

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE COBALTO  
EM ALUMINA ANÓDICA POROSA E SUA  
CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA**

Cristiane Pontes de Oliveira\*

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título  
de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira  
Co-orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira  
\*Bolsista: FAPESP Processo: 2006/50581-6

São Carlos - SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O48en

Oliveira, Cristiane Pontes de.

Eletrodeposição de nanoestruturas de cobalto em alumina anódica porosa e sua caracterização magnética / Cristiane Pontes de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2009.  
239 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Eletroquímica. 2. Anodização. 3. Eletrodeposição. 4. Simulação computacional. 5. Magnetismo. 6. Nanofios. I. Título.

CDD: 541.37 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Cristiane Pontes de Oliveira realizada em 27 de agosto de 2009:*



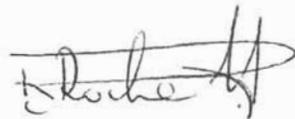
---

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



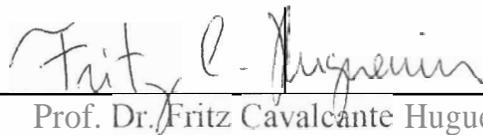
---

Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque



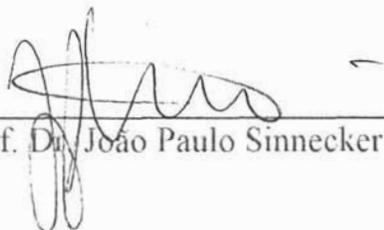
---

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho



---

Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin



---

Prof. Dr. João Paulo Sinnecker

*...For nothing could be better than living a modest, simple, and free life in an egalitarian society. It took some time before I recognized this as no more than a beautiful dream; that freedom is more important than equality; that the attempt to realize equality endangers freedom; and that, if freedom is lost, there will not even be equality among the unfree.*

Karl Popper em *Unended Quest*, 1975

*.... É imprescindível realizar um experimento com integridade científica.... Então, só posso desejar uma coisa para vocês - a boa sorte de estarem em um lugar onde sejam livres para manter o tipo de integridade que descrevi e onde não se sintam forçados a perder sua integridade por uma necessidade de manter sua posição na organização, ou o apoio financeiro, ou coisas assim. Que vocês possam ter essa liberdade.*

Richard Feynman em *Deve Ser Brincadeira, Sr. Feynman*, 2000

*Aos meus pais,*

**JOÃO E OLINDA.**

*Por fazerem de nossos sonhos os seus sonhos, ainda que nos dissessem: "Vocês sonham demais!" Discrentes? Não sei! O fato é que cresci com meus queridos dando consistência aos meus sonhos.*

# PREFÁCIO

Esta tese é o resultado das pesquisas sobre a preparação de eletrodepósitos de cobalto em *templates* de alumina anódica porosa e sua caracterização magnética que desenvolvi no Grupo de Eletroquímica do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC e no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo - GSM (DF) da Universidade Federal de São Carlos. Durante este período, recebi apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através das bolsas de mestrado e doutorado direto com os seguintes números de processos 2004/12603-2 e 2006/50581-6, respectivamente.

Tudo começou com a minha professora de ciência, Elza Orita, que mantinha com recursos próprios um "laboratório". Nesse "laboratório" encontrava-se de tudo, desde maquetes tratando de questões ambientais até feto humano! Na graduação encontrei o prof. Dr. Mauro Chierici Lopes com quem eu aprendi que, mais importante que alcançar excelentes resultados, é fundamental curtir o processo de fazer ciência. Sua cuidadosa orientação de iniciação científica me auxiliou na escolha que resultou neste trabalho de doutorado sob a orientação do prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira e co-orientação do prof. Dr. Adilson de Oliveira. Na pós-graduação, através dos prof.'s Ernesto e Adilson, fui apresentada a professores incríveis: prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, prof. Dr. Joaquim Nóbrega, prof. Dr.(a) Ivani Carlos e prof. Dr.(a) Lucia Mascaro. A todos: prof.(a) Elza, prof. Mauro, prof. Ernesto, prof. Adilson, prof. D'Alkaine, prof. Joaquim, prof.(a) Ivani e prof.(a) Lucia, MUITO OBRIGADA pelos ensinamentos!

Ao longo de minha formação tive forte influência de muitas pessoas, algumas cientistas, outras não. E são estas contribuições que gostaria de registrar aqui. Todas essas experiências serviram para que, de certa forma, eu atendesse a minha preocupação de que o mais importante é *como ser* e, não, *o que ser*. Estou encerrando esta etapa com a certeza de ter feito a escolha certa e, muito feliz, por ter encontrado as pessoas que encontrei. Por todos esses encontros, vale sempre muito à pena, tomar um novo caminho.

Então, sigo com meus agradecimentos...

Agradeço ao prof. Ernesto e ao Prof. Adilson, a oportunidade de trabalho, a confiança

e paciência ao longo desses anos.

Dividi estes quatro anos com muitos companheiros de pesquisa. Quantos problemas resolvemos nos corredores do laboratório e na "mesa redonda"!? Meus sinceros agradecimentos à turma do LIEC: prof. Dra. Lucia Mascaro, Adriane V. Rosário, Janaina Soares Santos, Paola Marreto, Francisco Strixino, Sherlan Lemos, Murilo Gromboni, Aline de Oliveira, Roberto de Matos, Renato Freitas, Leandro Pocrifka, Elvira Bello, Franciele Freitas, Fernando Cristovan, Mariana Sikora, Fabio Bento, Luciana Zidoi, Djenaine Sousa, Luciana Sanches, Valéria Fernandes, Alexsandro Zimmer, Emerson Costa Rios, Claudiane de Abreu, Luis Fernando Marchesi, Adriano Rabelo, Zilene Alves, Marco, Flavio, Erlon, Priscila, ...E, à turma do GSM do Departamento de Física, que me recebiam com uma hospitalidade incrível: Fabiano Colauto, Juliana Kapp, Fernando de Paula, Cesar Deimling, André Varela, Rafael Zadorosny, Ana de Oliveira, Pedro Schio, prof. Dr. Ortiz, Alexandre Gualdi, Claudio (o homem do hélio), Marcia Lourenço (a pioneira)... E à turminha extra-lab: Emerson Boschetto, Andressa Mota, Ana Claudia, Helton Wiggers, Cerize, Michele, Evelize, Sabrina, Poliana, Rebeca e a turma toda do laboratório do prof. Dr. D'Alkaine. Vocês sempre foram tão prestativos, que qualquer coisa que eu diga será pouco, mas ainda assim quero dizer MUITÍSSIMO OBRIGADA pelo apoio, compreensão, tolerância, paciência... quanta paciência!

Serei eternamente grata aos meus irmãos, RODRIGO E LUCAS, pela nossa união. Vocês sempre foram um porto seguro para mim. Aos meus pais, JOÃO E OLINDA, simplesmente MUITO OBRIGADA por tudo que fizeram e, ainda, fazem por nós. Espero, um dia, ser capaz de tamanha doação!

Um agradecimento especial ao ERIC. Muito obrigada pelo seu companheirismo e presença carinhosa constante. Obrigada pela revisão do trabalho, por ouvir as minhas divagações sobre este ou aquele resultado, pelas sugestões sobre métodos numéricos... E, claro, por seus e-mails diários, as nossas viagens, os seus poemas e os de Pablo Neruda... *como a planta que não floresce e leva dentro de si, oculta, a luz daquelas flores...* Muito obrigada, *Mon Petit!*

Meus sinceros agradecimentos ao clube da "Luluzinha": DRI, MARI, JANA, FRAN, DJENAINÉ E PAOLA". Meninas, MUITO OBRIGADA por tudo e, principalmente, por me

fazerem rir. Ah! Eu preciso dizer que nada se compara ao bom gosto musical da Dri, a alegria da Mari, a pretinha da Jana onde não se ouve samba, a feijoada da Fran que eu nunca experimentei, a salada de beringela da Djenaine e a brôa de milho com erva doce da Paola.

Meus sinceros agradecimentos à turma, amigos e familiares, que me acolheu em Guarapuava-PR transformando aqueles dias terríveis de inverno em momentos muito agradáveis. Dentre eles gostaria de citar a LANDA e o ALEMÃO (*meu pai branco*), exemplos de vida pra mim. E as pessoas mais genorosas que conheci: ADNILSON, SILVANA, MATHEUS e FELIPE. Muito obrigada pelos chocolates deixados próximos à minha cama nas vésperas de Páscoa, por compreenderem meu silêncio, minha ausência.... as minhas lágrimas.

Meus agradecimentos aos funcionários do Departamento de Química e Programa de Pós-Graduação em Química por todos os serviços prestados. Aos funcionários do LIEC e GSM pela prestatividade. E, finalmente, aos órgãos: CNPQ, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

Muito obrigada,

*Cris*

# Lista de Tabelas

2.1	Condições experimentais empregadas na preparação das membranas de AAP. Todos os experimentos abaixo foram realizados em $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ e 4 mA $\text{cm}^{-2}$ . As rotinas $\mathbb{B}$ , $\mathbb{C}$ , $\mathbb{D}$ e $\mathbb{E}$ compõem o planejamento fatorial $2^2$ . . . . .	33
2.2	Fração da área ocupada pelas redes porosas superior ( $A_s$ ) e inferior ( $A_O$ ), e o grau de sobreposição ( $S$ ). As membranas foram preparadas de acordo com as rotinas $\mathbb{B}$ , $\mathbb{C}$ , $\mathbb{D}$ e $\mathbb{E}$ . . . . .	37
3.1	Definições das variáveis dimensionais e adimensionais presentes no modelo matemático. . . . .	83
3.2	Equações diferenciais adimensionais obtidas a partir das transformações de variáveis apresentadas na Tabela 3.1. . . . .	83
3.3	Constantes de tempo características obtidas no ajuste exponencial das curvas de densidade de corrente. . . . .	95
3.4	Planejamento Fatorial $2^5$ . . . . .	113
3.5	Matriz do Planejamento Fatorial $2^5$ . . . . .	114
3.7	Matriz do Planejamento Fatorial $2^5$ . . . . .	117
5.1	Rotinas de Preparação das Amostras $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ . . . . .	176
5.2	Rotinas de Preparação das Amostras $\mathbb{C}$ e $\mathbb{D}$ . . . . .	177
5.3	Rotinas de Preparação das Amostras $\mathbb{F}$ e $\mathbb{G}$ . . . . .	196
A.1	Efeitos calculados para um planejamento $2^4$ . . . . .	230
A.2	Correspondência entre os efeitos, em ordem crescente, do planejamento fatorial $2^4$ apresentado na Tabela A.1 e os valores de probabilidade acumulada. . . . .	232

# Lista de Figuras

2.1	Curva típica de densidade de corrente em função do potencial, apresentando as regiões ativa, passiva e transpassiva que podem estar presentes durante a polarização de metais [1]. . . . .	5
2.2	Curvas características do potencial em função do tempo para diferentes condições de anodização galvanostática. . . . .	7
2.3	Esquema de uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos, sendo dois contra eletrodos ( <b>CE</b> ) e um eletrodo de trabalho ( <b>ET</b> ). . . . .	11
2.4	Micrografias dos filmes de alumina anódica porosa obtidos a partir da anodização de substrato de Al não eletropolido. Anodizações foram realizadas em $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ a 4 mA $\text{cm}^{-2}$ (a) 10 $^\circ\text{C}$ e (b) 25 $^\circ\text{C}$ . . . . .	12
2.5	Fluxograma esquematizando as etapas envolvidas na preparação de membranas de alumina anódica porosa em duas etapas de anodização. . . . .	13
2.6	Etapas envolvidas no processo de quantificação da área média de cada poro a partir de uma imagem de microscopia eletrônica de varredura. Em: (a) imagem original; (b) definição da escala de tons de cinza; (c) imagem binarizada e (d) contagem dos poros. . . . .	15
2.7	Micrografia da vista superior de uma membrana de alumina anódica porosa que apresenta as duas redes porosas sobrepostas. . . . .	16
2.8	Fluxograma esquematizando o procedimento utilizado para a separação da camada porosa superior da inferior. (a) Imagem original tratada. (b) Imagem binária da cadeia porosa superior. (c) Imagem resultante da diferença entre a imagem original e a imagem binária mostrada em (b). (d) Imagem binária da camada porosa inferior. (e) Imagens “b” e “d” sobrepostas. . . . .	17

2.9	Diferença de potencial versus densidade de carga típica da anodização do alumínio em ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0,1 mol L <sup>-1</sup> , a 4 mA cm <sup>-2</sup> e temperatura de 30 °C. . . . .	18
2.10	Curva de potencial versus densidade de carga da anodização realizada em ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0,1 mol L <sup>-1</sup> , 8 mA cm <sup>-2</sup> e 10 °C. No detalhe, ampliação da região de transição. . . . .	19
2.11	Diferença de potencial versus densidade de carga da anodização realizada nas seguintes condições: $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 4 mA cm <sup>-2</sup> e 10 °C. . . . .	20
2.12	Diferença de potencial versus densidade de carga referente às anodizações realizadas a 10 °C, 20 °C e 25 °C em $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 4 mA cm <sup>-2</sup> . . . . .	21
2.13	Micrografias da estrutura porosa da alumina anódica porosa: (a) sobre a corrosão localizada e (b) região da amostra onde não houve corrosão localizada. Anodização realizada em $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 8 mA cm <sup>-2</sup> e 10 °C. . . . .	22
2.14	Curva de potencial em função da densidade de carga da anodização realizada em ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 4 mA cm <sup>-2</sup> e 10 °C. . . . .	22
2.15	Curvas de potencial em função da densidade de carga referentes às anodizações realizadas a 20 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C em $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 4 mA cm <sup>-2</sup> . . . . .	23
2.16	Variação de $\delta E/\delta q$ em função da temperatura de anodização. Esta grandeza foi calculada considerando o início da anodização até 70 s (280 mC cm <sup>-2</sup> ) . . . . .	24
2.17	Potencial máximo atingido durante a anodização em $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> e 4 mA cm <sup>-2</sup> em função da temperatura. No detalhe, $E_{max}$ versus viscosidade da água. . . . .	25
2.18	Variação da diferença entre o potencial máximo ( $E_{max}$ ) e o potencial de estado estacionário ( $E_{est}$ ) em função da temperatura de anodização. . . . .	26
2.19	Curvas de potencial em função da densidade de carga referente às anodizações realizadas em $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 8 mA cm <sup>-2</sup> e 30 °C. . . . .	27

2.20	Curvas da diferença de potencial em função da densidade de carga referentes à primeira e segunda anodizações do sistema Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . As duas anodizações foram realizadas nas mesmas condições: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 4 mA cm <sup>-2</sup> e 20 °C. . . . .	28
2.21	Micrografias da estrutura porosa da membrana após cada uma das etapas: (a) após a 1 <sup>a</sup> anodização e em (b) após a 2 <sup>a</sup> anodização. Condições de anodização: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 4 mA cm <sup>-2</sup> e 20 °C. . . . .	29
2.22	(a) Curvas da diferença de potencial em função da densidade de carga referente à anodização do alumínio realizada em duas etapas idênticas em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , 4 mA cm <sup>-2</sup> e 30 °C. (b) Micrografia da membrana resultante. . . . .	30
2.23	Curvas do potencial em função da densidade de carga referentes à primeira anodização (curva preta) realizada a 40 °C e segunda anodização (curva vermelha) realizada a 20 °C, ambas em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e 4 mA cm <sup>-2</sup> . . . . .	31
2.24	Micrografias da alumina anódica porosa obtida utilizando o método de anodização em duas etapas em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 4 mA cm <sup>-2</sup> , sendo que a 1 <sup>a</sup> anodização foi realizada a 40 °C e a 2 <sup>a</sup> anodização a 20 °C. (a) vista superior e (b) vista lateral. . . . .	32
2.25	Micrografias das membranas de alumina anódica preparadas em duas etapas idênticas de anodização galvanostática. (a) membrana com uma única distribuição de poros. (b) membrana com duas redes porosas sobrepostas. Membranas preparadas em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> segundo os procedimentos A e B apresentados na Tabela 2.1, respectivamente. . . . .	34
2.26	Micrografias das membranas de alumina anódica porosa preparadas segundo as rotinas B, C, D e E. Condições experimentais: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , 4 mA cm <sup>-2</sup> . (a) 20 °C e t <sub>1a</sub> = 40 min, (b) 30 °C e t <sub>1a</sub> = 40 min, (c) 20 °C e t <sub>1a</sub> = 120 min e (d) 30 °C e t <sub>1a</sub> = 120 min. . . . .	35

2.27	Distribuição de poros da rede porosa superior (histograma hachurado) e distribuição de poro aparente da rede porosa inferior (histograma liso) das membranas preparadas em $\text{H}_3\text{PO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $4 \text{ mA cm}^{-2}$ a $20^\circ\text{C}$ , cujas micrografias são apresentadas na Figura 2.26a e 2.26c, nos seguintes tempos da primeira anodização: (a) $t_{1a} = 40 \text{ min}$ e (b) $120 \text{ min}$ . . . . .	36
2.28	Diagrama de Resposta para o Planejamento Fatorial $2^2$ . . . . .	38
2.29	Curva típica de anodização. Os caracteres em vermelho correspondem aos tempos de anodização na preparação de cada amostra para a caracterização morfológica. Os caracteres em preto destacam as três regiões principais da formação da estrutura porosa. . . . .	40
2.30	Micrografias da estrutura porosa da alumina anódica porosa preparada em $\text{H}_3\text{PO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $4 \text{ mA cm}^{-2}$ e $30^\circ\text{C}$ . Cada imagem corresponde a um tempo de anodização indicado pelos caracteres vermelhos na curva de anodização da Figura 2.29: (a) $50 \text{ s}$ (estágio $\mathbb{A}$ ), (b) $250 \text{ s}$ (estágio $\mathbb{C}$ ), (c) $600 \text{ s}$ (estágio $\mathbb{E}$ ), (d) $1400 \text{ s}$ (estágio $\mathbb{G}$ ) e (e) $2400 \text{ s}$ (estágio $\mathbb{I}$ ). . . . .	41
2.31	Variação da espessura total do filme de óxido em função do tempo de anodização. Anodizações realizadas em $\text{H}_3\text{PO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $4 \text{ mA cm}^{-2}$ e $30^\circ\text{C}$ . A linha é guia para os olhos. . . . .	42
2.32	Micrografia da vista lateral da estrutura porosa da alumina anódica preparada em $\text{H}_3\text{PO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $4 \text{ mA cm}^{-2}$ e $30^\circ\text{C}$ após (a) $2000$ segundos e em (b) $2400$ segundos de anodização. . . . .	43
2.33	Representação esquemática de um poro após um tempo de anodização $t$ mostrando a relação entre as grandezas geométricas e os parâmetros físico-químicos do modelo de Patermarakis. Esquema adaptado das principais idéias e conclusões dos trabalhos de Patermarakis <i>et al.</i> [32-34]. . . . .	45
2.34	Representação esquemática de um poro em três tempos distintos ao longo da anodização. A altura máxima ( $h_{max}$ ) atingida é mostrada no esquema. Esquema adaptado das principais idéias e conclusões dos trabalhos de Patermarakis <i>et al.</i> [32-34]. . . . .	45

2.35	Evolução temporal do deslocamento da interface metal/óxido. As espessuras do filme poroso e da camada barreira estão indicadas no esquema. . . .	48
3.1	Representação esquemática de um domínio espacial genérico identificando os elementos finitos e os respectivos nós. . . . .	59
3.2	Representação esquemática da estrutura da alumina anódica porosa. Imagens de microscopia eletrônica da vista superior em diferentes condições experimentais e da vista lateral. . . . .	63
3.3	Etapas envolvidas na modelagem de um determinado problema físico. . . .	68
3.4	Apresentação do problema físico. (a) Representação esquemática da vista lateral da alumina anódica porosa mostrando apenas um poro.(b) Detalhe do interior do poro. (c) Interface óxido/solução. A escala em que o esquema foi construído não representa as dimensões reais. . . . .	69
3.5	Domínio espacial do problema físico em coordenadas cartesianas. As grandezas apresentadas no esquema não estão representadas em escala real. . .	73
3.6	Domínio espacial discretizado em uma malha de elementos finitos triangulares. . . . .	73
3.7	Representação esquemática da distribuição de potencial no sistema em três condições diferentes. Os caracteres subscritos identificam as fases: metal ( $m$ ), óxido ( $o$ ) e solução ( $s$ ), e a interface óxido/solução ( $\Omega_{o/s}$ ) . O potencial da solução ( $\phi_s$ ) foi adotado como referência de potencial ( $\phi_{ref}$ ). O asterístico (*) sobrescrito identifica a condição de circuito aberto. . . . .	75
3.8	Exemplo de refinamento de uma malha bidimensional. A da direita corresponde à malha obtida com refinamento adaptativo da malha após 20 iterações. É evidente a discretização mais refinada (malha densa) na região de contorno entre a resina e o eletrodo. . . . .	85

- 3.9 Curvas de contorno de concentração (tracejada) e algumas linhas de fluxo (sólida) no interior do poro para dois valores de razão de aspecto ((a)  $\lambda = 5$  e (b)  $\lambda = 500$ ). Os números próximos às curvas de contorno de concentração indicam os valores adimensionais da concentração da espécie eletroativa. Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros:  $\Gamma = -1$ ,  $B = 0$ ,  $\Psi \rightarrow \infty$  e  $\chi = 1$ . . . . . 89
- 3.10 Curvas de contorno de concentração (linhas sólidas) e linhas de fluxo dentro do poro em diferentes tempo de polarização: (a)  $T = 0,0045$ ; (b)  $T = 0,029$ ; (c)  $T = 0,212$  e (d)  $T = 3$ . Os valores adimensionais da concentração das espécies eletroativas são indicados sobre as linhas de contorno. Resultados numéricos obtidos com os seguintes parâmetros:  $B = 0$ ,  $\chi = 1$ ,  $\Gamma = -0,25$  e  $\lambda = 2.5$ . . . . . 92
- 3.11 Curvas de contorno de concentração para diferentes razões de aspecto: (a)  $\lambda = 25$  e  $\chi = 1$ ; (b)  $\lambda = 300$  e  $\chi = 0,005$ , ambas no fim da polarização ( $T = 3$ ). A escala de cinza representa a variação de concentração adimensional ao longo da região da solução. Os números sobre as linhas de contorno indicam as concentrações adimensionais. Em ambos os casos  $\Gamma = -0,5$  e  $B = 0$ . . . . . 93
- 3.12 (a) Queda de potencial relativa na fase óxido no início da deposição em função do parâmetro  $\Psi$ . (b) Distribuição de densidade de corrente adimensional ao longo da superfície  $\Omega_{0/s}$  dentro do poro no início da deposição para diferentes valores do parâmetro  $\Psi$  indicados na figura. Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros:  $\Gamma = -1$ ,  $B = 0$  e  $\chi = 1$ . . . . . 97
- 3.13 Curvas de contorno de concentração e algumas linhas de campo elétrico no (a) início e no (b) fim do experimento computacional. A escala de cinza representa os gradientes de concentração adimensional de 0 a 1. Resultados numéricos obtidos com os seguintes parâmetros:  $\Gamma = -0,5$ ,  $\chi = 1$ ,  $\lambda = 500$ ,  $\Psi = 200$  e  $B = 0$ . . . . . 99

3.14	Densidade de corrente na base do poro para três diferentes valores de espessura da camada barreira ( $B$ ) e dois valores diferentes de $\chi$ . Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros: $\Gamma = -1.5$ , $\Psi = 1000$ e $\lambda = 50$ . . . . .	101
3.15	Domínio espacial do problema físico contendo dois poros em coordenadas cartesianas. O esquema não está apresentado em escala real. . . . .	102
3.16	Curvas de contorno de potencial, no início da polarização ( $T = 10^{-3}$ ), no interior da <i>template</i> sem camada barreira contendo dois poros. A escala de cor indica o valor da queda de potencial dentro da <i>template</i> . Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros: $B = 0$ , $\Psi = 1 \times 10^{-3}$ , $\chi = 0,005$ , $W = 0,04$ , $\lambda_1 = 5$ e $\lambda_2 = 5,5$ . . . . .	103
3.17	Curvas de contorno de concentração da espécie eletroativa dentro de dois poros em diferentes tempos de simulação: (a) $T = 0,001$ , (b) $T = 0,004$ , (c) $T = 0,51$ e (d) $T = 1$ . A concentração aumenta do lilás para o vermelho. Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros: $B = 0$ , $\Psi = 1 \times 10^{-3}$ , $\chi = 0,005$ , $W = 0,04$ , $\lambda_1 = 5$ e $\lambda_2 = 5,5$ . . . . .	105
3.18	Concentração adimensional da espécie eletroativa na direção $Y$ para ambos os poros no início ( $T = 0,001$ ) e no fim ( $T = 1$ ) da simulação. . . . .	106
3.19	Distribuição de corrente adimensional ao longo da interface reagente para o poro 1 em função de uma distância generalizada ( $\delta$ ), onde cada segmento do domínio espacial representado na Figura 3.15 está identificado pelos intervalos na abcissa. Distribuição de corrente correspondente à simulações realizadas com os seguintes parâmetros: $B = 0$ , $\Psi = 1 \times 10^3$ , $\chi = 0,005$ , $W = 0,004$ , $\lambda_1 = 500$ e $\lambda_2 = 550$ . . . . .	108
3.20	Distribuição de potencial no interior da <i>template</i> na região próxima aos poros em $T = 0,001$ . A escala de cor indica o valor de potencial adimensional em cada ponto do domínio espacial apresentado. Simulações realizadas com o seguinte conjunto de parâmetros: $B = 0$ , $\Psi = 1 \times 10^3$ , $\chi = 0,005$ , $W = 0,4$ , $\lambda_1 = 5$ e $\lambda_2 = 5,5$ . . . . .	109

3.21	Queda de potencial relativa dentro da <i>template</i> $\frac{\Gamma\phi}{\Gamma}$ em função do parâmetro $\Psi$ em duas posições distintas do domínio ainda no início da polarização. . .	110
3.22	Distribuição de corrente ao longo da interface reagente em função de uma distância generalizada ( $\delta$ ) obtidas para três valores distintos do parâmetro $\chi$ . Simulações realizadas com o seguinte conjunto de parâmetros: $B = 0$ , $\Psi = 1$ , $\Gamma = -5$ , $W = 0,004$ , $\lambda_1 = 5$ e $\lambda_2 = 5,5$ . . . . .	111
3.23	Queda de potencial relativa dentro da <i>template</i> em função da resistividade da <i>template</i> . . . . .	120
3.24	Representação esquemática do domínio espacial do problema físico sob investigação contendo três poros. As dimensões do esquema não representa as dimensões reais. . . . .	121
3.25	Evolução temporal e distribuição de corrente. Experimento computacional realizado com o seguinte conjunto de parâmetros: $\Gamma = -10$ , $\Psi = 1000$ , $\chi = 0,001$ , $\lambda = 10$ , $B = 0$ , $W = 0,004$ . . . . .	122
3.26	(a) Distribuição de potencial ao longo da superfície interna do poro central em $T = 0,001$ . (b) Curvas de contorno da concentração de espécies eletroativas ao longo da superfície interna. As setas indicam o sentido da evolução temporal da distribuição de espécies eletroativas nesta região. Parâmetros: $B = 0$ , $W = 0,004$ , $\lambda = 10$ , $\chi = 0,001$ , $\Gamma = -10$ , $\Psi = 0,001$ . . . . .	124
3.27	Evolução temporal da densidade de corrente no centro da base do poro central. Parâmetros: $B = 0$ , $W = 0,004$ , $\lambda = 10$ , $\chi = 0,001$ , $\Gamma = -10$ , $\Psi = 0,001$ . . . . .	125
3.28	Gráficos normais ou de probabilidades acumuladas dos efeitos dos parâmetros <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> , <b>4</b> e <b>5</b> sobre $T_1$ e $T_2$ calculados para o planejamento fatorial $2^5$ . . . . .	127

4.1	<p>Voltamograma típico para a eletrodeposição de Co sobre Al em <math>\text{CoSO}_4</math> <math>0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,05 \text{ mol L}^{-1}</math>, pH 4,7 (esquerda). Voltamograma típico sobre alumínio sem pré-tratamento catódico em <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,05 \text{ mol L}^{-1}</math> (direita). Velocidade de varredura igual a <math>20 \text{ mV s}^{-1}</math>. . . . .</p>	135
4.2	<p>(a) Região catódica da voltametria da eletrodeposição de Co do voltamograma apresentado na Figura 4.1 e (b) Ciclos voltamétricos consecutivos obtidos em <math>\text{CoSO}_4</math> <math>0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,05 \text{ mol L}^{-1}</math>, pH 4,7. Os símbolos identificam os potenciais de cruzamento, <math>E_N</math>, em cada ciclo. Velocidade de varredura: <math>20 \text{ mV s}^{-1}</math>. . . . .</p>	137
4.3	<p>Região anódica dos voltamogramas consecutivos apresentados na Figura 4.2b destacando os processos anódicos presentes. . . . .</p>	139
4.4	<p>Primeiro e décimo ciclos voltamétricos da passivação do Al em <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math>, pH = 6,7 a <math>20 \text{ mVs}^{-1}</math>. As setas indicam o sentido da varredura. . . . .</p>	140
4.5	<p>Voltamograma típico da eletrodeposição de Co sobre Al passivado eletroquimicamente. Voltamograma realizado em <math>\text{CoSO}_4</math> <math>0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3</math> <math>0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4</math> <math>0,05 \text{ mol L}^{-1}</math> pH 4,7. Velocidade de varredura: <math>20 \text{ mV s}^{-1}</math>. As setas indicam o sentido da varredura. . . . .</p>	141
4.6	<p>Esquema de uma célula eletroquímica convencional contendo quatro eletrodos, sendo dois contra eletrodos (CE), eletrodo de trabalho (ET) e eletrodo de referência (ER). O fluxo de <math>\text{N}_2</math> está representado no esquema. . . . .</p>	142
4.7	<p>Representação esquemática da eletrodeposição pulsada galvanostática. A linha tracejada representa a variação do potencial a cada pulso de densidade de corrente. O esquema não é fiel às reais magnitudes relativas de cada de corrente. . . . .</p>	144

4.8	Resposta da eletrodeposição pulsada de Co sobre alumina anódica porosa. Os transientes apresentados correspondem à 1 <sup>o</sup> e à 50 <sup>o</sup> sequência de pulsos. Experimento realizado nas seguintes condições: $i_{on} = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ , $i_{off} = 0$ , $t_{on} = 10 \text{ ms}$ , $t_{off} = 10 \text{ s}$ , em $\text{CoSO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 <sup>o</sup> C. Número de pulsos anódicos: 1250; número de pulsos catódicos: 1250. . . . .	145
5.1	Estruturas Cristalinas FCC (direita) e HCP (esquerda) do cobalto metálico. As setas verde, amarela e branca indicam as direções [100], [110] e [111] na estrutura FCC, respectivamente. Em HCP, as setas verde e branca indicam, respectivamente, as direções [1010] e [0001]. . . . .	148
5.2	Diagrama esquemático da ocupação dos níveis eletrônicos válido para óxidos de metais de transição, ilustrando a origem do antiferromagnetismo em óxidos de metais de transição 3d. . . . .	155
5.3	Esquema representativo da movimentação das paredes de domínio sob a ação de um campo magnético externo $\mathbb{H}$ . . . . .	157
5.4	Curva de magnetização típica para um material ferromagnético. As grandezas físicas mais relevantes estão indicadas na figura. . . . .	158
5.5	Ilustração conceitual do mecanismo da <i>exchange bias</i> segundo Meiklejohn e Bean [165]. $M$ é a magnetização e $H$ é o campo magnético aplicado; $T$ é a temperatura; $T_C$ é a temperatura de <i>Curie</i> , $T_N$ é a temperatura de <i>Néel</i> ; $H_{fc}$ é o campo no qual a amostra foi resfriada. (a) Na temperatura $T_N < T < T_C$ o ferromagneto está ordenado e o antiferromagneto está desordenado. (b) Abaixo de $T_N$ o antiferromagneto está ordenado, o que causa a <i>exchange bias</i> como esquematizado em (c), (d), e (e). . . . .	161
5.6	Magnetostricção causada pela aplicação de um campo magnético e a variação da deformação ( $\frac{\Delta L}{L}$ ) em função do campo magnético aplicado. . . . .	164
5.7	Mecanismo da magnetostricção segundo descrição apresentada por Cullity [180]. . . . .	166

5.8	Variação da energia de uma espécie em função do deslocamento da parede de domínio. . . . .	167
5.9	Deslocamento da parede de domínio na presença de uma tensão senoidal. .	169
5.10	Diagrama esquemático da região amostral à esquerda. 1) Suporte de amostra; 2) Mecanismo para girar a amostra; 3) Mecanismo para posicionar a amostra; 4) Visor; 5) Sensor de nível de He; 6) Magneto supercondutor; 7) Impedância de fluxo; 8) Cápsula do sensor SQUID; 9) Pick-up Coil Supercondutor. À direita, fotografia do magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do <i>dewar</i> , <i>dewar</i> , fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, gabinete, unidade de potência, controlador geral, unidade de controle do fluxo de gás do magneto, microcomputador, monitor e impressora. . . . .	171
5.11	Representação esquemática das configurações de aplicação do campo magnético durante as medidas de caracterização magnética. (a) Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra, ou seja, perpendicular ao eixo do nanofio. (b) Campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, ou seja, paralelo ao eixo do nanofio. . . . .	172
5.12	Momento magnético normalizado pelo seu valor de saturação ( $\frac{\mu}{\mu_{sat}}$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelamente à superfície do conjunto $Co/Al_2O_3_{porosa}/Al$ . Ciclo de histerese obtido a 5K. A inserção na figura apresenta o ciclo de histerese completo. . . . .	174
5.13	Momento magnético ( $\mu$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) do conjunto $Co/Al_2O_3_{porosa}/Al$ identificado como amostra A. Ciclo de histerese obtido a 5K. A inserção na figura apresenta o ciclo de histerese completo.	178
5.14	Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) com campo magnético, 500 Oe e 1000 Oe, aplicado paralelamente à superfície da amostra A. Resultados obtidos segundo o procedimento ZFC. Amostra A. . . . .	179
5.15	Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) segundo os procedimentos ZFC/FC com campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra A. (a) 500 Oe. (b) 1000 Oe. . . . .	180

5.16	Momento magnético ( $\mu$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelamente à superfície da amostra $\mathbb{A}$ . Ciclos de histerese obtidos a 5 K após o procedimento ZFC e FC. O campo de <i>exchange</i> ( $H_{ex}$ ), dado por $H_{C1,ZFC} - H_{C1,FC}$ , está indicado no gráfico. . . . .	181
5.17	Campos coercivos, $-H_{C1}$ e $H_{C2}$ , em função da temperatura ( $T$ ) em que os ciclos de histerese foram realizados. (a) Resultados segundo o procedimento ZFC. (b) Resultados obtidos segundo o procedimento FC. As linhas são guias para os olhos. . . . .	183
5.18	Campo de <i>exchange</i> ( $H_{ex}$ ) e Coercividade ( $H_C$ ) em função da temperatura em que os ciclos de histerese FC foram realizados. A temperatura de bloqueio, $T_B$ , está indicada no gráfico. Resultados obtidos para a amostra $\mathbb{A}$ . As linhas são guias para os olhos. . . . .	185
5.19	suscetibilidade magnética reversível ( $\chi_{rev}$ ) em função da temperatura ( $T$ ) em que os ciclos de histerese FC foram realizados. Amostra $\mathbb{A}$ . . . . .	188
5.20	Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) a 1 kOe e 5 kOe para o conjunto $Co/Al_2O_3_{porosa}/Al$ identificado como Amostra $\mathbb{B}$ segundo o procedimento ZFC. Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra. . . . .	189
5.21	Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) segundo os procedimentos ZFC e FC realizadas com campo de 100 Oe aplicado paralelamente à superfície da amostra. . . . .	190
5.22	Momento magnético normalizado pelo seu valor de saturação ( $\frac{\mu}{\mu_{sat}}$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) amostra $\mathbb{D}$ após tratamento térmico a 500 °C durante 2 h em atmosfera de $O_2$ . Ciclos de histerese obtidos a 5 K segundo os procedimentos ZFC e FC. O ciclo FC foi obtido após resfriamento da amostra na presença de um campo magnético igual a 50 kOe. O campo de <i>exchange</i> , dado por $H_{C1,ZFC} - H_{C1,FC}$ , está indicado no gráfico.	191

5.23	Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) segundo os procedimentos ZFC e FC da amostra $\mathbb{D}$ após tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}$ durante 2 h em atmosfera de $\text{O}_2$ . A curva FC foi obtida com campo de 100 Oe aplicado paralelamente à superfície da amostra. . . . .	192
5.24	Esquema representativo do diagrama de fase de um antiferromagneto sob a ação de um campo externo. A linha $T_C(B)$ delimita a região antiferromagnética e $T_i(B)$ mostra a linha que separa a configuração de estado de domínio e a fase paramagnética. . . . .	193
5.25	Momento magnético normalizado pelo seu valor de saturação ( $\frac{\mu}{\mu_{sat}}$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelamente à superfície da (a) amostra $\mathbb{E}$ e (b) amostra $\mathbb{F}$ . Ciclos de histerese obtidos a 5 K (símbolo cheio) e 300 K (símbolo vazio). . . . .	197
5.26	Campo coercivo, $H_C = -H_{C1} = H_{C2}$ , em função da temperatura ( $T$ ) em que foram realizados os ciclos de histerese ZFC para as amostras $\mathbb{E}$ (símbolo cheio) e $\mathbb{F}$ (símbolo vazio). Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra. As linhas são guias para os olhos. . . . .	199
5.27	(a) Momento magnético ( $\mu$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelo (símbolo vazio) e perpendicular (símbolo cheio) à superfície da amostra $\mathbb{E}$ . Ciclos de histerese obtidos a 300 K. (b) Campo coercivo, $H_C = -H_{C1} = H_{C2}$ , em função da temperatura ( $T$ ) para a amostra $\mathbb{E}$ . Campo magnético aplicado paralelo (símbolo vazio) e perpendicular (símbolo cheio) à superfície da amostra. As linhas são guias para os olhos. . . . .	200
5.28	Diagrama esquemático da tensão atuando sobre o nanofio de cobalto dentro da <i>template</i> de alumina anódica porosa durante o resfriamento do conjunto $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{porosa}/\text{Al}$ . As setas indicam a deformação resultante. . . . .	201
5.29	(a) Campo coercivo reduzido em função da temperatura para nanofios de Co de 12 nm de diâmetro [190] e (b) Campo coercivo em função da temperatura para um arranjo de nanofios de Ni de 55 nm de diâmetro [191]. . . . .	203

5.30	Suscetibilidade magnética reversível, $\chi_{rev}$ , em função da temperatura ( $T$ ). Campo magnético aplicado paralelo (losango) e perpendicular (círculo) à superfície da amostra $\mathbb{E}$ . . . . .	204
5.31	Suscetibilidade magnética reversível, $\chi_{rev}$ , em função da temperatura ( $T$ ). Resultados referentes às amostras $\mathbb{A}$ , eixo à direita; $\mathbb{E}$ e $\mathbb{F}$ , ambas no eixo à esquerda. Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra.	205
5.32	Magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) em função da temperatura ( $T$ ). Re- sultados referentes às amostras $\mathbb{E}$ . Campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à superfície da amostra. . . . .	206

# ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE COBALTO EM ALUMINA ANÓDICA POROSA E SUA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

## Resumo

Esta tese de doutorado apresenta os resultados da investigação do processo de eletrodeposição de cobalto em alumina anódica porosa. O trabalho de doutorado está dividido em quatro partes principais. Primeiramente foram explorados os mais diversos arranjos experimentais para a preparação de *templates* de alumina anódica porosa utilizando o modo galvanostático. Nesta etapa do trabalho, destaca-se o elevado grau de ordenamento atingido utilizando o modo galvanostático de anodização e a versatilidade do sistema no que refere-se às possibilidades de preparação de novas arquiteturas em alumina anódica porosa como as sub-redes porosas apresentadas na tese. A segunda parte do trabalho de tese refere-se à investigação computacional do processo de eletrodeposição metálica em *templates* porosas. Nesta etapa foi desenvolvido e simulado um modelo bidimensional para a eletrodeposição de metais em sistemas porosos. O modelo considera um único pulso potencioestático. A distribuição de potencial no interior do filme de óxido é calculada utilizando a equação de Laplace. O transporte de espécies eletroativas no interior do poro é calculado através da equação de difusão. As simulações mostram a interação entre o gradiente de concentração no interior dos poros e a distribuição das linhas de campo no interior do óxido. Esta dinâmica permite entender a *top deposition* e é consistente com o efeito *catch up*. A terceira parte do trabalho foi realizada com base nos *insights* resultantes da investigação computacional. Nesta fase foram preparados os eletrodepósitos de cobalto em alumina anódica porosa. Os eletrodepósitos foram preparados por eletrodeposição pulsada no modo galvanostático e potencioestático. A caracterização magnética dos eletrodepósitos de cobalto constitui a quarta parte principal da tese. A caracterização magnética dos eletrodepósitos de cobalto preparados por eletrodeposição

pulsada em modo galvanostático revelaram o comportamento de *exchange bias*. Este comportamento é atribuído à presença do óxido de cobalto antiferromagnético, que leva à formação de interfaces ferromagnética (Co)/antiferromagnética (CoO) cujo acoplamento resulta no aumento do campo coercivo ( $H_{C1}$ ) nos ciclos de histerese obtidos após o resfriamento da amostra na presença de alto campo (Field Cooling - FC). Além do fenômeno de *exchange bias* foi observado um comportamento anômalo do campo coercivo com a temperatura. O campo coercivo aumenta com a diminuição da temperatura a partir de 300 K, atingindo um máximo em torno de 100 K a partir desta temperatura o campo coercivo reduz significativamente. Tal dependência foi encontrada tanto para os eletrodepósitos preparados por eletrodeposição pulsada galvanostática, quanto para aqueles preparados por eletrodeposição pulsada potencioestática. Entretanto, os últimos não apresentaram o comportamento magnético de *exchange bias*. A anomalia do campo coercivo *versus* a temperatura, baseado na análise da suscetibilidade magnética reversível, se deve à contribuição magnetoelástica à anisotropia total do sistema.

# ELETRÓDEPOSIÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE COBALTO EM ALUMINA ANÓDICA POROSA E SUA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

## Abstract

In this thesis, the results regarding the investigation about the cobalt electrodeposition in templates of porous anodic alumina are presented. The doctorate is divided in four main sections. The first one has consisted in exploring many experimental set up to the preparation of porous anodic alumina using galvanostatic mode. The main results are related to the high ordering achieved using the galvanostatic mode and the system versatility concerning preparation of new architectures in porous anodic alumina such as the two overlapped porous layers presented in this thesis. The second part is about the computational study of the metallic electrodeposition in porous templates. In this step a bidimensional model to the metal electrodeposition in porous system was developed and simulated. The model considers one potentiostatic pulse. Potential distribution inside the template is calculated using the Laplace equation. Diffusion equation takes into account the transport of electroactive species. Simulations show clearly the interaction between the concentration gradient inside the pore and potential distribution in the oxide inner. This dynamic allows to understand the top deposition and is consistent with the catch up effect. Based on insights from early step, the cobalt electrodeposits in porous anodic alumina were prepared by galvanostatic and potentiostatic pulsed electrodeposition. Finally, the fourth part of the work deal with the magnetic characterization of the cobalt electrodeposits. The electrodeposits prepared by galvanostatic pulsed electrodeposition presented the exchange bias behaviour. The exchange bias is result of the presence of antiferromagnetic cobalt oxide, which lead to the formation of ferromagnetic (Co)/antiferromagnetic (CoO) interfaces responsible by the increase in the coercive field when the sample is cooled at presence of high magnetic field (Field Cooling procedure

- FC). In addition, it was observed a anomalous temperature dependence of coercive field. Regarding the electrodeposits prepared by potentiostatic pulsed electrodeposition, they showed similar temperature dependence of coercive field. The coercive field ( $H_{C1}$ ) increase as the temperature is reduced from 300 K, achieving a maximum around 100 K, and from this point, the coercive field decrease significantly. According to the reversible magnetic susceptibility behaviour, this result is related to the magnetoelastic contribution to the sistem anisotropy.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Apresentação</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Alumina Anódica Porosa</b>	<b>3</b>
2.1	Filmes de Óxido Anódico de Metais Válvulas . . . . .	4
2.1.1	Anodização do Alumínio . . . . .	8
2.2	Detalhes Experimentais . . . . .	10
2.2.1	Informações Gerais . . . . .	10
2.2.2	Anodização em duas etapas . . . . .	12
2.2.3	Caracterização Morfológica . . . . .	13
2.2.4	Tratamento das Imagens de Microscopia para a Quantificação da Distribuição de Tamanho de Poro . . . . .	14
2.3	Resultados e Discussões . . . . .	18
2.3.1	O Sistema Alumina Anódica Porosa . . . . .	18
2.3.2	Anodização em duas etapas e Novas Configurações Morfológicas em Alumina Anódica Porosa . . . . .	27
2.3.3	Cinética de Crescimento da Alumina Porosa . . . . .	39
2.4	Conclusões Parciais . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Simulação Computacional da Eletrodeposição de Metais em Alumina Anódica Porosa</b>	<b>51</b>
3.1	Introdução . . . . .	53
3.1.1	Método Numérico dos Elementos Finitos . . . . .	58
3.2	O Problema Físico: A formação de nanofios no interior dos poros de Alu- mina Anódica Porosa . . . . .	62

3.3	Formulação Matemática e Apresentação do Domínio Espacial . . . . .	70
3.3.1	Distribuição de Potencial . . . . .	74
3.3.2	Transferência de Massa . . . . .	77
3.3.2.1	Equações Fundamentais do Processo de Transferência de Massa . . . . .	77
3.3.2.2	Difusão . . . . .	80
3.3.3	Transferência de Carga na Interface Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /solução . . . . .	82
3.3.4	Formulação Matemática Adimensional . . . . .	82
3.3.5	Solução Numérica . . . . .	84
3.4	Objetivos . . . . .	86
3.5	Resultados e Discussões . . . . .	86
3.5.1	Parte I: Domínio Espacial Contendo Um Poro . . . . .	88
3.5.1.1	Caso 1. Ausência de Densidade de Corrente na Parede do Poro: $\Psi \rightarrow \infty$ . . . . .	88
3.5.1.2	Caso 2. Distribuição de Corrente Uniforme ao longo da Interface Óxido/Solução: $\Psi \rightarrow 0$ . . . . .	91
3.5.1.3	Caso 3. A Distribuição de Potencial dentro da <i>Template</i> . . . . .	96
3.5.2	Parte II: Domínio Espacial Contendo Dois Poros . . . . .	101
3.5.3	Parte III: Domínio Espacial Contendo Três Poros . . . . .	112
3.5.3.1	Planejamento Fatorial . . . . .	112
3.6	Conclusões Parciais . . . . .	128
<b>4</b>	<b>Preparação dos Eletrodepósitos de Cobalto em Alumina Anódica Po- rosa</b>	<b>131</b>
4.1	Estudo Voltamétrico do Sistema Co <sup>2+</sup> / Co . . . . .	132
4.2	Detalhes Experimentais . . . . .	142
4.2.1	Soluções e Eletrodos . . . . .	142
4.2.2	Eletrodeposição Pulsada . . . . .	143
<b>5</b>	<b>Propriedades Magnéticas de Eletrodepósitos de Co em Alumina Anó- dica Porosa</b>	<b>147</b>

5.1	Magnetismo . . . . .	150
5.1.1	A Magnetização . . . . .	156
5.1.2	<i>Exchange Bias</i> . . . . .	160
5.1.3	Magnetoelasticidade . . . . .	163
5.1.3.1	Suscetibilidade Magnética Reversível e Coercividade . . .	167
5.2	Detalhes Experimentais . . . . .	171
5.3	Resultados e Discussões . . . . .	173
5.3.1	<i>Exchange Bias</i> e Magnetoelasticidade . . . . .	175
5.4	Conclusões Parciais . . . . .	207
<b>6</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>209</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>228</b>
<b>A</b>	<b>Planejamento Fatorial</b>	<b>228</b>
<b>B</b>	<b>Elaboração do Script no Programa FlexPDE</b>	<b>234</b>

# Capítulo 1

## Apresentação

O progresso tecnológico atual é um resultado direto da tendência de miniaturização dos dispositivos e do desenvolvimento de instrumentação específica que permite a visualização e manipulação em uma escala cada vez menor. Atualmente, a comunidade científica tem se dedicado ao desenvolvimento e compreensão de um método efetivo e tecnologicamente simples para a síntese de nanoestruturas sobre uma área de dimensão macroscópica. Neste contexto, os sistemas com arranjos periódicos de nanoporos estão sendo intensamente investigados devido à grande expectativa com relação às suas aplicações.

As técnicas litográficas podem ser empregadas para produzir as mais variadas nanoestruturas: fios, tubo, esferas em arranjos altamente ordenados. A litografia permite, em todas as etapas do processamento, elevada precisão e resolução em baixa escala. Contudo, a baixa razão de aspecto das estruturas preparadas e o alto custo limitam o uso dessas técnicas em laboratório.

Por outro lado, o uso de *templates* apresenta-se como uma abordagem simples e barata para a preparação das mais diversas nanoestruturas. O uso de *templates* em rotas sintéticas de novos materiais, concentra-se em dois tipos: membranas poliméricas obtidas por *ion beam* e as membranas de óxido de alumínio poroso. Utilizando-as como hospedeiras, rotas químicas e eletroquímicas vem sendo empregadas para a obtenção de arranjos ordenados das mais diversas configurações geométricas.

Esta tese de doutorado traz a contribuição do nosso grupo nesta área da ciência. Seus objetivos principais são a preparação de eletrodepósitos de cobalto em de alumina porosa

e a investigação de suas propriedades magnéticas. Tendo esses objetivos como foco o trabalho foi conduzido da seguinte forma: (i) preparação das membranas de alumina anódica porosa; (ii) exploração computacional do processo de eletrodeposição de metais em templates porosas; (iii) preparação dos eletrodos de cobalto em alumina anódica e (iv) caracterização magnética do conjunto Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. Segundo esta estrutura, a tese está organizada como descrita a seguir.

A tese é composta de seis capítulos independentes, sendo este o Capítulo 1. O Capítulo 2 é dedicado às membranas de alumina anódica porosa, onde são apresentados os principais resultados referentes ao estudo da preparação do óxido de alumínio poroso utilizando a metodologia da anodização galvanostática. Os resultados estão divididos em três blocos principais: (i) comportamento geral do sistema frente às variáveis de anodização; (ii) o método de anodização em duas etapas e (iii) o crescimento do óxido de alumínio poroso.

O Capítulo 3 apresenta o estudo teórico/computacional sobre o processo de eletrodeposição de metais em ambientes porosos como a alumina anódica porosa. Neste capítulo é apresentado a formulação matemática do problema físico, o modelo matemático, e a metodologia para a solução das equações que compõem o modelo. As principais conclusões referem-se ao efeito dos gradientes difusionais sobre a distribuição de potencial em toda a *template*, a qual definirá a evolução do depósito. O Capítulo 4 concentra-se nos detalhes experimentais da preparação dos depósitos de cobalto por eletrodeposição pulsada galvanostática e potencioestática.

O Capítulo 5 apresenta os principais resultados da caracterização magnética dos eletrodos de cobalto preparados por eletrodeposição pulsada galvanostática e potencioestática. Neste capítulo destacam-se o comportamento de *exchange bias* e o efeito magnetoelástico. Finalmente, o Capítulo 6 encerra a tese com a sumarização dos principais resultados deste trabalho de doutorado.

# Capítulo 2

## Alumina Anódica Porosa

Atualmente, muitos dos métodos de fabricação de materiais focam a preparação de sistemas nanoestruturados ou, no mínimo, de microsistemas. Dentre estas técnicas destacam-se os métodos litográficos e, mais recentemente, os métodos eletroquímicos [1].

A fabricação de estruturas, cujas dimensões são da ordem de centenas de nanômetros, é uma tarefa cara utilizando os métodos litográficos convencionais e pouco prática para a produção em grande escala. Por este motivo é um processo natural a busca por outros métodos, não-litográficos, que possibilitem a produção de materiais nanoestruturados em grande escala e com custos menores. Neste sentido, o método eletroquímico é bastante atraente para a indústria de micro e nanofabricação, devido o seu baixo custo e, principalmente, a alta precisão alcançada em muitos processos, uma vez que é possível controlar, em uma escala muito pequena, densidades de corrente e potencial, sobre uma região interfacial de apenas alguns ângstrons.

A tecnologia eletroquímica deu seus primeiros passos na indústria de eletrônicos a 50 anos atrás com a produção de placas de circuito impresso [1, 2]. Atualmente, esta tecnologia já é empregada no processamento de componentes eletrônicos mais avançados, e também tem encontrado crescente aplicação nas indústrias de fabricação de outros microsistemas.

A microfabricação eletroquímica inclui processos catódicos, anódicos e de circuito aberto. Dentre os processos catódicos destacam-se: a eletrodeposição de metais, ligas e semicondutores; o eletrorevestimento através de máscaras, que consiste na eletrodeposi-

ção seletiva de micro ou nanoestruturas usando litografia para definir formas. Entre os processos anódicos merecem destaque o eletropolimento e a anodização, o último consiste no crescimento de um filme de óxido por polarização.

Dentre os métodos eletroquímicos citados acima, utilizamos a anodização para preparar filmes de óxido de alumínio poroso, que serão descritos com mais detalhes nas seções seguintes. Atualmente, a anodização do alumínio é um dos temas mais explorados dentro da indústria eletroquímica, isto porque este procedimento, em determinadas condições, leva à formação da alumina anódica porosa (AAP) - um sistema altamente ordenado, cuja estrutura pode ser utilizada como *template* para a preparação de novos materiais em escala nanométrica. A flexibilidade e a facilidade, comparados com os métodos convencionais de litografia, faz da utilização de membranas de alumina anódica uma ferramenta útil para a preparação de diversos materiais nanoestruturados. Contudo, tem-se que considerar o importante papel da eletroquímica na compreensão da formação de sistemas tão complexos, tais como a alumina anódica, assim como os processos envolvidos na eletrodeposição em *templates* de metais, ligas e semicondutores.

Este capítulo da tese é dedicado à apresentação do sistema alumina anódica porosa. Na sequência faz-se uma breve introdução sobre óxidos de metais válvulas, seguida pelo tópico de anodização do alumínio, onde traça-se um histórico do tema apresentando de forma sucinta as principais contribuições. A Seção 2.2 apresenta os detalhes experimentais da metodologia empregada para a preparação das membranas de alumina anódica porosa. Na Seção 2.3 são apresentados os principais resultados desta etapa do trabalho. O capítulo encerra-se com a Seção 2.4, onde as principais conclusões são apresentadas.

## 2.1 Filmes de Óxido Anódico de Metais Válvulas

Alumínio, titânio, nióbio, vanádio, zircônio, háfnio são classificados como metais válvulas. A superfície destes metais está sempre coberta por um filme de óxido de poucos nanômetros (1 – 5 nm dependendo do metal) que se forma quando expostos ao ar [3].

Segundo Chappell e Leach [4], um metal válvula é aquele que, quando polarizado catodicamente em um eletrólito apropriado, a corrente flui com facilidade, enquanto que quando polarizado anodicamente a corrente cai até atingir um valor estacionário. Conside-

rando a curva densidade de corrente versus potencial apresentada na Figura 2.1 proposta por Vetter [5], é possível identificar quatro regiões distintas durante a polarização de metais.

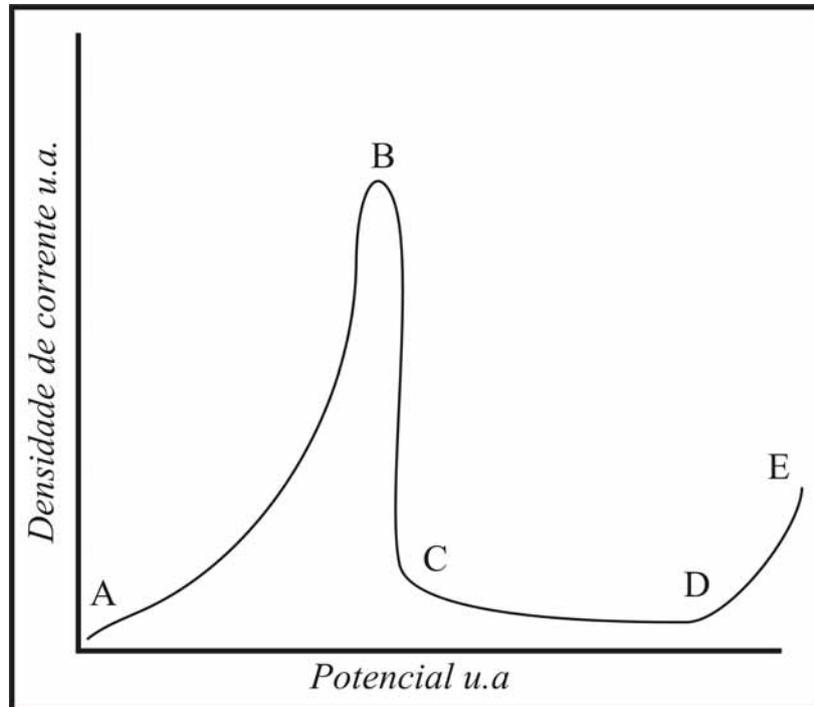


Figura 2.1: Curva típica de densidade de corrente em função do potencial, apresentando as regiões ativa, passiva e transpassiva que podem estar presentes durante a polarização de metais [1].

As regiões identificadas na curva de polarização acima são as seguintes:

- (i) região AB: região ativa, caracterizada pelo aumento da densidade de corrente;
- (ii) região BC: transição ativa/passiva, onde observa-se a queda da densidade de corrente;
- (iii) região CD: região passiva, a densidade de corrente mantém-se num valor estacionário;
- (iv) região DE: região transpassiva, a densidade de corrente volta a crescer.

A transição ativa/passiva não é observada durante a polarização de metais válvulas. Provavelmente, devido ao filme de óxido preexistente, o potencial de circuito aberto do sistema

encontra-se acima daquele correspondente à região passiva.

Dentre os metais com propriedades passivantes, temos:

1. um grupo composto por Fe, Ni, Cr e outros, cujos filmes de óxido são poucos espessos mesmo quando polarizados anodicamente;
2. o segundo grupo é composto pelos metais válvulas, os quais estão protegidos por um filme de óxido formado espontaneamente quando expostos ao ar. A polarização anódica destes metais leva à formação de filmes de óxido espessos. A espessura final do filme pode atingir até micrômetros dependendo do metal e das condições de anodização, no entanto, o crescimento do óxido pode ser interrompido pelo fenômeno de ruptura eletrolítica.

Devemos distinguir entre a ruptura elétrica, que ocorre quando o óxido faz parte de um dispositivo eletrônico, tal como um capacitor, neste caso fala-se em ruptura dielétrica e àquela que pode ocorrer durante o crescimento do óxido. O primeiro caso é chamado de ruptura filamentar e o segundo ruptura eletrolítica [6]. A partir da análise das curvas de potencial em função do tempo é possível inferir sobre a possível presença dos processos de ruptura eletrolítica. A Figura 2.2 apresenta quatro curvas típicas do potencial em função do tempo.

A Figura 2.2A é característica da anodização realizada em eletrólitos que não dissolvem o filme de óxido e, neste caso o potencial aumenta linearmente até um valor máximo, a partir do qual o filme se rompe eletroliticamente. Este potencial é chamado de potencial de ruptura. A Figura 2.2B pode ser considerada um caso particular da cinética apresentada na Figura 2.2A, com uma mudança na velocidade de crescimento do filme até atingir o potencial de ruptura. A Figura 2.2C é resultado da anodização num meio eletrolítico capaz de dissolver o filme de óxido. Esta cinética de crescimento caracteriza-se por um aumento inicial do potencial, seguido de uma transição suave para um valor de potencial estacionário. O óxido, neste caso, apresenta uma estrutura porosa e não sofre ruptura eletrolítica.

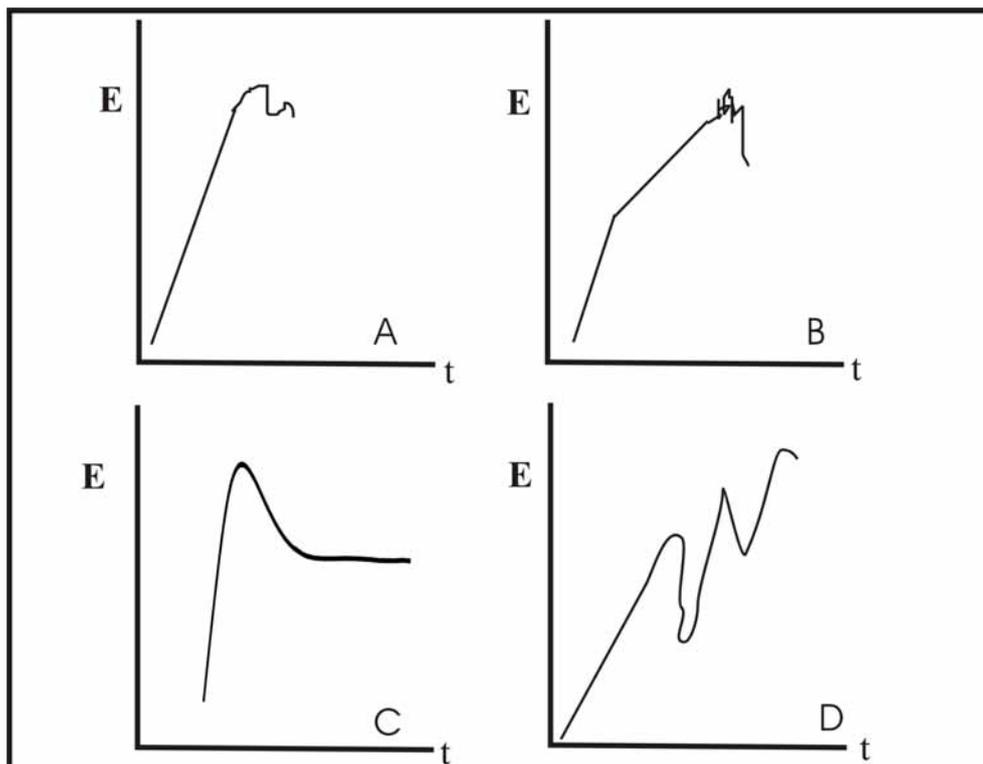


Figura 2.2: Curvas características do potencial em função do tempo para diferentes condições de anodização galvanostática.

Parkhutik e colaboradores [6], observaram que durante a anodização do alumínio o aumento do pH levou à transição da cinética apresentada em C (crescimento de filme poroso) para aquela apresentada em A (ruptura eletrolítica), evidenciando o importante papel dos prótons no processo de dissolução do filme de óxido. A Figura 2.2D é observada quando ocorre um crescimento "oscilatório" do óxido, por exemplo, durante a anodização de silício em soluções ácidas. Segundo Parkhutik [6], as oscilações de potencial, neste caso, não são resultado da ruptura, mas causadas por dissolução e crescimento simultâneo do filme. Os modelos propostos para a ruptura eletrolítica foram construídos com base naqueles para o fenômeno de ruptura dielétrica observada em dielétrico de estado sólido. Os modelos para a ruptura de filmes de óxido durante o crescimento anódico baseiam-se na hipótese de que a ruptura está associada a processos eletrônicos que ocorrem na interface óxido/eletrolito. Dentre estes podemos citar:

1. o modelo da "avalanche" de elétrons de Ikonopisov [7];
2. o modelo para a ruptura considerando a incorporação aniônica; e
3. o modelo de ruptura mecânica.

O modelo de Ikonopisov [7] baseia-se na injeção de elétrons na banda de condução do óxido, durante a anodização, através da interface óxido/eletrólito. Alguns elétrons são acelerados pelo campo elétrico, deslocando outros elétrons por colisão. Estes deslocamentos sucessivos provocam a “avalanche” de elétrons, responsável pela destruição do filme.

Por outro lado, o segundo modelo, proposto por Albella [8], leva em consideração a incorporação de ânions. De acordo com este modelo: os elétrons primários da “avalanche” são resultado da ionização das impurezas aniônicas incorporadas no óxido, assim a ruptura é auxiliada pela “avalanche” desses elétrons primários; as espécies aniônicas consomem parte da corrente anódica. De um modo geral, apenas mais um parâmetro, neste caso, a incorporação de ânions, foi considerado em relação à proposta de Ikonopisov [7].

O terceiro modelo citado é, na verdade, uma descrição do fenômeno de ruptura mecânica proposta por Di Quarto *et al.* [9]. Segundo o autor, a ruptura mecânica antecede a ruptura eletrolítica e leva à uma redução na velocidade de crescimento do óxido. A ruptura mecânica ocorre quando a espessura atinge um valor crítico, no qual a tensão acumulada supera a resistência do óxido.

### 2.1.1 Anodização do Alumínio

A história da oxidação eletroquímica do alumínio é anterior ao início do século XX [10]. O tratamento anódico do alumínio foi intensamente investigado para obter camadas protetoras e decorativas sobre sua superfície [10]. Mais recentemente, aplicações da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com elevada área superficial e uma distribuição de tamanho de poro relativamente estreita têm sido exploradas [11]. Muitas tentativas para fabricar membranas inorgânicas foram relatadas [12–14], mas sem dúvida alguma, a alumina porosa é uma das *templates* mais promissoras para a síntese de nanofios e/ou nanotubos com diâmetro controlado e elevadas razões de aspecto [15–17]. Além disso, ela pode ser usada como cristal fotônico bidimensional [20].

Muitas patentes foram apresentadas antes de 1950 com relação à anodização do alumínio. Desde então, processos anódicos baseados em ácidos crômico, sulfúrico e oxálico como eletrólitos vem sendo cuidadosamente explorados [21]. Uma patente britânica re-

gistrada em 1923, em nome de Bengough e Stuart é reconhecida como a primeira sobre o uso de tratamento anódico para proteger o alumínio e suas ligas da corrosão [22]. Em 1936, Caboni inventou o método de colorir alumínio usando dois processos eletroquímicos consecutivos: anodização em ácido sulfúrico seguido da aplicação de corrente alternada em uma solução contendo íons metálicos [23].

O desenvolvimento da técnica de microscopia levou a uma maior compreensão da estrutura da alumina anódica porosa. Em 1953, Keller e colaboradores apresentaram o famoso artigo onde a estrutura da alumina anódica porosa é descrita como um arranjo de células hexagonais consistindo de uma camada barreira e uma porosa [24]. Ainda neste trabalho, foi demonstrada a relação entre o potencial aplicado e as características geométricas da estrutura porosa, tais como a espessura da parede do poro. Este modelo foi a base para estudos iniciais que permitiram um melhor entendimento das propriedades químicas e físicas do sistema da alumina porosa, ainda que, este sistema, apesar dos anos de investigação, apresente grandes desafios para a comunidade científica.

Em 1969, um artigo de revisão tratando de filmes de óxido anódico sobre alumínio foi publicado por Diggle [10]. Aspectos estruturais com relação à incorporação de ânions e quantidade de água no óxido e modelos teóricos dos mecanismos de formação do óxido do tipo barreira e do tipo poroso estão descritos em detalhes neste trabalho. Recentemente, Sulka [25] apresentou uma extensa revisão sobre a formação de alumina anódica porosa .

Entre 1970 e 1990, destacam-se os trabalhos liderados por Thompson e Wood sobre o mecanismo de crescimento de filmes de alumina utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Os autores usaram métodos de marcadores para a determinação do número de transporte dos íons  $Al^{3+}$  e  $O^{2-}$  e inferir sobre a distribuição aniônica dentro do filme de óxido ao longo da anodização [26–28]. Um dos trabalhos resultante destas investigações, publicado por O’Sullivan e Wood, é um dos artigos mais citados sobre anodização de alumínio para obter alumina porosa [29]. Muitos grupos de pesquisa dedicaram-se paralelamente [30–32] ao estudo do mecanismo de formação da estrutura porosa da alumina anódica. De uma maneira geral, um mecanismo de instabilidade em termos do campo elétrico na interface metal/óxido é considerado ser o responsável pela formação dos poros no óxido de alumínio do tipo barreira. Os autores defendem que a modelagem teórica

do mecanismo de formação de poro em alumina é análogo aqueles para outros materiais porosos que podem ser obtidos via um tratamento anódico, por exemplo, silício poroso.

Baseando-se em um processo de replicação em duas etapas, uma membrana de alumina porosa altamente ordenada foi preparada por Masuda e Fukuda em 1995 [36]. Esta descoberta foi um marco na preparação de estruturas de alumina porosa com multodomínios com estreita distribuição de tamanho de poro e razões de aspecto extremamente elevadas. Dois anos mais tarde, combinando anodização e metodologias de nanoidentificação, eles apresentaram, pela primeira vez, a preparação de uma estrutura porosa com monodomínio [36].

Os trabalhos do grupo do Masuda [36–41] colocaram o sistema alumina anódica porosa em uma posição de destaque dentre as *templates* para a preparação dos mais diversos materiais. Atualmente, dezenas de grupos, independentemente, utilizam o método relatado por Masuda e Fukuda [36], anodização potencioestática em duas etapas (*two-step anodization*), para a preparação de alumina anódica. Isto reforçou a importância das pesquisas básicas no que tange à busca por uma compreensão profunda dos mecanismos envolvidos na formação de uma estrutura com tal ordenamento.

## 2.2 Detalhes Experimentais

### 2.2.1 Informações Gerais

O principal conjunto de resultados que será apresentado neste capítulo refere-se à preparação de filmes de alumina anódica porosa utilizando o método galvanostático de crescimento. Quando este não for o caso, a condição potencioestática estará explícita. As anodizações foram realizadas em soluções de ácidos fosfórico, sulfúrico e oxálico sob vigorosa agitação em uma célula eletroquímica convencional termostaticada. A Figura 2.3 apresenta um esquema da célula eletroquímica utilizada para a realização das anodizações. Como contra-eletrodos foram utilizados duas placas de platina de área de  $1,5\text{ cm}^2$ , dispostos simetricamente e paralelos em relação ao eletrodo de trabalho. Como eletrodo de trabalho foram utilizados substratos de alumínio de área geométrica de  $1\text{ cm}^2$  ( $0,5\text{ cm} \times 1,0\text{ cm}$ ) e espessura de  $0,1\text{ mm}$  da marca “Alfa Aesar” (99,99% de pureza).

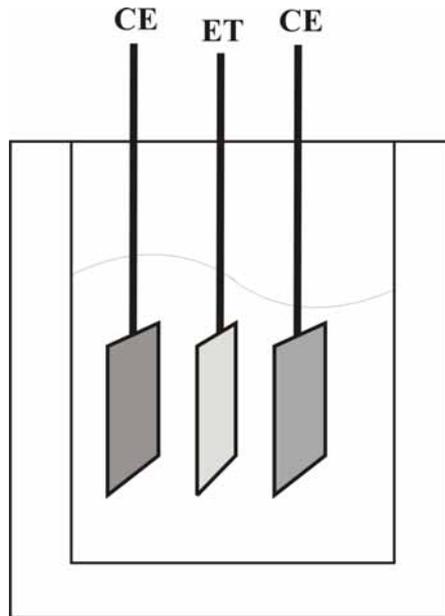


Figura 2.3: Esquema de uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos, sendo dois contra eletrodos (**CE**) e um eletrodo de trabalho (**ET**).

As polarizações anódicas foram realizadas utilizando uma fonte de corrente de 40 mA construída no laboratório, monitorando a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo durante a anodização. A aquisição dos dados foi feita utilizando um multímetro HP 34410A. As curvas de potencial são apresentadas em função da densidade de carga e não em função do tempo. Este tipo de representação permite comparar curvas de anodização realizadas em diferentes densidades de corrente e verificar qual o efeito da densidade de corrente sobre pontos característicos da curva, tais como: potencial de máximo, coeficiente angular da região linear, potencial de estado estacionário.

Antes de cada anodização, os substratos de alumínio são submetidos a um pré tratamento, o qual consiste de limpeza em acetona por 10 minutos em ultra-som e eletropolimento. O eletropolimento é realizado potenciostaticamente durante 2 minutos a 15 V, em uma solução contendo 75 % de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) e 25 % de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) [25].

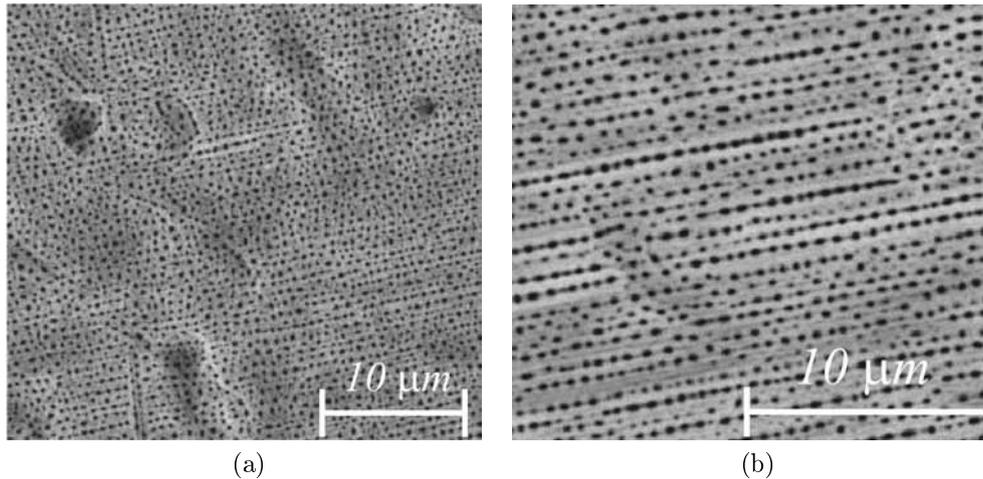


Figura 2.4: Micrografias dos filmes de alumina anódica porosa obtidos a partir da anodização de substrato de Al não eletropolido. Anodizações foram realizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  (a)  $10^\circ\text{C}$  e (b)  $25^\circ\text{C}$ .

A etapa de eletropolimento é fundamental para a obtenção de superfícies metálicas reprodutíveis. Os filmes preparados em substratos não eletropolidos apresentam muitas irregularidades ao longo de toda a superfície. A Figura 2.4 apresenta micrografias dos filmes de alumina anódica porosa preparados a partir de substratos não eletropolidos. A análise da superfície externa do óxido revela uma estrutura porosa bastante irregular com os poros orientados segundo “marcas”, provavelmente, resultantes do pré-tratamento superficial do substrato metálico. Segundo Bandyopadhyay *et al.* [42], o padrão espacial observado após a anodização se forma durante o eletropolimento. Os autores analisaram a superfície de um filme de Al evaporado sobre Si após eletropolimento utilizando a técnica de Microscopia de Força Atômica (MFA). O processo de eletropolimento pode ou não levar ao ordenamento espacial dependendo do tempo e do potencial aplicado. Os autores concluíram que é possível obter diversos padrões de ordenamento espacial controlando o potencial e o tempo de eletropolimento.

### 2.2.2 Anodização em duas etapas

Dentre os estudos realizados, está a preparação de filmes de alumina porosa utilizando o método de anodização em duas etapas em modo galvanostático. A rotina de preparação dos filmes de alumina anódica porosa utilizando o método de anodização em duas etapas está representada no fluxograma da Figura 2.5.

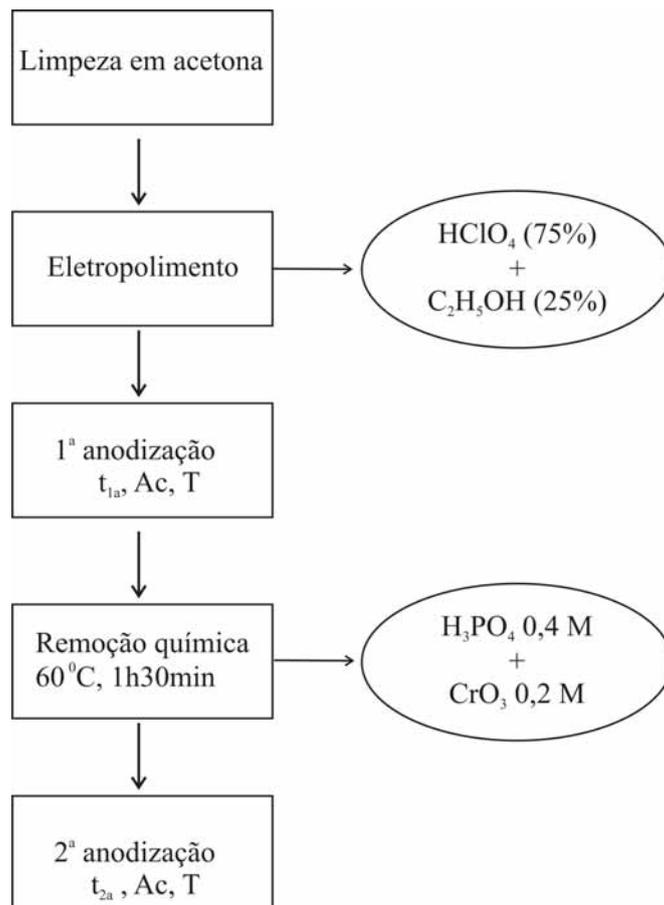


Figura 2.5: Fluxograma esquematizando as etapas envolvidas na preparação de membranas de alumina anódica porosa em duas etapas de anodização.

No esquema,  $t$  é o tempo de anodização,  $Ac$  é o eletrólito utilizado,  $i/E$  é a densidade de corrente ou o potencial aplicado dependendo do modo de anodização empregado e  $T$ , a temperatura em que a anodização foi conduzida. O óxido formado durante a primeira anodização é removido quimicamente. Para remover o óxido, o eletrodo é imerso em uma solução de  $H_3PO_4$  (ácido fosfórico)  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e  $CrO_3$  (óxido de cromo VI)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  a  $60^\circ\text{C}$  durante 40 minutos. Após a limpeza do eletrodo para remover todo o resíduo de cromo, realiza-se a segunda anodização.

### 2.2.3 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica das membranas de alumina anódica porosa foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio ZEISS, modelo DSM 940 A no Laboratório de caracterização morfológica do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica-LIEC da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

A análise da vista superior das membranas não requer nenhum tratamento especial.

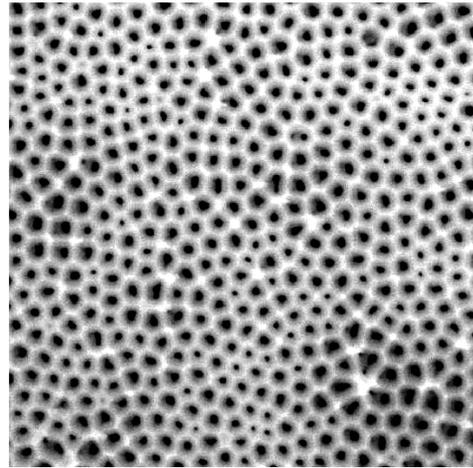
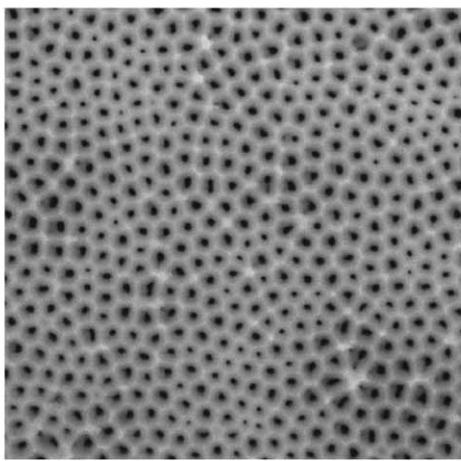
Após a anodização, as amostras são lavadas com água destilada e secas. Contudo, para análise da vista lateral o substrato metálico remanescente deve ser removido. Nesta etapa, utilizamos um procedimento onde o metal é dissolvido e o óxido permanece intacto. Este ataque químico é realizado em uma solução saturada de cloreto mercúrico ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Para evitar que todo metal seja atacado e a membrana perca sustentação mecânica, a amostra é protegida com esmalte e, em seguida, uma das laterais é exposta à solução de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  por, aproximadamente, 6 segundos. A amostra é lavada para retirar todo resíduo de Hg.

#### **2.2.4 Tratamento das Imagens de Microscopia para a Quantificação da Distribuição de Tamanho de Poro**

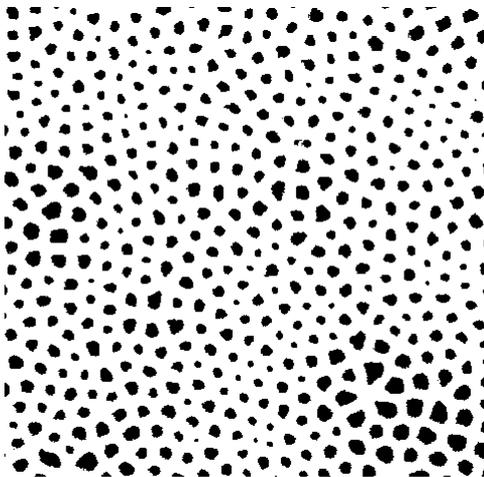
A quantificação dos poros a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o programa ImageJ. As etapas envolvidas no tratamento das imagens estão representadas na Figura 2.6.

Inicialmente, a imagem tem o brilho e contraste ajustados para uma melhor definição dos poros. Faz-se, então, o ajuste da escala da imagem de acordo com o aumento em que foi obtida. Após estas definições, a região do poro é separada e binarizada (Figura 2.6c). Após a binarização é feita a quantificação da área de cada poro (Figura 2.6d). Os poros que tocam as bordas da imagem não são contabilizados. Além disso, a área mínima de um poro, é definida para evitar que possíveis “resíduos” sejam contabilizados. A contagem dos poros é feita da esquerda para a direita e de cima para baixo.

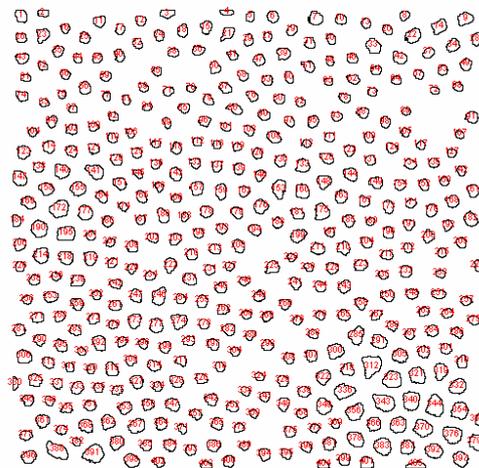
Em algumas condições experimentais da investigação da versão galvanostática do método de anodização em duas etapas foram obtidas membranas que apresentam duas redes de poros sobrepostas (Subseção 2.3.2). A Figura 2.7 apresenta a micrografia de uma membrana de alumina anódica com duas cadeias porosas distintas.



(a) Micrografia original sem barra de escala (b) Determinação da faixa de tons de cinza.



(c) Binarização da imagem



(d) Quantificação da área dos poros

Figura 2.6: Etapas envolvidas no processo de quantificação da área média de cada poro a partir de uma imagem de microscopia eletrônica de varredura. Em: (a) imagem original; (b) definição da escala de tons de cinza; (c) imagem binarizada e (d) contagem dos poros.

