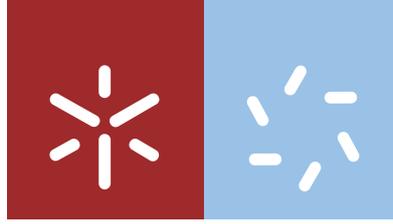


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

José Filipe Fernandes Miranda

**Desenvolvimento de um sensor de humidade  
usando estruturas anódicas de óxido  
de alumínio**

outubro de 2018



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

José Filipe Fernandes Miranda

**Desenvolvimento de um sensor de humidade  
usando estruturas anódicas de óxido  
de alumínio**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente  
Ramo Energia

Trabalho realizado sob orientação do  
**Professor Doutor Joaquim Carneiro**  
e do  
**Professor Doutor Vasco Teixeira**

outubro de 2018

Anexo 3

DECLARAÇÃO

Nome: José Filipe Fernandes Miranda

Endereço eletrónico: ze-filipe@hotmail.com

Telefone: (+351 915417470)

Número do Bilhete de Identidade: 14687402

Título dissertação de Mestrado: “Desenvolvimento de um sensor de humidade usando estruturas anódicas de óxido de alumínio”

Orientadores:

Professor Doutor Joaquim Carneiro

Professor Doutor Vasco Teixeira

Ano de conclusão: 2018

Designação do Mestrado ou do Ramo de Conhecimento do Doutoramento:

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente - Energia

1. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, 21/10/2018

Assinatura:



# Agradecimentos

De uma forma genérica, quero expressar o meu agradecimento a quem direta ou indiretamente contribuiu para a realização deste trabalho e conclusão desta importantíssima etapa a nível pessoal, profissional e educacional.

Inicialmente quero agradecer a quem me deu bases para que tudo isto fosse possível, os meus pais, pois o seu investimento a nível moral e económico foi fulcral para que pudesse chegar até aqui e concluir este trabalho. Quero agradecer por todo o apoio gerado, por acreditarem e investirem nas minhas capacidades. Apesar de terem acompanhado de longe, a sua preocupação e interesse mostrado fez com que tivesse uma maior motivação para um trabalho bem realizado.

Em seguida quero agradecer a quem mais me acompanhou durante a realização desta dissertação, o Professor Doutor Joaquim Carneiro, do Departamento de Física da Universidade do Minho, um muito obrigado à sua orientação, dedicação e disponibilidade ao longo de todo o processo.

Quero também agradecer ao meu co-orientador, Professor Doutor Vasco Teixeira, do Departamento de Física da Universidade do Minho, pela sua integração e disponibilidade para este interessante projeto.

Ao Professor Doutor Mário Pereira, do Departamento de Física da Universidade do Minho, pela disponibilidade e cooperação importantíssima para a obtenção de resultados quanto à resposta das amostras e finalização deste projeto.

Ao Engenheiro José Santos do Departamento de Física da Universidade do Minho por todo o apoio e assistência prestada.

Ao Mestre Filipe Machado pelo excelente acompanhamento que disponibilizou, pela importantíssima introdução ao tema e transmissão de bases crucias para o desenvolvimento de todo o projeto.

Ao Doutor Renato Gonçalves por toda a assistência prestada, pela partilha de conhecimento para a obtenção de um trabalho mais construtivo.

Quero ainda agradecer a todos os meus amigos, nomeadamente, o André Eiras, a Carolina Sousa, a Cátia Lobo, a Filipa Silva, a Flávia Pinto, a Isabel Lameira, o João Ferreira, o João Pereira, o Mauro Ferreira, a Maria

Fernandes, o Miguel Cruz, o Pedro Torres, o Pedro Lopes, o Ricardo Esteves, o Ricardo Rego, a Sofia Pereira e o Tiago Ferreira pelo companheirismo incondicional ao longo de todo o trabalho, todos contribuíram de forma bastante positiva para que este se realizasse, sendo uma presença assídua durante todo o processo.

Por fim tenho um especial obrigado à minha namorada, Catarina Correia, pois foi ela quem mais de perto acompanhou a realização da tese. O seu interesse e apoio foi bastante importante, pois acompanhou-me desde o início tendo assim plena consciência de todo o processo pelo qual passei para que este trabalho fosse assim realizado.

# Resumo

Esta dissertação está essencialmente dividida em duas partes, designadamente a produção de óxidos de alumínio anodizados e a produção de um sensor capacitivo de humidade a partir desses mesmo óxidos.

A produção de estruturas anódicas é um processo eletroquímico, a partir do qual é formada uma fina camada anódica na superfície de um metal, que neste caso foi o alumínio. Este processo tem, nos últimos anos, suscitado bastante interesse a nível científico e industrial pois o seu custo de produção é relativamente baixo e são estruturas relativamente estáveis a elevadas temperaturas e solventes orgânicos. Além disso, tem um conjunto de aplicações bastante diverso associadas à área da nanotecnologia.

Inicialmente, procedeu-se à produção de estruturas AAO com três tipos de morfologia caracterizadas por diâmetros de poro de aproximadamente 130-180 nm, 30-60 nm e 20-30 nm. Os processos realizados denominam-se por anodização suave e dura sendo, entre os dois processos de anodização mais conhecidos, o segundo ocorrendo mais rápido que o primeiro.

Posteriormente, as amostras produzidas foram observadas em SEM, de forma a selecionar as que, aparentemente, possuíam uma morfologia padronizada estruturalmente mais aceitável.

Para a produção do sensor, foi executada a técnica de “sputtering” sobre as amostras selecionadas de forma a ser depositada uma camada de ouro sobre a membrana produzida. Novamente, através da observação em SEM, demonstrou-se que o padrão das estruturas AAO foi transferido com sucesso para o filme fino de Au.

Após a produção das amostras se encontrar completa, estas foram expostas a condições caracterizadas por diferentes teores de humidade relativa de forma a se obterem resultados sobre o tempo e o tipo de resposta a essas mesmas variações, podendo assim por fim, registar-se a sua resposta capacitiva e observar qual o tipo de amostra que demonstra maior sensibilidade para este tipo de funcionalidade.

# Abstract

This work is divided into two parts, the production of anodized aluminum oxides and the production of a humidity sensor from these same oxides.

The production of anodic structures is an electrochemical process, from which a thin anodic layer is formed on the surface of a metal, which in this case was aluminum. This process has attracted considerable scientific and industrial interest in recent years since its cost of production is relatively low and have relatively stable structures at high temperatures and organic solvents. In addition, it has a very diverse set of applications linked to nanotechnology.

Initially AAO structures of three types with a pore diameter of approximately 130-180 nm, 30-60 nm and 20-30 nm were produced. The processes performed are called soft and hard anodizing, and the second is faster than the first.

Subsequently, the samples produced were visualized in SEM, in order to select those that apparently had a structurally acceptable standard morphology.

For the production of the sensor, a sputtering technique was performed on the selected samples in order to deposit a layer of gold on the membrane produced. What, again through SEM, was demonstrated that the pattern of AAO structures was successfully transferred to the thin film of Au.

After the samples were complete, they were exposed to conditions of different concentrations of humidity in order to obtain results on the time and the type of response to these same variations, in order to be able to observe their capacitive response and observe which the type of sample that demonstrates greater sensitivity for this type of functionality.

# Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract .....	vi
Índice de figuras .....	ix
Índice de tabelas .....	xi
Abreviaturas .....	xii
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo de trabalho .....	2
2. Estado de arte .....	3
2.1 Enquadramento histórico do processo de anodização .....	3
2.2 Processo de anodização.....	4
2.2 Etapas da anodização .....	6
2.2.1 Método de Masuda <i>et al.</i> .....	7
2.3 Tipos de óxidos.....	7
2.4 Expansão volúmica do óxido .....	9
2.5 Formação de AAO nanoporoso .....	11
2.6 Reações químicas elementares.....	12
2.7 Estrutura morfológica da camada AAO .....	13
2.7.1 Diâmetro de poro .....	15
2.7.2 Distância inter-poro.....	17
2.7.3 Camada barreira.....	18
2.8 Anodização suave.....	18
2.9 Anodização dura .....	19
3. Técnicas experimentais.....	21
3.1 Abertura dos nanoporos de uma membrana de AAO.....	21
3.1.1 Remoção do alumínio.....	21
3.1.2 Abertura de poro.....	22
3.2 Constante dielétrica .....	23
3.3 Evaporação térmica .....	29
3.3.1 Deposição física de vapores (PVD).....	30
4. Procedimento experimental.....	31
4.1 Produção do sensor de humidade de óxido de alumínio anodizado .....	31
4.1.1 Produção da membrana AAO.....	31

4.1.2 Deposição do elétrodo de ouro.....	34
4.2 Preparação do ensaio de RH (Humidade Relativa).....	38
4.2.1 Componentes do sistema:.....	38
5. Apresentação e discussão de resultados.....	39
5.1 Anodização das amostras.....	39
5.1.1 Amostras obtidas através de anodização suave .....	40
5.1.2 Amostra obtida através de anodização dura .....	41
5.2 Análise morfológica das amostras .....	42
5.2.1 Amostra de ácido fosfórico .....	42
5.2.2 Amostra produzida com eletrólito de ácido sulfúrico .....	43
5.2.3 Amostra produzida com eletrólito de ácido oxálico .....	44
5.3 Análise das amostras com elétrodo de ouro depositado.....	44
5.3.1 Amostra de ácido fosfórico .....	45
5.3.2 Amostra de ácido sulfúrico .....	46
5.3.3 Amostra de ácido oxálico.....	47
5.4 Abertura de poro .....	47
5.5 Características dielétricas das amostras do sensor capacitivo .....	50
5.6 Ensaio com teor de humidade .....	53
6. Conclusão .....	59
7. Indicações para trabalhos futuros .....	62
8. Bibliografia.....	64

# Índice de figuras

Figura 1– Processo de formação de uma estrutura anódica no alumínio.....	6
Figura 2 - Morfologias possíveis de obter através do processo de anodização..	7
Figura 3 - Esquema das alterações estruturais durante a formação do óxido....	9
Figura 4 - Expansão volúmica do óxido anódico. ....	10
Figura 5 - Expansão volúmica do óxido anódico.....	11
Figura 6 - Movimento dos iões durante a formação da estrutura anódica.....	13
Figura 7 - Esquema da estrutura anódica. ....	14
Figura 8 - Parâmetros responsáveis pelo diâmetro de poro e a sua influência.	16
Figura 9 - Representação da relação da distância inter-poro com o potencial anódico aplicado para os regimes de anodização suave (símbolos preenchidos) e para a anodização dura (símbolos sem preenchimento), para os eletrólitos de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (símbolos pretos), H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (símbolos vermelhos) e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (símbolos azuis).....	20
Figura 10 - Sistema utilizado para a remoção de alumínio e abertura de poro.	22
Figura 11 - Esquema da remoção da camada barreira e abertura de poro .....	22
Figura 12 - Esquema de um condensador de placas paralelas.....	24
Figura 13 - Representação de um átomo não polarizado (esquerda) e polarizado pelo campo elétrico E. ....	26
Figura 14 - Dielétrico entre placas de um condensador. ....	27
Figura 15 – Parte real $\epsilon'$ e imaginária $\epsilon''$ , da constante dielétrica em função da frequência angular $\omega$ .....	28
Figura 16 - Imagens do equipamento necessário para o processo de anodização .....	31
Figura 17 – Aparelho de deposição de ouro através do método “Sputtering” ...	34
Figura 18– Máscara de Al utilizada na deposição dos elétrodos de Au.....	35
Figura 19 - Suporte do disco de ouro.....	35
Figura 20 – Esquema das etapas de pulverização das amostras anódicas. ....	36
Figura 21 – Esquema do sensor capacitivo.. ....	37
Figura 22 – Sistema de ensaio.....	39

Figura 23-Gráficos da corrente em relação ao tempo das amostras anodizadas por método de anodização suave. Esquerda – Amostra de ácido sulfúrico “os1”; Direita – Amostra de ácido oxálico ”ox1” .....	40
Figura 24 – Gráfico da corrente em relação ao tempo da anodização dura da amostra “of2” .....	41
Figura 25 – Imagens SEM da amostra “of2” .....	42
Figura 26 – Imagem SEM da superfície da amostra “os1” .....	43
Figura 27 – Imagens SEM da superfície da amostra “ox1” .....	44
Figura 28 – Amostra “of2” após a deposição de Au .....	45
Figura 29 – Zona com ouro depositado da amostra “os1” .....	46
Figura 30 – Amostra de ácido oxálico em corte em secção.....	47
Figura 31 - Imagens SEM de topo (anodizado) e secção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 45 minutos.....	48
Figura 33 - Imagens SEM de topo (anodizado) e secção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 75 minutos.....	48
Figura 32 - Imagens SEM de topo (anodizado) e secção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 60 minutos.....	48
Figura 34 - Imagens SEM de topo (anodizado) e secção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 75 minutos.....	49
Figura 35 - Imagem SEM da camada barreira sujeita a abertura de poro com ampliação a 10.000x e 100.000x da amostra de 60 minutos.....	49
Figura 36 - Imagem SEM da camada barreira sujeita a abertura de poro com ampliação a 10.000x e 100.000x da amostra de 75 minutos.....	50
Figura 37 – Teste de varrimento e devida ligação do sensor capacitivo. ....	51
Figura 38 - Gráfico da capacidade das três amostras em relação a frequências compreendidas entre 100 Hz e 100 kHz. ....	51
Figura 39 - Interação entre as moléculas de água e o óxido de alumínio.....	54
Figura 40 - Ensaio com teor de humidade relativa.....	55
Figura 41 - Sensibilidade das amostras para os vários teores de humidade registados.....	57

## **Índice de tabelas**

<b>Tabela 1 - Exemplos de alguns materiais dielétricos utilizados na construção de condensadores de placas paralelas. ....</b>	<b>29</b>
<b>Tabela 2 - Parâmetros otimizados no processo de anodização dura e suave. ....</b>	<b>33</b>
<b>Tabela 3 - Características morfológicas e geométricas das amostras “of3”, “ox2” e “os2”. ....</b>	<b>53</b>

# Abreviaturas

**AAO** – Óxido de Alumínio Anodizado (Anodic Aluminum Oxide)

**AC** – Corrente Alternada (Alternating Current)

**DC** – Corrente Contínua (Direct Current)

**LCR** – Indutância, Capacidade e Resistência

**LIB** – Bateria de íons de lítio (Lithium Ion Batterie)

**PBR** – Pilling-Bedworth

**Q** – Carga elétrica

**SEM** – Microscopia eletrônica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)

# 1.Introdução

O desenvolvimento de nanoestruturas tem tido um crescente interesse devido às suas fascinantes propriedades e possíveis aplicações em larga escala. O desenvolvimento de estruturas com a dimensão nanométrica, caracterizadas por um tamanho entre 1 e 100 nm como por exemplo nanotubos, nanofios ou até matrizes nanoporosas é essencial para o desenvolvimento tecnológico e da ciência moderna. O interesse sobre este tipo de estruturas deve-se ao facto de estas apresentarem excelentes propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, físicas e químicas, além da possibilidade de aplicação em áreas multidisciplinares desde engenharia biomédica ao armazenamento de energia. [1] [2]

Como tal, a estratégia para o crescimento deste tipo de estruturas passa pela utilização de *templates* de forma a existir controlo sobre as dimensões, formas e principalmente, permitir a construção *in-situ* segundo uma arquitetura bem organizada. [1][3]

O processo de anodização conduz à formação de estruturas AAO, ou seja, óxido de alumínio anodizado, denominadas também por alumina ( $Al_2O_3$ ) nanoporosa. Este tipo de nanoestruturas são constituídas por nanoporos tubulares uniformes e paralelos com a forma hexagonal. Neste caso em concreto, as aplicações das estruturas obtidas por este processo diferem desde os separadores moleculares, geração e armazenamento de energia, armazenamento de dados e sensores biológicos ou químicos. De outra forma, a estrutura AAO funciona também como camada protetora da superfície de produtos cujo material base é o alumínio e estejam diretamente expostos à ação do meio ambiente. [1][4]

A estrutura anódica também poder funcionar estruturalmente como um condensador elétrico e é com a utilização deste princípio que as suas aplicações são maioritariamente realizadas. Neste trabalho, tendo em conta esse mesmo princípio, foram produzidas diferentes amostras AAO com o intuito de fabricar um sensor capacitivo de humidade. O sensor, que tem como objetivo a obtenção de diferentes respostas de capacidade elétrica para diferentes teores de humidade relativa.

