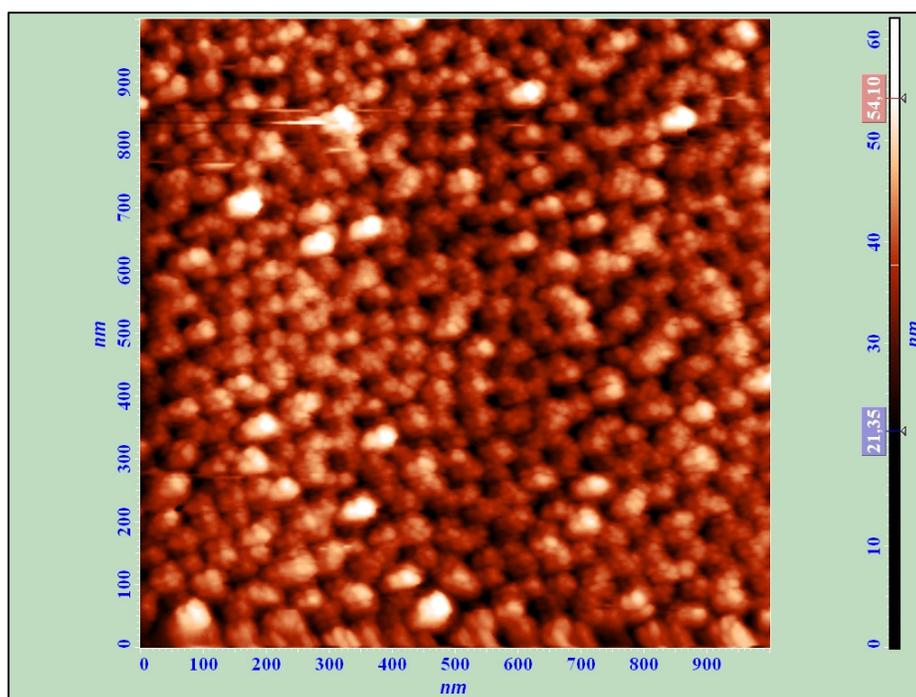
As figuras 58 e 59, são imagens de AFM da amostra 4d-2 nas dimensões de 3,0 x 3,0  $\mu\text{m}$  e 1,0 x 1,0  $\mu\text{m}$  respectivamente. Estas imagens também foram obtidas no modo contato, com as configurações descritas anteriormente.

A partir da observação das imagens, nota-se mais uma vez a presença da estrutura porosa ordenada. Comparando-se a figura 59 com a imagem de mesma resolução da amostra 3d apresentada pela figura 57, nota-se mais uma vez, como esperado, que o diâmetro dos poros para amostra 4d-2, anodizada com ácido sulfúrico, é menor do que para a amostra 3c, anodizada com ácido oxálico.

Na próxima seção serão apresentados dados quantitativos de avaliação das dimensões das estruturas obtidas.



**Figura 58** – Imagem de AFM da amostra 4d-2. Área de varredura 3,0 x 3,0 μm.



**Figura 59** – Imagem de AFM da amostra 4d-2. Área de varredura: 1,0 x 1,0 μm.

#### 4.1. Tratamento dos Dados

Alguns parâmetros de interesse a serem estudados na caracterização estrutural da alumina nanoporosa são o diâmetro médio dos poros - uma vez que estes estão diretamente

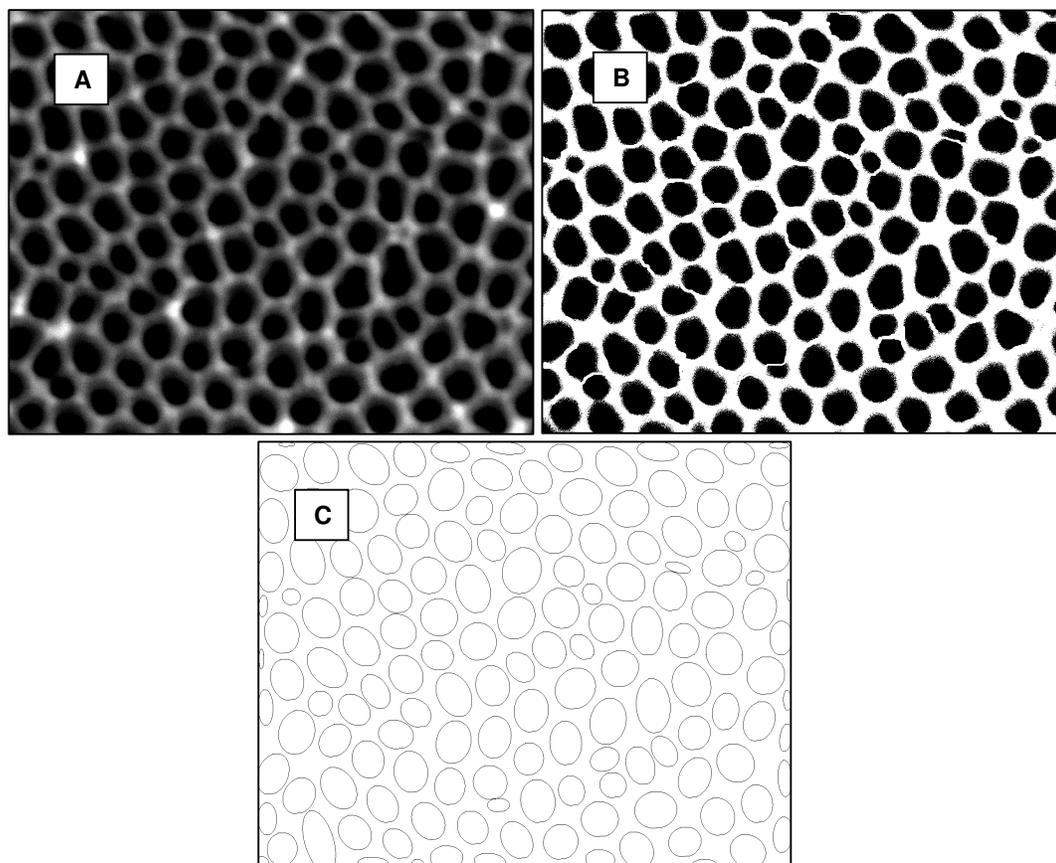
relacionados ao regime de anodização - e a densidade de poros - que nos indica a homogeneidade das estruturas. Estes dados puderam ser extraídos a partir das imagens de MEV com a utilização do programa para tratamento de imagens *Image J* disponível para utilização gratuita [35].

O tratamento foi realizado para as amostras 3c (anodização em solução 0,3 mol/L de ácido oxálico, 40 V) e 4c (anodização em solução 0,3 mol/L de ácido sulfúrico, 20 V), uma vez que nestas amostras se obteve maior grau de ordenação e homogeneidade.