Utilizando a metodologia apresentada anteriormente não é possível quantificar tamanho de poro da cadeia porosa inferior, em função da dificuldade em definir os limites das paredes dos poros nesta rede. Quanto à cadeia superior, a quantificação precisa do tamanho de poro requer a separação das redes porosas. Para isso foi desenvolvido, usando os programas Gimp e ImageJ, um procedimento de tratamento de imagem que permitiu a separação das duas cadeias porosas e, conseqüentemente, a quantificação do tamanho de poro da cadeia superior. A Figura 2.8 apresenta o fluxograma com as etapas envolvidas no tratamento das imagens de membranas que apresentam tal configuração morfológica.

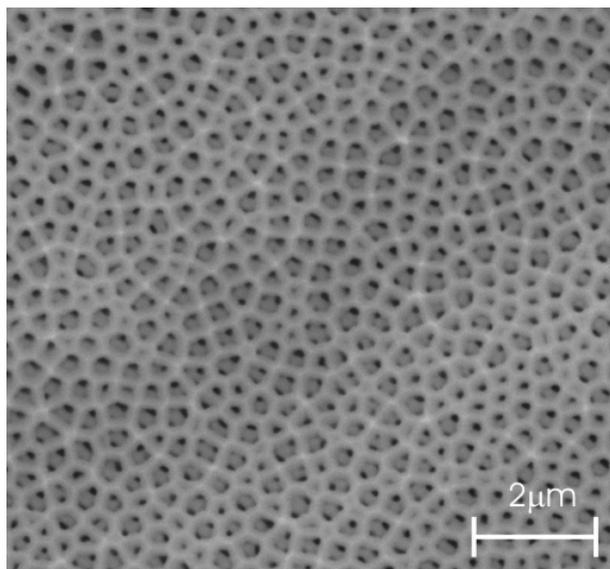


Figura 2.7: Micrografia da vista superior de uma membrana de alumina anódica porosa que apresenta as duas redes porosas sobrepostas.

Primeiramente, a imagem original é transformada em uma imagem binária (1). Antes da binarização da imagem original é preciso ajustar o *threshold*, de modo que a imagem resultante do processo de binarização corresponda à camada porosa superior da micrografia original. A diferença (2) entre a imagem original (a) e a imagem binária da camada superior (b) resulta na imagem apresentada em (c). Em (c) observa-se claramente que a camada superior foi destacada da imagem original. Este procedimento realça a área exposta de membranas com duas cadeias porosas sobrepostas. Em seguida (3) a imagem em (c) é binarizada. Neste estágio, as redes porosas superior e inferior estão separadas. A sobreposição das imagens (b) e (c), convenientemente coloridas, é apresentada em (e), onde pode ser observada a reconstrução da imagem original (a). O detalhe da Figura 2.8 mostra a sobreposição das imagens (b) e (c), juntamente com a imagem original colocada na mesma região. Observa-se que os recursos gráficos não modificaram os aspectos morfológicos da estrutura porosa. Após as etapas (1) e (3), a área dos poros é quantificada. É importante enfatizar que as partículas em (d) não são poros verdadeiros, uma vez que não podemos defini-los devido à sobreposição das cadeias porosas. No entanto, a área dessas partículas, considerando-as como poros verdadeiros, foi quantificada com o objetivo de determinar a fração da área exposta. A quantificação dos poros é feita com o auxílio do programa ImageJ.

O procedimento descrito acima foi utilizado para o tratamento de todas as imagens de membranas de alumina anódica com duas camadas porosas sobrepostas. Da mesma forma, esta metodologia pode ser empregada para a análise de qualquer imagem que apresente duas regiões distintas sobrepostas.

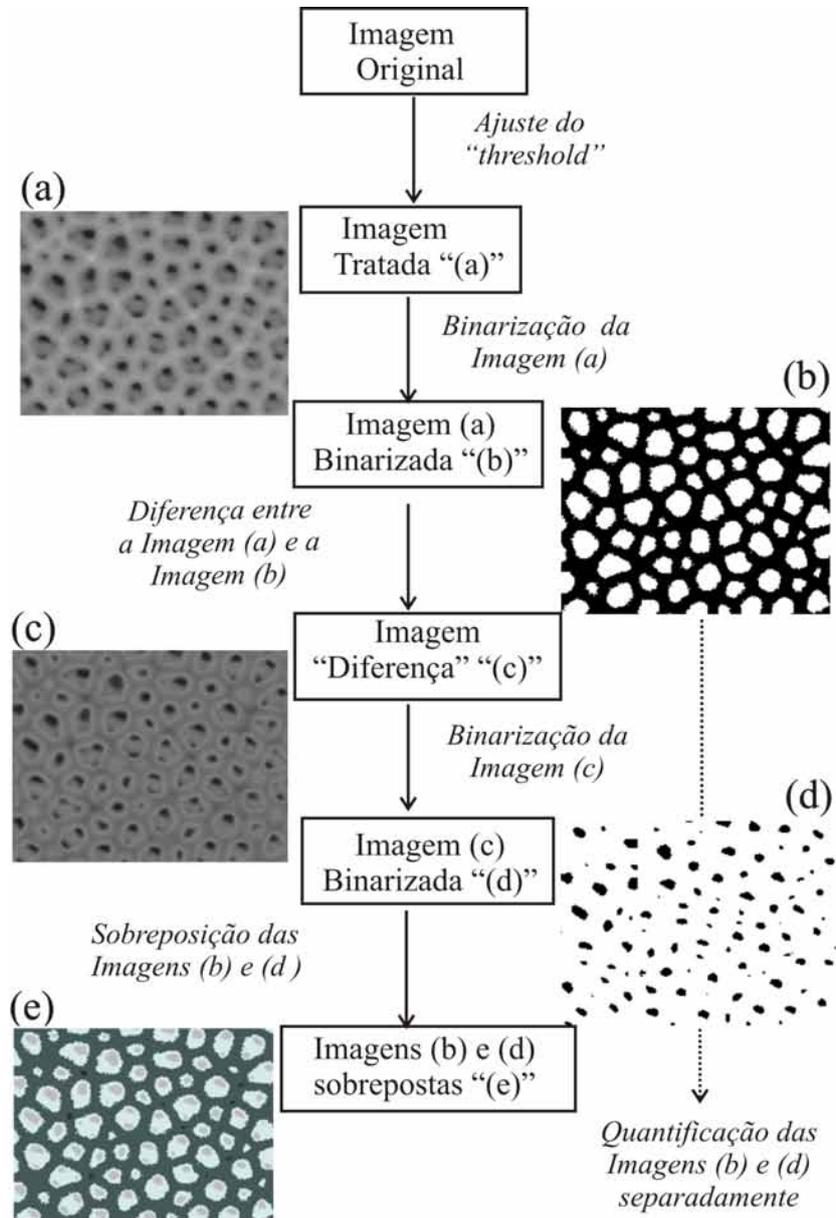


Figura 2.8: Fluxograma esquematizando o procedimento utilizado para a separação da camada porosa superior da inferior. (a) Imagem original tratada. (b) Imagem binária da cadeia porosa superior. (c) Imagem resultante da diferença entre a imagem original e a imagem binária mostrada em (b). (d) Imagem binária da camada porosa inferior. (e) Imagens “b” e “d” sobrepostas.

## 2.3 Resultados e Discussões

### 2.3.1 O Sistema Alumina Anódica Porosa

A Figura 2.9 apresenta uma curva típica da diferença de potencial versus densidade de carga da anodização do alumínio em meio de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Esta curva caracteriza-se por uma região linear nos instantes iniciais da polarização, uma região de transição e um patamar de potencial. Este perfil de potencial é característico de anodizações realizadas em temperaturas maiores que  $20^\circ\text{C}$ . A transição suave da região linear para o patamar de potencial não é observada quando a anodização é conduzida em baixas temperaturas em ácido fosfórico. Nesta condição, observa-se intensa oscilação de potencial a partir do máximo de potencial, como pode ser visto no detalhe da Figura 2.10.

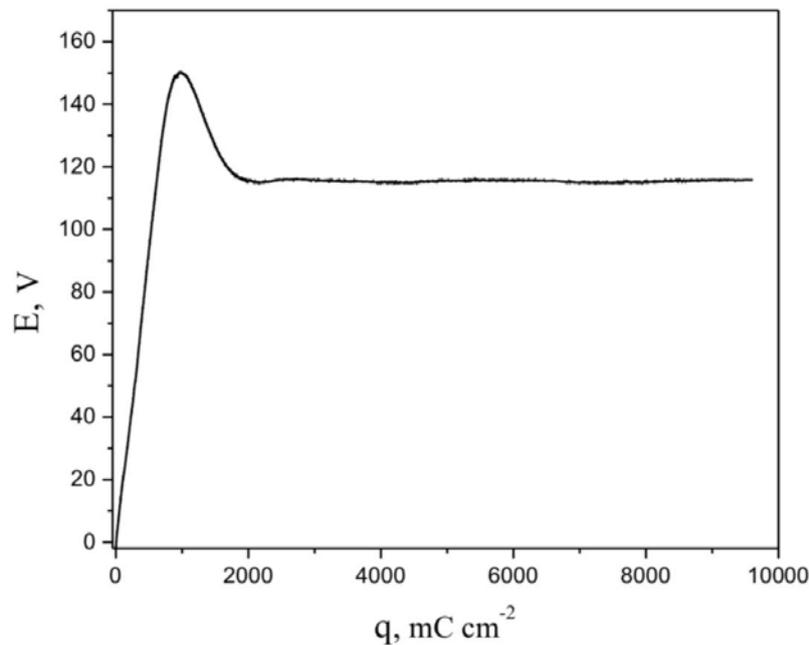


Figura 2.9: Diferença de potencial versus densidade de carga típica da anodização do alumínio em ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .

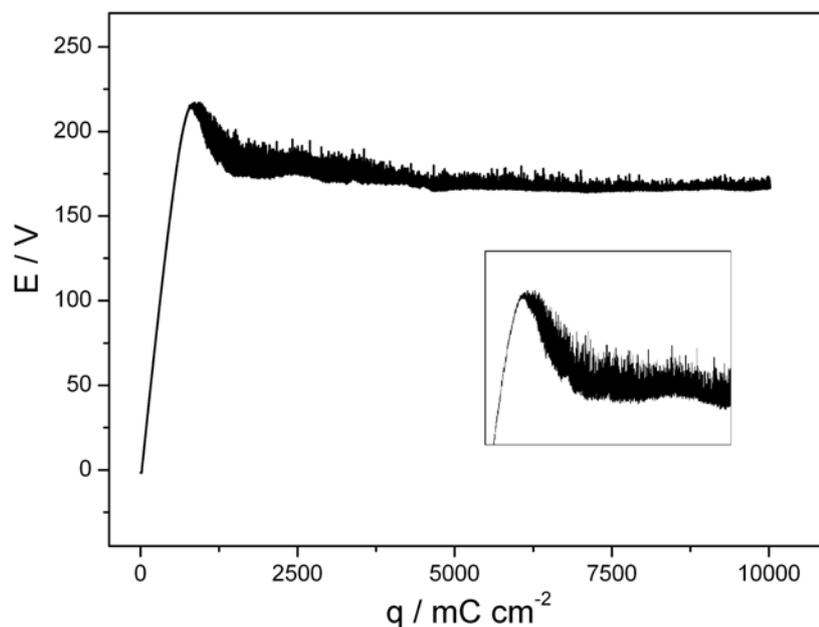


Figura 2.10: Curva de potencial versus densidade de carga da anodização realizada em ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10^\circ\text{C}$ . No detalhe, ampliação da região de transição.

As oscilações de potencial são acompanhadas por um processo de corrosão localizada do substrato metálico no início da anodização. Este fenômeno de corrosão localizada é tão intenso que o substrato chega a ser perfurado. Este pode ser um resultado do crescimento acelerado do óxido, o que levaria à ruptura mecânica devido à rápida expansão provocada pela diferença em volume molar entre o óxido de alumínio e o metal. No entanto, mesmo as anodizações realizadas a densidades de corrente menores levaram a corrosão localizada e ruptura mecânica do eletrodo. A curva da diferença de potencial versus densidade de corrente da anodização realizada em ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $10^\circ\text{C}$  é apresentada na Figura 2.11, onde observa-se, em menor amplitude, as oscilações de potencial.

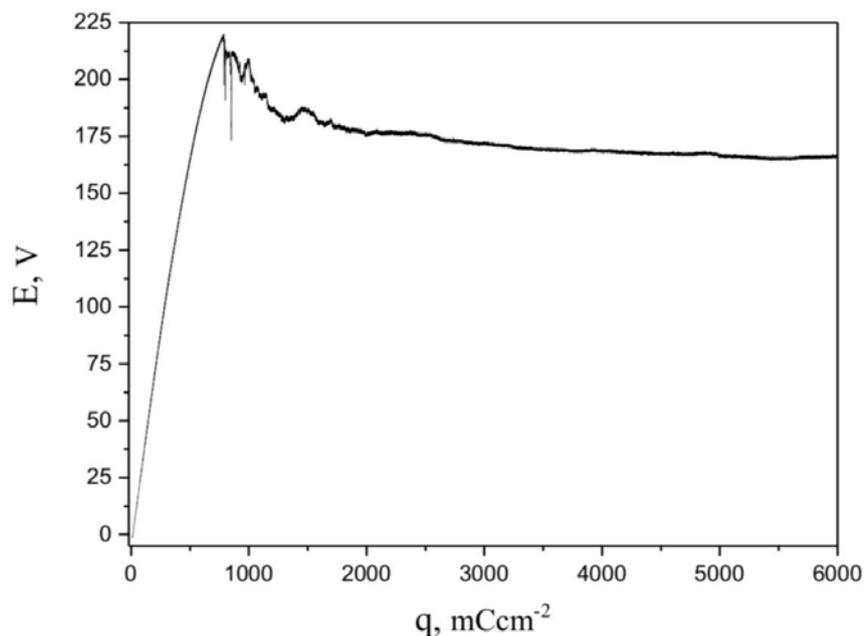


Figura 2.11: Diferença de potencial versus densidade de carga da anodização realizada nas seguintes condições:  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10^\circ\text{C}$ .

As oscilações de potencial não são observadas somente nas curvas de anodização realizadas em baixas temperaturas, uma vez que a ampliação de qualquer região de uma curva de anodização típica, como aquela da Figura 2.9, revela, em menor intensidade, tais oscilações de potencial. Sendo assim, não podemos relacionar a presença das oscilações de potencial com a corrosão localizada, uma vez que o fenômeno de ruptura mecânica do eletrodo, provocada pela corrosão localizada, só é observado durante a anodização em ácido fosfórico realizada em baixas temperaturas.

A Figura 2.12 apresenta as curvas de diferença de potencial versus densidade de carga obtidas a  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$ . Observa-se que o valor do máximo de potencial diminui com o aumento da temperatura. Uma vez que, a espessura do filme de óxido formado é uma função do máximo de potencial [6, 10, 43], os filmes formados em temperaturas maiores são menos espessos. Isto é resultado do processo de dissolução do óxido que é acelerado com o aumento de temperatura.

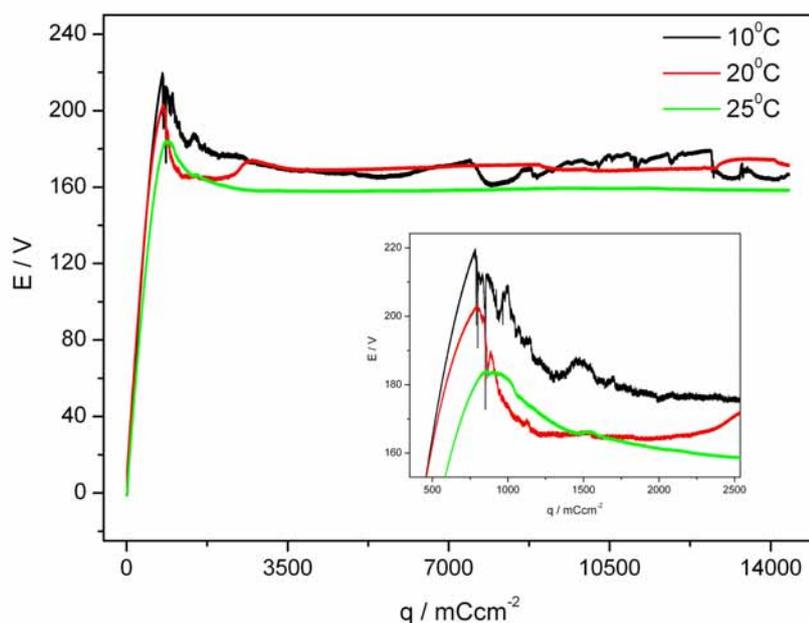


Figura 2.12: Diferença de potencial versus densidade de carga referente às anodizações realizadas a  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A análise morfológica das amostras preparadas nas condições descritas acima, mostra que a ruptura mecânica ocorre nos instantes iniciais da anodização. As Figuras 2.13a e 2.13b apresentam as micrografias das regiões do eletrodo onde houve corrosão localizada e da região, na mesma amostra, onde não foi observada o processo de corrosão, respectivamente. Na Figura 2.13a, observamos somente as “marcas”, ou seja, as “posições” onde os poros se formariam, enquanto que nas regiões sem corrosão localizada tem-se o desenvolvimento da estrutura porosa.

Da mesma forma, foram realizadas anodizações em ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nas mesmas condições daquelas realizadas em ácido fosfórico. A Figura 2.14 apresenta uma curva de anodização em ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10^{\circ}\text{C}$ . Neste caso, não se observa corrosão localizada, contudo as oscilações de potencial estão presentes nas curvas de anodização. Este resultado corrobora a hipótese de que não podemos associar a corrosão localizada apenas com as oscilações de potencial, é preciso considerar o papel do eletrólito, uma vez que os resultados preliminares mostram que a corrosão localizada não é resultado, apenas, da baixa temperatura.

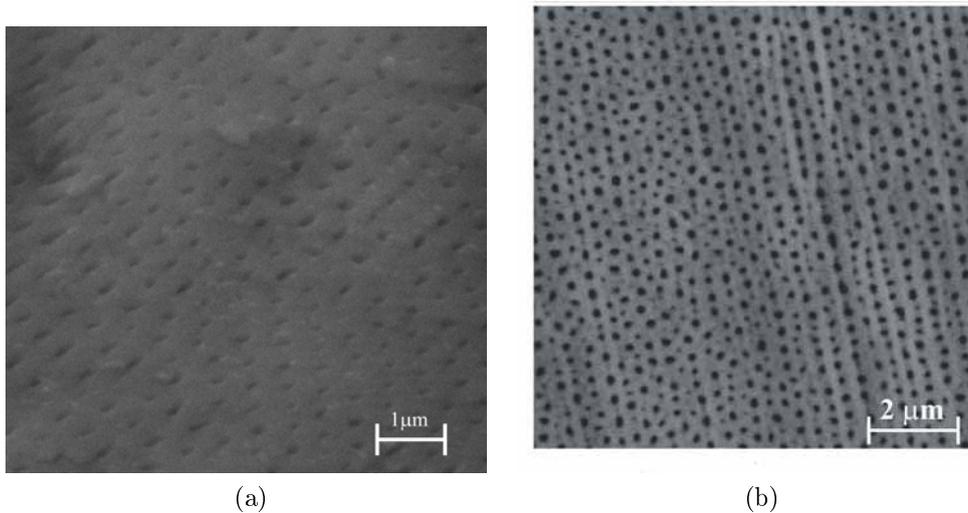


Figura 2.13: Micrografias da estrutura porosa da alumina anódica porosa: (a) sobre a corrosão localizada e (b) região da amostra onde não houve corrosão localizada. Anodização realizada em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10^\circ\text{C}$ .

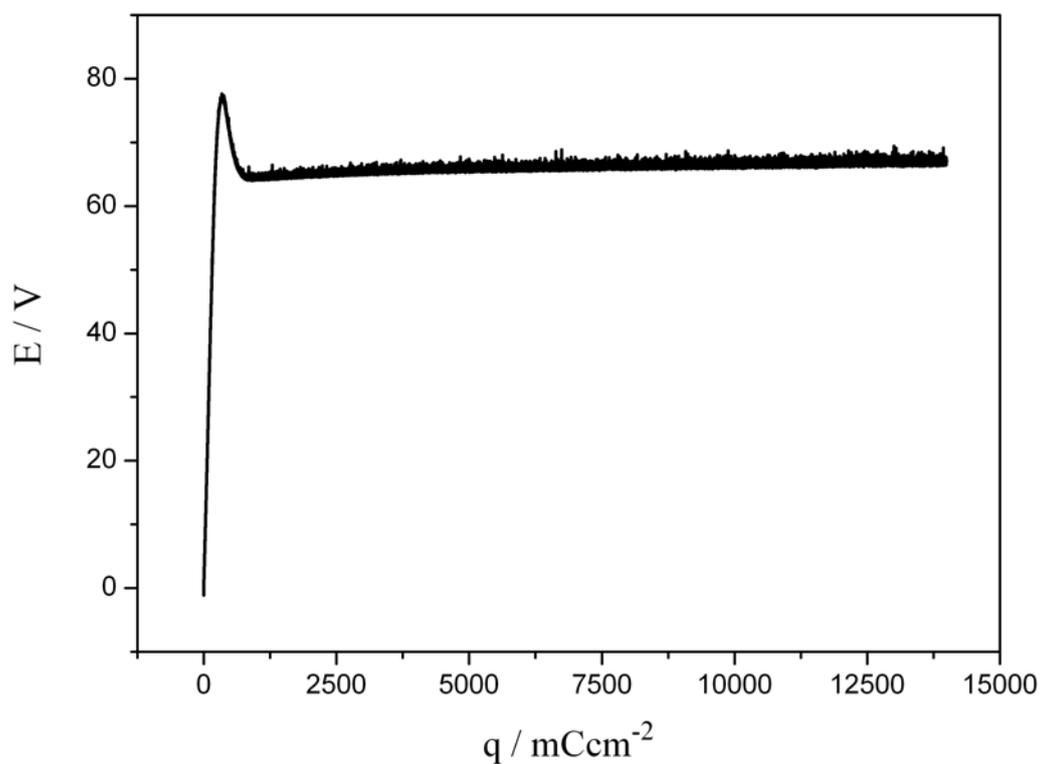


Figura 2.14: Curva de potencial em função da densidade de carga da anodização realizada em ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10^\circ\text{C}$ .

A temperatura de anodização é um parâmetro importante na determinação da espessura final do filme. De uma forma geral, filmes porosos formados em baixas temperaturas

são mais espessos e compactos enquanto que aqueles formados em temperaturas altas (50 – 70 °C) são filmes finos [10]. Nesta etapa do trabalho, foram realizadas anodizações em cinco temperaturas distintas: 10, 20, 30, 40 e 50 °C em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> e 4 mA cm<sup>-2</sup> durante 40 minutos, cujas curvas da diferença de potencial em função da densidade de carga são apresentadas na Figura 2.15. Observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, para uma mesma carga, o potencial atingido é menor.

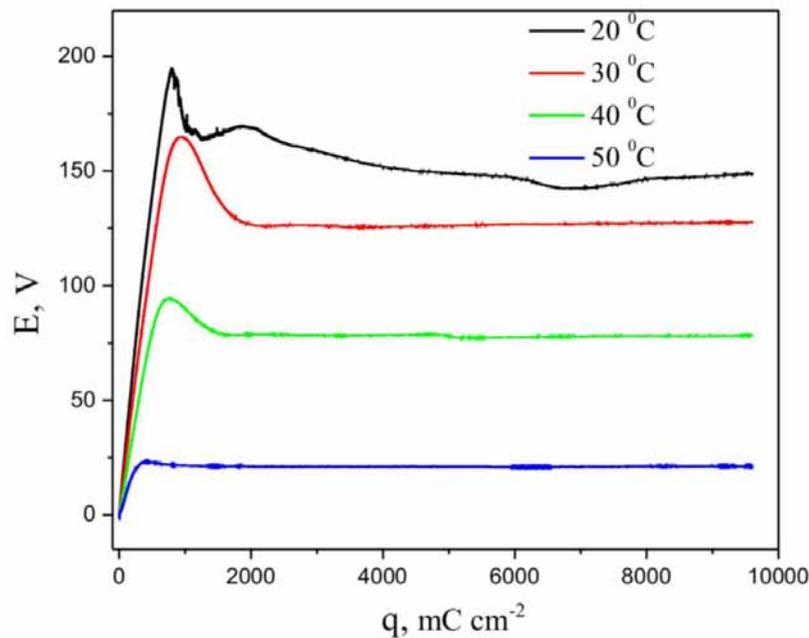


Figura 2.15: Curvas de potencial em função da densidade de carga referentes às anodizações realizadas a 20 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> a 4 mA cm<sup>-2</sup>.

A dependência da velocidade de crescimento, dada por  $\delta E/\delta q$ , e do valor máximo de potencial ( $E_{max}$ ) com a temperatura estão representadas nas Figuras 2.16 e 2.17, respectivamente. A quantidade  $\delta E/\delta q$  corresponde ao coeficiente angular da região linear na curva de potencial em função da densidade de carga antes da formação dos poros. Considerando que, no intervalo em que  $\delta E/\delta q$  foi calculado, tem-se apenas a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barreira e que a espessura do óxido de alumínio pode ser expressa em termos do recíproco da capacitância, podemos afirmar que a espessura da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diminui com o aumento da temperatura.

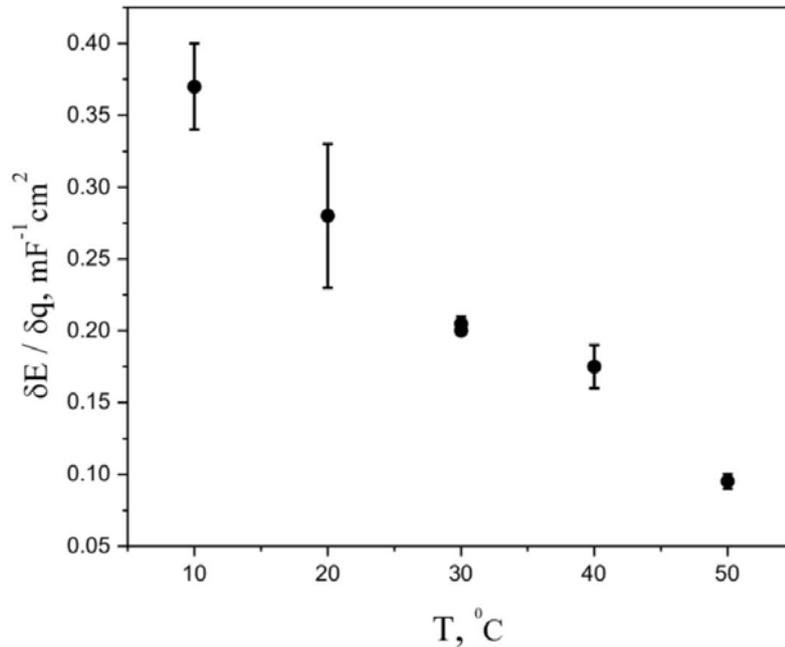


Figura 2.16: Variação de  $\delta E / \delta q$  em função da temperatura de anodização. Esta grandeza foi calculada considerando o início da anodização até 70 s ( $280 \text{ mC cm}^{-2}$ )

Segundo Thompson [44], a velocidade de aumento do potencial durante anodização galvanostática a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  é de  $2,3 \text{ V s}^{-1}$  ou  $0,46 \text{ mF}^{-1} \text{ cm}^2$  quando a eficiência de corrente é 100%. O aumento da temperatura diminui a eficiência de corrente<sup>1</sup>, uma vez que o processo de dissolução do óxido é acelerado. Reduzindo, assim, a quantidade de íons  $\text{Al}^{3+}$  que contribuem efetivamente para o crescimento do óxido.

Outra questão que precisa ser colocada é o fato de que ocorre dissolução do óxido nos estágios iniciais de anodização. Mas, este processo de dissolução diferentemente da dissolução assistida pelo campo, deve ser uniforme, uma vez que neste intervalo de tempo (0 a 70 s) tem-se, somente, a formação de filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barreira. O processo de dissolução deve ser uma consequência indireta do aumento da temperatura. A variação da temperatura pode ter alterado outros parâmetros importantes para o crescimento e dissolução da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tais como: corrente iônica, campo elétrico efetivo dentro do filme, viscosidade do eletrólito. Este último, é um fator importante durante o processo de dissolução, uma vez que a dissolução do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depende da difusão das espécies iônicas. A viscosi-

<sup>1</sup>Outros fatores como: densidade de corrente/potencial aplicado, eletrólito e pH, podem influenciar a eficiência de corrente.

dade do eletrólito <sup>2</sup> diminui com o aumento da temperatura, então o potencial de máximo aumenta com o aumento da viscosidade do eletrólito, como pode ser visto no detalhe da Figura 2.17.

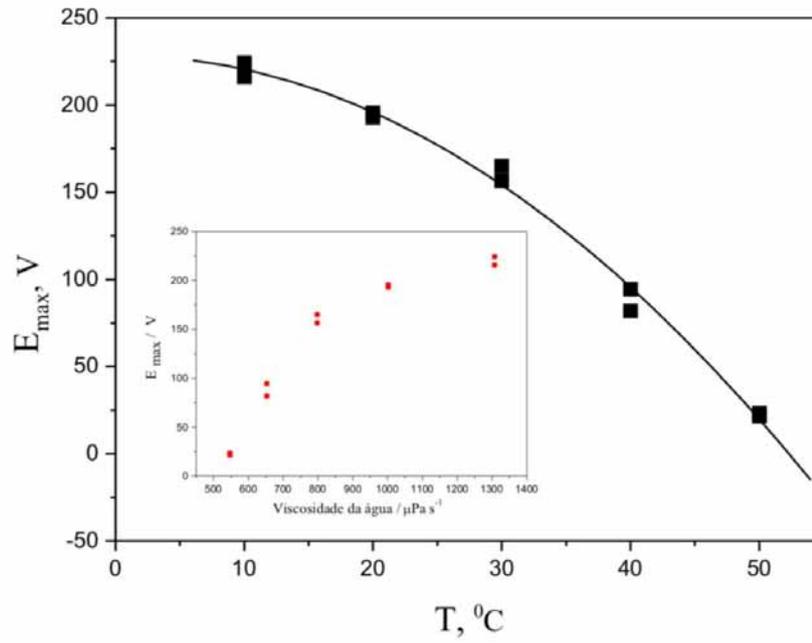


Figura 2.17: Potencial máximo atingido durante a anodização em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e 4  $\text{mA cm}^{-2}$  em função da temperatura. No detalhe,  $E_{max}$  versus viscosidade da água.

A Figura 2.18 apresenta a variação da diferença entre o potencial de máximo ( $E_{max}$ ) e o potencial de estado estacionário ( $E_{est}$ ) em função da temperatura. O comportamento da diferença de potenciais, ( $E_{max} - E_{est}$ ), é uma função não linear da temperatura apresentando um máximo. Como foi discutido anteriormente, a velocidade de crescimento diminui com o aumento da temperatura. Isto ocorre por que a velocidade do processo de dissolução torna-se significativa com o aumento da temperatura, de modo que a diferença entre o potencial de máximo, relacionado com a espessura máxima do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barreira, e o potencial de estado estacionário, no qual a velocidade de dissolução na base do poro (interface óxido/eletrólito) é igual a velocidade de crescimento na interface metal/óxido, diminui com o aumento da temperatura. Os resultados apresentados na Figura 2.16 corroboram esta proposta. O gráfico da Figura 2.18 mostra que ( $E_{max} - E_{est}$ ) é

<sup>2</sup>A viscosidade do eletrólito foi considerada aproximadamente igual a viscosidade da água.

praticamente nulo quando a temperatura é 50 °C.

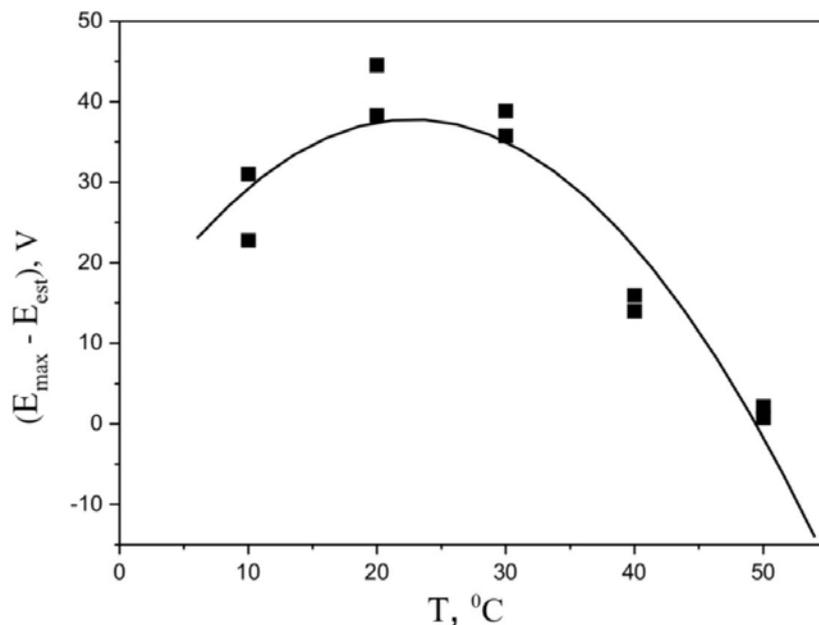


Figura 2.18: Variação da diferença entre o potencial máximo ( $E_{max}$ ) e o potencial de estado estacionário ( $E_{est}$ ) em função da temperatura de anodização.

Com relação ao eletrólito, a carga necessária para atingir o potencial de máximo, dentre os eletrólitos estudados, é maior em  $H_3PO_4$ . A Figura 2.19 apresenta as curvas de potencial em função da densidade de carga referentes às anodizações realizadas em  $H_2SO_4$ ,  $H_2C_2O_4$  e  $H_3PO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$  a 8 mA  $cm^{-2}$  e 30 °C. A carga necessária para atingir o potencial de máximo aumenta neste sentido:  $H_3PO_4 < H_2C_2O_4 < H_2SO_4$  (Figura 2.19).

A diminuição do  $pK_a^3$  mais fraco é o ácido., ou seja, o aumento da acidez dos ácidos utilizados como eletrólito é:  $H_3PO_4 < H_2C_2O_4 < H_2SO_4$ . A magnitude do potencial de máximo segue também esta ordem. A princípio, podemos inferir que esta variação deva-se à acidez do eletrólito. No entanto, o porquê da grande diferença entre os potenciais de máximo para o  $H_2C_2O_4$  e para o  $H_3PO_4$  não pode ser justificada, apenas, pela diferença em acidez dos ácidos. Deve-se considerar ainda a incorporação dos ânions no filme de óxido [45]. Parkhutik [45], em um estudo sobre os estágios iniciais da anodização do alumínio mostrou que, durante a anodização em  $H_2C_2O_4$  e em  $H_2SO_4$ , os ânions estão

<sup>3</sup> $pKa = -\log[Ka]$ , onde  $Ka$  corresponde à constante de dissociação do ácido. Quanto maior o  $pKa$

distribuídos dentro do óxido mais próximo da interface metal/óxido, enquanto que durante a anodização em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a concentração de íons  $\text{PO}_4^{-2}$  está localizada na interface óxido/eletrólito. Thompson [44] mostrou ainda que, a incorporação aniônica aumenta na seguinte ordem:  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

O efeito da temperatura sobre o valor máximo de potencial em ácidos oxálico e sulfúrico é do mesmo tipo observado para o ácido fosfórico, isto é, o valor do potencial máximo diminui com o aumento da temperatura. Por outro lado, este efeito é mais pronunciado em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

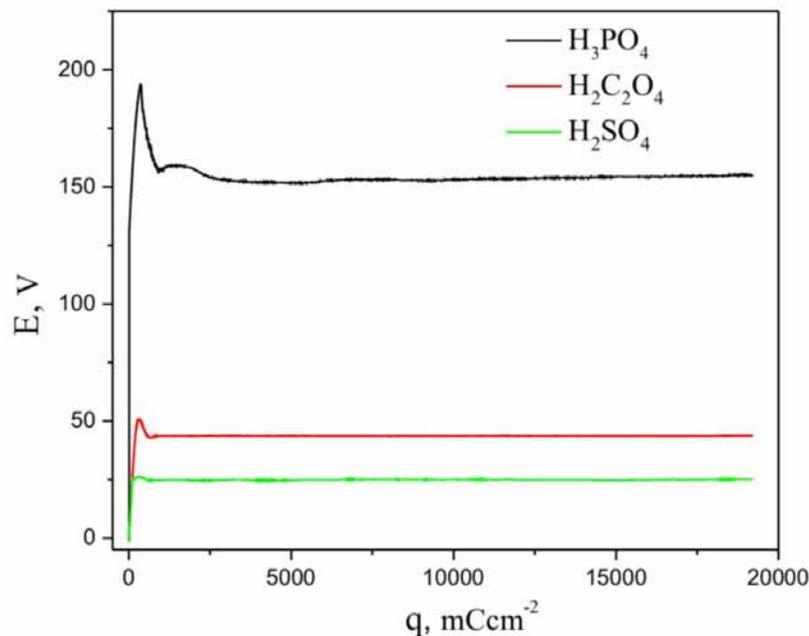


Figura 2.19: Curvas de potencial em função da densidade de carga referente às anodizações realizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $30^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2 Anodização em duas etapas e Novas Configurações Morfológicas em Alumina Anódica Porosa

Uma versão galvanostática do método proposto por Masuda e Fukuda [36] foi empregada em uma das etapas do trabalho para a preparação de membranas de alumina anódica porosa. A Figura 2.20 apresenta as curvas da diferença de potencial em função da densidade de carga referentes à primeira (curva preta) e à segunda (curva vermelha)

anodização, ambas realizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $20^\circ\text{C}$ .

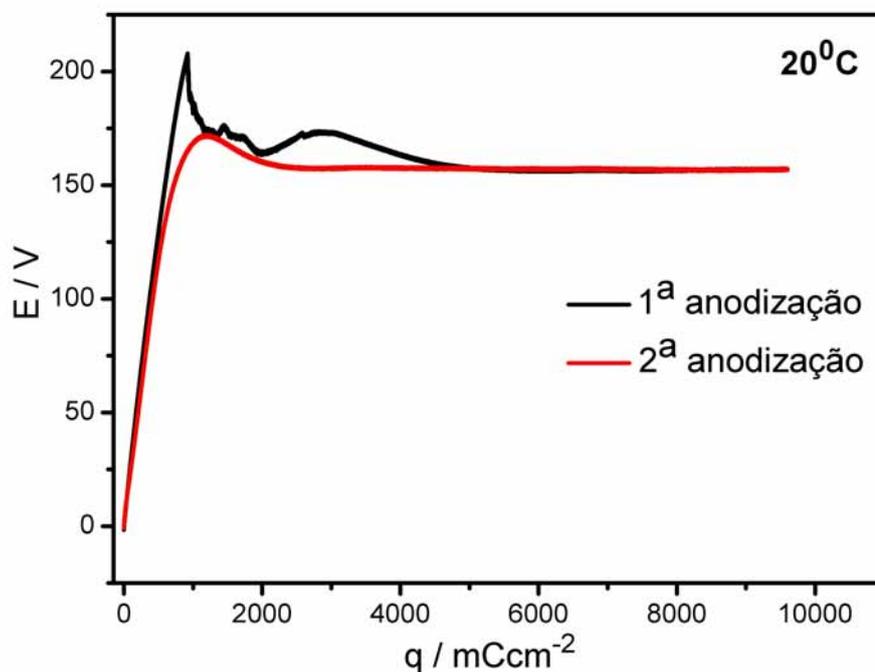


Figura 2.20: Curvas da diferença de potencial em função da densidade de carga referentes à primeira e segunda anodizações do sistema  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . As duas anodizações foram realizadas nas mesmas condições:  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $20^\circ\text{C}$ .

A região linear de ambas as curvas tem o mesmo coeficiente angular, assim como os potenciais de estado estacionário são iguais em ambas as anodizações. No entanto, as regiões de transição das curvas são diferentes. O valor máximo de potencial atingido durante a segunda anodização é menor do que aquele atingido na primeira anodização, além disso observamos um transição mais suave para o estado estacionário.

Na Figura 2.21 são apresentadas as micrografias dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa preparados a  $20^\circ\text{C}$  após a primeira e segunda anodização, cuja curva de anodização foi apresentada na Figura 2.20. A estrutura circular do poro, observada após a primeira anodização (Figura 2.21a), foi modificada devido à dissolução da camada externa da parede do poro até alcançar o formato hexagonal. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Masuda *et al.* [46]. Após a segunda anodização, a membrana (Figura 2.21b) apresenta poros poligonais de diâmetro superior maior que àqueles observados na membrana após a primeira anodização. Os raios médios dos poros após a primeira anodização, a etapa de

remoção e após a segunda anodização foram, respectivamente:  $66 \pm 26$  nm,  $184 \pm 85$  nm e  $116 \pm 36$  nm.

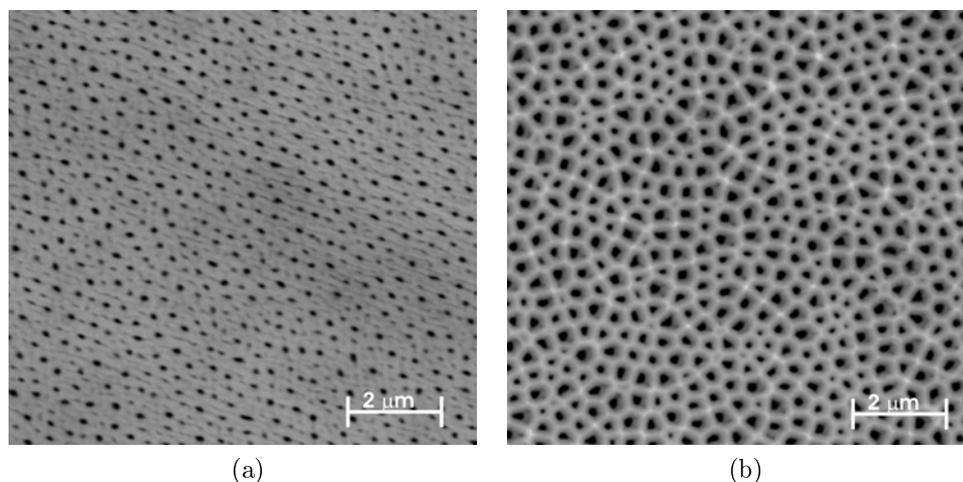
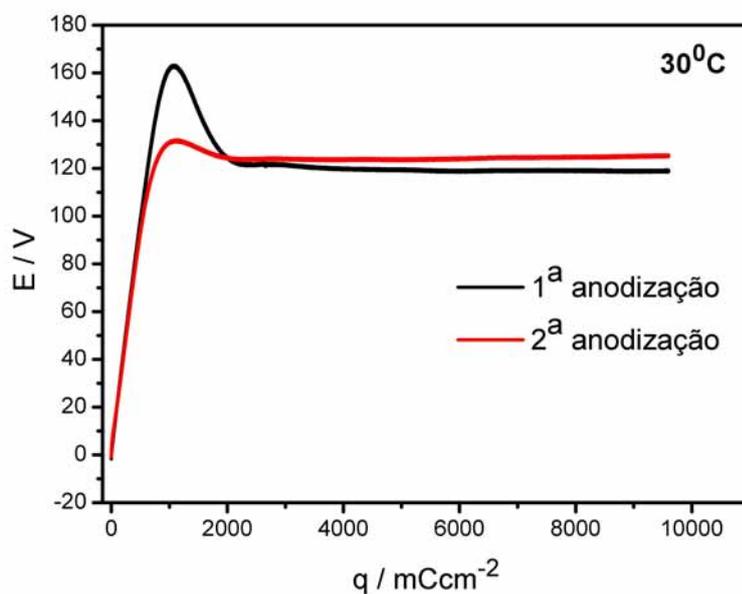


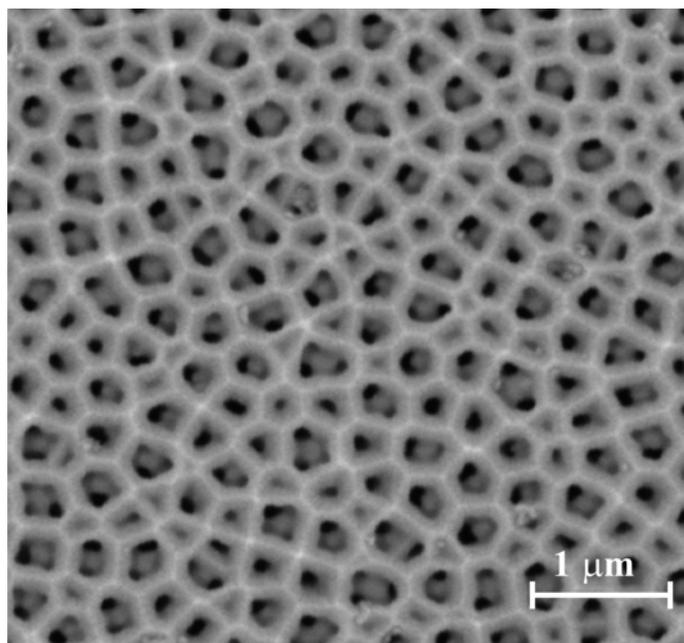
Figura 2.21: Micrografias da estrutura porosa da membrana após cada uma das etapas: (a) após a 1<sup>a</sup> anodização e em (b) após a 2<sup>a</sup> anodização. Condições de anodização:  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $20^\circ\text{C}$ .

As curvas de anodização obtidas a  $30^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$  são similares às aquelas obtidas a  $20^\circ\text{C}$ . A Figura 2.22 apresenta a curva da diferença de potencial em função da densidade de carga referente à anodização realizada a  $30^\circ\text{C}$ . Assim como na Figura 2.20, durante a segunda anodização, o valor de  $E_{max}$  é menor que aquele obtido durante a primeira anodização, conseqüentemente as regiões de transição são distintas.

A micrografia da membrana de alumina anódica porosa obtida a  $30^\circ\text{C}$  é apresentada na Figura 2.22b, na qual observamos duas redes porosas sobrepostas. Membranas que apresentam ramificações na estrutura porosa foram relatadas na literatura somente em condições bastante particulares por Zou *et al.* [47]. Esta morfologia será descrita em detalhes a seguir. Antes desta discussão, serão apresentados um conjunto de resultados referentes ao método de anodização em duas etapas sendo que a temperatura da segunda anodização foi alterada em relação à temperatura da primeira anodização.



(a)



(b)

Figura 2.22: (a) Curvas da diferença de potencial em função da densidade de carga referente à anodização do alumínio realizada em duas etapas idênticas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $30^\circ\text{C}$ . (b) Micrografia da membrana resultante.

A primeira anodização foi realizada a  $40^\circ\text{C}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e a segunda anodização foi realizada a  $20^\circ\text{C}$  nas mesmas condições de eletrólito e densidade de corrente. Estes experimentos foram realizados com o objetivo de investigar o efeito da temperatura sobre a morfologia da membrana e sobre os parâmetros eletroquímicos:

potencial de máximo e potencial de patamar. A Figura 2.23 apresenta as curvas de potencial em função da densidade de carga da primeira e segunda anodizações realizadas nas condições acima. A quantidade  $\delta E/\delta q$  para a segunda anodização ( $20^{\circ}\text{C}$ ) é 0,31 e 0,22  $\text{mF}^{-1}\text{cm}^2$  para a primeira anodização ( $40^{\circ}\text{C}$ ), o que está de acordo com os resultados apresentados na Figura 2.16.

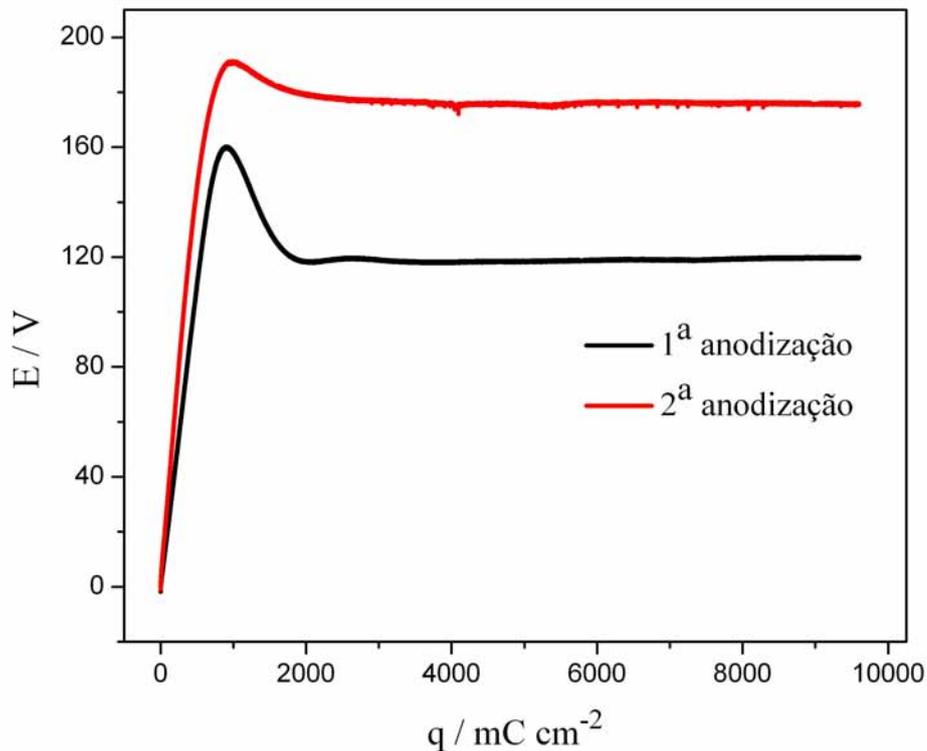


Figura 2.23: Curvas do potencial em função da densidade de carga referentes à primeira anodização (curva preta) realizada a  $40^{\circ}\text{C}$  e segunda anodização (curva vermelha) realizada a  $20^{\circ}\text{C}$ , ambas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e  $4\text{ mA cm}^{-2}$ .

As curvas de anodização da Figura 2.23 mostram que o máximo de potencial atingido durante a segunda anodização ( $20^{\circ}\text{C}$ ) é maior que aquele atingido durante a primeira anodização ( $40^{\circ}\text{C}$ ), mas a diferença entre  $E_{max}$  e  $E_{est}$  é menor durante a segunda anodização. Este último fato mostra que esta quantidade está relacionada com a energia necessária para a formação dos poros. De modo que, durante a segunda anodização, como o substrato já está “marcado”, esta grandeza diminui, assim como foi observado nas curvas das segundas anodizações apresentadas nas Figuras 2.20 e 2.22. Outro ponto relevante é o fato de que não foi observada corrosão localizada durante a segunda anodização ( $20^{\circ}\text{C}$ ),

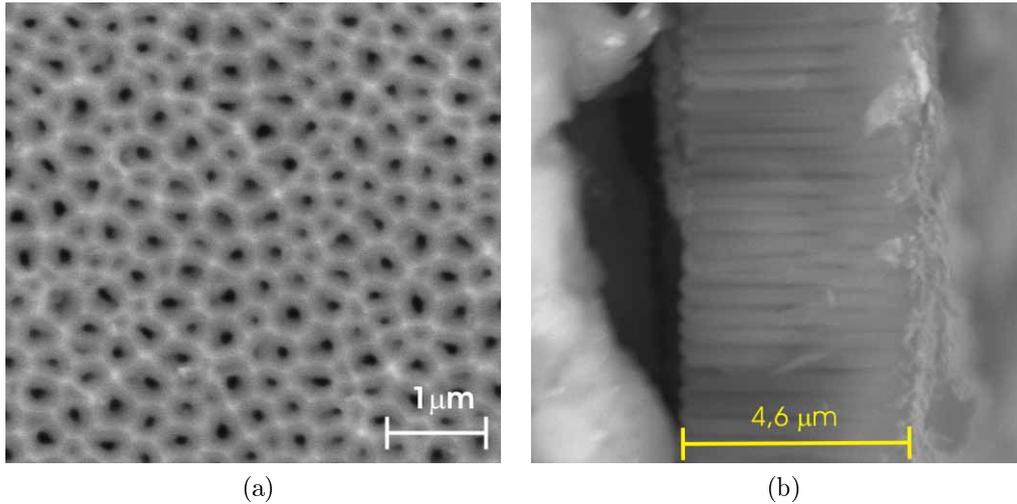


Figura 2.24: Micrografias da alumina anódica porosa obtida utilizando o método de anodização em duas etapas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo que a 1ª anodização foi realizada a  $40^\circ\text{C}$  e a 2ª anodização a  $20^\circ\text{C}$ . (a) vista superior e (b) vista lateral.

apesar do alto valor de potencial de máximo e da velocidade de crescimento  $\delta E/\delta q$ . O que indica que a ruptura mecânica do substrato, devido à corrosão localizada, pode estar associada a tensões mecânicas do substrato resultantes do processamento do material.

A Figura 2.24 apresenta a micrografia da vista superior (Figura 2.24a) e da vista lateral (Figura 2.24b) da membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa anódica preparada segundo este procedimento, cujas curvas de anodização foram apresentadas na Figura 2.23. A membrana apresenta poros poligonais e não observa-se cadeias porosas distintas.

Devido a alta regularidade atingida com os métodos potenciostáticos em duas etapas, pouco tem sido feito com relação à formação de diferentes arquiteturas em alumina anódica porosa, uma vez que o objetivo principal tem sido o controle da geometria e alta regularidade da distribuição de poro.

Uma configuração interessante em alumina anódica porosa são os poros ramificados em Y ou *Y-branched pores* relatados por Zou *et al.* [47]. Em seguida apresentamos alguns resultados da exploração de novas arquiteturas em alumina anódica porosa em condição galvanostática. O método se baseia no emprego da versão galvanostática do método de anodização em duas etapas, ambas realizadas nas mesmas condições de temperatura, eletrólito e densidade de corrente. Este procedimento permitiu a preparação de membranas com duas redes porosas sobrepostas com diferentes distribuição de tamanho e forma de poro.

Foram exploradas duas condições experimentais usando Planejamento Fatorial<sup>4</sup>, onde o tempo da primeira anodização e a temperatura de anodização foram explorados em dois níveis, definidos como inferior (-) e superior (+). A Tabela 2.1 apresenta as condições experimentais em que os experimentos foram realizados. As rotinas  $\mathbb{B}$ ,  $\mathbb{C}$ ,  $\mathbb{D}$  e  $\mathbb{E}$  compõem o planejamento  $2^2$ .

Tabela 2.1: Condições experimentais empregadas na preparação das membranas de AAP. Todos os experimentos abaixo foram realizados em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ . As rotinas  $\mathbb{B}$ ,  $\mathbb{C}$ ,  $\mathbb{D}$  e  $\mathbb{E}$  compõem o planejamento fatorial  $2^2$ .

Rotina	Parâmetros	
	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_{1a}$ (min)
$\mathbb{A}$	5	40
$\mathbb{B}$	20 (-)	40 (-)
$\mathbb{C}$	20 (-)	120 (+)
$\mathbb{D}$	30 (+)	40 (-)
$\mathbb{E}$	30 (+)	120 (+)

Na Figura 2.25 são apresentadas as micrografias das membranas de alumina anódica porosa preparadas em duas etapas segundo as rotinas  $\mathbb{A}$  e  $\mathbb{B}$  apresentadas na Tabela 2.1. Está clara a diferença de morfologia entre as membranas obtidas após anodizações realizadas em temperaturas distintas. A membrana preparada a  $5^{\circ}\text{C}$  apresenta uma única rede de poros (Figura 2.25a), enquanto que a membrana preparada a  $20^{\circ}\text{C}$  é composta por duas redes porosas sobrepostas. Este comportamento pode ser devido à dissolução ao longo dos poros durante as anodizações que definirá a distribuição relativa de redes porosas distintas.

<sup>4</sup>Detalhes desta metodologia são apresentados no Apêndice A.

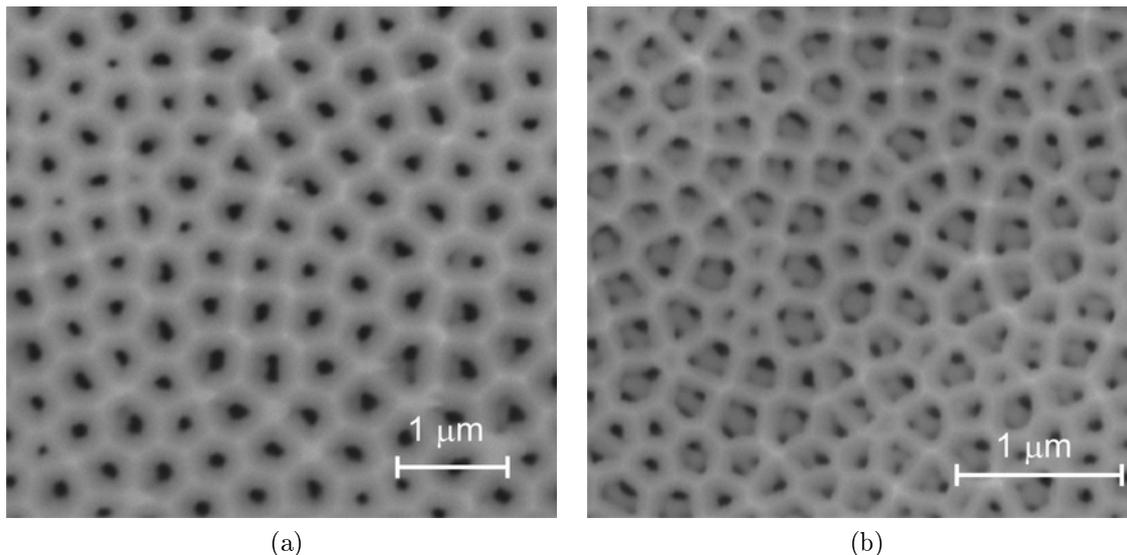


Figure 2.25: Micrografias das membranas de alumina anódica preparadas em duas etapas idênticas de anodização galvanostática. (a) membrana com uma única distribuição de poros. (b) membrana com duas redes porosas sobrepostas. Membranas preparadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  segundo os procedimentos **A** e **B** apresentados na Tabela 2.1, respectivamente.

Ramificações ao longo da estrutura porosa, na direção normal ao substrato, formando os poros ramificados em Y foram relatadas para filmes finos de Al evaporados sobre substratos de Si usando o método de anodização em duas etapas. A ramificação dos poros foi atribuída à interface Al/Si. Utilizando um procedimento diferente, Tian *et al.* [48], relataram a preparação de membranas com esta configuração. Neste caso, o potencial de anodização foi reduzido por um fator  $1/\sqrt{2}$  durante a segunda anodização. Esta abordagem baseia-se em trabalhos anteriores [31, 49], os quais mostraram que o diâmetro de poro na membrana é proporcional ao potencial aplicado enquanto que a densidade de poros é inversamente à raiz quadrada do potencial aplicado.

A configuração morfológica das redes porosas sobrepostas pode ser obtida a partir de diferentes rotinas, as quais estão descritas na Tabela 2.1 (rotinas **B-E**). Veremos a seguir que o parâmetro chave é a duração da primeira etapa de anodização ( $t_{1a}$ ), o qual é determinante para a formação de padrões geométricos estáveis durante a primeira anodização. O tempo de remoção do óxido formado durante a primeira anodização não apresenta efeito significativo sobre os padrões observados.

Com o auxílio da metodologia de Planejamento Fatorial, cuja matriz é apresentada na

Tabela 2.1, verificamos o efeito de variar o tempo da primeira anodização (40 min para 120 min) e a temperatura de anodização (20 °C para 30 °C), segundo as rotinas B-E. A área dos poros e a fração da área exposta devido à sobreposição das redes porosas foram estimadas utilizando o método de tratamento de imagem esquematizado na Figura 2.8 (Subseção 2.2.4).

A Figura 2.26 apresenta as imagens de microscopia eletrônica das membranas preparadas segundo as rotinas B, C, D e E. As distribuições de poros das membranas preparadas a 20 °C com  $t_{1a}$  igual a 40 e 120 minutos são apresentadas nas Figuras 2.27a e 2.27b, respectivamente. As curvas de distribuição representam graficamente a posição relativa da camada porosa inferior em relação à superior. As áreas de poro da camada porosa superior nas Figuras 2.26a e 2.26b, cujas distribuições estão apresentadas nas Figuras 2.27a e 2.27b, são  $95 \pm 2,5 \times 10^{-3} \mu m^2$  e  $91,5 \pm 0,87 \times 10^{-3} \mu m^2$ , respectivamente.

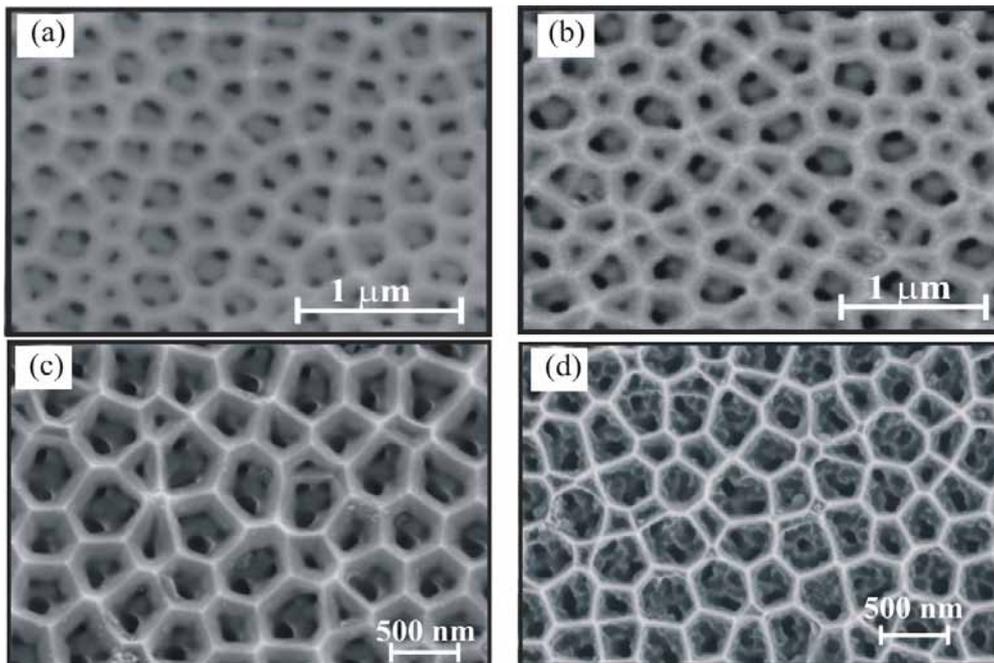
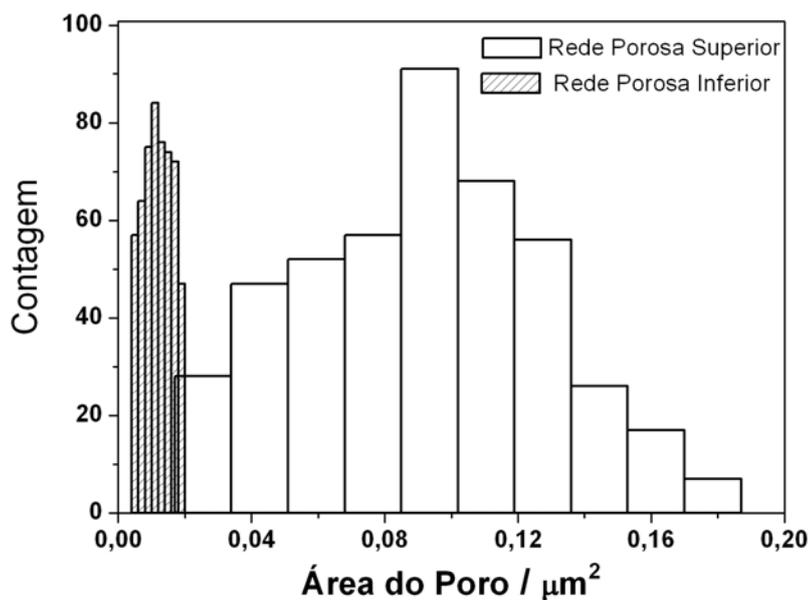
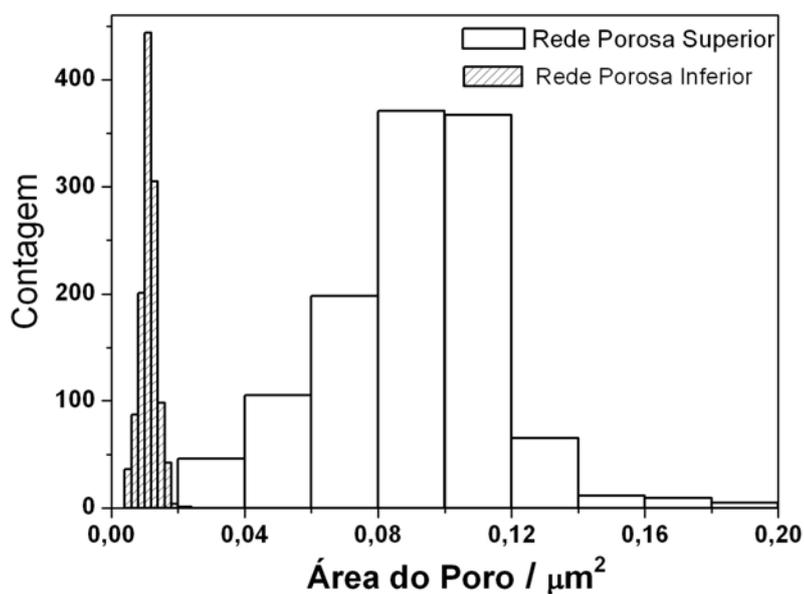


Figura 2.26: Micrografias das membranas de alumina anódica porosa preparadas segundo as rotinas B, C, D e E. Condições experimentais:  $H_3PO_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>, 4 mA cm<sup>-2</sup>. (a) 20 °C e  $t_{1a} = 40$  min, (b) 30 °C e  $t_{1a} = 40$  min, (c) 20 °C e  $t_{1a} = 120$  min e (d) 30 °C e  $t_{1a} = 120$  min.



(a)



(b)

Figura 2.27: Distribuição de poros da rede porosa superior (histograma hachurado) e distribuição de poro aparente da rede porosa inferior (histograma liso) das membranas preparadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $20^\circ\text{C}$ , cujas micrografias são apresentadas na Figura 2.26a e 2.26c, nos seguintes tempos da primeira anodização: (a)  $t_{1a} = 40 \text{ min}$  e (b)  $120 \text{ min}$ .

Utilizando microscopia eletrônica de varredura é difícil observar a vista lateral de

ambas redes porosas e definir a sobreposição, uma vez que as camadas porosas superiores são muito finas. Contudo, está claro que as membranas possuem duas redes porosas sobrepostas em todas as condições investigadas. Em contraste com o trabalho de Zou *et al.* [47], não se observa *mismatch* ao longo da parede do poro. A análise da vista lateral revela que o diâmetro do poro ao longo da parede, próximo à sobreposição das redes, é 4 vezes menor que aquele calculado a partir da análise da vista superior da membrana. Por exemplo, para a membrana apresentada na Figura 2.26c, o diâmetro do poro da camada superior é de aproximadamente 400 nm, enquanto que o diâmetro da camada porosa inferior, calculado a partir da imagem da vista lateral, é aproximadamente 100 nm.

A forma poligonal dos poros na camada superior não é afetada pelo tempo da primeira anodização. Por outro lado, a geometria da rede porosa inferior foi significativamente alterada. Nas Figuras 2.26a e 2.26b, observa-se claramente que as redes porosas superior e inferior estão completamente deslocadas uma em relação à outra. Enquanto que para  $t_{1a}$  igual a 120 minutos (Figuras 2.26c e 2.26d), o centro dos poros da rede inferior é aproximadamente concêntrico aos poros da rede superior.

Tabela 2.2: Fração da área ocupada pelas redes porosas superior ( $A_s$ ) e inferior ( $A_O$ ), e o grau de sobreposição ( $S$ ). As membranas foram preparadas de acordo com as rotinas  $\mathbb{B}$ ,  $\mathbb{C}$ ,  $\mathbb{D}$  e  $\mathbb{E}$ .

Temperatura ( $T$ )	Tempo da primeira anodização ( $t_{1a}$ )					
	40 minutos			120 minutos		
	$A_s$	$A_O$	$S$	$A_s$	$A_O$	$S$
20°C	46.2%	9.3%	$36.9\% \pm 1.8\%$	63%	7.6%	$55.4\% \pm 1.8\%$
30°C	56.5%	8%	$48.5\% \pm 2.5\%$	68.3%	8.8%	$59.4\% \pm 2.5\%$

O grau de sobreposição das duas redes porosas foi quantificado, estimando a fração da área ocupada pela rede porosa superior ( $A_s$ ), e considerando a fração da área ocupada pela rede porosa inferior ( $A_O$ ). A diferença entre  $A_s$  e  $A_O$ , foi definido como o grau de sobreposição, dado por  $S$ . A Tabela 2.2 apresenta os resultados de  $A_s$ ,  $A_O$  e  $S$  para as membranas preparadas de acordo com as rotinas  $\mathbb{B}$ ,  $\mathbb{C}$ ,  $\mathbb{D}$  e  $\mathbb{E}$ . Estes resultados estão

agrupados no diagrama de resposta apresentado na Figura 2.28.

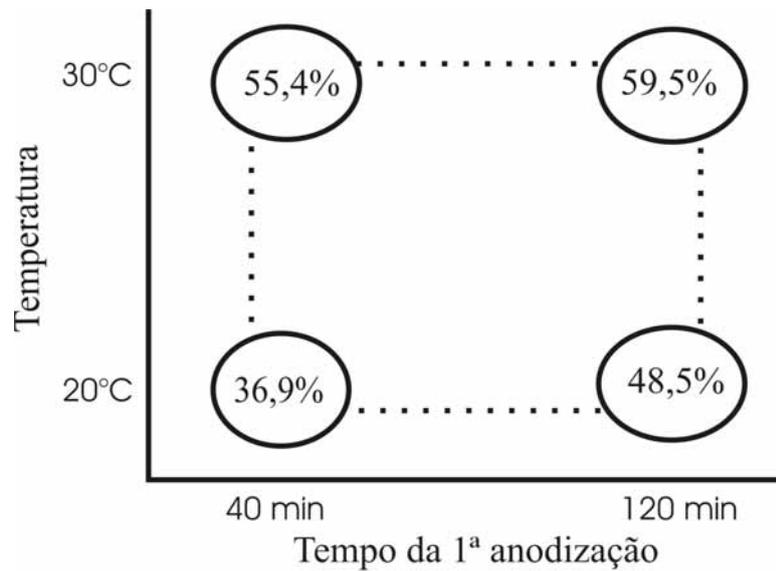


Figura 2.28: Diagrama de Resposta para o Planejamento Fatorial  $2^2$ .

Os resultados acima mostram que aumentar o tempo da primeira anodização e a temperatura leva a um aumento do grau de sobreposição. Os efeitos principais do tempo da primeira anodização ( $\tau$ ) e da temperatura ( $\theta$ ), calculados a partir das equações 2.1 e 2.2, são  $14,75\% \pm 5,97\%$  e  $7,85\% \pm 5,97\%$ , respectivamente. O efeito cruzado entre  $\tau$  e  $\theta$  é  $7,85\% \pm 5,97\%$ , considerando a distribuição de Student com 95% de confiança e quatro graus de liberdade. Portanto, todos os efeitos são estatisticamente significativos, mas o tempo da primeira anodização tem o efeito mais significativo sobre o grau de sobreposição.

$$\tau = \frac{1}{2} [(S_{30^\circ\text{C}, 40\text{min}} - S_{20^\circ\text{C}, 40\text{min}}) + (S_{30^\circ\text{C}, 120\text{min}} - S_{20^\circ\text{C}, 120\text{min}})] \quad (2.1)$$

$$\theta = \frac{1}{2} [(S_{20^\circ\text{C}, 120\text{min}} - S_{20^\circ\text{C}, 40\text{min}}) + (S_{30^\circ\text{C}, 120\text{min}} - S_{30^\circ\text{C}, 40\text{min}})] \quad (2.2)$$

Devido à complexidade do sistema alumina porosa anódica, mais de uma hipótese pode ser lançada para explicar a configuração morfológica observada neste trabalho. O tempo de remoção química do óxido formado na primeira etapa não tem nenhum efeito sobre a estrutura porosa observada. Por outro lado, o processo de dissolução tem um importante papel, uma vez que redes porosas sobrepostas não foram observadas quando

as anodizações foram realizadas em baixas temperaturas. O fator mais importante é o tempo da primeira anodização, o que poderia estar relacionado com a formação de padrões geométricos estáveis sobre o substrato durante a primeira anodização. De acordo com Masuda *et al.* [36, 38], estes padrões serão "reproduzidos", como um processo de identificação natural, durante a segunda anodização realizada nas mesmas condições que a primeira anodização.

Neste trabalho, a densidade de corrente foi definida com base na área geométrica do eletrodo; logo a segunda anodização pode não ter sido conduzida nas mesmas condições de densidade de corrente que a primeira. Isto porque a área real depois da etapa de remoção química pode ter sido significativamente alterada devido às concavidades formadas sobre o substrato de alumínio. A abordagem de alterar o potencial aplicado durante a segunda anodização (acompanhado por uma mudança na densidade de corrente) foi empregada por Zou *et al.* [47] para a preparação de estruturas porosas ramificadas. Sendo assim, a variação da densidade de corrente pode ter sido a responsável pela configuração observada aqui. O *mismatch* na estrutura porosa não ocorre quando o método de anodização em duas etapas é utilizado em condições potencioestática por que, neste caso, a mudança de área não é crítica uma vez que o sistema ajusta a corrente de acordo com a área real, mantendo a densidade de corrente constante.

### 2.3.3 Cinética de Crescimento da Alumina Porosa

Foi realizado um estudo quanto ao crescimento da alumina anódica porosa. Esta investigação teve como objetivo aprofundar nosso entendimento sobre as etapas envolvidas no crescimento do óxido de alumínio poroso.

A Figura 2.29 apresenta uma curva típica de anodização realizada em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e 4 mA  $\text{cm}^{-2}$  e 30 °C. Em vermelho estão indicados os tempos de anodização em que foi realizada a caracterização morfológica e os caracteres em preto caixa alta identificam as principais regiões da curva de anodização.

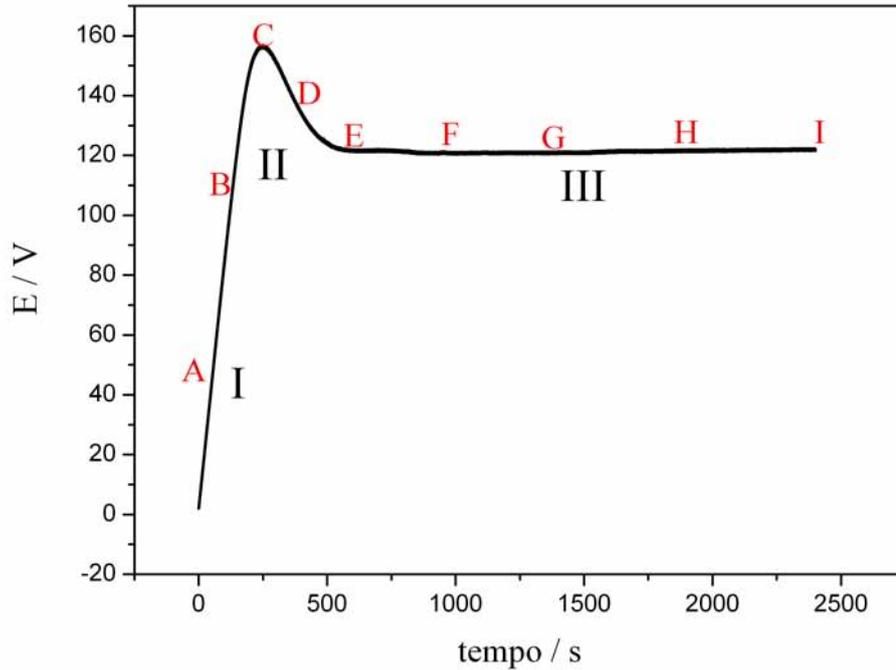


Figura 2.29: Curva típica de anodização. Os caracteres em vermelho correspondem aos tempos de anodização na preparação de cada amostra para a caracterização morfológica. Os caracteres em preto destacam as três regiões principais da formação da estrutura porosa.

Inicialmente, região I, o potencial aumenta linearmente com a densidade de carga. Após esta região linear, a velocidade de crescimento diminui, o potencial atinge um valor máximo e, em seguida o sistema alcança a região de estado estacionário. Estes estágios correspondem, respectivamente: ao crescimento do filme de óxido barreira (região I), formação dos caminhos de penetração, precursores dos poros (entre a região I e II), região de transição onde o processo de dissolução assistida pelo campo é significativo (região II) e estado estacionário (região III), onde as velocidades de formação do poro na interface metal/óxido e de dissolução assistida pelo campo na base do poro são iguais.

A Figura 2.30 apresenta o desenvolvimento da estrutura porosa da alumina anódica. As micrografias correspondem aos estágios: A, C, E, G e I, respectivamente, identificados na Figura 2.29.

Os caminhos de penetração são observados após 100 segundos de anodização. Considerando os caminhos de penetração como poros, podemos afirmar que a densidade inicial de poros é alta. Observa-se que ao longo da anodização o diâmetro médio dos poros au-

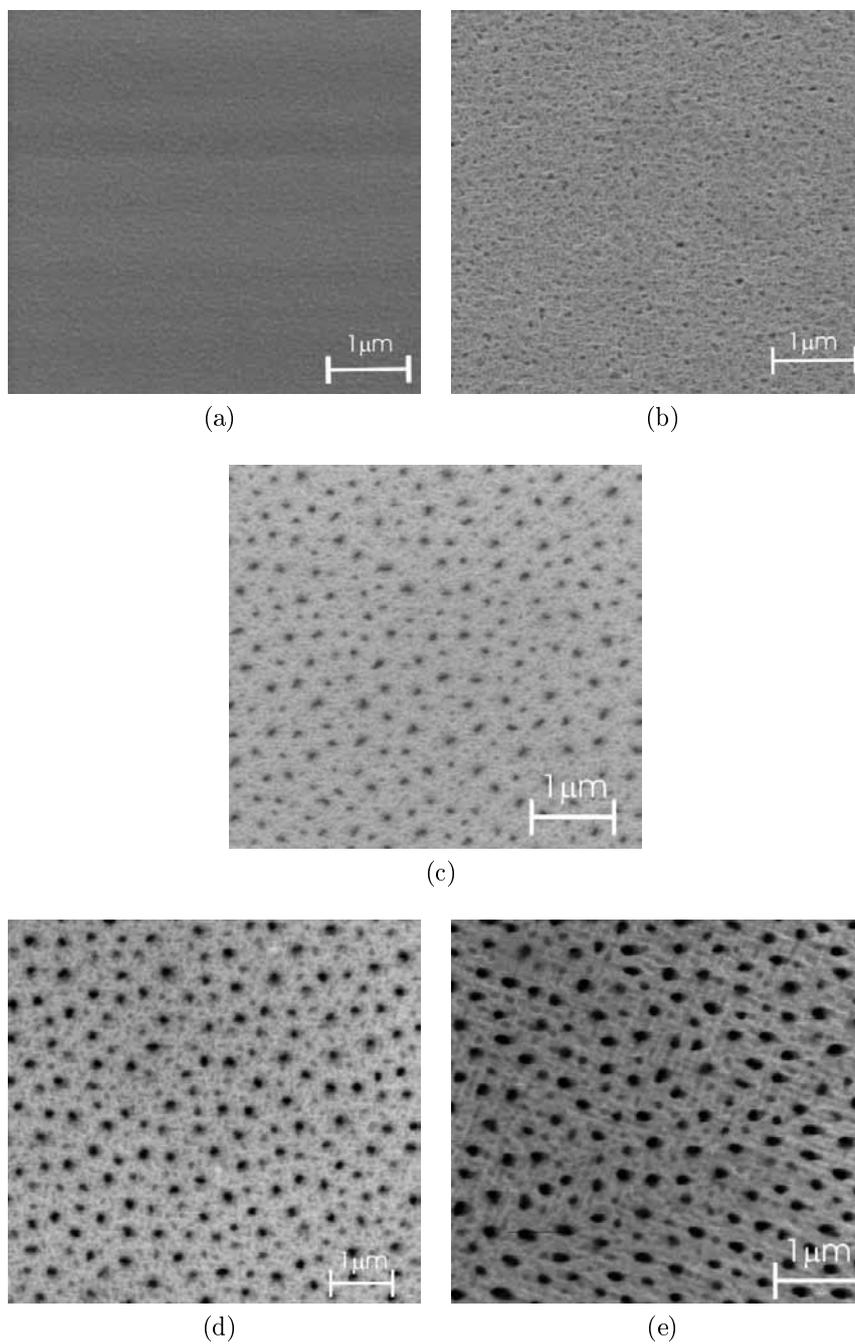


Figura 2.30: Micrografias da estrutura porosa da alumina anódica porosa preparada em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $30^\circ\text{C}$ . Cada imagem corresponde a um tempo de anodização indicado pelos caracteres vermelhos na curva de anodização da Figura 2.29: (a) 50 s (estágio A), (b) 250 s (estágio C), (c) 600 s (estágio E), (d) 1400 s (estágio G) e (e) 2400 s (estágio I).

menta e a densidade de poros diminui e, portanto, é possível que o aumento do diâmetro médio dos poros seja devido à coalescência de poros vizinhos. Precisamos, no entanto, enfatizar que, embora os caminhos de penetração sejam os precursores dos poros, nem todos alcançarão o estágio de poros estáveis.

Além da vista superior do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a espessura total do filme foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura. Não foi possível definir a espessura total do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos períodos iniciais de anodização para  $t_a < 600$  s. A Figura 2.31 apresenta a variação da espessura total do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o tempo de anodização. Dentro do intervalo de tempo de anodização estudado, a espessura total aumenta atingindo um valor máximo.

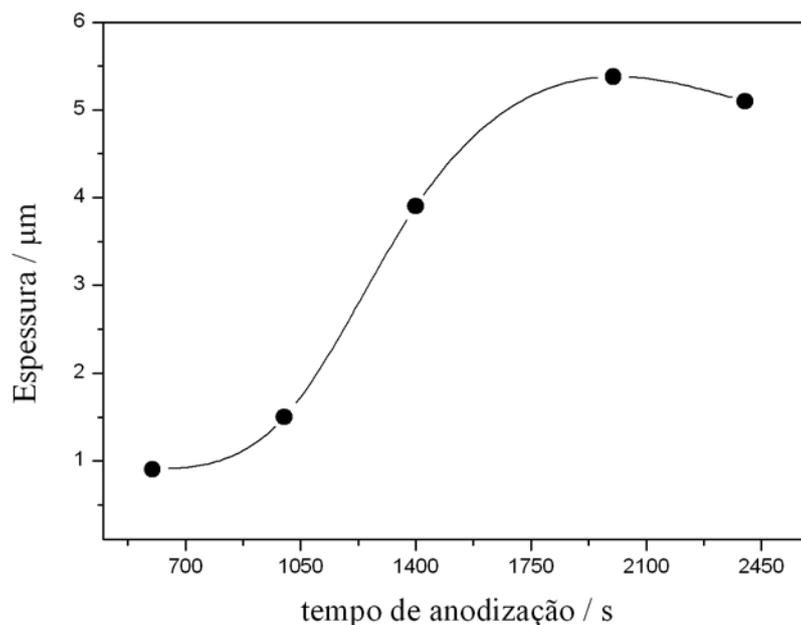


Figura 2.31: Variação da espessura total do filme de óxido em função do tempo de anodização. Anodizações realizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $30^\circ\text{C}$ . A linha é guia para os olhos.