## 1.1 Objetivo de trabalho

A presente dissertação tem como principal objetivo o desenvolvimento e estudo de um sensor AAO capacitivo de humidade. Este sensor será desenvolvido através de óxido de alumínio anodizado originado a partir do processo de anodização sobre um substrato metálico alumínio.

Como tal, serão produzidas amostras AAO com diâmetros de poro diferentes. Os processos a partir do qual as amostras serão produzidas denomina-se por anodização dura e anodização suave, cujos parâmetros de anodização envolvidos serão otimizados ao longo de todo o trabalho laboratorial. Os principais componentes do processo de anodização são o cátodo (no atual trabalho, foi o chumbo, Pb), o ânodo (substrato de alumínio que irá sofrer anodização), os eletrólitos, tendo neste trabalho sido utilizados os ácidos fosfórico ( $H_3PO_4$ ), oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) e sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e por fim a fonte de alimentação.

Após a produção das amostras, estas serão observadas por Microscopia Eletrónica de Varrimento (do Inglês, abreviado por SEM), de forma a estudar as suas características morfológicas e estruturais, principalmente o diâmetro de poro e a espessura da camada anódica obtida.

Por fim, de forma a alcançar o objetivo principal deste trabalho, será realizada a caracterização elétrica do sensor tendo sido medidos valores da capacidade elétrica das várias amostras quando sujeitas a diferentes teores de humidade relativa de forma a verificar a resposta referente a cada tipo de amostra produzida.

## 2. Estado de arte

### 2.1 Enquadramento histórico do processo de anodização

O processo de anodização tem sido utilizado a nível industrial de forma a proteger componentes metálicos há quase 100 anos. Durante o processo eletroquímico a superfície química do metal é alterada através de oxidação de forma a criar uma camada anódica capaz de reprimir a corrosão. [5]

Era principalmente utilizado na indústria automóvel e os processos anódicos eram essencialmente realizados com corrente contínua (DC) e alternada (AC), em que os principais eletrólitos eram o ácido crómico, sulfúrico e oxálico. [5]

Existem dois tipos de AAO. Uma sob a forma de camada não-porosa, impermeável, bastante resistente e com capacidade de isolante elétrico. E outra que pode ser originada sob a forma de uma camada porosa. [5]

Em 1923 foi registada uma patente por Bengough e Stuart, sendo esta uma das primeiras referências ao processo de anodização de Al. Nesse mesmo documento os autores descreveram o procedimento do tratamento anódico realizado numa célula eletrolítica contendo um banho de ácido crómico (3% peso  $\text{CrO}_3$ ) á temperatura de 40°C. Entre o ânodo e o cátodo foi aplicado um potencial de 40 V durante 35 min. Por fim, foi possível observar um revestimento mais fino e uniforme que em outro qualquer processo poderia desenvolver. [6]

Industrialmente foram utilizados no revestimento de hidroaviões, tornando-os bastante mais resistentes contra a corrosão da água do mar. [6]

Em 1936, Caboni inventou um método de coloração de Al anodizado, que se tornou conhecido pela execução de duas etapas sequenciais. A primeira consistia em anodização em ácido sulfúrico e uma segunda em que era aplicada uma corrente alternada numa solução de sais metálicos. Bengston também explorou a anodização para a coloração do Al. Utilizando ácido sulfúrico como eletrólito de forma a obter um oxido poroso no alumínio. A fim

de realizar o preenchimento dos poros, a temperatura da solução foi aumentada até cerca de 100°C em que conseqüentemente foi aumentada a resistência ao ataque químico. [7]

O estudo e compreensão das estruturas anódicas tornou-se bastante mais fácil a partir de 1931 com a invenção do microscópio eletrônico de varrimento, SEM. No ano de 1953, Keller et al. publicaram um artigo em que descreviam, pela primeira vez, as características estruturais do revestimento anódico crescido sobre a superfície do alumínio. Segundo os autores, era um revestimento compacto constituído por células de óxido, de forma predominantemente hexagonal contendo um único poro no centro, sendo assim os primeiros autores a descreverem uma estrutura porosa AAO. [8]

Em 1995, Masuda e Fukuda, utilizaram um processo de anodização realizado em duas etapas para obterem com sucesso *templates* de  $Al_2O_3$  porosa auto-ordenada, constituindo assim um enorme avanço relativamente a técnicas experimentais para a produção de *templates* de  $Al_2O_3$  com tamanhos de células específicos. O que permitiu também, no ano seguinte a Masuda e Satoh, desenvolverem um método que relativo á deposição de nanopontos de ouro sobre um substrato de silício recorrendo precisamente a membranas AAO. [9] [10]

Recentemente, têm sido exploradas diferentes aplicações para AAO com grande área superficial e estreita distribuição de tamanho dos poros, como na construção, indústria automóvel e aeroespacial ou até mesmo na área da biotecnologia e medicina.

Atualmente, o  $Al_2O_3$  é um dos materiais mais utilizados como precursor na síntese de nanofios e nanotubos com diâmetros controláveis e produzidos em grande escala. [11]

## **2.2 Processo de anodização**

Anodização traduz-se na criação de filme de óxido de alumínio sobre a superfície do alumínio. O crescimento da camada anódica deve-se à diferença de potencial elétrico aplicado que gera corrente elétrica em banhos eletrolíticos. Existem dois tipos de processos de anodização conforme o tipo de aplicações

pretendidas, nomeadamente um processo mais lento denominado por anodização suave e um processo mais rápido denominado por anodização dura. [12] [13]

Para que ocorra a anodização do alumínio tem de existir corrosão eletroquímica. Para o efeito, é necessário existir uma região anódica, onde ocorre a corrosão eletroquímica (reação de oxidação) e uma região catódica, que é uma superfície protegida onde ocorre uma reação de redução. É necessário também a existência de um eletrólito de forma a envolver ambas as regiões e uma fonte de alimentação a partir da qual é aplicada uma tensão constante. [12] [13]

Durante este processo o Al desempenha a função de ânodo (elétrodo positivo) formando, assim, uma camada anódica à medida que a corrente flui. O cátodo (elétrodo negativo) é formado por um material passível à passagem de corrente, tal como por exemplo o chumbo. [13]

A formação de estruturas anódicas nanoporosas é realizada através da utilização de várias soluções eletrolíticas, as quais envolvem ambos os elétrodos. Os eletrólitos mais usuais são o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) e o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). [13] [14]

Através de reações eletrolíticas sobre a superfície do alumínio é originada uma camada anódica que é predominantemente  $Al_2O_3$ . Esta camada é produzida na superfície do Al de forma controlada e uniforme através da aplicação de um potencial anódico ( $U_A$ ) que gera uma corrente contínua ( $I$ ), nos banhos eletrolíticos sob condições de temperatura específica e controlada. [12] [13]

A formação deste tipo de estruturas nanoporosas e auto-organizadas podem ser produzidas por oxidação anódica de semicondutores ou materiais metálicos. Nos últimos anos, a anodização do Al representa um dos mais importantes métodos usados para a síntese de nanoestruturas ordenadas a nível industrial com elevado interesse comercial. [12]

Mais recentemente, o desenvolvimento tecnológico e científico tem tido com grande objetivo tentar desenvolver um método simples e eficaz que seja apropriado à síntese de nanoestruturas crescidas ao longo de uma área superficial macroscópica. Os principais alvos a se desenvolver com esta

investigação são os materiais nanoestruturados com elevada periodicidade, pois aportam elevadas expectativas relativamente às suas potenciais aplicações. [12]

A anodização constitui um processo relativamente simples e rápido para produzir materiais com estruturas nanoporosas. O seu interesse e as suas aplicações em nanotecnologia obtiveram bastante notoriedade com os trabalhos desenvolvidos por Masuda *et al.* em 1995, que conseguiram produzir diversos domínios de óxido de Al nano-ordenados.