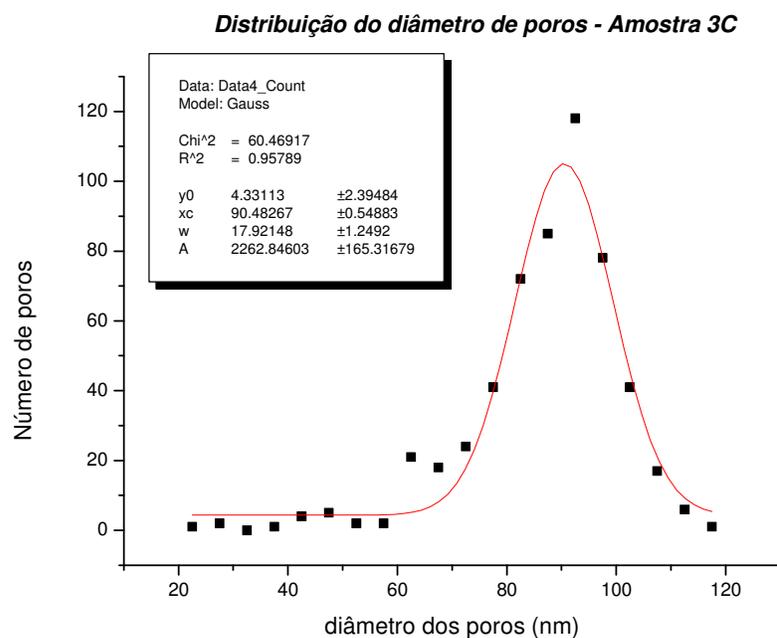
Para obtenção de dados relativos à amostra 3c foram utilizadas 5 imagens de diferentes regiões da amostra, todas com aumento de 100.000 X. Cada uma destas imagens passou por um processo ilustrado pela figura 60. Primeiramente as imagens de MEV tal qual obtidas são convertidas para o formato do programa *Image J*. A seguir os contornos dos poros devem ser ressaltados manualmente obtendo uma imagem como apresentada pela figura 60 B. Esta etapa é importante para que o programa compute corretamente o número de poros e o diâmetro dos mesmos. Caso esta etapa não seja realizada adequadamente, o programa pode não considerar as divisões e computar dois ou mais poros que se encontrem próximos como apenas um, o que diminuiria o número de poros e aumentaria o diâmetro médio.

Após delimitar os poros, seguem-se dois procedimentos diferentes: um para determinar o número de poros e outro para determinar o diâmetro médio. Em ambas as situações, o programa delimita a elipse que melhor se ajusta ao poro e cria uma outra imagem da qual são extraídas as dimensões dos poros. Quando se quer determinar o número de poros, não se deve desconsiderar os poros das extremidades, assim o programa gera uma imagem como a ilustrada na figura 60 C. Por outro lado, quando se deseja determinar o diâmetro médio dos poros não se deve levar em conta os poros das extremidades que apresentam valores típicos bem menores do que a média global.

Como o programa traça uma elipse ao redor dos poros, o que se obtém são dois valores para o diâmetro: o maior e o menor. A média desses diâmetros dá uma aproximação do diâmetro do que seria uma esfera. A partir dos diâmetros obtidos da análise das cinco imagens, pôde-se traçar uma distribuição do diâmetro de poros.



**Figura 60** – Passos de tratamento da imagem do programa *Image J* para a amostra 3c. A - Imagem MEV tal qual obtida, B- delimitação dos poros, C- perfil de elipses traçado a partir de b considerando os poros das extremidades.



**Figura 61**– Curva da distribuição do diâmetro dos poros na amostra 3c. Pontos: Contagem de poros por diâmetro, curva: gaussiana ajustada à distribuição.

Para anodização em ácido oxálico 0,3 mol/L, na tensão de 40 V, espera-se uma distância interporo de aproximadamente 100 nm [21]. Pela análise da distribuição de poros aqui realizada tem-se que a distância obtida para a amostra em questão é de **(90 ± 9 nm)**. Observa-se que se trata de uma curva relativamente estreita, o que nos indica uma distribuição homogênea dos diâmetros dos poros, não havendo uma dispersão muito grande nos resultados encontrados. Comparando-se o valor encontrado e o valor de referência, pode-se notar que o valor encontrado está de acordo com o esperado para as condições de anodização empregadas.

A densidade de poros foi encontrada dividindo-se o número de poros pela área da imagem. Para se encontrar a relação entre a área real da imagem e o aumento usa-se a barra da escala. O programa fornece o número de poros, dividindo-se a média do número de poros das 5 imagens pela área em cm<sup>2</sup> encontra-se a densidade de poros. A densidade de poros obtida foi de  $1,11 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup>. Para este regime de anodização, o valor de referência é  $1,00 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup> [21].

Os procedimentos utilizados para a análise da amostra 4c foram os mesmos empregados para a amostra 3c. A figura 62 apresenta uma das imagens tratadas para a amostra 4c. A imagem final aqui representada por 62 - C é a imagem utilizada para o cálculo do diâmetro dos poros, pois desconsidera os poros das extremidades.

Com o regime de anodização utilizado para a amostra 4c (ácido sulfúrico, 20 V), esperava-se encontrar um diâmetro médio entre 50 e 60 nm [21]. Na figura 61, observa-se a distribuição do diâmetro dos poros para esta amostra, nesse caso o valor foi de **(41 ± 4) nm**, que é um valor muito próximo do encontrado como referência para este regime de anodização.

Para a amostra 4c, a densidade de poros encontrada foi de  $3,51 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup>, maior que na amostra 3c, como se esperava já que os poros são menores.

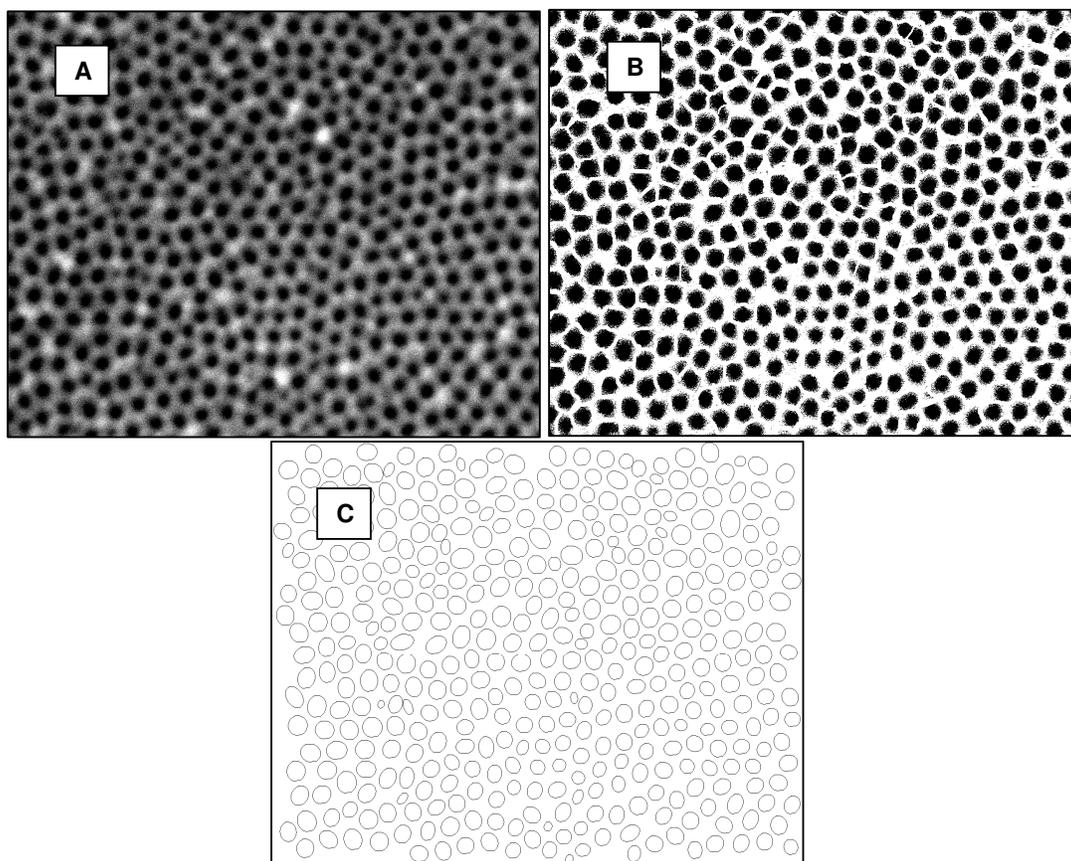


Figura 62 – Imagem obtida do software Image J para a amostra 4c.