A Figura 2.32 apresenta a micrografia da vista lateral do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após 2000 e 2400 segundos de anodização. A micrografia da Figura 2.32a revela ramificações nas paredes dos poros.

O filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poroso se desenvolve em meio ácido devido ao processo de dissolução assistida pelo campo na interface óxido/eletrólito (base do poro). Como veremos a seguir,

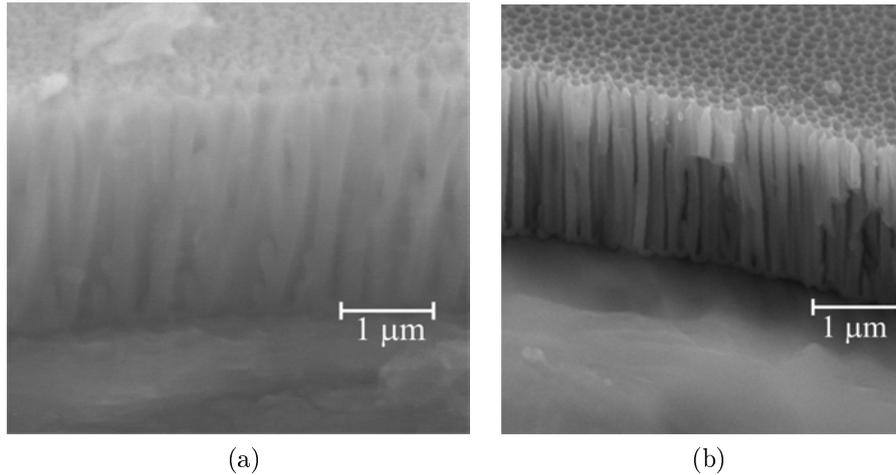


Figura 2.32: Micrografia da vista lateral da estrutura porosa da alumina anódica preparada em  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $30^\circ\text{C}$  após (a) 2000 segundos e em (b) 2400 segundos de anodização.

segundo o modelo de Patermarakis e Papandreadis [33], a geometria do poro depende da relação entre a velocidade de dissolução química nas paredes do poro e a velocidade de dissolução assistida pelo campo na base do poro.

Uma vez que o processo de dissolução é exotérmico, o calor produzido na base do poro pode provocar um aumento localizado de temperatura e levar à formação de poros com geometria mais complexa, como os poros ramificados em Y. Outro parâmetro importante é a concentração de espécies iônicas dentro do poro, isto porque os processos de dissolução química e de dissolução assistida pelo campo na base do poro dependem da concentração de íons  $\text{H}^+$ , ou seja, do pH da solução. As ramificações nas paredes dos poros não foram observadas após 2400 segundos de anodização, conforme pode ser visto na micrografia da Figura 2.32b, provavelmente, devido ao processo de dissolução química ao longo das paredes, que levou à uniformização da estrutura porosa.

Patermarakis *et al.* [34], baseados nos seguintes resultados experimentais:

1. a espessura total do filme cresce linearmente com o tempo de anodização até um determinado tempo  $t_1$ , com uma taxa de crescimento que depende da densidade de corrente e não da temperatura;
2. durante um tempo de transição entre  $t_1$  e  $t_2$  a taxa de crescimento diminui;

3. após o tempo  $t_2$  a espessura do filme torna-se constante. Esta espessura máxima depende da densidade de corrente e da temperatura.

apresentaram um modelo semi-empírico. No qual, a partir de (1) podemos escrever:

$$h = k' t \quad t \leq t_1 \quad (2.3)$$

onde  $h$  corresponde à espessura do filme que coincide com a altura do poro, uma vez que a espessura da camada barreira é desprezada. Os resultados experimentais mostram que  $k'$  é independente da temperatura. E, a partir de experimentos em diferentes densidades de corrente obteve-se

$$k' = k'' t \quad (2.4)$$

sendo que  $k''$  é independente da temperatura e da densidade de corrente.

A Figura 2.33 apresenta o esquema de um poro após um tempo  $t$ . De acordo com a proposta de Paternaraki, se a velocidade de dissolução na base do poro ( $v$ ) é constante, a altura do poro é dada por  $vt$ . E, se a velocidade de dissolução ao longo da parede do poro ( $k_d$ ) é constante, a inclinação da parede é dada por:

$$\tan(\alpha) = \frac{v}{k_d} \quad (2.5)$$

Na Figura 2.34 é apresentado mesmo desenho de um poro em três tempos distintos da anodização. A linha tracejada preta corresponde ao poro em um tempo menor que  $t_1$ . A linha contínua em um dado tempo  $t$  e a linha tracejada vermelha para um tempo maior que  $t_1$ . O tempo  $t$  corresponde ao tempo em que as bordas superiores dos poros vizinhos se tocam e, portanto, a altura máxima é atingida. Para tempos superiores a  $t$ , o aumento da espessura devido à dissolução na base do poro é compensado pela diminuição devido à dissolução nas paredes dos poros.

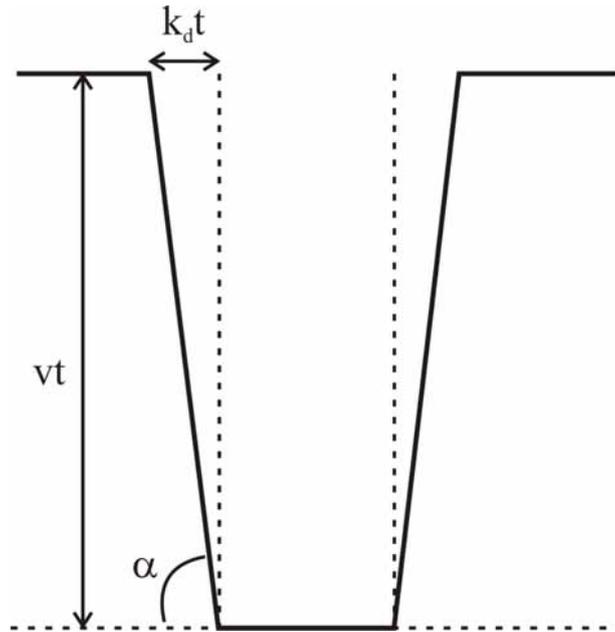


Figura 2.33: Representação esquemática de um poro após um tempo de anodização  $t$  mostrando a relação entre as grandezas geométricas e os parâmetros físico-químicos do modelo de Patermarakis. Esquema adaptado das principais idéias e conclusões dos trabalhos de Patermarakis *et al.* [32-34].

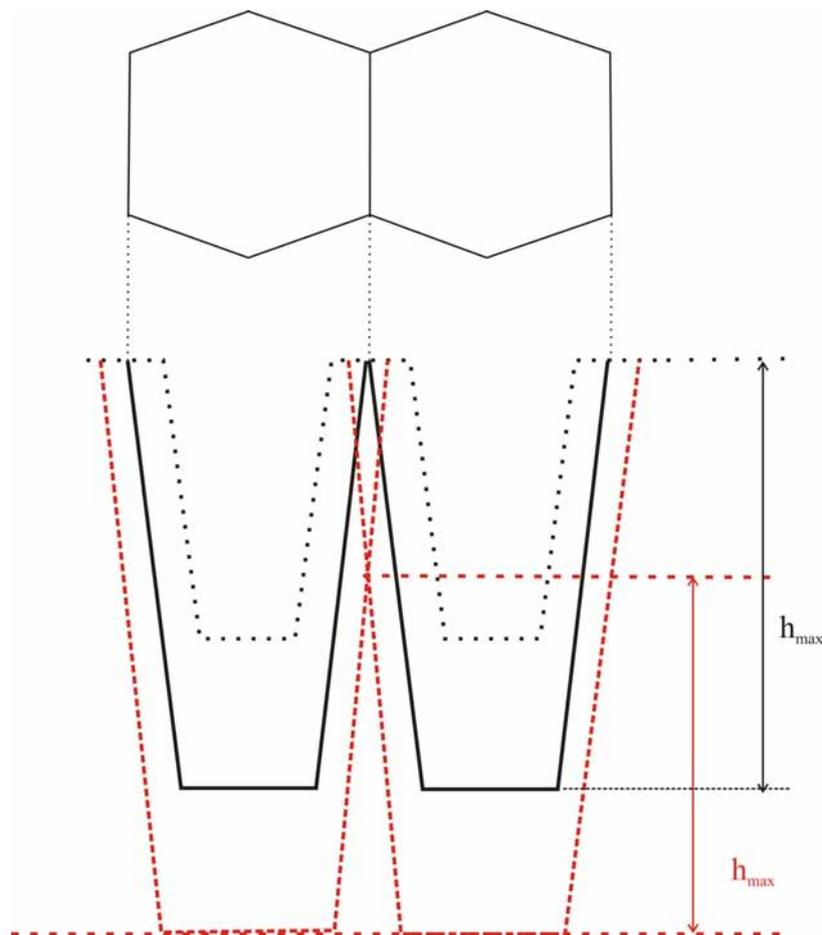


Figura 2.34: Representação esquemática de um poro em três tempos distintos ao longo da anodização. A altura máxima ( $h_{max}$ ) atingida é mostrada no esquema. Esquema adaptado das principais idéias e conclusões dos trabalhos de Patermarakis *et al.* [32-34].

A Figura 2.34 mostra que a espessura máxima ( $h_{max}$ ) é determinada pelo coeficiente angular da linha que representa a parede do poro. Quanto maior  $\alpha$ , menor a altura máxima atingida, porque os poros vizinhos encontram-se em alturas menores. Uma vez que  $v$  é função de  $i$  e  $k_d$  é função de  $T$ , a espessura máxima depende de ambos,  $i$  e  $T$ . Para uma mesma densidade de corrente, quanto maior  $T$ , maior  $k_d$ , menor  $\alpha$  e, portanto, menor a espessura máxima atingida. De forma análoga, para uma mesma temperatura quanto maior a densidade de corrente, maior a espessura máxima do filme. Se esta descrição fosse estritamente válida observaríamos uma transição abrupta em  $t_1$ , a partir do qual a espessura tornaria constante. A transição suave que ocorre entre  $t_1$  e  $t_2$  é explicada em termos das irregularidades entre as células hexagonais ao longo de toda a amostra.

O modelo de Patermarakis e Papandreadis [33] assume três comportamentos distintos em relação à dissolução do filme:

- i) nenhuma ou quase nenhuma dissolução na superfície do filme;
- ii) dissolução química na parede do poro;
- iii) dissolução assistida por campo na base do poro.

Qual a justificativa para comportamentos tão distintos? É bastante razoável que não há campo nas paredes e na superfície do poro o que justifica a suposição (iii). Mas ainda é preciso questionar qual mecanismo levaria a uma dissolução assistida por campo. Mas, por que há dissolução química na parede e não há na superfície externa ao poro? Uma hipótese razoável é que nas condições usuais de concentração e temperatura, a dissolução química é desprezível em relação a dissolução assistida por campo na base do poro. Os poros, então, cresceriam perfeitamente cilíndricos. O que pode alterar esta relação é o aumento de concentração e de temperatura no interior dos poros, a agitação da solução mantém as condições de dissolução desprezível na superfície do filme.

Os nossos resultados experimentais em ácido fosfórico nas condições em que o filme barreira está crescendo não apontam para uma velocidade de dissolução desprezível, uma

vez que a eficiência de corrente não é 100% e foi encontrado uma quantidade apreciável de íons  $\text{Al}^{3+}$  em solução. É possível ainda que a dissolução assistida por campo seja significativa e uniforme na superfície do filme, no início da formação do filme barreira, quando ainda há campo e este é uniforme na interface filme/solução, e depois de atingida uma espessura crítica, começam a operar os mecanismos de dissolução localizada (*pitting*).

Os resultados experimentais em que se baseiam os trabalhos de Patermarakis mostram que a corrente eletrônica é desprezível. Este fato experimental não concorda com a hipótese de ruptura eletrolítica destes filmes. Segundo o modelo de Patermarakis, a geometria do poro depende exclusivamente da relação entre a velocidade de dissolução química nas paredes do poro e a velocidade de dissolução assistida por campo na base do poro. Sendo assim, é possível, se a concentração e a temperatura aumentarem muito na base do poro, a formação de geometrias muito mais complexas, com a possível formação de poros ramificados e redes porosas com distribuição de tamanho de poro distintas sobrepostas. Além disso, apontam para o fato de que a espessura máxima do filme não é atingida uniformemente ao longo de toda a amostra, mas acontece como um processo localizado que avança da parte inferior até a parte superior da mesma.

Esta conclusão é consistente com a metodologia de preparação de alumina anódica porosa em duas etapas, como proposto por Masuda e Fukuda [36]. A primeira etapa deve ser conduzida por um tempo suficientemente longo para que a redistribuição (uniformização) da espessura do filme barreira ocorra de modo a obter uma distribuição de poros mais homogênea durante a segunda anodização.

Enfim, a análise anterior é muito esclarecedora com relação aos aspectos gerais do sistema alumina anódica porosa. Está claro que o crescimento dos poros ocorre nas duas direções (para dentro do metal e para dentro da solução). Isto não quer dizer que deve haver reação na superfície do filme mas também não quer dizer que primeiro cresce toda a espessura do filme, sem poro, e depois formam-se os poros de fora para dentro. O deslocamento da interface durante a formação do óxido está esquematizado na Figura 2.35, a qual foi construída considerando que os números de transporte dos íons oxigênio e alumínio são exatamente 0,5.

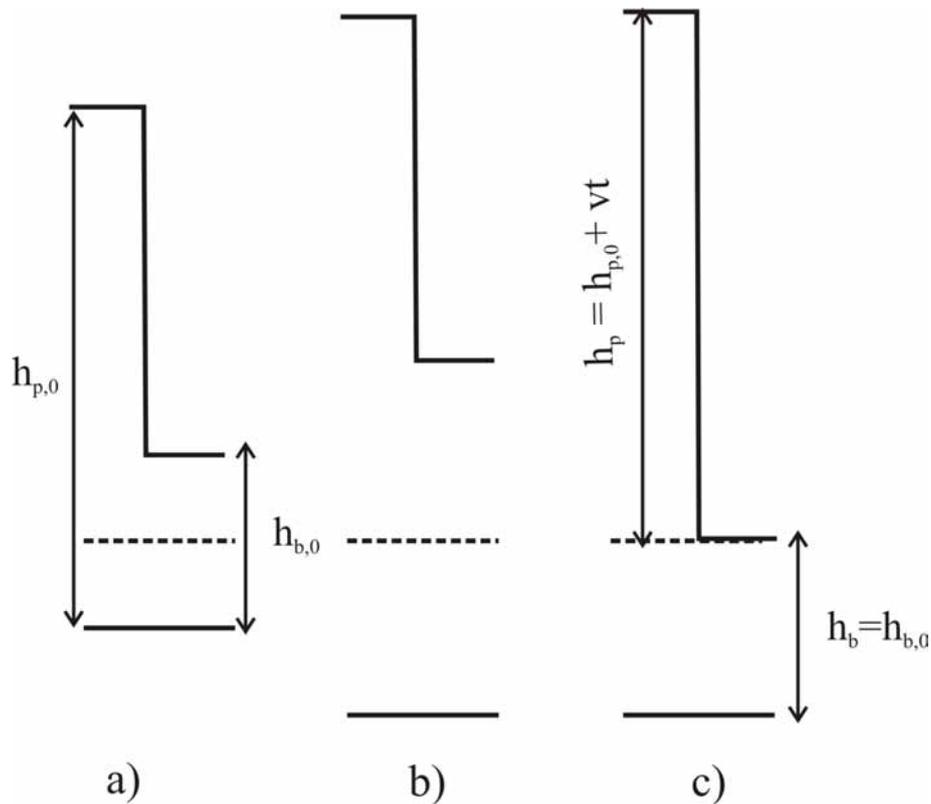


Figura 2.35: Evolução temporal do deslocamento da interface metal/óxido. As espessuras do filme poroso e da camada barreira estão indicadas no esquema.

Na Figura 2.35a, está representada a situação inicial no tempo  $t$ . As linhas contínuas representam as interfaces óxido/solução e metal/óxido. A linha pontilhada é um ponto de referência no centro do filme barreira.  $h_{p,0}$  é a altura inicial do poro e  $h_{b,0}$  é a espessura inicial do filme barreira. Na Figura 2.35b está representada uma situação após o crescimento de uma espessura  $vt$  (crescimento com velocidade  $v$  durante um tempo  $t$ ) desconsiderando a dissolução. Como os números de transporte do cátion e do ânion são iguais, as interfaces se deslocam igualmente em relação ao centro do filme com a velocidade  $\frac{v}{2}$ . Na Figura 2.35c, incluímos a dissolução, que tem velocidade igual à de formação do óxido ( $v$ ) e faz a interface metal/óxido na base do poro se deslocar para baixo. O resultado final é que a altura do poro aumentou em  $vt$  e a espessura da camada barreira manteve-se constante, como esperado. A superfície do filme deslocou  $\frac{1}{2}vt$  para cima, a base do poro e a interface metal/óxido  $\frac{1}{2}vt$  para baixo, em relação à situação inicial. Está claro também que a base do poro está impressa no metal, o que justifica o efeito da primeira anodização sobre a segunda, conforme já havíamos inferido.

## 2.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os resultados da exploração do método de anodização galvanostático para a preparação de membranas de alumina anódica porosa. Com relação ao fenômeno de corrosão localizada é observado apenas durante a primeira anodização em baixa temperatura, durante as primeiras anodizações realizadas em temperaturas maiores que 20 °C não se observa tal processo. Por outro lado, durante a segunda anodização realizada a 20 °C, apesar dos altos valores de potencial de máximo e velocidade de crescimento, não ocorre corrosão localizada. Portanto, a presença do processo de corrosão localizada pode estar associada às tensões mecânicas do substrato que são reduzidas durante a primeira anodização.

O processo de dissolução química da alumina anódica porosa é acelerado com o aumento da temperatura. O valor do potencial de máximo diminui com o aumento da temperatura, o que leva à formação de filmes de alumina anódica porosa menos espessos. O valor de potencial de máximo atingido durante a anodização do alumínio em ácido fosfórico é maior que aqueles atingidos em ácidos oxálico e sulfúrico. Uma vez que a espessura do filme é função do máximo de potencial, podemos afirmar que os filmes de alumina porosa anódica obtidos em ácido fosfórico são mais espessos que aqueles obtidos em ácidos oxálico e sulfúrico considerando a mesma carga.

Com relação à cinética de crescimento da alumina porosa anódica, a formação dos poros se inicia ainda na região linear da curva de anodização com os caminhos de penetração. A geometria externa do poro após a primeira anodização não reflete as características geométricas da estrutura porosa como um todo, na direção normal ao substrato, uma vez que a remoção parcial do óxido revela a geometria poligonal observada após a segunda anodização.

Foram obtidas membranas porosas com sub-redes distintas utilizando o método de anodização em duas etapas idênticas a 30 °C e a 40 °C. Este resultado está relacionado, provavelmente, com o tempo da primeira etapa de anodização.

A estrutura porosa com redes sobrepostas foi obtida utilizando uma versão galvanostática do método de anodização em duas etapas. A morfologia destas membranas apresenta

arranjos com distribuições de poros distintas. Utilizando a ferramenta de planejamento fatorial foi possível quantificar o efeitos das variáveis de preparação sobre o grau de sobreposição das redes porosas. o cálculo dos efeitos mostrou que o tempo da primeira anodização é o parâmetro mais importante sobre o grau de sobreposição das redes. Esta nova arquitetura em alumina anódica porosa pode ser interessante para várias aplicações, tais como para a preparação de nanofios para a investigação de adesão celular [50] e a deposição de *clusters* altamente ordenados [51].

## Capítulo 3

# Simulação Computacional da Eletrólise de Metais em Alumina Anódica Porosa

A partir da década de 70, ocorreu um desenvolvimento sem precedentes no universo dos computadores e suas aplicações. Uma das áreas da atividade humana, onde este desenvolvimento é imensurável e cada vez mais intenso é a ciência. Os computadores <sup>1</sup> são empregados em praticamente todos os estágios de uma investigação científica. Ainda que a atual situação possa ser considerada uma nova era científica impulsionada pelo advento da computação, alguns cientistas defendem que estamos apenas na fase inicial desta revolução científica [52], a qual já é marcada pela segunda metamorfose da ciência, segundo Jackson [53].

Os pensamentos desenvolvidos pelos grandes cientistas e filósofos desde o século XV resultaram na formulação da idéia de que nossa habilidade de obter informações sobre a natureza está apoiada em (i) experimentos físicos e (ii) descrição matemática de modelos físicos. Com o passar dos anos ficou claro as limitações sobre a obtenção de soluções analíticas das equações que constituem um dado modelo e com relação à capacidade de fazer previsões baseados em experimentos físicos e modelos matemáticos. Por volta de 1950, o desenvolvimento do computador digital permitiu uma nova forma de obter

---

<sup>1</sup>É importante enfatizar que se trata de microcomputadores simples, não de supercomputadores

conhecimento sobre a natureza, o que possibilitou a investigação de fenômenos físicos difíceis de serem explorados somente pela experimentação e modelagem. Surge, então, os denominados EXPERIMENTOS COMPUTACIONAIS. Vale destacar que os experimentos computacionais apresentam-se não apenas como um meio de obter soluções aproximadas dos modelos matemáticos, mas devem ser reconhecidos como um método complementar aos experimentos físicos e modelos matemáticos no processo de compreender os eventos na natureza. Na opinião de Jackson [53], em um ensaio intitulado "*A First Look at the Second Metamorphosis of Science*", os experimentos computacionais correspondem ao terceiro método operacional básico da ciência.

Cada um dos métodos (experimentos físicos, modelos matemáticos e experimentos computacionais) pode, independentemente, gerar conhecimento e/ou interagir diretamente com os outros. Neste contexto, optamos pela abordagem computacional para a exploração do processo de eletrodeposição metálica em *templates* de alumina anódica porosa pensando os experimentos computacionais como uma ferramenta complementar à experimentação e a modelagem física. A motivação por este assunto deve-se a uma tese de doutorado desenvolvida em nosso grupo [54], na qual um dos objetivos era preparar nanofios de cobalto por eletrodeposição usando alumina anódica porosa como *template*. Um resultado interessante relatado neste trabalho foi a deposição de cobalto na superfície da *template* e não dentro dos poros.

Tomando este resultado experimental como ponto de partida iniciamos uma investigação computacional, com o objetivo de obter *insights* relevantes sobre o problema físico ajudando-nos a identificar as melhores condições experimentais para cada sistema e, principalmente, permitir a discussão de aspectos fundamentais inerentes ao processo de deposição em *sistemas porosos*.

Este capítulo está organizado como descrito a seguir. Na seção seguinte é feita uma breve introdução sobre a eletrodeposição como objeto de estudo teórico e computacional de alguns grupos de pesquisa. A esta seção segue a apresentação do problema físico da eletrodeposição metálica em *templates* de AAP (Seção 3.2) e a formulação matemática do mesmo (Seção 3.3). Na Subseção 3.3.5 é feita uma discussão sobre o método dos elementos finitos e o programa FlexPDE (programa utilizado para a realização das simulações

computacionais). A apresentação dos principais conjuntos de resultados na Seção 3.5 está dividida em três subseções principais. A primeira delas dedicada à discussão das simulações computacionais realizadas em um domínio espacial contendo um poro (Subseção 3.5.1); seguida pela discussão do conjunto de simulações realizadas em um domínio espacial contendo dois poros (Subseção 3.5.2) e aquelas em um domínio espacial com três poros (Subseção 3.5.3). E, finalmente, na Seção 3.6 são apresentadas as principais conclusões desta etapa do trabalho de doutorado.

## 3.1 Introdução

A eletrodeposição é uma das metodologias eletroquímicas mais exploradas para a preparação de materiais e, do ponto de vista de aplicação industrial, é a aplicação mais antiga de uma reação eletroquímica [2]. Usando ambas, deposição eletroquímica e *electroless* é possível depositar metais puros, ligas ou multicamadas a partir de seus íons em solução. A eletrodeposição permite modular as propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas, cor, brilho do material eletrodepositado e também sua resistência à corrosão.

A eletrodeposição através de máscaras resistivas poliméricas é uma técnica primária para a microfabricação de estruturas que apresentam padrões espaciais específicos. A fabricação eletroquímica oferece vantagens únicas sobre tecnologias competitivas e, por isso, encontra cada vez mais aplicações na indústria eletrônica e de microdispositivos. Esta tecnologia entrou na indústria eletrônica há cerca de 60 anos como uma alternativa para a produção de placas de circuito impresso. Atualmente, técnicas eletroquímicas são empregadas no processamento de componentes microeletrônicos avançados, incluindo *chips* de cobre [55], leitores magnéticos de filmes finos [56] e sistemas microeletromecânicos [1]. As aplicações na fabricação de dispositivos mais modernos tornaram-se possíveis devido a dois desenvolvimentos paralelos. Por um lado, tivemos avanços significativos em fotolitografia que permitiram a redução do tamanho característico de controle de deposição o qual chega hoje a ordem de nanômetros, resultando em elevadas razões de aspecto. Paralelamente, o entendimento teórico dos princípios da engenharia eletroquímica, os quais governam a microfabricação eletroquímica, teve um progresso enorme, incluindo distri-

buição de corrente, transporte de massa e fenômenos de nucleação e crescimento. Estes avanços permitiram a realização de projetos de novas e sofisticadas células e aumentaram a confiabilidade dos processos eletroquímicos permitindo sua implementação na produção automatizada em grande escala.

Uma profunda compreensão dos princípios pertinentes ao transporte de massa e distribuição de corrente é fundamental para a utilização com sucesso dos processos eletroquímicos. As limitações por transporte de massa podem determinar a velocidade de um processo eletroquímico e, frequentemente, são responsáveis pela evolução da forma do depósito na eletrodeposição através de máscaras resistivas e a composição das ligas eletrodepositadas.

Os principais fatores para a distribuição de corrente e potencial sobre o eletrodo são: (i) a geometria do sistema; (ii) a condutividade do eletrólito e dos eletrodos; (iii) o sobrepotencial de transferência de carga, o qual depende da cinética da reação de eletrodeposição; (iv) o sobrepotencial devido ao transporte de massa. Dependendo das condições de eletrodeposição cada um dos fatores acima pode ser mais ou menos importante para a distribuição de corrente.

De acordo com a influência de cada um deles, definem-se três tipos de distribuição de corrente:

**Primária:** a distribuição é dita ser primária quando as influências do sobrepotencial de transferência de carga e de transporte de massa não são significativas. A ausência de sobrepotencial de transporte de massa significa que não há gradientes de concentração apreciáveis. A ausência de sobrepotencial de transferência de carga implica que a cinética de reação é rápida o suficiente de modo que não há resistência de transferência de carga significativa. Esta situação pode ser considerada uma condição virtual, uma vez que pode ser alcançada somente nos instantes iniciais, isto porque altas velocidades de transferência de carga sempre levam à formação de gradientes de concentração, principalmente quando se trata de eletrodeposição em um eletrodo não plano.

**Secundária:** neste caso, somente o sobrepotencial de transferência de carga é significativo, enquanto que não há sobrepotencial de transferência de massa. Esta é uma

situação comum quando a eletrodeposição é conduzida a baixas densidades de corrente, reações de redução com baixas densidades de corrente de troca ou ainda quando se trata de eletrodos com baixa condutividade.

Terciária: aqui, ambos os sobrepotenciais são considerados na descrição da distribuição de corrente.

A abordagem teórica mais comum do problema da distribuição de corrente e de potencial começa pela busca por solucionar as equações diferenciais que descrevem o transporte de massa e carga. Especificamente com relação ao problema de eletrodeposição em *templates* de AAP, buscamos as soluções da equação de Laplace e equação de Difusão, ambas acopladas no tempo e no espaço por condições de contorno adequadas. Nenhuma das suposições acima são feitas previamente, ou seja, o modelo físico é resolvido sem fazer nenhuma restrição quanto à contribuição destes sobrepotenciais. Dependendo dos valores dos parâmetros físico-químicos, uma das três condições de distribuição de corrente pode ser alcançada.

Na maioria das vezes, a densidade de corrente varia ao longo da superfície do eletrodo. A menos que a eficiência de corrente varie significativamente, a densidade de corrente local é proporcional à componente da densidade de corrente normal à superfície do eletrodo. Se por todos os pontos ao longo da interface eletrodo/solução passar a mesma densidade de corrente, todos eles avançarão com a mesma velocidade. Se, por outro lado, a densidade de corrente for maior nas bordas de uma cavidade, esta região se tornará mais espessa que o centro. Da mesma forma, se duas ou mais cavidades apresentarem diferentes distribuições de corrente, o eletrodepósito em cada uma delas poderá atingir alturas diferentes, assim como a evolução de sua forma pode ser afetada.

A distribuição de corrente é crucial para sistemas eletroquímicos de reconhecida importância tecnológica. Durante a eletrodeposição de ligas, uma distribuição de corrente parcial não uniforme pode levar a variações na composição do depósito. O desempenho de certos tipos de baterias é consideravelmente influenciado pela distribuição de corrente no interior das camadas esponjosas e granulares. Os eletrodos positivo ( $PbO_2$ ) e negativo (Pb) da bateria de chumbo-ácido são um exemplo clássico de eletrodos nos quais a distri-

buição de corrente desempenha um papel fundamental para seu funcionamento [57, 58], uma vez que estes sistemas têm uma grande área ativa comparada com o volume da célula eletrolítica. Esta característica torna-se um grande desafio quando a corrente não atinge eficientemente todo o corpo do eletrodo. Além disso, uma distribuição de corrente não uniforme, na maioria das vezes, é acompanhada por uma variação local do potencial do eletrodo. O resultado será a alteração da composição dos produtos das reações eletroquímicas. No caso das baterias de chumbo-ácido, uma distribuição de corrente não uniforme associada a limitações de transporte de massa leva a significativas variações composicionais. A principal delas é a formação, no eletrodo positivo durante a carga, do óxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) na forma  $\alpha$ , cuja performance energética é consideravelmente inferior àquela do  $\beta - \text{PbO}_2$ .

Tradicionalmente, os problemas eletroquímicos mais explorados pela abordagem computacional são os fenômenos de transporte, os quais em algumas situações tornam-se muito complexos de modo que não podemos resolvê-los algebricamente.

De acordo com Britz [59], a simulação computacional de problemas eletroquímicos teve início com Stephen Feldberg que escreveu seu primeiro trabalho sobre o tema em 1964 [*apud* [59]] e que é reconhecido como o pioneiro da simulação computacional em eletroquímica. Por outro lado, o estudo teórico do transporte de massa e distribuição de corrente em sistemas eletroquímicos é anterior aos trabalhos de Levich [60], Kasper [61–63] e Wagner [64]. Dentre os trabalhos dedicados à distribuição de corrente e transporte de massa, destacam-se aqueles desenvolvidos por Alkire *et al.* [65], Dukovic [66] e Datta *et al.* [1, 2, 55, 56]. O foco destes autores é a distribuição de corrente e transporte de massa durante a eletrodeposição através de máscaras poliméricas resistivas devido ao forte apelo tecnológico da indústria de microeletrônicos.

Além dos trabalhos citados acima, é importante destacar os trabalhos de Hume *et al.* [67, 68], Zamani *et al.* [69] e Prentice e Tobias [70], os quais trouxeram importantes contribuições não somente para a questão de distribuição de corrente mas, principalmente, no que tange à implementação de métodos numéricos para a investigação de problemas de fronteira móvel governados por potencial elétrico. Mais recentemente, com uma abordagem que pode ser chamada teórico/computacional, devem ser citadas as contribuições

de West e colaboradores, cujos trabalhos seguem a linha da modelagem e simulação computacional como ferramenta para avançar na compreensão da distribuição de corrente nos mais diversos arranjos experimentais para eletrodeposição através de máscaras poliméricas resistivas [71, 73, 74], o efeito da presença de aditivos orgânicos [75, 76], os processos de nucleação e crescimento controlados ou não por difusão [77–79] e eletropolimento de filmes metálicos finos para a definição de padrões geométricos específicos [72, 81]. Nestes trabalhos o argumento chave é

*"a distribuição de corrente é o ponto crítico para projetos de processos de produção de dispositivos eletrônicos, uma vez que é particularmente difícil alcançar uma distribuição de corrente uniforme em substratos com padrões geométricos complexos compostos por regiões ativas e isolantes eletricamente..."*,

o qual mostra o forte apelo tecnológico dessas investigações e, dentro deste contexto, as simulações computacionais são sempre validadas por resultados experimentais. No que se refere à solução numérica dos modelos matemáticos, os algoritmos são escritos pelos próprios autores utilizando o método de elemento de contorno. Este método tem a vantagem de exigir pouco recurso computacional comparado ao métodos dos elementos finitos e diferenças finitas uma vez que, neste caso, o modelo é solucionado apenas no contorno (*boundary*) do domínio espacial do problema físico, ou seja, apenas esta região do domínio é discretizada.

Os trabalhos citados acima caracterizam-se pelo foco na solução de um problema físico específico utilizando a simulação computacional. É preciso citar aqueles que dedicam-se à formulação e implementação de métodos numéricos para a solução de problemas eletroquímicos em geral, cujo objetivo é a programação computacional para a construção de ambientes virtuais para a resolução de problemas eletroquímicos, os PES, do inglês *Problem Environment Solvers*. Na Subseção seguinte, será feita uma breve apresentação do método numérico dos elementos finitos, utilizado para a solução do modelo matemático proposto.

### 3.1.1 Método Numérico dos Elementos Finitos

Os fenômenos físicos são descritos por modelos matemáticos, estes por sua vez, compreendem um conjunto de equações diferenciais definidas por suas condições iniciais e de contorno. Existem duas formas de se resolver uma equação diferencial: analítica ou numericamente. A solução analítica mostra o comportamento exato em qualquer ponto dentro do sistema. Uma solução analítica é composta por duas partes: uma solução homogênea e uma solução particular. Diz-se que a solução homogênea caracteriza o sistema, sendo que esta é determinada por propriedades intrínsecas do mesmo. Por outro lado, existem parâmetros que influenciam o comportamento natural do sistema e, estes aparecem na solução particular da solução geral. Mas na maioria dos casos, os fenômenos físicos de interesse são descritos por equações diferenciais parciais que não apresentam solução exata, ou seja, não podem ser resolvidas analiticamente.

Esta impossibilidade de se resolver exatamente um determinado problema deve-se à natureza complexa que determina a equação diferencial parcial e/ou às dificuldades que surgem ao tratar o problema de acordo com suas condições iniciais e de contorno. É neste momento que recorreremos aos métodos numéricos para a solução de determinadas equações diferenciais, nos quais aproximações são feitas para integrar a equação diferencial.

Ao contrário do procedimento analítico, que mostra o comportamento exato de um sistema em qualquer ponto do domínio espacial, as soluções numéricas oferecem soluções exatas somente em pontos discretos. Sendo assim, o primeiro passo num procedimento numérico é “dividir” o domínio espacial em pequenas regiões conhecidas como ELEMENTOS, sendo que a forma dessas pequenas regiões é descrita por pontos discretos conhecidos como NÓS (Figura 3.1). O domínio espacial discretizado pelos elementos finitos constitui uma malha, para a qual a solução numérica é apresentada. Dentre os métodos numéricos para a soluções de problemas descritos por equações diferenciais destacam-se o método dos elementos de contorno, o método das diferenças finitas e o método dos elementos finitos (MEF).

No método das diferenças finitas, a equação diferencial parcial é escrita em cada nó e as derivadas parciais da equação diferencial parcial original são substituídas por expressões adequadas de diferenças finitas. Este procedimento leva à um conjunto de equações

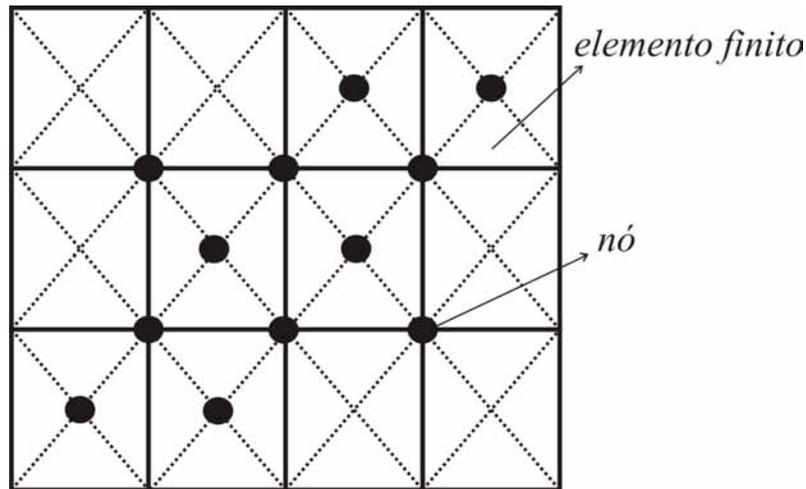


Figura 3.1: Representação esquemática de um domínio espacial genérico identificando os elementos finitos e os respectivos nós.

lineares algébricas, cujos valores podem ser determinados [82]. Fazendo o espaçamento entre os nós suficientemente pequenos, espera-se que a solução aproximada torne-se cada vez mais próxima da solução exata em qualquer nó. O método das diferenças finitas é facilmente empregado em sistemas de geometrias simples, mas sua utilização torna-se muito difícil para a solução de problemas em sistemas que apresentam geometrias e/ou condições de contorno muito complexas, por exemplo, um sistema constituído por materiais com propriedades anisotrópicas.

Enquanto no método dos elementos de contorno faz-se a divisão das fronteiras do domínio geométrico, a aplicação do método dos elementos finitos envolve a divisão do domínio espacial em um número finito de subdomínios simples, os ELEMENTOS FINITOS, e o uso de conceitos variacionais para construir uma solução aproximada sobre todo o conjunto dos elementos finitos [83]. Estes métodos requerem uma formulação integral, em vez de equações de diferenças, para criar um sistema de equações algébricas. Além disso, uma função contínua aproximada é considerada para representar a solução para cada elemento. No caso do método dos elementos de contorno, a solução em qualquer ponto do domínio é dada pela solução das integrais nas fronteiras. No método dos elementos finitos, a solução global é feita conectando as soluções individuais de cada elemento, considerando a continuidade na fronteira entre os mesmos. Uma vez que estes métodos necessitam uma formulação integral e os fenômenos físicos são, normalmente, descritos por equações diferenciais parciais, é preciso transferir o problema para uma formulação integral.

A formulação integral pode ser obtida por dois procedimentos distintos: a abordagem variacional e a abordagem dos resíduos ponderados [84].

A análise por elementos finitos pode ser dividida em três fases: pré-processamento, solução e pós-processamento. A primeira fase, onde é feita a caracterização do problema em si, pode ser dividida nas seguintes etapas: discretizar ou dividir o domínio da solução em elementos finitos; assumir uma função para representar o comportamento físico do elemento; desenvolver as equações para o elemento; organizar os elementos, de tal forma que representem todo o sistema e aplicar as condições iniciais e de contorno. A segunda fase compreende a solução das equações diferenciais que descrevem o problema, utilizando programas apropriados ou, ainda, escrevendo o próprio programa. A terceira fase compreende a análise dos resultados obtidos.

Hoje em dia, os fundamentos matemáticos necessários ao uso deste procedimento estão bem estabelecidos mas, historicamente, a intuição de muitos pesquisadores levou à utilização de métodos práticos que, de alguma forma, colaboraram para o desenvolvimento das idéias centrais do método dos elementos finitos. O uso do método dos elementos finitos em engenharia é bastante difundido, usado para obter soluções de uma grande classe de sistemas, incluindo, nestes casos, a análise de: tensões, elasticidade, transferência de calor, fluxo de fluídos [85]. Em todos os casos, o método é usado para validar os resultados experimentais através da formulação numérica. O método, além de suportar resultados experimentais já obtidos, pode ser usado para inferir sobre situações mais complexas. No Brasil, há grandes investimentos em centros de desenvolvimento e pesquisa dentro de grandes companhias, PETROBRAS e USIMINAS, por exemplo, com o objetivo de formular e desenvolver simulações numéricas para alcançar o melhor desempenho dos processos. Outra alternativa, adotada por muitas empresas, é a contratação de empresas especializadas na resolução de problemas e testes de novos projetos usando métodos numéricos.

Conforme a discussão apresentada na Seção anterior, a simulação digital é uma estratégia bem estabelecida para a análise quantitativa de problemas eletroquímicos. Há alguns anos atrás, muitas técnicas numéricas foram apresentadas e reformuladas, na maioria das vezes, adaptadas para serem utilizadas em problemas eletroquímicos. O método das diferenças finitas é pioneiro, sendo que a maioria dos programas para simulação disponíveis

comercialmente são baseados em diferenças finitas [86]. O método dos elementos finitos foi utilizado em eletroquímica, pela primeira vez, por Penczek e Stojek [87,88] [*apud* [86]]. Desde então outras aplicações foram relatadas, tais como a simulação de experimentos simples de voltametria cíclica [89,90] e simulações computacionais bidimensionais para aplicações em microscópio eletroquímico de varredura [91]. Foi relatado ainda o uso de elementos finitos para a simulação de reatores eletroquímicos e outros sistemas relacionados à eletroquímica aplicada, sendo que a ênfase é dada aos processos de transferência de massa.

Embora já tenha algum tempo que o método dos elementos finitos foi apresentado aos eletroquímicos, ele não tem sido tão facilmente empregado. Esta postura é até compreensível, uma vez que em uma dimensão o método dos elementos finitos não oferece nenhuma vantagem sobre as diferenças finitas. O sistema de equações é até mais complexo e requer mais tempo para ser resolvido. Mas, quando se trata de problemas formulados em mais de uma dimensão o método apresenta-se como a ferramenta mais adequada, ainda mais quando combinado com algoritmos adaptativos.

Problemas eletroquímicos complexos multidimensionais não podem ser resolvidos por diferenças finitas bidimensionais mas com elementos finitos é possível [86]. Uma vantagem adicional do método dos elementos finitos é que ele pode ser empregado em qualquer geometria de domínio espacial. Mas há ativos defensores do método das diferenças finitas, destacando-se Bieniasz [52].

Este autor, colaborador de um dos grandes nomes em simulação computacional de sistemas eletroquímicos - Dieter Britz, tem se dedicado intensamente à implementação de métodos numéricos, diferenças finitas, para a solução de problemas eletroquímicos [92–97,99–103]. A principal característica de sua abordagem é a formulação restrita a sistemas unidimensionais. Isto se deve principalmente a uma proposta científica mais ampla do autor a qual, dentre outros, tem como objetivo a criação de ambientes para a modelagem e simulação de processos eletroquímicos (PES) [104–106]. Com tal objetivo, suas investigações têm se concentrado em: (i) formular as equações matemáticas fundamentais que descrevem a evolução espacial e temporal de um dado sistema, sob as condições de um determinado método experimental e para um mecanismo de reação su-

gerido previamente e (ii) resolver tais equações para obter respostas simuladas do sistema investigado e entender suas propriedades. Estas investigações estão limitadas ainda à modelagem de métodos transientes controlados por potencial e/ou corrente, cujos modelos eletroquímicos são descritos em uma única coordenada espacial ou independentes de coordenadas espaciais.

Uma vez que a implementação matemática do método numérico tenha sido feita, tem-se a etapa da solução desse conjunto de equações. Ainda hoje muitos pesquisadores escrevem seus próprios programas, normalmente em FORTRAN e em C<sup>++</sup>. Atualmente temos um número significativo de programas de simulação em eletroquímica ou ainda bibliotecas que estão sendo desenvolvidas, dentre eles podemos citar: EASIEST (por Speiser [107]), SIMULA (por Sánchez [108]), CVSIM e CVFIT (por Gosser [109]), ELSIM (por Bieniasz [105]). Vale citar aqui o projeto Echem<sup>++</sup>, idealizado e desenvolvido pelo grupo do Speiser. O Echem<sup>++</sup> é um programa escrito em C<sup>++</sup> que possui uma ampla biblioteca com os mais diversos sistemas eletroquímicos. De cunho educacional e uma interface amigável oferece uma forma, no mínimo, diferente de aprender eletroquímica. Para a realização deste trabalho foi utilizado o programa FlexPDE, um pacote comercial que resolve o problema descrito por equações diferenciais, utilizando método dos elementos finitos.

### **3.2 O Problema Físico: A formação de nanofios no interior dos poros de Alumina Anódica Porosa**

Antes de iniciar as discussões referentes às simulações computacionais da eletrodeposição de metais em alumina anódica porosa realizadas neste trabalho é importante traçar um perfil da preparação de nanofios metálicos em AAP, delimitando seus maiores desafios e as abordagens experimentais empregadas para contorná-los.

Desde que Masuda *et al.* [37], em 1994, apresentaram a estrutura altamente ordenada da AAP, tipo colméia, estas membranas estão sendo amplamente estudadas sobre substratos de alumínio e usadas como “hospedeiras” para a preparação de uma grande variedade de materiais [18, 19, 110].

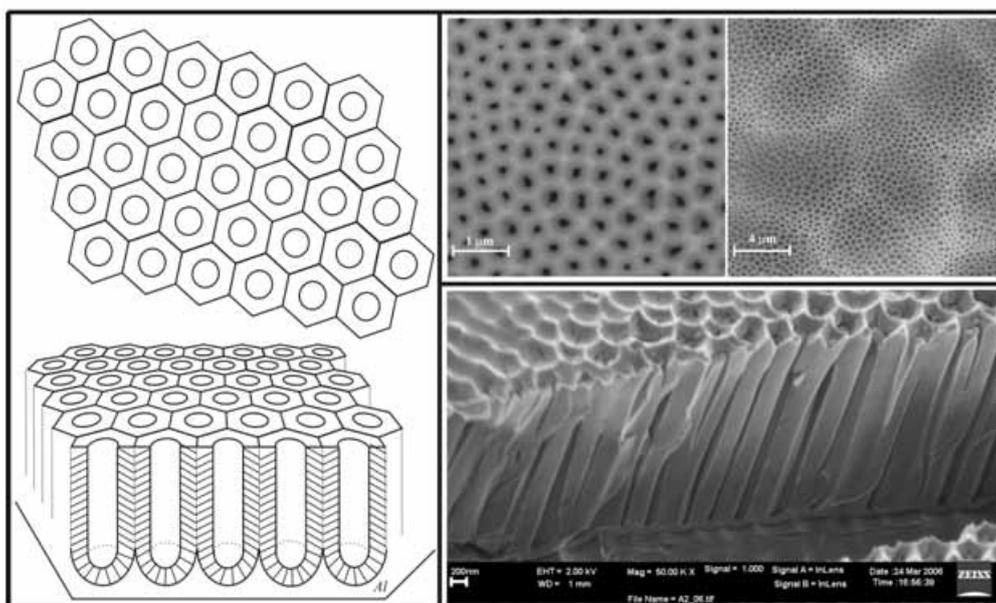


Figura 3.2: Representação esquemática da estrutura da alumina anódica porosa. Imagens de microscopia eletrônica da vista superior em diferentes condições experimentais e da vista lateral.

A anodização do alumínio em duas etapas, sob condições bem definidas, leva à formação de uma membrana com elevado grau de ordenamento. Sua estrutura é descrita como um arranjo de células hexagonais auto-ordenadas contendo um poro central, cujo diâmetro varia de 20 a 400 nm [38]. Os aspectos geométricos das membranas dependem do eletrólito, temperatura do banho de anodização, potencial/densidade de corrente aplicado [10].

Na Figura 3.2 estão representadas esquematicamente a vista superior e lateral da alumina anódica porosa. E, nesta mesma figura, são apresentadas imagens de microscopia eletrônica do material. Na imagem da vista lateral é importante destacar a marcação côncava impressa no substrato de alumínio e a uniformidade dos canais na direção normal ao substrato. Em uma das vistas superiores é observada a sobreposição de duas redes porosas mostrando a versatilidade do método de anodização, característica esta resultante da especificidade de cada conjunto de condições experimentais com relação ao padrão geométrico obtido (Seção 2.3.2 do Capítulo 2).

Sob condições típicas de anodização, uma camada barreira de alumina eletricamente isolante está presente na interface metal/óxido, a qual dificulta a deposição direta utilizando métodos de eletrodeposição DC. Uma vez que a espessura do óxido barreira é pro-

porcional ao potencial aplicado durante a anodização do alumínio, seguindo uma taxa de crescimento de  $b = 1,2 \text{ nm V}^{-1} E_{\text{aplicado}}$ , a camada barreira formada quando elevados potenciais de anodização são empregados dificulta significativamente a eletrodeposição [24]. Este problema fundamental, intrínseco do processo de anodização, ainda não foi resolvido. Uma abordagem comum usada para contorná-lo é o uso de membrana de AAP vazada (sem camada barreira), a qual é obtida crescendo uma camada de alumina de vários microns de espessura e, em seguida, o alumínio metálico remanescente é removido [111–114]. Na sequência, a camada barreira na base dos poros pode ser seletivamente dissolvida em uma solução diluída de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e um metal, que atuará como cátodo durante a eletrodeposição, é evaporado na base da membrana. No entanto, este procedimento trabalhoso não é uma boa solução para a síntese baseada em *template*, uma vez que é difícil usar o conjunto membrana/metal evaporado nas etapas seguintes devido à sua fragilidade mecânica.

Um procedimento alternativo é reduzir a espessura da camada barreira e, neste caso, a eletrodeposição é conduzida diretamente com o conjunto alumina/alumínio atuando como cátodo. A redução da camada barreira pode ser feita por dois procedimentos: dissolução química [41, 115] ou redução do potencial de anodização no fim da anodização [49, 116]. Devido o caráter isotrópico do ataque químico, o afinamento leva tanto à redução da camada barreira quanto ao alargamento do poro. Com relação ao afinamento baseado na redução do potencial de anodização, se este for muito rápido provocará não uniformidades na espessura da camada barreira dos poros. Por outro lado, uma redução lenta do potencial pode causar ramificações na base dos mesmos.

Explorando as particularidades da AAP em diferentes eletrólitos, Choi *et al.* [19] apresentou uma variação do procedimento de afinamento eletroquímico envolvendo dois eletrólitos:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (de 195 V até 80 V) e  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (de 80 V até 1 V). Embora, métodos de deposição contínua sejam comumente empregados em membranas vazadas, existem relatos do emprego de eletrodeposição contínua em membranas que tiveram a camada barreira reduzida pelos métodos de afinamento químico e eletroquímico [19]. Contudo, neste caso, a eletrodeposição é bastante instável e, em geral, um preenchimento uniforme não é alcançado.

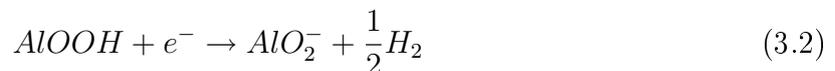
Por outro lado, os processos de afinamento químico e eletroquímico são bastante ade-

quados à eletrodeposição em membranas de AAP sob condições AC. A deposição AC é utilizada com sucesso em membranas de AAP devido à natureza retificadora da alumina, que não permite a reoxidação do metal depositado durante a polarização anódica [10]. Já a eletrodeposição pulsada também é empregada tanto em membranas cujas camadas barreiras foram afinadas química ou eletroquimicamente quanto naquelas que não passaram por nenhum procedimento para a redução da camada barreira. Esta abordagem está baseada na importância de longos intervalos entre os pulsos de potencial catódico para o reestabelecimento da concentração das espécies eletroativas dentro dos poros.

O alto valor de razão de aspecto ( $\lambda$ ), definido como a razão entre a altura e o diâmetro do poro, confere dificuldades adicionais a um completo e uniforme preenchimento dos poros em uma membrana não vazada. Sun e colaboradores [117] relataram a fabricação de arranjos de nanofios metálicos altamente ordenados em membranas com baixa razão de aspecto ( $\lambda = 0,2 - 7$ ). Enquanto que Gerein e Haber [118] descreveram a deposição de Cu em poros com altura de  $24 \mu\text{m}$ , no qual obtiveram um preenchimento quase completo até uma altura de  $15 \mu\text{m}$ . Neste caso, a fração de poros que foram totalmente preenchidos até a superfície da membrana é de apenas 50%. Além disso, é preciso considerar a presença de reações paralelas: desprendimento de hidrogênio:



e a dissolução do óxido-hidróxido de alumínio:



Segundo Sun *et al.* [117], a última reação é responsável pela degradação da *template* durante longas polarizações. A abordagem de usar eletrólitos não aquosos [119] pode ser uma alternativa para solucionar os problemas listados acima.

As dificuldades listadas estão direta ou indiretamente relacionadas com a distribuição de corrente, a qual, por sua vez, está intimamente ligada ao transporte de massa dentro dos poros. Desta forma, a distribuição de corrente juntamente com o transporte de massa determinam a extensão e a uniformidade do preenchimento dos poros, ou seja, a altura

atingida pelo depósito e a fração dos poros que está totalmente preenchida. Esta interação deve-se ao fato de que um poro mais preenchido torna-se um caminho menos resistivo para a corrente elétrica, inibindo a deposição em outros poros. A influência do gradiente difusional sobre a distribuição de corrente é amplamente reconhecida o que justifica o uso de técnicas pulsadas para reestabelecer a concentração de cátions metálicos dentro dos poros durante o tempo de circuito aberto.

Para uma descrição adequada da distribuição de corrente dentro da *template* durante a eletrodeposição é preciso considerar ainda as particularidades do comportamento elétrico da alumina anódica. É razoável assumir que a reação de transferência de carga ocorra na base dos poros, uma vez que uma simples reação de redução, tal como:

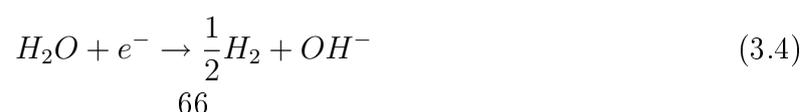


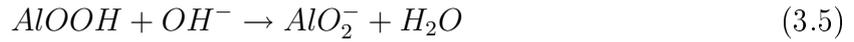
na ausência da camada de óxido, ocorreria através do plano interno de Helmholtz na dupla camada e a velocidade da reação seguiria equações bem conhecidas para a transferência de carga na interface eletrodo/solução. Em um eletrodo de alumínio, coberto por um filme de óxido poroso separado do substrato por uma camada de óxido compacta, a situação é muito mais complicada. Existem algumas propostas sobre como a redução metálica é possível na base do poro sobre o óxido de alumínio, tais como:

(i) condução eletrônica através da camada de óxido o qual comporta-se como um semicondutor do tipo  $n$ ;

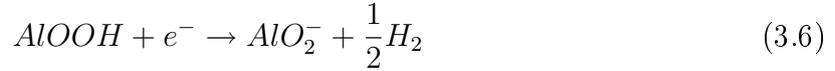
(ii) tunelamento de elétrons por meio das impurezas presentes no óxido. O tunelamento direto em uma distância de 2 – 3 nm é plausível, 1% de impureza poderia ser suficiente para sustentar uma corrente catódica [120];

(iii) a desprendimento de hidrogênio pode ocorrer provocando um excesso de íons  $OH^-$ , os quais podem dissolver o óxido localmente, de acordo com as reações abaixo. Uma vez que o óxido de alumínio é transformado em espécies solúveis, a reação ocorrerá até que um "buraco" se forme na camada de óxido expondo o substrato de alumínio aos íons metálicos a serem reduzidos:





as quais resultam em:



A proposta mais aceita é a do comportamento semicondutor do tipo *n*. A alumina hidratada e amorfa, que compõe a parte externa da camada barreira e do óxido poroso, não é um isolante perfeito [121]. Está bem estabelecido que o óxido de alumínio, devido à sua propriedade retificadora, conduz preferencialmente sob polarização catódica. Além disso, a condutividade do óxido poroso é, pelo menos, seis ordens de grandeza maior que a da camada barreira [122]. Portanto, uma vez que os elétrons fluem da camada barreira, de acordo com as resistividades relativas da solução e do óxido, a corrente elétrica pode fluir através das paredes dos poros. O transporte eletrônico dentro do óxido tem sido desconsiderado na literatura e os fatos experimentais são analisados, apenas, com base em gradientes difusionais; o resultado é que nenhuma relação causa/conseqüência entre transporte eletrônico e distribuição de corrente dentro da *template* e, transporte de massa dentro dos poros foi estabelecida.

Neste sentido, um dos objetivos desta tese é o avanço na compreensão do processo de eletrodeposição de Co em *templates* de alumina anódica porosa, para isso foi lançado mão da modelagem e simulação computacional. Desta forma, considerando a complexidade do problema físico em questão, fez-se a opção de utilizar o método numérico dos elementos finitos para obter as soluções do modelo matemático que descreve a eletrodeposição de metais em *templates* porosas. Na Subseção 3.3.5 é feita uma breve apresentação do programa FlexPDE utilizado para a obter as soluções numéricas.

A abordagem adotada nesta etapa do trabalho consiste em simular computacionalmente, utilizando o método dos elementos finitos e o programa FlexPDE, a eletrodeposição metálica em *templates* de AAP considerando os mais diversos arranjos experimentais.

Em um trabalho dessa natureza é importante seguir um protocolo o qual rege, de uma maneira geral, todo trabalho de modelagem e simulação. O fluxograma da Figura 3.3 apresenta as etapas envolvidas no processo de modelagem de um dado fenômeno

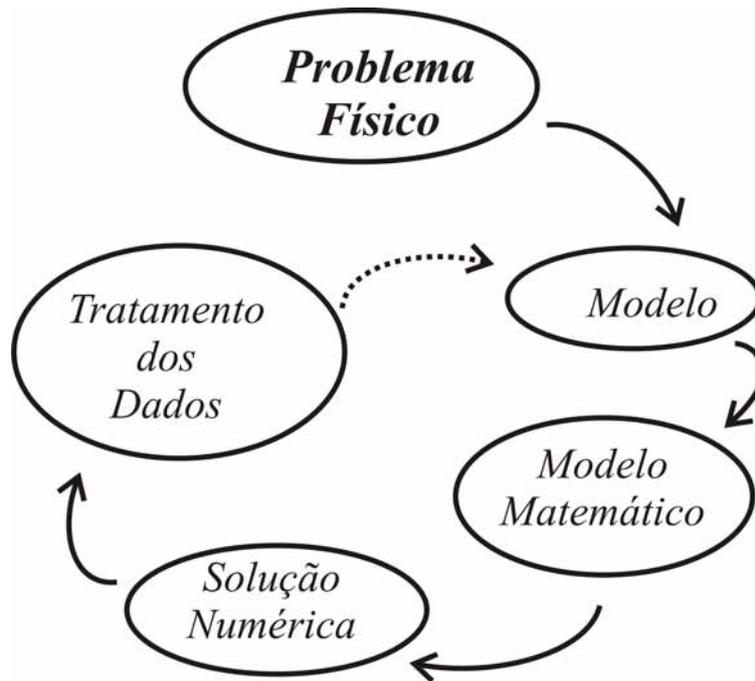


Figura 3.3: Etapas envolvidas na modelagem de um determinado problema físico.

físico. O primeiro passo é delimitar o problema a ser investigado, nesta etapa é preciso estar claro quais as perguntas que precisam ser respondidas. Um modelo completo não é apresentado logo na primeira investigação. Apresenta-se, inicialmente, um modelo simples e, este será aperfeiçoado ao longo do estudo. O modelo qualitativo precisa ser modelado matematicamente, é nesta etapa que entram as equações diferenciais parciais. Como, na maioria das vezes, não há solução analítica destas equações, então recorreremos às soluções numéricas. A dificuldade em se resolver analiticamente um dado conjunto de equações, ou se deve à uma propriedade intrínseca do sistema de equações, ou como na maioria dos problemas físicos de interesse, essa dificuldade surge devido às condições de contorno e iniciais para as quais essas equações devem ser resolvidas. Após a solução do conjunto de equações diferenciais parciais, realiza-se o tratamento dos dados. Para obter uma descrição satisfatória do problema é preciso retornar ao modelo inicial para aperfeiçoá-lo, incluindo fenômenos ainda não considerados.

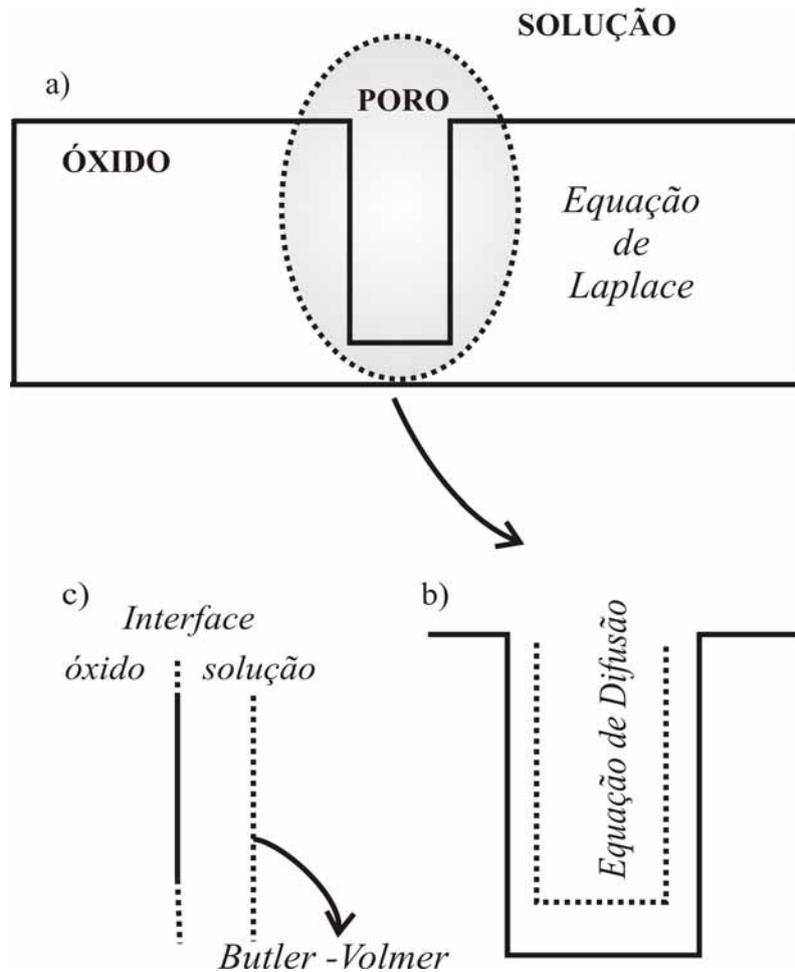


Figura 3.4: Apresentação do problema físico. (a) Representação esquemática da vista lateral da alumina anódica porosa mostrando apenas um poro. (b) Detalhe do interior do poro. (c) Interface óxido/solução. A escala em que o esquema foi construído não representa as dimensões reais.

O problema físico em discussão é a eletrodeposição metálica em *templates* porosas de alumina. Considerando o número de fatores que influenciam as características do depósito: presença ou não da camada barreira, distribuição de raio de poro, relação altura/raio de poro, forma de controle do potencial/corrente, resistividade do filme de óxido, velocidade do processo de transferência de carga; a abordagem computacional do processo de eletrodeposição pode ser muito valiosa uma vez que, baseado nos experimentos computacionais, pretende-se traçar um panorama dos eventos mais significativos para o preenchimento uniforme dos poros.

Primeiramente, em função da complexidade do sistema, investigamos o processo de eletrodeposição considerando um domínio espacial contendo um único poro, o qual será apresentado com detalhes na Seção 3.3. Na Figura 3.4 está representada esquematica-

mente a vista lateral de um único poro da *template* com destaque para o interior do poro e a interface óxido/solução. Com este esquema é possível ter uma visão geral do problema físico e de como este foi tratado.

No interior do filme de óxido é preciso solucionar a distribuição de potencial, dado pela equação de Laplace. Utiliza-se a equação de Laplace porque, como veremos a seguir, o modelo considera que o filme é quimicamente homogêneo e descarta a presença de carga espacial. Por outro lado, no interior do poros é necessário considerar os processos de difusão, os quais dão conta da concentração de íons metálicos na região interfacial óxido/solução no fundo do poro e em todo o domínio espacial. A transferência de carga que ocorre na interface óxido/solução, é dada pela relação cinética de *Butler-Volmer*. Na seção seguinte (Seção 3.3) é feita a apresentação do formalismo matemático da modelagem da eletrodeposição metálica, assim como o domínio espacial é apresentado.

### 3.3 Formulação Matemática e Apresentação do Domínio Espacial

Conforme apresentado na seção anterior, o modelo para a eletrodeposição de metais em alumina anódica leva em consideração: (i) a distribuição de potencial em toda a *template*, (ii) a difusão das espécies eletroativas e (iii) o processo de transferência de carga. O modelo matemático que será apresentado na sequência [123], desconsidera os processos de eletrocristalização que ocorrem no início do processo de deposição, assumindo a existência de uma monocamada de depósito que recobre a superfície do óxido ao longo do poro.

Na primeira etapa, o domínio espacial considerado continha apenas um poro. Ao longo da investigação notou-se a necessidade de considerar um domínio espacial contendo, pelo menos, três poros, uma vez que nesta configuração, tendo o poro central como referência, é possível capturar o papel de poros vizinhos sobre a distribuição de potencial e, consequentemente, sobre a distribuição de corrente. No entanto, a formulação matemática do modelo não é alterada de um domínio contendo um único poro para um contendo três poros. O mesmo modelo matemático pode ser empregado em um sistema contendo  $n$  poros. Uma mudança significativa aparece na duração de cada experimento computacio-

nal, a qual quadruplicou quando o domínio espacial contendo três poros foi considerado usando a mesma infraestrutura computacional. O domínio espacial contendo três poros será apresentado na ocasião da discussão desse conjunto de resultados.

A modelagem computacional do fenômeno de eletrodeposição é bastante complexa devido a duas particularidades. Primeiramente, dois fenômenos diferentes na sua natureza e na escala de distância são relevantes: o transporte de massa e carga na solução que pode ser tratado por equações contínuas, e o crescimento e coalescência dos núcleos que envolvem uma geometria complexa e descontínua. Em segundo lugar, a formação do depósito altera a geometria do sistema, deslocando a superfície de deposição. Do ponto de vista matemático, este é um problema de fronteira móvel em que o domínio de solução das equações não é conhecido a princípio e deve ser determinado implicitamente como parte da solução [124]. Uma complicação adicional é o fato de a deposição ocorrer no interior de um poro e não em uma superfície plana.

O tempo adimensional nos experimentos computacionais foi definido de modo que este seja da mesma ordem de duração de um único pulso potencioestático em uma deposição pulsada. Esta grandeza está normalizada por uma constante de tempo característica ( $\tau$ ) definida em termos da altura do poro e do coeficiente de difusão da espécie eletroativa (Seção 3.3.4). Adicionalmente, o problema físico foi simplificado consideravelmente fazendo duas suposições: i) considerando que entre um pulso e outro exista um tempo de circuito aberto suficientemente grande para reestabelecer a homogeneidade da concentração, cada pulso se inicia com o mesmo conjunto de condições iniciais e de contorno, exceto pelo deslocamento da superfície de deposição devido à formação de depósito; ii) considerando ainda que o tempo de polarização catódica é pequeno, o volume de depósito formado em um único pulso é desprezível em relação ao volume total e não altera significativamente os cálculos de concentração e potencial. Desta forma, podemos separar o problema de fronteira móvel em duas etapas independentes: na primeira etapa calculamos a distribuição de concentração e potencial assumindo uma geometria inalterada e na segunda etapa calculamos a nova posição da fronteira de deposição, assumindo um modelo contínuo no qual o deslocamento da fronteira de deposição (Equação 3.7) em cada ponto é normal à superfície e proporcional à carga depositada na etapa anterior:

$$\delta_s = \frac{M_m}{\rho_m z F} \int i_d dt \quad (3.7)$$

onde  $\delta_s$  é o deslocamento da superfície de deposição,  $M_m$  é a massa molar do metal depositado,  $\rho_m$  é a densidade do metal depositado,  $i_d$  é a corrente de deposição,  $z$  é a valência do cátion e  $F$  é a constante de Faraday. Neste trabalho, os esforços se concentraram na primeira etapa de investigação do problema. O deslocamento da superfície de deposição deve ser considerado em trabalhos futuros.

Para completar a descrição do problema físico e suas condições de contorno, as seguintes suposições foram feitas: (iii) a dupla camada elétrica atinge um estado estacionário rapidamente em comparação com o tempo de duração de um pulso de polarização. A corrente capacitiva não foi considerada no modelo. Isto porque a capacitância interfacial é da ordem de  $\mu F$  enquanto que a resistência da solução é da ordem de  $\Omega$ , logo o tempo de decaimento da corrente capacitiva é da ordem de  $10^{-5}$  segundos, muito menor que o tempo de pulso ( $10^{-3}$  segundos) simulado neste trabalho; (iv) apenas a reação de deposição está presente; (v) as resistências da solução e do metal depositado são desprezíveis em relação às demais resistências no sistema; (vi) a solução de deposição contém um excesso de eletrólito suporte.

A Figura 3.5 apresenta o domínio espacial em coordenadas cartesianas. Na Figura 3.6 tem-se o domínio espacial discretizado em uma malha de elementos finitos triangulares logo após a primeira iteração. O domínio espacial é delimitado em uma área retangular, definida por  $l$  e  $2l$ , e subdividido em duas regiões: uma composta pela SOLUÇÃO e a outra composta pela TEMPLATE e o METAL DEPOSITADO. O centro da base do poro coincide com a origem do sistema de coordenadas do domínio espacial. As grandezas geométricas relevantes são definidas da seguinte forma:  $b$  é a espessura da camada barreira,  $h$  é a altura do poro,  $d$  é o diâmetro do poro. A razão de aspecto do poro,  $\lambda$ , é definida pela razão entre a altura ( $h$ ) e o diâmetro do poro ( $d$ ). A soma de  $h$  e  $b$  corresponde à espessura total da *template*. A interface reagente, definida ao longo do segmento  $\overline{EJ}$ , é representada pelo contorno  $\Omega_{o/s}$ . O segmento  $\overline{AB}$  define a interface alumínio/óxido, representada pelo contorno  $\Omega_{m/o}$ . Finalmente, o contorno  $\Omega_s$  encerra o volume da região da solução, definida

pelo segmento  $\overline{DC}$ .

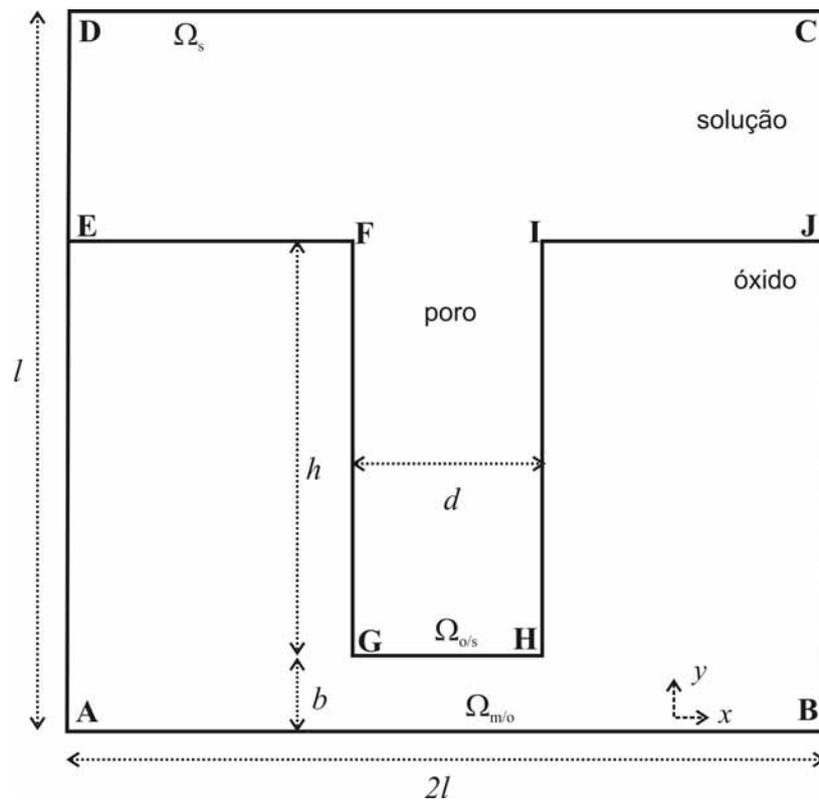


Figura 3.5: Domínio espacial do problema físico em coordenadas cartesianas. As grandezas apresentadas no esquema não estão representadas em escala real.

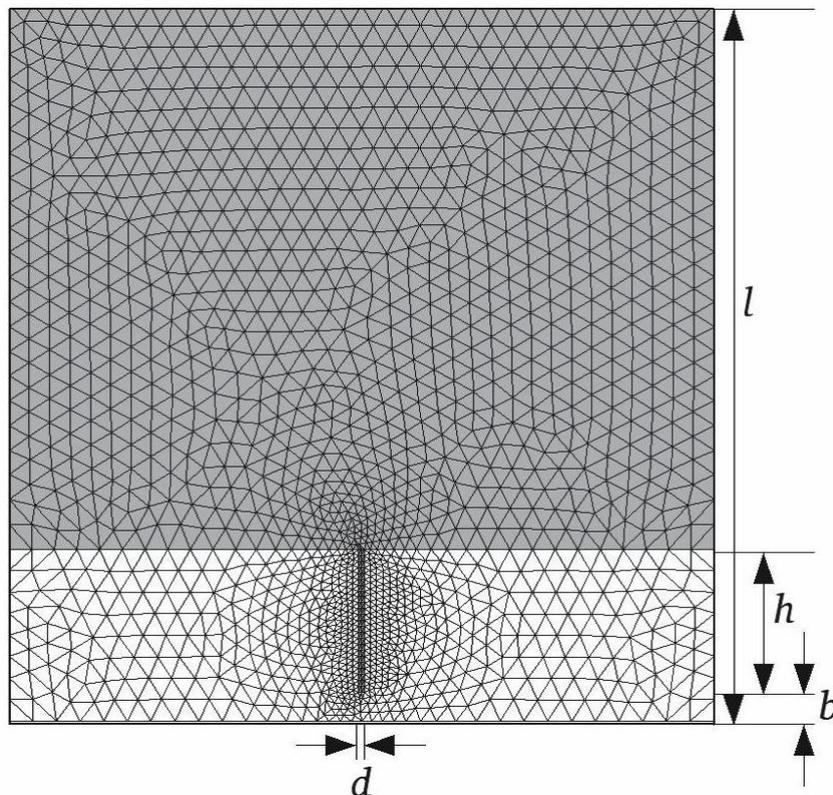


Figura 3.6: Domínio espacial discretizado em uma malha de elementos finitos triangulares.

Três condições de contorno importantes para o modelo, obedecidas pela escolha do domínio espacial retangular dado por  $l \times 2l$ , são: (i) o volume de solução externo ao poro deve ser muito maior que o volume de solução dentro do poro; (ii) o comprimento  $(l - (h + b))$ , definido pelo segmento  $\overline{DE}$ , deve ser muito maior que a camada de difusão dentro do poro, na direção  $y$ ; (iii) os limites laterais, definidos pelos segmentos  $\overline{BJC}$  e  $\overline{AED}$ , devem estar posicionados à uma distância suficientemente grande da parede do poro, de modo que seja aplicável a condição de fluxo nulo nestes contornos.

### 3.3.1 Distribuição de Potencial

O modelo apresenta uma relação entre potencial elétrico no filme e o sobrepotencial de transferência de carga na interface reagente, a qual é utilizada para calcular a distribuição de potencial em todas as fases e determinar a diferença de potencial na interface reagente.

O diagrama de Vetter [5] apresentado na Figura 3.7 auxilia na compreensão desta relação. A distribuição de potencial em circuito aberto e sob polarização catódica é representada pelas linhas sólida e tracejada, respectivamente. A situação representada pela linha pontilhada corresponde ao caso em que todo o sobrepotencial aplicado ( $\eta$ ) é gasto dentro do filme ( $\eta_{o/s} = 0$ ), enquanto que a linha tracejada-pontilhada representa a situação em que todo o sobrepotencial aplicado está disponível na interface reagente ( $\eta_o = 0$ ). A primeira situação corresponde à condição de resistividade do óxido elevada, enquanto que na segunda condição tem-se o caso de resistividade do óxido desprezível. Estas são as situações limites. O que se tem, realmente, é uma situação intermediária, onde parte do sobrepotencial aplicado está disponível para a reação de redução na interface reagente e parte é consumido dentro do óxido. Esta situação intermediária é representada no esquema pela linha tracejada.

A diferença de potencial interfacial entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  é representado por  $\Delta\phi_{\alpha/\beta}$ . O sobrescrito \* indica uma diferença de potencial de circuito aberto. O potencial na fase  $\alpha$  junto à interface  $\Omega_{\alpha/\beta}$  é representada por  $\phi_{\alpha,\Omega_{\alpha/\beta}}$ . Segundo o Diagrama de Vetter apresentado na Figura 3.7, em circuito aberto tem-se:

$$E(i = 0) = \Delta\phi_{m/o}^* + \Delta\phi_{o/s}^* \quad (3.8)$$

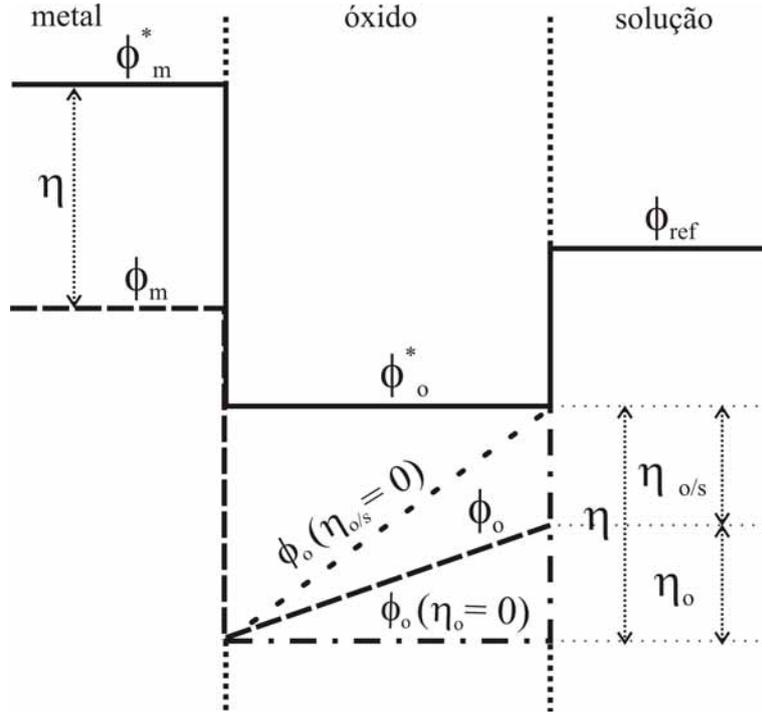


Figura 3.7: Representação esquemática da distribuição de potencial no sistema em três condições diferentes. Os caracteres subscritos identificam as fases: metal ( $m$ ), óxido ( $o$ ) e solução ( $s$ ), e a interface óxido/solução ( $\Omega_{o/s}$ ). O potencial da solução ( $\phi_s$ ) foi adotado como referência de potencial ( $\phi_{ref}$ ). O asterístico (\*) sobrescrito identifica a condição de circuito aberto.

Sob polarização catódica a situação é descrita por:

$$E(i) = \Delta\phi_{m/o} + \eta_o + \Delta\phi_{o/s} \quad (3.9)$$

É bastante razoável considerar a interface óxido/solução, onde a reação de transferência de carga ocorre, como a única interface polarizável. Fazendo a subtração entre as Equações 3.9 e 3.8 e, notando que  $\Delta\phi_{m/o}^* = \Delta\phi_{m/o}$ , tem-se:

$$\eta = E(i) - E(i=0) = \eta_o + \eta_{o/s} \quad (3.10)$$

onde  $\eta_{o/s} = \Delta\phi_{o/s} - \Delta\phi_{o/s}^*$  é o sobrepotencial na interface óxido/solução e  $\eta = E(i) - E(i=0)$  é o sobrepotencial aplicado. Nas Equações 3.9 e 3.10,  $\eta_o$  é o sobrepotencial através das fases óxido e depósito, a qual é uma variável dependente da posição que depende do caminho da corrente, ou seja, da distribuição de corrente. Genericamente, definimos  $\eta_o$  como:

$$\eta_o = \phi_{o,\Omega_{m/o}} - \phi_{o,\Omega_{o/s}} \quad (3.11)$$

De acordo com a Figura 3.7,  $\phi_{o,\Omega_{m/o}}$  pode ser expresso em função de  $\eta$ ,  $\Delta\phi_{m/o}$  e  $\phi_m^*$ . Escolhendo como referência de potencial o potencial na solução ( $\phi_{solução}$ ), elimina-se as constantes obtendo:

$$\phi_{o,\Omega_{m/o}} = 0 \quad (3.12)$$

Combinando as Equações 3.10, 3.11 e 3.12, tem-se:

$$\eta_{o/s} = \eta + \phi_{o,\Omega_{o/s}} \quad (3.13)$$

Tendo escrito as expressões para as diferenças de potencial de interesse e, principalmente, tendo estabelecido uma relação para o sobrepotencial na interface óxido/solução, é preciso escrever a equação de Laplace para a fase óxido. Para tal, utiliza-se a lei de conservação de corrente:

$$\nabla \cdot i = -\frac{\partial \rho_o}{\partial t} \quad (3.14)$$

onde  $i$  é a corrente e  $\rho_o$  é a densidade de carga dentro do filme de óxido. Considerando o filme de óxido como uma fase quimicamente homogênea, podemos desconsiderar qualquer carga espacial, de modo que o termo  $\frac{\partial \rho_o}{\partial t}$  torna-se nulo. Usando uma relação ôhmica entre corrente e campo elétrico ( $i = \frac{\nabla \phi}{\rho}$ ), obtém-se a equação de Laplace que deve ser solucionada dentro da fase óxido.

$$\nabla \cdot \left( -\frac{\nabla \phi_o}{\rho_o} \right) = 0 \quad (3.15)$$

onde  $\rho_o$  é a resistividade do óxido. Uma descrição mais próxima da situação real poderia ser obtida se a distribuição de carga espacial que está presente dentro da fase óxido fosse considerada no modelo, a qual poderia ser obtida substituindo a equação de Laplace acima pela equação de Poisson.

Se vários pulsos são considerados, deve-se considerar a formação da fase metálica condutora, em contato com o óxido, o que mudará completamente a distribuição de potencial.

Isto poderia ser tratado resolvendo simultaneamente a Equação 3.15 nas fases metal depositado e óxido, o que requer a substituição de  $\rho_o$  pela resistividade do metal depositado ( $\rho_m$ ).