Atualmente, o processo de produção de estruturas AAO com poros altamente regulares baseia-se no método desenvolvido por Masuda *et al.* cujo processo integra duas etapas sequenciais. Após uma primeira longa etapa de anodização, a primeira camada distorcida de  $Al_2O_3$  é removida do substrato de alumínio, deixando um molde côncavo sobre a superfície do substrato e permitindo assim o crescimento preferencial dos poros durante a segunda etapa da anodização.

## 2.2 Etapas da anodização

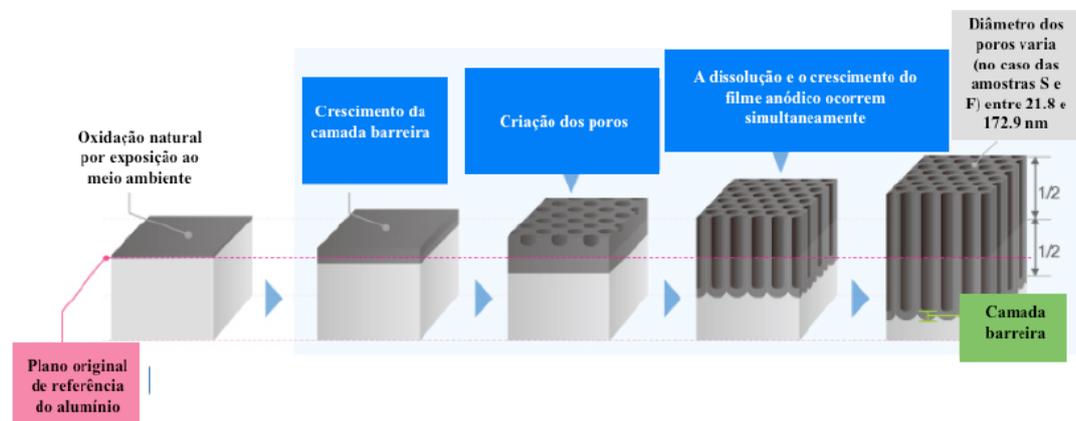


Figura 1– Processo de formação de uma estrutura anódica no alumínio (amostra S – óxido produzido a partir de ácido sulfúrico; amostra F – óxido produzido a partir de ácido fosfórico).

As principais condicionantes associadas à qualidade das camadas anódicas formadas pela anodização do alumínio são o grau de pureza do metal, o tipo de pré-tratamento (limpeza e polimento) e o processamento, ou seja, o tipo e concentração de eletrólito, temperatura do banho eletrolítico, potencial anódico aplicado e o tempo de anodização. [15]

### 2.2.1 Método de Masuda *et al.*

No método desenvolvido por *Masuda*, este é iniciado com uma etapa de desengorduramento do substrato de Al (99,99%) em acetona, seguido de um processo de eletropolimento numa solução de ácido perclórico e etanol. Posteriormente, a anodização é realizada com ácido oxálico a 17 °C durante 10 horas aplicando-se um potencial de 40 V. Em seguida, a camada de óxido produzida é dissolvida numa solução de ácido crômico e ácido fosfórico a 60 °C durante 14h, observando-se assim um padrão côncavo texturizado sob a superfície do alumínio. Por fim, é realizada uma segunda etapa de anodização com as mesmas condições da primeira durante um período de 5 minutos. Foi assim possível concluir que este método permitiu desenvolver poros distribuídos ordenadamente com um padrão texturizado, podendo ser então aplicados como *templates* para a nanoestruturação de vários materiais. [9]

### 2.3 Tipos de óxidos

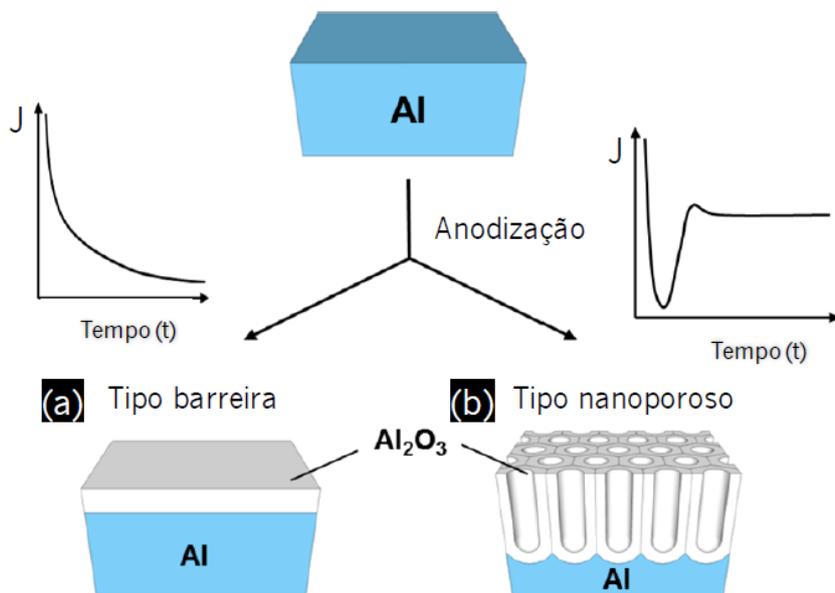


Figura 2 - Morfologias possíveis de obter através do processo de anodização. a) Estrutura do óxido de alumínio do tipo barreira; b) Estrutura do óxido de alumínio do tipo nanoporoso. [12]

O processo de anodização do Al, dependendo o tipo de eletrólito utilizado, pode originar óxidos de dois tipos distintos. Um do tipo nanoporoso ou então um outro sob a forma de camada anódica do tipo barreira. [12]

Para a produção de óxidos compactos são necessárias soluções de pH entre 5 e 7, como são os casos de soluções à base de boratos, fosfatos ou oxalatos. [16]

Para a produção de filmes nanoporosos são utilizados eletrólitos tais como o ácido sulfúrico, oxálico ou fosfórico. A formação deste tipo de óxidos é iniciada pela formação de uma camada de barreira seguida da emergência de poros incipientes. [12] [13]

Os dois tipos de filmes diferem no tipo de crescimento do óxido (Figura 2). No caso do filme compacto em condições potencioestáticas ( $U_A$  constante), observa-se que a densidade de corrente ( $J$ ) diminui exponencialmente com o tempo ( $t$ ), fazendo assim com que a taxa de crescimento do filme anódico diminua até alcançar assim um limite máximo de espessura. Deste modo, verifica-se que a espessura do filme é diretamente proporcional ao potencial anódico aplicado. Neste caso, a formação do óxido ocorre simultaneamente na interface óxido/eletrólito e na interface metal/óxido através das trocas iónicas de  $Al^{3+}$  e  $O^{2-}/OH^-$  sob efeito do elevado campo eléctrico ( $E$ ) estabelecido.

No caso da camada anódica nanoporosa, a densidade de corrente durante a sua formação apresenta um comportamento diferente da anterior. É possível observar-se a formação de uma fina camada na parte inferior dos poros, denominada por camada barreira, que mantém uma espessura constante durante o processo de anodização. Este facto deve-se a um processo de equilíbrio dinâmico existente entre o crescimento do óxido na interface óxido/metal e a dissolução do mesmo na interface eletrólito/óxido que se deve à injeção dos catiões de  $Al^{3+}$  acontecer diretamente para o eletrólito. O facto de não existir variações na espessura da camada de barreira faz com que a densidade de corrente se mantenha constante.