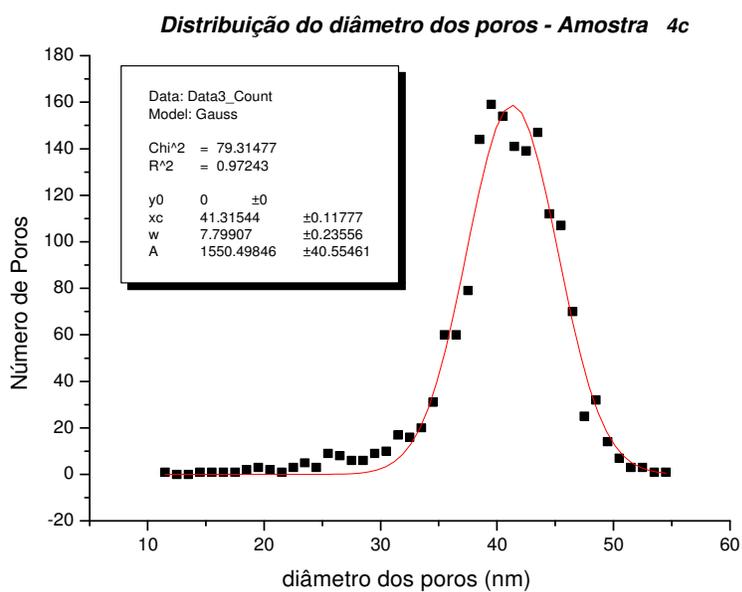


Figura 63 – Curva da distribuição do diâmetro dos poros na amostra 4c. Pontos: Contagem de poros por diâmetro, curva: gaussiana ajustada à distribuição.

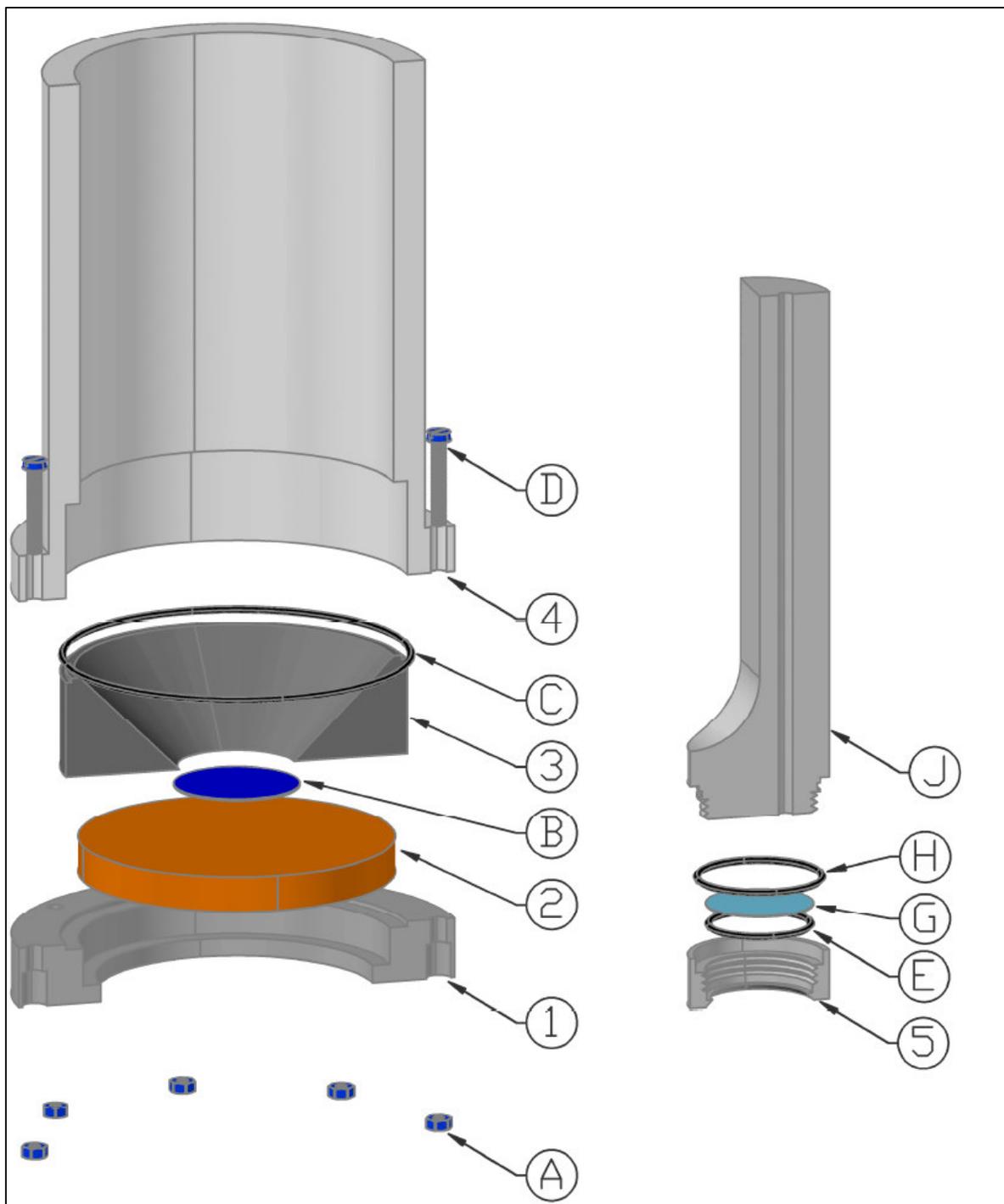
## 4.2. Montagem da Estrutura de Anodização no LABNANO CDTN

Além de produzir as amostras que foram estudadas neste trabalho, também era objetivo da visita ao Laboratório de Fabricação de Nanoestruturas e Difractometria de Raios-X do IF da UFRGS conhecer a montagem utilizada para anodização e construir no Laboratório de Física Aplicada do CDTN um aparato similar, que possibilitasse a produção de amostras de membranas de alumínio anodizado. Estas serão usadas como molde para posterior obtenção de estruturas de interesse, além de estudos relacionados aos processos inerentes à própria anodização.