A Equação 3.12 fornece uma condição de contorno para a equação de Laplace na interface metal/óxido. Na interface óxido/solução, expressa-se o fluxo de potencial elétrico normal à superfície do poro como uma função da densidade de corrente:

$$\vec{n} \cdot \nabla \phi_o = -\rho_o i \quad (3.16)$$

sendo que  $i$  é a corrente faradaica na interface óxido/solução, ou seja, a interface reagente. Note que a condição de contorno acima é dependente do tempo, uma vez que se trata de fluxo. Assume-se que o potencial elétrico nas duas fases (óxido e solução) se ajusta às condições de contorno com uma constante de tempo característica menor do que a de qualquer outro processo. Para finalizar a colocação do problema da solução da equação de Laplace, a condição de contorno de fluxo elétrico nulo ao longo dos segmentos  $\overline{AE}$  e  $\overline{BJ}$  encerra o conjunto de condições de contorno:

$$\vec{n} \cdot \nabla \phi_o = 0 \quad (3.17)$$

### 3.3.2 Transferência de Massa

#### 3.3.2.1 Equações Fundamentais do Processo de Transferência de Massa

O transporte de massa pode se dar devido a um gradiente de potencial eletroquímico (difusão e migração) e devido a um gradiente de densidade (convecção). O fluxo das espécies em uma dada direção ocorrerá para amenizar os gradientes de potencial eletroquímico e químico. O fluxo de uma espécie  $j$ ,  $\mathbf{J}_j$ , é proporcional ao gradiente de potencial eletroquímico ( $\overline{\mu}_j$ ):

$$\mathbf{J}_j \propto \nabla \overline{\mu}_j \quad (3.18)$$

onde  $\nabla$  é o vetor operador gradiente. Quando se trata de transferência de massa linear:  $\nabla = \mathbf{i} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)$ , sendo que  $\mathbf{i}$  é o vetor unitário ao longo da direção  $x$  e  $x$  é a distância. Adicionando uma constante de proporcionalidade apropriada, uma vez que  $\mathbf{J}_j$  tem dimensões de  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , a Equação 3.18 torna-se:

$$\mathbf{J}_j = - \left( \frac{C_j D_j}{RT} \right) \nabla \bar{\mu}_j \quad (3.19)$$

mais uma vez, a condição de transferência de massa linear permite escrever a Equação 3.19:

$$J_j = - \left( \frac{C_j D_j}{RT} \right) \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x} \quad (3.20)$$

O sinal negativo das equações acima se deve ao fato de que a direção do fluxo das espécies se opõe ao aumento do gradiente. Se considerarmos que, além do gradiente de potencial eletroquímico, um elemento  $j$ , de concentração  $C_j$ , se move de uma posição para outra com uma velocidade  $\mathbf{v}$ , basta adicionar um termo à Equação 3.20, incluindo assim a convecção no tratamento matemático. A Equação 3.21 traz todas as contribuições ao transporte de massa ao fluxo total das espécies. Na Equação 3.22, tem-se a mesma expressão para um transporte de massa linear. Neste trabalho, a situação de interesse é aquela na qual a convecção está ausente. Nestas condições, a velocidade  $\mathbf{v}$  é zero. Assim, o fluxo total das espécies deve-se, apenas, à migração e a difusão.

$$\mathbf{J}_j = - \left( \frac{C_j D_j}{RT} \right) \nabla \bar{\mu}_j + C_j \mathbf{v} \quad (3.21)$$

$$J_j(x) = - \left( \frac{C_j D_j}{RT} \right) \left( \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x} \right) + C_j v(x) \quad (3.22)$$

Usando a expressão para o potencial eletroquímico numa dada posição  $s$ , dada pela Equação 3.23 e supondo a atividade da espécie  $j$  ( $a_j$ ) praticamente igual à sua concentração ( $C_j$ ), é possível escrever a Equação 3.22 em termos das contribuições individuais da difusão e migração. Considerar  $a_j = C_j$  é uma condição de contorno válida somente quando se trata de solução diluída. Esta é uma simplificação muito útil no tratamento de sistemas eletroquímicos.

$$\bar{\mu}_j = \mu_j^0 + RT \ln a_j(s) + z_j F \phi(s) \quad (3.23)$$

Substituindo a derivada da Equação 3.23 em relação a  $x$ ,  $\frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x}$ , na Equação 3.22 e na ausência de convecção, tem-se a seguinte relação:

$$J_j(x) = - \left( \frac{C_j D_j}{RT} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial x} (RT \ln C_j) + \frac{\partial}{\partial x} (z_j F \phi) \right] \quad (3.24)$$

fazendo as simplificações possíveis, tem-se:

$$J_j(x) = -D_j \left( \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} \right) - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \left( \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right) \quad (3.25)$$

Esta é a expressão geral para o fluxo total das espécies na ausência da contribuição convectiva, os termos do lado esquerdo e direito representam as contribuições da difusão e migração, respectivamente, ao transporte de massa total.

As contribuições relativas da migração e da difusão ao transporte de massa durante um determinado processo eletroquímico serão diferentes em um dado tempo para diferentes posições na solução. Enquanto a migração conduz praticamente toda corrente no *bulk* da solução durante uma reação de transferência de carga, perto do eletrodo têm-se gradientes de concentração e, portanto, transporte de massa por difusão também ocorre. Além disso, o fluxo de espécies eletroativas na superfície do eletrodo controla a velocidade da reação, ou seja, a corrente faradaica que está circulando pelo circuito externo.

Uma condição de contorno de grande importância prática que simplifica significativamente a modelagem de um determinado problema físico envolvendo transporte de massa é assumir a presença de eletrólito suporte em excesso. O modelo apresentado considera que existe um excesso de eletrólito suporte em solução. Como já bem estabelecido [125], a adição de eletrólito suporte diminui a contribuição da migração à transferência de massa e simplifica o tratamento matemático dos problemas eletroquímicos, uma vez que o termo  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  na Equação 3.25 torna-se desprezível. Além disso, o eletrólito suporte tem a importante função de diminuir a resistência da célula. Na ausência de eletrólito suporte, seria necessário solucionar a equação de Laplace também para o domínio da solução. A seção

seguinte será dedicada especialmente ao fenômeno de difusão e das leis matemáticas que o descreve em determinadas condições iniciais e de contorno, ao mesmo tempo em que será apresentada a formulação matemática contida no modelo referente ao transporte de massa.

### 3.3.2.2 Difusão

A difusão ocorre por um movimento molecular aleatório. As leis de Fick são equações diferenciais que descrevem o fluxo de uma substância e sua concentração como funções do tempo e da posição dentro da solução. A primeira lei de Fick estabelece que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (3.26)$$

A segunda lei de Fick, a qual dá conta da mudança de concentração da espécie eletroativa com o tempo, é obtida a partir da Equação 3.26. A mudança da concentração da espécie eletroativa numa dada posição é calculada pelas diferenças no fluxo de entrada e saída de um elemento da solução com largura  $dx$ :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{J(x, t) - J(x + dx, t)}{dx} \quad (3.27)$$

A grandeza  $J(x, t)$  tem dimensões de  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ . O fluxo em  $x + dx$  é dado pela equação geral:

$$J(x + dx, t) = J(x, t) + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} dx \quad (3.28)$$

Da Equação 3.26:

$$\frac{\partial J(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (3.29)$$

Combinando as Equações 3.27, 3.28 e 3.29, tem-se a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) \left[ D \left( \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \right] \quad (3.30)$$

Quando  $D$  não é uma função de  $x$ , a segunda lei de Fick pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (3.31)$$

Uma outra forma de expressar a segunda lei de Fick, válida para qualquer geometria, é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (3.32)$$

Os perfis de concentração da espécie eletroativa são obtidos a partir das soluções da Equação 3.32, enquanto que o fluxo na superfície do eletrodo fornece a corrente que está circulando. No tratamento de um problema eletroquímico específico, a equação de difusão é escrita para cada espécie que participa da reação de transferência de carga em solução.

Especificamente com relação à formulação matemática do processo de transferência de massa durante a eletrodeposição, para ter acesso à concentração do cátion metálico é preciso resolver a segunda lei de Fick (Equação 3.32). Como condição inicial:  $c = c_\infty$  quando  $t = 0$ , ou seja, a concentração da espécie  $j$  é igual sua concentração no *bulk* da solução.

A condição de contorno de difusão semi-infinita é empregada ao longo do segmento  $\overline{CD}$  (Figura 3.5), o qual corresponde à interface  $\Omega_s$ . Esta condição de contorno é válida porque  $\Omega_s$  está posicionada a uma distância suficientemente grande da interface reagente.

$$c = c_\infty \quad \{x, y\} \in \Omega_s \quad (3.33)$$

Uma vez que se trata de difusão de espécies carregadas, o fluxo total dessas espécies é equivalente à corrente que está circulando através da interface óxido/solução ( $\Omega_{o/s}$ ):

$$\vec{n} \cdot \nabla c = -\frac{i}{zFD}, \quad \{x, y\} \in \Omega_{o/s} \quad (3.34)$$

onde  $i$  é a densidade de corrente que flui através da interface óxido/solução ( $\Omega_{o/s}$ ) e  $\vec{n}$  é um vetor unitário normal à superfície. Esta é a segunda condição de contorno empregada, a qual é formulada matematicamente usando a primeira lei de Fick (Equação 3.26).

A condição de contorno dada pela Equação 3.34 encerra o conjunto de condições de contorno e iniciais necessárias para a solução do problema de transporte de massa. A Subseção seguinte apresenta a formulação matemática referente à transferência de carga, o que corresponde a escrever a relação cinética de *Butler-Volmer* na interface óxido/solução.

### 3.3.3 Transferência de Carga na Interface $\text{Al}_2\text{O}_3$ /solução

Usando a clássica relação de *Butler-Volmer* e a Equação 3.13, tem-se a seguinte expressão matemática para a reação interfacial de transferência de carga:

$$i = i_0 \left\{ \exp[\alpha n f (\eta - \phi_{o,\Omega_{o/s}})] - \frac{c}{c_\infty} \exp[-\alpha n f (\eta - \phi_{o,\Omega_{o/s}})] \right\} \quad (3.35)$$

onde  $c$  é a concentração interfacial da espécie eletroativa,  $c_\infty$  é a concentração no *bulk* da solução e  $i_0$ ,  $\alpha$  e  $f$  são a densidade de corrente de troca, o coeficiente de transferência de carga e uma constante dada por  $\frac{F}{RT}$ , respectivamente. As simulações foram realizadas considerando  $\alpha = 0,5$ . Esta equação juntamente com a Equação 3.34 acopla a Equação de Laplace e a Equação de Difusão.

### 3.3.4 Formulação Matemática Adimensional

Esta subseção tem por objetivo reunir as equações que compõem o modelo matemático empregado para a simulação computacional da eletrodeposição metálica em AAP.

A Tabela 3.1 apresenta todas as variáveis dimensionais e as relações matemáticas utilizadas para a normalização das mesmas. Nesta tabela  $c$ ,  $i$  e  $\phi$  são, respectivamente, a concentração da espécie eletroativa, a densidade de corrente de deposição e o potencial elétrico. Uma constante de tempo característica ( $\tau$ ), definida em termos da altura do poro ( $h$ ) e do coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $D$ ), foi usada para a definição do tempo adimensional ( $T$ ).

As coordenadas espaciais adimensionais ( $X$ ,  $Y$ ) foram definidas com relação à altura do poro; a concentração adimensional ( $C$ ) está normalizada com relação à concentração no *bulk* da solução ( $c_\infty$ ), enquanto que a densidade de corrente adimensional ( $I$ ) é relativa à densidade de corrente de troca ( $i_0$ ). O potencial elétrico adimensional ( $\Phi$ ) está definido

em termos do coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) e  $f = \frac{F}{RT}$ , onde  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta. O modelo adimensional contém cinco parâmetros adimensionais:  $\chi$ ,  $\Psi$ ,  $\Gamma$ ,  $B$  e  $\lambda$ , todos escritos em termos dos parâmetros dimensionais definidos anteriormente. A Tabela 3.2 apresenta as equações adimensionais obtidas empregando as transformações de variáveis apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Definições das variáveis dimensionais e adimensionais presentes no modelo matemático.

Equações		
	Dimensional	Adimensional
Variáveis Independentes	$x$ (coordenada $x$ )	$X = \frac{x}{h}$
	$y$ (coordenada $y$ )	$Y = \frac{y}{h}$
	$t$ (tempo)	$T = \frac{t}{\tau}$ onde $\tau = \frac{h^2}{D}$
Variáveis Dependentes	$c$ (concentração das espécies eletroativas)	$C = \frac{c}{c_\infty}$
	$i$ (densidade de corrente)	$I = \frac{i}{i_0}$
	$\phi$ (potencial elétrico)	$\Phi = \alpha f \phi$
	$\eta$ (sobrepotencial aplicado)	$\Gamma = \alpha f \eta$
Parâmetros	$i_0$ (densidade de corrente de troca)	$\chi = \frac{i_0 h}{z F D c_\infty}$
	$\rho$ (resistividade do óxido)	$\Psi = \alpha f i_0 h \rho$
	$h, 2r, b$ (altura e diâmetro do poro, espessura da camada barreira)	$B = \frac{b}{h}$ e $\lambda = \frac{h}{2r}$

Tabela 3.2: Equações diferenciais adimensionais obtidas a partir das transformações de variáveis apresentadas na Tabela 3.1.

Equação	Equação Fundamental	Condições Auxiliares
Laplace	$\nabla \cdot \left( -\frac{\nabla \Phi}{\Psi} \right) = 0$	$\vec{n} \nabla \Phi = -\Psi I$ em $\Omega_{o/s}$
		$\vec{n} \nabla \Phi = 0$ em $\overline{AE}$ e $\overline{B\bar{J}}$
		$\Phi = 0$ em $\Omega_{m/o}$
Difusão	$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla^2 C$	$\vec{n} \nabla C = -\chi I$ em $\Omega_{o/s}$
		$C = 1$ quando $T = 0$
		$C = 1$ em $\Omega_s$
<i>Butler-Volmer</i>	$I = \exp(\Gamma_{o/s}) - C \exp(-\Gamma_{o/s})$	$\Gamma_{o/s} = \Gamma + \Phi_{o,\Omega_{o/s}}$ em $\Omega_{o/s}$

### 3.3.5 Solução Numérica

Uma vez que as equações diferenciais e as condições de contorno e iniciais que descrevem o problema físico foram definidas, o próximo passo é a solução deste conjunto de equações. Para tal foi usada a versão profissional do programa FlexPDE. O FlexPDE é um *solver* de equações diferenciais, que resolve as numericamente por meio do método dos elementos finitos. O FlexPDE apresenta uma interface simples, sendo possível que o usuário aprenda rapidamente utilizá-lo para resolver, praticamente, qualquer tipo de problema. Para utilizá-lo basta apresentar as equações diferenciais do modelo matemático e suas condições de contorno e iniciais, as quais serão resolvidas automaticamente e os resultados são apresentados graficamente de diversas maneiras. Além da apresentação das equações é preciso definir o domínio espacial para a solução das equações.

O FlexPDE possui um *script* padrão, no qual o programa solicita as informações necessárias para que seja construído o procedimento numérico para a resolução do problema. O Apêndice B apresenta o *script* padrão e o *script* construído, conforme instruções do primeiro, para a formulação matemática do problema físico investigado. Uma outra característica interessante do programa é que o usuário, apenas, descreve como as variáveis estão relacionadas entre si e não a sequência de etapas que deve ser seguida para solucionar o problema. O programa, baseado nas relações apresentadas, decidirá pela sequência de etapas necessária para encontrar a solução do problema, inclusive a divisão do domínio espacial em *elementos finitos*, ou seja, a construção da malha.

O programa FlexPDE utiliza elementos finitos triangulares e tetraédricos para a construção da malha em um domínio espacial bi ou tridimensional. Em duas dimensões, um dado domínio é preenchido com uma malha de elementos triangulares. O modelo matemático que descreve o problema físico em questão é bidimensional no plano  $\{x, y\}$ .

Ainda com relação à construção da malha, o programa utiliza um procedimento chamado refinamento adaptativo de malha, o qual consiste em mensurar a precisão da malha e refiná-la, durante o cálculo, nas regiões onde o erro é grande. O refinamento, de uma maneira geral, é a redimensionalização de cada elemento finito que constitui a malha. O sistema refaz o refinamento da malha e a solução do problema até que a tolerância do erro, definida pelo usuário, seja atingida. Assim, ao final de cada passo de tempo, uma

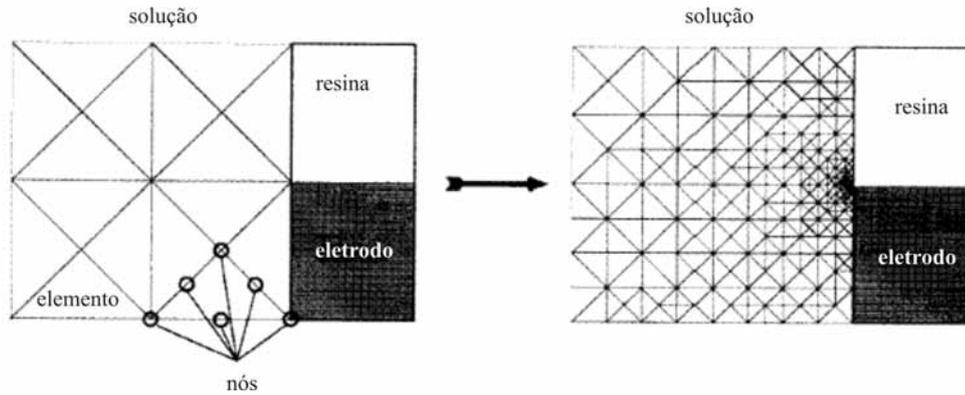


Figura 3.8: Exemplo de refinamento de uma malha bidimensional. A da direita corresponde à malha obtida com refinamento adaptativo da malha após 20 iterações. É evidente a discretização mais refinada (malha densa) na região de contorno entre a resina e o eletrodo.

nova malha é apresentada. Paralelamente ao procedimento de refinamento adaptativo da malha, o programa adota a abordagem do passo de tempo automático, de acordo com o número de iterações necessárias para alcançar a tolerância do erro faz-se a definição do passo de tempo, que será tanto maior, quanto maior o número de iterações necessárias para a convergência.

A malha apresentada na Figura 3.6 é um exemplo de como se dá o processo de construção da malha e o refinamento da região próximo ao poro, onde as maiores variações de concentração e potencial ocorrem. Está claro, a reconstrução dos elementos finitos na região da solução e do óxido dentro do poro e regiões vizinhas. A Figura 3.8 apresenta o refinamento de uma malha construída em um domínio espacial de um eletrodo de disco embutido em resina. Para efeito de ilustração alguns nós e um elemento estão indicados na figura. A malha apresentada à direita corresponde à malha refinada de acordo com o procedimento de refinamento adaptativo após 20 iterações (etapas de refinamento). Este procedimento foi empregado em todas as simulações realizadas neste trabalho. Além disso, utilizamos uma outra ferramenta, chamada *feature* a qual permite definir a região do domínio espacial na qual deve ser aplicado o procedimento de refinamento adaptativo de malha. Esta abordagem reduz significativamente o custo computacional para as simulações.

A utilização do método dos elementos finitos exige uma estrutura computacional tanto maior quanto maior for o número de equações que compõe o modelo matemático. O

modelo matemático proposto apresenta três equações fundamentais acopladas no tempo e espaço pelas condições de contorno. Na primeira etapa do trabalho, na qual o domínio espacial continha um poro apenas, foi utilizada uma modesta estrutura computacional, composta por um computador com processador AMD ATHLON 64 bits, 2 GB de RAM e 120 GB de HD.

Entretanto, nas etapas seguintes, marcadas por domínios espaciais contendo mais de um poro, iniciamos a montagem de um *cluster*. Atualmente, o laboratório possui uma robusta estrutura computacional composta por 16 processadores AMD QuadCore 64 bits, 12 GB de RAM e 4 HD de 320 GB. Esta foi a estrutura computacional empregada para as simulações cujos domínios espaciais continha mais de um poro.

### 3.4 Objetivos

De acordo com a apresentação do problema físico feita nas seções anteriores, apresentam-se como objetivos desta etapa do trabalho:

- Estabelecimento da simulação computacional, utilizando o programa FlexPDE, como uma ferramenta para a solução de problemas eletroquímicos.
- Compreensão do processo de eletrodeposição metálica em sistemas porosos com alta razão de aspecto. Especificamente, neste trabalho, concentramo-nos nos fatos experimentais relativos à eletrodeposição de metais em AAP relatados na literatura.
- Estabelecimento das condições experimentais mais adequadas para a realização dos experimentos de eletrodeposição de metais em *templates* porosas.

### 3.5 Resultados e Discussões

A descrição do processo de eletrodeposição em alumina anódica porosa, envolve três processos fundamentais: (i) a difusão das espécies eletroativas; (ii) a condução eletrônica dentro do filme de óxido e (iii) a reação de transferência de carga na interface óxido/solução. A transferência de massa é determinada, principalmente, pelo parâmetro

geométrico razão de aspecto ( $\lambda$ ). A condução eletrônica dentro do óxido é determinada pelo parâmetro adimensional  $\Psi$ , o qual está definido em termos da resistividade do óxido (Tabela 3.1). Quanto à resistência de transferência de carga, esta é determinada pelo parâmetro cinético adimensional  $\chi$ , definido em termos da densidade de corrente de troca ( $i_0$ ).

Os primeiros resultados desta investigação computacional foram obtidos a partir de uma versão simplificada do modelo. Neste caso, o estudo tinha como foco o processo difusional no interior do poro. Para isso, foram feitas as seguintes considerações: (i) o volume do depósito é desprezível em relação ao volume do poro, desconsiderando o deslocamento da interface óxido/solução dado pela Equação 3.7; (ii) o potencial da interface óxido/solução ( $\Delta\phi_{o,\Omega_{o/s}}$ ) é conhecido. Esta aproximação é alcançada quando a resistividade do óxido é baixa o suficiente para que a queda de potencial dentro do filme seja desprezível, sendo desnecessária a resolução da equação de Laplace dentro do filme de óxido. Esta situação é equivalente à situação limite representada pela linha tracejada-pontilhada na Figura 3.7.

Os resultados desta investigação mostraram que a queda de potencial no interior do filme de óxido é essencial para que se obtenha a formação de depósito somente a partir da base do poro. Quando se trata de uma situação em que a resistividade do óxido é desprezível o problema físico se aproxima daquele em um poro metálico. Neste caso, a *template*, assim como toda a interface óxido/solução, torna-se uma equipotencial e, conseqüentemente, a distribuição de potencial ao longo de toda a interface é uniforme. O resultado prático desta configuração é a formação de depósito ao longo de toda a interface óxido/solução, o que pode resultar no fechamento da boca do poro antes de seu preenchimento.

Nas subseções seguintes serão apresentados os resultados da primeira parte da exploração computacional, realizada em um domínio espacial contendo um único poro (Figura 3.5). Considerando que um dos objetivos de simular a eletrodeposição metálica em *templates* de alumina anódica porosa é a antecipação do *arranjo* experimental mais adequado para se realizar com sucesso o preenchimento dos poros, o ideal seria realizar as simulações computacionais em um domínio espacial contendo mais poros. Devido ao custo computacional que esta condição demanda, inicialmente, o modelo matemático foi simulado em um

domínio espacial contendo um único poro. As etapas posteriores, onde foram explorados domínios espaciais contendo mais de um poro, serão apresentadas na Subseção 3.5.2.

### 3.5.1 Parte I: Domínio Espacial Contendo Um Poro

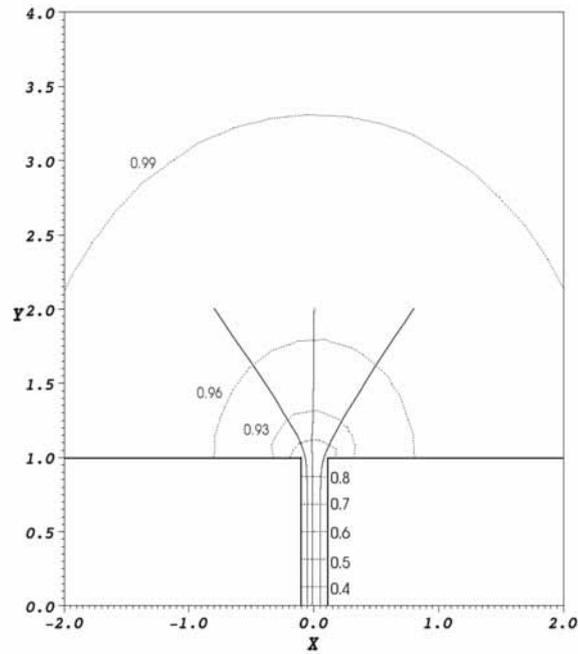
Conforme discutimos anteriormente a eletrodeposição em alumina anódica porosa envolve três processos fundamentais: (i) difusão das espécies eletroativas; (ii) transporte eletrônico dentro da *template* e (iii) transferência de carga na interface óxido/solução. Em uma condição onde os gradientes difusionais não são significativos, o sobrepotencial aplicado ( $\Gamma$ ) pode ser dividido em: a queda de potencial dentro da *template* devido à resistividade do óxido e o sobrepotencial de transferência de carga na interface óxido/solução.

Antes da apresentação da distribuição de potencial dentro da *template*, é um bom exercício conceitual analisar duas situações limites: (i) a membrana é perfurada e a sua resistividade tende ao infinito, portanto não haverá sobrepotencial para transferência de carga ao longo das paredes do poro e a deposição ocorrerá somente a partir da base do poro; (ii) a resistividade do óxido é nula e as paredes do poro juntamente com toda a interface  $\Omega_{o/s}$  forma uma superfície equipotencial e conseqüentemente a deposição poderá ocorrer em toda a interface óxido/solução. Em ambas as configurações a distribuição de potencial é constante e a evolução do sistema depende somente do processo difusional.

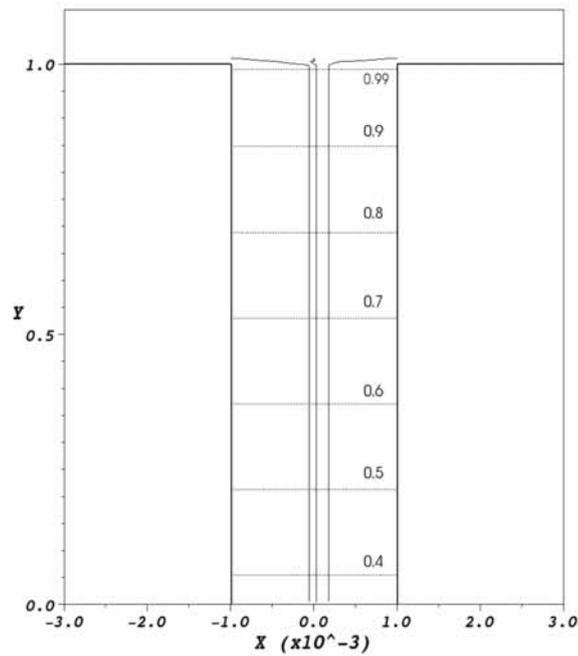
#### 3.5.1.1 Caso 1. Ausência de Densidade de Corrente na Parede do Poro:

$$\Psi \rightarrow \infty$$

Esta situação,  $\Psi \rightarrow \infty$ , oferece a condição ideal para uma deposição verdadeiramente unidimensional. Em uma membrana perfurada ( $B = 0$ ), todo o sobrepotencial para a reação de transferência de carga estará disponível na base do poro, onde se tem uma interface metal/solução uma vez que a camada barreira da base do poro foi removida.



(a)  $\lambda = 5$



(b)  $\lambda = 500$

Figura 3.9: Curvas de contorno de concentração (tracejada) e algumas linhas de fluxo (sólida) no interior do poro para dois valores de razão de aspecto ((a) $\lambda = 5$  e (b)  $\lambda = 500$ ). Os números próximos às curvas de contorno de concentração indicam os valores adimensionais da concentração da espécie eletroativa. Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros:  $\Gamma = -1$ ,  $B = 0$ ,  $\Psi \rightarrow \infty$  e  $\chi = 1$ .

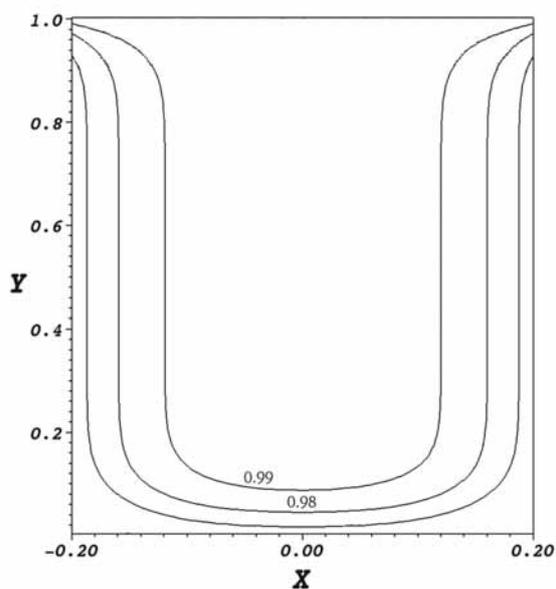
A Figura 3.9 apresenta as curvas de contorno de concentração e algumas linhas de fluxo em direção ao interior do poro, no fim da polarização ( $T = 3$ ) para dois valores de razão de aspecto,  $\lambda = 5$  e  $\lambda = 500$ . Na Figura 3.9a são apresentadas as curvas contorno de concentração em um poro de baixa razão de aspecto,  $\lambda = 5$ . As curvas de contorno dentro do poro estão igualmente espaçadas, as quais evoluem paralelamente à base do poro, emergindo para fora do poro como semi-círculos. Este comportamento resulta do fato que as linhas de fluxo convergem radialmente para a boca do poro, seguindo perpendicularmente para a base do mesmo. Na segunda condição de razão de aspecto ( $\lambda = 500$ ), Figura 3.9b, observa-se também a uniformidade das curvas de contorno dentro do poro e a região de esgotamento de espécies eletroativas está confinada dentro do poro mantendo a concentração da solução externa ao poro praticamente inalterada. Em ambas as situações, o processo difusional dentro do poro é unidimensional.

Como a condição de contorno de difusão semi-infinita foi empregada, o sistema alcançará uma condição próxima ao estado estacionário na qual  $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$  e a densidade de corrente diminui assintoticamente, à medida que a região de esgotamento avança. No caso em que a razão de aspecto é alta (Figura 3.9b), esta região de maior consumo não avança para a região externa ao poro, atingindo um estado estacionário onde é possível definir uma densidade de corrente limite. Para um processo difusional unidimensional, a densidade de corrente limite pode ser definida como  $i_l = \frac{zFDc_\infty}{h}$ . A partir desta relação, o parâmetro  $\chi$  pode ser escrito como  $\frac{i_0}{i_l}$ . Esta simples expressão fornece um significado físico para o parâmetro adimensional  $\chi$ , que corresponde à razão entre a velocidade do processo de transferência de carga interfacial e a velocidade máxima de transporte possível em uma dada condição hidrodinâmica. Embora esta interpretação não seja estritamente válida para um caso unidimensional, ela permite uma interpretação física qualitativa do parâmetro. Na sequência será apresentado o segundo caso limite, o qual corresponde à uma cavidade metálica, uma vez que  $\Psi \rightarrow 0$ .

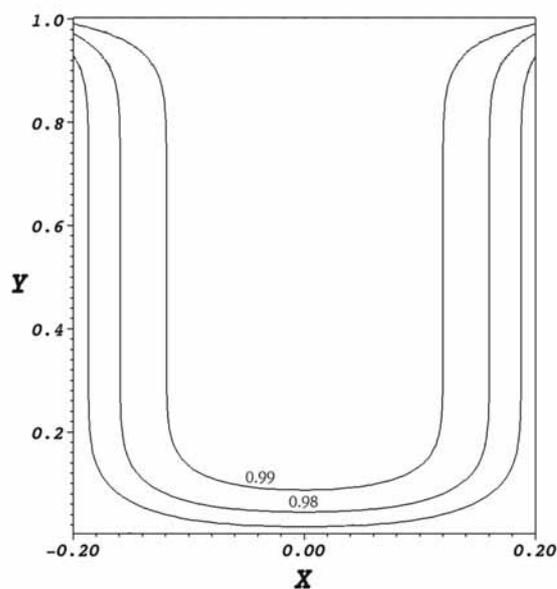
### 3.5.1.2 Caso 2. Distribuição de Corrente Uniforme ao longo da Interface Óxido/Solução: $\Psi \rightarrow 0$

Na segunda situação limite, tem-se uma cavidade metálica, uma vez que a resistividade da *template* é nula, portanto toda a interface comporta-se como uma superfície equipotencial. A deposição em cavidades metálicas apresenta interesse prático para a construção de placas de circuito impresso. Além disso, essa situação pode ser comparada à deposição química na presença de agente redutor em excesso. A Figura 3.10 apresenta a evolução temporal das curvas de concentração e linhas de fluxo em uma situação típica. Está claro que nestas condições o processo difusional é bidimensional e haverá deposição ao longo da parede do poro. Então, neste caso, um "quase" estado estacionário, expresso por  $\nabla^2 C = 0$ , não significa uniformidade dos gradientes de concentração e, conseqüentemente, do fluxo. De fato, como pode ser observado na Figura 3.10, as linhas de fluxo concentram-se próximo à boca do poro levando a uma distribuição não uniforme de corrente e, conseqüentemente, a velocidade de deposição não é uniforme. A consequência desta não uniformidade de corrente é a redução da boca do poro, o que pode restringir ainda mais o processo difusional. O preenchimento do poro é limitado por esta situação e não pelo esgotamento das espécies eletroativas dentro do poro. Neste caso, diferentemente do que acontece no caso anterior (Figura 3.9), a razão de aspecto tem significativa influência.

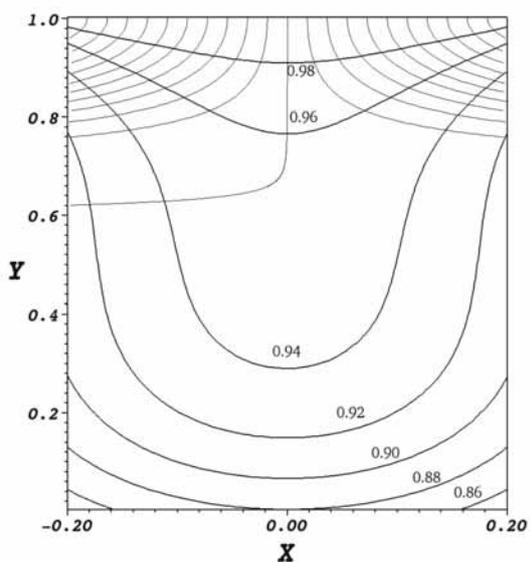
Na Figura 3.11, são apresentadas duas simulações realizadas com diferentes razões de aspecto e valores do parâmetro  $\chi$ . Nesta figura, a escala de cor cinza dentro dos poros representa os valores adimensionais de concentração. Quando a razão de aspecto é alta (Figura 3.11b), a região de maior consumo das espécies eletroativas se estende confinada no interior do poro e o estado estacionário do processo difusional é alcançado. Os gradientes de concentração evoluem da mesma maneira que o apresentado na Figura 3.10. Contudo, a região de esgotamento das espécies eletroativas próxima às paredes dos poros se movem rapidamente sobrepondo umas as outras, de modo que a concentração torna-se constante em uma dada altura do poro.



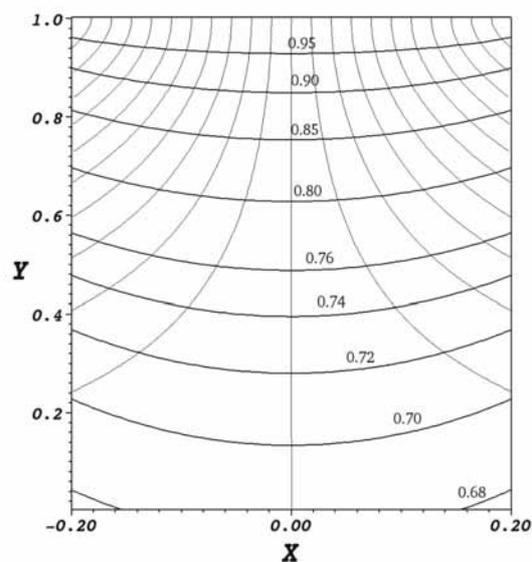
(a)  $T = 0,0045$



(b)  $T = 0,029$

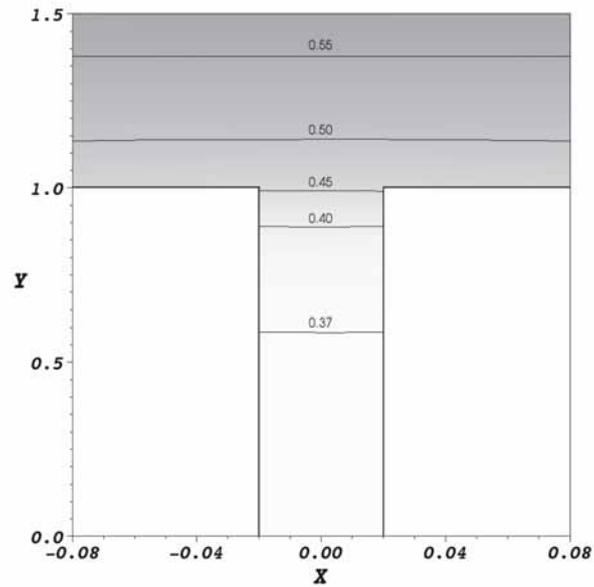


(c)  $T = 0,212$

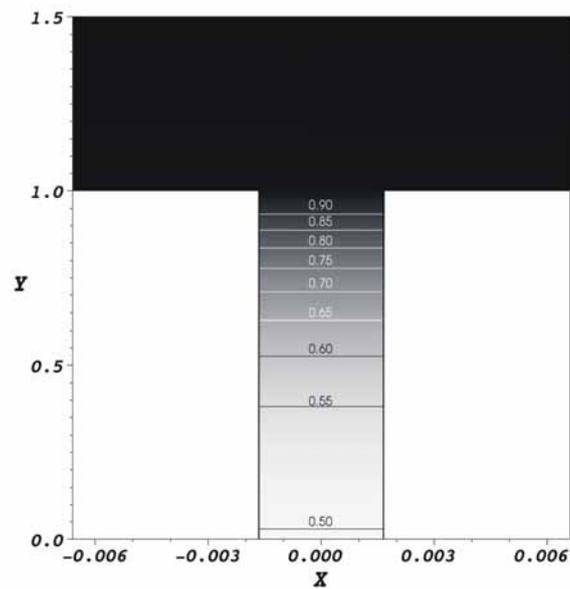


(d)  $T = 3$

Figura 3.10: Curvas de contorno de concentração (linhas sólidas) e linhas de fluxo dentro do poro em diferentes tempo de polarização: (a)  $T = 0,0045$ ; (b)  $T = 0,029$ ; (c)  $T = 0,212$  e (d)  $T = 3$ . Os valores adimensionais da concentração das espécies eletroativas são indicados sobre as linhas de contorno. Resultados numéricos obtidos com os seguintes parâmetros:  $B = 0$ ,  $\chi = 1$ ,  $\Gamma = -0,25$  e  $\lambda = 2.5$ .



(a)



(b)

Figura 3.11: Curvas de contorno de concentração para diferentes razões de aspecto: (a)  $\lambda = 25$  e  $\chi = 1$ ; (b)  $\lambda = 300$  e  $\chi = 0,005$ , ambas no fim da polarização ( $T = 3$ ). A escala de cinza representa a variação de concentração adimensional ao longo da região da solução. Os números sobre as linhas de contorno indicam as concentrações adimensionais. Em ambos os casos  $\Gamma = -0,5$  e  $B = 0$ .

Esta uniformidade de concentração paralela à base do poro foi hipoteticamente por West em um modelo teórico [75] para o processo de deposição de cobre em eletrodos rebaixados com razão de aspecto na ordem de 2 a 5. As simulações realizadas neste

trabalho mostram que a uniformidade das curvas de concentração é observada em poros com razões de aspecto maiores que 10. Consistentemente com a predição teórica de West [75], estas simulações mostram que, em poros com alta razão de aspecto, o depósito se desenvolverá a partir das paredes dos poro resultando em um poro cada vez mais estreito ao longo da polarização, o que pode levar ao completo fechamento da boca do poro com a formação de vazios no interior do depósito.

Outro fato importante a ser mencionado é que a difusão restrita em casos de elevada razão de aspecto leva à formação de gradientes de concentração mesmo quando o parâmetro cinético é baixo (é claro que este parâmetro, que pode ser expresso em termos de uma densidade de corrente limite unidimensional, não leva em conta os efeitos da geometria do poro). Logo, quando se trata de poros de alta razão de aspecto, não é possível eliminar os gradientes de concentração controlando apenas a velocidade do processo de transferência de carga (pela complexação do cátion metálico, por exemplo).

Foi investigada a influência da razão de aspecto na evolução temporal da densidade de corrente média ( $\bar{I}$ ) dentro do poro. Esta grandeza foi calculada integrando a corrente local sobre a superfície interna do poro e dividindo-a pela área dessa região.

$$\bar{I} = \frac{\int_{\sigma} I ds}{\int_{\sigma} ds} \quad (3.36)$$

onde  $\sigma$  representa toda a superfície de deposição interna ao poro. A evolução temporal de  $\bar{I}$  pode ser ajustada a um decaimento exponencial de segunda ordem, o qual é definido por

$$\bar{I} = I_0 + I_1 \exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{T}{T_2}\right)$$

onde  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $T_1$  e  $T_2$  são parâmetros ajustáveis.

Fisicamente, este *insight* aponta para o fato de que o decaimento da densidade de corrente média dentro do poro é determinado por dois processos com constantes de tempo distintas. À medida que a razão de aspecto aumenta, o decaimento da densidade de corrente passa a ser ajustado a um decaimento de primeira ordem e não mais de segunda ordem. Quando o ajuste de segunda ordem é feito as constantes de tempo características

$T_1$  e  $T_2$  são idênticas. Além disso, se a condição de contorno de difusão semi-infinita (Equação 3.33) é substituída por uma condição de contorno de concentração constante na boca do poro ( $C = 1$ ), um ajuste de primeira ordem é obtido sendo que a constante de tempo característica é igual a constante  $T_1$  obtida quando se faz o ajuste de segunda ordem. Estes resultados estão sumarizados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Constantes de tempo características obtidas no ajuste exponencial das curvas de densidade de corrente.

$\lambda$	Difusão Semi-Infinita		Concentração Constante na Boca do Poro
	$T_1$	$T_2$	$T$
25	0,01	0,45	0,014
250	0,0015	0,33	0,0015
2500	0,00015	—	0,00015

A primeira constante de tempo característica ( $T_1$ ) pode ser associada ao transporte interno ao poro e a segunda constante de tempo ao transporte da solução externa para o interior do poro. Para baixos valores de razão de aspecto ( $\lambda < 20$ ), o transporte dentro do poro se sobrepõe aquele fora do poro e um ajuste de segunda ordem não é possível. Para valores de razão de aspecto intermediários ( $20 < \lambda < 1500$ ), os dois processos estão separados temporalmente e o ajuste de segunda ordem resulta em duas constantes de tempo características distintas. Quando a razão de aspecto é alta, o suficiente para manter os gradientes de concentração confinados no interior do poro, ou quando esta condição é alcançada empregando a condição de contorno de concentração constante na boca do poro, a segunda constante de tempo ( $T_2$ ) desaparece. Esta análise pode ser usada como um critério de diagnóstico para inferir sobre se a difusão está restrita ao interior do poro ou não.

Os resultados apresentados nestas duas subseções representam os casos mais simples e delimitam nosso problema físico, uma vez que situações mais interessantes estão entre estas condições limites. A primeira situação, no qual  $\Psi \rightarrow \infty$ , corresponde à condição ideal para uma deposição verdadeiramente unidimensional. No segundo caso, onde  $\Psi \rightarrow 0$ , a interface reagente é tratada como uma superfície equipotencial. Na sequência, será apresentada uma análise da distribuição de potencial e, conseqüentemente da distribuição

de corrente dentro da *template* para uma situação intermediária.

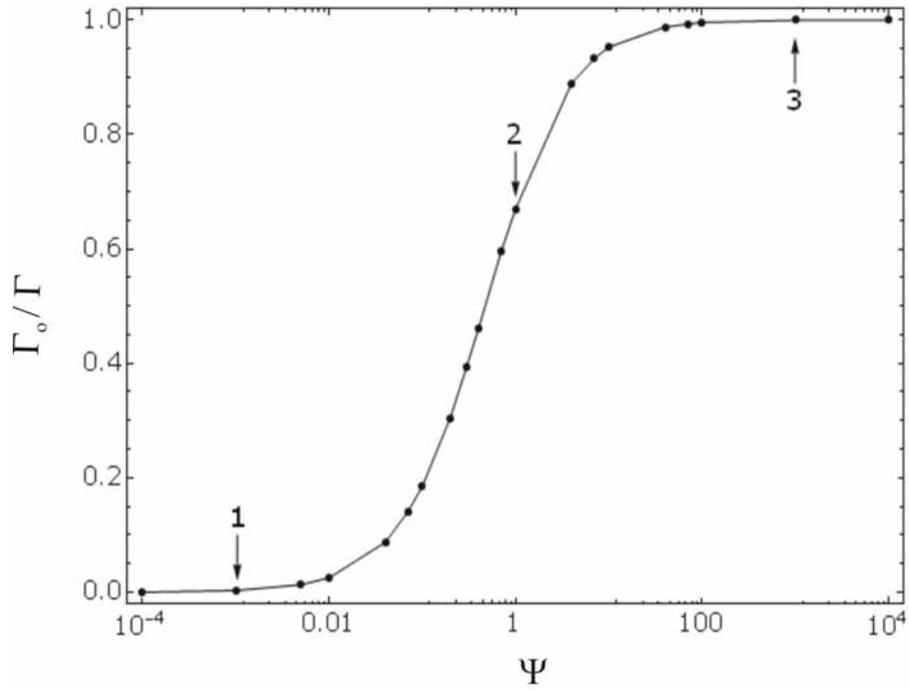
### 3.5.1.3 Caso 3. A Distribuição de Potencial dentro da *Template*

No início da polarização, quando não há gradientes de concentração, a relação entre a queda de potencial dentro do filme de óxido e o sobrepotencial para a reação de transferência de carga, em cada ponto da interface depende exclusivamente da relação entre  $i_0$  e  $\rho$ , a qual é dada pelo parâmetro  $\Psi$ . O último, definido como  $\alpha\rho i_0 h f$ , pode ser interpretado como a razão entre duas resistências: (i) transferência de carga ( $\frac{1}{\alpha i_0 S f}$ ) e (ii) a resistência da *template* ( $\frac{\rho h}{S}$ ), onde  $S$  é a área da interface óxido/solução.

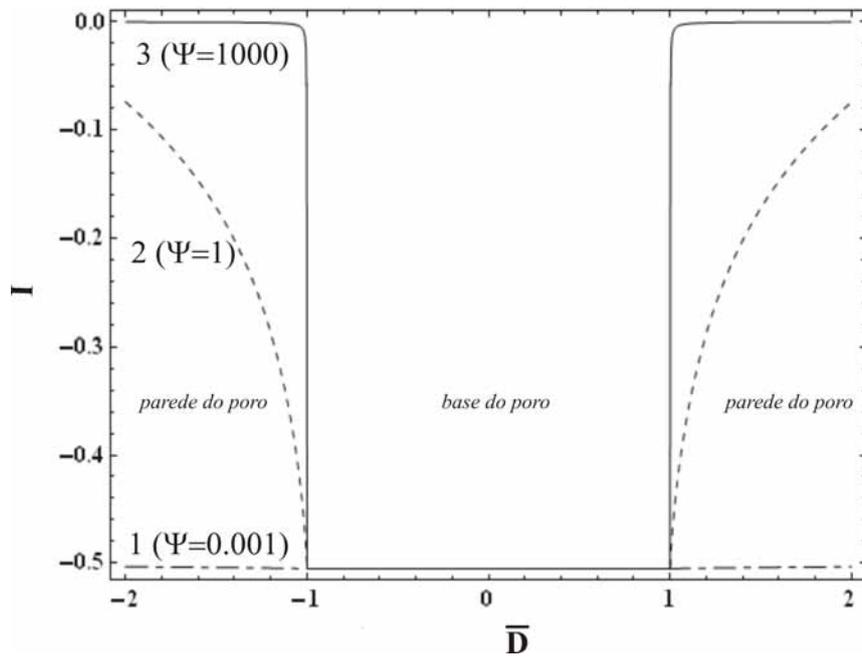
Com o objetivo de investigar a influência do parâmetro  $\Psi$  sobre as magnitudes relativas dos sobrepotenciais discutidos anteriormente, foram simulados apenas o início do processo (tempos de polarização muito curtos) quando não há gradientes de concentração. Uma vez que o sobrepotencial dentro da fase óxido é uma variável distribuída espacialmente, a qual é numericamente igual ao potencial elétrico na interface óxido/solução, seus respectivos valores foram tomados em uma posição fixa sobre a interface  $\Omega_{o/s}$  (longe da boca do poro). Devido à natureza discreta do cálculo, a distribuição de potencial inicial é obtida somente depois do primeiro tempo de iteração, ou seja,  $T \sim 10^{-6}$  e não em  $T = 0$ . Esta característica não invalida os argumentos acima, uma vez que o critério que deve ser obedecido é a ausência de gradientes de concentração.

Da mesma forma, o valor da espessura da camada barreira (parâmetro  $B$ ) altera apenas a magnitude dos sobrepotenciais mantendo o mesmo comportamento em função do parâmetro  $\Psi$ . Uma ampla faixa de valores de  $\Psi$  foi explorada (observe a escala logarítmica do gráfico) para obter as condições limites observadas na Figura 3.12.

A Figura 3.12a apresenta a queda de potencial relativa dentro do óxido,  $\frac{V_o}{V}$ , como uma função do parâmetro  $\Psi$ , mantendo os demais inalterados. A curva na Figura 3.12a pode ser dividida em três regiões (1, 2 e 3), para as quais as distribuições de corrente correspondentes são apresentadas na Figura 3.12b. A distribuição de densidade de corrente é apresentada em uma função de uma distância generalizada que permitiu representar paredes e base do poro em um único eixo. Os intervalos correspondentes às paredes ( $[-2, -1]$  e  $[1, 2]$ ) e a base do poro ( $[-1, 1]$ ) são indicados na figura.



(a)



(b)

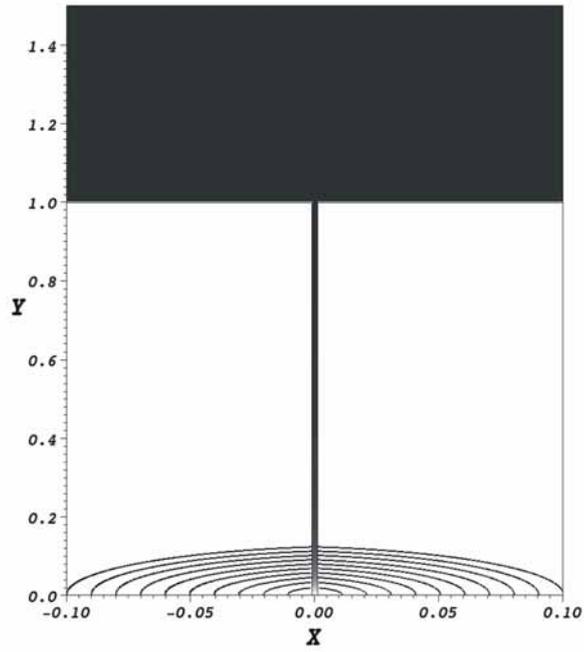
Figura 3.12: (a) Queda de potencial relativa na fase óxido no início da deposição em função do parâmetro  $\Psi$ . (b) Distribuição de densidade de corrente adimensional ao longo da superfície  $\Omega_{0/s}$  dentro do poro no início da deposição para diferentes valores do parâmetro  $\Psi$  indicados na figura. Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros:  $\Gamma = -1$ ,  $B = 0$  e  $\chi = 1$ .

Uma vez que assumimos  $B = 0$ , a base do poro está em contato direto com a fase metálica e, conseqüentemente, o potencial e também a densidade de corrente são uniformes e independentes de  $\Psi$ . Para altos valores de  $\Psi$ , a queda de potencial dentro do filme aproxima-se assintoticamente do sobrepotencial aplicado indicando que a cinética de deposição está limitada pela resistividade da *template*. Portanto, não há fluxo de densidade de corrente através das paredes dos poros. Quando o parâmetro  $\Psi$  é baixo, a queda de potencial dentro da fase óxido tende a zero indicando que a cinética de deposição é controlada pela velocidade de transferência de carga na interface óxido/solução. Neste caso, a distribuição de densidade de corrente inicial é uniforme ao longo de toda a parede do poro e não difere desta na base do poro. Estas condições correspondem às situações limites discutidas anteriormente.

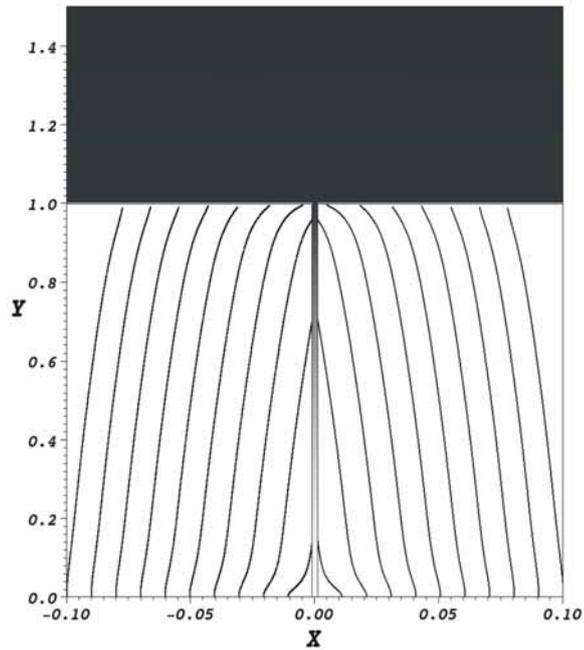
Entre as situações limites, ambas a transferência de carga e a queda de potencial dentro da *template* contribuem significativamente para a velocidade de deposição. É preciso enfatizar que as distribuições de densidade de corrente e potencial apresentadas na Figura 3.12 serão alteradas à medida que surgem os gradientes de concentração.

A Figura 3.13a e 3.13b apresenta algumas linhas de campo elétrico dentro da fase óxido no início e no fim da polarização, respectivamente, em uma condição em que ambos os sobrepotenciais devem ser considerados. A escala de cinza indica a concentração das espécies eletroativas dentro do poro.

Quando não há gradientes de concentração, as linhas de campo convergem para a base do poro (Figura 3.13a), seguindo o caminho de menor resistência. Obviamente, este comportamento depende de  $\Psi$  e quanto menor seu valor, mais uniforme serão as distribuições de corrente e potencial. A redução de  $i_0$ , assim como de  $\rho$ , significa redução de  $\Psi$ , permitindo o crescimento bidimensional, como descrito anteriormente. Portanto, existe condições de crescimento específica para cada sistema, uma vez que  $i_0$  pode variar de muitas ordens de grandeza e que  $\rho$  depende das condições de preparação da *template*. Logo, o ajuste dos tempos de polarização devem levar em conta estas diferenças. Além disso, é importante mencionar que a estratégia de complexar os cátions metálicos para redução de  $i_0$  leva à redução de  $\Psi$ , o que pode levar ao aparecimento de corrente nas paredes do poro.



(a)



(b)

Figura 3.13: Curvas de contorno de concentração e algumas linhas de campo elétrico no (a) início e no (b) fim do experimento computacional. A escala de cinza representa os gradientes de concentração adimensional de 0 a 1. Resultados numéricos obtidos com os seguintes parâmetros:  $\Gamma = -0,5$ ,  $\chi = 1$ ,  $\lambda = 500$ ,  $\Psi = 200$  e  $B = 0$ .

A distribuição de corrente apresentada na Figura 3.12b corresponde aos estágios ini-

ciais da deposição quando os gradientes de concentração não são muito intensos e, conseqüentemente, o transporte de massa não é tão significativo. Contudo, à medida que a solução se esgota no interior do poro, aquela configuração de densidade de corrente não se manterá e a resistência por transferência de massa levará a um rearranjo da distribuição de potencial em toda a *template*. A Figura 3.13b apresenta a distribuição de potencial no fim da polarização, mostrando o rearranjo de potencial induzido pelos gradientes de concentração. À medida que os gradientes de concentração aparecem, as linhas de campo se dirigem para a superfície da *template*, resultado do esgotamento de espécies eletroativas no fundo do poro. A consequência mais importante desta configuração das linhas de campo é a deposição indesejável na superfície do poro antes do completo preenchimento do mesmo. Este fenômeno é chamado de *top deposition*. As simulações capturaram este evento mostrando que ele resulta da interação dinâmica entre campo elétrico e gradientes de concentração.

Além disso, nossos resultados computacionais corroboram a proposta para explicar o efeito “*catch up*”, apresentada por Sauer *et al.* [17] para explicar o preenchimento uniforme de poros em membrana com espessura de camada barreira não uniforme. Previamente à eletrodeposição, os autores empregaram o método de afinamento eletroquímico da camada barreira, mas este procedimento não leva a um afinamento uniforme em toda a *template* o qual resulta em variações significativas na espessura da camada barreira entre os poros. Considerando esse fato inerente ao processo de afinamento da camada barreira, os autores propuseram que, durante a eletrodeposição, em poros com camada barreira menos espessa as espécies metálicas se esgotam antes que naqueles com camada barreira ligeiramente mais espessa. Inicialmente a densidade de corrente seria maior nos poros com camada barreira mais fina, no entanto a redução da densidade de corrente nesses poros ocorreria mais rapidamente que nos demais devido ao esgotamento das espécies eletroativas. Estas diferenças permitem que poros com diferentes espessuras de camada barreira alcancem uma distribuição homogênea de depósito.

Quando as simulações com os mesmos parâmetros, mas diferentes espessuras de camada barreira, são comparadas este comportamento é observado. A Figura 3.14 apresenta a evolução temporal da densidade de corrente na base do poro para três espessuras da

densidade de corrente em dois valores do parâmetro  $\chi$  durante o pulso potenciostático. Quando o parâmetro  $\chi$  é baixo, rapidamente o sistema atinge uma densidade de corrente constante de acordo com a espessura da camada barreira. Por outro lado, quando o parâmetro  $\chi$  é alto, embora as densidades de corrente sejam diferentes no início do experimento computacional, as três curvas atingem a mesma densidade de corrente no fim do pulso potenciostático. À medida que os gradientes de concentração são formados, a maior resistência de transferência de massa compensa a menor queda ôhmica de potencial permitindo que as três simulações alcancem a mesma distribuição de densidade de corrente no tempo de um único pulso de potencial.

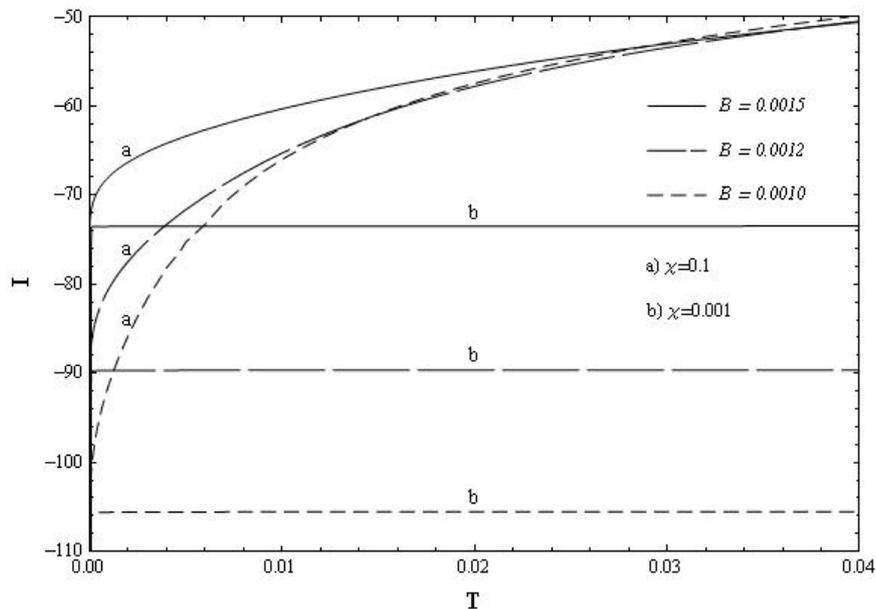


Figura 3.14: Densidade de corrente na base do poro para três diferentes valores de espessura da camada barreira ( $B$ ) e dois valores diferentes de  $\chi$ . Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros:  $\Gamma = -1.5$ ,  $\Psi = 1000$  e  $\lambda = 50$ .

### 3.5.2 Parte II: Domínio Espacial Contendo Dois Poros

Como citado anteriormente, as últimas etapas da exploração computacional do processo de eletrodeposição em *templates* de AAP foram conduzidas em um domínio espacial contendo mais de um poro. Previamente à formulação em um domínio espacial contendo três poros, o modelo matemático foi implementado em um domínio espacial contendo dois poros. No entanto, a falta de simetria deste domínio com relação à vizinhança de ambos os poros não trouxe o *feedback* teórico esperado para a exploração experimental da eletro-

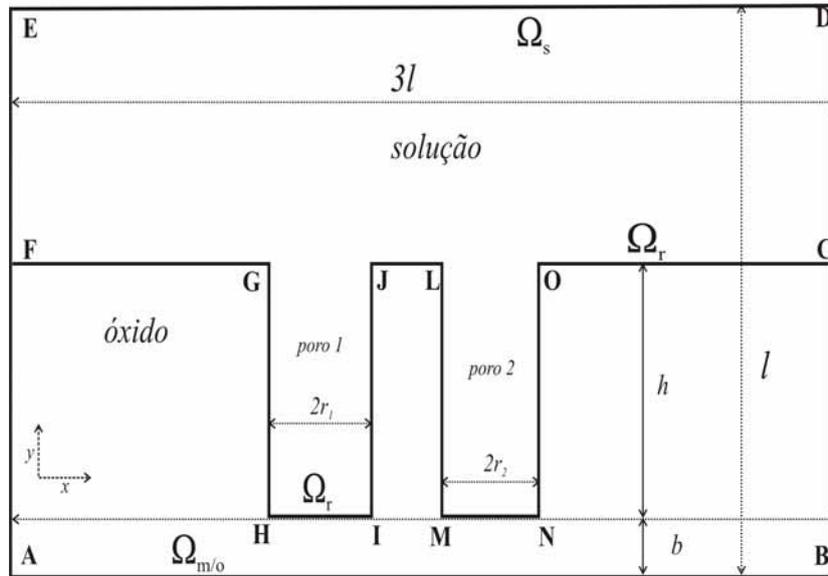


Figura 3.15: Domínio espacial do problema físico contendo dois poros em coordenadas cartesianas. O esquema não está apresentado em escala real.

deposição de cobalto em *templates* porosas. Por outro lado, faz-se necessário uma breve apresentação e discussão de parte deste conjunto de resultados previamente às simulações referentes ao domínio espacial contendo três poros.

Para facilitar a discussão, na Figura 3.15 é apresentado o domínio espacial contendo dois poros. A ampliação do domínio espacial não traz nenhuma alteração com relação à formulação matemática do problema físico. Grandezas que agora precisam ser definidas são a espessura da parede que separa os poros, representada por  $W$ ; e à razão de aspecto, dada por  $\lambda$ , foram acrescentados os subíndices 1 e 2 para identificar os poros 1 e 2.

Conforme discutido nas seções anteriores, quando a resistividade do óxido tende a zero, tem-se o análogo a uma cavidade metálica. A Figura 3.16 traz as curvas de contorno de potencial que representam a distribuição de potencial dentro da *template* no início da polarização ( $T = 10^{-3}$ ). A região da parede, que separa os dois poros, foi ampliada para visualizar melhor sua distribuição de potencial. A escala de cor indica o valor da queda de potencial em cada ponto do domínio espacial, conforme a legenda na lateral direita.

A distribuição de potencial à direita e à esquerda dos poros é bastante uniforme, quase uma equipotencial (note os valores adimensionais de potencial na escala de cor). No entanto, à medida que distanciamos da base do poro dentro do domínio espacial da parede, a queda de potencial nesta região torna-se significativamente maior do que nos

limites externos dos poros. Isto implica que em um domínio espacial real onde todos os poros possuem “vizinhos”, mesmo que o óxido tenha resistividade muito baixa, a *template* não apresentará uma distribuição de corrente uniforme, como a observada nos limites laterais do domínio apresentado na Figura 3.16. Cabe ainda questionar o porquê desta diferença na distribuição de potencial. Este resultado também aponta para o fato de que uma descrição mais adequada deve ser feita considerando um domínio espacial contendo três poros sendo que o foco da análise deve ser o poro central.

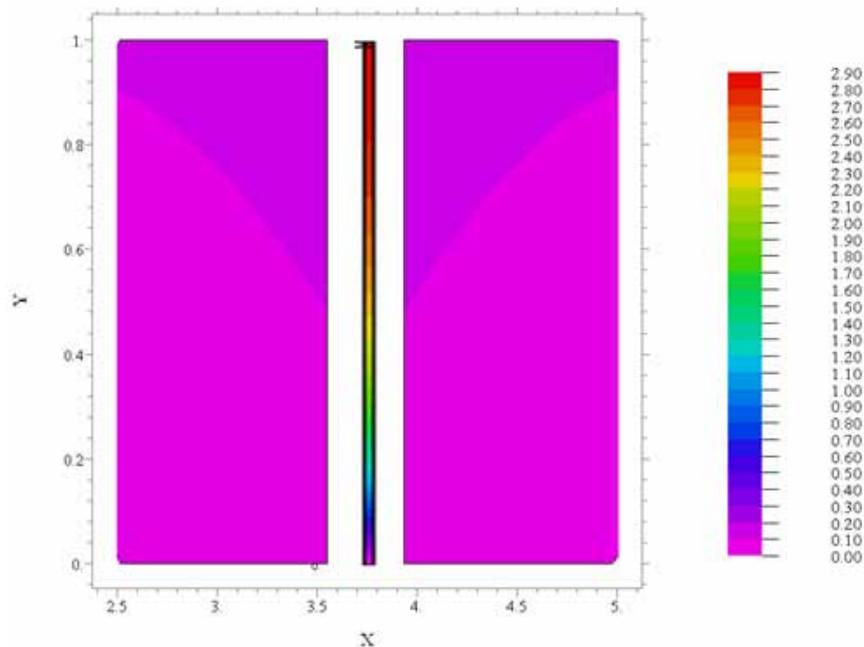


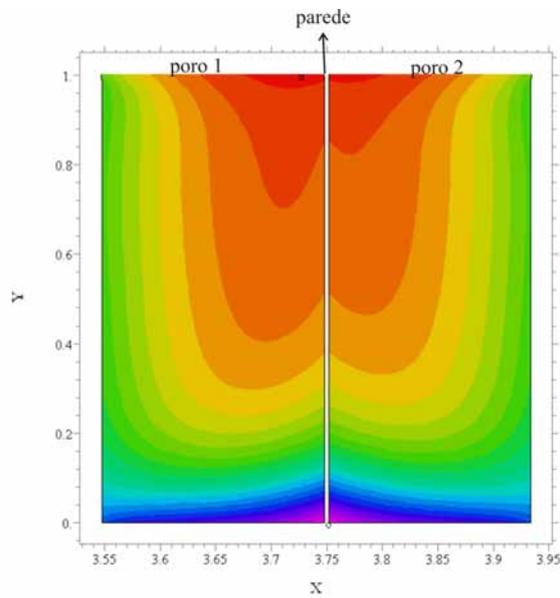
Figura 3.16: Curvas de contorno de potencial, no início da polarização ( $T = 10^{-3}$ ), no interior da *template* sem camada barreira contendo dois poros. A escala de cor indica o valor da queda de potencial dentro da *template*. Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros:  $B = 0$ ,  $\Psi = 1 \times 10^{-3}$ ,  $\chi = 0,005$ ,  $W = 0,04$ ,  $\lambda_1 = 5$  e  $\lambda_2 = 5,5$ .

A Figura 3.17 mostra a evolução temporal dos gradientes de concentração para o mesmo experimento computacional, cuja distribuição de potencial inicial foi apresentada na Figura 3.16. A evolução dos gradientes de concentração deixa claro que haverá formação de depósito a partir da parede do poro. Em função da assimetria da distribuição de potencial (Figura 3.16) e, conseqüentemente, da distribuição de corrente, os gradientes de concentração ao longo do segmento  $\overline{GH}$  avançam mais rapidamente que aqueles que se

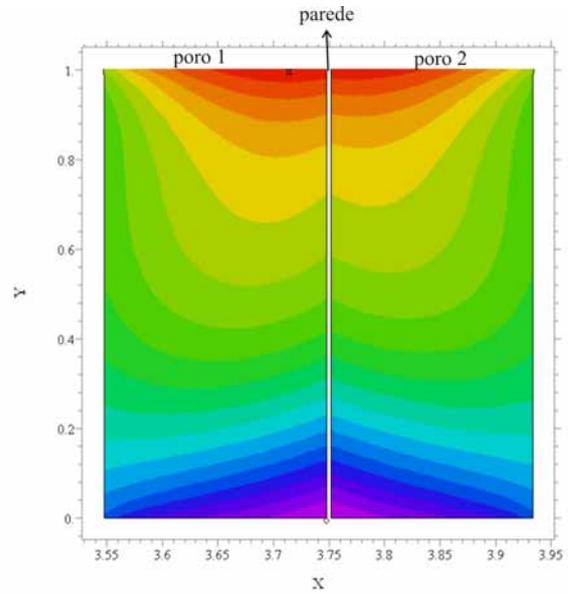
formam ao longo do segmento  $\overline{IJ}$  (estes segmentos delimitam o poro 1 na Figura 3.15).

A Figura 3.18 apresenta a concentração adimensional da espécie eletroativa em função da distância, na direção  $Y$ , da base do poro até o limite do domínio espacial nesta direção. São apresentadas as curvas de concentração em função de  $Y$ , no início ( $T = 0,001$ ) e fim da polarização ( $T = 1$ ), para ambos os poros. Nos instantes iniciais estabelecem-se duas condições de transporte de massa: (i) dentro do poro (um estado quase estacionário) e (ii) fora do poro (estado estacionário). Há uma diferença sutil entre os poros com relação à altura em que ocorre a transição interna e externa ao poro. No caso do poro 1, delimitado pelos segmentos  $\overline{GH}$  e  $\overline{IJ}$  na Figura 3.15, a transição aparece ainda dentro do poro em, aproximadamente, 85% da altura. A concentração evolui para uma condição de concentração constante dentro do poro em  $T = 1$ , o que não significa uniformidade dos gradientes de concentração, uma vez que  $\frac{\partial C}{\partial x}$  não é nulo. Por outro lado, fora do poro estabelece um processo difusional linear, uma vez que  $\frac{\partial C}{\partial y}$  é constante e, a concentração na direção radial não varia, ou seja,  $\frac{\partial C}{\partial x}$  é nulo.

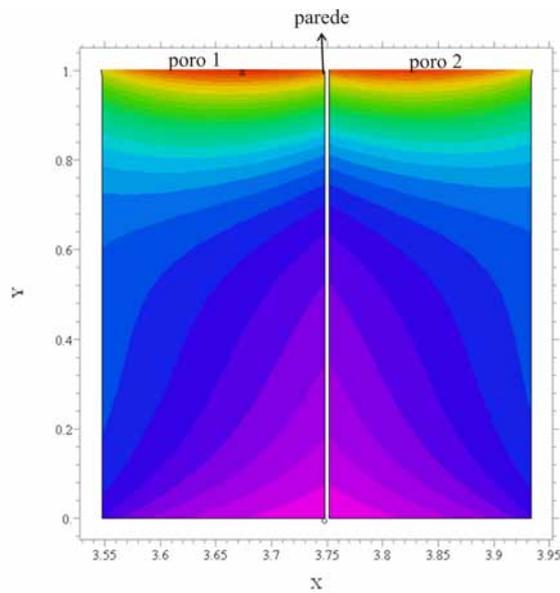
O aspecto mais interessante desse experimento computacional é a condição final do transporte de massa dentro dos poros. Note que a variação da concentração adimensional ao longo da direção  $Y$ , para ambos os poros, atinge a mesma distribuição ao fim da polarização (Figura 3.18). Observe também a assimetria das curvas de contorno de concentração dentro dos poros 1 e 2 no início da polarização (Figura 3.17a e 3.17b). Um questionamento adicional é sobre a causa dessa evolução temporal dos gradientes de concentração. O responsável por essa situação deve ser a diferença em razão de aspecto entre os poros ( $\lambda_2 > \lambda_1$ ). Somente no início da polarização, observamos diferenças entre os gradientes de concentração dos mesmos porque, no início da polarização, a corrente em ambos é igual. Mas, como o poro 2 é mais estreito, os gradientes de concentração da parede e da base se formam e avançam com uma velocidade maior que aqueles do poro 1 (observe as curvas de contorno na Figura 3.17a e 3.17b). Se não houvesse nenhuma interação entre os poros não observaríamos a variação de concentração, apresentada na Figura 3.18, em  $T = 1$ . Essa evolução sugere que a partir de um instante  $T$ , a diferença entre os gradientes difusionais nos poros 1 e 2 induz uma distribuição de corrente no poro 1 diferente desta no poro 2.



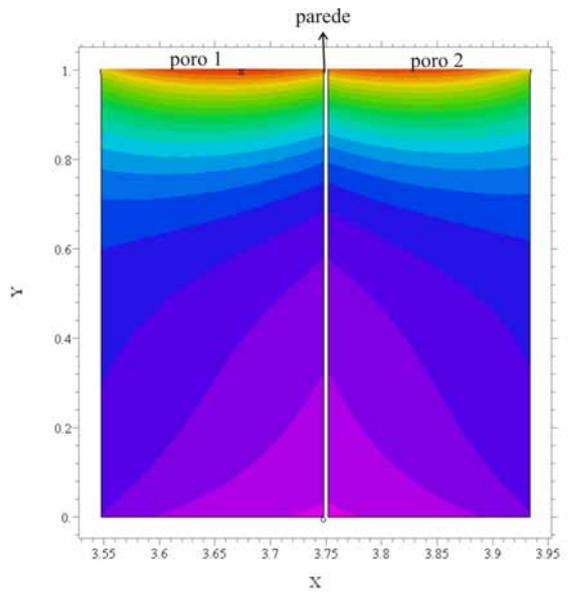
(a)  $T = 0,001$



(b)  $T = 0,004$



(c)  $T = 0,51$



(d)  $T = 1$

Figura 3.17: Curvas de contorno de concentração da espécie eletroativa dentro de dois poros em diferentes tempos de simulação: (a)  $T = 0,001$ , (b)  $T = 0,004$ , (c)  $T = 0,51$  e (d)  $T = 1$ . A concentração aumenta do lilás para o vermelho. Resultados numéricos obtidos com o seguinte conjunto de parâmetros:  $B = 0$ ,  $\Psi = 1 \times 10^{-3}$ ,  $\chi = 0,005$ ,  $W = 0,04$ ,  $\lambda_1 = 5$  e  $\lambda_2 = 5,5$ .

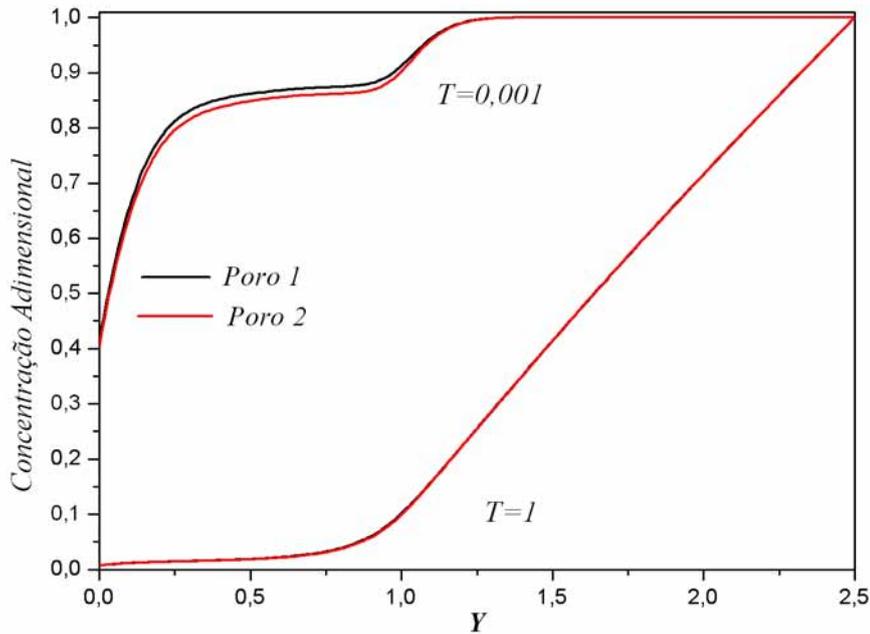


Figura 3.18: Concentração adimensional da espécie eletroativa na direção  $Y$  para ambos os poros no início ( $T = 0,001$ ) e no fim ( $T = 1$ ) da simulação.

A análise da evolução temporal da corrente em cada poro mostra que é exatamente isso o que acontece à medida que a disponibilidade de espécies eletroativas é comprometida dentro do poro 2. Paralelamente à redução da corrente no poro 2, a corrente no poro 1 aumenta, acelerando o consumo de espécies eletroativas nesta região do domínio espacial até que os dois poros alcancem a mesma variação de concentração dentro do poro, tanto na direção radial quanto axial. Quando se trata de poros com elevada razão de aspecto, os gradientes de concentração evoluem da mesma forma que àquela apresentada na Figura 3.17. No entanto, aqueles que se formam ao longo da parede do poro (segmentos  $\overline{GH}$  e  $\overline{ON}$ ) se movem mais rapidamente que àquelas da base, permitindo a sobreposição desses gradientes em uma dada altura, a partir da qual a concentração torna-se constante. Se não houvesse diferença na distribuição de potencial entre a região da *template* que separa os poros e a região dos limites externos dos poros, a concentração seria constante na direção radial em qualquer altura de poro.

Em ambos os casos, baixa e alta razão de aspecto, nos instantes iniciais estabelecem-se condições de transporte de massa distintas dentro e fora dos poros. As curvas de

concentração em função da distância na direção axial destacam essa diferença. No entanto, quando se trata de poros com baixa razão de aspecto, não é possível separar os processos de difusão porque o transporte de massa interno ao poro se sobrepõe àquele externo. Isto acontece antes que o primeiro atinja um valor de concentração constante ainda no interior do poro. Nestas condições, tem-se uma transição suave a partir de uma dada altura até boca. Provavelmente, esses dois processos estariam bem resolvidos no espaço em tempos de polarização anteriores a 0,001.

Elevados valores de resistividade têm o mesmo efeito sobre a resolução temporal dos processos difusionais. Nos casos de baixa razão de aspecto, os gradientes difusionais evoluem para fora do poro como semi-círculos. Mas, uma vez que os sobrepotenciais para a redução das espécies eletroativas, neste caso, são menores, a sobreposição dos gradientes da parede do poro com aqueles da base do poro ocorre mais tarde que no caso analisado anteriormente (baixa resistividade). Pelo mesmo motivo, quando se trata de simulações em poros de elevada razão de aspecto, tem-se o confinamento dos gradientes difusionais no interior do poro.

Para finalizar esta apresentação é interessante fazer uma análise da distribuição de corrente ao longo da interface reagente. A distribuição de corrente foi considerada ao longo da interface reagente limitada aos segmentos que definem os poros. Os segmentos  $\overline{HI}$  e  $\overline{MN}$ , os quais correspondem, respectivamente, às bases dos poros 1 e 2, estão em contato direto com o substrato metálico ( $B = 0$ ). Sendo assim, a base do poro pode ser tratada como uma equipotencial. Desta forma, dependendo da resistividade do óxido, tem-se uma queda de potencial mais ou menos expressiva somente dentro da *template*, ou seja, entre os poros 1 e 2 (ao longo do segmento  $\overline{IJLM}$ ) e, à esquerda e à direita dos poros 1 e 2, respectivamente. O fato da base do poro ser “metálica” sugere, num primeiro instante, que ao longo do segmento que a define, a corrente deve ser uniforme assim como o sobrepotencial o é.

A Figura 3.19 apresenta a distribuição de corrente adimensional para o poro 1, no início ( $T = 0,001$ ) e no fim da polarização ( $T = 1$ ), em função de uma distância generalizada ( $\delta$ ) que permite representar toda a interface em um único eixo. Observa-se que a densidade de corrente varia significativamente ao longo dos segmentos que definem a base do poro.

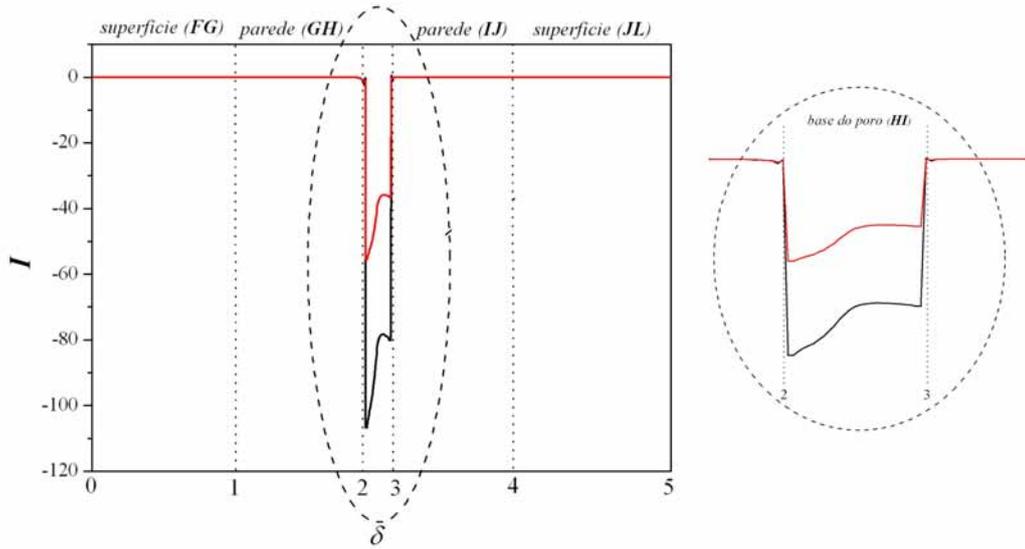


Figura 3.19: Distribuição de corrente adimensional ao longo da interface reagente para o poro 1 em função de uma distância generalizada ( $\delta$ ), onde cada segmento do domínio espacial representado na Figura 3.15 está identificado pelos intervalos na abcissa. Distribuição de corrente correspondente à simulações realizadas com os seguintes parâmetros:  $B = 0$ ,  $\Psi = 1 \times 10^3$ ,  $\chi = 0,005$ ,  $W = 0,004$ ,  $\lambda_1 = 500$  e  $\lambda_2 = 550$ .

Aparentemente, esta distribuição de corrente não é consistente com o fato da base do poro ser metálica. A corrente nos pontos  $H$  e  $I$  depende da distribuição de potencial dentro da *template* em torno desses pontos. Se essa grandeza difere de um ponto para outro, é porque distribuição de potencial não é a mesma. E, de fato, como apontado no início desta seção, a distribuição de potencial na região que separa os poros é diferente daquela nos limites externos dos mesmos. Portanto, as diferenças na distribuição de potencial entre essas duas regiões do domínio espacial estão afetando a distribuição de corrente ao longo da base do poro, a qual corresponde ao segmento que une, no caso do poro 1, os pontos  $H$  e  $I$ .