## 2.4 Expansão volúmica do óxido

Na Figura 3 é possível observar a formação estrutural dos dois tipos de óxidos de Al. No caso do tipo barreira (b), é possível observar que, no caso de existir alguma marca, esta mantém-se na posição original pois o crescimento do óxido dá-se pela expansão volumétrica e consumo de Al na respetiva marca, ou seja, dá-se tanto acima como abaixo da mesma. No caso do nanoporoso (c) o crescimento do óxido é originado por um processo de expansão volúmica cuja é promovida pelo consumo do substrato de Al, ou seja, essa mesma expansão dá-se apenas por baixo da referida marca. [17]

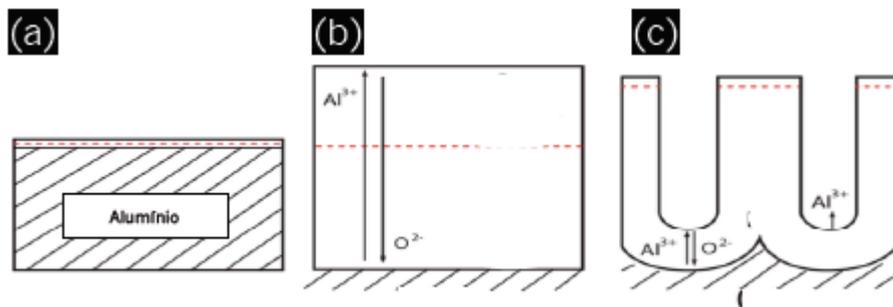


Figura 3 - Esquema das alterações estruturais durante a formação do óxido. [17]

Durante o processo de anodização, a expansão volumétrica pode ser quantitativamente caracterizada pela razão de Pilling-Bedworth (PBR). O PBR é definido como a razão entre o volume molar do óxido de alumínio produzido e o de alumínio metálico consumido:

$$PBR = \frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M_{\text{óxido}} \times \rho_{\text{metal}}}{\eta \times M_{\text{metal}} \times \rho_{\text{óxido}}} \quad \text{Equação 1}$$

onde  $\eta$  representa o número de átomos do metal,  $M_{\text{óxido}}$  e  $M_{\text{metal}}$  são respetivamente a massa molecular do óxido e do metal, por fim,  $\rho_{\text{óxido}}$  e  $\rho_{\text{metal}}$  representam a densidade do óxido e do metal. [12] [18]

O PBR está relacionado com a corrosão dos metais, indicando o grau de proteção do óxido em relação á superfície do metal, em que quando PBR é

inferior a 1 o óxido fica sujeito a tensões de tração e pode quebrar com facilidade. No caso de PBR entre 1 e 2 o óxido reveste uniformemente e protege a superfície do metal com bastante eficácia. Se PBR for superior a 2 a camada passivada está sujeita a elevadas tensões de compressão podendo desfazer-se. [12] [18]

No caso de estruturas anódicas porosas o PBR pode variar entre 1.02 e 1.58. A densidades das estruturas e a sua composição podem fazer variar significativamente devido a inclusão de água absorvida e de iões do eletrólito. Assim sendo, a expansão volúmica do óxido ( $k_v$ ) é tomada pela razão das espessuras.

$$k_v = \frac{h_{AAO}}{h_{Al}} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $h_{AAO}$  representa a altura do óxido formado e  $h_{Al}$  a altura do Al consumido.

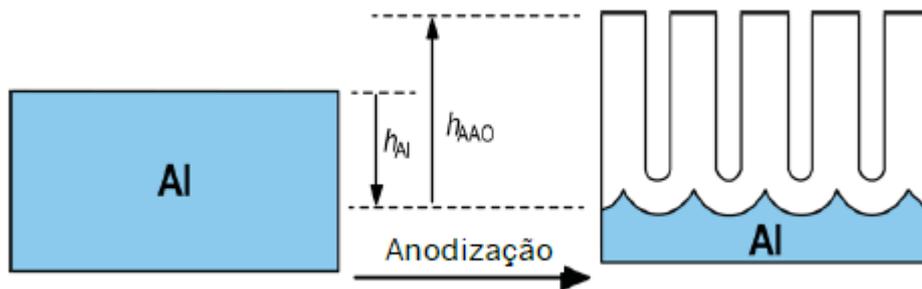


Figura 4 - Expansão volúmica do óxido anódico. [12]

Jessensky et al. investigaram uma otimização do arranjo espacial dos poros e a sua relação com uma moderada expansão volumétrica, associando assim elevados valores de  $K_v$  a um grau de desordem elevado. Concluíram também que as tensões mecânicas existentes na interface metal/óxido são geradas durante o processo de expansão volúmica, criando forças repulsivas entre poros vizinhos e representam a razão da formação de arranjos altamente ordenados. [12] [19]

## 2.5 Formação de AAO nanoporoso

As estruturas anódicas nanoporosas são fabricadas através da anodização de alumínio com eletrólitos ácidos, na qual é aplicado um potencial anódico ( $U_A$ ) constante. Esse mesmo processo possui uma curva típica de densidade de corrente ( $J$ ) durante o tempo ( $t$ ) do processo de anodização. Ao longo desse mesmo tempo são desenvolvidos vários estágios do desenvolvimento da estrutura nanoporosa.

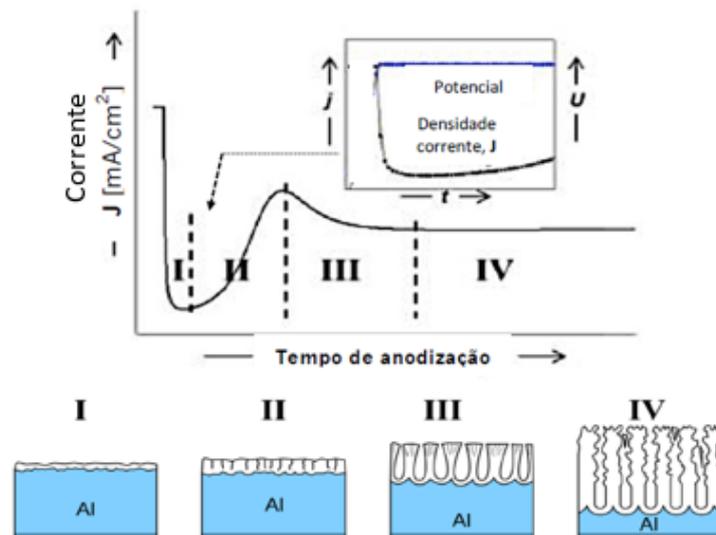


Figura 5 - Expansão volúmica do óxido anódico. [12]

Inicialmente é aplicado um potencial anódico constante fazendo assim com que a densidade de corrente atinja um pico, fator resultante da eletrólise da água. [12]

Em seguida, é iniciada formação de uma fina e compacta barreira sobre a superfície do Al. Com o crescimento dessa mesma barreira é originada uma resistência associada em série do circuito anódico. (I) [12]

Com o aumento da espessura da camada de óxido (resistência), a densidade de corrente irá decrescer para um valor mínimo (II). É nesta mesma fase do processo que, segundo *Parkutik et al.*, existe a formação de finas fissuras na camada de óxido, antes da formação dos poros. [12]

Durante o estudo destas mesmas fissuras, O'Sullivan e Wood, apresentaram que a densidade de corrente está maioritariamente concentrada em imperfeições locais como defeitos ou impurezas da camada de óxido formada, o que resulta em espessuras de óxidos não uniformes. Segundo estes mesmo autores, as fissuras formam-se nas zonas menos espessas do óxido. [20]

Com a penetração do eletrólito nas fissuras existe um aumento da intensidade do campo elétrico que promove a dissolução do campo elétrico, formando assim poros incipientes. Com o aumento da densidade destes poros pela camada de óxido existe uma diminuição da resistência total, aumentando assim a densidade de corrente até um valor máximo (III). [12]

Ao longo do processo de anodização, o tamanho dos poros aumenta pela fusão com os poros vizinhos, existindo assim uma diminuição da densidade de poros. Consequentemente, a densidade de corrente diminui para um valor relativamente estável devido ao equilíbrio dinâmico existente entre a formação do óxido na interface metal/óxido e a sua dissolução na interface óxido/eletrólito. Este processo é responsável por manter a camada barreira com espessura mais ou menos constante durante todo o processo de anodização (IV). [12]

## 2.6 Reações químicas elementares

O crescimento anódico é efetuado através da ocorrência de trocas iónicas entre os iões  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  sujeitos a um campo elétrico elevado. Os catiões  $\text{Al}^{3+}$  em direção a interface óxido/eletrólito e os aniões  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  movem-se na direção da interface metal/óxido.