Como passos iniciais, foram adquiridos os equipamentos necessários para montagem do sistema: um agitador mecânico marca Fisatom, modelo 710, uma placa aquecedora marca Fisatom, modelo 502, e o módulo de resfriamento Peltier, Aldrich Modelo SK 12.

A cuba eletrolítica e suas partes complementares foram construídas em teflon pela oficina mecânica central do CDTN a partir de adaptações dos desenhos técnicos feitos pelo IF- UFRGS. A figura 64 é um desenho esquemático que resume os detalhes da cuba utilizada para produção das amostras descritas neste trabalho, muito similar à cuba construída no CDTN. A parte cilíndrica indicada pelo número 4 é o recipiente no qual se coloca o eletrólito utilizado na anodização. A parte inferior deste recipiente é fechada por uma peça cônica móvel, indicada pelo número 3. Esta parte possui um orifício inferior sob o qual é posicionada a amostra de alumínio a ser anodizada, peça azul da figura, indicada pela letra D. Esta parte móvel pode ser trocada por outras peças, com diferentes áreas de orifício inferior, possibilitando anodização de diferentes áreas. Abaixo da amostra de alumínio fica localizada a placa de cobre indicada por 2, posicionada sobre uma outra peça de teflon indicada pelo número 1. Lateralmente, a placa de cobre e a peça de teflon, possuem uma abertura pela qual se faz o contato elétrico necessário para aplicação do potencial. A parte 1 é finalmente parafusada à parte 4 para que o sistema permaneça estável. Todo este conjunto é posicionado sobre o módulo de resfriamento.

À direita, observa-se uma espécie de tubo. Esta peça é utilizada para posicionamento do contra-eletródo de platina, na figura, representado por G. Ela possui um orifício inferior que percorre todo o tubo longitudinalmente pelo qual se passa o contato elétrico, mantendo-o assim protegido do contato com o eletrólito. Inseri-se essa peça pela parte superior da cuba, fixando-a por um sistema de garras.



**Figura 64** – Montagem representando as peças construídas para a cuba eletrolítica.

A figura 65 é uma fotografia do sistema construído no CDTN. Observa-se que neste caso a peça 1 é parafusada na peça 4 de baixo para cima, e tem-se ainda uma parte em aço inox, projetada para diminuir os danos provocados pelos parafusos sobre o teflon que é um material macio.



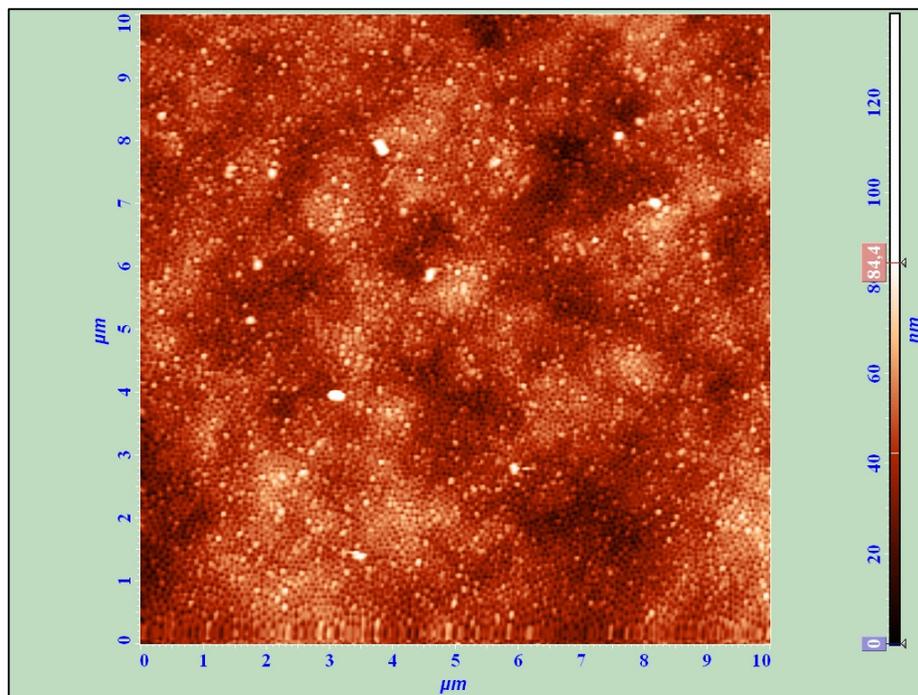
**Figura 65** – Fotografia do arranjo experimental para anodização construído no CDTN.

#### **4.3. Amostras Produzidas no LABNANO/CDTN**

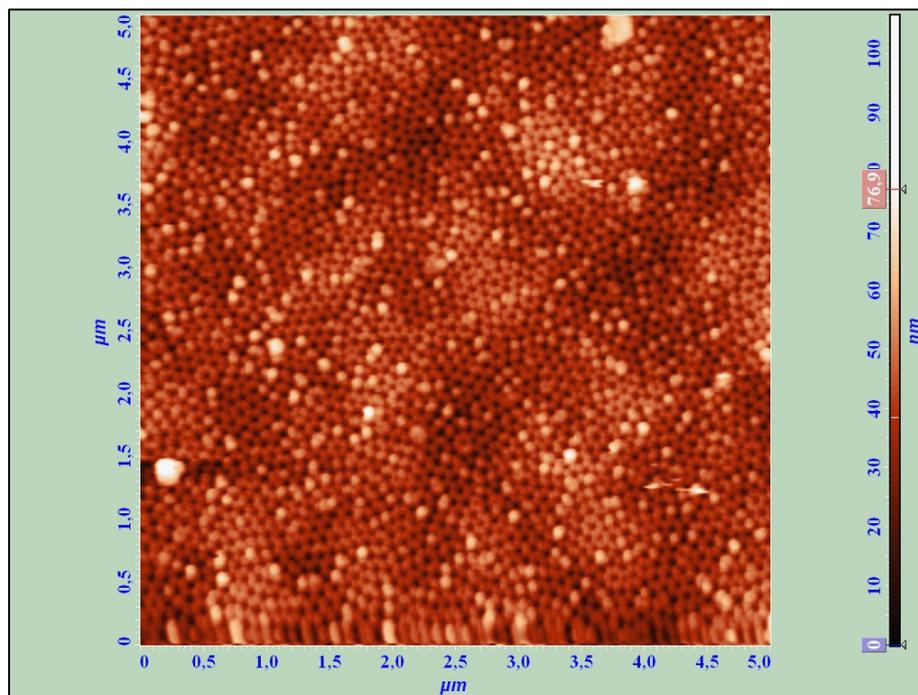
Foram produzidas duas amostras utilizando a estrutura montada no CDTN, sendo estas anodizadas em ácido oxálico. O objetivo da produção destas amostras não era estudar de maneira sistemática uma condição específica de anodização, mas neste primeiro momento apenas verificar o funcionamento do arranjo experimental montado. Os resultados obtidos e as condições utilizadas são descritos abaixo individualmente para cada amostra.