Um outro resultado que deve ser considerado refere-se à simulação em um domínio espacial com poros de baixa razão de aspecto separados por uma distância equivalente ao dobro do diâmetro de um dos poros, ou seja,  $W = 4r_1$  ou  $W = 4r_2$ . Em todas as simulações discutidas anteriormente a distância entre os poros ( $W$ ) era um parâmetro fixo. Desta forma, quando a razão de aspecto é igual a 500, o parâmetro  $W$  (distância entre os poros 1 e 2) equivale ao dobro do diâmetro do poro 1. Por outro lado, para

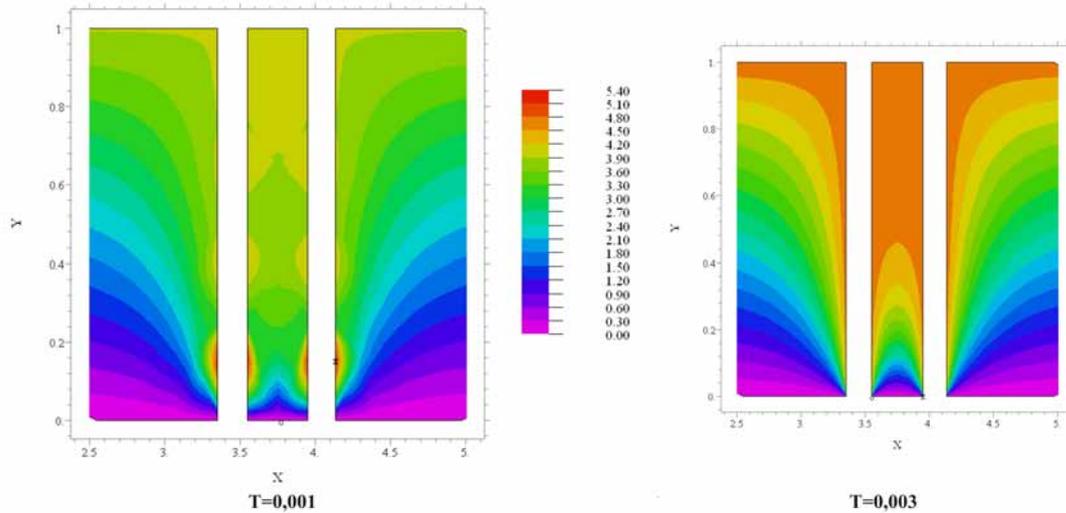


Figura 3.20: Distribuição de potencial no interior da *template* na região próxima aos poros em  $T = 0,001$ . A escala de cor indica o valor de potencial adimensional em cada ponto do domínio espacial apresentado. Simulações realizadas com o seguinte conjunto de parâmetros:  $B = 0$ ,  $\Psi = 1 \times 10^3$ ,  $\chi = 0,005$ ,  $W = 0,4$ ,  $\lambda_1 = 5$  e  $\lambda_2 = 5,5$ .

razão de aspecto igual a 5, o parâmetro  $W$  corresponde a  $\frac{1}{50}$  do diâmetro do poro 1. A idéia deste experimento é verificar qual o comportamento da distribuição de potencial em função da distância que separa os poros em uma condição em que a razão de aspecto é baixa, para isso o valor de  $W$  foi escolhido de modo a obter a mesma relação entre este parâmetro e o diâmetro do poro 1 obtida para o caso de alta razão de aspecto.

A Figura 3.20 apresenta as curvas de contorno de potencial dentro da *template* na região próxima aos poros de baixa razão de aspecto no início da polarização ( $T = 0,001$ ).

A distribuição de potencial observada no interior da região que separa os poros é completamente diferente daquela observada quando a separação entre os poros era menor. No detalhe temos a distribuição de potencial num instante em  $T = 0,003$ . Diferentemente do caso quando  $W$  é menor, as curvas de contorno de potencial convergem para a base dos poros. O aumento do espaçamento entre os poros 1 e 2 confere certa independência na distribuição de potencial nas diferentes regiões do domínio espacial. Portanto, quando  $W \rightarrow \infty$ , temos o caso limite onde dois poros, em um mesmo domínio espacial, são totalmente independentes, cuja análise é equivalente àquela de domínio espacial contendo um poro.

Para finalizar esta seção vejamos como se dá a distribuição de potencial e distribuição

de corrente neste domínio espacial. Uma vez que a distribuição de potencial na região que separa os poros 1 e 2 difere daquela nos limites laterais dos mesmos, seguindo o procedimento adotado para a construção do gráfico da distribuição de potencial apresentado na Figura 3.12 (Subseção 3.5.1.3), tomamos também valores de potencial no ponto médio do segmento  $(\overline{IJ})$  que une os poros 1 e 2 para obter o comportamento da queda de potencial relativa em função do parâmetro  $\Psi$ .

A Figura 3.21 apresenta a queda relativa de potencial dentro do óxido como uma função do parâmetro  $\Psi$  em duas regiões da *template*: entre os poros 1 e 2 (curva vermelha) e no limite externo dos mesmos (curva preta). Os demais parâmetros foram mantidos constantes. Assim como àquela apresentada na Figura 3.12, esta curva pode ser dividida em três regiões distintas. A queda de potencial relativa na região que separa os poros 1 e 2 apresenta o mesmo perfil da curva na outra região do domínio espacial, mas a sigmóide relativa à região entre os poros está deslocada para valores menores do parâmetro  $\Psi$ . Isto significa que, nesta região, para um mesmo valor de  $\Psi$ , a queda de potencial é maior entre os poros que na região externa aos mesmos.

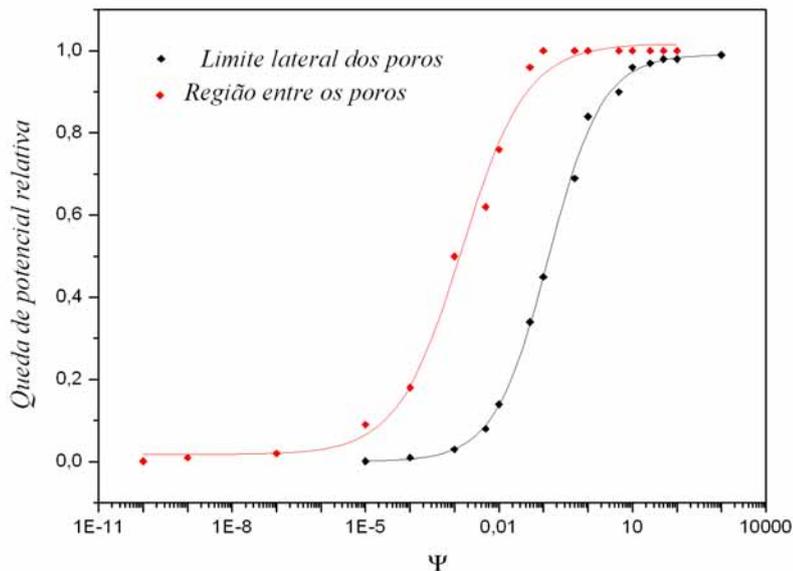
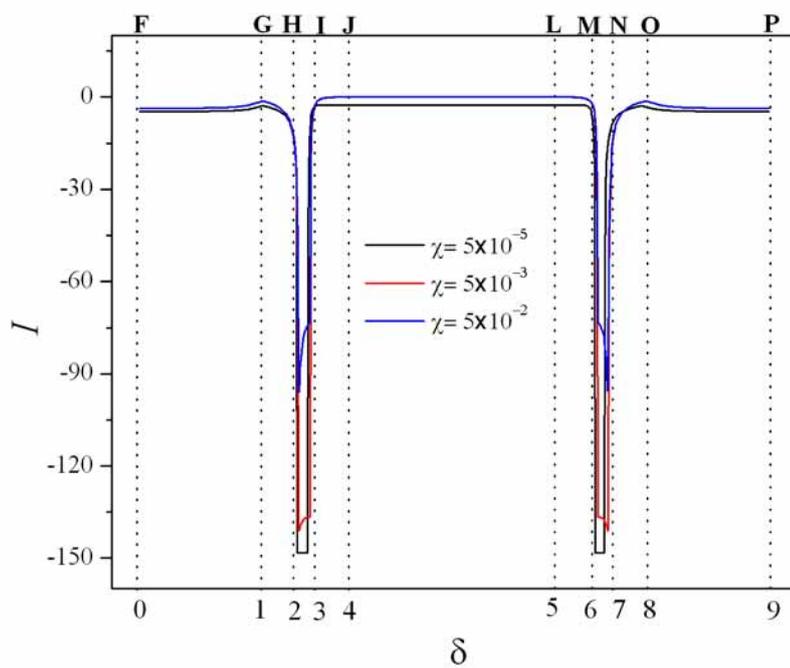
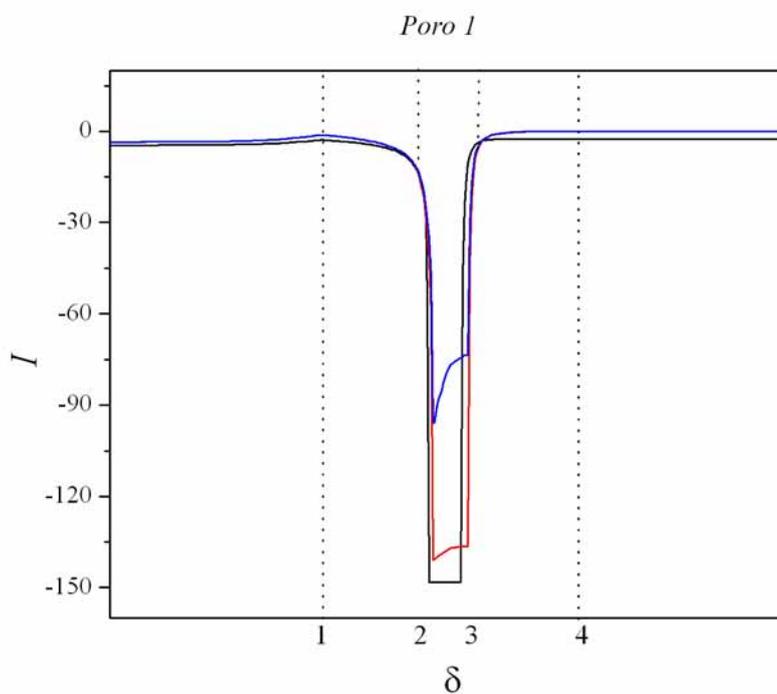


Figura 3.21: Queda de potencial relativa dentro da *template*  $\frac{\Gamma_o}{T}$  em função do parâmetro  $\Psi$  em duas posições distintas do domínio ainda no início da polarização.



(a)



(b)

Figura 3.22: Distribuição de corrente ao longo da interface reagente em função de uma distância generalizada ( $\delta$ ) obtidas para três valores distintos do parâmetro  $\chi$ . Simulações realizadas com o seguinte conjunto de parâmetros:  $B = 0$ ,  $\Psi = 1$ ,  $\Gamma = -5$ ,  $W = 0,004$ ,  $\lambda_1 = 5$  e  $\lambda_2 = 5,5$ .

A Figura 3.22 apresenta a distribuição de corrente ao longo da interface reagente em função de uma distância generalizada ( $\delta$ ) para três valores do parâmetro  $\chi$ . O segundo gráfico destaca a região do domínio espacial referente ao poro 1. Estas curvas mostram que a uniformidade da distribuição de corrente ao longo da base dos poros (intervalos [2, 3] e [6, 7]) depende do valor do parâmetro  $\chi$ . O aumento do parâmetro  $\chi$  leva à não uniformidades na distribuição de corrente na base dos poros. Uma vez que o parâmetro  $\chi$  corresponde à razão entre a velocidade do processo interfacial e a velocidade máxima possível em uma dada condição de transporte de massa, aumentar seu valor significa acelerar a formação de gradientes difusionais. Portanto, a distribuição de corrente ao longo da interface reagente deve-se aos gradientes difusionais resultantes do consumo acelerado de espécies eletroativas.

### 3.5.3 Parte III: Domínio Espacial Contendo Três Poros

#### 3.5.3.1 Planejamento Fatorial

A exploração multivariada de um problema físico apresenta-se como uma ferramenta bastante útil para o mapeamento de seu comportamento segundo o efeito de parâmetros previamente selecionados. Baseando-se nos três comportamentos característicos apresentados na Figura 3.12a da Subseção 3.5.1.3, foram construídos inicialmente três conjuntos de experimentos computacionais em: (i)  $\Psi = 0,001$ , (ii)  $\Psi = 1$  e (iii)  $\Psi = 1000$ . No entanto, pelo motivo que está apresentado na Seção 3.5.3.1, os três planejamentos fatoriais previstos inicialmente foram reduzidos a dois: um em  $\Psi = 1$  e o segundo em  $\Psi = 1000$ . Desta forma, os dois planejamentos fatoriais  $2^4$  foram combinados em um planejamento  $2^5$ . Normalmente, não se faz um planejamento de ordem tão elevada, por que existem técnicas mais elegantes de estudar muitos parâmetros de uma só vez. Isto se deve, principalmente, ao número de ensaios necessários para um planejamento completo de ordem superior a 4. Mas, no presente trabalho, bastou a combinação dos dois planejamentos já realizados.

Tabela 3.4: Planejamento Fatorial  $2^5$ .

Parâmetros	Nível (-)	Nível (+)
(1) Densidade de Corrente de Troca ( $\chi$ )	0,001	0,05
(2) Espessura da Camada Barreira ( <b>B</b> )	0	0,0015
(3) Espessura da Parede do Poro ( <b>W</b> )	0,004	0,01
(4) Razão de Aspecto ( $\lambda$ )	10	100
(5) Resistividade do óxido ( $\Psi$ )	1	1000

A abordagem multivariada consiste em avaliar, simultaneamente, os efeitos de todos os parâmetros sobre a resposta escolhida para o problema sob investigação. Os parâmetros selecionados foram: densidade de corrente de troca ( $\chi$ ), espessura da camada barreira ( $B$ ), espessura da parede que separa o poro central de seus vizinhos ( $W$ ), razão de aspecto ( $\lambda$ ) e a resistividade do óxido ( $\Psi$ ). Este conjunto de experimentos compõe o planejamento  $2^5$ , onde os cinco parâmetros acima foram explorados em dois níveis (inferior e superior). A Tabela 3.4 apresenta os cinco parâmetros e seus respectivos limites inferior e superior. A Tabela 3.5 apresenta a matriz com todos os experimentos computacionais do planejamento fatorial. Os limites superior e inferior dos parâmetros foram definidos de acordo com investigações prévias e valores relatados na literatura.

Tabela 3.5: Matriz do Planejamento Fatorial  $2^5$ .

Parâmetros					
Ensaio	$\chi$ (1)	$B$ (2)	$W$ (3)	$\lambda$ (4)	$\Psi$ (5)
1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	-1	+1
4	+1	+1	-1	-1	+1
5	-1	-1	+1	-1	+1
6	+1	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	-1	+1
9	-1	-1	-1	+1	+1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	+1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1	+1

continuação da Tabela 3.5.

Parâmetros					
Ensaio	$\chi$ (1)	$B$ (2)	$W$ (3)	$\lambda$ (4)	$\Psi$ (5)
17	-1	-1	-1	-1	-1
18	+1	-1	-1	-1	-1
19	-1	+1	-1	-1	-1
20	+1	+1	-1	-1	-1
21	-1	-1	+1	-1	-1
22	+1	-1	+1	-1	-1
23	-1	+1	+1	-1	-1
24	+1	+1	+1	-1	-1
25	-1	-1	-1	+1	-1
26	+1	-1	-1	+1	-1
27	-1	+1	-1	+1	-1
28	+1	+1	-1	+1	-1
29	-1	-1	+1	+1	-1
30	+1	-1	+1	+1	-1
31	-1	+1	+1	+1	-1
32	+1	+1	+1	+1	-1

As simulações computacionais do processo de eletrodeposição em *templates* de AAP permitem tomar como resposta uma variedade de grandezas. Por exemplo, podemos escolher a concentração radial, a concentração axial num dado tempo do experimento

computacional; a corrente e a concentração ao longo da interface reacional. Além disso, tem-se a distribuição de potencial em toda a *template*. Diante dessas possibilidades, é preciso selecionar aquela que permite, mesmo que indiretamente, inferir sobre comportamentos gerais do sistema.

Dentre essas possibilidades, fez-se a escolha por avaliar a evolução temporal da densidade corrente. A evolução temporal da densidade de corrente numa dada posição da superfície interna do poro pode ser, perfeitamente, ajustada a um *fitting* exponencial de segunda ordem. Este fato indica que o decaimento da densidade de corrente é determinado por dois processos com constantes de tempo diferentes (Subseção 3.5.1.2).

A Equação 3.37 define a expressão matemática genérica para o *fitting* da evolução temporal da densidade de corrente, onde  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $T_1$  e  $T_2$  são parâmetros ajustáveis de acordo com cada experimento computacional investigado. A magnitude das constantes de tempo,  $T_1$  e  $T_2$ , nos diz o quão rápido são os processos à elas associados. Quanto maior a constante de tempo mais lento é o processo.

$$I = I_0 + I_1 \exp\left(\frac{T}{T_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{T}{T_2}\right) \quad (3.37)$$

As investigações discutidas nas subseções anteriores mostraram claramente a importante relação entre o transporte de massa e distribuição de potencial. O fluxo das espécies eletroativas está intimamente relacionado com a distribuição de potencial dentro da *template* e definirá a evolução do depósito. Sendo assim, as constantes de tempo  $T_1$  e  $T_2$  apresentam-se como respostas adequadas, uma vez que englobam processos fundamentais da eletrodeposição em *templates* de AAP.

Para quantificar o efeito de um parâmetro ou mais sobre a resposta, fez-se o cálculo dos efeitos, o qual está descrito no Apêndice A. O cálculo dos efeitos nos diz qual a contribuição de um dado parâmetro para a resposta escolhida. Além disso, como a análise é multivariada, é possível capturar os efeitos cruzados entre os parâmetros investigados. Estes, por sua vez, são oriundos da interação entre um parâmetro e outro e podem ser de segunda, terceira e, até de quinta ordem no caso de um planejamento  $2^5$ . Nestas condições, a análise por meio de gráficos normais torna-se imprescindível. O uso desta

ferramenta está descrito no Apêndice A.

Tabela 3.7: Matriz do Planejamento Fatorial  $2^5$ .

Respostas		
Ensaio	$T_1$	$T_2$
1	$0,0027 \pm 1,68 \times 10^{-4}$	$0,0107 \pm 9,52 \times 10^{-4}$
2	$0,0155 \pm 0,0011$	$0,00204 \pm 1,1 \times 10^{-4}$
3	0	0
4	$0,0245 \pm 0,0069$	$0,0032 \pm 0,00185$
5	$0,0028 \pm 1,46 \times 10^{-4}$	$0,0183 \pm 0,00112$
6	$0,01543 \pm 0,0011$	$0,00210 \pm 1,1 \times 10^{-4}$
7	0	0
8	0	0
9	$0,0030 \pm 1,95 \times 10^{-4}$	$0,0252 \pm 0,0015$
10	$0,02102 \pm 0,00130$	$0,00251 \pm 1,6 \times 10^{-4}$
11	0	0
12	0	0
13	$0,00312 \pm 1,99 \times 10^{-4}$	$0,0260 \pm 0,0015$
14	$0,00210 \pm 0,0013$	$0,0026 \pm 1,55 \times 10^{-4}$
15	0	0
16	0	0

continuação da Tabela 3.7.

Respostas		
Ensaio	$T_1$	$T_2$
17	$0,0177 \pm 0,0011$	$0,0026 \pm 1,36 \times 10^{-4}$
18	$0,016 \pm 0,001$	$0,002 \pm 1,23 \times 10^{-4}$
19	$0,0045 \pm 2,75 \times 10^{-4}$	$0,0355 \pm 0,0018$
20	$0,015 \pm 0,0011$	$0,0020 \pm 1,03 \times 10^{-4}$
21	$0,018 \pm 0,0011$	$0,0027 \pm 1,4 \times 10^{-4}$
22	$0,0021 \pm 1,2 \times 10^{-4}$	$0,016 \pm 0,0011$
23	$0,036 \pm 0,002$	$0,0046 \pm 2,7 \times 10^{-4}$
24	$0,015 \pm 0,0011$	$0,0020 \pm 1,04 \times 10^{-4}$
25	$0,0029 \pm 1,9 \times 10^{-4}$	$0,025 \pm 0,0015$
26	$0,0022 \pm 1,33 \times 10^{-4}$	$0,0175 \pm 0,0011$
27	$0,003 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,029 \pm 0,00171$
28	$0,0172 \pm 0,0011$	$0,0022 \pm 1,22 \times 10^{-4}$
29	$0,0030 \pm 1,95 \times 10^{-4}$	$0,025 \pm 0,0015$
30	$0,0162 \pm 0,00103$	$0,0021 \pm 1,25 \times 10^{-4}$
31	0	0
32	$0,0155 \pm 0,00103$	$0,00204 \pm 1,12 \times 10^{-4}$

Para sumarizar os resultados do planejamento fatorial  $2^5$ , as repostas,  $T_1$  e  $T_2$ , e o cálculo dos efeitos foram organizados nas tabelas abaixo. A Tabela 3.7 traz as repostas,  $T_1$  e  $T_2$  obtidas em cada um dos ensaios. Os efeitos principais e de ordem superior foram

calculados segundo a formulação apresentada apresentada no Apêndice A. Para facilitar a leitura destas tabelas é válido retomar algumas informações dadas anteriormente. A Tabela 3.4, apresentada no início da seção, traz os parâmetros selecionados e os respectivos intervalos escolhidos. A Tabela 3.5 corresponde à matriz do planejamento apresentando os trinta e dois ensaios, sendo cada um deles uma combinação dos limites inferior ( $-$ ) e superior ( $+$ ) dos parâmetros selecionados: densidade de corrente de troca ( $\chi$ ), espessura da camada barreira ( $B$ ), espessura da parede do poro ( $W$ ), razão de aspecto ( $\lambda$ ) e resistividade do óxido ( $\Psi$ ). Os parâmetros acima foram identificados como 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

## Análise do Problema Físico

Tendo feito a discussão apresentada na Seção 3.5.2 sobre os principais resultados referentes às simulações realizadas em um domínio espacial contendo dois poros, iniciaremos a apresentação das simulações referentes ao domínio espacial contendo três poros. A Figura 3.23 apresenta a curva típica para a distribuição de potencial na região da *template* entre os poros em função da resistividade do óxido. A distribuição de potencial define claramente os três comportamentos descritos na Subseção 3.5.1. Para elevados valores de resistividade, tem-se uma situação onde a cinética de deposição é determinada pela condutividade/resistividade do óxido. Por outro lado, quando baixos valores de resistividade são considerados, a cinética de deposição é determinada pela reação de transferência de carga na interface reagente. Em resumo, esta curva apresenta os três comportamentos característicos suficientes para descrever o sistema. No entanto, como já observado na Subseção 3.5.2 a sigmóide está deslocada para valores menores de resistividade com relação à curva obtida considerando um domínio espacial contendo apenas um poro (Figura 3.12a).

Nesta seção toda a análise será feita sobre o poro central, o qual é representativo de uma *template* real onde todos os poros têm "vizinhos". A Figura 3.24 traz a representação esquemática do domínio espacial do problema físico. O domínio está delimitado em uma área retangular, definido por  $l$  e  $3l$ , e subdividido em duas regiões: uma composta pela

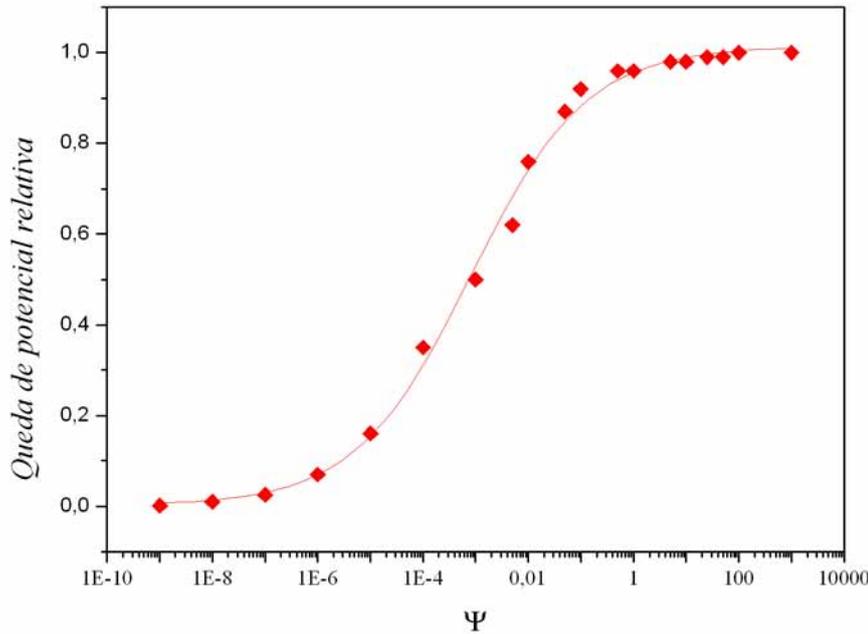


Figura 3.23: Queda de potencial relativa dentro da *template* em função da resistividade da *template*.

solução e a outra composta pela *template* e o metal depositado. O centro do poro central corresponde ao centro do domínio espacial. As quantidades geométricas relevantes são definidas da seguinte forma:  $b$  é a espessura da camada barreira;  $h$  é a altura do poro;  $d$  é o diâmetro do poro central. A razão de aspecto de cada poro é dada pela razão entre a altura ( $h$ ) e o diâmetro do poro ( $d$ ). A soma de  $h$  e  $b$  fornece a espessura total da *template*. As mesmas grandezas podem ser definidas para os poros vizinhos. A normalização apresentada na Subseção 3.3.4 foi aplicada às grandezas geométricas definidas nesta configuração da mesma forma que àquela. A interface onde a deposição pode ocorrer, definida ao longo do segmento  $\overline{ER}$ , é representada por  $\Omega_{o/s}$ . As interfaces solução e metal/óxido são representadas por  $\Omega_s$  e  $\Omega_{m/o}$ , respectivamente.

Conforme discutido anteriormente fez-se a escolha por analisar a evolução temporal da densidade de corrente na interface, mais especificamente no centro do segmento  $\overline{KL}$  (Figura 3.24), que define a base do poro central. Para isso, foram construídas curvas da densidade de corrente no centro do poro em função do tempo do experimento computacional.

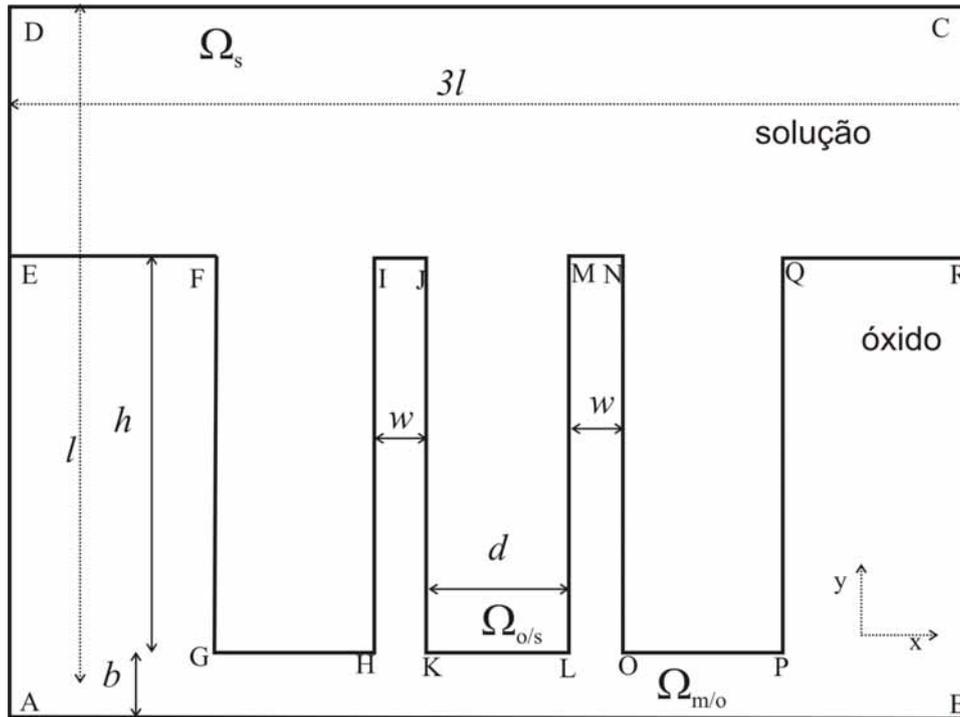
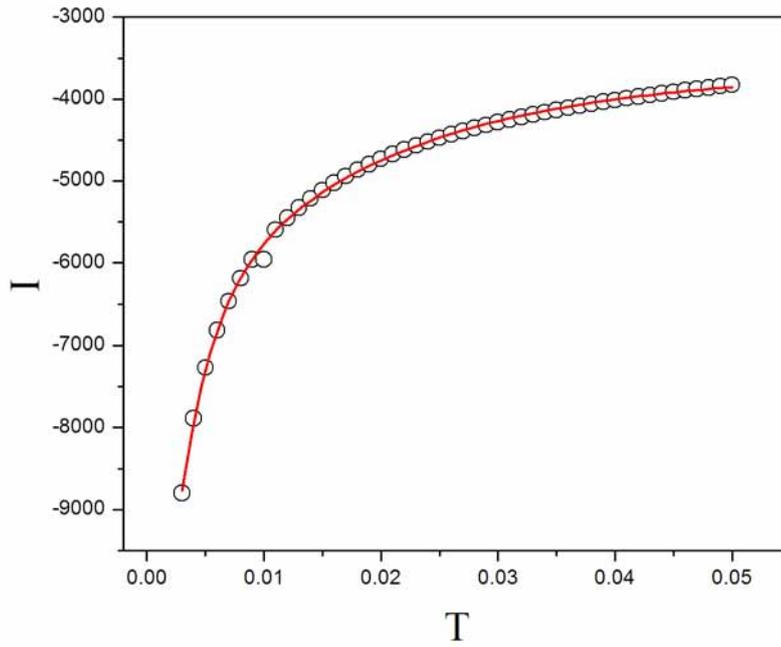
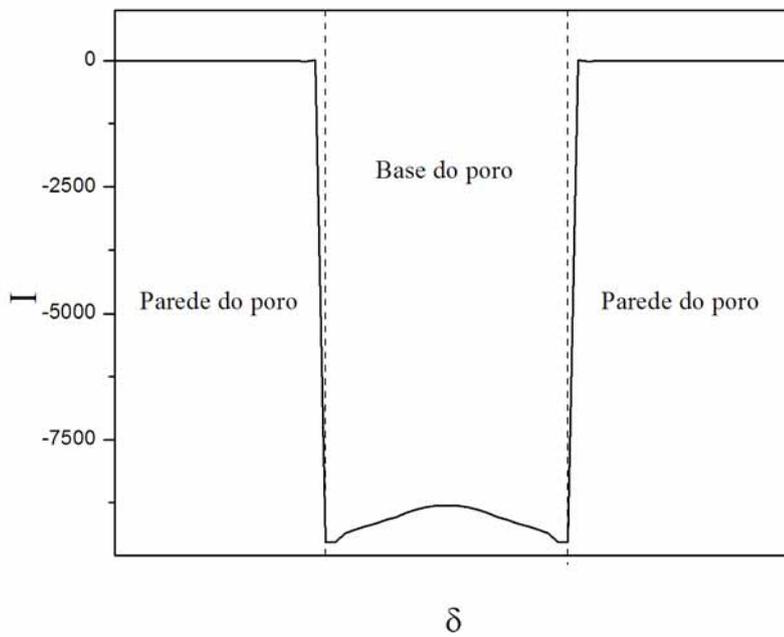


Figura 3.24: Representação esquemática do domínio espacial do problema físico sob investigação contendo três poros. As dimensões do esquema não representa as dimensões reais.

A Figura 3.25a apresenta uma curva típica da evolução temporal da densidade de corrente no centro do segmento  $\overline{KL}$ . Em 3.25b, tem-se a distribuição de corrente ao longo da interface em  $T = 0,01$ . Com relação à evolução espacial da densidade de corrente, é preciso destacar que a densidade de corrente no canto do poro é maior que no centro. Este comportamento, já descrito na Seção 3.5.2, se deve ao efeito das variações dos perfis de concentração de espécies eletroativas ao longo da interface. Naquela ocasião, o perfil da distribuição de corrente não era simétrico em relação ao centro do poro em função do domínio espacial escolhido.



(a) Evolução da densidade de corrente no centro do poro.



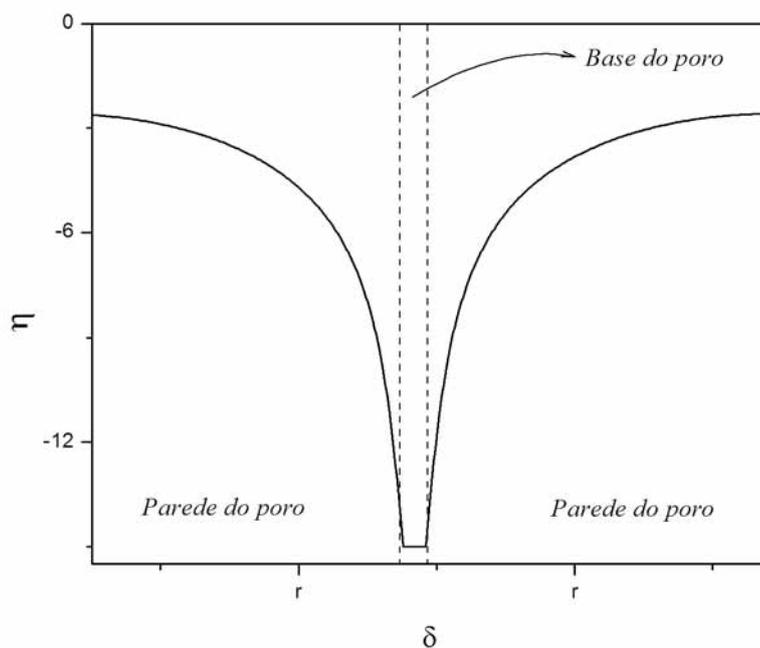
(b) Distribuição de Corrente em  $T = 0,01$ .

Figura 3.25: Evolução temporal e distribuição de corrente. Experimento computacional realizado com o seguinte conjunto de parâmetros:  $\Gamma = -10$ ,  $\Psi = 1000$ ,  $\chi = 0,001$ ,  $\lambda = 10$ ,  $B = 0$ ,  $W = 0,004$ .

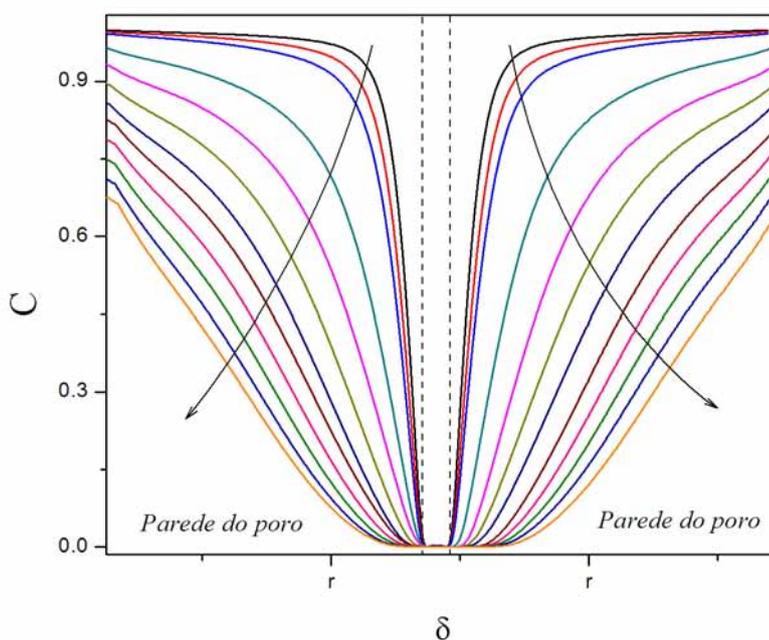
A Figura 3.26a apresenta a distribuição de potencial ao longo da interface reagente do poro central em  $T = 0,001$ . Em (b) são apresentadas as respectivas curvas contorno da concentração das espécies eletroativas durante o experimento computacional. As setas indicam a direção da evolução temporal da concentração das espécies eletroativas nesta região do domínio espacial. As linhas tracejadas delimitam a base do poro, cujos limites à esquerda e à direita correspondem às paredes do poro central. As grandezas adimensionais em (a), potencial, e em (b), concentração, estão apresentadas em função de uma coordenada espacial em que é possível representar toda a interface num único eixo. Neste conjunto de curvas de contorno, a curva preta corresponde à distribuição de concentração resultante da distribuição de potencial apresentada em Figura 3.26a ( $T = 0,001$ ).

A Figura 3.27 apresenta a evolução temporal da densidade de corrente no centro do poro para o mesmo ensaio cujas distribuição de potencial e as curvas de contorno da concentração das espécies eletroativas estão apresentadas na Figura 3.26.

Nesta situação, logo após a primeira iteração,  $T = 0,001$ , observa-se o esgotamento de espécies eletroativas dentro do poro. A concentração das espécies eletroativas na base do poro é praticamente nula logo após a primeira iteração. Isto se deve ao elevado sobrepotencial disponível para a reação de transferência de carga nesta região, uma vez que a resistividade do óxido é muito baixa ( $\Psi = 0,001$ ). Ao longo do segmento  $(\overline{JKLM})$ , que define toda a superfície interna do poro central, o sobrepotencial para a reação é bastante significativo ainda no início do experimento computacional, o que provoca o esgotamento das espécies eletroativas. Uma consequência do esgotamento de espécies eletroativas no fundo do poro é o avanço da frente reacional em direção à parede do mesmo, como pode ser visto na Figura 3.26b. A evolução temporal da densidade de corrente no centro do poro, Figura 3.27, mostra que esta tende rapidamente a zero em função do consumo imediato das espécies eletroativas nesta região. O resultado desta variação instantânea da densidade de corrente é que a partir deste instante, a mesma deixa de evoluir temporalmente, ou seja, o sistema atinge uma densidade de corrente limite, que define a velocidade máxima para a reação de transferência de carga.



(a) Distribuição de potencial ao longo da superfície interna do poro.



(b) Curvas de contorno da concentração de espécies eletroativas ao longo da superfície interna do poro.

Figura 3.26: (a) Distribuição de potencial ao longo da superfície interna do poro central em  $T = 0,001$ . (b) Curvas de contorno da concentração de espécies eletroativas ao longo da superfície interna. As setas indicam o sentido da evolução temporal da distribuição de espécies eletroativas nesta região. Parâmetros:  $B = 0$ ,  $W = 0,004$ ,  $\lambda = 10$ ,  $\chi = 0,001$ ,  $\Gamma = -10$ ,  $\Psi = 0,001$ .

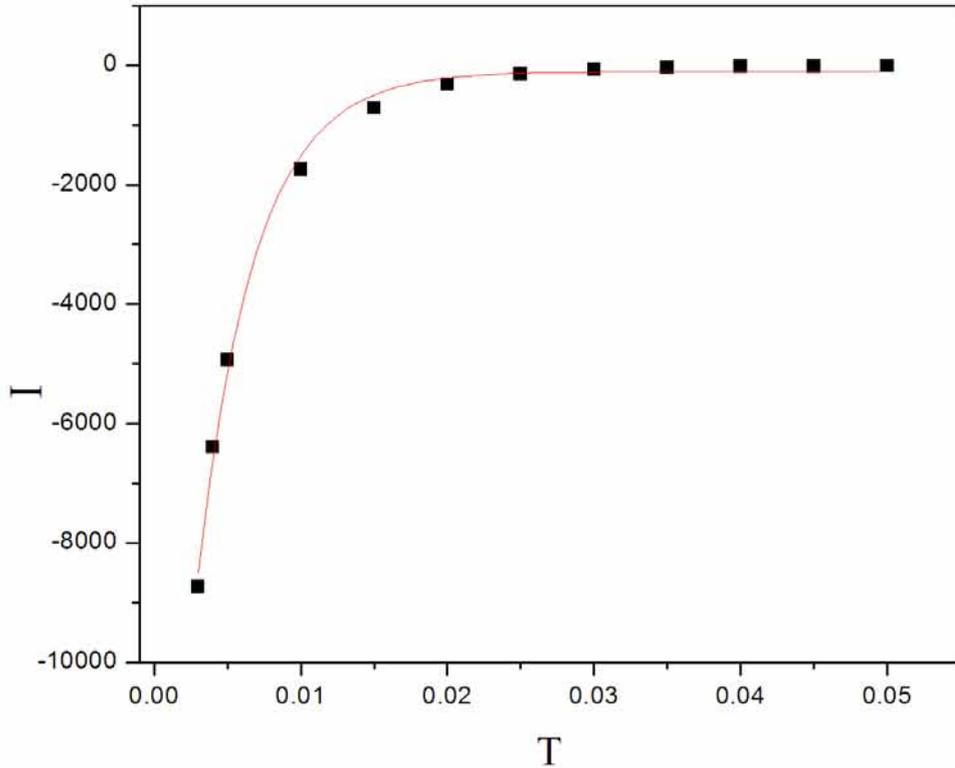


Figura 3.27: Evolução temporal da densidade de corrente no centro da base do poro central. Parâmetros:  $B = 0$ ,  $W = 0,004$ ,  $\lambda = 10$ ,  $\chi = 0,001$ ,  $\Gamma = -10$ ,  $\Psi = 0,001$ .

Sob um ponto de vista fundamental, a exploração computacional da eletrodeposição em uma condição de baixa resistividade do óxido pode levar à interessantes discussões e exercícios conceituais. Entretanto, considerando os motivos pelos quais fez-se a opção pela abordagem computacional e a discussão acima, esta condição não é interessante. Sendo assim, a análise do problema físico ficará restrita aos experimentos realizados para  $\Psi = 1$  e  $\Psi = 1000$ , combinados no planejamento  $2^5$ .

Com relação ao conjunto de ensaios realizados no limite superior do parâmetro  $\Psi$ , nota-se um aspecto interessante com relação às respostas obtidas, em sete ensaios as respostas são nulas. A Tabela 3.7 traz as respostas para este planejamento.

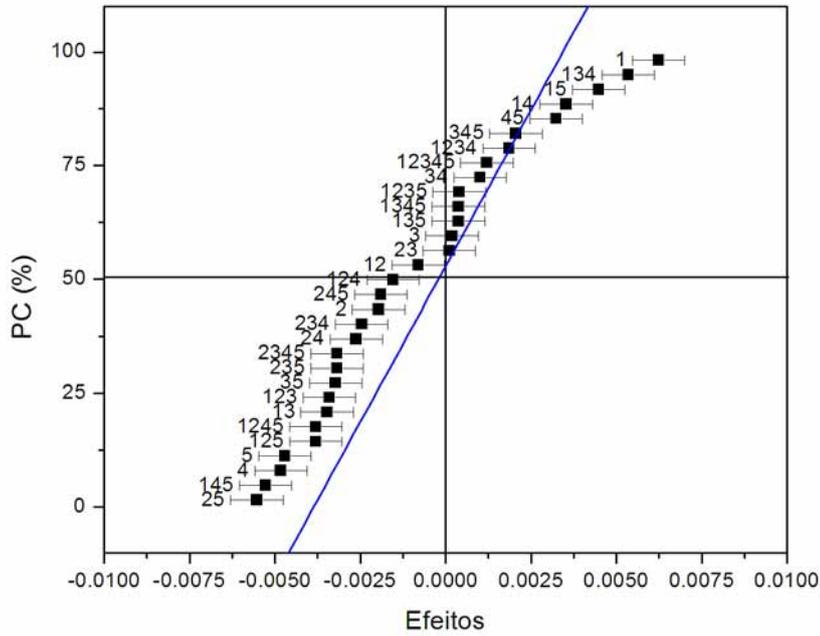
Respostas nulas significam que a densidade de corrente no centro do poro não varia durante o experimento computacional. Esse comportamento é observado quando a *template* não é vazada, isto é, existe uma camada barreira no fundo do poro. Nesta condição, boa parte do potencial aplicado cai dentro do óxido, reduzindo, assim, o sobre-

potencial para a reação de transferência de carga. Uma vez que a densidade de corrente está acoplada espacial e temporalmente ao fluxo das espécies eletroativas, um consumo lento das mesmas, devido ao baixo sobrepotencial disponível, resulta na ausência de gradientes difusionais. Portanto, a densidade de corrente em qualquer ponto na interface reagente permanece praticamente constante durante o experimento computacional, uma consequência do fluxo constante (embora, baixo) das espécies eletroativas.

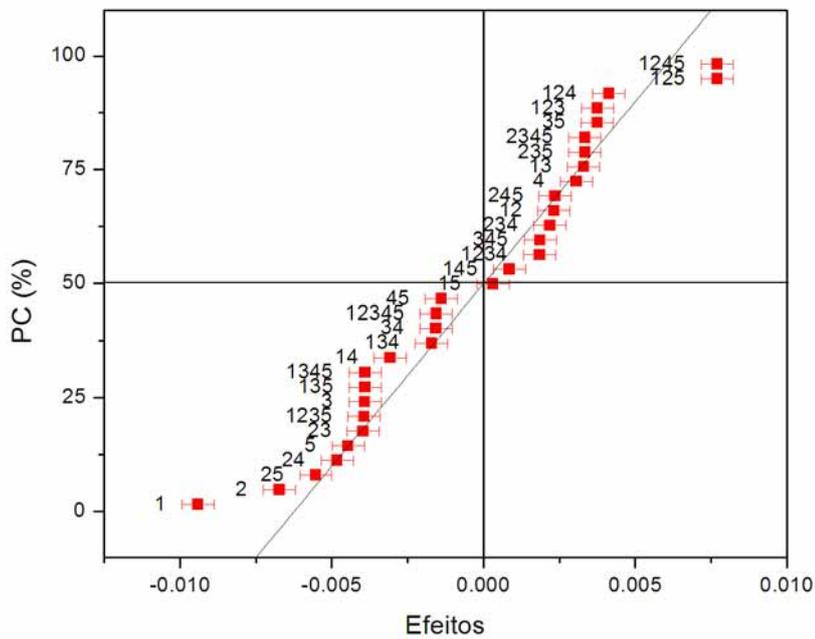
É importante destacar a diferença entre os casos onde não há evolução temporal das densidades de corrente encontradas neste conjunto de experimentos ( $\Psi = 1000$ ) e o comportamento geral observado no conjunto de experimentos obtidos para  $\Psi = 0,001$ . Naquele caso, o elevado sobrepotencial para a reação leva o sistema a uma condição onde a reação é limitada pelo transporte de massa, cuja velocidade é definida por  $i_l$  (densidade de corrente limite). Este comportamento é observado tanto na presença quanto na ausência da camada barreira na base do poro. No caso dos ensaios realizados em  $\Psi = 1000$ , a densidade de corrente não varia durante o experimento computacional devido ao baixo sobrepotencial para a reação. No primeiro caso ( $\Psi = 0,001$ ), a reação é conduzida na máxima velocidade possível ( $i_l$ ); enquanto que no segundo ( $\Psi = 1000$ ), o limite difusional não é atingido.

Com relação ao cálculo dos efeitos, os parâmetros cujos efeitos são mais significativos sobre  $T_1$  são: **1** (positivo), **2** (negativo), **4** (negativo), **5** (negativo). Sobre  $T_2$ , atuam mais significativamente os parâmetros: **1** (negativo) e **2** (negativo). Um efeito negativo sobre a resposta significa que a variação do parâmetro do seu nível inferior para o nível superior leva à uma diminuição da resposta. Efeitos positivos atuam na direção oposta.

A Figura 3.28 apresenta os gráficos normais para os efeitos sobre as respostas  $T_1$  e  $T_2$ . Embora muitos efeitos resultantes de interações de ordem superior estejam fora da reta da população normal de média zero, todos eles são da mesma ordem de grandeza que os efeitos principais. Portanto, baseados nestes resultados é possível, apenas, inferir sobre tendências de comportamento e não sobre a significância estatística dos mesmos.



(a) Gráfico normal dos efeitos sobre a primeira resposta ( $T_1$ ).



(b) Gráfico normal dos efeitos sobre a segunda resposta ( $T_2$ ).

Figura 3.28: Gráficos normais ou de probabilidades acumuladas dos efeitos dos parâmetros 1, 2, 3, 4 e 5 sobre  $T_1$  e  $T_2$  calculados para o planejamento fatorial  $2^5$ .

Considerando que os parâmetros geométricos não afetam significativamente a cons-

tante de tempo  $T_2$  e, sabendo que esses desempenham um importante papel no transporte de massa no interior do poro, podemos associar  $T_2$  ao transporte de massa fora do poro. Afetam, significativamente, a constante  $T_2$  apenas os parâmetros **1** (densidade de corrente de troca) e **2** (espessura da camada barreira). Com relação à constante de tempo  $T_1$ , esta pode ser associada à transferência de massa dentro do poro.

Com relação ao transporte fora do poro, segundo os resultados do planejamento fatorial, aumentar a densidade de corrente de troca e a espessura da camada barreira levaria à uma diminuição da constante de tempo associada. O transporte externo ao poro está intimamente relacionado com a velocidade de consumo das espécies eletroativas dentro do poro, sendo assim quanto menor a restrição difusional no interior do poro, menos afetado será o transporte de massa fora do poro.

O aumento do parâmetro cinético  $\chi$ , deveria resultar em uma constante de tempo característica, associada ao transporte de massa dentro do poro, menor, o que significa acelerar o processo difusional interno por meio do aumento do gradiente difusional. No entanto, o efeito positivo do parâmetro **1** ( $\chi$ ) sobre a constante de tempo  $T_1$  aponta para um comportamento no sentido oposto. Este comportamento mostra que o parâmetro cinético  $\chi$  não define toda a condição difusional interna ao poro por que ele não engloba fatores geométricos, os quais desempenham um papel importante na formação dos gradientes difusionais. Por outro lado, o efeito de  $\chi$  sobre a resposta  $T_2$  está de acordo com o comportamento esperado, isto por que o transporte fora do poro não é afetado por fatores geométricos. Altas razões de aspecto afetarão, apenas, a resolução temporal desses dois processos: transporte dentro do poro e fora do poro. Portanto, não é possível reduzir o fluxo de espécies eletroativas dentro do poro diminuindo o parâmetro  $\chi$ .

### 3.6 Conclusões Parciais

Um modelo matemático simples, que permitiu analisar separadamente cada pulso potencioestático em uma deposição pulsada, foi apresentado e solucionado nas mais diversas configurações experimentais. A distribuição de potencial e de densidade de corrente por toda a *template* foram calculadas pela solução simultânea das equações de Laplace e de

Difusão, as quais foram acopladas por uma condição de contorno dependente do tempo, definida pela cinética de transferência de carga na interface reagente.

Em uma primeira etapa, considerando um domínio espacial com um único poro, duas situações limites foram exploradas:  $\Psi \rightarrow \infty$  e  $\Psi \rightarrow 0$ . O primeiro caso corresponde à condição ideal para um crescimento unidimensional. No outro extremo de resistividade do óxido,  $\Psi \rightarrow 0$ , observa-se um crescimento bidimensional. O completo preenchimento do poro não é possível porque o consumo de espécies eletroativas é mais rápida próximo à boca do poro. As simulações computacionais permitiram visualizar a interação entre os gradientes difusionais e a distribuição de campo elétrico dentro da *template*. A distribuição de campo elétrico se ajusta dinamicamente às novas condições de contorno induzido pelos gradientes de concentração.

Esta dinâmica explica a deposição metálica na superfície da *template* e está em concordância com o efeito "*catch up*". Segundo os resultados numéricos, os gradientes difusionais têm duas funções importantes e opostas. Por um lado, eles são importantes para um preenchimento uniforme durante a eletrodeposição em uma membrana com significativas diferenças na espessura da camada barreira devido a procedimentos não isotrópicos de afinamento. Neste caso, os gradientes difusionais uniformizam o preenchimento por toda membrana via efeito "*catch up*". Por outro lado, os gradientes difusionais são responsáveis pelo rearranjo da distribuição de potencial levando à indesejável deposição na superfície da *template* próximo à boca do poro.

A investigação multivariada mostrou que apenas os efeitos principais dos parâmetros investigados atuam significativamente sobre  $T_1$  e, apenas, os parâmetros **1** e **2** apresentam efeitos significativos sobre  $T_2$ . Em todas as situações investigadas, os processos difusionais no interior e externo ao poro ocorrem com constantes de tempo características distintas, o que permite a resolução temporal dos mesmos. Embora, a escolha dos limites inferior e superior tenha sido feita baseada em dados reais quanto à geometria, cinética de deposição e propriedades do óxido, a extensão desses limites comprometeu a análise por meio dos efeitos principais e interações dos parâmetros, uma vez que não foram observadas diferenças significativas entre os efeitos de primeira ordem (os principais) e àqueles de ordem superior.

A implementação de um domínio espacial contendo três poros mostrou que a variação da densidade de corrente ao longo da base do poro é um fato e que esta surge devido à distribuição de concentração de espécies eletroativas nesta região do domínio. Estes efeitos aparecem porque a distribuição de potencial na região que separa o poro central dos seus vizinhos é completamente distinta daquela observada nos limites à esquerda e à direita do domínio espacial. Quando um domínio com um poro é considerado, não observamos este comportamento mesmo sob condições de extrema limitação difusional.

Os resultados numéricos mostraram que a configuração mais adequada para a utilização da eletrodeposição pulsada em *templates* porosas é aquela composta de longos períodos de circuito aberto ( $t_{off}$ ) associados a curtos pulsos de potencial catódico ( $t_{on}$ ). As restrições difusionais devido a elevados valores de parâmetro cinético ( $i_0$ ) e características geométricas da *template* exigem elevadas razões  $\frac{t_{off}}{t_{on}}$ . A escolha da melhor relação deve levar em consideração essas relações.

Finalmente, as principais simplificações para a implementação deste modelo matemático permitiu a redução do problema de fronteira móvel à uma abordagem onde cada pulso pode ser analisado separadamente. Sendo que as hipóteses principais foram: (i) o tempo de circuito aberto entre um pulso e outro é suficientemente longo para reestabelecer a homogeneidade de concentração de espécies eletroativas no interior do poro; e (ii) o tempo de cada pulso é muito pequeno de modo que o volume de depósito seja desprezível e não altere os cálculos de distribuição de potencial e concentração. Apesar destas simplificações, as simulações computacionais auxiliaram na escolha do melhor arranjo experimental para a realização dos experimentos de eletrodeposição pulsada, além disso visualizamos situações já verificadas experimentalmente, tais como a *top deposition* e o efeito *catch up*. Isto porque, os eventos decisivos para o crescimento do depósito são definidos ainda nos instantes iniciais da eletrodeposição.

## Capítulo 4

# Preparação dos Eletrodepósitos de Cobalto em Alumina Anódica Porosa

A eletrodeposição de cobalto e também de suas ligas é uma linha de pesquisa consolidada em nosso laboratório, sendo que duas teses de doutorado [54, 126] e uma dissertação de mestrado [127] foram concluídas neste tema. Os conhecimentos adquiridos com o desenvolvimento desses trabalhos, acelerou a otimização das variáveis experimentais relacionadas à eletrodeposição de Co. Essas investigações constituem uma importante "bagagem" científica sobre eletrodeposição de Co em eletrodos *planos*<sup>1</sup> de Pt. Neste mesmo sentido, a tese de doutorado de Cardoso [54], nos antecipou muitos obstáculos quanto à eletrodeposição de Co *templates* porosas.

A motivação para estudar a eletrodeposição de cobalto, seja em substratos de Pt, seja no interior dos poros de AAP é devida, principalmente, às singulares propriedades magnéticas dos eletrodepósitos desse metal. A associação dessas propriedades às características morfológicas da *template*, tais como: poros altamente ordenados, fácil controle dos parâmetros de preparação e baixo custo, trouxeram interessantes questionamentos sobre o comportamento magnético do cobalto eletrodepositado em um substrato distinto de um metálico. A pergunta chave desta investigação está relacionada às interações magnéticas dos nanofios de Co no interior de cada poro com os nanofios vizinhos.

Paralelamente aos aspectos fundamentais, tem-se grandes perspectivas de aplicação

---

<sup>1</sup>A palavra *plano* é usada aqui apenas para destacar a diferença entre a eletrodeposição de metais em *templates* porosas e a eletrodeposição em substratos de Pt.

desse material em sistemas de mídia de gravação e armazenamento de informação. Há um contínuo esforço da comunidade científica quanto à investigação da eletrodeposição de Co e suas ligas e de outros metais (Cu e Ni) devido ao forte apelo tecnológico desses eletrodepósitos. Dentre esses estudos destacam-se, principalmente, àqueles sobre a eletrodeposição de Co e suas ligas sobre Pt e outros substratos [128–131], filmes finos [132, 133] e sistemas granulares [134, 135].

Embora, a eletrodeposição de metais em uma estrutura porosa não seja uma tarefa simples, existe um número significativo de publicações dedicadas ao uso de *templates* de alumina na eletrodeposição de metais e semicondutores [18, 136–140]. Na maioria das vezes, previamente à eletrodeposição, a camada barreira da base dos poros da AAP é removida por método químico [41] e/ou eletroquímico [49] e, além disso, associa-se a esse procedimento o uso de sinal AC, seja ele potencioestático ou galvanostático. Essas abordagens amenizam significativamente os maiores desafios experimentais do preenchimento dos poros da *template*, os quais estão relacionados com a transferência de massa para o interior dos poros e a queda de potencial devido à elevada resistividade do óxido. O transporte de massa e a distribuição de potencial dentro da *template* levam à importantes modificações nos perfis de concentração de íons metálicos no interior dos poros, as quais são decisivas para a evolução do depósito e homogeneidade da deposição, conforme discussão apresentada no Capítulo 3. Na sequência será feita uma breve apresentação do comportamento voltamétrico do cobalto. A metodologia de preparação dos eletrodepósitos de cobalto em *templates* de alumina anódica porosa. será apresentada na sequência.

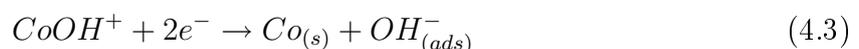
## 4.1 Estudo Voltamétrico do Sistema $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$

A eletrodeposição de metais a partir de soluções aquosas é um processo heterogêneo envolvendo vários estágios: transporte das espécies eletroativas do seio da solução para a superfície do eletrodo, seguido pela sua redução na interface eletrodo/solução com a formação dos núcleos da nova fase. O crescimento pode se dar ao longo da superfície do substrato, levando a um crescimento bidimensional (2D), ou se estender perpendicularmente formando depósitos tridimensionais (3D). A formação da nova fase pode envolver tanto a incorporação de íons reduzidos na interface depósito/solução ou a formação de

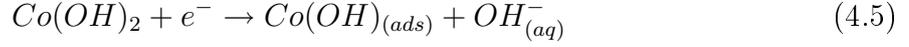
adátomos que difundem-se para sítios no retículo da nova fase. Sob várias condições e/ou em vários estágios, a velocidade do processo de eletrocristalização pode ser limitada pela transferência de massa ou pela incorporação de átomos aos centros de crescimento. Mas, na maioria dos casos, o crescimento da nova fase envolve mudanças da área superficial do depósito. Isto significa que a área disponível para a redução do íon metálico assim como de outras espécies, está sendo alterada continuamente. Isto resulta do fato de que o tamanho de um núcleo é dependente do tempo e, também, de que a densidade de núcleos na superfície do eletrodo também é uma função do tempo. Portanto, a voltametria cíclica pode ser *usada*, apenas, como uma ferramenta de mapeamento dos processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo.

Há um grande número de trabalhos na literatura sobre eletrodeposição de cobalto e de suas ligas metálicas [132, 141–145]. Dentre eles, encontram-se estudos detalhados sobre os efeitos de alguns parâmetros no processo de eletrodeposição potenciodinâmica do cobalto, estudos de morfologia e microestrutura dos depósitos, investigação sobre o mecanismo de deposição do metal e estudos cinéticos relacionados aos instantes iniciais do processo de nucleação e crescimento através da análise dos transientes de corrente-tempo.

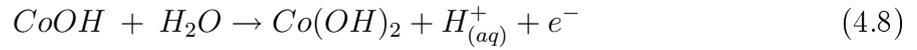
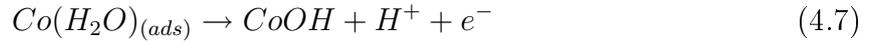
Além disso, existem trabalhos dedicados ao estudo do mecanismo de eletrodeposição deste metal a partir de análises voltamétrica e potencioestática. Pradhan *et al.* [147] e Cui *et al.* [146] investigaram o mecanismo de eletrodeposição de cobalto sobre aço inoxidável em meio de sulfato. Segundo os autores, a redução dos íons  $\text{Co}^{2+}$  ocorre via formação de  $\text{CoOH}^+$  e  $\text{Co}(\text{OH})_2$  como espécies intermediárias, dependendo do pH do meio [151]. Para soluções de pH menores do que 4,0, os autores propõem o seguinte mecanismo:



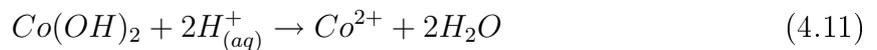
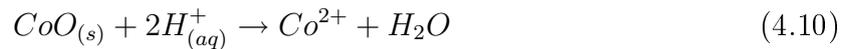
Em soluções com pH entre 4 e 4,5 a redução do  $\text{Co}^{2+}$  procederá da seguinte forma:



Para evitar o processo espontâneo de passivação do cobalto, geralmente a redução é conduzida em meio ácido. Desta forma, o óxido formado se dissolve facilmente através de um processo químico simples. O mecanismo proposto para a passivação em meio ácido em soluções contendo sulfato, cloreto e fosfato, segundo Badawy *et al.* [148], é apresentado abaixo:



Segundo este mecanismo, moléculas de água adsorvem na superfície do filme de Co e, paralelamente, ocorre a formação de  $Co(OH)_2$  como intermediário da reação. O óxido e o hidróxido de cobalto formados são dissolvidos quimicamente, liberando íons  $Co^{2+}$  para serem reduzidos:



Embora o número de propostas na literatura seja aparentemente grande, a maioria

dos autores concordam com o papel fundamental do pH na formação de intermediários durante a redução dos íons  $\text{Co}^{2+}$ .

A Figura 4.1 apresenta o voltamograma cíclico referente à eletrodeposição do cobalto sobre alumínio.

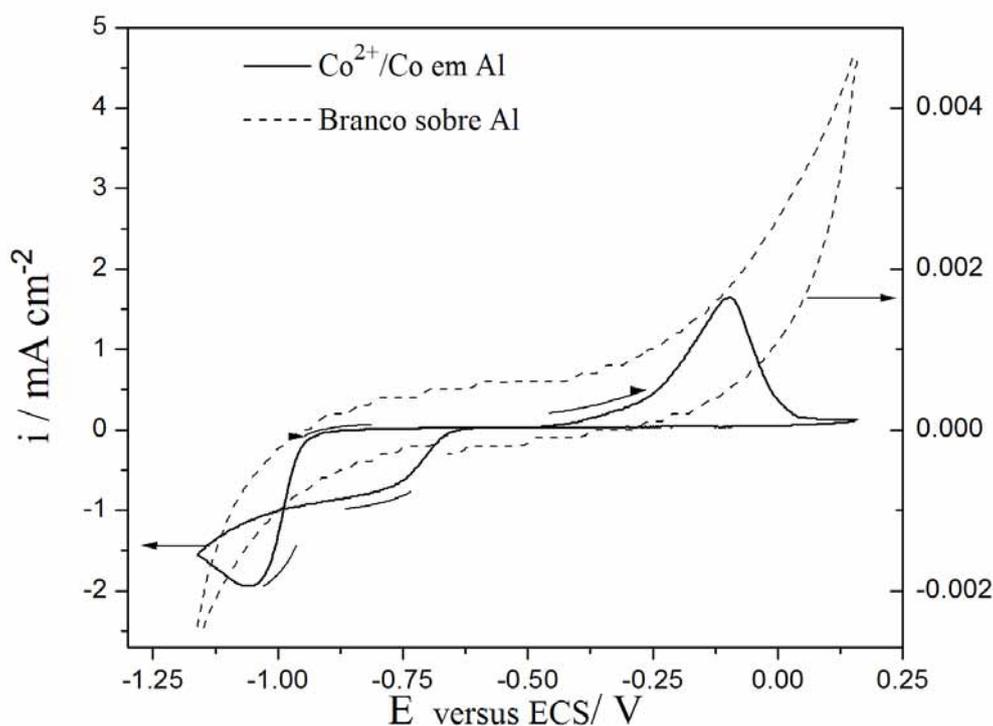


Figura 4.1: Voltamograma típico para a eletrodeposição de Co sobre Al em  $\text{CoSO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 4,7 (esquerda). Voltamograma típico sobre alumínio sem pré-tratamento catódico em  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (direita). Velocidade de varredura igual a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

O voltamograma obtido na ausência de Co (branco), mostra que nenhum processo redox, além da evolução de  $\text{H}_2$  na região de potenciais mais negativos, ocorre na região de potencial de redução e dissolução do Co. Próximo a  $-0,9 \text{ V}$ , observa-se, apenas, a desprendimento de  $\text{H}_2$ , mas as correntes envolvidas são três ordens de grandeza menores que aquelas relacionadas à redução de Co. Na região de potenciais mais positivos, observa-se um significativo aumento da densidade de corrente, o qual pode estar associado à formação de óxido na superfície do alumínio.

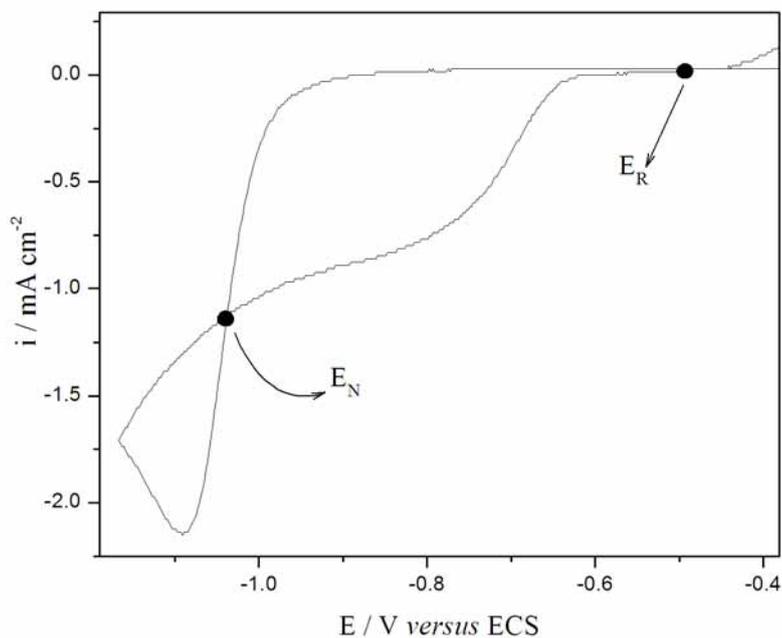
Com relação ao voltamograma obtido na presença de íons  $\text{Co}^{2+}$ , durante a varredura no sentido de potenciais mais negativos nenhum processo redox ocorre até o início da

deposição do Co, por volta de  $-0,95$  V. A partir desse potencial, a corrente catódica cresce significativamente até alcançar o pico de corrente da redução de  $\text{Co}^{2+}$  que ocorre em  $-1,05$  V. Diferentemente, sobre Pt a região de deposição de Co é muito mais ampla; Soares [127] relata que o aumento da corrente de deposição inicia-se em  $-0,76$  V. Sendo assim a janela de potencial dentro da qual tem-se a deposição de Co é de, aproximadamente,  $0,3$  V. Enquanto que, sobre Al, a redução do metal está restrita a uma janela de potencial de  $0,1$  V. Este comportamento é resultado da energia adicional necessária para a redução de um íon metálico em um substrato recoberto por uma camada de óxido passiva. Por outro lado, o pico de corrente da redução do  $\text{Co}^{2+}$  é observado no mesmo potencial ( $-1,04$  V sobre Pt). Um resultado interessante, é que o pico de potencial de redução do  $\text{Co}^{2+}$  está deslocado em aproximadamente  $0,8$  V em relação ao potencial padrão de redução do par  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$ , o qual ocorre em  $-0,277$  V *versus* o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

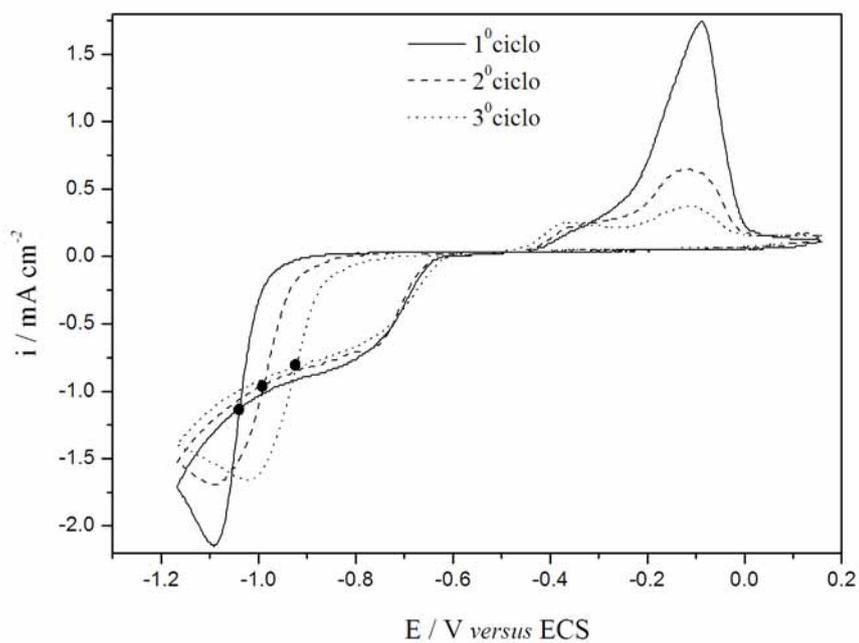
Durante a varredura no sentido de potenciais mais positivos, observa-se dois cruzamentos catódicos de densidade corrente. A Figura 4.2a apresenta o destaque da região da redução do  $\text{Co}^{2+}$  identificando a localização dos mesmos. O primeiro deles, localizado em potenciais mais negativos, ocorre em, aproximadamente,  $-1,0$  V; o segundo está localizado próximo a  $-0,49$  V.

Soto *et al.* [149] investigaram a nucleação de Co sobre carbono vítreo. Neste trabalho, os autores relatam que o primeiro e o segundo cruzamento de corrente ocorrem em  $-1,1$  V e  $-0,65$  V, respectivamente. Sobre Pt [127, 150], eles estão localizados em  $-0,88$  V e  $-0,75$  V, respectivamente. De acordo com a teoria proposta por Fletcher *et al.* [150], o primeiro cruzamento está associado ao sobrepotencial de nucleação e o segundo, é considerado o potencial reversível do sistema.

A Figura 4.2b apresenta três ciclos voltamétricos consecutivos na presença de íons cobalto. O segundo cruzamento ( $-0,49$  V) não é afetado pelo número de ciclos voltamétricos consecutivos. De acordo com Fletcher *et al.* [150], este corresponde ao potencial reversível do par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$ , o qual ocorreria em  $-0,52$  V ( $-0,277$  V *versus* EPH). Embora esta não seja uma diferença significativa, este pode ser um indicativo da presença de um processo paralelo à redução de cobalto sobre alumínio.



(a)



(b)

Figura 4.2: (a) Região catódica da voltametria da eletrodeposição de Co do voltamograma apresentado na Figura 4.1 e (b) Ciclos voltamétricos consecutivos obtidos em  $\text{CoSO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 4,7. Os símbolos identificam os potenciais de cruzamento,  $E_N$ , em cada ciclo. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Com relação ao primeiro cruzamento, este se desloca para valores menos negativos à medida que os ciclos avançam. Isto ocorre por que os potenciais de início da redução de  $\text{Co}^{2+}$  deslocam-se no mesmo sentido com o aumento do número de ciclos. Portanto, a formação da fase cobalto metálico nos ciclos seguintes está favorecida energeticamente. Isto porque núcleos de cobalto remanescentes atuam como sítios de crescimento para a fase metálica nos ciclos seguintes.

Soto *et al.* [149] investigaram o efeito do potencial de inversão da varredura catódica ( $E_{\lambda 1}$ ) durante a eletrodeposição voltamétrica de Co sobre carbono vítreo. A análise desses resultados mostra que o potencial do primeiro cruzamento ( $E_N$ ) só acontece para valores mais negativos de  $E_{\lambda 1}$ , ou seja, quando  $E_{\lambda 1}$  é deslocado no sentido de potenciais mais positivos, o primeiro cruzamento não é observado, ainda que a redução de íons  $\text{Co}^{2+}$  tenha ocorrido. Portanto, o primeiro cruzamento,  $E_N$ , só aparece por causa da limitação difusional que surge logo após o pico de corrente de redução de  $\text{Co}^{2+}$  ( $-1,04\text{ V}$ ), condição que só é alcançada com potenciais de inversão suficientemente negativos.

Com relação à região de potenciais mais positivos do voltamograma, ainda no primeiro ciclo, podemos identificar dois processos anódicos, I e II, na Figura 4.3. Alguns autores [149, 151–154] propõem que estes picos estão associados à dissolução do cobalto em diferentes estados de oxidação, ou à oxidação de diferentes fases metálicas do metal formadas durante a varredura no sentido de potenciais mais negativos, ou ainda, a uma fase metálica rica em hidrogênio.

Mendoza-Huizar *et al.* [154] também verificaram a presença de um ombro próximo ao pico de corrente de dissolução do cobalto em meio de cloreto que, segundo os autores, pode estar relacionado a uma fase metálica do cobalto rica em hidrogênio. Em meio de sulfato, Matsushima *et al.* [151] observaram resultado semelhante. Para investigar a origem desse pico anódico, estes autores exploraram vários tempos de polarização no potencial que marca o início do referido processo. O aumento do tempo de polarização leva ao desaparecimento do pico I. Por esta razão, assim como Mendoza-Huizar *et al.* [154], concluíram que este pico está associado à dissolução de uma fase de cobalto rica em hidrogênio. O segundo processo, pico II, corresponde à dissolução do Co. Alguns autores propõem que, além da dissolução do Co, pode ocorrer a passivação do cobalto [148, 155].

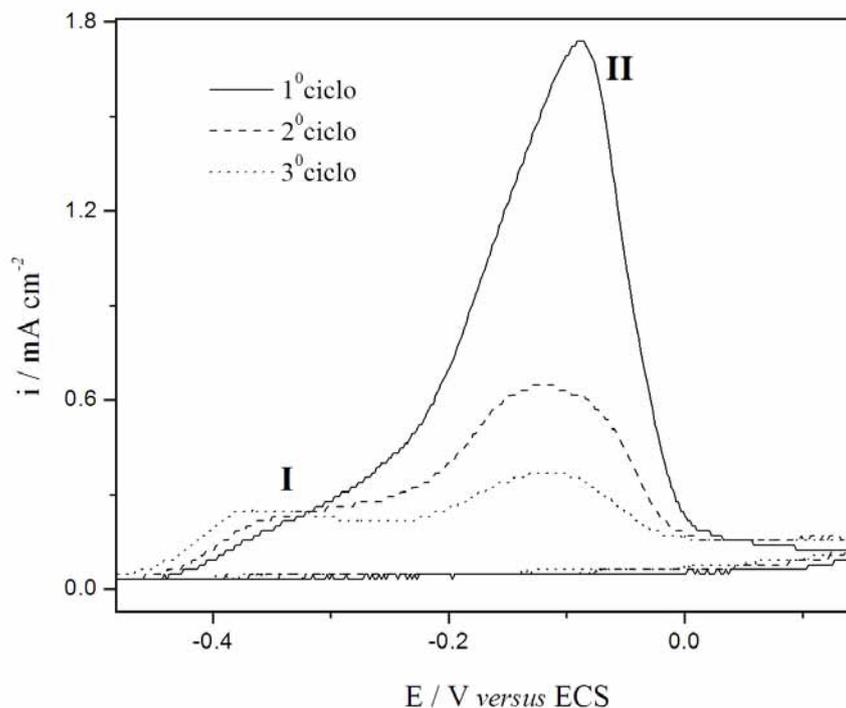


Figura 4.3: Região anódica dos voltamogramas consecutivos apresentados na Figura 4.2b destacando os processos anódicos presentes.

O alumínio é um metal que, naturalmente, está recoberto com uma camada passivante de seu óxido. A obtenção de um perfil voltamétrico típico de um metal válvula não é uma tarefa experimental simples. Isto porque esse metal se oxida facilmente, o que dificulta a reprodutibilidade da superfície eletródica. Embora o óxido de alumínio superficial não seja dissolvido na varredura catódica, além do polimento mecânico do metal, neste trabalho, um pré-tratamento catódico foi realizado previamente à voltametria cíclica. Em uma das etapas, um dos objetivos era obter eletrodos de Al passivados eletroquimicamente, os quais foram utilizados como eletrodo de trabalho para a eletrodeposição voltamétrica de Co.

Os eletrodos de alumínio passivado eletroquimicamente foram preparados em  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com o pH da solução ajustado para 6,7. Para garantir a reprodutibilidade da superfície do eletrodo, optou-se por realizar dez ciclos voltamétricos consecutivos a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Antes da ciclagem voltamétrica, foi realizada uma voltametria entre  $-0,69 \text{ V}$  e  $-1,54 \text{ V}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Em seguida, inicia-se a ciclagem voltamétrica na região de potencial

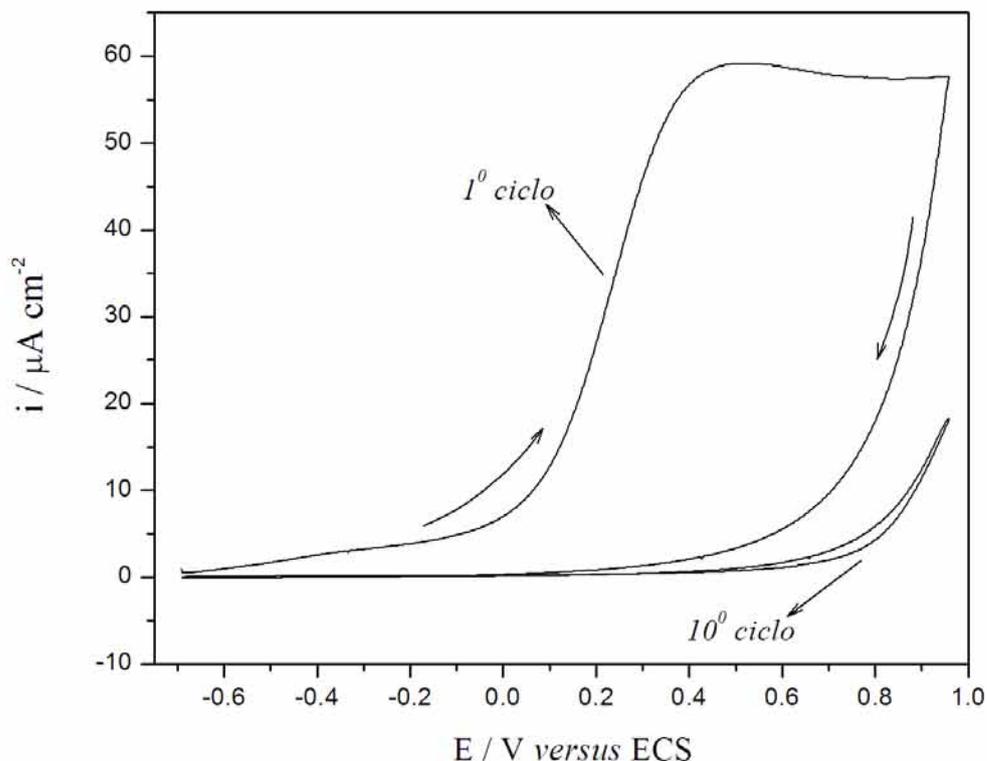


Figura 4.4: Primeiro e décimo ciclos voltamétricos da passivação do Al em  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,1\text{mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,7$  a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . As setas indicam o sentido da varredura.

de passivação do Al ( $-0,69 \text{ V}$  a  $0,96 \text{ V}$ ).

A Figura 4.4 apresenta o primeiro e o décimo ciclos voltamétricos referentes à passivação do Al em meio de ácido bórico. O processo de passivação é marcado pelo pico de corrente em torno de  $0,50 \text{ V}$ . A partir do segundo ciclo há uma queda brusca da densidade de corrente nesta região de potencial, a qual é uma resposta da superfície metálica totalmente passivada. Os ciclos seguintes são marcados por um *plateau* de densidade de corrente muito baixa, assim como aquele observado no décimo ciclo. O aumento de corrente em potenciais mais positivos se deve ao início do desprendimento de  $\text{O}_2$ . Vale ressaltar que as densidades de corrente envolvidas são baixas, da ordem de  $\mu\text{Acm}^{-2}$ . Estes eletrodos foram utilizados como eletrodo de trabalho para a eletrodeposição voltamétrica do cobalto. Um voltamograma típico para a eletrodeposição de Co sobre eletrodos de alumínio passivado é apresentado na Figura 4.5.

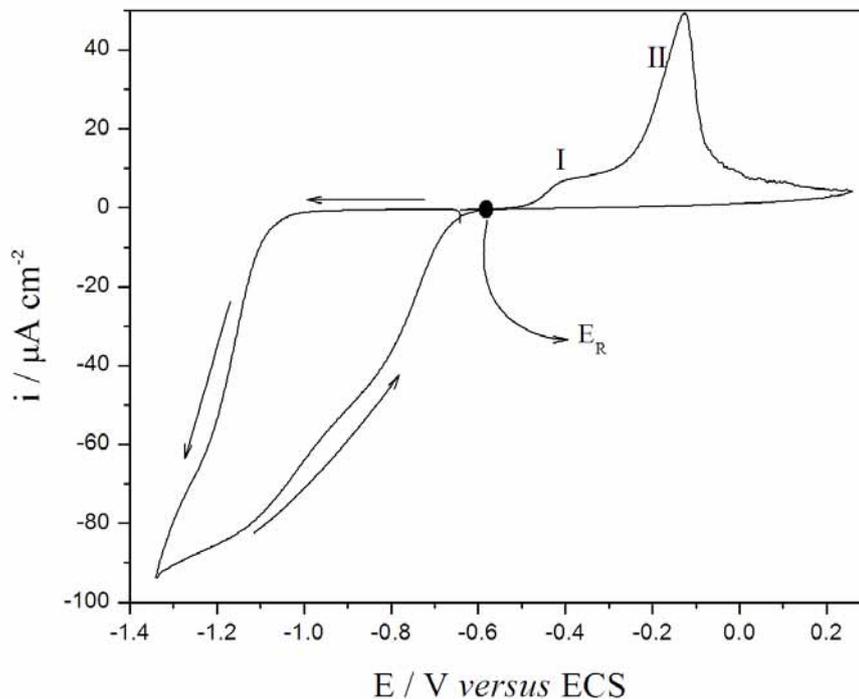


Figura 4.5: Voltamograma típico da eletrodeposição de Co sobre Al passivado eletroquimicamente. Voltamograma realizado em  $\text{CoSO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,7. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . As setas indicam o sentido da varredura.