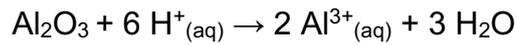
Durante o processo de anodização são consideradas as seguintes reações elementares:

Interface metal/óxido:

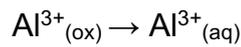


Interface óxido/eletrólito:

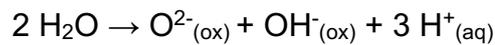




Equação 6



Equação 7



Equação 8

Cerca de 40% dos cátions de  $\text{Al}^{3+}$  com origem no metal (equação 3), migram para o óxido até alcançar a interface óxido/eletrólito, sendo posteriormente ejetados para o eletrólito (equação 7). [12] [13]

A equação 6 refere-se às reações químicas existentes entre os iões de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  que ocorrem na interface metal/óxido formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os iões de oxigénio são originados pelas reações de dissolução de óxido na interface óxido/eletrólito (equação 5) e da dissolução heterolítica das moléculas de água (equação 8). [12] [13]

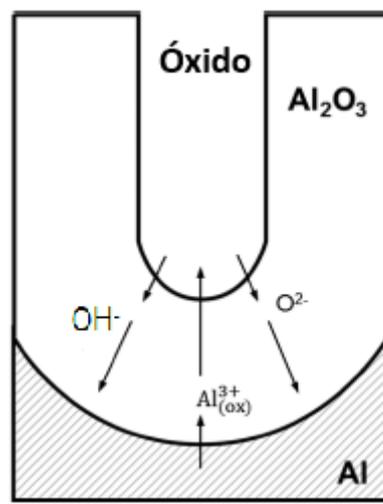


Figura 6 - Movimento dos iões durante a formação da estrutura anódica.

## 2.7 Estrutura morfológica da camada AAO

Esta camada detém uma estrutura do tipo “favo-de-mel”. Quando vista de cima, os nanoporos estão distribuídos ao longo de uma matriz e possuem a forma hexagonal. Estes formam canais perpendiculares ao longo de todo o óxido, sendo delimitados no fundo por uma fina camada hemisférica, denominada camada barreira.

Em condições adequadas de anodização, os nanoporos são auto-organizados, dando assim origem a um arranjo de células. Quando a camada

de óxido é removida, o substrato de Al possui uma matriz texturizada com características concavas.

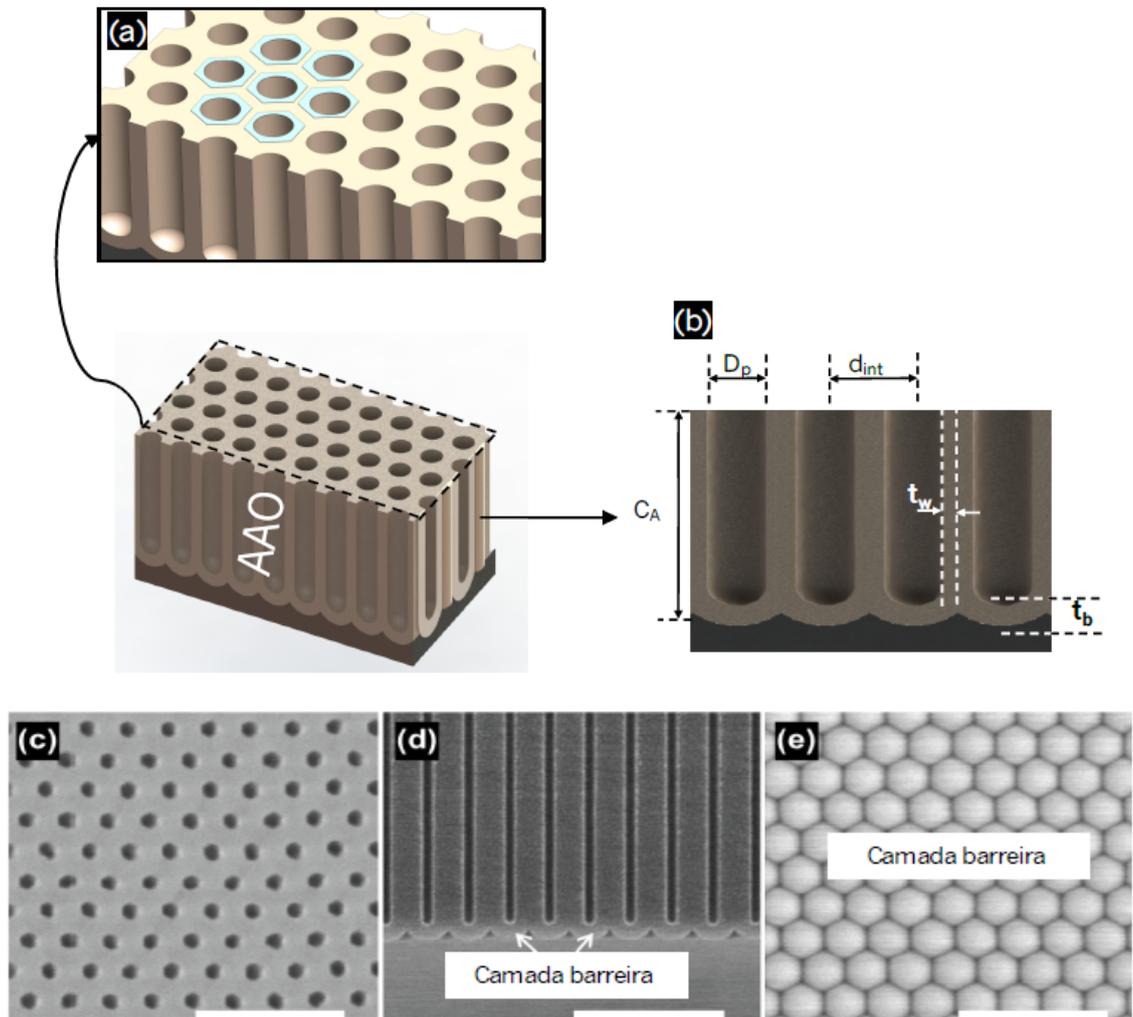


Figura 7 - Esquema da estrutura anódica. a) Estrutura “favo-de-mel”; b) Caracterização dos parâmetros de medida da estrutura anódica; c) imagem SEM da parte superior da estrutura anódica; d) Imagem SEM em secção da estrutura; e) Imagem SEM da parte inferior (camada barreira) da estrutura. [12]

As estruturas altamente ordenadas são geralmente caracterizadas e quantificadas através da avaliação de determinados parâmetros estruturais como, diâmetro de poro ( $D_p$ ), distância inter-poro ( $d_{int}$ ), densidade de poros ( $\rho_p$ ), porosidade ( $P$ ), espessura de parede ( $t_w$ ) e espessura da camada barreira ( $C_A$ ). [12] [21]

O diâmetro de poro é uma variável facilmente controlável através dos vários parâmetros de anodização. Este pode atingir variações entre cerca de

10 e 200 nm. Enquanto que a profundidade dos canais pode atingir desde dezenas de nanômetros até cerca de 100  $\mu\text{m}$ . [12] [21]

Para uma estrutura de AAO nanoporosa ideal, podem ser estabelecidas as seguintes relações geométricas:

$$d_{\text{int}} = D_p + 2t_w \quad (\text{nm}) \quad \text{Equação 9}$$

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

$$P(\%) = \left( \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \left( \frac{D_p}{D_{\text{int}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Os parâmetros acima referidos, dependem das condições de anodização, cujos fatores são, o tipo e concentração do eletrólito, o potencial anódico, a densidade de corrente, a temperatura do banho eletrolítico e o tempo de anodização. Sendo importante referir que o potencial anódico é o parâmetro mais importante deste processo. [12] [21]

### 2.7.1 Diâmetro de poro

A geometria do poro é controlada pela variação dos diferentes parâmetros de anodização.