### Amostra 1

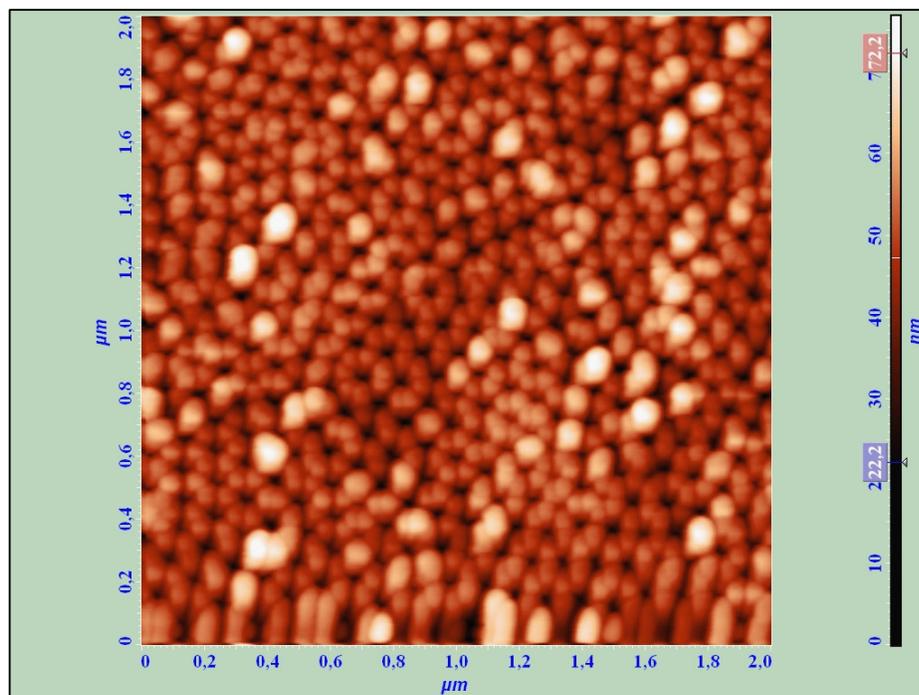
Esta amostra foi tratada termicamente a 500 °C em vácuo por 3 horas e polida mecanicamente conforme as amostras anodizadas no IF-UFRGS. O polimento eletroquímico foi realizado por 4 minutos, em ácido perclórico 1:4 alcoólico, a 5°C e 8 V. Após as etapas de preparação, a amostra foi anodizada por 2 horas em ácido oxálico 0,3 mol/L, a 5°C e 40 V. Ao término da primeira anodização verificou-se que a amostra apresentou comportamento isolante indicando a formação do óxido. Esta primeira camada foi então removida com a solução 0,3 mol/L ácido crômico e 0,4 mol/L ácido fosfórico, a 60 °C por 4 minutos e então foi reconduzida a anodização que se deu por mais 2 horas, sob as mesmas condições que a primeira. Ao final da segunda anodização a amostra foi submetida a um tratamento com ácido fosfórico 0,3 mol/L, a 30°C por 15 minutos para revelação dos poros. A amostra assim obtida foi analisada por AFM e MEV. As figuras 66, 67 e 68 são imagens de AFM da amostra em diferentes resoluções.



**Figura 66** – Imagem de AFM da primeira amostra produzida no LFA-CDTN. Área de varredura 10 x 10 μm.

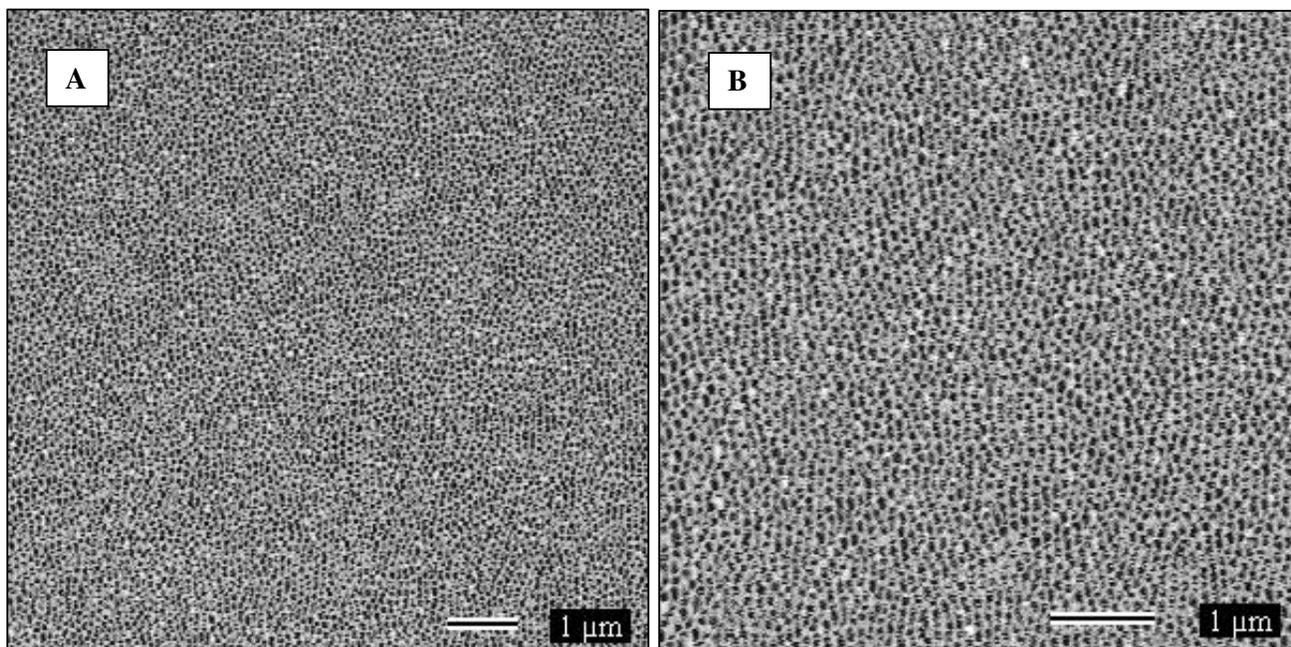


**Figura 67** – Imagem de AFM da primeira amostra produzida no LFA-CDTN. Área de varredura: 5 x 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 68** – Imagem de AFM da primeira amostra produzida no LFA-CDTN. Área de varredura: 2 x 2  $\mu\text{m}$ .