Sobre alumínio passivado não se observa o primeiro cruzamento,  $E_N$ . O segundo cruzamento,  $E_R$ , está localizado em torno de  $-0,50 \text{ V}$ , muito próximo dos valores de  $E_R$  obtidos nas voltametrias da eletrodeposição de cobalto sobre alumínio. Os processos anódicos I e II discutidos anteriormente estão bem definidos nestas condições já no primeiro ciclo. Os potenciais dos processos anódicos não foram afetados pelo "novo" substrato. Por outro lado, a região catódica foi significativamente afetada. O potencial de inversão da varredura catódica é  $0,2 \text{ V}$  mais negativo que o potencial de inversão sobre Al. Embora as magnitudes das densidades de corrente de pico de ambos os processos, anódicos e catódicos, sejam da ordem de  $\mu\text{Acm}^{-2}$ , tem-se um baixa razão carga anódica/carga catódica (0,52). Enquanto que os voltamogramas da eletrodeposição de Co sobre Al não passivado apresentam razões carga anódica/carga catódica da ordem de 0,82. Este comportamento pode ser devido à formação de uma barreira de potencial durante a eletrodeposição sobre Al passivado eletroquimicamente que retarda o processo de dissolução do Co, uma vez que

o óxido de alumínio é um semicondutor do tipo  $n$ . Na sequência serão apresentados os detalhes experimentais da preparação dos eletrodos de cobalto por eletrodeposição pulsada.

## 4.2 Detalhes Experimentais

### 4.2.1 Soluções e Eletrodos

As eletrodeposições foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional com quatro eletrodos (dois contra eletrodos, eletrodo de trabalho e eletrodo de referência). Os eletrodos de trabalho, membrana de alumina anódica porosa, foram preparados a partir de placas de alumínio com área de  $0,5 \text{ cm}^2$  Alfa Aesar (99,99% de pureza). Como contra-eletrodos foram utilizadas placas de Pt de  $1,5 \text{ cm}^2$  de área. A Figura 4.6 apresenta uma representação da célula eletroquímica utilizada para a eletrodeposição de Co.

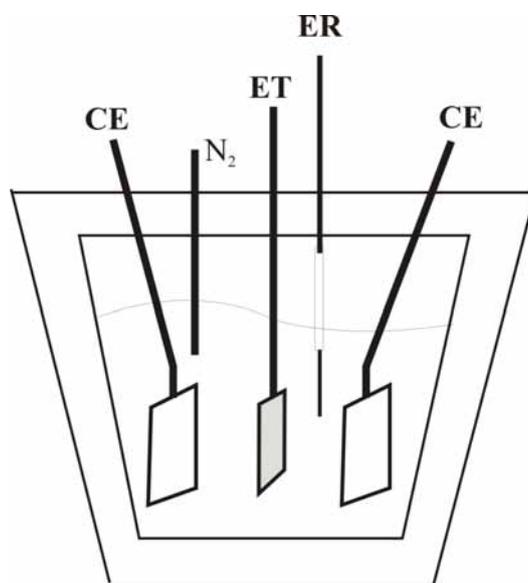


Figura 4.6: Esquema de uma célula eletroquímica convencional contendo quatro eletrodos, sendo dois contra eletrodos (CE), eletrodo de trabalho (ET) e eletrodo de referência (ER). O fluxo de  $N_2$  está representado no esquema.

Todos os potenciais foram medidos contra um eletrodo de Pt /  $H^+/H_2$ , o qual foi preparado em  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com uma carga de 250 mC. Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura e reagentes de pureza analítica. A eletrodeposição

de Co foi conduzida a 25<sup>0</sup>C e, como solução de deposição foram utilizadas as seguintes composições: (i) CoSO<sub>4</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> e (ii) CoSO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A presença de ácido bórico tem como objetivo prevenir o aumento de pH, por efeito tampão, próximo à superfície do eletrodo, durante as reações eletroquímicas, evitando assim a formação de espécies hidroxiladas nos eletrodepósitos de cobalto. O sulfato de sódio é utilizado como eletrólito suporte. Antes de cada experimento a solução foi desaerada com N<sub>2</sub> por 10 minutos. O fluxo de N<sub>2</sub> foi mantido sobre a solução durante todos os experimentos. As eletrodeposições foram realizadas utilizando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30.

As anodizações foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional (Figura 2.3). Uma placa de Al de área 0,5 cm<sup>2</sup> (*Alfa Aesar* 99,99% de pureza) foi utilizada como eletrodo de trabalho e duas placas de Pt como contra-eletrodos. Para cada *template* utilizada na eletrodeposição de Co, foi preparada um branco correspondente. Os detalhes da preparação de cada amostra, desde a obtenção da *template*, serão apresentados na ocasião da discussão da caracterização magnética das mesmas (Capítulo 5).

## 4.2.2 Eletrodeposição Pulsada

Conforme discutido no Capítulo 3, as limitações por transporte de massa dentro dos poros e a distribuição de corrente em toda a *template* constituem os maiores desafios experimentais do processo de eletrodeposição. Estes determinam a eficiência do preenchimento do poro, ou seja, a altura do poro atingida pelo depósito e sua distribuição em todos os poros. O transporte de massa e a distribuição de corrente estão intimamente relacionados, uma vez que um poro mais preenchido torna-se um caminho menos resistivo para a corrente elétrica, o que pode inibir a eletrodeposição em outros poros. A distribuição de corrente local sobre a superfície do poro determina a evolução do depósito e a distribuição de corrente global em toda a *template* dá conta da homogeneidade da deposição.

A eletrodeposição de metais em *templates* de alumina pode ser conduzida em, basicamente, dois tipos de membranas. As mais comuns são chamadas membranas "vazadas", onde a camada barreira côncava na base dos poros e o substrato metálico foram remo-

vidos. Neste caso, um dos lados da membrana recebe uma camada metálica que atua como cátodo durante a eletrodeposição. O outro tipo de membrana são as não vazadas, as quais podem ter ou não sua camada barreira afinada pela redução gradual do potencial de anodização depois que os poros atingiram a altura desejada ou por dissolução química. Com relação ao controle do potencial/corrente, a deposição pode ser conduzida a potencial/corrente constante, alternado, pulsado de onda quadrada e/ou onda senoidal.

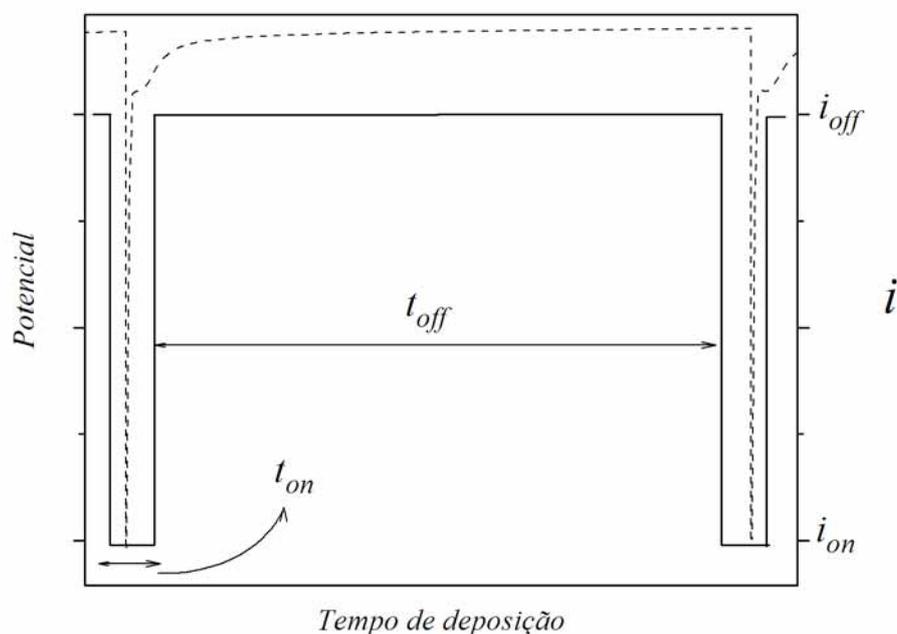


Figura 4.7: Representação esquemática da eletrodeposição pulsada galvanostática. A linha tracejada representa a variação do potencial a cada pulso de densidade de corrente. O esquema não é fiel às reais magnitudes relativas de cada de corrente.

Para a preparação dos eletrodepósitos de cobalto, optou-se pela eletrodeposição pulsada, ou seja, aplicação sequencial de pares de pulsos de corrente (eletrodeposição pulsada galvanostática) ou pulsos de potencial (eletrodeposição pulsada potencioestática). Sendo que cada par é composto por um pulso de densidade de corrente/potencial catódico ( $i_{on}/E_{on}$ ) e um pulso de densidade de corrente nula/potencial anódico ( $i_{off}/E_{off}$ ). A eletrodeposição pulsada galvanostática está esquematizada na Figura 4.7. A variação do potencial a cada pulso catódico está representado na Figura 4.7 também. A duração de cada pulso de densidade corrente/potencial,  $i_{on}/E_{on}$  e  $i_{off}/E_{off}$ , é dada por  $t_{on}$  e  $t_{off}$ ,

respectivamente.

A Figura 4.8 apresenta um transiente típico para a eletrodeposição pulsada galvanostática. Observa-se que o potencial, durante o período de circuito aberto ( $i_{off} = 0$ ), desloca-se para valores menos catódicos.

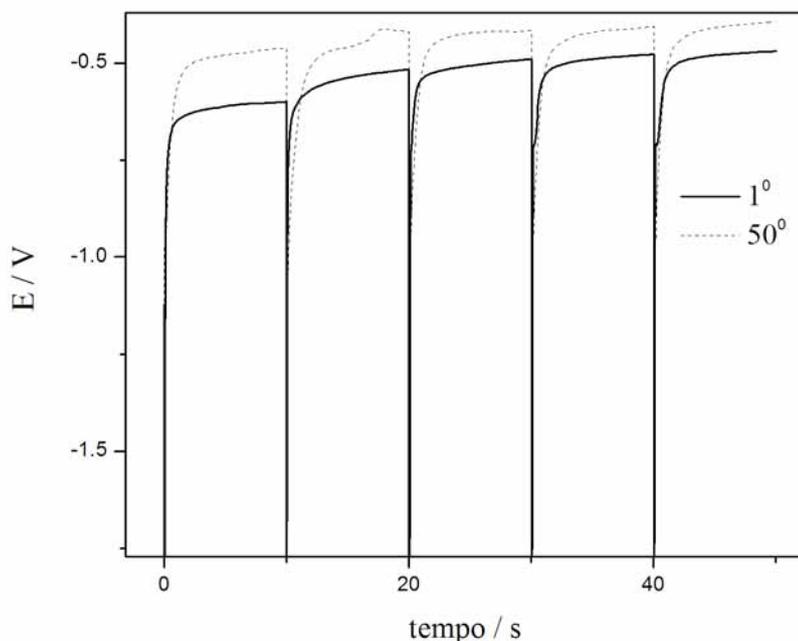


Figura 4.8: Resposta da eletrodeposição pulsada de Co sobre alumina anódica porosa. Os transientes apresentados correspondem à 1<sup>o</sup> e à 50<sup>o</sup> sequência de pulsos. Experimento realizado nas seguintes condições:  $i_{on} = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $i_{off} = 0$ ,  $t_{on} = 10 \text{ ms}$ ,  $t_{off} = 10 \text{ s}$ , em  $\text{CoSO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Número de pulsos anódicos: 1250; número de pulsos catódicos: 1250.

Uma vez que os pulsos de corrente em ambos os modos de eletrodeposição pulsada eram muito curtos (10 ms) e elevados, é bastante provável que tenha ocorrido a formação de duas camadas de difusão. Uma delas no interior do poro, onde a concentração de íons  $\text{Co}^{2+}$  é praticamente nula, logo após o pulso catódico. O segundo gradiente difusional se formaria no seio da solução. A espessura relativa das camadas de difusão depende da intensidade dos pulsos de corrente. Pulsos de corrente elevados, levam à formação de camadas de difusão extremamente *finas*. A escolha pelo método galvanostático limita a velocidade de reação à densidade de corrente limite,  $i_l$ . Ainda que se tenha utilizado elevados pulsos de corrente ( $-30 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para garantir a formação de muitos núcleos

de Co no interior dos poros, tão logo o limite difusional é atingido, a reação é conduzida na sua velocidade máxima possível, a qual é dada por  $i_l$ . Alcançar o limite difusional, tem uma consequência importante que é a intensificação da reação de formação  $H_2$ . Em todos os experimentos houve intenso desprendimento de  $H_2$ . Com relação à duração dos pulsos de corrente zero, sabe-se que  $t_{off}$  relativamente longos garantem transporte de massa mais uniforme dentro dos poros e o reestabelecimento da concentração de espécies eletroativas. Por outro lado, quando  $t_{off}$  é muito longo, o tempo de contato do eletrodepósito com o banho de solução é maior e, esta condição favorece a passivação do eletrodepósito metálico recém formado.

# Capítulo 5

## Propriedades Magnéticas de Eletródipósitos de Co em Alumina Anódica Porosa

Nanofios metálicos têm recebido considerável atenção da comunidade científica devido suas particulares aplicações, como as interconexões e/ou *blocos elementares* para a fabricação de nanodispositivos [156]. As propriedades dos nanofios dependem, prioritariamente do diâmetro e da orientação cristalina do nanofio [157]. Controlar o crescimento dos nanofios e, por sua vez, sua orientação é decisiva para aplicações desses materiais.

Existem diferentes métodos para fabricar arranjos de nanofios com orientação preferencial, tais como, deposição química a vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), métodos hidrotérmicos e rotas sintéticas baseadas em *templates* [19, 110, 159]. No último grupo, a eletrodeposição em *templates* apresenta-se como uma técnica promissora para controlar a orientação sem alterar a morfologia dos nanofios.

Arranjos de nanofios de Fe, Co, Ni e suas ligas são comumente preparados por eletrodeposição em *templates* de alumina anódica porosa. O estudo de arranjos altamente ordenados de fios magnéticos com diâmetros tipicamente da ordem de dezenas a centenas de nanômetros é um tópico de crescente interesse.

Estas nanoestruturas são bastante promissoras para a aplicação em dispositivos de estocagem magnética de informação de alta densidade, muito além daquelas previstas pelo

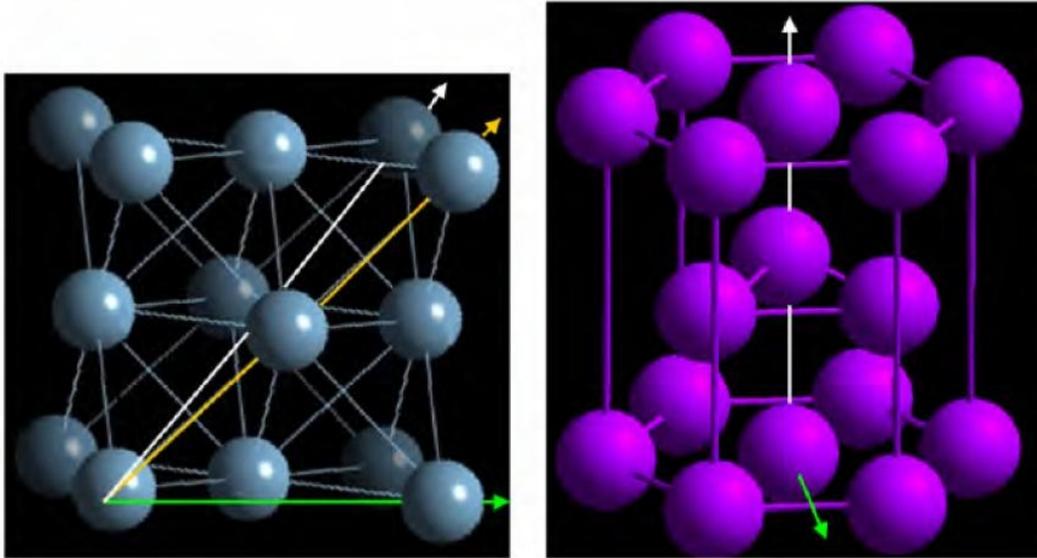


Figura 5.1: Estruturas Cristalinas FCC (direita) e HCP (esquerda) do cobalto metálico. As setas verde, amarela e branca indicam as direções [100], [110] e [111] na estrutura FCC, respectivamente. Em HCP, as setas verde e branca indicam, respectivamente, as direções [1010] e [0001].

limite superparamagnético para gravações longitudinais ( $< 3 \times 10^6$  Gbits  $m^{-2}$ ) [160]. Este limite é reduzido significativamente para uma mídia perpendicular nanoestruturada, onde cada magneto (o nanofio) pode armazenar um *bit* de informação. Este meio magnético ideal consistiria de ilhas ferromagnéticas de dimensões nanométricas arranjadas em um retículo bidimensional. Por exemplo, uma densidade real de aproximadamente  $2 \times 10^7$  Gbits  $m^{-2}$  pode ser alcançada em um arranjo hexagonal de nanomagnetos com uma distância média de 50 nm. Assim a densidade desta mídia pode ser, pelo menos, uma ordem de magnitude maior que aquela obtida em uma mídia longitudinal convencional.

O cobalto é um importante material ferromagnético com elevada magnetização de saturação e alta temperatura de *Curie*. O cobalto apresenta duas fases cristalinas: HCP (estrutura hexagonal) e FCC (cúbica de face centrada), nas quais suas propriedades magnéticas são diferentes. A Figura 5.1 apresenta uma representação esquemática das duas estruturas cristalinas do cobalto.

A fabricação de nanofios de Co tem chamado a atenção devido às aplicações em dispositivos para gravação magnética e armazenamento de dados. Segundo Sellmyer *et al.* [156], é relativamente simples modular as propriedades magnéticas alterando o diâmetro do nanofio. Mas, neste caso, o resultado seria uma mudança da densidade de armazenamento ou

o aumento da interação entre nanofios vizinhos, o que, segundo Wang *et al.* [161], afetaria significativamente o desempenho dos dispositivos magnéticos. A modulação das propriedades magnéticas via controle da orientação cristalina é uma alternativa factível, uma vez que é bem conhecido que as propriedades magnéticas do Co *bulk* muda significativamente ao longo de diferentes orientações cristalinas.

A diminuição do tamanho das partículas para a ordem de nanômetros aumentou a capacidade de armazenamento de informação. Mas, existe um grande desafio para ser vencido, o limite superparamagnético, que estabelece o tamanho mínimo de uma partícula, para o qual a informação gravada não será perdida devido a efeitos de flutuação térmica.

Acima deste limite perde-se a estabilidade da orientação da magnetização dos grãos, a qual é responsável pelos “*bites*” de armazenamento. Uma vez que partículas de tamanho reduzido exigem menos energia para ativá-las termicamente, as informações armazenadas podem ser perdidas em função de qualquer flutuação térmica. Portanto, a densidade de armazenamento fica limitada ao tamanho mínimo da partícula, no qual o limite superparamagnético está acima da temperatura ambiente.

Alguns sistemas magnéticos apresentam uma propriedade conhecida como *exchange bias*, que pode ser uma alternativa à superação do limite superparamagnético. Servindo-se dessa propriedade é possível manter os grãos bloqueados por uma energia adicional, uma energia de *exchange*. Este comportamento é observado quando fases ferromagnética e antiferromagnética estão acopladas.

Este capítulo apresenta os principais resultados referentes à investigação das propriedades magnéticas dos eletrodepósitos de cobalto preparados em alumina anódica porosa. A discussão concentra-se em dois blocos principais: o comportamento de *exchange bias* e o efeito magnetoelástico. A seguir será apresentada uma breve revisão de conceitos fundamentais de magnetismo. Os temas *exchange bias* e magnetoelasticidade são apresentados nas Subseções 5.1.2 e 5.1.3, respectivamente. Os resultados são apresentados na Seção 5.3, a qual inicia-se com uma discussão geral do comportamento magnético das amostras. Na Subseção seguinte (Subseção 5.3.1) é apresentada uma discussão do comportamento de *exchange bias* e magnetoelasticidade paralelamente. Finalmente, na Seção 5.4 são apresentadas as principais conclusões.

## 5.1 Magnetismo

Polos magnéticos isolados ainda não foram encontrados na natureza. Um par de polos é chamado dipolo magnético. A teoria atômica descreve que os momentos dos dipolos magnéticos observados na natureza tem duas origens: uma delas é o movimento dos elétrons em torno de seus próprios núcleos atômicos (momento angular de orbital) e a segunda é a rotação do elétron em torno de seu próprio eixo (momento angular de *spin*). O núcleo atômico em si apresenta momento magnético, mas é cerca de 1000 vezes menor que a contribuição eletrônica.

Dependendo da estrutura eletrônica e do arranjo cristalino dos átomos, pode ou não haver um momento magnético permanente. Todos os efeitos magnéticos, além do diamagnetismo, surgem por causa da presença desses momentos magnéticos. Se o acoplamento entre os momentos magnéticos de diferentes átomos é pequeno ou nulo, tem-se o paramagnetismo. Na ausência de um campo magnético aplicado  $H$  esses materiais não exibem magnetização espontânea. Se o acoplamento entre os momentos atômicos é forte, podem ocorrer três tipos, pelo menos, de fenômenos distintos.

Quando os momentos magnéticos se alinham paralelamente, a substância é chamada de ferromagnética (FM). Os momentos magnéticos podem estar alinhados paralelamente em grupos. Se pares de grupos estão alinhados antiparalelamente e os momentos magnéticos dos grupos são iguais, a substância é antiferromagnética (AFM). Por outro lado, se os momentos atômicos dos grupos são distintos e não nulos, quando eles estão alinhados antiparalelamente existe um momento magnético total. Este comportamento é conhecido por ferrimagnetismo, o qual pode ocorrer quando dois elementos diferentes compõem o material. Este tipo de magnetismo é tratado por alguns autores como um caso especial do antiferromagnetismo [162].

Os aspectos essenciais do ferromagnetismo são bem ilustrados pelo seguinte fato experimental:

*"É possível mudar a magnetização total de um material ferromagnético de um valor inicial nulo (na ausência de um campo magnético aplicado) para*

*um valor de saturação da ordem de 1000 Gauss, pela aplicação de campos magnéticos da ordem de 0,01 Oersteds" [163].*

Isto significa que é possível, em alguns casos, atingir a magnetização de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ) aplicando um campo magnético pequeno. Sabe-se que em sistemas paramagnéticos, um campo de 0,01 Oe tem um efeito desprezível sobre a magnetização do sistema. Estes sistemas caracterizam-se por momentos magnéticos elementares independentes e livres. Um campo magnético dessa ordem aumentaria a magnetização de um paramagneto, aproximadamente,  $10^{-6}$  Gauss, comparado com os  $10^3$  Gauss em um material ferromagnético. Em um material paramagnético, um campo de 0,01 Oe seria capaz de "orientar" apenas um momento magnético em  $10^9$ , o resultado é uma distribuição de momentos magnéticos completamente aleatória. A componente térmica tem um efeito muito significativo em sistemas paramagnéticos, uma vez que, nestes sistemas, os momentos magnéticos são totalmente independentes uns dos outros.

Diferentemente, em um sistema ferromagnético, a interação entre os elétrons tende a manter os momentos magnéticos paralelos uns aos outros. Esta interação é responsável pela magnetização espontânea que estes materiais apresentam. Somente acima de uma determinada temperatura, a temperatura de *Curie* ( $T_C$ ) o efeito térmico supera a interação entre os momentos magnéticos responsável pelo ferromagnetismo. A temperatura de *Curie* é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea dos materiais ferromagnéticos se anula. Neste ponto, os momentos magnéticos em um ferromagneto comportam-se independentemente uns dos outros, assim como em um paramagneto. Quanto maior a temperatura de *Curie*, maior é a energia necessária para vencer a interação entre os elétrons em um material ferromagnético. A fase paramagnética desordenada ocorre em  $T > T_C$  e a fase ferromagnética ordenada ocorre em  $T < T_C$ . Em outras palavras, acima da temperatura de *Curie* todo material ferromagnético é paramagnético.

Um material ferromagnético, conforme a descrição anterior, é aquele cujos momentos de dipolos atômicos fortemente acoplados tendem a se alinhar paralelamente. Como resultado, uma magnetização espontânea surge nestes materiais, isto significa que mesmo na ausência de campo magnético existe um momento magnético.

Apesar da propriedade de magnetização espontânea, um material ferromagnético pode exibir momento magnético nulo na ausência de um campo magnético externo. No entanto, a aplicação de um pequeno campo magnético pode gerar uma magnetização muitas ordens de grandeza maior que àquela em uma substância paramagnética. Diante deste fato, Weiss propôs a existência de pequenas regiões, chamadas domínios magnéticos.

Domínios magnéticos são regiões no interior e na superfície dos materiais magnéticos que possuem diferentes direções de magnetização. As paredes de domínios são regiões de poucos microns, ou mesmo nanômetros (dependendo da anisotropia do material), na qual ocorre a transição da direção de magnetização de um domínio para o outro. Em outras palavras, as paredes de domínio correspondem às fronteiras entre um domínio magnético e outro. O momento magnético total seria a soma vetorial dos momentos magnéticos de cada domínio. Uma vez que a direção da magnetização de cada domínio não precisa ser paralela, certas configurações de domínios magnéticos podem levar a um momento magnético total nulo. A aplicação de campos magnéticos muito baixos altera o arranjo dos domínios, levando a uma magnetização não nula.

As idéias da magnetização espontânea e divisão em domínios são postulados essenciais da teoria do campo molecular de Weiss. A idéia principal da teoria de Weiss é a de que a forte interação que mantém os dipolos magnéticos alinhados paralelamente em um material ferromagnético pode ser considerada como equivalente à um campo magnético interno,  $H_m$ . Este campo molecular é proporcional à magnetização:

$$H_m = N_W M \quad (5.1)$$

onde  $H_m$  é o campo molecular de Weiss,  $M$  é a magnetização e  $N_W$  é uma constante chamada constante do campo molecular.

A teoria do campo molecular de Weiss não discute a origem do campo molecular, responsável pelo magnetismo de alguns materiais. Mas a hipótese de que  $H_m$  é proporcional à magnetização, implica que a sua origem seja do tipo cooperativa. Assim, quanto maior o grau de alinhamento de *spin* em uma dada região do material, maior é a força que atua sobre o alinhamento dos *spins* naquela região. Este comportamento é reforçado pela

forma com a qual a magnetização evolue com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, a magnetização cai lentamente com o aumento da temperatura. Para altas temperaturas, a energia térmica é capaz de reverter mais *spins*, diminuindo assim a interação que atua sobre os *spins* que ainda estão alinhados. Este comportamento contribui para a quebra do ordenamento magnético, a qual ocorre na temperatura de *Curie* ( $T_C$ )

Em 1926, Heisenberg mostrou que a origem física do campo molecular eram interações de troca. Anteriormente a mecânica quântica tinha sido usada para explicar por que dois átomos de hidrogênio eram capazes de formar uma molécula estável. Cada um dos átomos consiste de um único elétron orbitando em torno de um próton (o núcleo). Em um par de átomos, separados por uma dada distância, existem forças atrativas (elétrons  $\Leftrightarrow$  prótons) e repulsivas (elétron  $\Leftrightarrow$  elétron e próton  $\Leftrightarrow$  próton), as quais podem ser calculadas pela lei de Coulomb. Mas, existe uma outra interação, não clássica, que depende da paridade das funções de onda dos *spins* dos dois elétrons. Esta é a interação de troca. Se os *spins* são antiparalelos, a soma de todas as interações é atrativa e a molécula é estável, se são paralelos, os dois átomos repelem um ao outro. A interação de troca é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli, aplicado aos dois átomos. Este princípio estabelece que dois elétrons não podem ter os mesmos números quânticos.

A energia de troca desempenha uma parte importante da energia total de muitas moléculas. Heisenberg mostrou que esta energia é decisiva para o ferromagnetismo. Se dois átomos  $i$  e  $j$  têm momento angular de *spin*  $S_i h/2\pi$  e  $S_j h/2\pi$ , respectivamente, então a energia de troca é dada por

$$E_{ex} = -2 J_{ex} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2 J_{ex} S_i S_j \cos \phi \quad (5.2)$$

onde  $J_{ex}$  é uma integral chamada de integral de troca, a qual aparece no cálculo da contribuição da interação de troca,  $\phi$  é o ângulo entre os *spins*. Se  $J_{ex}$  é positiva, a energia é minimizada quando os *spins* são paralelos ( $\cos \phi = 1$ ), o contrário é observado quando são anti-paralelos ( $\cos \phi = -1$ ). Se  $J_{ex}$  é negativa, a energia é minimizada quando os *spins* são anti-paralelos.

Como discutido anteriormente, o ferromagnetismo deve-se ao alinhamento paralelo

dos momentos magnéticos em átomos vizinhos. Sendo assim, um valor positivo de  $J_{ex}$  é condição necessária para a observação do ferromagnetismo. A interação de troca é de origem eletrostática, uma vez que a energia eletrostática de Coulomb é modificada pela orientação de *spins*, logo dependem principalmente das distâncias interatômicas e não da regularidade geométrica das posições dos átomos. Desta forma, a cristalinidade não é uma condição necessária para o ferromagnetismo. A teoria de Weiss, assim como a abordagem quântica de Heisenberg, consideram que os momentos magnéticos estão localizados sobre os átomos. Mas, há uma segunda abordagem, a teoria de bandas, cuja idéia central é a de que os momentos magnéticos são não localizados ou itinerantes.

De acordo com a abordagem clássica de Weiss e quântica de Heisenberg, os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo estão ligados aos átomos e não podem se mover pelo cristal. Estes elétrons contribuem com um certo momento magnético, o qual está localizado em cada átomo. Esta hipótese está implícita na teoria do campo molecular proposta por Weiss. Esta proposta explica de maneira satisfatória o comportamento da magnetização com a temperatura, mas não pode explicar o fato de serem observados momentos magnéticos não inteiros para metais. Uma vez que o momento magnético é devido ao *spin* de um elétron localizado, este deveria ser inteiro. Na abordagem de Heisenberg também fica claro que esta baseia-se na hipótese de momentos localizados, uma vez que é definido um momento magnético de *spin* para cada átomo. Portanto, a localização do momento magnético aparece na descrição do ferromagnetismo, seja o campo molecular responsável pelo alinhamento paralelo, seja a interação de troca.

A teoria de banda ou teoria do elétron itinerante, não descreve os elétrons como entidades localizadas. A denominação "itinerante" reforça a idéia de que os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo são considerados pertencentes ao cristal como um todo e podem se mover de um átomo ao outro ao invés de estarem localizados em um determinado átomo. Esta proposta é coerente com os números de momento por átomo serem, em alguns casos, não inteiros.

Enfim, a teoria do campo molecular, com a hipótese de momentos localizados, não é válida para metais. Considerando a teoria de banda correta, a compreensão da forma precisa das bandas, de como se dá a ocupação dessas bandas e como as interações de troca

operam nestas configurações, constituem os maiores desafios dessa abordagem.

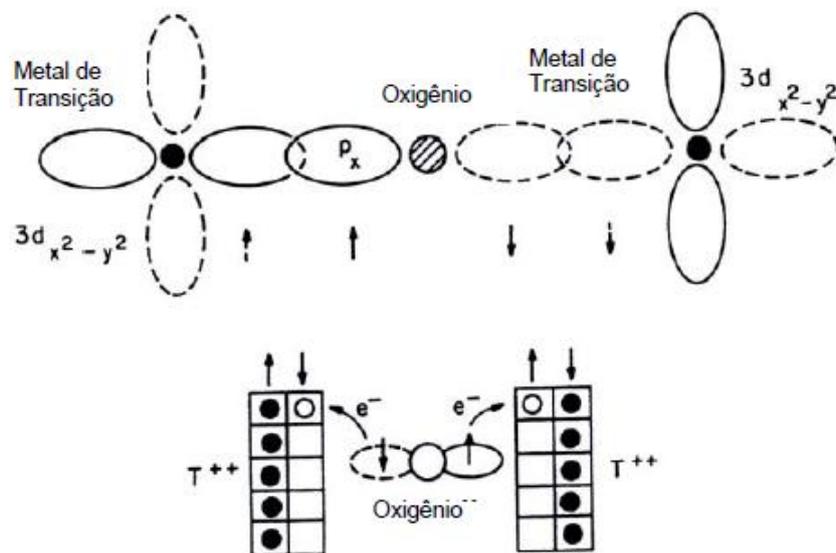


Figura 5.2: Diagrama esquemático da ocupação dos níveis eletrônicos válido para óxidos de metais de transição, ilustrando a origem do antiferromagnetismo em óxidos de metais de transição 3d.

Se a integral de troca,  $J_{ex}$ , é negativa, o alinhamento anti-paralelo dos *spins* é a condição mais favorável. Esta condição corresponde ao acoplamento antiferromagnético. A configuração mais simples, dada por  $J_{ex} < 0$ , consiste de dois subretículos tais que um átomo de um subretículo interage mais fortemente somente com átomos do outro subretículo. A configuração ordenada consiste de subretículos ferromagnéticos que estão acoplados antiferromagneticamente um ao outro, conforme o esquema apresentado na Figura 5.2 para óxidos de metais de transição 3d.

Segundo o esquema da Figura 5.2, quando o orbital  $p$  do oxigênio está no estado fundamental (dois elétrons), os elétrons devem ter *spins* opostos (exclusão de Pauli). Quando esses elétrons são compartilhados entre dois sítios, como mostra a superposição das funções de onda, o *spin* deve ser conservado na transição do orbital tipo  $p$  para o tipo  $d$ , logo os momentos magnéticos dos íons assumem direções de *spins* opostas. O diagrama de ocupação dos níveis eletrônicos mostra que a nova configuração eletrônica exige momentos atômicos alinhados em direções anti-paralelas.

Embora a origem do antiferromagnetismo pode ser uma interação de troca, existe uma

diferença significativa entre a situação em material ferromagnético e em antiferromagnético. A maioria dos materiais antiferromagnéticos são compostos, nos quais os cátions estão separados por distâncias muito maiores que às que em ferromagnetos. Mas, a interação de troca proposta como a responsável pelo ferromagnetismo é uma interação de curto alcance. Deste fato, conclui-se que a interação de troca deve se estabelecer de forma indireta através de ânions não magnéticos como  $O^{2-}$ . Este mecanismo de interação de troca indireta também é conhecido por interação de super troca. Além deste mecanismo, existem a interação dipolar e a interação de troca indireta em metais RKKY.

### 5.1.1 A Magnetização

O processo de magnetização pode ser compreendido pela movimentação das paredes de domínio, conforme esquema apresentado na Figura 5.3. Na situação (a) o filme apresenta magnetização nula e em (d) está magnetizado na direção do campo magnético  $H$ . Quando um campo magnético é aplicado a um material ferromagnético, suas paredes de domínio se movimentam, aumentando a região de momentos magnéticos na mesma direção do campo e causando uma diminuição de sua energia interna. Para pequenos valores de campo este processo é reversível. Entretanto, para altos valores de campo magnético, o processo torna-se irreversível, impedindo que o sistema retorne à sua configuração inicial quando o campo é removido. Este é o fenômeno de histerese. As situações intermediárias referem-se à movimentação das paredes de domínio para a situação de menor energia, ou seja, totalmente alinhado com o campo externo.

As curvas de magnetização, isto é, medidas da resposta magnética de um material ferromagnético a um campo magnético externo aplicado ao sistema, é um dos recursos mais usados para caracterizar o comportamento de materiais magnéticos. A Figura 5.4 apresenta uma curva de magnetização típica com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo do nanofio.

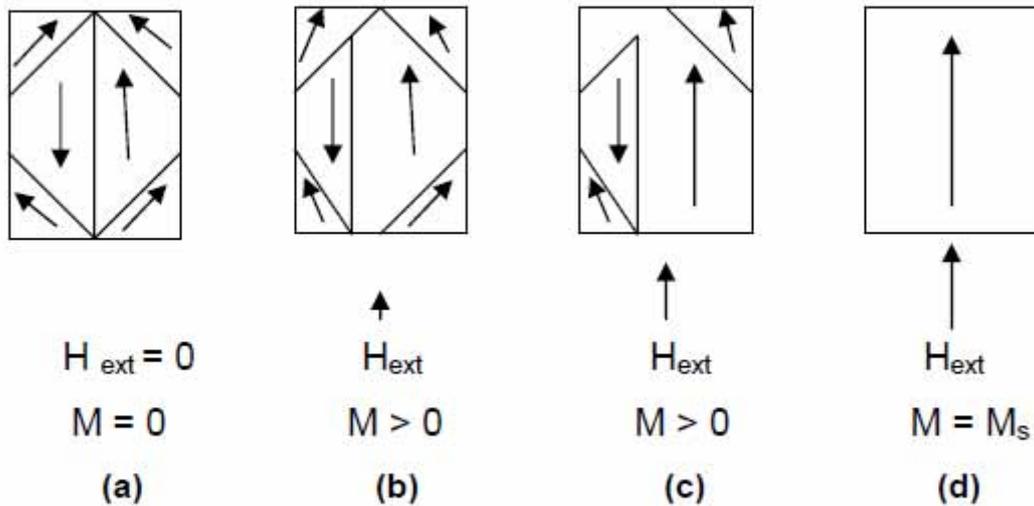


Figura 5.3: Esquema representativo da movimentação das paredes de domínio sob a ação de um campo magnético externo  $H$ .

O fenômeno de histerese é identificado pelo aparecimento da grandeza coercividade ou campo coercivo,  $H_C$ , que corresponde ao campo magnético necessário para reverter a orientação dos momentos magnéticos.

Pontos característicos da curva de magnetização são dependentes do material, do tamanho e forma da partícula, da microestrutura, da orientação do campo magnético com respeito à amostra e da história magnética da mesma. Em um arranjo de nanofios, além destes, a curva de magnetização pode depender também das interações entre as partículas individuais.

Os parâmetros usados para descrever as propriedades magnéticas são a magnetização de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ), a magnetização remanente ( $M_r$ ), a coercividade ou campo coercivo ( $H_C$ ) e o campo de saturação ( $H_{\text{sat}}$ ). O campo coercivo ( $H_C$ ) é o campo magnético aplicado no qual a magnetização ( $M$ ) torna-se nula; o campo de saturação ( $H_{\text{sat}}$ ) é o campo magnético necessário para alcançar a magnetização de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ), na qual todos os momentos magnéticos estão totalmente alinhados. A magnetização remanente é a magnetização do material quando o campo magnético aplicado é nulo ( $H=0$ ).

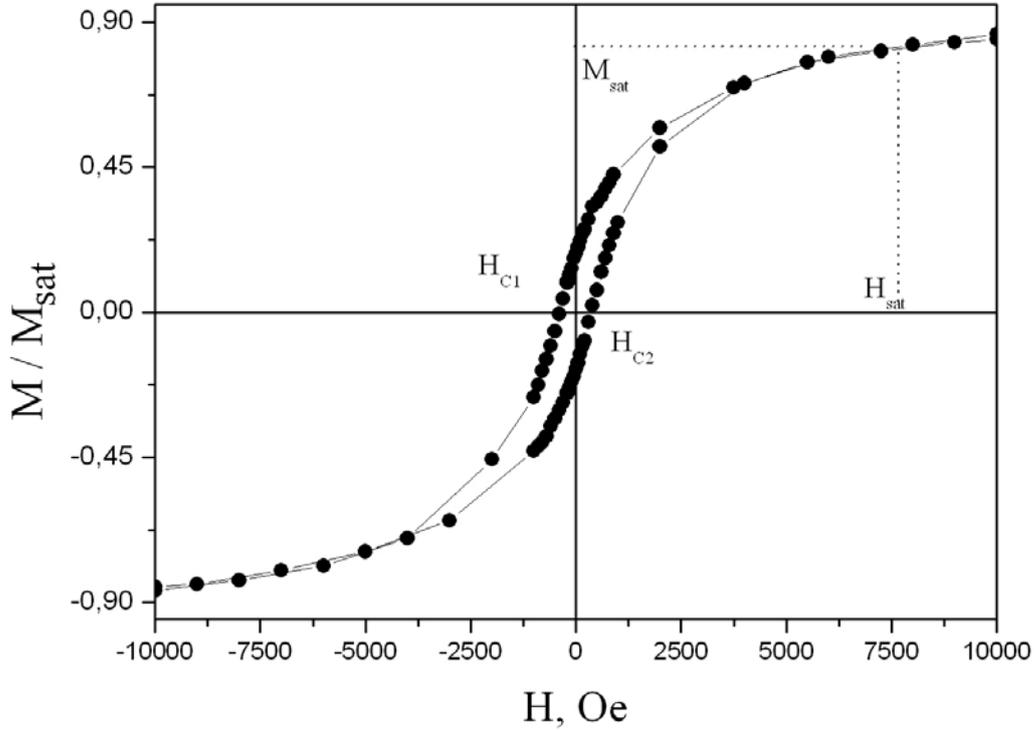


Figura 5.4: Curva de magnetização típica para um material ferromagnético. As grandezas físicas mais relevantes estão indicadas na figura.

Para nanofios magnéticos,  $M_r$ ,  $H_C$  e  $H_{\text{sat}}$  são fortemente dependentes do tamanho e forma da amostra, assim como da orientação do campo magnético aplicado.  $M_{\text{sat}}$  é uma propriedade intrínseca ao material ferromagnético e, portanto, independente da geometria do nanofio.

Em princípio, a curva de magnetização para uma entidade arbitrária pode ser calculada pela minimização da energia livre total do sistema [164], a qual pode ser expressa como:

$$E = E_{ex} + E_H + E_{EA} + E_{ca} + E_D \quad (5.3)$$

onde  $E_{ex}$  é a energia de troca;  $E_H$  é a energia Zeeman,  $E_{EA}$  é a energia magnetoelástica,  $E_{ca}$  é a energia de anisotropia cristalina e  $E_D$  é a energia magnetostática (energia de desmagnetização).

A energia de troca,  $E_{ex}$ , está relacionada com a interação entre os *spins* que conferem o ordenamento magnético, a qual é dada pela equação 5.2. A energia Zeeman ( $E_H$ ), a

energia potencial magnética, é sempre minimizada quando a magnetização está alinhada com o campo aplicado.

A energia magnetoelástica ( $E_{EA}$ ) é usada para descrever o efeito de magnetostricção, que relaciona a influência da tensão mecânica ou pressão sobre a magnetização do material. Para partículas em suspensão este efeito pode ser desconsiderado, contudo em outros casos pode ser muito importante, como veremos na Subseção 5.1.3.

Os últimos dois termos na Equação 5.3, a energia de anisotropia cristalina ( $E_{ca}$ ) e a energia magnetoestática ( $E_D$ ), descrevem a dependência da energia livre total com a direção da magnetização com relação à orientação do retículo e a forma da amostra, respectivamente.

A energia de troca de Heisenberg depende apenas do produto escalar  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ , o qual é independente do sistema de coordenada. Sendo assim, a magnetização de um material é considerada isotrópica. Mas, é um fato que a magnetização tende a ser favorecida em certos eixos cristalográficos, do qual resulta a anisotropia cristalina. Esta anisotropia é consequência da interação entre o *spin* do elétron e o orbital eletrônico (interação *spin-órbita*) e depende do arranjo dos átomos em um cristal, desta forma algumas direções cristalográficas são energeticamente favorecidas.

Com relação à anisotropia de forma, sabe-se que a magnetização de um objeto esférico é independente da direção do campo magnético. Por outro lado, é mais fácil magnetizar um objeto não-esférico ao longo de seu eixo maior que ao longo do seu eixo menor. Isto porque, um material ferromagnético apresenta um campo interno, um campo de desmagnetização, que se opõem à direção da magnetização:

$$\mathbf{H}_d = -N_d \mathbf{M} \quad (5.4)$$

na qual  $N_d$  é o fator de desmagnetização, que depende da forma do material magnético e só pode ser calculado exatamente para elipsóides. As contribuições da anisotropia cristalina e de forma realçam significativamente as propriedades magnéticas dependentes do tamanho e da fase cristalina em nanoestruturas.

### 5.1.2 *Exchange Bias*

Quando materiais que apresentam interfaces ferromagnética /antiferromagnética (FM/AFM) são resfriados próximo a temperatura de Néel ( $T_N$ ) da fase antiferromagnética (desde que a temperatura de Curie seja maior que a temperatura de Néel) uma anisotropia, a *exchange bias*, é induzida na fase ferromagnética [165].

*Exchange bias* é um dos fenômenos associados com a anisotropia de *exchange* criada na interface entre uma fase antiferromagnética e uma ferromagnética. Esta anisotropia foi descoberta em 1956 por Meiklejohn e Bean quando estudavam partículas de Co recobertas pelo seu óxido antiferromagnético que se forma espontaneamente (CoO) [165]. Desde então este comportamento foi observado nos mais diversos sistemas contendo interfaces FM/AFM, dentre eles podemos citar sistemas de partículas pequenas [166, 167], materiais não homogêneos [168, 169], filmes finos ferromagnéticos sobre cristais antiferromagnéticos [170, 171] e filmes finos [172]. Dentre os sistemas que apresentam este comportamento, as bicamadas finas FM/AFM são favorecidas porque nestes sistemas tem-se um maior controle da interface e, além disso, são mais flexíveis no que diz respeito ao desenvolvimento de dispositivos. Além das interfaces FM/AFM, *exchange bias* é observada em outros tipos de interfaces, por exemplo, envolvendo interfaces ferrimagneto/antiferrimagneto [173, 174].

Dentre as possíveis aplicações da *exchange bias* podemos citar os magnetos permanente [175], mídias de gravação ou estabilizadores de domínios em dispositivos de gravação baseados em magnetoresistência anisotrópica [176, 177]. Outro resultado interessante foi a redução dos campos de saturação necessários para observar magnetoresistência gigante em sistemas com *exchange bias* comparados aos sistemas padrão que apresentam magnetoresistência gigante.

O acoplamento nas interfaces FM/AFM devido à anisotropia de *exchange* é observada resfriando o par FM/AFM na presença de um campo magnético a partir de uma temperatura ( $T$ ) acima da temperatura de Néel ( $T_N$ ), mas abaixo da temperatura de Curie ( $T_C$ ),  $T_N < T < T_C$ , até uma temperatura abaixo da temperatura de Néel,  $T < T_N$ . O *loop* de histerese do sistema FM/AFM em  $T < T_N$ , depois do procedimento de resfriamento, é deslocado ao longo do eixo do campo magnético ( $H$ ) na direção negativa do campo de resfriamento. Isto significa que o valor do campo coercivo em ambas as direções de

varredura do campo magnético é diferente. É este deslocamento do *loop* de histerese que é conhecido como *exchange bias*, identificada por um campo de *exchange* ( $H_E$ ). Os *loops* de histerese também apresentam maior coercividade depois do resfriamento. Ambos os efeitos desaparecem na/ou próximo à temperatura de *Néel* confirmando que a presença do material antiferromagnético é o responsável por esta anisotropia.

Vale ressaltar que os efeitos acima citados não são observados (ou são reduzidos) se os pares FM/AFM são resfriados sob campo nulo a partir de um estado desmagnetizado. Por outro lado, as propriedades de *exchange bias* ainda estão presentes se o sistema FM/AFM é resfriado a partir de um estado de magnetização remanente.

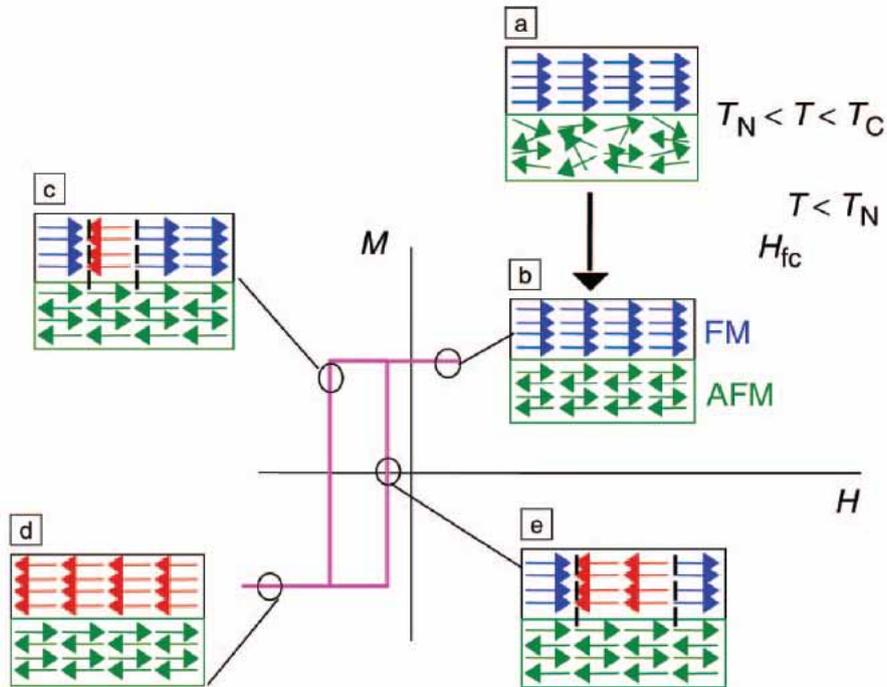


Figura 5.5: Ilustração conceitual do mecanismo da *exchange bias* segundo Meiklejohn e Bean [165].  $M$  é a magnetização e  $H$  é o campo magnético aplicado;  $T$  é a temperatura;  $T_C$  é a temperatura de *Curie*,  $T_N$  é a temperatura de *Néel*;  $H_{fc}$  é o campo no qual a amostra foi resfriada. (a) Na temperatura  $T_N < T < T_C$  o ferromagneto está ordenado e o antiferromagneto está desordenado. (b) Abaixo de  $T_N$  o antiferromagneto está ordenado, o que causa a *exchange bias* como esquematizado em (c), (d), e (e).

Embora o fenômeno de *exchange bias* tenha sido descoberto há 50 anos ainda não temos uma descrição geral para os mais diversos sistemas que apresentam *exchange bias*. Mas, intuitivamente, é possível descrever o fenômeno e construir o *loop* de histerese correspondente. Como citado anteriormente, a anisotropia unidirecional e a *exchange bias* podem ser qualitativamente compreendidas assumindo uma interação de *exchange* na in-

terface FM/AFM.

A Figura 5.5 apresenta uma ilustração conceitual para o mecanismo da *exchange bias*, assim como proposto por Meikelejohn e Bean [165]. Quando um campo magnético é aplicado, estando o sistema em uma temperatura  $T$ , no intervalo  $T_N < T < T_C$ , os *spins* da fase ferromagnética alinham-se com o campo, enquanto os *spins* da fase antiferromagnética permanecem distribuídos aleatoriamente (Figura 5.5a). Quando o sistema é resfriado até  $T < T_N$ , na presença do campo, devido à interação na interface, os momentos AFM próximos à fase ferromagnética alinham-se ferromagneticamente àquelas da fase FM (Figura 5.5b). Os outros planos de *spins* na fase AFM seguem a ordem antiferromagnética de modo que a magnetização total seja nula. Quando o campo é invertido, os *spins* da fase ferromagnética começam a rotacionar. Contudo, para anisotropias antiferromagnéticas suficientemente grandes, os *spins* permanecem inalterados. A interação interfacial entre os *spins* das fases AFM e FM, tenta alinhar ferromagneticamente os momentos magnéticos da fase FM com àqueles da fase AFM. Em outras palavras, os *spins* da fase AFM na interface exercem um "torque microscópico" sobre os *spins* da fase FM para mantê-los na posição original (ferromagneticamente alinhados na interface). Isto resulta em uma única configuração estável para os *spins* da fase FM, ou seja, a anisotropia é unidirecional. Sendo assim, o campo necessário para reverter completamente a configuração da camada ferromagnética será maior se esta estiver em contato com uma fase antiferromagnética, por que uma energia adicional é necessária para vencer o "torque microscópico". Contudo, uma vez que o campo é revertido à sua direção original, os *spins* da fase FM voltarão a rotacionar em um campo menor, devido à interação com os *spins* do AFM (os quais agora exercem um torque na mesma direção do campo). O material comporta-se como se houvesse um campo adicional, portanto, todo o *loop* de histerese é deslocado no eixo do campo. Este é o fenômeno de *exchange bias*.

Embora esta descrição nos forneça uma idéia intuitiva da *exchange bias*, há pouca compreensão quantitativa do fenômeno. Além disso, o papel de muitos parâmetros envolvidos, tais como anisotropia, rugosidade, configuração de *spins* ou domínios magnéticos, está longe de ser totalmente compreendido. Há um número significativo de trabalhos dedicados à *exchange bias*, mas há muito por fazer, principalmente por que os modelos

apresentados até pouco tempo eram muito diferentes e até mesmo contraditórios. O motivo, segundo Schuller [178], é que a situação da *exchange bias* é como o "caso dos homens cegos e um elefante". Cada um deles descobre uma parte do corpo do elefante e o descreve segundo esta experiência. Assim como o homem cego, a interpretação do fenômeno depende da parte da teoria de *exchange bias* que está sob investigação.

### 5.1.3 Magnetoelasticidade

Há quase dois séculos [179] sabe-se que pode haver uma mudança nas dimensões de um material magnético quando sua magnetização é alterada. Este fenômeno foi descoberto por James Joule em 1842, quando ele observou que, na presença de um campo magnético na direção do eixo de uma barra de ferro, esta experimentava um incremento em seu comprimento. Este fenômeno é a magnetostricção. Os materiais magnetostrictivos experimentam também o efeito inverso, ou seja, diante de uma deformação, um campo magnético é induzido. Este comportamento é conhecido como efeito Villari [180]. A presença destes efeitos significa que existe uma interação entre processos elásticos (tensão) e magnéticos (magnetização).

A magnetostricção pode ser positiva se, na presença de um campo magnético, o material se expande ou negativa, caso contrário. Em ambos os casos, o volume não varia porque na direção perpendicular à deformação, tem-se uma deformação proporcional de sinal contrário. Alguns efeitos magnetostrictivos implicam acoplamentos nas três direções do espaço e é preciso considerar a natureza anisotrópica da magnetostricção. Manifestações de magnetostricção podem ser evidenciadas com a aplicação de campos magnéticos constantes, aumentando sua intensidade ou variando sua direção.

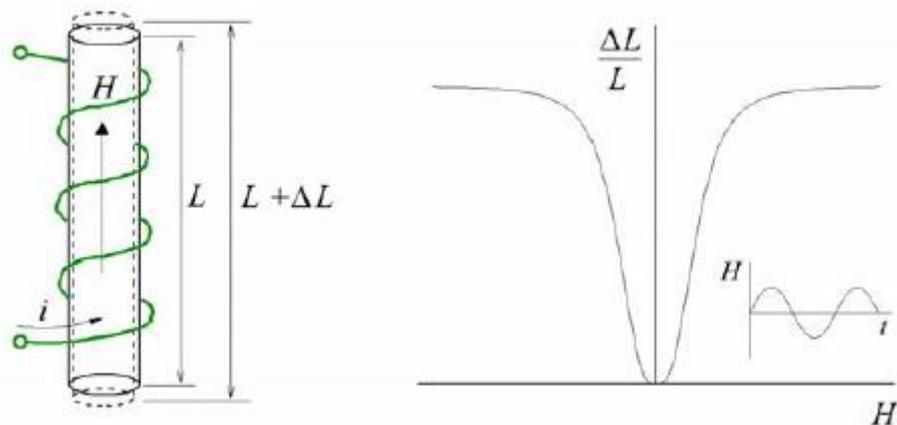


Figura 5.6: Magnetostricção causada pela aplicação de um campo magnético e a variação da deformação ( $\frac{\Delta L}{L}$ ) em função do campo magnético aplicado.

A Figura 5.6 ilustra a aplicação de um campo magnético ao longo do maior eixo do material ferromagnético e a sua deformação correspondente medida em termos da variação do comprimento relativa ao comprimento original. Podemos observar também em (b) que para campos magnéticos mais intensos existe uma saturação do efeito. A deformação que se apresenta é independente do sinal do campo aplicado, ou seja, é unipolar e se manifesta com campos magnéticos em ambos os sentidos. A razão entre a variação do comprimento,  $\Delta L$ , e o comprimento,  $L$ , define o coeficiente de magnetostricção,  $\lambda_M$ . O subscrito  $S$  é usado para identificar seu valor de saturação ( $\lambda_{MS}$ ).

As tensões mecânicas podem deformar o material e gerar uma anisotropia magnética proporcional às tensões e alterar a suscetibilidade magnética do material. Quando submetido a um campo magnético, um material isotrópico com coeficiente magnetostricção positivo ( $\lambda_M > 0$ ) expande ao longo da direção do campo magnético aplicado, ou seja, na mesma direção em que os momentos magnéticos se alinharão. Se este material é submetido a uma tensão mecânica que o faz expandir ( $\sigma > 0$ ), o material expandirá mais ainda, o que favorece o alinhamento dos momentos magnéticos na direção da tensão.

O contrário é observado quando  $\lambda_M < 0$ , neste caso, uma tensão mecânica compressiva ( $\sigma < 0$ ) é que provocará o mesmo efeito com a aplicação do campo magnético: os momentos magnéticos irão se alinhar na direção na qual a tensão foi aplicada mas, neste caso, a tensão tem sinal oposto do caso anterior. Voltando ao caso de um material isotrópico

com  $\lambda_M$  positivo, com a aplicação de uma tensão mecânica compressiva ( $\sigma < 0$ ) o alinhamento dos momentos magnéticos irá se opor à direção da tensão e, portanto, provocará a "acomodação" dos momentos magnéticos em um plano perpendicular à esta direção. Este plano com fácil magnetização será favorecido por uma tensão expansiva no caso de  $\lambda_M$  negativo. Dependendo da configuração, a saturação será mais fácil ou mais difícil de ser atingida por que a tensão terá "criado" uma direção ou um plano de fácil magnetização.

A magnetostricção tem sua origem no acoplamento *spin*-órbita, assim como a anisotropia cristalina. A interação *spin*-órbita é relativamente fraca, uma vez que campos pequenos geralmente são suficientes para rotacionar os *spins* de sua direção fácil de magnetização.

A relação entre magnetostricção e a interação *spin*-órbita pode ser genericamente compreendida a partir do esquema apresentado na Figura 5.7. O esquema representa uma linha de átomos em um cristal. Os pontos escuros representam o núcleo atômico, as setas representam o momento magnético total por átomo e a região oval define a nuvem eletrônica em torno de cada núcleo. Em (a) temos o estado paramagnético, acima de  $T_C$ . Se, por ora, assumirmos que a interação *spin*-órbita é forte, então o efeito da magnetização espontânea abaixo de  $T_C$  seria rotacionar os *spins* e as nuvens eletrônicas para uma determinada orientação determinada pela anisotropia do cristal. Nesta situação, a magnetostricção espontânea é dada por  $\Delta L'/L'$ . Se um campo magnético for aplicado verticalmente, os *spins* e as nuvens eletrônicas serão rotacionadas a  $90^\circ$  e os domínios dos quais estes átomos fazem parte serão tensionados devido à magnetostricção por uma quantidade  $\Delta L/L$ .

Uma vez que a magnetostricção e a anisotropia cristalina são ambas devido à interação *spin*-órbita, espera-se alguma correlação entre essas duas propriedades. De fato, elevados valores da constante de anisotropia cristalina  $K_1$  são acompanhados por elevados valores de coeficientes de magnetostricção,  $\lambda_M$ , ambos em módulos. Materiais ferromagnéticos de simetria hexagonal apresentam  $|K_1|$  e  $|\lambda_M|$  maiores que àqueles referentes à materiais de simetria cúbica. A relação física que existe entre a anisotropia e a magnetostricção não está clara nas discussões apresentadas sobre as relações entre as diferentes contribuições energéticas em materiais ferromagnéticos. É importante ressaltar que não haverá magne-

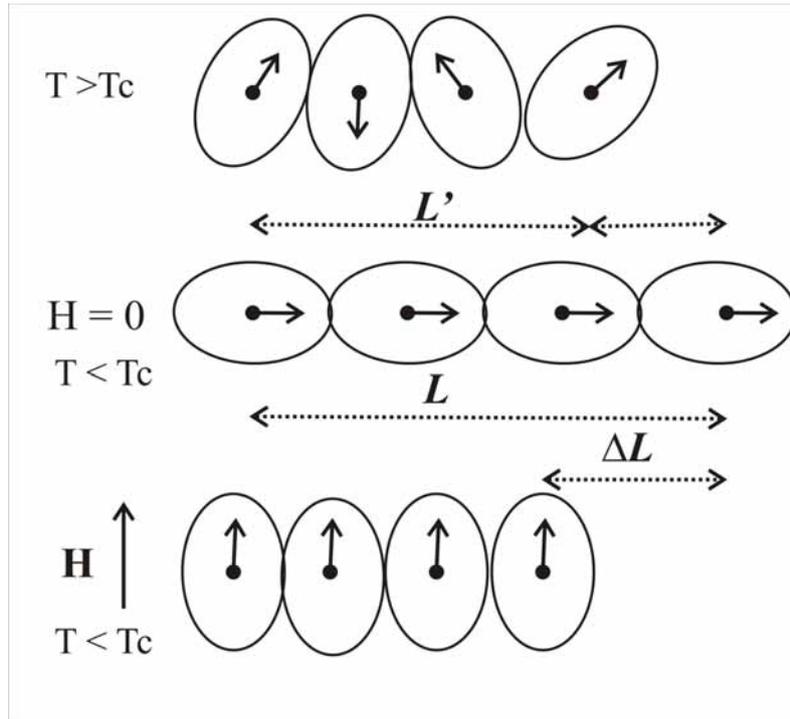


Figura 5.7: Mecanismo da magnetostricção segundo descrição apresentada por Cullity [180].

tostricção se a energia de anisotropia é independente da condição de tensão da estrutura cristalina. Segundo Kittel [163], a magnetostricção ocorre por que a anisotropia depende das tensões de tal maneira que a condição estável é o cristal deformado em relação à condição inicial do retículo. Isto significa, que o material se deformará espontaneamente se isto diminuir a energia ou, em outras palavras, reduzir a anisotropia.

O comportamento de um determinado material é muito sensível às condições de tensões internas. Se este apresenta tensões internas com intensidade e orientação distribuídas aleatoriamente, a anisotropia magnética resultante será variável de uma região à outra. Para tentar minimizar este efeito, em metais e ligas, emprega-se o *annealing* para reduzir as tensões mecânicas internas e avançar na busca por materiais com magnetostricção nula. Por outro lado, pode ser interessante gerar uma anisotropia uniaxial aplicando, por exemplo, uma tensão uniforme ao longo de uma dada direção. Muitas propriedades dos nanofios e, particularmente, o comportamento magnético depende das tensões mecânicas às quais eles são submetidos. No entanto, em escala nanométrica o comportamento mecânico desses materiais é frequentemente diferente daquele observado em escala macroscópica, uma vez que os efeitos de tamanho e tensões podem controlar as propriedades

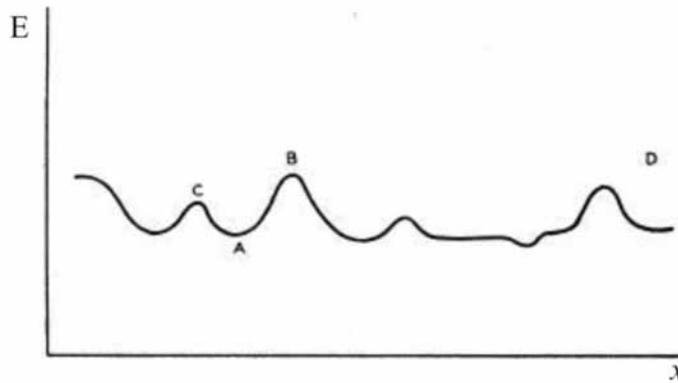


Figura 5.8: Variação da energia de uma espécie em função do deslocamento da parede de domínio.

plásticas e elásticas dos mesmos.

### 5.1.3.1 Suscetibilidade Magnética Reversível e Coercividade

A suscetibilidade reversível é determinada pelas irregularidades na curva de energia *versus* deslocamento ao longo dos domínios magnéticos e conseqüentemente, é determinada pelas mesmas razões físicas que o campo coercivo. A energia de uma espécie pode variar com o deslocamento da parede de domínio como um resultado de variações locais das tensões internas, presença de impurezas, tamanho de cristalito, etc., esta variação está esquematizada na Figura 5.8. Na ausência de campo magnético, a parede de domínio estará em uma posição de mínimo, por exemplo (A) na Figura 5.8. Na presença de campo magnético, a parede não poderá se deslocar significativamente para (D), por exemplo, a menos que a energia seja aumentada o suficiente para permitir que a posição da parede ultrapasse o ponto (B) que corresponde ao máximo de energia.

O aumento da energia deve ser acompanhado pela reorientação da magnetização local segundo o campo aplicado, e o valor do campo necessário para reverter metade da magnetização da espécie será o campo coercivo.

O problema físico do campo coercivo pode ser reduzido ao problema de determinar o *threshold* do campo magnético necessário para o deslocamento de uma parede de domínio que separa duas regiões de domínios magnetizadas em direções opostas. Se, como representado na Figura 5.8, a energia varia irregularmente haverá posições de mínimo

de energia e as paredes de domínio ocuparão estas posições. As paredes de domínio são deslocadas dessas posições somente pela aplicação de um campo magnético, o qual tem o efeito de deslocar essas paredes para aumentar a magnetização na direção do campo aplicado.

A suscetibilidade reversível é uma medida da força intrínseca atuando sobre a parede para pequenos deslocamentos. Enquanto que o campo coercivo é uma medida da força máxima atuando sobre a parede. Então, a coercividade é uma medida do campo magnético necessário para deslocar a parede de domínio de um mínimo de energia para outro.

Considerando que todas as variações de energia são devidas às movimentações das paredes de domínio, um deslocamento  $\Delta x$  da parede de domínio provoca uma variação na energia por unidade de área ( $E_w$ ) igual a  $\Delta E_w$ . A energia necessária para a rotação dos momentos magnéticos é dada pela  $M_{sat}\Delta x$  em um campo magnético  $H'$  suficiente para provocar o deslocamento desejado. Então

$$2 H' M_{sat} \Delta x = \Delta E_w \quad (5.5)$$

no qual o termo à direita corresponde à diminuição da energia magnética do sistema resultante de uma mudança da direção dos momentos magnéticos  $M_{sat}\Delta x$  de uma orientação anti paralela a  $H'$  para uma paralela a  $H'$ .

O valor limite do campo magnético  $H_0$  para o deslocamento ao longo do comprimento de um domínio será determinado pelo maior obstáculo encontrado ao longo do caminho, então

$$H_0 = \frac{1}{2 M_{sat}} \left( \frac{dE_w}{dx} \right)_{max} \quad (5.6)$$

a qual fornece a ordem de magnitude do campo coercivo. Para encontrar uma relação para o campo coercivo é preciso conhecer  $dE_w/dx$ . O campo coercivo, sendo uma medida do campo magnético necessário para deslocar a parede de domínio de uma posição de mínimo para outra, depende do valor máximo de  $dE_w/dx$ . A histerese, a a coercividade na curva de magnetização, é resultado das variações de energia irreversíveis. Enquanto que a suscetibilidade reversível é determinada pela magnitude de  $dE_w/dx$  próximo à origem.

A teoria da tensão foi a primeira a ser desenvolvida para a obtenção de uma expressão

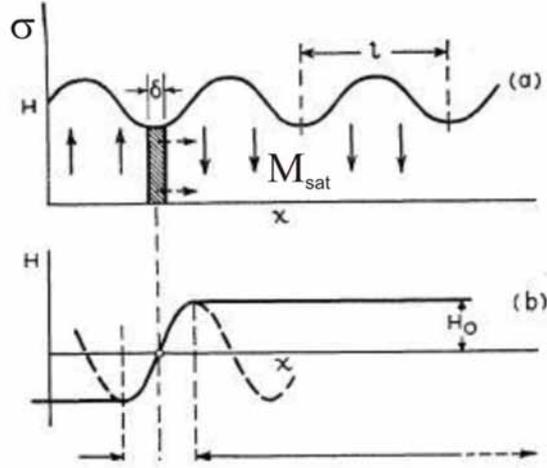


Figura 5.9: Deslocamento da parede de domínio na presença de uma tensão senoidal.

para o campo coercivo. Segundo esta teoria, as imperfeições são tratadas como tensões internas não homogêneas. Estas tensões podem afetar a energia magnetoelástica e a energia de parede de domínio. O movimento das paredes de domínio não altera a energia magnetoelástica, dependente apenas do  $\cos^2\theta$ :

$$E_{me} = -\frac{3}{2} \lambda_{MS} \cos^2 \theta \quad (5.7)$$

Uma vez que a anisotropia cristalina não pode ser desconsiderada, a energia na presença de uma tensão  $\sigma$  pode ser escrita como:

$$E_w = \sqrt{2A}(K_1 + \lambda_{MS}\sigma)^{1/2} \quad (5.8)$$

onde  $\lambda_{MS}$  é o coeficiente de magnetostricção de saturação,  $K_1$  é a constante de anisotropia cristalina e  $\sigma$  é a tensão aplicada. Supondo que a tensão varia com a posição segundo a Equação 5.9, conforme esquematizado na Figura 5.9.

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma \sin \frac{2\pi x}{l} \quad (5.9)$$

Substituindo a Equação 5.9 na Equação 5.8 e fazendo a derivada de  $E_w$  em relação ao

deslocamento, a seguinte relação para  $dE_w/dx$  é obtida:

$$\frac{dE_w}{dx} = \lambda_{MS} \left[ \frac{A}{(K_1 + \lambda_{MS}\sigma)} \right]^{1/2} \frac{d\sigma}{dx} \quad (5.10)$$

$$\frac{dE_w}{dx} = \frac{2\pi\lambda_{MS}\Delta\sigma}{l} \left[ \frac{A}{(K_1 + \lambda_{MS}\sigma)} \right]^{1/2} \cos \frac{2\pi x}{l} \quad (5.11)$$

seu valor máximo corresponde:

$$\left( \frac{dE_w}{dx} \right)_{max} = \frac{2\pi\lambda_{MS}\Delta\sigma}{l} \left[ \frac{A}{(K_1 + \lambda_{MS}\sigma)} \right]^{1/2} \quad (5.12)$$

Utilizando a definição da espessura da parede de domínio [162],  $\delta$ , dada por:

$$\delta = \left[ \frac{A}{(K_1 + \lambda_{MS}\sigma)} \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

Desta forma, a expressão para  $(dE_w/dx)_{max}$  é:

$$\left( \frac{dE_w}{dx} \right)_{max} = \frac{2\pi\lambda_{MS}\Delta\sigma\delta}{l} \quad (5.14)$$

Usando as relações dadas pelas Equações 5.6 e 5.14, tem-se a seguinte expressão para o campo coercivo:

$$H_C \simeq \pi \left( \frac{\lambda_{MS}\Delta\sigma}{M_{sat}} \right) \frac{\delta}{l} \quad (5.15)$$

O sinal  $\simeq$  é usado por que assumimos que a tensão propaga-se uniformemente no plano da parede de domínio. Na verdade, a distribuição da tensão deve ser irregular e provavelmente aleatória. Além disso, as contribuições à energia total do sistema foram reduzidas à magnetocristalina e magnetoelástica. E, principalmente, todas as relações empregadas são resultantes de cálculos para materiais magnéticos de simetria cúbica.

Esta breve e simplificada apresentação tem como objetivo mostrar que o campo coercivo depende da magnitude da variação da tensão, o que resulta da dependência da energia de movimento das paredes de domínio com a tensão. Este mecanismo deve ser importante para o caso de materiais com elevado coeficiente de magnetostricção.

## 5.2 Detalhes Experimentais

Todas as amostras foram preparadas em *templates* de alumina anódica porosa, segundo a metodologia apresentada no capítulo anterior. Para auxiliar a discussão, as condições de preparação de cada uma das amostras, desde a preparação da *template*, serão apresentadas em tabelas previamente às discussões dos respectivos conjuntos de resultados.

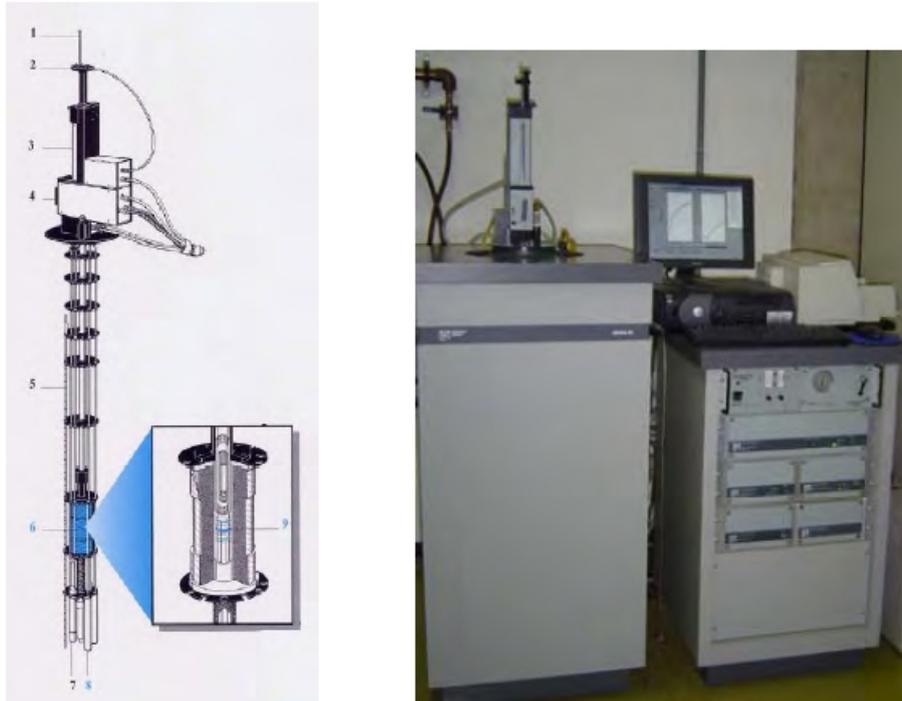


Figura 5.10: Diagrama esquemático da região amostral à esquerda. 1) Suporte de amostra; 2) Mecanismo para girar a amostra; 3) Mecanismo para posicionar a amostra; 4) Visor; 5) Sensor de nível de He; 6) Magneto supercondutor; 7) Impedância de fluxo; 8) Cápsula do sensor SQUID; 9) Pick-up Coil Supercondutor. À direita, fotografia do magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do *dewar*, *dewar*, fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, gabinete, unidade de potência, controlador geral, unidade de controle do fluxo de gás do magneto, microcomputador, monitor e impressora.

Todos os experimentos referentes à caracterização magnética foram realizados em um magnetômetro SQUID, modelo MPMS5-S da Quantum Design. A Figura 5.10 apresenta um esquema da região onde a amostra é colocada e uma fotografia do SQUID completo. A amostra, uma placa de dimensões 0,5 cm  $\times$  1,0 cm, é presa dentro de um tubo plástico transparente. Este tubo, por sua vez, é preso na base do suporte de amostra (item 1 na Figura 5.10). O suporte é colocado dentro da região amostral e posicionado de modo que a amostra esteja no interior do magneto supercondutor (item 6). A região

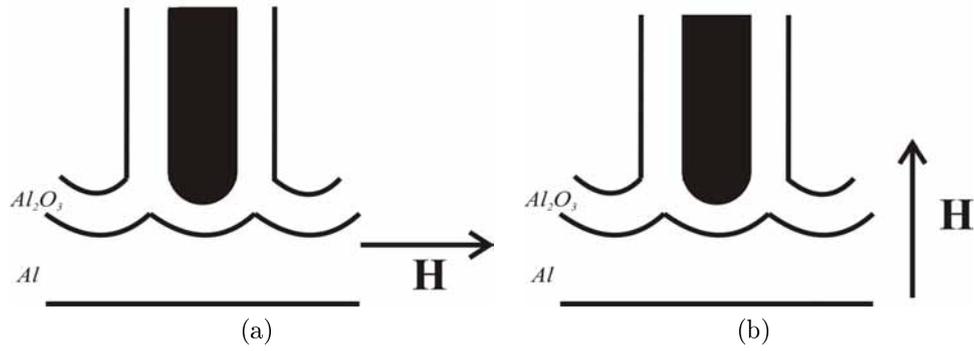


Figura 5.11: Representação esquemática das configurações de aplicação do campo magnético durante as medidas de caracterização magnética. (a) Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra, ou seja, perpendicular ao eixo do nanofio. (b) Campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, ou seja, paralelo ao eixo do nanofio.

amostral é mantida em atmosfera de He. As medidas de magnetização em função do campo magnético podem ser realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ou perpendicularmente à superfície da amostra, assim como representado na Figura 5.11.

Uma rotina básica de caracterização magnética é composta pelos seguintes experimentos: (i) magnetização em função do campo magnético,  $M \times H$ , em uma dada temperatura; (ii) magnetização em função da temperatura,  $M \times T$ , em diferentes campos magnéticos com o objetivo de verificar possíveis irreversibilidades magnéticas nas transições de fase. O abaixamento da temperatura pode ser feito na ausência de campo magnético (Zero Field Cooling - ZFC) ou na presença de campo magnético (Field Cooling - FC). O detalhamento da sequência de experimentos empregada para a caracterização de cada uma das amostras será apresentado juntamente com a discussão das mesmas.

A contribuição ao sinal magnético da porção de cobalto que compõe o conjunto  $Co/Al_2O_3/Al$  foi obtida subtraindo as contribuições do substrato metálico e do óxido de alumínio. Para isso foi necessário preparar um *branco* para cada amostra contendo Co. O momento magnético total da amostra é dado pela Equação 5.16, na qual  $\mu_{Al}$  é o momento magnético do alumínio,  $\mu_{Al_2O_3}$  é o momento magnético da alumina e  $\mu_{Co}$  é o momento magnético do cobalto. Então, a contribuição do cobalto ao momento magnético total é calculado usando a Equação 5.17.

$$\mu = \mu_{Al} + \mu_{Al_2O_3} + \mu_{Co} \quad (5.16)$$

$$\mu_{Co} = \mu - (\mu_{Al} + \mu_{Al_2O_3}) \quad (5.17)$$

Para isso, faz-se a caracterização magnética do conjunto Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o branco) utilizado como *template* na preparação da amostra. A caracterização do conjunto Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fornece o *background* que será subtraído do momento magnético total quando da caracterização da respectiva amostra contendo Co. Sabendo que o momento magnético pode ser escrito como:

$$M_x = \chi_x \cdot H \quad (5.18)$$

onde  $\chi_x$  é a suscetibilidade do material  $x$  e  $H$  é o campo magnético aplicado. É importante esclarecer que a grandeza física medida nos experimentos  $M \times H$ , não é a magnetização e, sim, o momento magnético total da amostra. Sendo assim, para obter a magnetização é preciso normalizar o momento magnético total pela massa da amostra. A suscetibilidade,  $\chi_x$ , é definida como:

$$\chi_x = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (5.19)$$

sendo assim, o ajuste linear da curva  $M \times H$  na região de alto campo fornece a suscetibilidade do material. Este procedimento foi utilizado para o tratamento dos dados de todas as amostras caracterizadas magneticamente.

### 5.3 Resultados e Discussões

A Figura 5.12 apresenta uma curva de magnetização típica do sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa/Al obtida a 5 K. O sistema apresenta campos coercivos,  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , iguais a -245 Oe e 245 Oe, respectivamente. A magnetização de saturação é atingida em altos campos, aproximadamente, em 15 kOe.

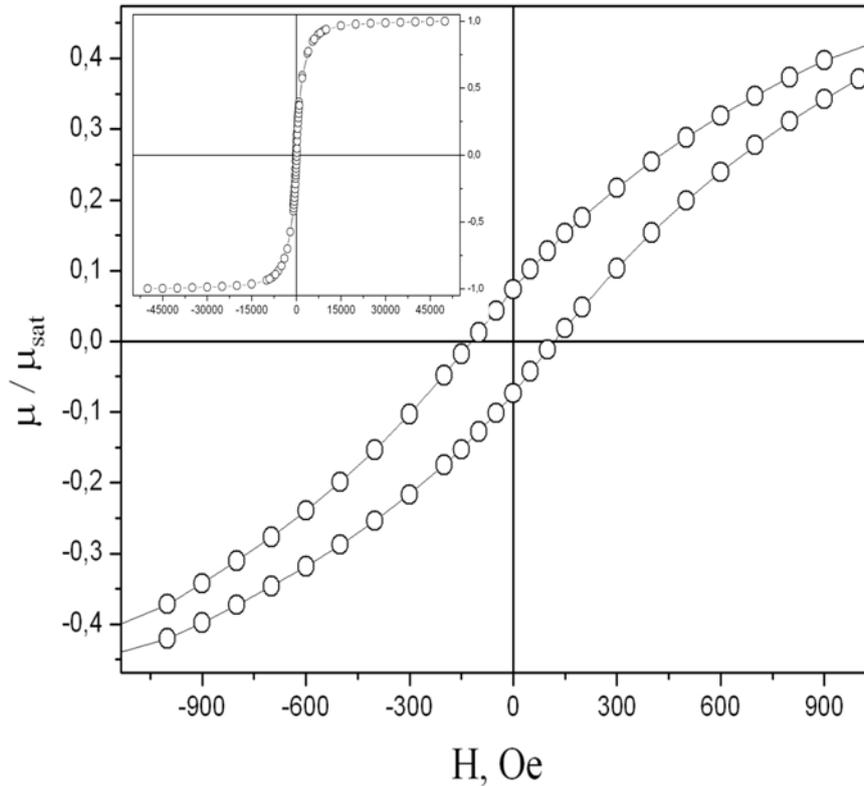


Figura 5.12: Momento magnético normalizado pelo seu valor de saturação ( $\frac{\mu}{\mu_{sat}}$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelamente à superfície do conjunto  $Co/Al_2O_3_{porosa}/Al$ . Ciclo de histerese obtido a 5 K. A inserção na figura apresenta o ciclo de histerese completo.

O campo coercivo, ou coercividade, é uma medida da energia necessária para reverter a magnetização do material. Sendo assim, altas coercividades significam que é necessário uma grande quantidade de energia para reverter a configuração magnética de seus domínios. As amostras caracterizadas neste trabalho não apresentam campos coercivos elevados comparados ao valores relatados na literatura [54,165,166], os quais são da ordem de kOe.

Da mesma forma, os campos magnéticos de saturação, nos quais todos os domínios magnéticos estão alinhados na direção do campo magnético aplicado, são muito altos. Este comportamento pode ser um indicativo de que as paredes dos poros isolam magneticamente os nanofios de Co, o que exigiria elevados valores de campo magnético para reverter os domínios magnéticos de todos os nanofios em relação ao campo magnético aplicado. Se houvesse interação significativa entre eles, o movimento das paredes de domínio em um nanofio induziria rotação de momento magnético no nanofio vizinho e/ou

também movimentação de paredes de domínio neste nanofio.

Esta breve discussão tem por objetivo apresentar o comportamento magnético típico das amostras, as quais caracterizam-se por baixos campos coercivos e elevados campos de saturação. Os principais resultados desta etapa do trabalho estão organizados em dois blocos, *exchange bias* e magnetoelasticidade, os quais serão apresentados na Subseção seguinte.

### 5.3.1 *Exchange Bias* e Magnetoelasticidade

O interesse nas propriedades magnéticas dos eletrodepósitos de Co se deve aos resultados obtidos em um trabalho de doutorado [54] desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Neste trabalho iniciaram-se as caracterizações magnéticas de eletrodepósitos de Co preparados em *templates* de AAP, os quais apresentaram propriedades magnéticas bastantes interessantes. Elevadas coercividades e o comportamento de *exchange bias* foram os resultados mais promissores. Neste contexto, a etapa de investigação das propriedades magnéticas dos eletrodepósitos teve como objetivo principal avançar na descrição do fenômeno de *exchange bias* nestes sistemas. Paralelamente, relatamos o efeito magnetoelástico observado nestas amostras.

A discussão a seguir baseia-se em duas formas de preparação dos depósitos de cobalto: eletrodeposição pulsada em modo galvanostático e em modo potencioestático. O controle da densidade de corrente associado aos parâmetros da eletrodeposição pulsada,  $t_{on}$  e  $t_{off}$ , levaram ao comportamento da *exchange bias* juntamente com a magnetoelasticidade no primeiro caso. Enquanto que aquelas preparadas por eletrodeposição pulsada potencioestática apresentaram apenas o efeito magnetoelástico.