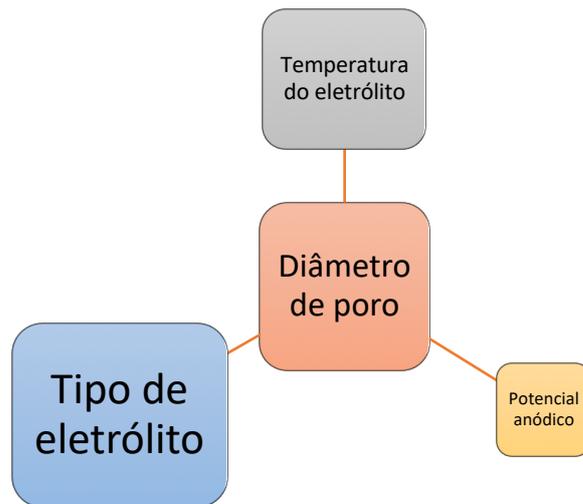


Figura 8 - Parâmetros responsáveis pelo diâmetro de poro e a sua influência.

Quanto ao eletrólito utilizado, o ácido sulfúrico constitui a opção mais adequada para a formação de poros com pequenas dimensões ( $D_p$  entre 20 e 40 nm), enquanto que anodizações com ácido oxálico levam a formação de poros com  $D_p$  entre 40 e 100 nm. A realização de anodizações com ácido fosfórico leva a formação de poros com diâmetros de grandes dimensões (entre 100 e 200 nm). Contudo, foi verificado também que o alargamento dos poros é fortemente condicionado pela temperatura e pelo potencial aplicado. [12] [21]

O'Sullivan e Wood observaram também que, o aumento do potencial aplicado iria corresponder a um aumento do tamanho do poro, tal como a distância inter-poro. Existindo assim uma constante de proporcionalidade  $C_p \approx 1,29 \text{ nm.V}^{-1}$ .

$$D_p = C_p \times U_A$$

Equação 12

Além disso, a concentração do eletrólito também influencia significativamente o tamanho do poro. [22]

Sulka e Parkola observaram que a temperatura do eletrólito e as condições hidrodinâmicas do banho afetam também significativamente as dimensões dos poros. No caso de anodizações realizadas a elevadas

temperaturas é esperada uma rápida dissolução do óxido de alumínio, principalmente em soluções de ácido fortes. Por outro lado, a agitação do banho durante o processo de anodização fará existir um aumento significativo da temperatura na interface óxido/alumínio e da densidade de corrente registada. Nessas mesmas condições, é expectável uma aceleração na dissolução do óxido que fará com que o diâmetro dos poros aumente. [23]

### 2.7.2 Distância inter-poro

A distância inter-poro é uma característica que retrata a regularidade e uniformidade da camada porosa do óxido de alumínio. Esta é diretamente proporcional ao potencial aplicado, com uma constante de proporcionalidade ( $\lambda$ ) que pode variar entre 2,5 e 28 nm.V<sup>-1</sup>. [12] [21] [24]

$$d_{\text{int}} = \lambda \times U_A$$

Equação 13

Por outro lado, a razão entre o distância inter-poro e o potencial aplicado apresenta uma relação oposta e inconstante com o potencial aplicado. Este facto pode ser explicado pela ocorrência de forças repulsivas de interação entre as células de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que estão associadas com o fenómeno de expansão, durante a formação do óxido na interface óxido/alumínio. A força de expansão em condições de potenciais elevados, entre 40 e 70V, limita o crescimento transversal das células de Al, forçando-as assim a arranjam-se num formato mais compacto possível, ou seja, sob a forma de matrizes hexagonais perfeitas, produzindo-se assim estruturas porosas altamente ordenadas. [12] [21] [24]

Outros fatores que influenciam a distância inter-poro são, a concentração da solução eletrolítica que, segundo Sullivan e Wood, é inversamente proporcional. Relativamente a temperatura do banho eletrolítico e a sua influência na distância inter-poro, foi provado por Sulka e Parakola que esse parâmetro geométrico é muito pouco dependente ou praticamente independente da temperatura em condições de aplicação de potenciais constantes. No entanto, no caso de um banho eletrolítico de ácido sulfúrico, foi

observada uma pequena influência da temperatura em gamas entre os -8 °C e 10 °C. [22] [23]

### 2.7.3 Camada barreira

A espessura da camada barreira ( $AR = \frac{t_b}{U_A}$ ) é um dos parâmetros estruturais mais importantes para o estudo da cinética da oxidação eletroquímica do alumínio. Esta é totalmente dependente do potencial anódico aplicado, existindo assim, uma razão para a espessura da camada em função deste mesmo potencial, a denominada razão de anodização, AR. [12] [21] [25]

$$AR = \frac{t_b}{U_A} \quad \text{Equação 14}$$

O inverso deste razão corresponde ao campo elétrico estabelecido através desta camada e que determina a densidade de corrente. Outros trabalhos realizados anteriormente demonstram que AR tem um valor aproximadamente igual a 1,2 nm.V<sup>-1</sup>. [12] [21] [25]

## 2.8 Anodização suave

O processo de anodização suave é habitualmente utilizado para a produção de estruturas anódicas com aplicação em nanotecnologia. O crescimento de estruturas anódicas através deste processo é lento, o que conduz à obtenção de nanoporos altamente ordenados. A taxa de crescimento do óxido neste processo varia aproximadamente entre 2 e 6 µm.h<sup>-1</sup>. [13]

Para a obtenção de excelentes arranjos de poros, este processo contempla as 2 etapas que foram desenvolvidas por *Masuda et al.* em 1995. A principal desvantagem deste processo, é o tempo de produção, que poderá variar entre várias horas até dias, inviabilizando assim a sua produção a nível industrial. [9]

## 2.9 Anodização dura

Este processo é bastante utilizado a nível industrial. É um método bastante importante pois permite obter taxas de crescimento bastante elevadas, entre 50 e 100  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . [12] [26]

Os eletrólitos comumente mais utilizados neste tipo de processo são o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e o  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . São também aplicados potenciais anódicos elevados (aproximadamente 5 vezes superiores aos da anodização suave) o que aumenta razoavelmente a densidade de corrente ao longo de todo o processo. [12] [26]

O crescimento acelerado do óxido dificulta a dissipação de calor gerado por efeito de Joule. Por consequência, a temperatura do óxido aumenta muito significativamente e a sua taxa de dissolução na interface óxido/eletrólito é também acelerada, deixando de existir equilíbrio dinâmico de formação do óxido na interface metal/óxido e de dissolução na interface óxido/eletrólito. Devido à sucessiva dissolução, o poro terá tendência a colapsar devido ao continuo alargamento. No momento em que é observado a destruição da estrutura porosa, ocorre um fenómeno denominado por quebra do potencial. A partir desse momento, existe um aumento significativo da densidade de corrente devido á diminuição da camada dielétrica. A superfície do óxido sujeita a este fenómeno é caracterizada por danos estruturais que são visíveis macroscopicamente como irregularidades superficiais. [12] [26]

Este fenómeno pode, no entanto, ser minimizado através da utilização de tinas de anodização com poderosos sistemas de arrefecimento (chillers) que permitem manter os eletrólitos a temperaturas baixas (entre  $-1$  e  $5^\circ\text{C}$ ), de forma a atenuar este fenómeno. [12] [26]

Na verdade, a distinção entre o processo de anodização suave e dura é observada pelo valor da corrente. Com efeito, através da utilização do eletrólito  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é possível observar que são igualmente utilizados potenciais anódicos elevados. Contudo, para a utilização de anodização dura com este eletrólito, é necessário conciliar a sua concentração com o potencial aplicado, ou seja, para uma concentração elevada é necessário operar com potencial anódico mais

baixo e vice-versa, de modo a se observarem valores de corrente entre 150 e 400 mA/cm<sup>2</sup>.