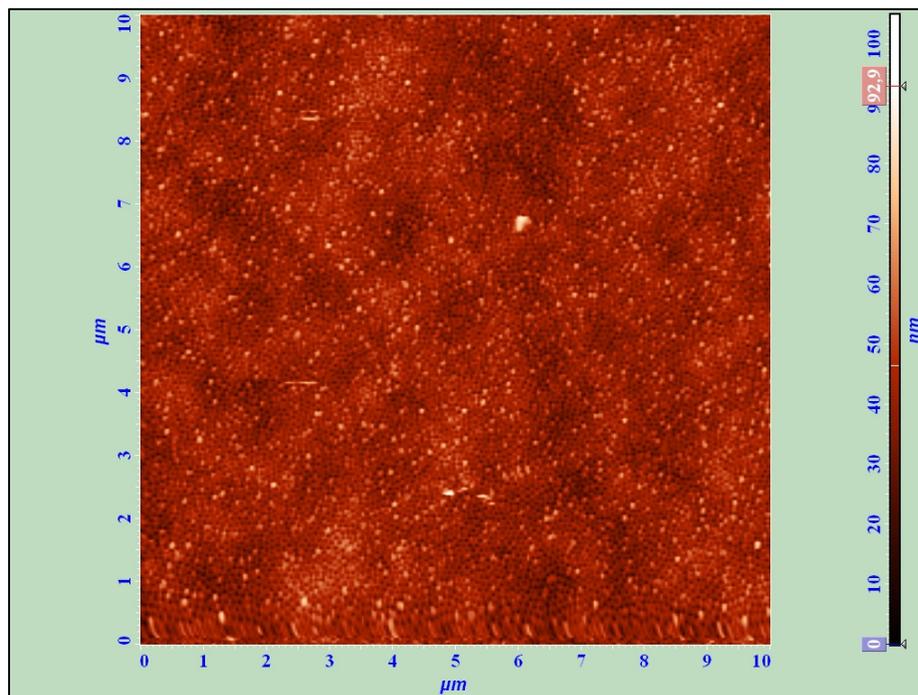
Observa-se a partir das imagens a formação da estrutura porosa ordenada conforme o esperado. A figura 69 apresenta duas imagens de MEV da amostra com aumento de 10.000 e 15.000 vezes. Apesar da baixa qualidade da imagem, observa-se aqui também a formação da estrutura porosa.



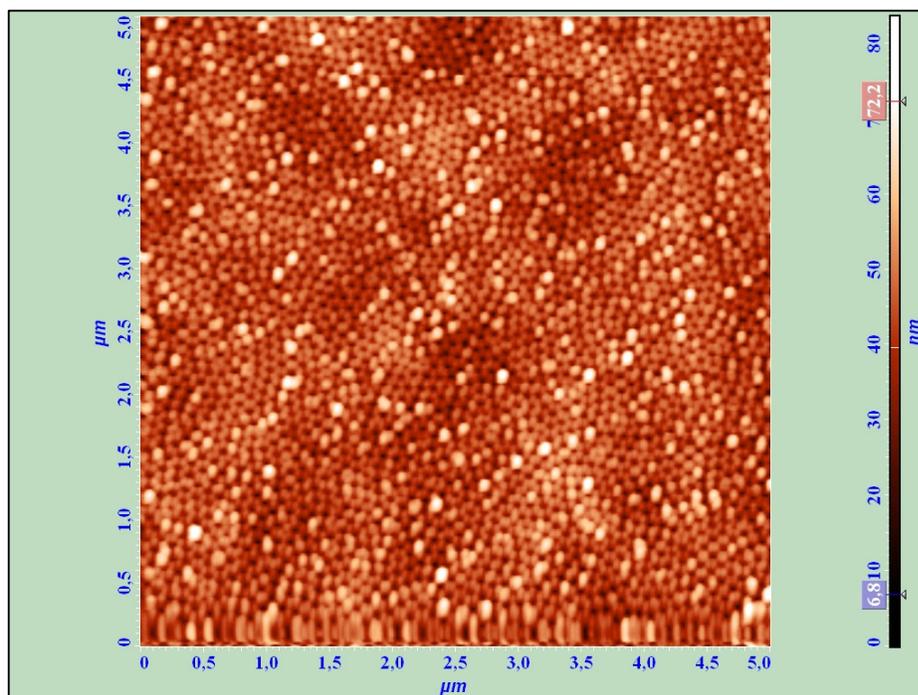
**Figura 69** – Imagem de MEV da primeira amostra produzida no LFA-CDTN. Aumento: (A) 10.000 X e (B) 15.000 X.

### **Amostra 2**

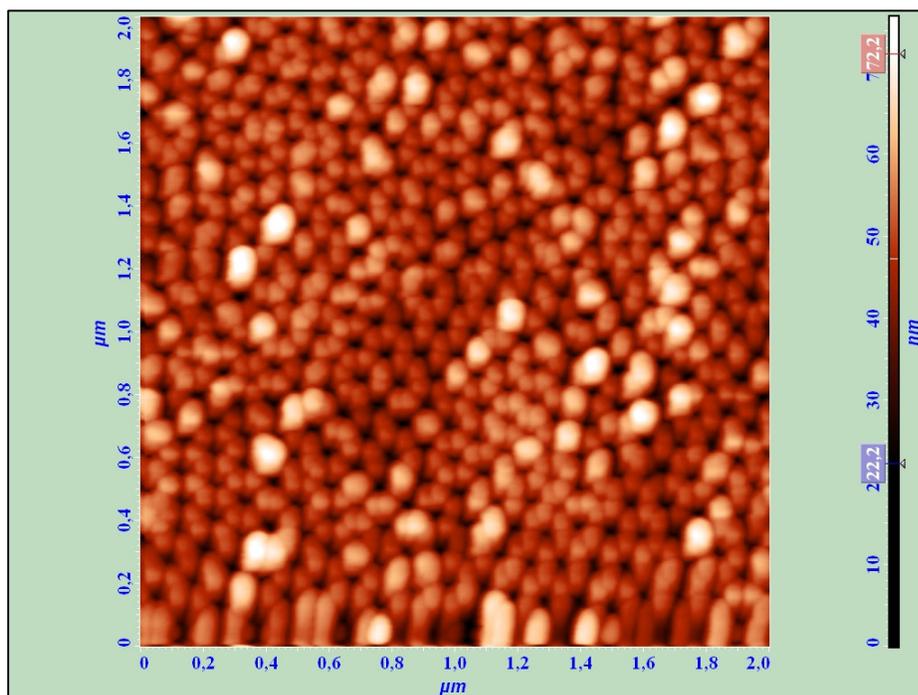
A amostra 2 foi produzida sob as mesmas condições que a amostra 1, apenas para verificar a reprodutibilidade do procedimento. Após a anodização foi também analisada por MEV e AFM. As figuras 70, 71, 72 e 73 são imagens de AFM da amostra em diferentes resoluções.



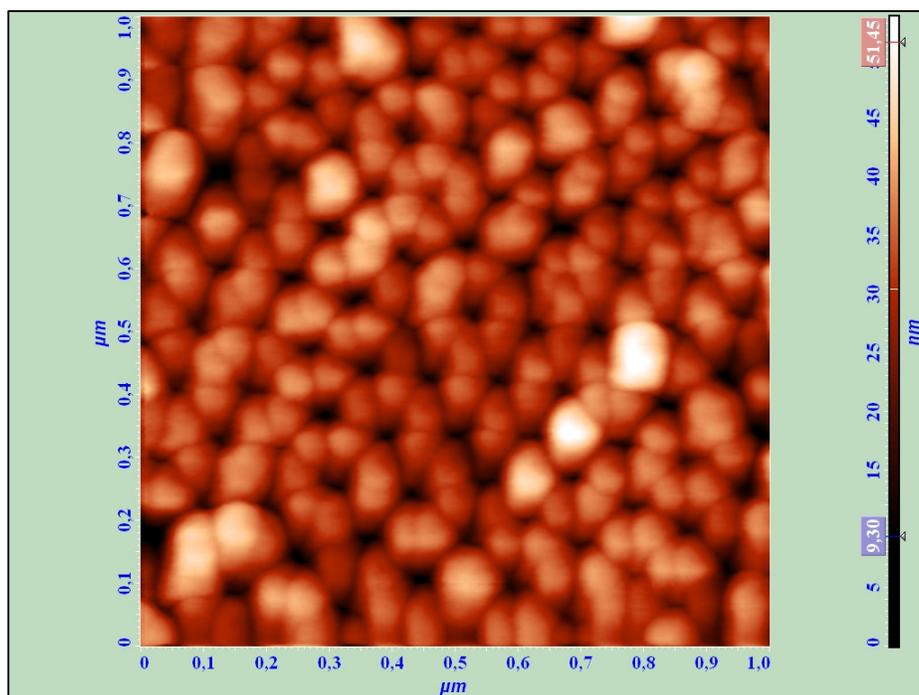
**Figura 70** – Imagem de AFM da segunda amostra produzida no LFA-CDTN. Área: 10 x 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 71** – Imagem de AFM da segunda amostra produzida no LFA-CDTN. Área de varredura: 5 x 5 μm.