As Tabelas 5.1 e 5.2 sumarizam as condições de preparação de cada uma das amostras que foram preparadas por eletrodeposição pulsada galvanostática.

Tabela 5.1: Rotinas de Preparação das Amostras A e B.

Amostra	A	B
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 M	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M
1 <sup>a</sup> Anodização	60 V, 3 h	180 V, 3 h
	15 <sup>o</sup> C	15 <sup>o</sup> C
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,4 M + CrO <sub>3</sub> 0,2 M	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,4 M + CrO <sub>3</sub> 0,2 M
Remoção Química	60 <sup>o</sup> C, 1h 30 min	1h 30 min
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 M	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M
2 <sup>a</sup> Anodização	60 V, 3 h	180 V, 2h 30 min
	15 <sup>o</sup> C	15 <sup>o</sup> C
Ataque Químico	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 M, 25 <sup>o</sup> C, 18 h	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M, 30 <sup>o</sup> C, 45 min
<b>Características da <i>template</i><sup>1</sup></b>	<b><math>D_p = 80 \text{ nm}</math> e <math>t_T = 500 \text{ nm}</math></b>	<b><math>D_p = 150 \text{ nm}</math> e <math>t_T = 1 \mu\text{m}</math></b>
	CoSO <sub>4</sub> 0,01 M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,01M	CoSO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1M
	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M, 25 <sup>o</sup> C	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, 25 <sup>o</sup> C
Eletr deposição de Co	$i_{on} = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ , $t_{on} = 10 \text{ ms}$	$i_{on} = -15 \text{ mA cm}^{-2}$ , $t_{on} = 10 \text{ ms}$
	$i_{off} = 0$ , $t_{off} = 10 \text{ s}$	$i_{off} = 0$ , $t_{off} = 2 \text{ s}$
	Número de pulsos: 100	Número de pulsos: 1000

<sup>1</sup>Onde  $D_p$  é o diâmetro médio dos poros e  $t_T$ , a espessura da *template*.

Tabela 5.2: Rotinas de Preparação das Amostras C e D.

Amostras	C	D <sup>1</sup>
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M
1 <sup>a</sup> Anodização	100 V, 3 h	100 V, 3 h
	15 <sup>o</sup> C	15 <sup>o</sup> C
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,4 M + CrO <sub>3</sub> 0,2 M	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,4 M + CrO <sub>3</sub> 0,2 M
Remoção Química	1h 30 min	1h 30 min
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M
2 <sup>a</sup> Anodização	100 V, 2 h	100 V, 2 h
	15 <sup>o</sup> C	15 <sup>o</sup> C
Ataque Químico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M, 30 <sup>o</sup> C, 45 min	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M, 30 <sup>o</sup> C, 45 min
Características da <i>template</i> <sup>2</sup>	$D_p = 150 \text{ nm}$ e $t_T = 500 \text{ nm}$	$D_p = 150 \text{ nm}$ e $t_T = 500 \text{ nm}$
	CoSO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1 M	CoSO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1 M
	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, 25 <sup>o</sup> C	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, 25 <sup>o</sup> C
Eletrodeposição de Co	$i_{on} = -15 \text{ mA cm}^{-2}$ , $t_{on} = 10 \text{ ms}$	$i_{on} = -15 \text{ mA cm}^{-2}$ , $t_{on} = 10 \text{ ms}$
	$i_{off} = 0$ , $t_{off} = 2 \text{ s}$	$i_{off} = 0$ , $t_{off} = 2 \text{ s}$
	Número de pulsos: 2000	Número de pulsos: 2000

<sup>1</sup>Tratamento Térmico a 500<sup>o</sup> C durante 2 h em atmosfera de O<sub>2</sub> após a eletrodeposição.

<sup>2</sup>Onde  $D_p$  é o diâmetro médio dos poros e  $t_T$ , a espessura da *template*.

A Figura 5.13 apresenta o momento magnético em função do campo magnético do conjunto Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3,porosa</sub>/Al identificado como amostra A. O ciclo de histerese foi obtido a 5 K com o campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra. Os campos coercivos, sendo que  $H_{C2} = -H_{C1}$ , são iguais a 135 Oe. Assim como apresentado anteriormente os campos magnéticos necessários para a saturação da magnetização são

elevados, aproximadamente, 20 kOe.

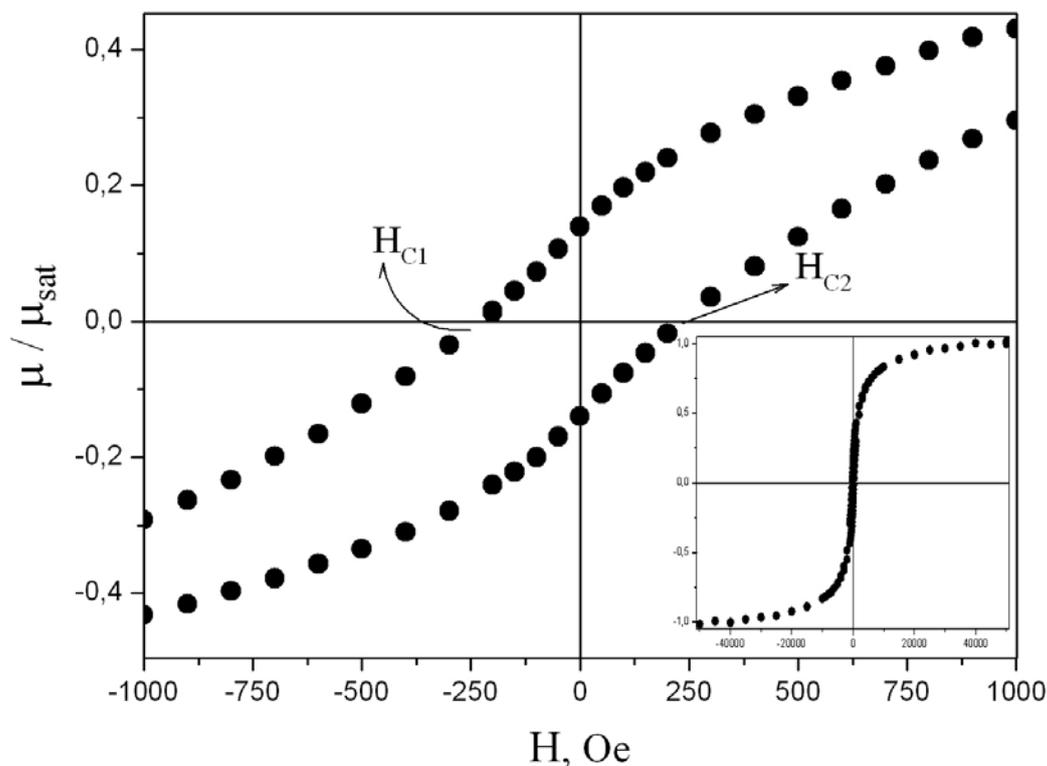


Figura 5.13: Momento magnético ( $\mu$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) do conjunto  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa/ $\text{Al}$  identificado como amostra **A**. Ciclo de histerese obtido a 5K. A inserção na figura apresenta o ciclo de histerese completo.

A Figura 5.14 apresenta as curvas do momento magnético em função da temperatura obtidas em um campo magnético de 500 Oe e 1000 Oe segundo o procedimento ZFC (Zero Field Cooling), as quais mostram que o comportamento em baixos campos é marcado por um mínimo em torno de 50 K.

A Figura 5.15 apresenta o comportamento do momento magnético em função da temperatura para dois valores de campo magnético, 500 Oe e 1000 Oe, comparando os procedimentos ZFC/FC. Observa-se irreversibilidade magnética em uma ampla faixa de temperatura, a qual está delimitada nos gráficos pela elipse. O aumento acentuado da magnetização com a temperatura, abaixo de 50 K, durante o procedimento FC, pode estar relacionado com o aumento da quantidade de óxido de cobalto no material. A partir de 290 K, tem-se novamente uma mudança de comportamento, onde o ferromagnetismo da

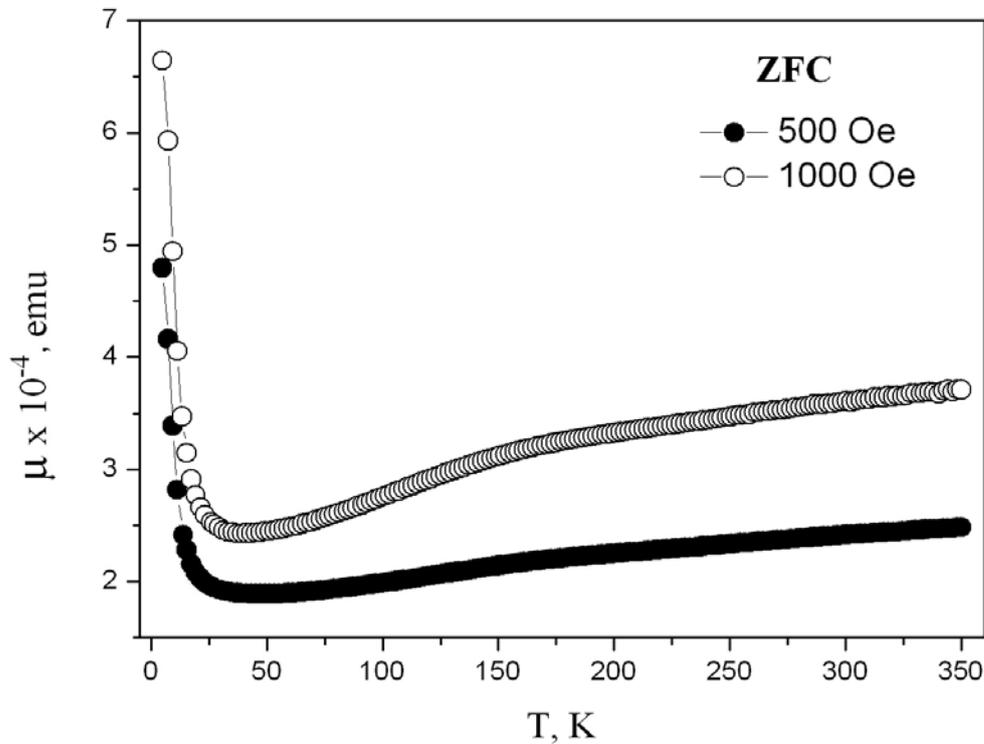
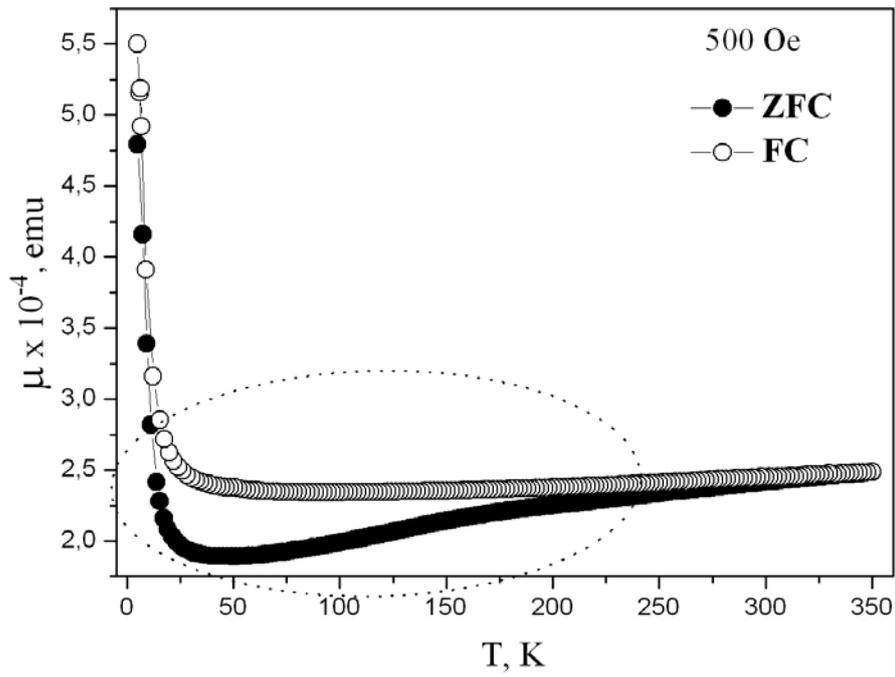


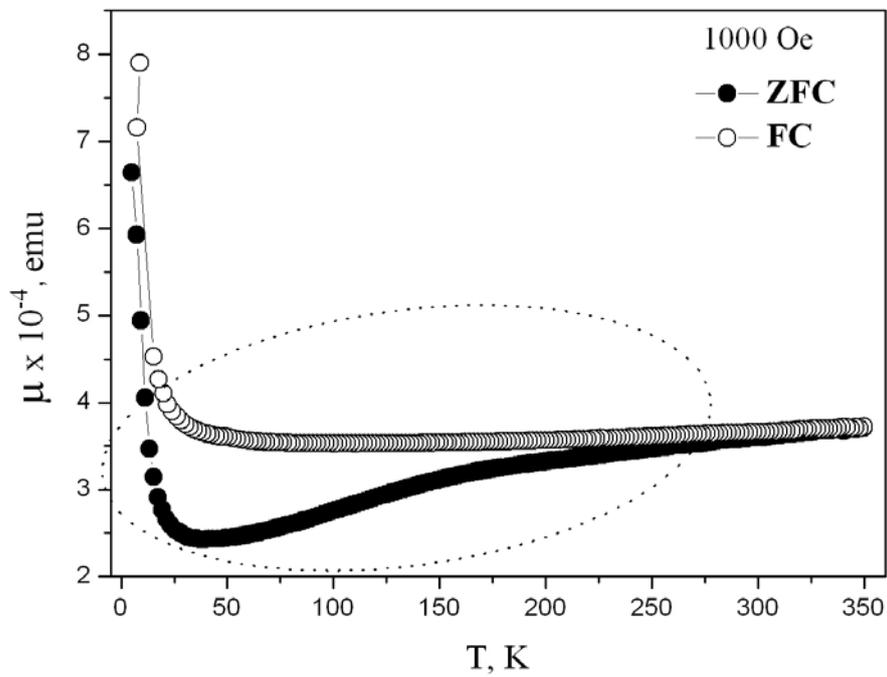
Figura 5.14: Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) com campo magnético, 500 Oe e 1000 Oe, aplicado paralelamente à superfície da amostra A. Resultados obtidos segundo o procedimento ZFC. Amostra A.

porção metálica de cobalto é observado. Uma vez que as temperaturas de *Néel* para os óxidos de cobalto,  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , são 290 K e 40 K, respectivamente, podemos inferir sobre a presença destes no eletrodepósito em quantidades significativas.

Os resultados acima sugerem a presença de óxido de cobalto, logo é possível que tenham se formado interfaces ferromagnética (cobalto)/antiferromagnética (óxido de cobalto). Estas interfaces são condição necessária, mas não suficiente, para o aparecimento do fenômeno de *exchange bias*. A interação entre os momentos magnéticos das fases ferromagnética e antiferromagnética gera uma anisotropia unidirecional, a qual é identificada pela mudança nos valores associados aos campos coercivos do material quando o sistema é resfriado até temperaturas abaixo da temperatura de *Néel* na presença de altos campos.



(a)



(b)

Figura 5.15: Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) segundo os procedimentos ZFC/FC com campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra A. (a) 500 Oe. (b) 1000 Oe.

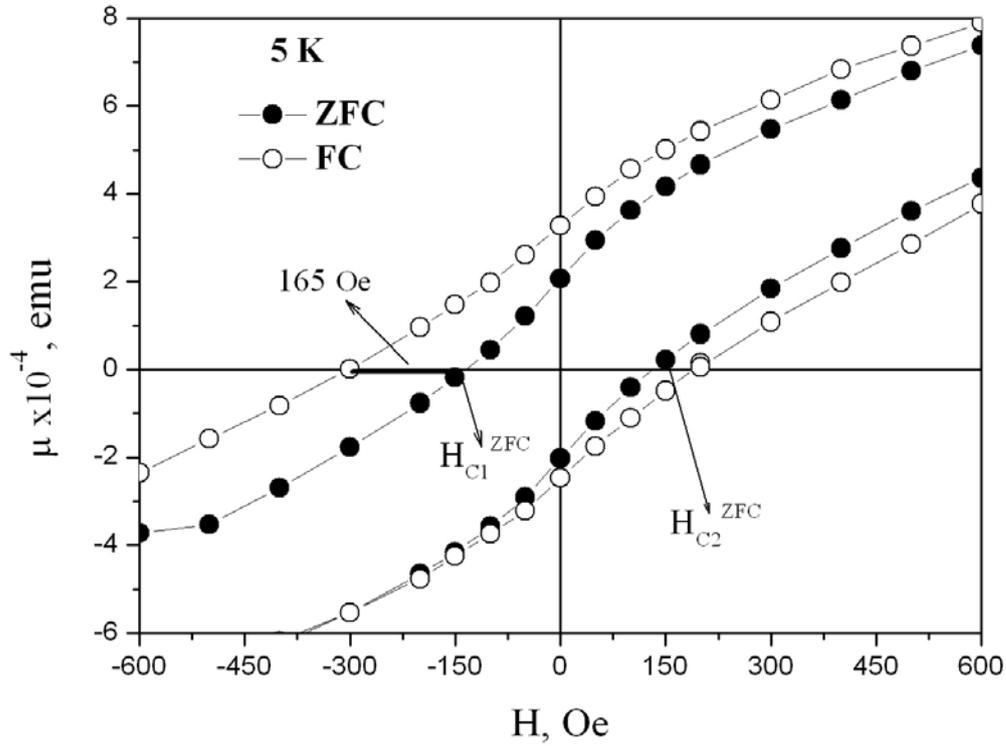


Figura 5.16: Momento magnético ( $\mu$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelamente à superfície da amostra **A**. Ciclos de histerese obtidos a 5 K após o procedimento ZFC e FC. O campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ), dado por  $H_{C1,ZFC} - H_{C1,FC}$ , está indicado no gráfico.

Para verificar essa possibilidade foram realizados ciclos de histerese a 5 K após o resfriamento da amostra, a partir de 350 K, na presença de um campo magnético igual a 50 kOe (FC) e na ausência de campo magnético (ZFC). Os dois ciclos de histerese (ZFC e FC) são apresentados na Figura 5.16.

O campo coercivo  $H_{C1}$  obtido após procedimento FC está claramente deslocado em relação àquele obtido segundo o procedimento ZFC, o que equivale a um campo de *exchange*, dado pela diferença  $H_{C1,ZFC} - H_{C1,FC}$ , igual a 165 Oe. Além do deslocamento de  $H_{C1}$ , observamos a expansão do *loop* durante o procedimento FC, a qual apareceu na forma de um aumento de  $H_{C2}$  em 65 Oe.

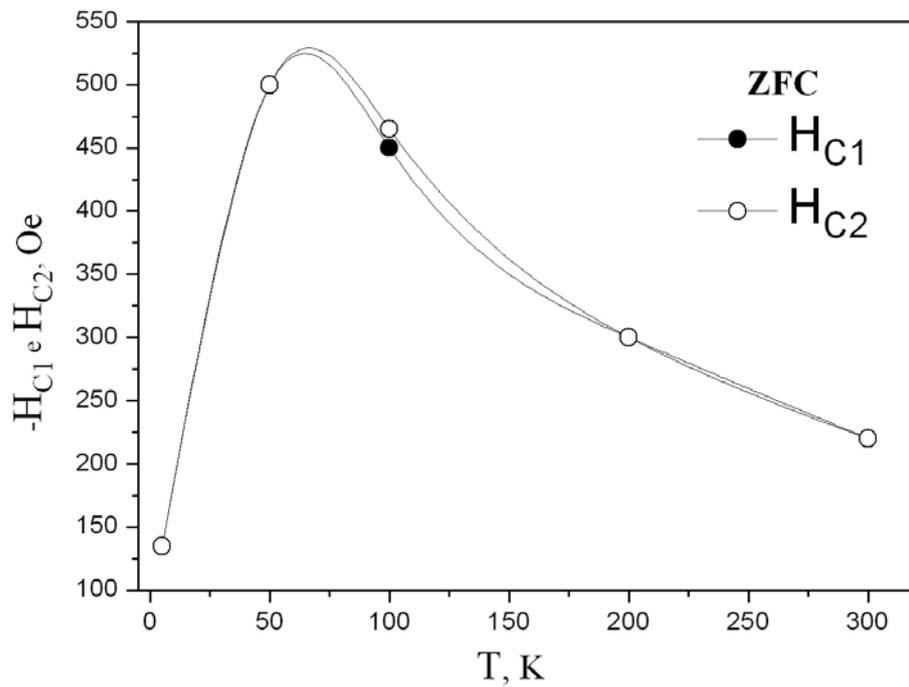
Gangopadhyay *et al.* [166] observaram este comportamento quando ciclos de histereses FC e ZFC de partículas do tipo *core* (cobalto)/*shell* (óxido de cobalto) de diferentes diâmetros são comparados. Os ciclos FC referentes às partículas menores (115 °Å) estão

deslocados e expandidos ao longo do eixo do campo magnético, enquanto que àqueles correspondentes às partículas de 350 de diâmetro estão apenas deslocados na direção do campo magnético, com  $H_{C2}$  fixo.

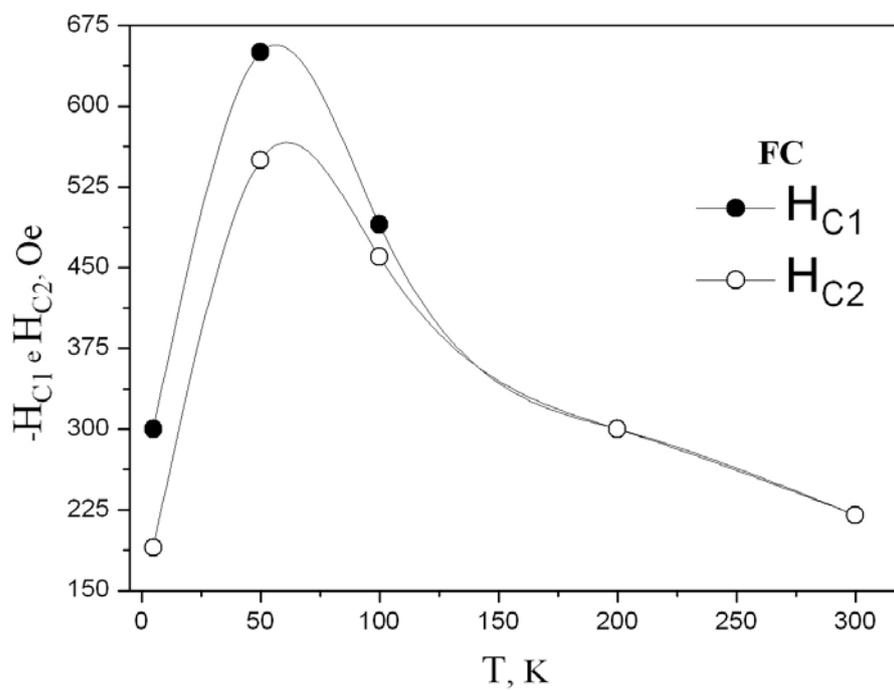
Se considerarmos uma condição de oxidação, na qual o cobalto metálico está totalmente recoberto por óxido de cobalto, e se existir um acoplamento através desta interface existirá, quando resfriado próximo à temperatura de *Néel*, uma seleção entre as várias direções de *spins* no óxido devido à esta interação. Se a amostra é resfriada a temperatura muito abaixo de  $T_N$ , na qual a anisotropia do óxido de cobalto é alta, então, pela mesma interação, os momentos magnéticos do cobalto irão se alinhar em uma direção ao longo do eixo de alinhamento de *spins* no óxido. Esta interação resultará na anisotropia unidirecional responsável pela *exchange bias*. O campo de *exchange* é uma medida desta anisotropia. A observação de um campo de *exchange* no ciclo  $\mathbb{F}\mathbb{C}$  mostra que o método de eletrodeposição pulsada galvanostática estabeleceu as condições necessárias para a formação da fase AFM, o óxido de cobalto, cuja interação com a fase FM (cobalto) resultou na *exchange bias*.

Um resultado interessante é a evolução da assimetria do ciclo de histerese obtido após o procedimento  $\mathbb{F}\mathbb{C}$  em função da temperatura. A Figura 5.17 apresenta os campos coercivos,  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , em função da temperatura segundo os procedimentos  $\mathbb{Z}\mathbb{F}\mathbb{C}$  (Figura 5.17a) e  $\mathbb{F}\mathbb{C}$  (Figura 5.17b).

Os ciclos de histerese  $\mathbb{Z}\mathbb{F}\mathbb{C}$  são simétricos, ou seja,  $-H_{C1} = H_{C2}$ , enquanto que os ciclos  $\mathbb{F}\mathbb{C}$  não o são. Além do deslocamento de  $H_{C1}$ , observa-se a expansão do ciclo devido ao deslocamento de  $H_{C2}$  na direção contrária. É importante enfatizar que a diferença entre  $|H_{C1}^{FC}|$  e  $H_{C2}^{FC}$  não corresponde ao campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ), dado por  $H_{C1,ZFC} - H_{C1,FC}$ . Os ciclos de histerese  $\mathbb{F}\mathbb{C}$  passam a ser simétricos a partir da temperatura na qual o campo de *exchange* torna-se nulo.



(a)



(b)

Figura 5.17: Campos coercivos,  $-H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , em função da temperatura ( $T$ ) em que os ciclos de histerese foram realizados. (a) Resultados segundo o procedimento ZFC. (b) Resultados obtidos segundo o procedimento FC. As linhas são guias para os olhos.

Tradicionalmente, a *exchange bias* é descrita como o deslocamento de todo o ciclo de histerese ao longo da direção do campo magnético. Neste caso, tanto  $H_{C1}$  quanto  $H_{C2}$  são igualmente deslocados ao longo do eixo do campo aplicado. A assimetria do *loop* já havia sido considerada por Meiklejohn e Bean [165] no trabalho de 1957 e, isto poderia estar relacionado com a forma com a qual os momentos são revertidos em ambos os sentidos de varredura do campo magnético. Uma vez que as formas de anisotropia: cristalina, de forma e magnetoelástica, são simétricas com relação à inversão da magnetização, está claro, que a natureza antiferromagnética do óxido de cobalto presente nestes eletrodepósitos é a responsável por este efeito.

A técnica de espalhamento de nêutrons tem sido empregada para verificar como ocorre a inversão da magnetização em ambos os ramos do ciclo de histerese. O refletividade de nêutrons em ambos os lados do *loop* de histerese do sistema Fe/FeF<sub>2</sub> [178] revela que existe uma componente da magnetização na direção perpendicular em um dos lados do *loop* e não no outro lado do *loop*. Isto significa que, em uma direção, a magnetização é revertida por rotação dos momentos magnéticos e, na outra, é revertida por movimento de parede de domínio. Logo, o *loop* não é simétrico. Estas mesmas conclusões foram encontradas para outros sistemas que apresentam comportamento de *exchange bias*, tais como FeMn-NiFe [181], NiOCo [182], IrMn-NiFe [183]. Dessa forma, é possível que seja esta a razão para a assimetria observada nos ciclos de histerese do sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*porosa*/Al investigado neste trabalho segundo o procedimento FC.

Os resultados dos experimentos realizados para determinar a correlação do deslocamento do *loop* com a temperatura estão apresentados na Figura 5.18. De acordo com os resultados relatados por Street e Lewis [184], o óxido de cobalto, CoO, é paramagnético acima de 300 K. Se o óxido de cobalto antiferromagnético é o responsável pelo deslocamento do *loop*, acima de 300 K, o sistema se comportaria como um ferromagnético normal e nenhum deslocamento seria observado. Enquanto que abaixo de 300 K, haveria campo de *exchange*, o qual aumentaria com a diminuição da temperatura.

Os resultados apresentados na Figura 5.18 foram obtidos a partir dos ciclos de histerese realizados após o resfriamento da amostra em um campo magnético de 50 kOe a partir de 350 K até a temperatura dada pela abcissa. Após o ciclo completo, o campo magnético

era removido e a amostra aquecida até 350 K para apagar sua história magnética. Este procedimento foi realizado para a obtenção de cada um dos pontos na curva apresentada.

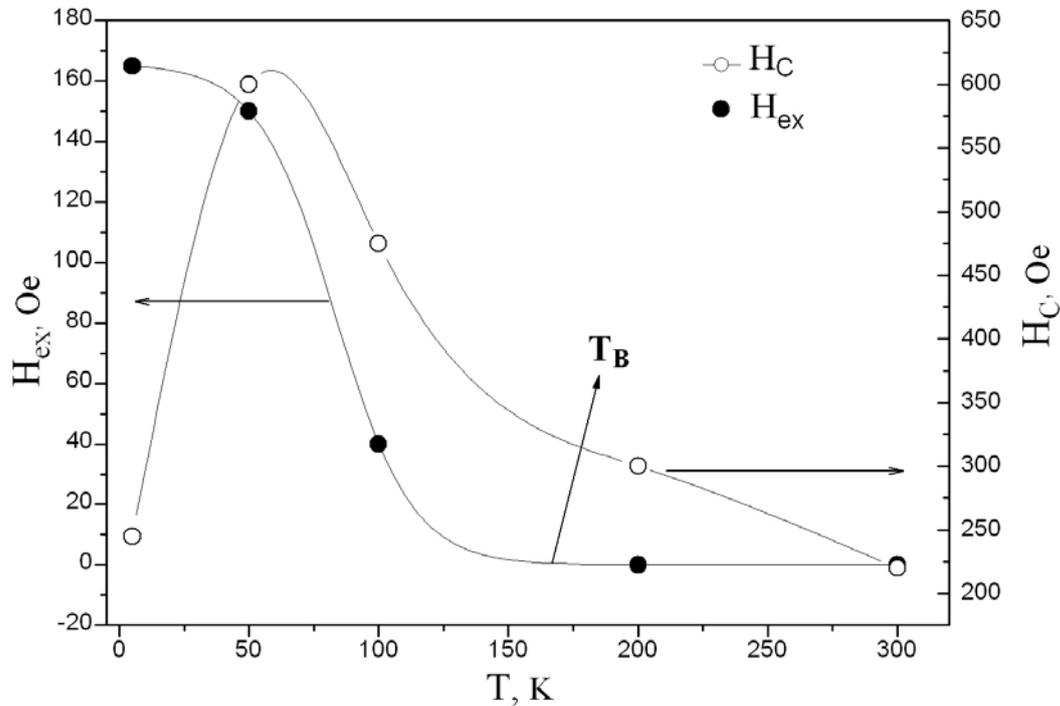


Figura 5.18: Campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ) e Coercividade ( $H_C$ ) em função da temperatura em que os ciclos de histerese FC foram realizados. A temperatura de bloqueio,  $T_B$ , está indicada no gráfico. Resultados obtidos para a amostra A. As linhas são guias para os olhos.

O fenômeno de *exchange bias* desaparece acima de uma temperatura chamada de temperatura de bloqueio,  $T_B$ . Em alguns casos, a temperatura de bloqueio é muito menor que  $T_N$ , em outros  $T_B \approx T_N$ . A temperatura, na qual o campo de *exchange* torna-se nulo, está indicada no gráfico e é bem menor que a temperatura de *Néel* do CoO, aproximadamente, 270 K.

Segundo Nogues *et al.* [175], a origem deste efeito se deve em parte ao tamanho do grão e/ou espessura da porção antiferromagnética. Isto significa que se o tamanho da partícula (ou espessura da camada antiferromagnética) for menor que uma dimensão crítica do sistema antiferromagnético,  $T_N$  será significativamente reduzida. Esta idéia baseia-se no fato de que sistemas de filmes espessos da fase antiferromagnética apresentam  $T_B \approx T_N$ , enquanto que sistemas de filmes muito finos apresentam  $T_B < T_N$ .

A dependência da coercividade  $H_C$ , calculada usando a relação  $\frac{(H_{C2}^{FC} - H_{C1}^{FC})}{2}$ , com a temperatura é apresentada também na Figura 5.18. A curva apresenta um máximo em torno de 50 K. A coercividade deve ser fortemente influenciada pela anisotropia associada à *exchange bias*, uma vez que ela é a somatória de todas as contribuições anisotrópicas. Em geral, observa-se que a coercividade aumenta até próximo a  $T_B$ , o que provavelmente está relacionada com a anisotropia da porção antiferromagnética que dificulta a rotação dos momentos magnéticos. O pico observado na curva da coercividade em função da temperatura já foi relatado na literatura, o qual ocorre, frequentemente, próximo à temperatura de bloqueio.

No caso de um antiferromagnético com baixa anisotropia, quando a porção ferromagnética rotaciona ela aprisiona os *spins* da porção antiferromagnética irreversivelmente, logo a coercividade aumenta abaixo de  $T_B$ . Quando se trata de sistemas com elevada anisotropia antiferromagnética, a porção ferromagnética desacopla uma vez que não é possível aprisionar os *spins* do antiferro, assim a coercividade diminui. Segundo Noguees *et al.* [175], o pico observado na curva da coercividade *versus* a temperatura é uma consequência da influência desta anisotropia. O máximo é resultado da diminuição da anisotropia da porção antiferromagnética próximo a temperatura de bloqueio. À medida que a anisotropia do antiferro diminui, a porção ferromagnética é capaz de aprisionar cada vez mais *spins* do antiferro, aumentando assim a coercividade. Acima de  $T_B$ , a porção antiferro não apresenta ordenamento magnético, logo não dificulta mais a rotação dos domínios magnéticos da porção ferromagnética.

Contudo, este não é o caso observado em nosso trabalho. O máximo de coercividade está muito abaixo de  $T_B$ , aproximadamente em 50 K. Se por um lado, esta temperatura coincide com a posição do mínimo observado nas curvas de momento magnético ( $\mu$ ) *versus* temperatura (T) obtidas segundo o procedimento ZFC, as quais foram apresentadas nas Figuras 5.15a e 5.15b. Este é o comportamento característico de curvas  $\mu$  *versus* T obtidas em baixos campos magnéticos, enquanto que para altos campos, 5 kOe por exemplo, o mínimo da curva se desloca para temperaturas mais elevadas, neste caso, aproximadamente em 160 K. Por outro lado, o deslocamento da posição do mínimo nas curvas do momento magnético *versus* temperatura pode ser apenas um efeito do campo magnético, uma vez

que a presença de um ponto de mínimo sugere a competição de dois comportamentos magnéticos opostos. Sendo assim, dependendo das contribuições relativas ferro e antiferromagnética em um dado campo magnético, a definição dos respectivos comportamentos ocorrerá em temperaturas distintas.

Uma vez que o comportamento da coercividade em função da temperatura não pode ser explicado, apenas, como uma consequência da anisotropia da porção antiferromagnética, é preciso considerar ainda o comportamento da suscetibilidade magnética reversível ( $\chi_{rev}$ ). As grandezas, coercividade e suscetibilidade magnética, estão intimamente relacionadas uma vez que elevadas suscetibilidades significam baixos valores de campo coercivo. Qualquer variação da suscetibilidade magnética reversível de um material é acompanhada por uma mudança de comportamento do campo coercivo, esta relação foi discutida na Subseção 5.1.3.1. A análise do comportamento da suscetibilidade magnética reversível é utilizada como critério diagnóstico de magnetoelasticidade, por que o efeito magnetoelástico caracteriza-se pela mudança da suscetibilidade do material quando este é submetido à uma tensão mecânica. No sistema investigado, a tensão sobre o fio de cobalto, surgiria devido às diferenças no coeficiente de expansão do Co, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al durante o resfriamento do conjunto Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa/Al.

A grandeza  $\chi_{rev}$  é obtida a partir da inclinação do ciclo de histerese próximo à magnetização remanente ( $\frac{\partial \mu}{\partial H} H \rightarrow 0$ ). Na ausência de efeitos magnetoelásticos, a suscetibilidade não apresenta nenhuma variação em função da temperatura. A Figura 5.19 apresenta a suscetibilidade magnética reversível em função da temperatura. Observa-se uma variação significativa de  $\chi_{rev}$  abaixo de 100 K. Portanto, podemos inferir que há uma contribuição magnetoelástica à anisotropia total do sistema nesta faixa de temperatura, além da contribuição da anisotropia de *exchange* gerada na interface FM/AFM. Este resultado será retomado mais adiante quando da apresentação dos resultados de magnetoelasticidade do segundo conjunto de amostras.

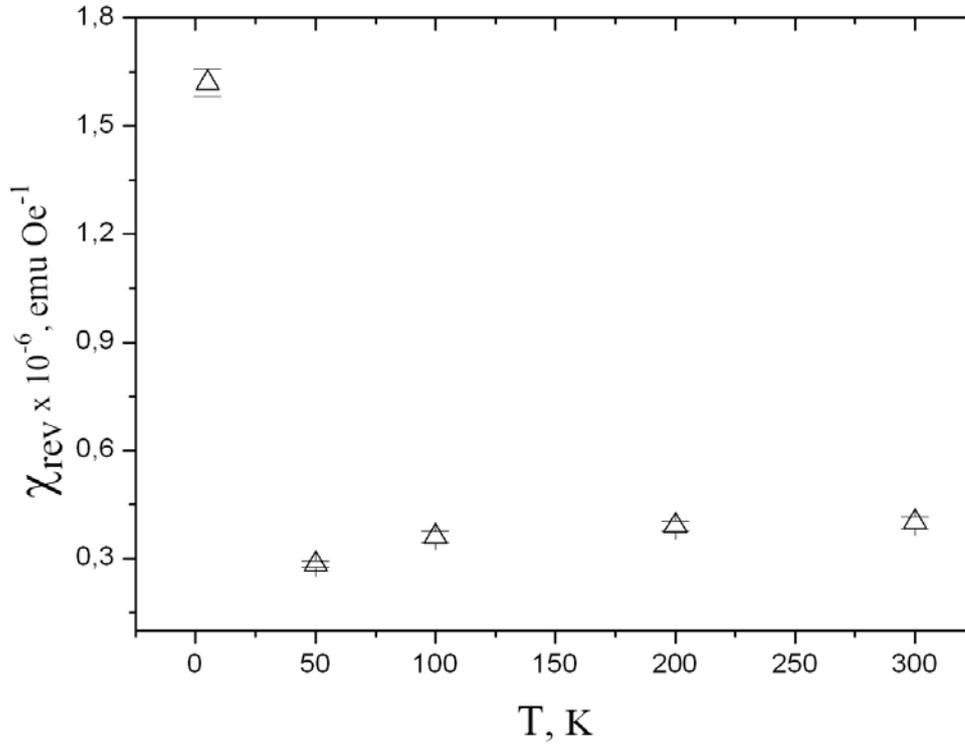


Figura 5.19: suscetibilidade magnética reversível ( $\chi_{rev}$ ) em função da temperatura ( $T$ ) em que os ciclos de histerese FC foram realizados. Amostra A.

A investigação prosseguiu com eletrodepósitos de Co preparados em membranas com diâmetro de poro maior do que aquela utilizada para a preparação da amostra A (80 nm). Esta decisão baseia-se nos *insights* provenientes do estudo computacional realizado previamente à preparação dos eletrodepósitos de cobalto, os quais mostraram as consequências das restrições difusionais sobre a distribuição de potencial dentro da *template*. Conforme discussão apresentada no Capítulo 3, a distribuição de potencial definirá a evolução e a homogeneidade do depósito. Partindo de *templates* com diâmetro de poro da ordem de 150 nm, os parâmetros  $i_{on}$ ,  $t_{on}$ ,  $t_{off}$  e o número de pulsos catódicos foram explorados. As condições de eletrodeposição estão apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2.

A amostra identificada como B foi preparada em uma membrana cujo diâmetro médio dos poros era igual a 150 nm e a densidade de corrente catódica ( $i_{on}$ ) foi menor que a empregada na preparação da amostra A. Eletrodepósitos preparados a densidades de corrente maiores apresentam um número maior de núcleos, logo a área superficial a cada

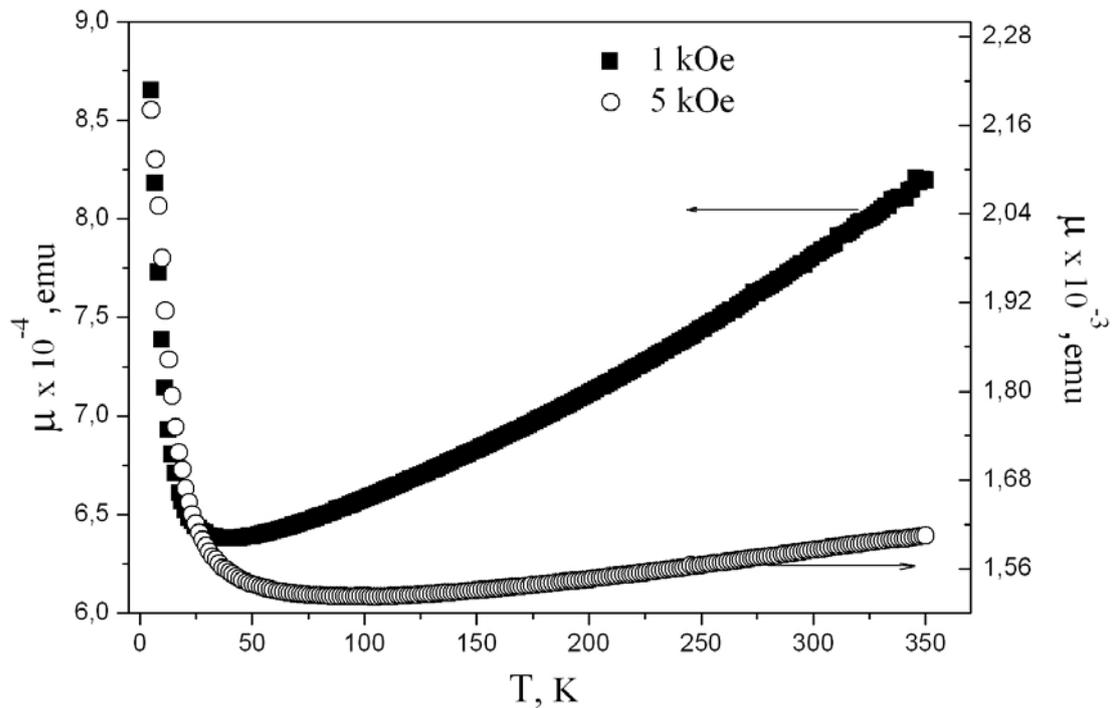


Figura 5.20: Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) a 1kOe e 5kOe para o conjunto  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ porosa}/\text{Al}$  identificado como Amostra  $\mathbb{B}$  segundo o procedimento ZFC. Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra.

pulso, pelo menos no início da eletrodeposição, é elevada. O contrário, acontece quando se trata de pulsos de baixas densidades de corrente. Espera-se que, à medida que os pulsos avançam, a área de contato entre as partículas de cobalto recém formado e o óxido de cobalto, que se forma durante o tempo de circuito aberto ( $t_{off}$ ), seja reduzida significativamente para o caso de pulsos catódicos de densidade de corrente mais baixa. Logo, o campo de *exchange* deve ser reduzido significativamente.

A Figura 5.20 apresenta as curvas do momento magnético em função da temperatura para a amostra  $\mathbb{B}$  obtidas para dois valores de campo magnético. Assim como nas curvas  $\mu$  versus  $T$  da amostra  $\mathbb{A}$ , o comportamento magnético da amostra  $\mathbb{B}$  é marcado por um mínimo próximo a 50 K. Da mesma forma, a posição deste mínimo desloca-se para temperatura mais elevadas com o aumento do campo magnético aplicado.

A Figura 5.21 apresenta as curvas de momento magnético em função da temperatura referentes à amostra  $\mathbb{B}$  obtidas segundo os procedimentos ZFC e FC. As curvas  $\mu$  versus  $T$

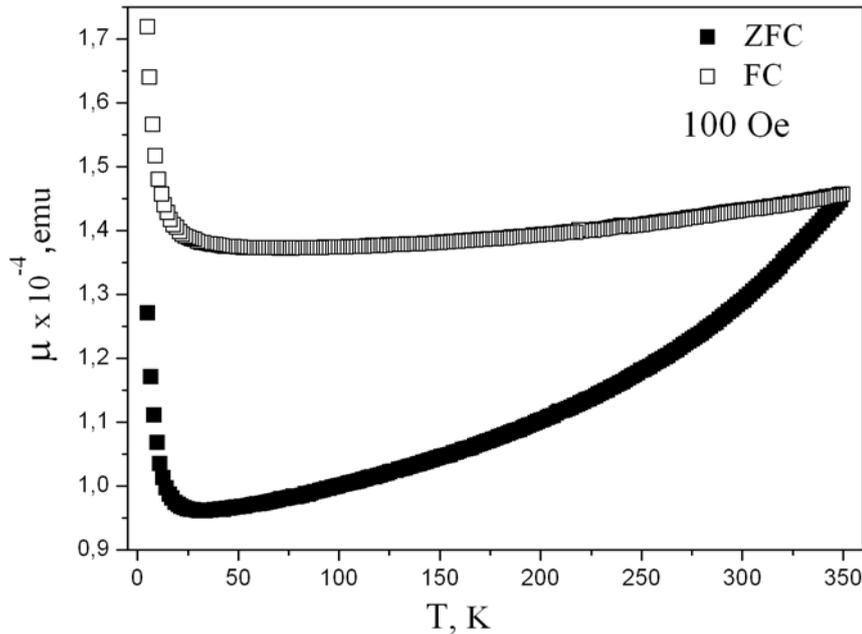


Figura 5.21: Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) segundo os procedimentos ZFC e FC realizadas com campo de 100 Oe aplicado paralelamente à superfície da amostra.

apresentam irreversibilidade ao longo de toda a faixa de temperatura (Figura 5.21). Tanto após procedimento ZFC, quanto FC, as curvas são marcadas por um mínimo de momento magnético. O procedimento FC tem o mesmo efeito sobre esta região que o aumento do campo magnético no procedimento ZFC (Figura 5.21).

Uma vez que a amostra  $\mathbb{B}$  não apresentou campo de *exchange*, a amostra  $\mathbb{C}$  foi preparada nas mesmas condições mas com um número de pulsos catódico maior. Neste caso, o número de pulsos foi 2 vezes maior. Considerando que o fenômeno de *exchange bias* não depende apenas da presença da fase AFM, mas também da quantidade relativa dessas fases, o que definirá a densidade de interfaces FM/AFM ativas, prolongar a eletrodeposição poderia colaborar para o estabelecimento das condições favoráveis à *exchange bias*. No entanto, assim como a amostra  $\mathbb{B}$ , a amostra  $\mathbb{C}$ , apesar do comportamento antiferromagnético antecipado pelas curvas  $\mu$  versus  $T$  obtidas segundo os procedimentos ZFC e FC, não apresentou campo de *exchange*.

Com o objetivo de realçar as interações de acoplamento nas interfaces FM/AFM,

preparamos uma amostra idêntica à amostra C a qual foi submetida a um tratamento térmico a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 2 h em atmosfera de  $\text{O}_2$ . O tratamento térmico em atmosfera oxidante levou à formação de uma quantidade significativa de óxido de cobalto. Após o tratamento térmico foi realizada a caracterização magnética da amostra.

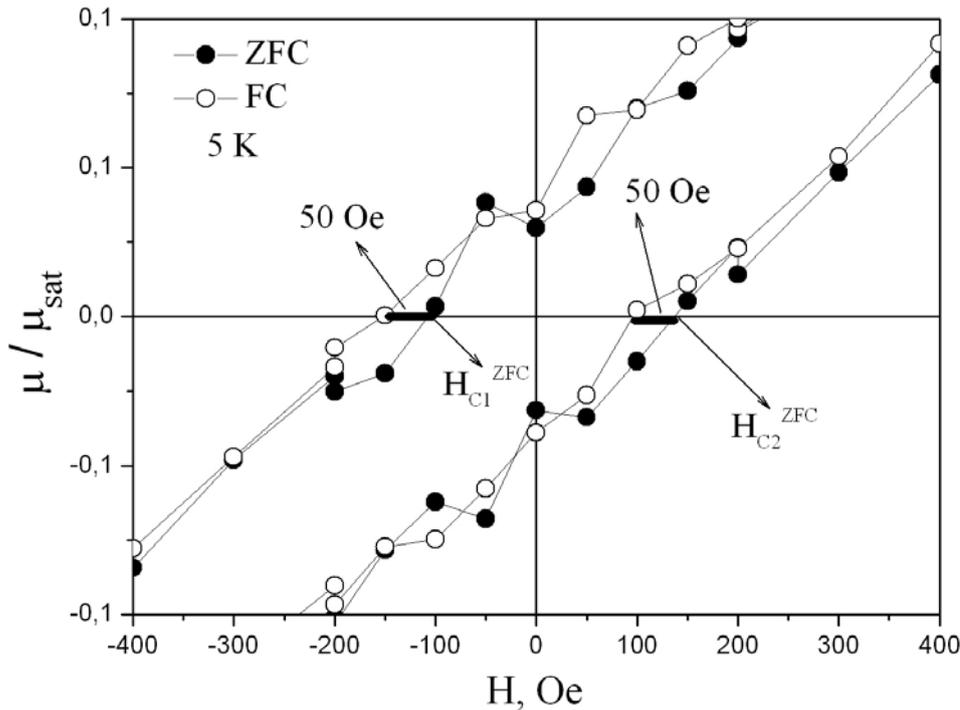


Figura 5.22: Momento magnético normalizado pelo seu valor de saturação ( $\frac{\mu}{\mu_{sat}}$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) amostra D após tratamento térmico a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 2 h em atmosfera de  $\text{O}_2$ . Ciclos de histerese obtidos a 5 K segundo os procedimentos ZFC e FC. O ciclo FC foi obtido após resfriamento da amostra na presença de um campo magnético igual a 50 kOe. O campo de *exchange*, dado por  $H_{C1,ZFC} - H_{C1,FC}$ , está indicado no gráfico.

A Figura 5.22 apresenta os ciclos de histerese ZFC e FC para a amostra D. O deslocamento de  $H_{C1}$  no ciclo FC é muito pequeno, comparado com o valor observado para a amostra A. Mas, diferentemente do que foi observado na amostra anterior, o ciclo de histerese FC foi todo deslocado na mesma direção ao longo do eixo do campo magnético aplicado. Em ambos os procedimentos, o ciclos de histerese não são simétricos. Apesar da baixa magnitude do fenômeno, o deslocamento de todo o ciclo de histerese ao longo do eixo do campo magnético corresponde ao fato experimental observado na primeira vez

que a *exchange bias* foi relatada.

As curvas  $\mu$  versus  $T$  ZFC e FC confirmam o comportamento antiferromagnético do óxido de cobalto em ambos os procedimentos e irreversibilidade em toda a faixa de temperatura (Figura 5.23). Ambas as curvas são marcadas por um mínimo, próximo a 50 K na curva ZFC e em torno de 150 K na curva FC. Nas curvas  $\mu$  versus  $T$ , ZFC e FC, referentes à amostra C (idêntica à amostra D à menos do tratamento térmico), observa-se também irreversibilidade magnética em toda a faixa de temperatura, mas não o deslocamento do mínimo da curva ZFC para a FC.

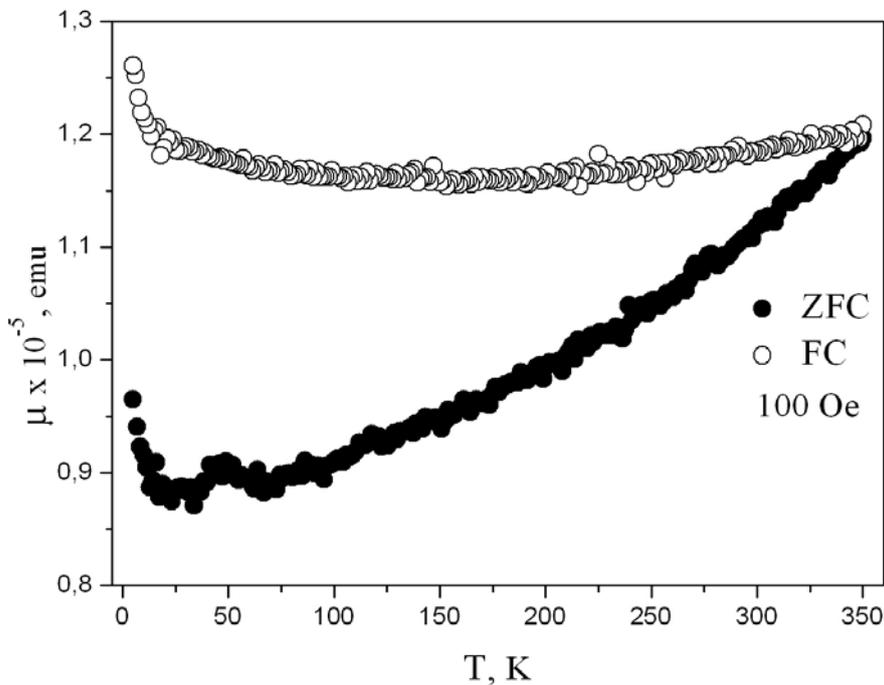


Figura 5.23: Momento magnético ( $\mu$ ) em função da temperatura ( $T$ ) segundo os procedimentos ZFC e FC da amostra D após tratamento térmico a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 2 h em atmosfera de  $\text{O}_2$ . A curva FC foi obtida com campo de 100 Oe aplicado paralelamente à superfície da amostra.

Antes de iniciarmos a apresentação do conjunto de resultados, cujas amostras apresentaram apenas o efeito magnetoelástico, consideremos o diagrama de fase para um antiferromagneto proposto por Nowak *et al.* [186], apresentado na Figura 5.24.

A linha  $T_C(B)$  delimita a região antiferromagnética (*AFM*); a linha  $T_i(B)$  delimita a configuração de domínios magnéticos (*DM*) e a fase paramagnética (*PM*). O abaixamento

da temperatura sob a ação de altos campos magnéticos leva à formação de domínios magnéticos (*DM*) na fase aniferro, os quais se acoplam aos domínios magnéticos da fase ferromagnética. A presença de um campo de *exchange* nos diz que, naquela configuração, o sistema exige uma energia adicional para superar as novas interações magnéticas. Essa nova interação resulta da presença de interfaces FM/AFM no material. O resfriamento da amostra apresentando fase antiferromagnética sob alto campo magnético (50 kOe) levou à formação de domínios magnéticos na fase AFM (Figura 5.24), os quais se acoplam aos domínios magnéticos da fase ferromagnética. O aprisionamento desses domínios ocorre devido à forte interação na interface FM/AFM, a qual é responsável pelo comportamento de *exchange bias*.

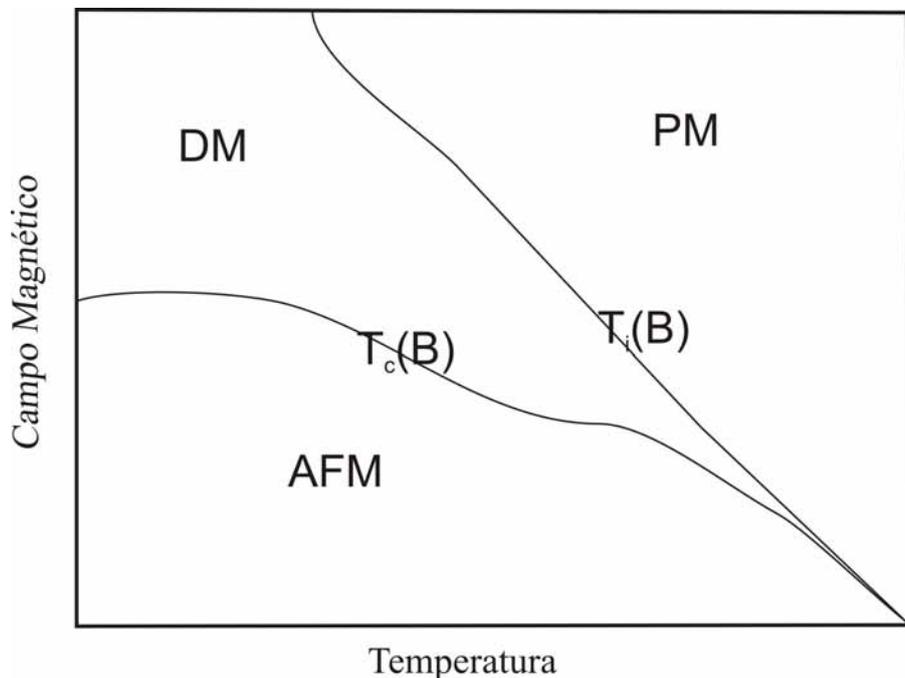


Figura 5.24: Esquema representativo do diagrama de fase de um antiferromagneto sob a ação de um campo externo. A linha  $T_C(B)$  delimita a região antiferromagnética e  $T_i(B)$  mostra a linha que separa a configuração de estado de domínio e a fase paramagnética.

O campo de *exchange*, dado por  $H_{C1,ZFC} - H_{C1,FC}$ , é uma medida direta da anisotropia associada à *exchange bias* e, por sua vez, da densidade de interfaces FM/AFM presentes na amostra. Os campos de *exchange* observados neste trabalho são significativamente menores que aqueles relatados na literatura para os sistemas Co/CoO [166, 167, 172, 185], incluindo o primeiro relato de *exchange bias* por Meiklejohn e Bean [165]. De uma forma geral, observa-se que o campo de *exchange* ( $H_{ex}$ ) é inversamente proporcional à espessura

da camada ferromagnética ( $t_{FM}$ )

$$H_{ex} \propto \frac{1}{t_{FM}} \quad (5.20)$$

o que significa que a *exchange bias* é um fenômeno de interface. Por outro lado, há uma espessura mínima, abaixo da qual esta relação não é válida, este comportamento deve-se provavelmente ao fato de que a camada ferromagnética pode tornar-se descontínua. Segundo Nogues e Schuller [175], o valor mínimo de espessura varia de um sistema para outro e depende da microestrutura e crescimento da camada ferromagnética. Gangopadhyay *et al.* [166] investigaram o fenômeno de *exchange bias* em sistemas do tipo *core* (cobalto)/*shell* (óxido de cobalto). O autor observou que  $H_{ex}$  alcança um valor máximo (da ordem de 10 kOe) para partículas de diâmetro próximo a 80 °Å. A partir de 80 °Å,  $H_{ex}$  cai significativamente. Os eletrodepósitos de cobalto preparados neste trabalho têm diâmetros, pelo menos, uma ordem de grandeza maior, uma vez que as *templates* utilizadas apresentavam diâmetros médios de poro entre 100 e 250 nm. Portanto, este pode ser o motivo dos baixos valores de campo de *exchange* observados neste trabalho.

Com relação ao valor de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) encontrado para a amostra A, consideremos novamente o diagrama da Figura 5.24. A região dos domínios magnéticos da porção antiferromagnética se forma depois de resfriar o sistema na presença de um campo até uma temperatura abaixo de  $T_i(B)$ . Seguindo esta interpretação, a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) corresponde à  $T_i(B)$ . Uma vez que  $T_i(B) < T_N$ , é esperado que  $T_B$  esteja abaixo da temperatura de Néel e deveria ser dependente da intensidade do campo de *exchange*. Conseqüentemente, quanto maior o campo de *exchange*, mais próximo de  $T_N$  estaria  $T_B$ , uma vez que esta está limitada por  $T_N$ . Além disso, é preciso considerar que  $T_N$  também depende da espessura da porção antiferromagnética, de modo que, quando se trata de uma camada muito fina, ela pode ser significativamente diferente do seu valor relatado para o antiferro *bulk*.

A análise anterior revelou o comportamento de *exchange bias* e a ele estava associado o efeito magnetoelástico, o qual poderia explicar o comportamento da coercividade em função da temperatura, conforme será retomado adiante. O fenômeno de *exchange bias* foi observado somente naquele conjunto de amostras. A principal característica das amostras

anteriores é o fato de terem sido preparadas por eletrodeposição pulsada em modo galvanostático. A eletrodeposição pulsada galvanostática está esquematizada na Figura 4.7, a qual caracteriza-se por longos períodos de circuito aberto ( $t_{off}$ ) comparado com a duração do pulso catódico ( $t_{on}$ ). A condição de elevadas densidades de corrente catódicas e longos períodos de circuito aberto ( $t_{off}$ ) levou à formação de óxido de cobalto (antiferromagnético), responsável pelo aparecimento da *exchange bias*. Finalmente, é preciso questionar por que a coercividade cai monotonicamente com a temperatura mesmo em uma faixa de temperatura em que se observa *exchange bias*? Pode ser que o efeito do aumento da temperatura sobre as anisotropias de forma e cristalina seja muito mais significativo que a contribuição da anisotropia de *exchange*, o que é bastante razoável considerando que o campo de *exchange* cai significativamente a partir de 50 K.

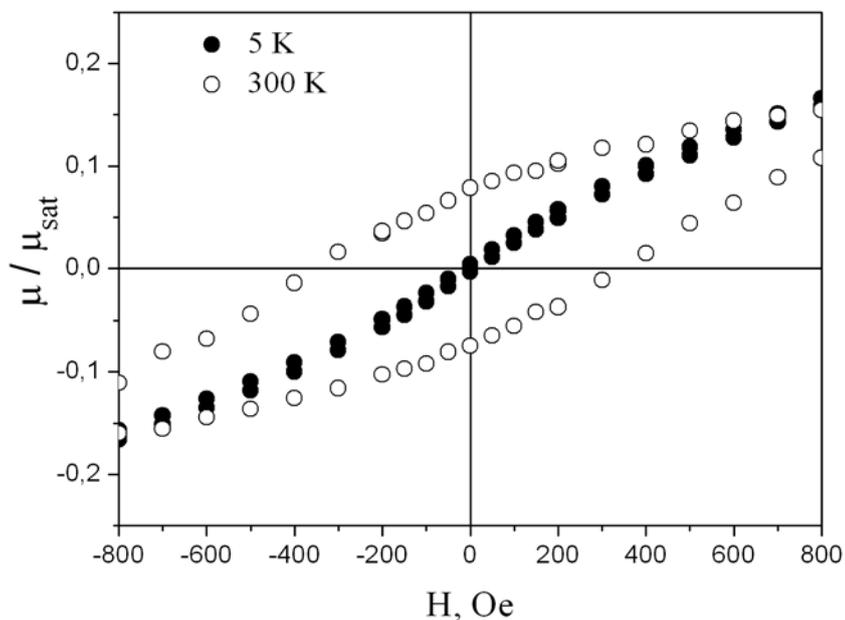
A discussão a seguir refere-se ao conjunto de amostras preparadas por eletrodeposição pulsada potencioestática. As amostras deste conjunto de resultados caracterizam-se pela ausência da *exchange bias*. Consistentemente, as curvas do momento magnético em função da temperatura não apresentam o mínimo de momento magnético próximo a 50 K, um indicativo da presença de óxido de cobalto no eletrodepósito. Por outro lado, observamos comportamento similar da coercividade em função da temperatura, assim como da suscetibilidade magnética reversível.

A Tabela 5.3 traz as condições de preparação das amostras  $\mathbb{E}$  e  $\mathbb{F}$ . A amostra  $\mathbb{E}$  foi preparada em uma *template* com diâmetro médio de poro igual a 250 nm, enquanto a amostra  $\mathbb{F}$  em uma *template* com diâmetro médio de 100 nm. Uma vez que a altura máxima dessas membranas era de 1  $\mu\text{m}$  e assumindo que os poros foram completamente preenchidos, as amostras  $\mathbb{E}$  e  $\mathbb{F}$  são compostas por fios de cobalto de razões de aspecto máximas iguais 4 e 10, respectivamente. Estes valores de razão de aspecto são baixos comparados com os valores relatados na literatura para nanofios metálicos e, como veremos a seguir, influenciarão significativamente a contribuição anisotrópica de forma.

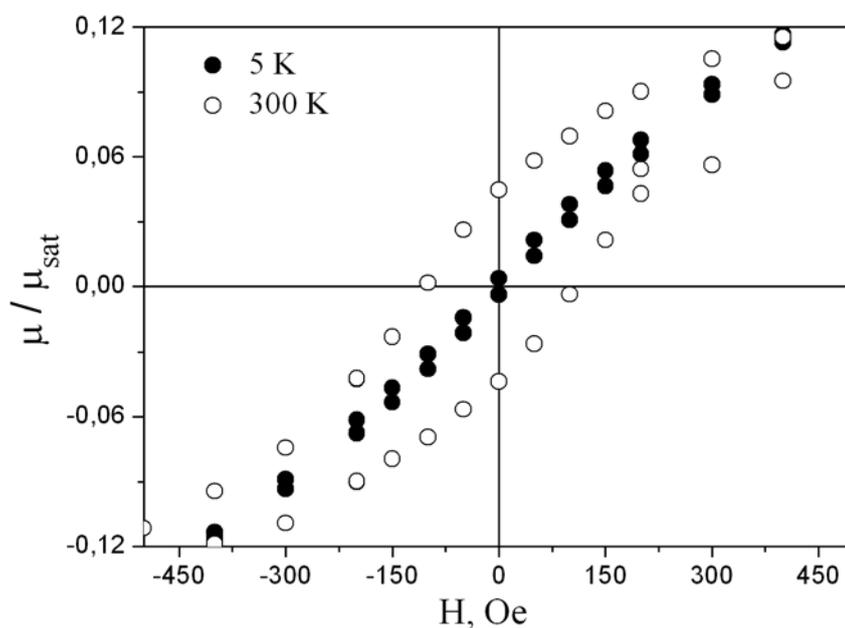
Tabela 5.3: Rotinas de Preparação das Amostras Fe G.

Amostra	F	G
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 M
Primeira Anodização	120 V, 3 h	60 V, 3 h
	20 <sup>o</sup> C	15 <sup>o</sup> C
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,4 M + CrO <sub>3</sub> 0,2 M	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,4 M + CrO <sub>3</sub> 0,2 M
Remoção Química	1 h 30 min	1 h 30 min
	60 <sup>o</sup> C	60 <sup>o</sup> C
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 M
Segunda Anodização	120 V, 3 h	60 V, 1 h 30 min
	20 <sup>o</sup> C	15 <sup>o</sup> C
Ataque Químico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1 M , 1h, 30 <sup>o</sup> C	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 M, 45 min, 30 <sup>o</sup> C
<b>Características da <i>template</i><sup>1</sup></b>	<b><math>D_p = 250 \text{ nm}</math> e <math>t_T = 1 \mu\text{m}</math></b>	<b><math>D_p = 100 \text{ nm}</math> e <math>t_T = 1 \mu\text{m}</math></b>
	CoSO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1 M	CoSO <sub>4</sub> 0,1 M + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,1 M
	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, 25 <sup>o</sup> C	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, 25 <sup>o</sup> C
Eletrodeposição de Co	$E_{on} = -6 \text{ V}$ , $t_{on} = 25 \text{ ms}$	$E_{on} = -4 \text{ V}$ , $t_{on} = 1 \text{ s}$
	$E_{off} = 1 \text{ V}$ , $t_{off} = 10 \text{ s}$	$E_{off} = 1 \text{ V}$ , $t_{off} = 10 \text{ s}$
	Número de pulsos: 1200	Número de pulsos: 400

<sup>1</sup>Onde  $D_p$  é o diâmetro médio dos poros e  $t_T$ , a espessura da *template*.



(a) Amostra E



(b) Amostra F

Figura 5.25: Momento magnético normalizado pelo seu valor de saturação ( $\frac{\mu}{\mu_{sat}}$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelamente à superfície da (a) amostra E e (b) amostra F. Ciclos de histerese obtidos a 5 K (símbolo cheio) e 300 K (símbolo vazio).

A Figura 5.25 apresenta a região central das curvas de momento magnético normali-

zado pelo seu valor de saturação em função do campo magnético aplicado obtidas a 5 K e 300 K para as amostras  $\mathbb{E}$  (Figura 5.25a) e  $\mathbb{F}$  (Figura 5.25b). Observa-se claramente que o campo coercivo obtido a 5 K é muito baixo, 10 Oe, para ambas as amostras. Isto significa que a 5 K o material não apresenta histerese magnética. Por outro lado, o campo coercivo a 300 K é da ordem de 350 Oe para a amostra  $\mathbb{E}$  e 100 Oe para a amostra  $\mathbb{F}$ . A ausência de histerese magnética a 5 K permite inferir que, nesta condição, o material apresenta elevada suscetibilidade magnética (magneticamente "mole"), uma vez que a energia necessária para reverter a magnetização do sistema é praticamente nula. Frequentemente observa-se que o campo coercivo diminui com o aumento da temperatura.

A propriedade chave que controla a coercividade ( $H_C$ ) de um material é a anisotropia magnética, a qual é a soma de diferentes contribuições. Para um único nanofio, contribuições de anisotropia de forma, magnetocristalina e magnetoelástica devem ser consideradas. A anisotropia de forma para um nanofio isolado de elevada razão de aspecto é bastante significativa, por que elevadas razões de aspecto levam à significativa diferença no fator de demagnetização.

Com relação à anisotropia magnetocristalina, dependendo da simetria do material, anisotropias cúbicas ou uniaxiais podem estar presentes, as quais são descritas por constantes de anisotropia magnetocristalina. O campo de anisotropia pode variar de uma fração de um Oe a alguns  $kOe$ . Em nanofios sem orientação preferencial, a anisotropia magnetocristalina pode competir com a anisotropia de forma. Esta é a razão para os baixos valores de coercividade observados em nanofios de Co isotrópicos [156]. Finalmente, a anisotropia magnetoelástica é a anisotropia induzida por uma tensão externa sobre o material, esta é a anisotropia resultante do efeito magnetoelástico inverso.

A suscetibilidade magnética será aumentada ou reduzida dependendo do sinal do produto entre o coeficiente de magnetostricção ( $\lambda$ ) e tensão mecânica ( $\sigma$ ),  $\lambda \sigma > 0$  ou  $\lambda \sigma < 0$  [187]. A tensão terá induzido uma anisotropia magnética. Esta descrição é válida para o caso de tensão mecânica aplicada a um único eixo: tensão uniaxial. Quando se trata de um material policristalino o problema é ainda mais complicado, uma vez que uma descrição magnetostrictiva isotrópica não é a mais adequada. Apesar desta limitação, utilizaremos essa abordagem para uma descrição aproximada do comportamento magnético

observado.

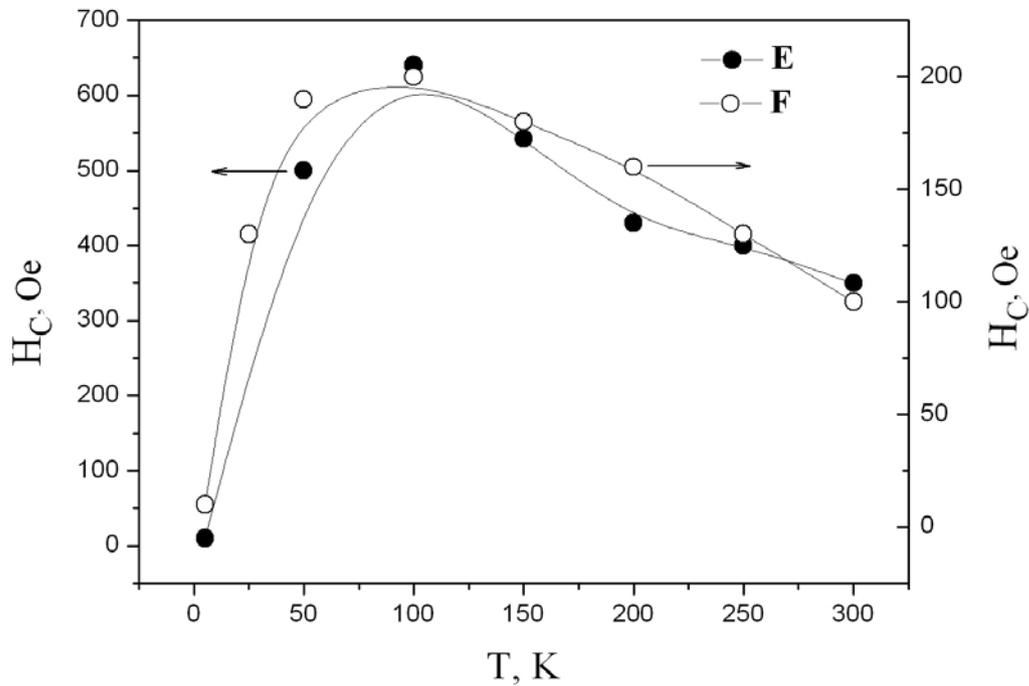
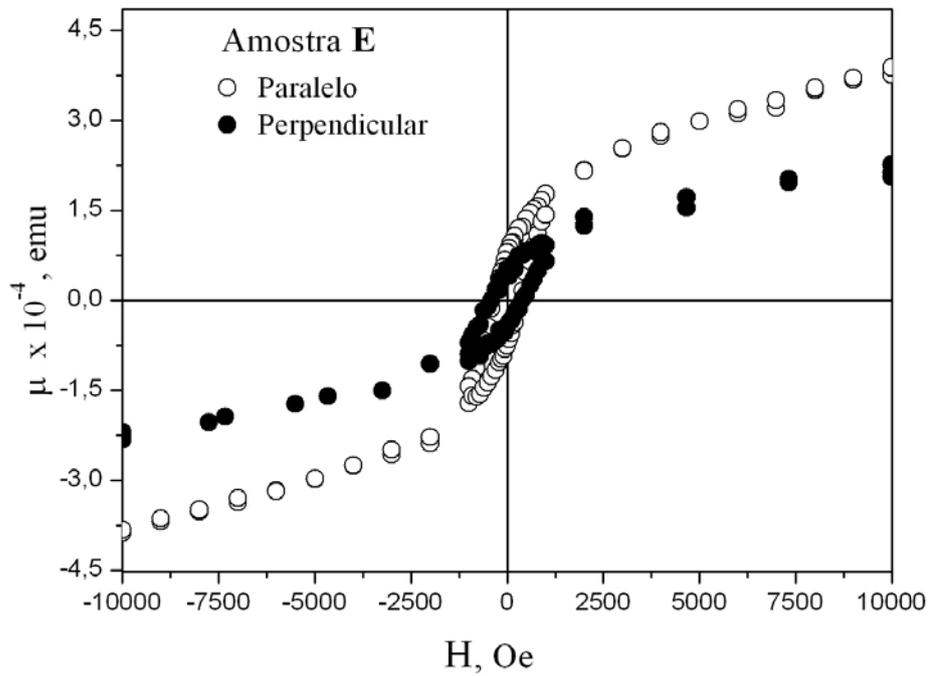
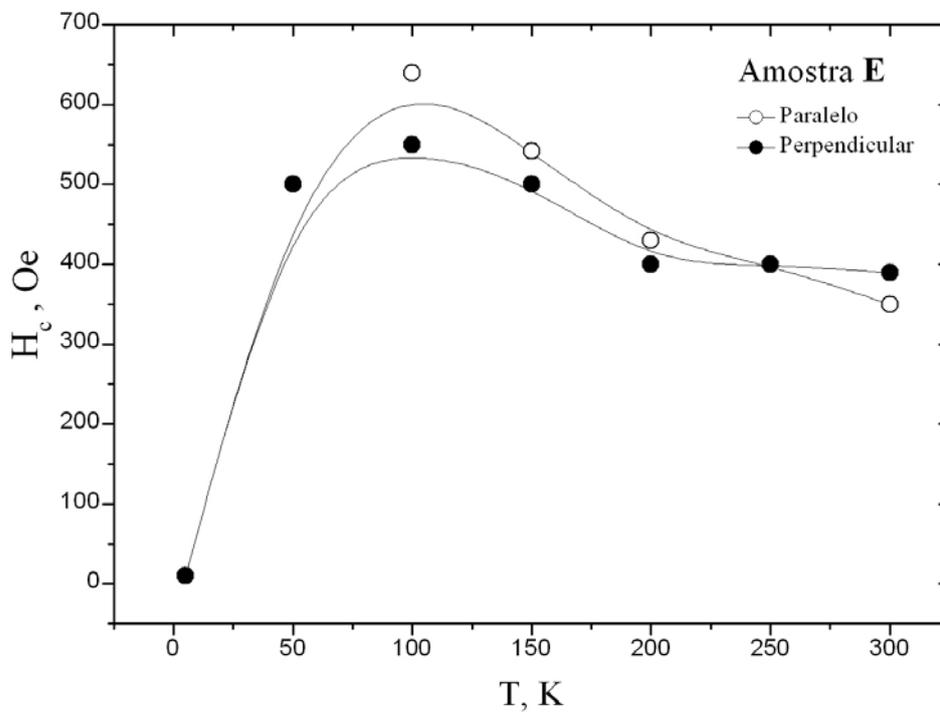


Figura 5.26: Campo coercivo,  $H_C = -H_{C1} = H_{C2}$ , em função da temperatura (T) em que foram realizados os ciclos de histerese ZFC para as amostras  $\mathbb{E}$  (símbolo cheio) e  $\mathbb{F}$  (símbolo vazio). Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra. As linhas são guias para os olhos.

Uma vez que, neste caso, a origem de tensões mecânicas deve ser o resfriamento do conjunto  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa/ $\text{Al}$ , o comportamento do campo coercivo em função da temperatura foi analisado. Foram realizados ciclos de histerese entre 5 K e 300 K, com um incremento de 50 K. Os resultados obtidos estão graficados na Figura 5.26. Assim como observado para a amostra  $\mathbb{A}$ , a curva de  $H_C$  em função da temperatura apresenta um máximo em torno de 100 K. O campo coercivo aumenta com a redução da temperatura até 100 K. A partir deste ponto, cai significativamente. O comportamento de  $H_C$ , em baixas temperaturas, sugere, além do efeito magnetoelástico, que o eixo fácil de magnetização, abaixo de 100 K, seja aquele perpendicular ao eixo dos nanofios. Enquanto que em temperaturas maiores, este seria o eixo difícil de magnetização.



(a)



(b)

Figura 5.27: (a) Momento magnético ( $\mu$ ) em função do campo magnético ( $H$ ) aplicado paralelo (símbolo vazio) e perpendicular (símbolo cheio) à superfície da amostra  $\mathbb{E}$ . Ciclos de histerese obtidos a 300 K. (b) Campo coercivo,  $H_C = -H_{C1} = H_{C2}$ , em função da temperatura ( $T$ ) para a amostra  $\mathbb{E}$ . Campo magnético aplicado paralelo (símbolo vazio) e perpendicular (símbolo cheio) à superfície da amostra. As linhas são guias para os olhos.

Para verificar a hipótese anterior de uma mudança do eixo fácil de magnetização, foram realizados ciclos de histerese entre 5 K e 300 K com o campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, ou seja, paralelo ao eixo dos fios. A Figura 5.27 apresenta em (a) curvas do momento magnético em função do campo aplicado paralela e perpendicularmente à superfície da amostra e, em (b) o campo coercivo em função da temperatura em ambas as configurações, paralelo e perpendicular. Observa-se que não há diferença de comportamento de  $H_C$  quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra. Em ambas as configurações, o campo coercivo apresenta comportamento e magnitude similares. Portanto, este resultado não pode ser atribuído à uma mudança de eixo fácil de magnetização como havia sido sugerido inicialmente.

Os fatos experimentais acima apontam para um efeito devido unicamente à anisotropia magnetoelástica. Neste caso, para explicar a dependência, não esperada, da coercividade com a temperatura é preciso considerar as diferenças no coeficiente de expansão térmica dos materiais que compõem o sistema: alumínio (Al), alumina anódica ( $Al_2O_3$ ) e o cobalto (Co). A Figura 5.28 traz uma representação esquemática da amostra que foi caracterizada magneticamente indicando as deformações resultantes do resfriamento do conjunto: *template* de alumina anódica preenchida com cobalto.

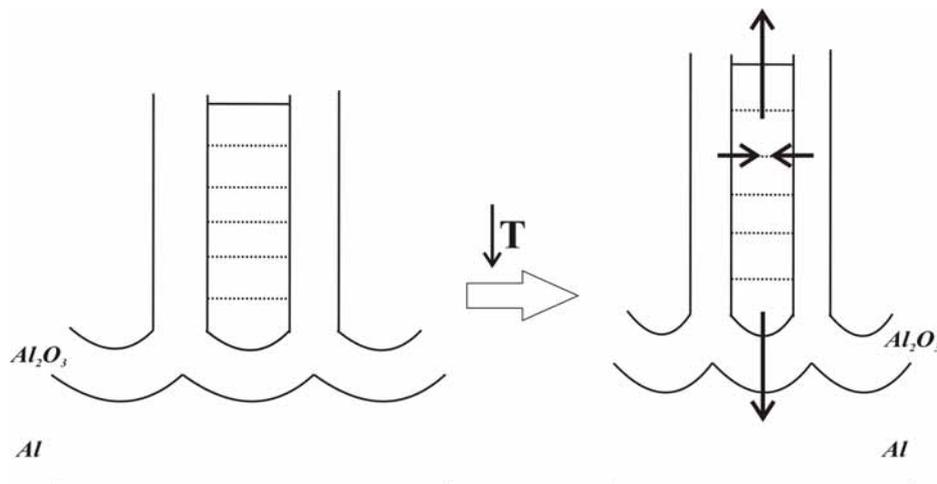


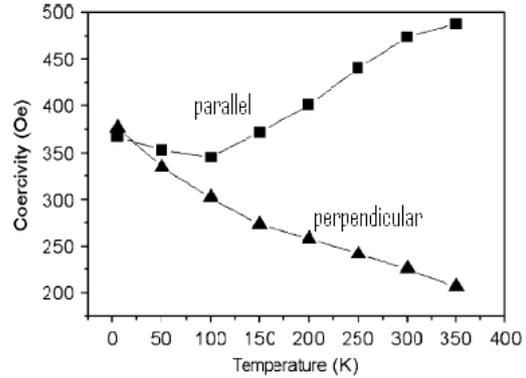
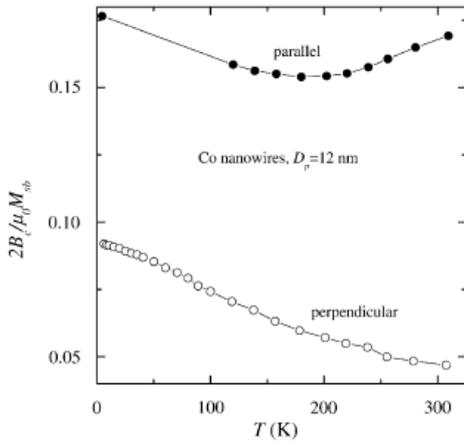
Figura 5.28: Diagrama esquemático da tensão atuando sobre o nanofio de cobalto dentro da *template* de alumina anódica porosa durante o resfriamento do conjunto Co/ $Al_2O_3$  porosa/Al. As setas indicam a deformação resultante.

O coeficiente de expansão térmica do Al ( $\alpha_{Al} = 23,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) é maior que o do

cobalto ( $\alpha_{Co} = 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) e da alumina ( $\alpha_{alumina} = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Uma vez que  $\alpha_{Al} > \alpha_{Co} > \alpha_{alumina}$  e os eletrodepósitos foram preparados a  $25^\circ\text{C}$  (298 K), haverá uma tensão compressiva dentro da *template* durante o resfriamento. Esta tensão compressiva resultará na expansão do nanofio ao longo do eixo do mesmo. Os resultados apresentados sugerem que a contribuição da componente magnetoelástica à energia total do sistema é significativa, apenas abaixo de 100 K. A análise da dependência do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) do cobalto com a temperatura mostra que  $\alpha$  diminui significativamente com a temperatura a partir de 100 K, entre 20 K e 0 K a variação de  $\alpha$  é praticamente nula [188]. Isto significa que a capacidade de deformação (expansão ou contração) do cobalto não é significativa a temperaturas tão baixas. Para uma análise completa é preciso conhecer as funções  $\alpha(T)$  para o alumínio e a alumina. A presença de uma anomalia a baixas temperaturas poderia explicar a mudança de comportamento devido a um efeito indireto da expansão/contração desses materiais (alumínio e alumina) sobre o nanofio de cobalto.