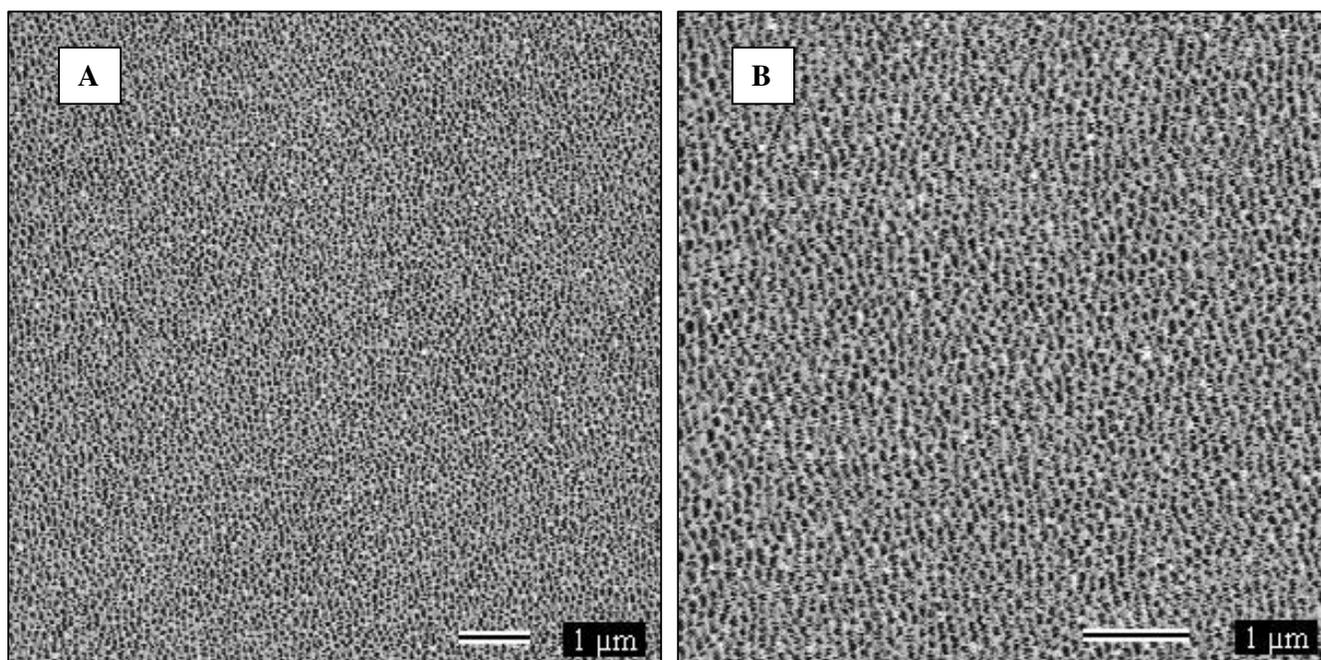


**Figura 72** – Imagem de AFM da segunda amostra produzida no LFA-CDTN. Área de varredura: 2 x 2 μm.



**Figura 73** – Imagem de AFM da segunda amostra produzida no LFA-CDTN. Área: 1 x 1 μm.

Pela observação das imagens está claro aqui também a formação da estrutura porosa ordenada. A figura 74 apresenta imagens de MEV nos aumentos de 10.000 e 15.000 vezes. Assim como na amostra 1, não se tem um padrão nítido, mas percebe-se a presença da estrutura porosa conforme esperado.



**Figura 74** – Imagem de MEV primeira amostra produzida no LFA-CDTN. Aumento: (A) 10.000 X e (B) 15.000 X.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, amostras de alumina anódica nanoporosa foram produzidas avaliando-se a relevância de cada estágio de preparação e principalmente as diferenças introduzidas pela utilização dos dois estágios de anodização.

Percebeu-se pela análise das imagens de AFM das amostras antes e após cada etapa do polimento (mecânico e eletroquímico) a eficiência destes procedimentos na diminuição da rugosidade das superfícies, sendo que a rugosidade média encontrada passou de 220 nm, na amostra sem polimento, para 8 nm na amostra após ser submetida a todas as etapas de polimento. Apesar de terem sido anodizadas amostras com e sem eletropolimento, não era objetivo deste trabalho comparar as características destas, e, portanto não se pode concluir efetivamente a relevância deste procedimento para obtenção de estruturas ordenadas, para tal seria necessário realizar um trabalho mais sistemático de investigação.

Em relação às condições empregadas na etapa de revelação dos poros, notou-se que quando empregado um tempo pequeno (5 minutos) e uma temperatura baixa (em torno de 20°C) a camada porosa não foi revelada, permanecendo recoberta pelo óxido remanescente. Por outro lado, quando o tratamento ocorreu por um tempo excessivamente grande (30 minutos) a camada de óxido, incluindo a camada porosa e a camada de óxido de barreira formado, foram completamente removidas, deixando apenas marcas dos poros. A melhor condição encontrada neste trabalho foi de 10 minutos e 30°C em ácido fosfórico 8,5% p/v.

O aumento da ordenação quando se emprega a técnica de dois passos de anodização, conforme relatado por Masuda et al [23], foi comprovado por este trabalho. Ao se comparar as amostras que sofreram duas etapas de anodização com aquelas que passaram apenas por um estágio é nítido que as primeiras apresentaram poros mais ordenados, maiores domínios de poros e uma distribuição mais estreita de diâmetros.

A partir das amostras mais ordenadas obtidas pela técnica de dois passos de anodização foi possível extrair informações como o diâmetro dos poros em cada condição de anodização e a densidade de poros, que está relacionada não só com o diâmetro, mas também com o grau de ordenação. Para a anodização em solução de ácido oxálico e potencial de 40 V, para a qual se esperava uma distância interporo de 100 nm e uma densidade de poros de  $1,00 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup>, encontrou-se uma distância interporo de  $(90 \pm 9)$  nm e uma densidade de poros de  $1,10 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup>. No outro regime de anodização empregado, solução de ácido sulfúrico e potencial de 20 V, encontrou-se uma distância interporo de  $(41 \pm 4)$  nm, quando o valor esperado seria na faixa de 50 a 60 nm, e densidade de poros de  $3,5 \times 10^{10}$  poros/cm<sup>2</sup>,

sendo que para este último parâmetro não foi encontrado nenhum valor de referência na literatura. Comparando-se os valores obtidos neste trabalho com os relatados na literatura, observa-se uma coerência entre eles.

A montagem da estrutura necessária para produção de amostras de alumina nanoporosa no LABNANO/CDTN foi concluída com sucesso. Como descrito anteriormente o arranjo experimental foi montado e algumas amostras foram produzidas com este arranjo. Todas as amostras apresentaram as características requeridas, o que comprovou a funcionalidade do sistema em questão.

Apesar da técnica de anodização ser relativamente simples e não empregar equipamentos ou processos sofisticados concluiu-se com a realização deste trabalho que cada etapa do processo - preparação do substrato, processo eletroquímico de oxidação anódica, e revelação química dos poros - tem sua relevância para obtenção das estruturas conforme o planejado. Portanto, os parâmetros empregados em cada uma delas tais como: temperatura, tempo, emprego de agitação, reagentes e concentração, devem ser criteriosamente escolhidos de acordo com o resultado que se deseja obter.

Nossas perspectivas para o futuro são de aprimorar o sistema implementado para produção de alumina anódica nanoporosa, de maneira que seja possível realizar coleta de parâmetros físicos ao longo da anodização (p. e. corrente elétrica e temperatura) e eventualmente efetuar cálculos ou gerar gráficos a partir destes dados. Esta nova possibilidade será de extrema relevância para o estudo dos processos inerentes ao crescimento do óxido e verificação das características do mesmo, como por exemplo, espessura da camada óxida formada. Além de continuar a produção de alumina nanoporosa no LABNANO-CDTN, investigando outras condições de anodização, pretende-se também iniciar o estudo de processos de deposição de materiais magnéticos de interesse no interior dos poros da alumina utilizando métodos de deposição física disponíveis no LFA-CDTN e, principalmente, métodos eletroquímicos de deposição, ainda a serem instalados no nosso laboratório.

**REFERÊNCIAS**

- [1] J. W Diggle, T. C. Downie, W. Goulding, Chem. Rev. **69**, 365 (1969).
- [2] F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, Chem. Mater. **10**, 2470 (1998).
- [3] M. H. Vélez, Thin Solid Films **495**, 51 (2006).
- [4] K. W. Lux e K. J. Rodriguez, Nanoletters **6**, 288 (2006).
- [5] B. Yoo, Y. Rheem, W. P. Beyermann, N. V. Myung, Nanotechnology **17**, 2512 (2006).
- [6] J. M. García, A. Asenjo, J. Velázquez, D. García, M. Vázquez, Journal of. Appl. Phys. **85**, 5480 (1999).
- [7] F. Zhang, X. Liu, C. Pan, J. Zhu, Nanotechnology **18**, 345302 (2007).
- [8] M. Kokonou, C. Rebholz, K. P. Giannakopoulos, C.C. Doumanidis, Nanotechnology **18**, 495604 (2007).
- [9] J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **256**, 449 (2003).
- [10] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, H. Masuda, J. Vac. Sci. Technol. **B 19(2)**, 569 (2001).
- [11] P. S. Gouveia, M. T. Escote, E. Longo, E. R. Leite, N. L. V. Carreño, F. C. Fonseca, R. F. Jardim, Quim. Nova **28**, 842 (2005).
- [12] M. Knobel, Revista Brasileira de Ensino de Física, **22**, 387 (2000).
- [13] J. Nogués e I. K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203(1999).
- [14] P. Caneloro, H. Schultheiß, H. T. Nembach, B. Hillebrands, S. Trellenkamp, C. Dautermann, e S. Wolff; Appl. Phys. Lett. **88**, 192510 (2006).
- [15] Z. Zhou, X. S. Zhao, X. T. Zeng, Surface and Coatings Technology **198**, 178 (2005).
- [16] <http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/paper7.pdf>.
- [17] A. A. Pasa e M. L. Munford, Encyclopedia of Chemical Processing, 821 (2006).
- [18] V. P. Parkhutik e V. I. Shershusky, J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 1258 (1992).
- [19] W.Chen, J. Wu, J. Yuan, X. Xia, X. Lin, Journal of Electroanalytical Chemistry **600**, 257 (2007).
- [20] O.Jessensky, F. Muller, U. Gosele, Appl. Phys. Lett. **72**, 1173 (1998).

- [21] D. Crouse, Y. Lo, A. E. Miller, M. Crouse, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 49 (2000).
- [22] W. Lee, R. J. U. Gosele, K. Nielsch, *Nature Materials* **5**, 741 (2006).
- [23] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2770 (1997).
- [24] H. Masuda e K. Fukuda, *Science* **268**, 5216 (1995).
- [25] K. Niesch, J. Choi, K. Shuirm, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nanoletters* **2**, 677 (2002).
- [26] M. Kokonou, A. G. Nassiopoulou, K. P. Giannakopolous, *Nanotechnology* **16**, 103 (2005).
- [27] A. Cai, H. Zhang, H. Hua, Z. Zhang, *Nanotechnology* **13**, 627 (2002).
- [28] <http://www.proterm.com.br/2006/html/servicos5.php> em 29 de dezembro de 2008.
- [29] R. B. Azevedo, *Microscopia eletrônica. In: N. Duran, L. C. Mattoso, P. C. Morais, Nanotecnologia*, São Paulo, Artiber Etidora Ltda, 2006. pp. 101-111.
- [30] A. M. Maliska, *Microscopia eletrônica de varredura*, UFSC-Departamento de Engenharia Mecânica, LABMAT, LCMAI.
- [31] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura, Aplicações e preparação de amostras*, Porto Alegre, ediPUCRS, 2007.
- [32] V.L. Mironov, *Fundamental of Scanning Probe Microscopy*, THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES INSTITUTE OF PHYSICS OF MICROSTRUCTURES, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [33] P. S. P. H. Júnior, L. H. C. Mattoso, R. B. Filho, J. Frommer, G. A. G. Cidade, P. M. Bisch, G. Weissmüller, *Microscopias de varredura por sonda: aspectos práticos e suas aplicações na nanociência e nanotecnologia. In: N. Duran, L. C. Mattoso, P. C. Morais, Nanotecnologia*, São Paulo, Artiber Etidora Ltda, 2006. pp. 111-140.
- [34] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, J. P. Lacharme, A. Naudon, *J. Crystal Growth* **233**, 737 (2001).
- [35] <http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>
- [36] E. Girgis, R. D. Portugal, K. Tenst, C. Van Haesendonck, *J. Phys. D: Appl Phys* **39**, 1733 (2006).
- [37] S. Kyou, J. S. Noh, W. B. Chin, D. Dong. Sung, *Current Applied Physics* **7**, 180 (2007).
- [38] X. Mei, M. Blumin, D. Kim, Z. Wu, H. E. Ruda, *J. Crystal Growth* **251**, 253 (2003).
- [39] A. Johansson, T. Törndahl, L. M. Ottosson, M. Boman, J. O. Carlsson., *Material Science and Engineering* **23**, 823 (2003).

[40] D. Lysenkov, H. Abbas, G. Müller, J. Engstler, K. P. Budna, J. Shneider, J. Vac. Sci. Technol. **B 23(2)**, 809 (2005).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)