É importante destacar que a presença do efeito magnetoelástico é a confirmação do confinamento do cobalto no interior dos poros da *template* de alumina, uma vez que, como observado por Kato *et al.* [189], a diminuição da coercividade em baixas temperaturas é minimizada significativamente quando a alumina é removida parcialmente.

Paulus *et al.* [190] em um estudo sobre anisotropia magnética de nanofios de Co, Fe e Ni a baixas temperaturas relatam um comportamento de  $H_C$  para os nanofios de Co, com diâmetro menor que 50 nm, completamente diferente. A Figura 5.29a apresenta a dependência do campo coercivo reduzido para nanofios de Co com diâmetro de 12 nm. Quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo do nanofio, o campo coercivo não diminui monotonicamente com o aumento da temperatura, a curva apresenta um mínimo. Por outro lado, quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo do nanofio,  $H_C$  diminui com a temperatura. Os autores atribuem este último comportamento aos efeitos da diminuição da anisotropia magnetocristalina com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas, tanto  $H_C^{\parallel}$  quanto  $H_C^{\perp}$ , diminuem com a temperatura devido ao efeito térmico sobre a barreira energética da anisotropia. Em temperaturas mais elevadas, a anisotropia de forma com seu eixo fácil orientado na direção paralela torna-se mais significativa, provocando o aumento de  $H_C^{\parallel}$  e a redução de  $H_C^{\perp}$ .



(a) Nanofios de Co de 12 nm de diâmetro

(b) Nanofios de Ni com 55 nm de diâmetro

Figura 5.29: (a) Campo coercivo reduzido em função da temperatura para nanofios de Co de 12 nm de diâmetro [190] e (b) Campo coercivo em função da temperatura para um arranjo de nanofios de Ni de 55 nm de diâmetro [191].

Analisando o comportamento da suscetibilidade magnética reversível ( $\chi_{rev}$ ), obtida a partir da inclinação do ciclo de histerese próximo à magnetização remanente ( $H \rightarrow 0$ ), dada por  $\frac{\partial \mu}{\partial H} H \rightarrow 0$ , e da quadratura do ciclo de histerese, dada por  $\frac{\mu_{rem}}{\mu_{sat}}$  em função da temperatura, em ambas as direções, perpendicular e paralelo ao eixo do nanofio, os autores concluíram que o comportamento de  $H_C$  versus a temperatura é determinado pela competição entre a anisotropia de forma e a anisotropia magnetocristalina dependente da temperatura.

Vázquez *et al.* [191] observaram comportamento similar para nanofios de Ni com 55 nm de diâmetro (Figura 5.29b). Assim como Paulus *et al.* [190], os autores atribuem o comportamento de  $H_C$  versus T, quando o campo magnético aplicado paralelo ao eixo do nanofio, ao aumento da anisotropia de forma, a qual tem seu eixo fácil de magnetização orientado paralelo ao eixo do nanofio. Por outro lado, segundo os autores, as mudanças drásticas observadas para baixas temperaturas, quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo do nanofio, devem-se, provavelmente, à uma variação significativa da anisotropia magnetoelástica devido ao caráter magnetostrictivo do Ni. Finalmente, os autores [191] não fazem nenhuma referência ao comportamento da suscetibilidade magnética reversível do sistema em função da temperatura. Com relação aos nanofios de Ni,

com diâmetros de 12, 25 e 50 nm, Paulus *et al.* [190] observaram que  $H_C$  diminui com o aumento da temperatura em ambas as configurações, isto é, com o campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao eixo do nanofio.

A suscetibilidade magnética reversível traz informações sobre a intensidade da anisotropia total, por este motivo sua análise pode ser útil para o conhecimento das diferentes contribuições à anisotropia total do sistema. A Figura 5.30 apresenta a suscetibilidade magnética reversível ( $\chi_{rev}$ ) em função da temperatura para ambas as configurações, perpendicular e paralelo à superfície da amostra  $\mathbb{E}$ . A Figura 5.31 apresenta  $\chi_{rev}$  em função da temperatura para as amostras  $\mathbb{A}$ ,  $\mathbb{E}$  e  $\mathbb{F}$ , cujos ciclos de histerese foram realizados com o campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra. Lembrando que o comportamento do campo coercivo em função da temperatura referente à amostra  $\mathbb{A}$  já havia sido apresentado.

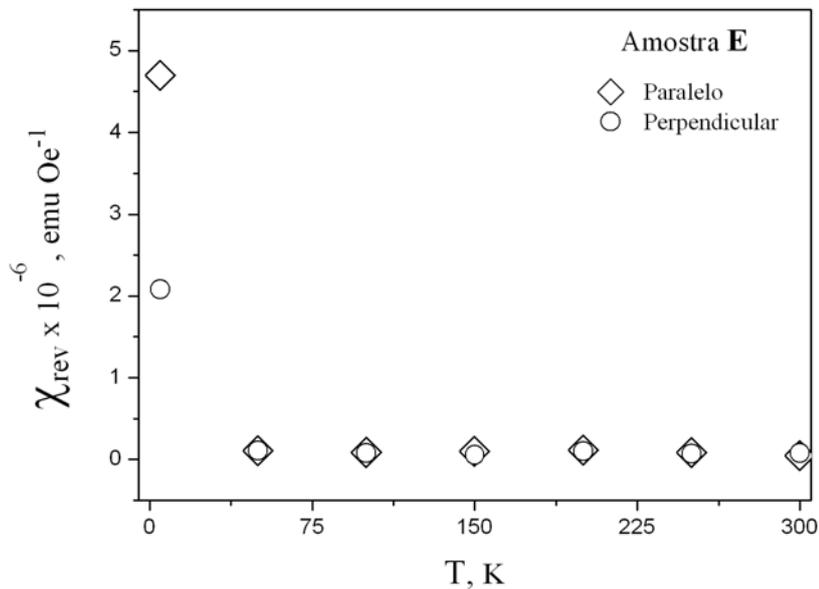


Figura 5.30: Suscetibilidade magnética reversível,  $\chi_{rev}$ , em função da temperatura ( $T$ ). Campo magnético aplicado paralelo (losango) e perpendicular (círculo) à superfície da amostra  $\mathbb{E}$ .

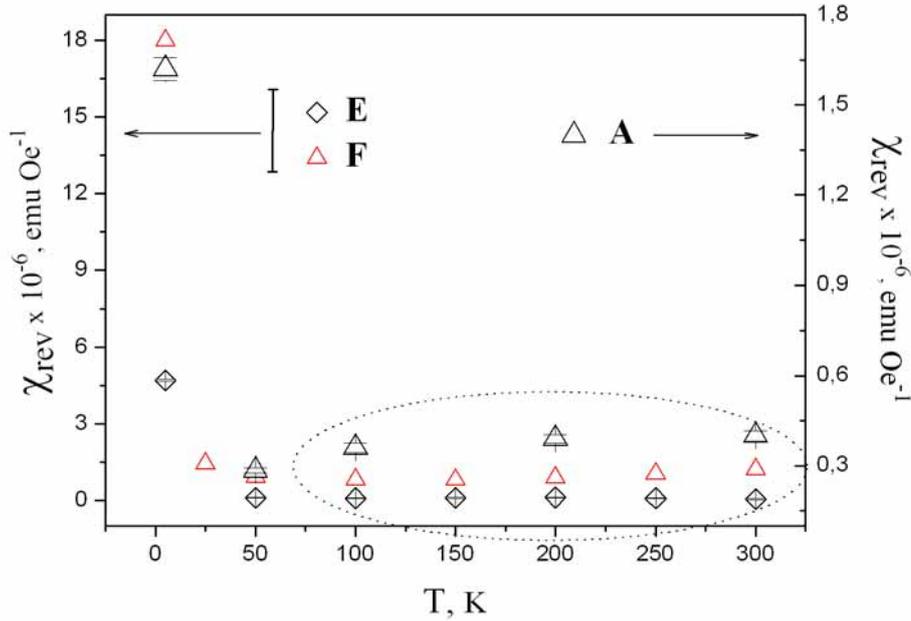


Figura 5.31: Suscetibilidade magnética reversível,  $\chi_{rev}$ , em função da temperatura ( $T$ ). Resultados referentes às amostras **A**, eixo à direita; **E** e **F**, ambas no eixo à esquerda. Campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra.

Observa-se, claramente, que  $\chi_{rev}$  se mantém constante acima de 50 K para todas as amostras e em ambas as configurações. A partir de 50 K, a suscetibilidade aumenta significativamente. Paralelamente, a coercividade diminui. O máximo da curva da coercividade em função da temperatura referente à amostra **A** é observado próximo a 50 K, enquanto que para as amostras **E** e **F**, este é deslocado para 100 K. No entanto, a análise do comportamento da suscetibilidade magnética reversível na faixa de temperatura investigada, revela que o comportamento acima de 50 K é o mesmo para todas as amostras, ou seja, acima de 50 K a suscetibilidade magnética reversível se mantém constante.

Os resultados apresentados permitem duas conclusões importantes. A primeira é que este arranjo de nanofios de Co não apresenta anisotropia de forma, uma vez que não se observa mudança de comportamento quando o campo é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, ou seja, paralelo ao eixo do nanofio. Considerando que a anisotropia de forma tem seu eixo fácil orientado ao longo do eixo do nanofio, em temperatura mais elevadas quando a anisotropia cristalina cai significativamente, a anisotropia de forma seria favorecida. A ausência de anisotropia de forma pode ser resultado da baixa razão de

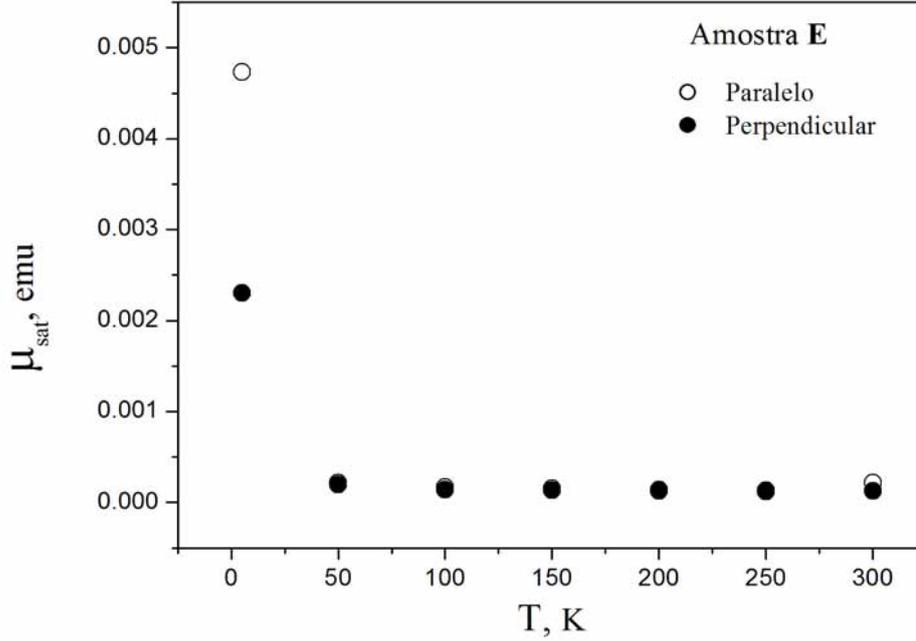


Figura 5.32: Magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) em função da temperatura ( $T$ ). Resultados referentes às amostras  $\mathbb{E}$ . Campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à superfície da amostra.

aspecto dos eletrodepósitos de cobalto preparados. A segunda, abaixo de 50 K a anisotropia magnetoelástica compete com a anisotropia cristalina. Embora a anisotropia cristalina aumente muito com a diminuição da temperatura, observa-se uma queda significativa da coercividade a partir de 50 K, a qual é uma somatória de todas as contribuições anisotrópicas. Logo, a contribuição da anisotropia magnetoelástica está atuando no sentido oposto ao da anisotropia cristalina e, além disso, deve ser muito mais significativa.

Consideremos o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura, o qual é apresentado na Figura 5.32, e a expressão para o campo coercivo, segundo a teoria da tensão, dada pela Equação 5.15:

$$H_C \simeq \pi \left( \frac{\lambda_S \Delta \sigma}{M_{sat}} \right) \frac{\delta}{l}$$

Neste caso, o produto  $\lambda_S \Delta \sigma$  é positivo, por que  $\lambda_S < 0$  (e a tensão é compressiva ( $\sigma < 0$ )). A partir de 100 K, o produto  $\lambda_S \Delta \sigma$  aumentará por que a compressão torna-se mais intensa com a redução da temperatura. Consequentemente, o campo coercivo

aumentaria a partir de 100 K. No entanto,  $H_C$  diminui significativamente nesta faixa de temperatura. Logo, este comportamento deve ser resultado do comportamento de  $M_{sat}$  em função da temperatura. É preciso considerar que a razão  $\delta/l$  pode ser significativamente pela tensão compressiva sobre o cobalto.

## 5.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo foram apresentados os principais resultados referentes à caracterização magnética dos eletrodepósitos de cobalto preparados em *templates* de AAP. Quanto às suas propriedades magnéticas, as amostras apresentaram dois comportamentos magnéticos distintos e igualmente complexos: *exchange bias* e magnetoelasticidade. O método de preparação, eletrodeposição pulsada galvanostática e potenciostática, foi determinante para o comportamento magnético observado. O método de eletrodeposição pulsada galvanostática levou à preparação de eletrodepósitos de cobalto cujo comportamento magnético foi marcado pelo fenômeno de *exchange bias* paralelamente ao efeito magnetoelástico. Já as amostras preparadas por eletrodeposição pulsada potenciostática apresentaram apenas o comportamento magnetoelástico.

Com relação ao fenômeno de *exchange bias*, conclui-se, a partir das curvas de momento magnético em função da temperatura, que os eletrodepósitos apresentam óxido de cobalto, conseqüentemente se formaram interfaces FM (cobalto)/AFM (óxido de cobalto). Mas, estas interfaces são condição necessária, mas não suficiente, para o aparecimento do fenômeno de *exchange bias*. Os valores do campo de *exchange*, o qual é uma medida direta da anisotropia associada à *exchange bias*, observados neste trabalho são significativamente menores que aqueles relatados na literatura para os sistemas Co/CoO.

Além do deslocamento de  $H_{C1}$ , observamos também a expansão do ciclo, resultando na assimetria dos ciclos de histerese FC. Paralelamente ao desaparecimento da *exchange bias*, campo de *exchange* nulo, a simetria dos ciclos de histerese é observada. Este comportamento está relacionado, provavelmente, às diferenças na forma como a magnetização é revertida na presença da anisotropia de *exchange bias* em ambas as direções de varredura do campo magnético.

Finalmente, a temperatura de bloqueio observada é menor que a temperatura de Néel do óxido de cobalto antiferromagnético. Este resultado é consequência da dependência da  $T_N$  com a espessura, quando se trata de uma camada muito fina,  $T_N$  pode ser significativamente diferente do seu valor relatado para o antiferro *bulk*.

As amostras preparadas por eletrodeposição pulsada potencioestática apresentaram um comportamento não esperado do campo coercivo em função da temperatura. O campo coercivo não cai com a diminuição da temperatura, a curva  $H_C$  versus  $T$  apresenta um máximo próximo a 100 K. A partir de 300 K, o campo coercivo aumenta com a temperatura até próximo a 100 K, neste ponto cai significativamente. O mesmo foi observado para a amostra A, a qual foi preparada por eletrodeposição pulsada galvanostática. A este comportamento, atribui-se o efeito magnetoelástico devido ao elevado caráter magnetostrictivo do cobalto e ao fato de que as demais anisotropias afetariam a coercividade de maneira oposta diante da variação de temperatura. O comportamento da suscetibilidade magnética reversível na faixa de temperatura investigada confirma a presença do efeito magnetoelástico.

Os resultados revelam a complexidade dos eletrodepósitos preparados e a dificuldade de analisar o comportamento magnético destes sistemas à luz das teorias existentes. Isto se deve, principalmente, ao fato de que os modelos propostos foram formulados considerando os casos mais simples de configuração de domínios magnéticos. As teorias para as contribuições magnetocristalina, magnetoelástica e de forma são problemas bem colocados para os casos de simetria cúbica, tensão isotrópica e geometria esférica, *etc.* Por esse motivo, é preciso considerar uma série de contribuições separadamente para uma descrição aproximada do comportamento magnético destes materiais.

# Capítulo 6

## Considerações Finais

Nesta tese de doutorado foram apresentados os resultados referentes à investigação do processo de eletrodeposição de cobalto em *templates* de alumina anódica porosa. Dentro deste contexto, o trabalho foi dividido em quatro etapas principais: (i) preparação de membranas de alumina anódica porosa utilizando o método de anodização galvanostática; (ii) simulação computacional da eletrodeposição de metais em *templates* porosas; (iii) eletrodeposição de cobalto em alumina anódica porosa e, finalmente, (iv) investigação das propriedades magnéticas dos eletrodepósitos de cobalto. Considerando esta estrutura, assim como foi apresentado a longo da tese, segue a sumarização dos principais conclusões deste trabalho.

A primeira parte do trabalho (Capítulo 2) consistiu em explorar os mais diversos arranjos experimentais para a preparação de *templates* de alumina anódica porosa utilizando o modo galvanostático, uma vez que o método potencioestático tem sido o mais empregado. Os resultados mostraram que é possível preparar membranas de alumina anódica com elevado grau de ordenamento utilizando o método galvanostático.

A breve investigação da cinética de crescimento da alumina porosa, a partir das curvas de anodização e microscopia de varredura, esclarece que não existe uma transição abrupta do crescimento de filme de óxido compacto, do tipo barreira, para a formação da estrutura porosa. A formação dos poros inicia-se ainda na região linear da curva de anodização, a qual foi sempre identificada como a região onde ocorre apenas a formação do óxido do tipo barreira. Finalmente, concluímos (esquema da Figura 2.35) que o crescimento do

óxido ocorre para dentro do metal e para dentro da solução. A última conclusão não significa que existe reação na superfície do filme de óxido e também não quer dizer que a formação dos poros iniciar-se-á após o crescimento de toda a espessura da membrana. O desenvolvimento dos poros e o espessamento do filme ocorrem paralelamente: o processo de dissolução na base do poro e ao longo das paredes coordenado à formação do óxido na interface metal/óxido são os responsáveis pela manutenção da estrutura porosa da alumina.

Por fim, naquele capítulo, é importante destacar a versatilidade do sistema no que se refere às possibilidades de preparação de novas arquiteturas em alumina anódica porosa como as sub-redes porosas observadas, as quais foram preparadas utilizando a versão galvanostática do método de anodização em duas etapas. A obtenção desta morfologia, a partir de placas de alumínio, foi descrita pela primeira vez nesta tese de doutorado. A análise multivariada, utilizando planejamento fatorial, permitiu concluir que o tempo da primeira anodização é o parâmetro mais importante, o qual está relacionado com a formação de padrões geométricos estáveis durante a primeira anodização.

Na segunda etapa do trabalho, optamos pela investigação teórico/computacional do processo de eletrodeposição de metais em *templates* porosas com o objetivo de obter informações relevantes sobre o problema físico da redução de íons metálicos no interior de um semicondutor poroso, como a alumina. Esta etapa prévia, permitiu identificar as melhores condições experimentais e, principalmente, foi muito importante para discutir aspectos fundamentais do processo de deposição de metais em sistemas porosos, discussão esta que não havia sido apresentada na literatura.

Nesta etapa, foi desenvolvido e simulado um modelo bidimensional para a eletrodeposição de metais em sistemas porosos. O modelo considera um único pulso potencioestático aplicado a um único poro. A distribuição de potencial no interior do filme de óxido foi calculada utilizando a equação de Laplace. A equação de difusão foi usada para descrever o transporte das espécies eletroativas no interior do poro. A solução simultânea das equações acima, acopladas por uma condição de contorno dependente do tempo (cinética de transferência de carga na interface - Equações 3.34 e 3.35), permitiu calcular as distribuições de potencial e corrente em toda a *template*.

As simulações computacionais mostram a interação entre os gradientes de concentração no interior dos poros e a distribuição de campo elétrico no interior do óxido. A distribuição de potencial se ajusta dinamicamente às novas condições de contorno induzidas pelos gradientes de concentração. Esta interação permitiu entender a deposição superficial e é consistente com o efeito *catch up*. Segundo os resultados simulados, os gradientes difusionais têm duas funções importantes e opostas. Por um lado, eles são importantes para um preenchimento uniforme durante a eletrodeposição em uma membrana com significativas diferenças na espessura da camada barreira devido a procedimentos não isotrópicos de afinamento. Neste caso, os gradientes difusionais uniformizam o preenchimento por toda membrana via efeito "*catch up*". Por outro lado, os gradientes difusionais são responsáveis pelo rearranjo da distribuição de potencial levando à indesejável deposição na superfície da *template* próximo à boca do poro.

A implementação de um domínio espacial contendo três poros, cuja análise foi feita sobre o poro central, mostrou que a variação da densidade de corrente ao longo da base do poro é um fato e que esta surge devido à distribuição de concentração de espécies eletroativas nesta região do domínio. Estes efeitos surgem porque a distribuição de potencial na região que separa o poro central dos seus vizinhos é completamente distinta daquela observada nos limites à esquerda e à direita do domínio espacial.

Embora tenha sido empregado um modelo simples, foi possível discutir aspectos importantes da eletrodeposição em *templates* porosas. Isto porque, os eventos decisivos para o crescimento do eletrodepósito são definidos ainda no início da deposição. Esta etapa do trabalho revelou que a grande diferença entre o comportamento em um domínio espacial com um único poro e este com três poros, está na distribuição de potencial. Para um mesmo valor de resistividade do óxido, a distribuição de potencial é mais uniforme em um domínio espacial contendo três poros que em um domínio espacial contendo um único poro. Este resultado sugere que o ideal seria utilizar *templates* com resistividade muito elevadas ( $\Psi \rightarrow \infty$ ) o que permitiria manter o sobrepotencial para a redução de íons metálicos concentrado próximo à base do poro, evitando o consumo ao longo das paredes dos poros ainda no início da eletrodeposição. No entanto, esta não é uma condição simples de ser alcançada experimentalmente, uma vez que ainda que fosse possível

preparar uma *template* com resistividade muito elevada, as restrições difusionais impostas por suas dimensões reduzidas induziriam à uniformidade da distribuição de potencial. Logo, a melhor alternativa seria empregar curtos pulsos de corrente/potencial durante a eletrodeposição quando se trata de uma *template* não vazada, isto reduziria os efeitos de transporte de massa concomitantemente à distribuição de potencial em uma *template* com muitos poros.

Os *insights* resultantes da investigação computacional discutidos acima permitiram a realização da terceira parte do trabalho de doutorado. Nesta fase foram preparados os eletrodépósitos de cobalto em *templates* de AAP. Os eletrodépósitos foram preparados por eletrodeposição pulsada no modo galvanostático e potenciostático. O capítulo 4 se concentra em aspectos experimentais referentes à preparação do eletrodépósitos de cobalto.

A caracterização magnética dos eletrodépósitos de cobalto constitui a quarta parte principal da tese (Capítulo 5). Esta etapa do trabalho ressalta a versatilidade do método eletroquímico para a preparação de materiais magnéticos. Foram preparadas amostras que apresentam dois comportamentos magnéticos distintos: *exchange bias* e magnetoelasticidade. O método de preparação, eletrodeposição pulsada galvanostática e pulsada potenciostática, foi determinante para o comportamento magnético observado. O método de eletrodeposição pulsada galvanostática permitiu a preparação de eletrodépósitos de cobalto, cujo comportamento magnético caracteriza-se pela *exchange bias*, devido à formação de óxido de cobalto, paralelamente ao efeito magnetoelástico. Enquanto que as amostras preparadas por eletrodeposição pulsada potenciostática, apresentaram apenas o comportamento magnetoelástico.

O comportamento de *exchange bias* é atribuído à presença do óxido de cobalto antiferromagnético, que leva à formação de interfaces FM (Co)/AFM (CoO) cujo acoplamento resulta no aumento do campo coercivo ( $H_{C1}$ ) nos ciclos de histerese FC. Além do deslocamento de  $H_{C1}$ , observamos também a expansão do ciclo FC (Figuras 5.21a e 5.17b), o que resultou na assimetria dos respectivos ciclos. A simetria dos ciclos FC é observada apenas quando o campo de *exchange* torna-se nulo. Este comportamento está relacionado, provavelmente, às diferenças na forma como a magnetização é invertida na presença da

anisotropia de *exchange bias* em ambas as direções de varredura do campo magnético.

As amostras preparadas por eletrodeposição pulsada potencioestática apresentaram um comportamento não esperado do campo coercivo em função da temperatura. Assim como observado para a amostra  $\mathbb{A}$ , o campo coercivo não cai com a diminuição da temperatura, a curva  $H_C$  versus  $T$  apresenta um máximo próximo a 100 K (Figuras 5.26 e 5.27).

O resultados apresentados neste capítulo revelaram a complexidade dos depósitos de cobalto preparados por eletrodeposição pulsada, a qual se reflete no comportamento magnético dos mesmos. Esta dificuldade está relacionada a aspectos morfológicos e estruturais do material. Por exemplo, sabe-se que em nanofios com forma cilíndrica perfeita a anisotropia é fracamente dependente da temperatura, porque a anisotropia de forma, que é a predominante, depende pouco da temperatura. Sendo assim, o comportamento anômalo do campo coercivo deve ser resultado de uma anisotropia adicional que depende fortemente da temperatura. Neste caso, atribuímos este resultado à contribuição magnetoelástica à anisotropia total do material.

Apesar do forte apelo tecnológico da temática de preparação de eletrodepósitos de cobalto em dimensões tão reduzidas, os aspectos fundamentais relacionados ao preenchimento dos poros de *templates* de alumina foram os motivadores deste trabalho de doutorado. Por esse motivo, a tese teve como proposta avançar na compreensão do processo de eletrodeposição em um ambiente poroso cujas dimensões são da ordem de nanômetros e, paralelamente, mapear o comportamento magnético do material preparado. Neste sentido, as principais contribuições deste trabalho foram: (i) a apresentação de uma janela de condições experimentais na qual é possível preparar membranas de alumina anódica porosa com duas distribuições de poro diferentes, resultante da sobreposição de redes porosas com parâmetros geométricos distintos; (ii) a proposta de modelar e simular a eletrodeposição em sistemas porosos ainda que utilizando um modelo simples, uma abordagem que não havia sido apresentada antes, embora a temática de preparação de nanofios seja bastante difundida entre a comunidade científica de ciências de materiais e, finalmente, (iii) a preparação de eletrodepósitos de cobalto cujos comportamentos magnéticos são marcados por uma anomalia no comportamento do campo coercivo com a temperatura, a qual não foi relatada para eletrodepósitos de cobalto.

# Referências Bibliográficas

- [1] DATTA, M. e LANDOLT, D., Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication, *Electrochimica Acta*, **45**, p. 2535-2558, 2000.
- [2] DATTA, M., Applications of electrochemical microfabrication: An introduction, *IBM Journal of Research and Development*, 42 (5), p. 563-567, 1998.
- [3] CHOI, J.; WEHRSPORN, R.B.; LEE, J. e GÖSELE, U., Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina, *Electrochimica Acta*, **49**, p. 2645-2652, 2004.
- [4] CHAPPELL, M.J. e LEACH, J.S.L., Passivity and breakdown of passivity of valve metals, p. 1003 em *Passivity Metals*, Ed. FRANKENTHAL, R.P. e KRUGER, J., Electrochemical Society, 1978.
- [5] VETTER, K.J., *Electrochemical Kinetics - Theoretical and Experimental Aspects*, Academic Press, New York, 1967.
- [6] PARKHUTIK, V. P.; ALBELLA, J. M. e MARTINEZ-DUART, J. M., Electrical Breakdown in Anodic Oxide Films n.23, c. 5, p. 315-391, Ed. Bockris, J. O'M. e White, R.E. e Conway, B.E., Plenum Press Publishing Corporation, 1992.
- [7] IKONOPISOV, S., Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, *Electrochimica Acta*, **22**, p. 1077-1082, 1977.
- [8] ALBELLA, J.M.; MONTERO, I. e MARTINEZ-DUART, J.M., Anodization and breakdown model of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, *Thin Solid Films*, **125**, p. 7-60, 1985.
- [9] DI QUARTO, F.; PIAZZA, S. e SUNSERI, C., A phenomenological approach to the mechanical breakdown of anodic oxide films on zirconium, *Corrosion Science*, **26**, p.213, 1986.
- [10] DIGGLE, J.W.; DOWNIE, T.C. e GOULDING, C.W., Anodic oxide films on aluminum, *Chemical Review*, **69**, p.365-405, 1969.
- [11] MARTIN, C.R., Nanomaterials - a membrane-based synthetic approach, *Science*, **266**, p.1961-1966, 1994
- [12] ITAYA, K.; SUGAWARA, S.; ARAI, K. e SAITO, S., Properties of porous anodic aluminum oxide films as membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **17**, p. 514-520, 1984.

- [13] SHAWAQFEH, A.T. e BALTUS, R., Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes, *Journal of Membrane Science*, **157**, p. 147-158, 1999.
- [14] KYOTANI, T.; XU, W.; YOKOYAMA, Y.; INAHARA, J.; TOUHARA, H. e TOMITA, A., Chemical modification of carbon-coated anodic alumina films and their application to membrane filter, *Journal of Membrane Science*, **196**, p.231-239, 2002.
- [15] SHINGUBARA, S., Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates, *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, p.17-30, 2003.
- [16] WEHRSPHON, R. e SCHILLING, J., Electrochemically prepared pore arrays for photonic crystal applications, *Materials Research Society Bulletin*, **26**, p. 623-626, 2001.
- [17] SAUER, G.; BREHM, G.; SCHNEIDER, S.; NIELSCH, K.; WEHRSPHON, R.; CHOI, J.; HOFMEISTER, H. e GÖSELE, H., Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays, *Journal of Applied Physics*, **91**, 3243, 2002.
- [18] NIELSCH, K.; MÜLLER, F.; LI, A.-P. e GÖSELE, U., Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition, *Advanced Materials*, **12**, p. 582-586, 2000.
- [19] CHOI, J.; SAUER, G.; NIELSCH, K.; WEHRSPHON, R. e GÖSELE, U., Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio, *Chemistry of Materials*, **15**, p. 776-779, 2003.
- [20] MIKULSKAS, I.; JUODKAZIS, S.; TOMASIUNAS, R. e DUMAS, J. G., Aluminum oxide photonic crystals grown by a new hybrid method, *Advanced Materials*, **13**, p. 1574-1577, 2001.
- [21] SHEASBY, P. e COOKE, W., The electrolytic colouring of anodized aluminum, *Transactions of the Insitute of Metal Finishing*, **52**, p.103-106, 1974.
- [22] BENGOUGH, C. e STUART, G., Patente Britânica registrada em 1923.
- [23] CABONI, Patente Italiana registrada em 1936.
- [24] KELLER, F.; HUNTER, M. e ROBINSON, D., Structural features of oxide coatings on aluminum, *Journal of Electrochemical Society*, **100**, p.411, 1953.
- [25] SULKA, G. D., Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, c. 1, IN: *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Ed. EFTEKHARI, A., Wiley - VCH, 2008, p. 1-116.
- [26] THOMPSON, G. e WOOD, G., Anodic films on aluminum, IN: *Treatise on Materials Science and Technology*, v.23, New York: Academic Press, 1983.
- [27] SHIMIZU, K.; KOBAYASHI, K.; THOMPSON, G.E. e WOOD, G., A novel marker for the determination of transport numbers during anodic barrier oxide growth on aluminum, *Philosophical Magazine B*, **64**, p. 345-353, 1991.
- [28] WOOD, G.C.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E. e SHIMIZU, K., A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, p. 74-83, 1996.

- [29] O'SULLIVAN, J.P., e WOOD, G.C., Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences*, **317**, p. 511-543, 1970.
- [30] HOAR, T.P. e MOTT, N.F., A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminum, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **9**, p. 97-99, 1959.
- [31] PARKHUTIK, V. P. e SHERSHULSKY, V., Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **25**, p. 1258-126, 1992.
- [32] PATERMARAKIS, G. e MOUSSOUTZANIS, K., Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium, *Electrochimica Acta*, **40**, p. 699-708, 1995.
- [33] PATERMARAKIS, G. e PAPANDREADIS, Study on the kinetics of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Al metal, *Electrochimica Acta*, **38**, p. 2351-2361, 1993.
- [34] PATERMARAKIS, G.; LENAS, P.; KARAVASSILIS, C. e PAPAYIANNIS, G., Kinectis of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Al metal, *Electrochimica Acta*, **36**, p. 709-725, 1991.
- [35] THAMIDA, S. e CHANG, H.-C., Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization, *Chaos*, **12**, p. 240-251, 2002.
- [36] MASUDA, H. e FUKUDA, K., Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structure of anodic alumina, *Science*, **268**, p. 1466-1468, 1995.
- [37] MASUDA, H.; MIZUNO, T.; BABA, N. e OHMORI, T., Fabrication of Pt microporous electrodes from anodic porous alumina and immobilization of GOD into their micropores, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **368**, p.33, 1994.
- [38] MASUDA, H.; YAMADA, H.; SATOH, M.; ASOH, H.; NAKAO, M. e TAMAMURA, T., Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, *Applied Physics Letters*, **71**, 2770-2772, 1997.
- [39] MASUDA, H.; HASEGAWA, F. e ONO, S., Self-ordering of a cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution, *Journal of Electrochemical Society*, **144**, L127-L130, 1997.
- [40] MASUDA, H.; YADA, K. e OSAKA, A., Self-ordering of cell configuration of Anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution, *Japanese Journal of Applied Physics*, **37**, L1340-L1342, 1998.
- [41] MASUDA, H.; YOTSUYA, M. e ISHIDA, M., Spatially selective metal deposition into a hole-array structure of anodic porous alumina using a microelectrode, *Japanese Journal of Applied Physics*, **37**, L1090, 1998.
- [42] BANDYOPADHYAY, S.; MULLER, A.; CHANG, H.; BANERJEE, G.; YAZHAKOV, Y.; YUE, D.-F.; RICKER, R.; JONES, S.; EASTMAN, J.; BAUGHER, E. e CHANDRASEKHAR, M., Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays *Nanotechnology*, **7**, p. 360-371, 1996.

- [43] DESPIC, A. e PARKHUTIK, V., Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of its Anodic Oxide, c. 6, p. 401-503, Ed. BOCKRIS, J. O.; WHITE, R. e CONWAY, B., Plenum Publishing Corporation, n.20, 1989.
- [44] THOMPSON, G., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films*, **297**, p. 192-201, 1997.
- [45] PARKHUTIK, V., The initial stages of aluminium porous anodization studied by auger electron spectroscopy, *Corrosion Science*, **26**, p. 295-310, 1986.
- [46] MASUDA, H.; ASOH, H.; WATANABE, M.; NISHIO, K.; NAKAO, M. e TAMAMURA, T., Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina, *Advanced Materials*, **13**, p. 189-192, 2001.
- [47] ZOU, J.; PU, L.; BAO, X. e FENG, D., Branchy alumina nanotubes, *Applied Physics Letters*, **80**, p. 1079-1081, 2002.
- [48] TIAN, Y.; MENG, G.; GAO, T.; SUN, S.; XIE, T. e PENG, X., Alumina nanowire arrays standing on a porous anodic alumina, *Membrane Nanotechnology*, **15**, p. 189-191, 2004.
- [49] ALMAWLAWI, D.; COMBS, N. e MOSKOVITS, M., Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size, *Journal of Applied Physics*, **70**, p. 4421-4425, 1991.
- [50] NGUYEN, K.T.; SHUKLA, K.P.; MOCTEZUMA, M. e TANG, L., Cellular and molecular responses of smooth muscle cells to surface nanotopography, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **7**, p.2823-2832, 2007.
- [51] GOHIL, S.; CHANDRA, R.; CHALKE, B.; BOSE, S. e AYYUB, P., Sputter deposition of self-organized nanoclusters through porous anodic alumina templates, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **7**, p. 641-646, 2007.
- [52] BIENIASZ, L. K., Towards computational electrochemistry - A kineticist's perspective, v. 3, IN: *Modern Aspects of Electrochemistry*, ED. CONWAY, B. e WHITE, R., Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002, p.135-195.
- [53] Jackson, A. E., A first look at the second metamorphosis of science, Monografia preparada durante estágio sabático no Santa Fe Institute, Santa Fe, New Mexico, 1995.
- [54] CARDOSO, M. L., *Nanoarquitetura em Sistemas de Alumina Anódica Porosa e Configurações Magnéticas de Partículas de Co Eletrodepositadas*, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSCar, 2006, Tese de doutorado, 140 p.
- [55] DATTA, M. e HARRIS, D., Electrochemical micromachining: An environmentally friendly, high speed processing technology, *Electrochimica Acta*, **42**, p. 3007-3013, 1997.
- [56] DATTA, M., Microfabrication by electrochemical metal removal, *IBM Journal of Research and Development*, **42**, p. 655-669, 1998.
- [57] OLIVEIRA, C.P, *Estudo do coup de fouet em descargas galvanostáticas de eletrodos positivos de baterias de chumbo-ácido*, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava-PR, 2004, Monografia, 137 p..

- [58] OLIVEIRA, C.P e LOPES, M.C., Early stages of the lead-acid battery discharge, *Journal of Power Sources*, **138**, p. 294-300, 2004.
- [59] BRITZ, D., Digital Simulation in Electrochemistry, *Lectures Notes in Physics*, Springer-Verlag, 2005.
- [60] LEVICH, V., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall - Englewood Cliffs, 1942.
- [61] KASPER, C., The theory of the potential and the technical practice of electrodeposition I. The general problem and the cases of uniform flow, *Transactions of the Electrochemical Society*, **77**, 353, 1940.
- [62] KASPER, C., The theory of the potential and the technical practice of electrodeposition II. point-plane and line-plane systems, *Transactions of the Electrochemical Society*, **77**, 365, 1940.
- [63] KASPER, C., The theory of the potential and the technical practice of electrodeposition III. linear polarization on some line-plane systems, *Transactions in Electrochemical Society*, **78**, 131, 1940.
- [64] WAGNER, C., Theoretical analysis of the current density distribution in electrolytic cells, *Journal of Electrochemical Society*, **98**, p. 116-128, 1951.
- [65] ALKIRE, R.; BERGH, T. e SANI, R., Predicting electrode shape change with use of finite element methods, *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, **125**, p. 1981-1988, 1978.
- [66] DUKOVIC, J., Current distribution and shape change in electrodeposition of thin film for microelectronic fabrication, IN: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Ed. GERSICHER, H. e TOBIAS, C., 1990, v.3, p. 117-161.
- [67] HUME, E., *Boundary Element and Finite Element Methods for Moving Boundary Electrochemical Problems*, Massachusetts Institute of Technology, 1983, Tese de Doutorado, 309 p.
- [68] HUME, E.; BROWN, R. e DEEN, W., Comparison of boundary and finite element methods for moving-boundary problems governed by a potential, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **21**, p. 1295-1314, 1985.
- [69] ZAMANI, N.; CHUANG, J. e HSIUNG, C., Numerical simulation of electrodeposition problems, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **24**, p. 1479-1497, 1987.
- [70] PRENTICE, G. e TOBIAS, C., Simulation of changing electrode profile, *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, **129**, p. 78-84, 1982.
- [71] WEST, A. e NEWMAN, J., Current distribution near an electrode edge as a primary distribution is approached, *Journal of Electrochemical Society*, **136**, p. 2935-2939, 1989.
- [72] WEST, A. C.; MADORE, C.; MATOSZ, M. e LANDOLT, D., Shape changes during through-mask electrochemical micromachining of thin metal films, *Journal of Electrochemical Society*, **139**, p. 499-506, 1992.

- [73] DEBECKER, B.; YANG, D.; DUBY, P.; MODI, V. e WEST, A., Mass-transfer-limited current distribution on electrode arrays in the presence of a shear flow, *Journal of Electrochemical Society*, **142**, p. 3413-3419, 1995.
- [74] DEBECKER, B. e WEST, A. C., Workpiece, pattern, and feature scale current distribution, *Journal of Electrochemical Society*, **143**, p. 486-492, 1996.
- [75] WEST, A., Theory of filling of high aspect ratio trenches and vias in presence of additives, *Journal of Electrochemical Society*, **147**, p. 227-232, 2000.
- [76] WILLEY, M. J.; EMEKLI, U. e WEST, A., Uniformity effects when electrodepositing Cu onto resistive substrates in the presence of organic additives, *Journal of Electrochemical Society*, **155**, D302-D307, 2008.
- [77] CAO, Y.; SEARSON, P. e WEST, A. C., Direct numerical simulation of nucleation and three-dimensional, diffusion-controlled growth, *Journal of Electrochemical Society*, **148**, C376-C382, 2001.
- [78] CAO, Y. e WEST, A., Nucleation and three-dimensional growth: deviation from diffusion control, *Journal of Electrochemical Society*, **149**, C223-C228, 2002.
- [79] ZHENG, M. e WEST, A. C., Simulation of the influence of reactant depletion on nucleation rate in electrodeposition, *Journal of Electrochemical Society*, **151**, C502-C507, 2004.
- [80] WEST, A. C.; MADORE, C.; MATOSZ, M. e LANDOLT, D., Shape changes during through-mask electrochemical micromachining of thin metal films, *Journal of Electrochemical Society*, **139**, p.499-506, 1992.
- [81] WEST, A. C.; SHAO, I. e DELIGIANNI, H., Numerical simulation of electrochemical planarization of copper overburden, *Journal of Electrochemical Society*, **152**, C652-C656, 2005.
- [82] CARNAHAN, B., LUTHER, H.A. e WILKES, J.O., *Applied Numerical Methods*, John Willey and Sons, New York, 1969.
- [83] BECKER, E.B.; CAREY, G.F. e ODEN, J.T., *Finite Elements: An Introduction*, vol.1, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1981.
- [84] HUNTER, P. e PULLAN, A., *FEM/BEM Notes*, Department of Engineering Science of University of Auckland, New Zealand, 2002.
- [85] ASSAN, A., *Método dos Elementos Finitos: Primeiros Passos*, Editora da UNICAMP, Campinas - SP, 2003.
- [86] NANN, T. e HEINZE, J., Simulation in electrochemistry using the finite element method Part 1. The algorithm, *Electrochemistry Communications*, **1**, p. 289-294, 1999.
- [87] PENCZEK, M.; STOJEK, Z. e OSTERYOUNG, J., The finite element method for solution of electroanalytical problems: Part I. Oxidation of amalgam thin films, *Journal of Electroanalytical chemistry*, **170**, p. 9-108, 1984.

- [88] PENCZEK, M. e STOJEK, Z., The finite element method for solutions of electroanalytical problems: Part II. Hermite approximation with variable space grid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **181**, p. 83-91, 1984.
- [89] STEPHENS, M. e MOORHEAD, E., A global finite element Galerkin/B-spline (GBS) numerical model of electrochemical kinetics, transport, and mechanism for multi-geometry working electrodes: Part I. Modeled nernstian voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **220**, p. 1-30, 1987.
- [90] MOORHEAD, E. e STEPHENS, M., A finite element Galerkin/B-Spline (GBS) numerical model of electrochemical kinetics, transport, and mechanism for multi-geometry working electrodes: Part II. A study of quasi-reversible linear sweep voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **282**, p. 1-26, 1990.
- [91] KWAK, J. e BARD, A., Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode, *Analytical Chemistry*, **61**, p. 1221-1227, 1989.
- [92] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 1. Introductory exploration of the finite-difference adaptive moving grid solution of the one-dimensional fast homogeneous reaction-diffusion problem with a reaction layer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **360**, p. 119-138, 1993.
- [93] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 2. An improved finite-difference adaptive moving grid technique for one-dimensional fast homogeneous reaction-diffusion problems with reaction layers at the electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **374**, p. 1-22, 1994.
- [94] BIENIASZ, L. K., Use of for the dynamically adaptive grid techniques solution of electrochemical kinetic equations Part 3. An adaptive moving grid-adaptive for problems with discontinuous boundary time step strategy conditions at the electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **374**, p. 23-35, 1994.
- [95] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 5. A finite-difference, adaptive space:time grid strategy based on a patch-type local uniform spatial grid refinement, for kinetic models in one-dimensional space geometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481**, p. 115-133, 2000.
- [96] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 6. Testing of the finite-difference patch-adaptive strategy on example models with solution difficulties at the electrodes, in one-dimensional space geometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481**, p. 134-151, 2000.
- [97] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 7. Testing of the finite-difference patch-adaptive strategy on example kinetic models with moving reaction fronts, in one-dimensional space geometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481**, p. 152-167, 2000.

- [98] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 10. Extension of the patch-adaptive strategy to kinetic models involving spatially localised unknowns at the boundaries, multiple space intervals, and non-local boundary conditions, in onedimensional space geometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **527**, p. 1-10, 2002.
- [99] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 11. Patch-adaptive simulation of example transient experiments described by kinetic models involving simultaneously distributed and localised unknowns, in one-dimensional space geometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **527**, p. 11-20, 2002.
- [100] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations. Part 12. Patch-adaptive simulation of example transient experiments described by kinetic models defined over multiple space intervals in one-dimensional space geometry, *Journal of Electroanalytical*, **527**, p. 21-32, 2002.
- [101] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations. Part 13. Patch-adaptive simulation of wave propagation along ring electrodes: one-dimensional approximation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **529**, p. 51-58, 2002.
- [102] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations. Part 14: extension of the patch-adaptive strategy to time-dependent models involving migration-diffusion transport in one-dimensional space geometry, and its application to example transient experiments described by Nernst-Planck-Poisson equations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **565**, p. 251-271, 2004.
- [103] BIENIASZ, L. K., Use of dynamically adaptive grid techniques for the solution of electrochemical kinetic equations Part 16: Patch-adaptive strategy combined with the extended Numerov spatial discretisation, *Electrochimica Acta*, **52**, p. 3929-3940, 2007.
- [104] BIENIASZ, L. K., ELSIM - A user-friendly PC program for electrochemical kinetic simulation. Version 1.0 - Solution of integral equations for linear scan and cyclic voltammetry, *Computers Chemistry*, **16**, p. 11-14, 1992.
- [105] BIENIASZ, L. K., ELSIM - A PC Program for electrochemical kinetics simulation. Version 2.0 - Solution of the sets of kinetic partial differential equations in one-dimensional geometry, using finite difference and orthogonal collocation methods, *Computers Chemistry*, **17**, p. 355-368, 1993.
- [106] BIENIASZ, L. K., ELSIM - A problem-solving environment for electrochemical kinetic simulations. Version 3.0 - Solution of governing equations associated with interfacial species, independent of spatial coordinates or in one-dimensional space geometry, *Computers Chemistry*, **21**, p. 1-12, 1996.
- [107] SPEISER, B., EASIEST - a program system for Electroanalytical Simulation and parameter Estimation - I. Simulation of cyclic voltammetric and chronoamperometric experiments, *Computers Chemistry*, **14**, p. 127-140, 1990.

- [108] SÁNCHEZ, G.; CODINA, G. e ALDAZ, A., A voltammetry experiment by digital simulation (CS), *Journal of Chemical Education*, **68**, p. 489, 1991.
- [109] GOSSER, D., *Cyclic Voltammetry: Simulation And Analysis Of Reactions Mechanism*, VCH Publishers, 1993, 161 p.
- [110] HE, H. e TAO, N., Electrochemical fabrication of metal nanowires, IN: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. NALWA, H., American Scientific Publishers, X, p. 1-18, 2003.
- [111] PENG, X. S.; ZHANG, J.; WANG, X. F.; WANG, Y. W.; ZHAO, L. X.; MENG, G. W. e ZHANG, L. D., Synthesis of highly ordered CdSe nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane by electrodeposition in ammonia alkaline solution, *Chemical Physics Letters*, **343**, p. 470-474, 2001.
- [112] XU, D., Preparation of II-VI group semiconductor nanowire arrays by DC electrochemical deposition in porous aluminum oxide templates, *Pure and Applied Chemistry*, **72** (1-2), p. 127-135, 2000.
- [113] XU, D., Preparation and characterization of CdS nanowire arrays by DC electrodeposition in porous anodic aluminum oxide templates, *Chemical Physics Letters*, **325**, p. 340-344, 2000.
- [114] CHEN, R., Silver telluride nanowires prepared by DC electrodeposition in porous anodic alumina templates, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, p. 2435-2438, 2002.
- [115] ZHANG, X.Y.; ZHANG, L.D.; LEI, Y.; ZHAO, L.X. e MAO, Y.Q.J., Fabrication and characterization of highly ordered Au nanowire arrays, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, p. 1732-173, 2001.
- [116] SUN, M.; ZANGARI, G. e METZGER, R.M., Cobalt island arrays with in-plane anisotropy electrodeposited in highly ordered alumite, *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**, p. 3005-3008, 2000.
- [117] SUN, M.; ZANGARI, G.; SHAMSUZZOHA, M. e METZGER, R.M., Electrodeposition of highly uniform magnetic nanoparticle arrays in ordered alumite, *Applied Physics Letters*, **78**, p. 2964-2966, 2001.
- [118] GEREIN, N. e HABER, J.A., Effect of AC electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates, *Journal of Physics Chemistry B*, **109**, p. 17372-17385, 2005.
- [119] YIN, A.J.; LI, J.; JIAN, W.; BENETT, A.J. e XU, J.M., Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition, *Applied Physics Letters*, **79**, p. 1039-1041, 2001.
- [120] MORRISON, S. R., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press Publishing Corporation, New York, 1980, 401 p.
- [121] SULKA, G. D.; MOSHCHALOV, V.; BORGHS, G. e CELIS, J.-P., Electrochemical impedance spectroscopic study of barrier layer thinning in nanostructured aluminium, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**, p. 789-797, 2007.

- [122] SUAY, J.J.; GIMENEZ, E.; RODRIGUEZ, T.; HABBIB, K. e SAURA, J.J., Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS, *Corrosion Science*, **45**, p. 611, 2003.
- [123] LOPES, M.C.; OLIVEIRA, C.P. e PEREIRA, E.C., Computational modeling of the template-assisted deposition of nanowires, *Electrochimica Acta*, **53**, p. 4359-4369, 2008.
- [124] CRANK, J., Free and Moving Boundary Problems, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [125] BARD, A. J. e FAULKNER, L. R., Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, John Wiley - VCH Sons Inc., 2001, 850 p.
- [126] MATSUSHIMA, J., *Estudo de Ligas Co/Cu obtidas por Eletrodeposição*, Programa de Pós-Graduação em Química, 2004, Tese de Doutorado.
- [127] SOARES, J., *Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição de Co em Sulfato sobre Pt*, Programa de Pós-Graduação em Química, 2007, Dissertação de mestrado.
- [128] CAVALLOTI, P.; VICENZO, A.; BESTETTI, M. e FRANZ, S., Microelectrodeposition of cobalt and cobalt alloys for magnetic layers, *Surface and Coatings Technology*, **169-170**, p. 76-80, 2003.
- [129] GOMEZ, E.; LORENTE, A.; ALCOBE, X. e VALLES, E., Electrodeposition for obtaining homogeneous or heterogeneous cobalt-copper films, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8**, p. 82-88, 2004.
- [130] GOMEZ, E.; MARIN, M.; SANZ, F. e VALLES, E., Nano- and micrometric approaches to cobalt electrodeposition on carbon substrates, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **422**, p. 139-147, 1997.
- [131] VILCHENSKI, M.C.; SILVA, G.C.; BENEDETTI, A.V. e SUMODJO, P.T.A., Electrodeposition of Co and Co-Fe Films on Platinum and on Copper Substrates, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **21**, p. 33-47, 2003.
- [132] ALLONGUE, P.; CAGNON, L.; GOMES, C.; GÜNDEL, A. e COSTA, V., Electrodeposition of Co and Ni/Au(1 1 1) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM, *Surface Science*, **557**, p. 41-56, 2004.
- [133] GUNDEL, A.; CAGNON, L.; GOMES, C.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. e ALLONGUE, P., In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au(111) layers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, p. 3330-3335, 2001.
- [134] KENANE, S.; CHAINET, E.; NGUYEN, B.; KADRI, A.; BENBRAHIM, N. e VOIRON, J., Giant magnetoresistance in Co-Ag granular films prepared by electrodeposition, *Electrochemistry Communications*, **4**, p. 167-170, 2002.
- [135] RASTEI, M.V.; COLIS, S.; MECKENSTOCK, R.; ERSEREN, O. e BUCHER, J.P., Pulsed electrodeposition and magnetism of two-dimensional assembly of controlled-size Co particles on Si substrates, *Surface Science*, **600**, p. 2178-2183, 2006.
- [136] FRIEDMAN, A.L. e MENON, L., Optimal parameters for synthesis of magnetic nanowires in porous alumina templates electrodeposition study, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, E68-E70, 2007.

- [137] PLATT, M.; DRYFE, R.A.W. e ROBERTS, E.P.L., Electrodeposition of palladium nanoparticles at the liquid/liquid interface using porous alumina templates, *Electrochimica Acta*, **48**, p. 3037-3046, 2003.
- [138] WANG, Q.; WANG, G.; XU, B.; JIE, J.; HAN, X.; LI, G.; LI, Q. e HOU, J.G., Non-aqueous cathodic electrodeposition of large-scale uniform Zn nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane, *Materials Letters*, **59**, p. 1378-1382, 2005.
- [139] WANG, W.-L.; WAN, C.-C. e WANG, Y.-Y., Investigation of electrodeposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires into nanoporous alumina templates with a rotating electrode, *Journal of Physics and Chemistry B*, **110**, p. 12974-12980, 2006.
- [140] XU, J. e XU, Y., Fabrication of amorphous Co and Co-P nanometer array with different shapes in alumina template by AC electrodeposition, *Materials Letters*, **60**, p. 2069-2072, 2006.
- [141] PALOMAR-PARDAVÉ, M.; SCHARIFKER, B.; ARCE, E. e ROMERO-ROMO, M., Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochimica Acta*, **50**, p. 4736-4745, 2005.
- [142] SALYER, D. e SWEET, T., Cathodic electrodeposition methods for cobalt, *Analytical Chemistry*, **30**, p. 1632-1635, 1958.
- [143] BANTU, A.K.M.; RIVAS, J.; ZARAGOZA, G.; LOPEZ-QUINTELA, M.A. e BLANCO, M.C., Influence of synthesis parameters on the crystallization and magnetic properties of cobalt nanowires, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **287**, p. 5-9, 2001.
- [144] BUALI, Q.; JOHNS, L.E. e NARAYANAN, R., Geometric effects on surface roughness in electrodeposition IMA, *Journal of Applied Mathematics*, p. 1-23, 2006.
- [145] KRAUSE, A.; HAMANN, C.; UHLEMANN, M.; GEBERT, A. e SCHULTZ, L., Influence of a magnetic field on the morphology of electrodeposited cobalt, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **290-291**, p. 261-264, 2005.
- [146] CUI, C.Q.; JIANG, S.P. e TSEUNG, C.C., Electrodeposition of cobalt from aqueous chloride solutions, *Journal of Electrochemistry Society*, **137**, p. 3418, 1990.
- [147] PRADHAN, N.; SUBBAIAH, T.; DAS, S.C. e DAS, U.N., Effect of zinc on the electrocrystallization of cobalt, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 713, 1997.
- [148] BADAWY, W.A.; AL-KHARAFI, F.M. e AL-AJMI, J.R., Corrosion and passivation behavior of cobalt in aqueous solutions, *Bulletim of Electrochemistry*, **16**, p.145, 2000.
- [149] SOTO, A.B.; ARCE, E.M.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. e GONZALEZ, I., Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions, *Electrochimica Acta*, **41**, p. 2647-2655, 1996.
- [150] FLETCHER, S.; HALLIDAY, C.S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T. e NELSON, G., The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential, *Journal of Electrochemical Society*, **159**, p. 267-285, 1983.

- [151] MATSUSHIMA, J.; TRIVINHO-STRIXINO, F. e PEREIRA, E.C., Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance, *Electrochimica Acta*, **51**, p. 1960-1966, 2006.
- [152] ELSHERIEF, E., Effects of cobalt, temperature and certain impurities upon cobalt electrowinning from sulfate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, p. 43-49, 2003.
- [153] MENDOZA-HUIZAR, L.; ROBLES, J. e PALOMAR-PARDAVE, M., Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **521**, p. 95-106, 2002.
- [154] MENDOZA-HUIZAR, L.; ROBLES, J. e PALOMAR-PARDAVER, M., Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part II. The upd-opd transition onto a gold electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **545**, p. 39-45, 2003.
- [155] GALLANT, D.; PÉZOLET, M.; JACQUES, A. e SIMARD, S., Analysis of a complex electrochemical process: The anodic dissolution and passivation of cobalt in  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  aqueous media near neutral pH, *Corrosion Science*, **48**, p. 254, 2006.
- [156] SELLMYER, D.J.; ZHENG, M. e SKOMSKI, R., Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, R433-R460, 2001.
- [157] ZHANG, J.; JONES, G. A.; SHEN, T. H.; DONNELLY, S. E. e LI, G. H. J., Monocrystalline hexagonal-close-packed and polycrystalline face-centred-cubic Co nano-wire arrays fabricated by pulse DC electrodeposition, *Journal of Applied Physics*, **101**, 054310, 2007.
- [158] ZHANG, X.Y.; CAI, Y.; MIAO, J.Y.; NG, K.Y.; CHAN, Y.F.; ZHANG, X.X. e WANG, N., Formation and phase transformation of selenium nanowire arrays in anodic porous alumina templates, *Journal of Crystal Growth*, **276**, p. 676-679, 2005.
- [159] CROUSE, M., *Enabling one-dimensional nanostructured materials through electrochemistry with novel template development: an application towards monocrystalline nanowires of cadmium sulfide*, Graduate School of the University of Notre Dame, 2003, Tese de Doutorado, 277 p.
- [160] CHARAP, S.; LU, P. e HE, Y., Thermal stability of recorded information at high densities, *IEEE Transactions on Magnetics*, **33**, p. 978-989, 1997.
- [161] WANG, Z. K.; LIM, H. S.; WANG, V. L.; GOH, J. L.; NG, S. C.; KUOK, M. H.; SU, H. L. e TANG, S. L., Collective spin waves in high-density two-dimensional arrays of FeCo nanowires, *Nano Letters*, **6**, p. 1083-1086, 2006.
- [162] MORRISH, A. H., *The Physical Principles of Magnetism*, IEEE Press, 2001, 680 p.
- [163] KITTEL, C., Physical theory of ferromagnetic domains, *Reviews of Modern Physics*, **21**, p. 541-58, 1949.
- [164] SUN, L.; HAO, Y.; CHIEN, C.-L. e SEARSON P. C., Tuning the properties of magnetic nanowires, *IBM Journal of Research and Development*, **49**, p. 79-102, 2005.

- [165] MEIKLEJOHN, W. H. e BEAN, C., A new magnetic anisotropy, *Physical Review*, **105**, p. 904-913, 1957.
- [166] GANGOPADHYAY, S.; HADJIPANAYIS, G. C.; SORENSEN, C. M. e KLABUNDE, K. J., Exchange anisotropy in oxide passivated Co fine particles, *Journal Of Applied Physics*, **73**, p. 6964-696, 1993.
- [167] GANGOPADHYAY, S.; HADJIPANAYIS, G. C.; SORENSEN, C. M. e KLABUNDE, K. J., Magnetic properties of ultrafine Co particles, *IEEE Transactions in Magnetism*, **28**, p. 3174, 1992.
- [168] KOUVEL, J.S. e GRAHAM JR., C.D., Exchange anisotropy in disordered nickel-manganese alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **11**, p. 220-225, 1959.
- [169] ABDUL-RAZZAQ, W. e WU, M., Synthesis and magnetization of a reentrant Ni-Mn thin-film system, *Journal Of Applied Physics*, **69**, p. 5078, 1991.
- [170] MORAN, T. e SCHULLER, J., Effects of cooling field strength on exchange anisotropy at permalloy/CoO interfaces, *Journal Of Applied Physics*, **79**, p. 5109, 1996.
- [171] MORAN, T.; NOGUÉS, J.; LEDERMAN, D. e SCHULLER, I., Perpendicular coupling at the Fe/FeF<sub>2</sub> interfaces, *Applied Physics Letters*, **72**, p. 617, 1998.
- [172] NOGUÉS, J.; LEDERMAN, D.; MORAN, T.; SCHULLER, I. e KAO, K., Large exchange bias and its connection to interface structure in FeF<sub>2</sub>-Fe bilayers, *Applied Physics Letters*, **68**, p. 3186-3188, 1996.
- [173] TOKUNAGA, T.; TAGUCHI, M.; FUKAMI, T.; NAKAKI, Y. e TSUTSUMI, K., Effects of cooling field strength on exchange anisotropy at permalloy/CoO interfaces, *Journal Of Applied Physics*, **67**, p. 4417, 1990.
- [174] VAN DER ZAAG, P.; WOLF, R. e BALL, A., A study of the magnitude of exchange biasing in [111] Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO bilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **148**, p. 346-348, 1995.
- [175] NOGUÉS, J.; MORAN, T.; LEDERMAN, D.; SCHULLER, I. e RAO, K., Role of interfacial structure on exchange-biased FeF<sub>2</sub>-Fe, *Physical Review B*, **59**, p. 6984-6993, 1999.
- [176] BAIBICH, M.N.; BROTO, J.M.; FERT, A.; NGUYEN VAN DAU, F.; PETROFF, F.; ETIENNE, P.; CREUZET, G. e FRIEDERICH, A., Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, *Physical Review Letters*, **61**, p. 2472-2475, 1988.
- [177] DIENNY, B.; SPERIOSU, V.S.; PARKIN, S.S.P.; GURNEY, B.A.; WILHOIT, D.R. e MAURI, D., Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers, *Physical Review B*, **43**, p. 1297-1300, 1991.
- [178] SCHULLER, I. e GUNTHERODT, G., *The Exchange Bias Manifesto*, Disponível em <http://ischuller.ucsd.edu>, Acesso em 03/2009.
- [179] BROWN JR., W. F., *Magnetoelastic Interactions*, Ed. TRUESDEL, C., n.9, Springer and Verlag - Berlim, 1966.

- [180] CULLITY, B., Fundamentals of magnetostriction, *Journal of Metals*, **23**, p. 35-41, 1971.
- [181] NIKITENKO, V.I.; GORNAKOV, V.S.; SHAPIRO, A.J.; SHULL, R.D.; LIU, K.; ZHOU, S.M. e CHIEN, C.L., Asymmetry in elementary events of magnetization reversal in a ferromagnetic/antiferromagnetic bilayer, *Physical Review Letters*, **84**, p. 765-768, 2000.
- [182] CHOPRA, H.D.; YANG, D.X.; CHEN, P.J.; BROWN, H.J.; SWARTZENDRUBER, L.J. e EGELHOFF JR., W.F., Nature of magnetization reversal in exchange-coupled polycrystalline NiO-Co bilayers, *Physical Review B*, **61**, p. 15312-15320, 2000.
- [183] PORTIER, X.; PETFORD-LONG, A.K.; DE MORAIS, A.; OWEN, N.W.; LAIDLER, H. e O'GRADY, K., Magnetization reversal processes in exchange-biased systems, *Journal Of Applied Physics*, **87**, 6412, 2000.
- [184] STREET, R. e LEWIS, B., Anomalous variation of the Young's modulus of antiferromagnetics at the Néel point, *Nature*, **168**, p. 1036, 1951.
- [185] NOGUÉS, J.; MORAN, T.; LEDERMAN, D.; SCHULLER, I. e RAO, K., Role of interfacial structure on exchange-biased FeF<sub>2</sub>-Fe, *Physical Review B*, **59**, p. 6984-6993, 1999.
- [186] NOWAK, U.; USADEL, D.; KELLER, J.; MILTENYI, P.; BESCHOTEN, B. e GUNTHERODT, G., Domain state model for exchange bias. 1. Theory, *Physical Review B*, **66**, 014430-1/014430-9, 2002.
- [187] ÉTIENNE DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, D. G. e SCHLENKER, M. (ED.), *Magnetism, I - Fundamentals*, Springer, 2005, 507 p.
- [188] ACET, M., J. C. e WASSERMANN, E., Magnetism and structural stability in CoMn alloys, *Journal of Applied Physics*, **70**, p. 6556-6558, 1991.
- [189] KATO, S., I. H. e KIDO, G., Magnetic properties of Ni nanowires in porous alumina arrays, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272**, p. 1666-1667, 2004.
- [190] PAULUS, P. M.; LUIS, F.; KRÖLL, M.; SCHMID, G. e DE JONGH, L. J., Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **224**, p.180-196, 2001.
- [191] VÁZQUEZ, M.; PIROTA, K.; TORREJÓN, J.; NAVAS, D.; e HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M., Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **294**, p. 174-181, 2005.

# Apêndice A

## Planejamento Fatorial

A abordagem multivariada permite, realizando um número reduzido de experimentos, visualizar quais as variáveis são mais significativas para um dado processo. Para quantificar o efeito de uma variável sobre a resposta, faz-se o cálculo dos efeitos. Para um planejamento fatorial  $2^4$ , em cada ensaio multiplica-se o sinal algébrico da variável pela respectiva resposta. Este procedimento resultará num conjunto de dezesseis elementos. O efeito do parâmetro é dado pela somatória desse conjunto dividido por 8. Isto porque em um planejamento fatorial  $2^4$ , tem-se oito ensaios no nível inferior e oito no nível superior para cada parâmetro. As equações abaixo descrevem matematicamente este procedimento para o cálculo de efeitos principais (Eq. A.1), efeitos de segunda ordem (Eq. A.2), terceira (Eq. A.3) e quarta ordem (Eq. A.4). Onde  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  e  $S$  são as variáveis **1**, **2**, **3** e **4**, respectivamente;  $X$  é a resposta. O índice  $i$  é o número de experimentos. Os efeitos principais são dados por  $E_P$ , os de segunda ordem por  $E_{PQ}$ , terceira ordem por  $E_{PQR}$  e o de quarta ordem por  $E_{PQRS}$ . Os demais efeitos principais na Eq. A.1 são obtidos substituindo o parâmetro  $P$  pelos demais. As equações A.2 e A.3 apresentam apenas uma das combinações possíveis para cada interação, para obter as demais faz-se todas as combinações possíveis entre os parâmetros.

$$E_P = \frac{\sum_{i=1}^{16} P_i X_i}{8} \quad (\text{A.1})$$

$$E_{PQ} = \frac{\sum_{i=1}^{16} (P_i Q_i) X_i}{8} \quad (\text{A.2})$$

$$E_{PQR} = \frac{\sum_{i=1}^{16} (P_i Q_i R_i) X_i}{8} \quad (\text{A.3})$$

$$E_{PQRS} = \frac{\sum_{i=1}^{16} (P_i Q_i R_i S_i) X_i}{8} \quad (\text{A.4})$$

A Tabela A.1 apresenta os efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  e seus erros. A análise dos efeitos principais mostra que, a menos do parâmetro **1**, os demais **2**, **3** e **4** têm efeitos negativos sobre  $X_1$ . Ou seja, a variação desses parâmetros do nível inferior para o superior leva à uma redução de  $X_1$ . Com relação a  $X_2$ , apenas o parâmetro **4** tem efeito positivo, os demais, **1**, **2** e **3**, têm efeito negativo sobre  $X_2$ .

Tabela A.1: Efeitos calculados para um planejamento  $2^4$ .

	$X_1$	$X_2$
Valor Médio	$0,0056 \pm 0,00077$	$0,0058 \pm 0,0004$
Efeitos Principais		
<b>1.</b>	$0,0107 \pm 0,00077$	$-0,0092 \pm 0,0004$
<b>2.</b>	$-0,0075 \pm 0,00077$	$-0,0115 \pm 0,0004$
<b>3.</b>	$-0,00304 \pm 0,00077$	$-0,00017 \pm 0,0004$
<b>4.</b>	$-0,0016 \pm 0,00077$	$0,0017 \pm 0,0004$
Efeitos de Segunda Ordem		
<b>12</b>	$-0,0046 \pm 0,00077$	$0,01 \pm 0,0004$
<b>13</b>	$-0,0031 \pm 0,00077$	$0,00061 \pm 0,0004$
<b>14</b>	$-0,00175 \pm 0,00077$	$-0,0022 \pm 0,0004$
<b>23</b>	$-0,0031 \pm 0,00077$	$0,00063 \pm 0,0004$
<b>24</b>	$-0,0045 \pm 0,00077$	$-0,0025 \pm 0,0004$
<b>34</b>	$0,0031 \pm 0,00077$	$0,0003 \pm 0,0004$
Efeitos de Terceira Ordem		
<b>123</b>	$-0,00302 \pm 0,00077$	$-0,0002 \pm 0,0004$
<b>124</b>	$-0,0044 \pm 0,00077$	$0,00143 \pm 0,0004$
<b>134</b>	$0,00305 \pm 0,00077$	$0,00051 \pm 0,0004$
<b>234</b>	$0,0031 \pm 0,00077$	$0,00051 \pm 0,0004$
Efeito de Quarta Ordem		
<b>1234</b>	$0,0031 \pm 0,00077$	$0,00029 \pm 0,0004$

A ferramenta de gráficos normais é uma técnica útil, que nos permite distinguir os efeitos de ruídos em um planejamento. Faz-se necessário para introduzir o conceito de *probabilidade cumulativa* ou *probabilidade acumulada*, fundamental para a compreensão de como se aplica a análise por meio de gráficos normais.

Uma variável aleatória  $x$ , cuja a distribuição é normal e segue à equação:

$$f(x) dx = \left[ \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma \right] \exp^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (\text{A.5})$$

a representação gráfica dessa equação é a conhecida como distribuição normal. A probabilidade acumulada do valor  $x_1$ , por exemplo, numa curva de distribuição normal é dada pela área hachurada da curva à esquerda do valor  $x_1$ . A área hachurada ou a probabilidade acumulada nos diz qual a probabilidade de se encontrar um valor menor ou igual a  $x_1$ . Sabe-se que esta probabilidade tenderá a unidade à medida que  $x_1$  tende a  $\infty$ . Da mesma forma, quando  $x_1$  tende a  $-\infty$ , a probabilidade cumulativa tende a 0. A representação gráfica do comportamento da probabilidade acumulada é um curva em forma de  $S$ , uma sigmóide. Os gráficos normais são construídos a partir desta sigmóide, por meio de uma alteração na escala dos eixos das ordenadas, a qual transforma a sigmóide em uma reta. O que se faz é expandir a escala simetricamente em torno do ponto que representa 50% da probabilidade cumulativa, o ponto central, calculado para cada valor da variável  $x$ . O procedimento para a construção dos gráficos normais para os efeitos apresentados na Tabela A.1 é descrito com detalhes na sequência.

Os efeitos estão organizados em ordem crescente. A amostra analisada é composta por 15 elementos, de modo que cada um deles representa 6,67% ( $\frac{100\%}{15}$ ) da área total da amostragem. Então, o primeiro elemento (o menor deles) representa os primeiros 6,67% da curva, o segundo, a região entre 6,67% e 13,34% e, assim, sucessivamente. A região de probabilidade para cada efeito e o ponto central de cada região são apresentados na Tabela A.2. O gráfico normal para esse conjunto é construído graficando o *Ponto Central* em função do *Efeito* associado a cada ponto central. Uma observação importante é que as probabilidades acumuladas 0 e 100% não aparecerão neste gráfico por que a escala é finita e, a reta (resultante da sigmóide) não é uma assíntota.

A distinção entre efeitos significativos e ruídos num planejamento fatorial usando um gráfico normal de probabilidade cumulativa é feita analisando qual a tendência de distribuição dos efeitos. Se os dados se ajustam bem a uma reta, cuja intersecção com a

Tabela A.2: Correspondência entre os efeitos, em ordem crescente, do planejamento fatorial  $2^4$  apresentado na Tabela A.1 e os valores de probabilidade acumulada.

Interação	Efeito	Região de Probabilidade Acumulada	Ponto Central (PC)
<b>2</b>	-0,0075	0 - 6,67%	3,33%
<b>12</b>	-0,0046	6,67%- 13,33%	10%
<b>24</b>	-0,0045	13,33%- 20,0%	16,67%
<b>124</b>	-0,0044	20,00%- 26,67%	23,33%
<b>23</b>	-0,0031	26,67%- 33,33%	30,00%
<b>13</b>	0,0031	33,33%- 40,00%	36,67%
<b>3</b>	-0,00304	40,00%- 46,67%	43,33%
<b>123</b>	-0,00302	46,67%- 53,33%	50,00%
<b>14</b>	-0,00175	53,33%- 60,00%	56,67%
<b>4</b>	-0,0016	60,00%- 66,67%	63,33%
<b>134</b>	0,0035	66,67%- 73,33%	70,00%
<b>234</b>	0,0031	73,33%- 80,00%	76,67%
<b>34</b>	0,0031	80,00%- 86,67%	83,33%
<b>1234</b>	0,0031	86,67%- 93,33%	90,00%
<b>1</b>	0,0107	93,33%- 100,00%	96,67%

probabilidade acumulada de 50% ocorre praticamente no zero das abcissas, é razoável considerá-los como dados de uma população normal de média zero, uma vez que todos os efeitos oriundos de tal população estarão contidos nesta reta. Se este comportamento for observado, esses são efeitos não significativos. Quanto mais distantes da reta, seja para a direita ou para a esquerda, mais significativos são os efeitos.

# Apêndice B

## Elaboração do Script no Programa

### FlexPDE

#### Script Padrão

Neste apêndice é apresentado o script padrão que o programa FlexPDE oferece ao usuário para a apresentação do problema físico. As seções principais iniciam-se com letras maiúsculas em vermelhos. Os comandos também aparecem em vermelho. Os comentários e explicações aparecem sempre em verde após chaves ou ponto de exclamação. Os títulos são apresentados entre aspas em azul. A identificação de cada seção é feita automaticamente pelo programa se iniciarmos com letra maiúscula, o caracter em caixa subentende-se seção principal. Da mesma forma, ao abrir aspas entende-se a apresentação de um título.

**TITLE** "Um novo problema físico" {Identificação do problema}

**COORDINATES** {Sistemas de coordenadas, 1D, 2D, 3D}

**VARIABLES** {Conjunto de variáveis}

**SELECT** {Método de controle: erro limite (definido pelo usuário), número de elementos finitos, etc.}

**DEFINITIONS** {Definição dos parâmetros}

**INITIAL VALUES**

**EQUATIONS** {Equações diferenciais parciais para cada uma das variáveis definidas}

**COUNSTRAINTS** {Restrições das integrais}

**BOUNDARIES** {Definição do domínio espacial}

**REGION 1** {Quando se trata de problemas, cujo domínio espacial apresenta regiões distintas é preciso definir o domínio espacial e as condições de contorno em cada uma das regiões que compõem o domínio espacial}

**START** {"Caminho" ao longo da fronteira do domínio espacial}

**LINE TO (1,0) TO (1,1) TO (0,1) TO CLOSE**

**TIME 0 TO 1** {Se houver dependência temporal}

**MONITORS** {Permite acompanhar o progresso da solução}

**PLOTS** {Apresenta os resultados em *displays*}

**END**

## Script Apresentado ao FlexPDE para um Domínio Espacial Contendo um Poro

O script básico usado para a simulação do processo de eletrodeposição em alumina anódica porosa é apresentado abaixo. As únicas variações de um experimento para o outro são os valores adimensionais adotados para os parâmetros físico-químicos e geométricos.

**TITLE** "Poros no óxido"

**COORDINATES** Cartesian {sistema de coordenadas bidimensional}

**VARIABLES**

C ( 0,01) {Concentração da espécie eletroativa}

U ( 0,01) {potencial}

Q (0,01)

**SELECT**

painted=on {se esta função está “ligada”, a malha e os resultados são apresentados usando uma escala de cores, sendo que cada cor está relacionada com um valor de intensidade de uma dada variável: concentração, sobrepotencial, etc.}

ngrid=40 {número de elementos finitos}

errlim=5e-4 {erro limite}

**DEFINITIONS** {parâmetros de dimensão}

Lf=6 {espessura do total do filme, na figura 2.4 Lf é dado por 10}

Hp=5 {altura do poro}

Lb= Lf - Hp {espessura da camada barreira}

rp=1 {raio do poro}

Ly=5\*Lf + 6 {Essa condição de contorno permite que o segmento BC, ou seja, o volume de solução fora do poro seja muito maior que a camada de difusão dentro do poro garantindo, assim, a condição de diluição semi-infinita}

Ly=2\*Lx {limite do domínio}

{parâmetros físico-químicos}

Hc= -2.0 {sobrepotencial aplicado}

i0= 0.01 {densidade de corrente de troca}

P=5 {resistividade do óxido}

E = -grad(U) {vetor campo elétrico}

J=-(1/P)\*E {vetor fluxo da corrente elétrica}

Jm= magnitude (J) {módulo do vetor fluxo da corrente elétrica}

D = 1

eps =1{as duas últimas constantes foram definidas para serem usadas como artifícios para que as equações de Laplace e de Difusão sejam resolvidas, somente, dentro do filme e na solução, respectivamente. Na seção onde as regiões filme e solução são delimitadas (BOUNDARIES) note os valores desses parâmetros}

{variáveis}

i=i0\*[exp (Hc+U)-C\*exp(-(Hc+U))] {equação de Butler-Volmer}

área= Line\_Integral (s, “interface solução”) {área da interface óxido/solução, onde se dá a reação de transferência de carga}

itotal= if t>0 then Line\_Integral (i, “interface solução”)/área else 0 {esta relação quer dizer que: a itotal é dada pela razão entre a integral de linha de i (dada pela equação de Butler-Volmer) ao longo da interface óxido/solução e a área, dada também por uma integral de linha definida acima, quando t>0 se não, a itotal é igual a 0}

### INITIAL VALUES

C =1

U=0

### EQUATIONS

C: dt(C)= div(D\*grad(C)) {equação de difusão em duas dimensões}

U: div(eps\*grad(U))=0 {equação de Laplace}

Q: div (grad(Q)/eps)=0

### BOUNDARIES

region “total” start (0,0) line to (Lx, 0) to (Lx, Ly) to (Lx,0) to close {onde Ly e Lx são, respectivamente, os limites do domínio espacial na direção x e y.}

region “solução” eps=1e-20 {o baixo valor de eps permite que a solução da equação de Laplace nesta região do domínio espacial do problema seja desprezível}

start “interface solução” (0,Lb) natural (C)= -i line to (rp,Lb) to (rp,Lf)

to (Ly,Lf) start (Ly, Lf) nobc (C) line to (Ly, Lx) line to (0, Lx) line to (0, Lb)

region “filme” eps=1

D=1E-10 {Aqui nós temos o mesmo caso que na região “solução”.Com eps igual a 1, a equação de Laplace se reduz à expressão tradicional, enquanto que o baixo valor de D torna desprezível a solução da equação de difusão dentro do filme. Esses artifícios são necessários uma vez que, não há sentido físico em resolver a equação de Laplace na região “solução”, assim como, a equação da Difusão na região “filme”}

start "interface filme" (0,Lb) natural(U) = -P\*i value(Q) = -P\*i line to (rp,Lb)

to (rp,Lf) to (Ly,Lf) start (Ly,Lf) nobc(U) natural(Q) =tangencial(grad(U))

line to (Ly,0) value(U)=0 natural(Q) = tangencial(grad(U)) line to (0,0)

```

nobc(U) natural(Q) = tangencial(grad(U)) line to (0,Lb)
TIME 0 by 0,00001 TO 1 { em variáveis adimensionais T varia sempre entre 0 e 1}
PLOTS for t=0 by 0.0001 to 0.001 by 0.001 to 0.01 by 0.01 to 0.1 by 0.1 to 1
elevation(C) on "interface solução" as "concentração na superfície"
elevation(Hc+U) on "interface solução" as "sobrepotencial m/f "
contour(C) as "concentração no interior do poro" on region "solução"
contour(U) as "potencial no interior do filme" on region "filme"
END

```

Os comandos: “natural”, “nobc” e “value” são formas de estabelecer condições de contorno para uma determinada variável ao longo de segmentos que separam uma região da outra, ou ainda, ao longo daqueles que representam os limites do domínio espacial. No nosso caso, o segmento  $\overline{EFGHIJ}$  separa a região “óxido” da região “solução”, ou seja, é a interface óxido/solução (Figura 3.5). Por outro lado, os segmentos  $\overline{DA}$  e  $\overline{BC}$  delimitam, na direção  $x$ , o domínio espacial do problema físico. Abaixo é apresentada a forma como os comandos citados no início são usados.

```

natural (variável)=expressão
value (variável)= expressão
nobc (variável)

```

O comando “*natural*” é usado quando se deseja estabelecer uma condição contorno de fluxo generalizada para uma determinada variável, sendo que a nova condição de contorno é dada pela “expressão” apresentada. O uso do comando “*value*” força a solução da equação para a variável associada ao valor da “expressão” definida ao longo de um dado segmento. Já o comando “*nobc*” é usado para encerrar, “desligar”, uma condição de contorno estabelecida previamente. A expressão *nobc* vem do inglês: “*no boundary condition*”. Por exemplo:

```

region "solução"
eps= 1e-20
start "interface solução" (0,Lb) natural (C)= -i line to (rp, Lb)
to (rp, Lf) to (Ly, Lf) start (Ly, Lf) nobc (C) line to (Ly, Lx)
line to (0, Lx) line to (0, Lb)

```

na região “solução”, as condições de contorno apresentadas acima significam: O fluxo da concentração da espécie eletroativa é dado por  $-i$ , o qual corresponde ao consumo dessas espécies, ao longo do segmento  $\overline{\mathbb{E}\mathbb{F}\mathbb{G}\mathbb{H}\mathbb{I}\mathbb{J}}$ . Note que o programa requer a definição do ponto inicial (coordenada  $(0, L_b)$ , o ponto  $\mathbb{E}$  da Figura 3.5), na sequência, a condição de contorno é apresentada e, segundo a notação do *script*, apresentam-se as demais coordenadas que definem o segmento do domínio espacial onde a condição de contorno deve ser obedecida. Na primeira linha do exemplo acima somente a condição de contorno ao longo de um segmento da região solução foi definida, é preciso delimitar todo o domínio espacial da região da solução, ou seja, precisamos definir as condições de contorno no “limite superior” (dado pelo segmento  $\overline{\mathbb{D}\mathbb{C}}$ ) do domínio. Uma vez que, ao longo deste segmento não há consumo das espécies eletroativas, devemos “desligar” a condição de contorno de fluxo para a concentração estabelecida anteriormente. Para isso, utilizamos o comando “nobc” sobre a variável concentração (C) ao longo de todo o segmento  $\overline{\mathbb{D}\mathbb{C}}$ , o qual é definido pelas coordenadas:  $(L_y, L_f)$ ;  $(L_y, L_x)$ ;  $(0, L_x)$  e, finalmente  $(0, L_b)$ .

*A natureza é uma obra de arte, sobre a qual a ciência se debruça, mas não  
toca... Esta intimidade é assaz encantadora.*