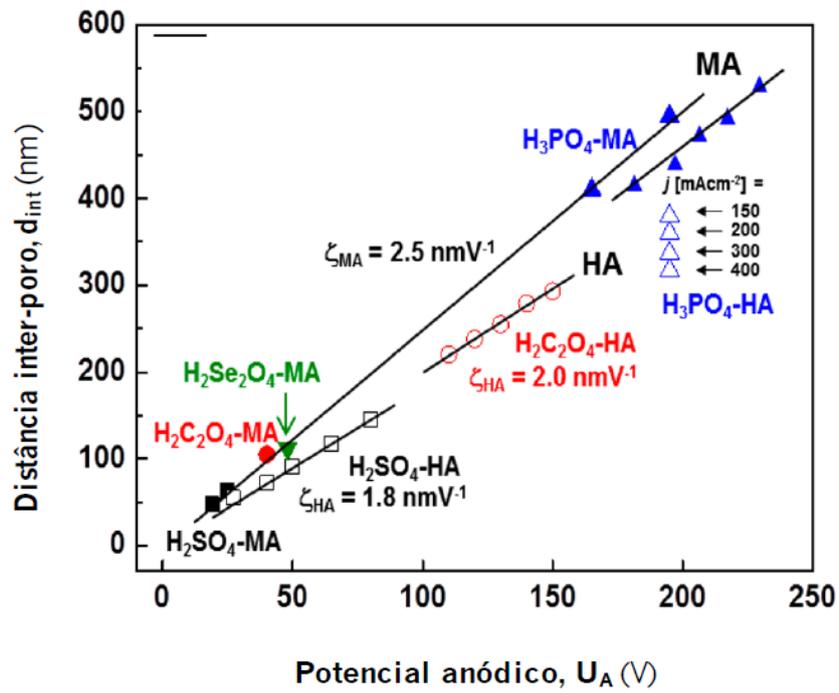


Figura 9 - Representação da relação da distância inter-poro com o potencial anódico aplicado para os regimes de anodização suave (símbolos preenchidos) e para a anodização dura (símbolos sem preenchimento), para os eletrólitos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (símbolos pretos), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (símbolos vermelhos) e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (símbolos azuis). [12]

## **3. Técnicas experimentais**

### **3.1 Abertura dos nanoporos de uma membrana de AAO**

As membranas de AAO (poros abertos em ambas as superfícies e ao longo de toda a espessura) possuem diversas finalidades. Para certas aplicações é necessário que os nanoporos da membrana sejam abertos de forma a serem “transitáveis” em ambos os lados, sendo uma finalidade bastante comum a nível industrial a produção de nanofios. Após a conclusão do processo de anodização, é necessário proceder-se a remoção do alumínio na área da membrana onde irá se realizar a abertura de poro.

#### **3.1.1 Remoção do alumínio**

Para a realização da abertura de poro é necessário realizar um processo de remoção de alumínio, tal como já referido. Este processo é realizado com uma solução de  $\text{CuSO}_4$  (0,07M) HCl (2,5M), que é denominado por ataque seletivo ao alumínio. A estrutura de óxido é exposta à solução de  $\text{CuSO}_4$  durante tempo suficiente para que o alumínio seja totalmente removido, ou seja, até que a camada barreira fique totalmente exposta não contendo nenhum vestígio de alumínio metálico.

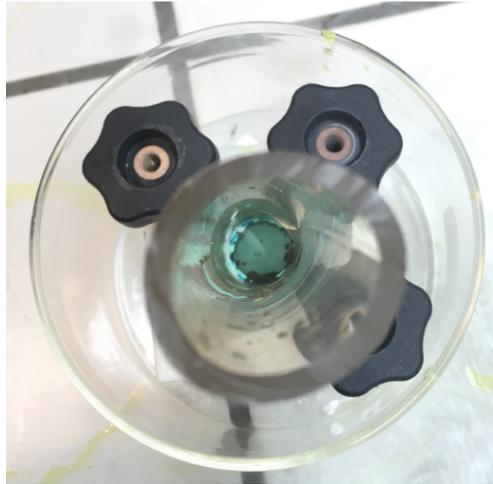


Figura 10 - Sistema utilizado para a remoção de alumínio e abertura de poro.

### 3.1.2 Abertura de poro

A técnica de abertura de poro caracteriza-se pela remoção da camada barreira e posteriormente pela possibilidade de definir o diâmetro de poro desejado. Para realizar este processo, a solução de ataque utilizada é caracterizada por uma mistura de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (8% v/v) CrO<sub>3</sub> (4% p/p). [27]

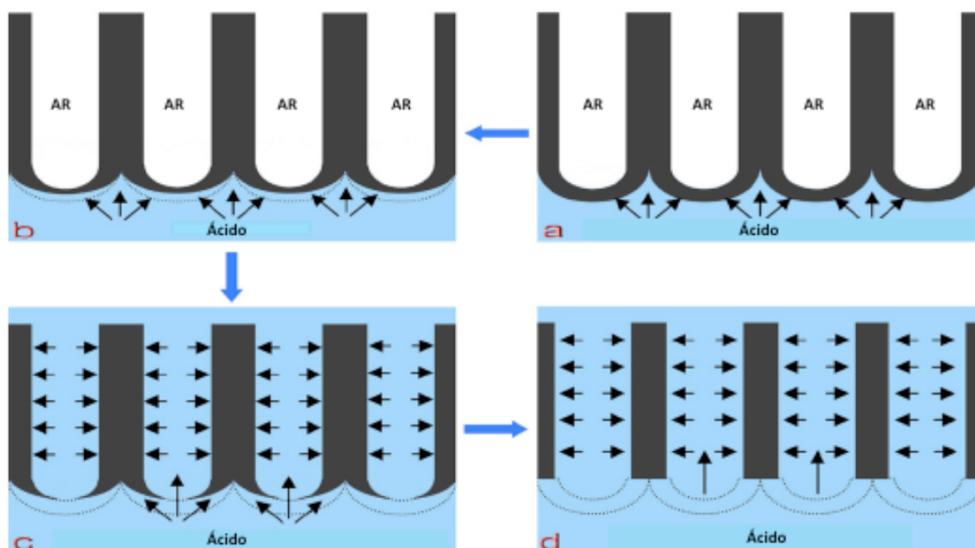


Figura 11 - Esquema da remoção da camada barreira e abertura de poro. a) Membrana exposta a solução de ataque; b) A solução começa por atacar a camada barreira; c) A solução começa a penetrar nos poros e conseqüentemente provoca uma variação do seu diâmetro; d) Os poros estão totalmente abertos o que apenas irá variar o seu diâmetro. [27]

Os vários fatores que podem condicionar a abertura de poro e o seu respetivo diâmetro são o tempo de exposição da membrana à solução, a sua concentração e a temperatura da solução. A exposição a elevadas concentrações ou grandes períodos de tempo pode conduzir ao colapso da própria membrana devido a existir um deterioramento estrutural da mesma com o colapso dos nanotubos. [27]

### **3.2 Constante dielétrica**

Este trabalho consiste no desenvolvimento de um sensor capacitivo capaz de detetar variações de humidade relativa através da utilização de estruturas AAO. Devido ao facto de estas mesmas estruturas serem originadas a partir de uma superfície metálica (alumínio), as suas estruturas colunares podem ser comparadas a condensadores elétricos associados em paralelo. Como tal, qualquer variação da capacidade elétrica destas mesmas estruturas devido a uma ação externa pode utilizada como sensor. [28] [29]

Um condensador elétrico é um componente que armazena energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático. O clássico condensador de placas planas e paralelas é constituído por duas placas metálicas condutoras e um material dielétrico (isolante elétrico). Quando as duas placas são ligadas a uma fonte de potencial constante estas ficam carregadas com uma determinada quantidade de carga elétrica,  $Q$ . A capacidade,  $C$ , do condensador representa a carga elétrica armazenada pela diferença de potencial,  $dV$ , aplicada entre as duas placas paralelas. [28] [29]

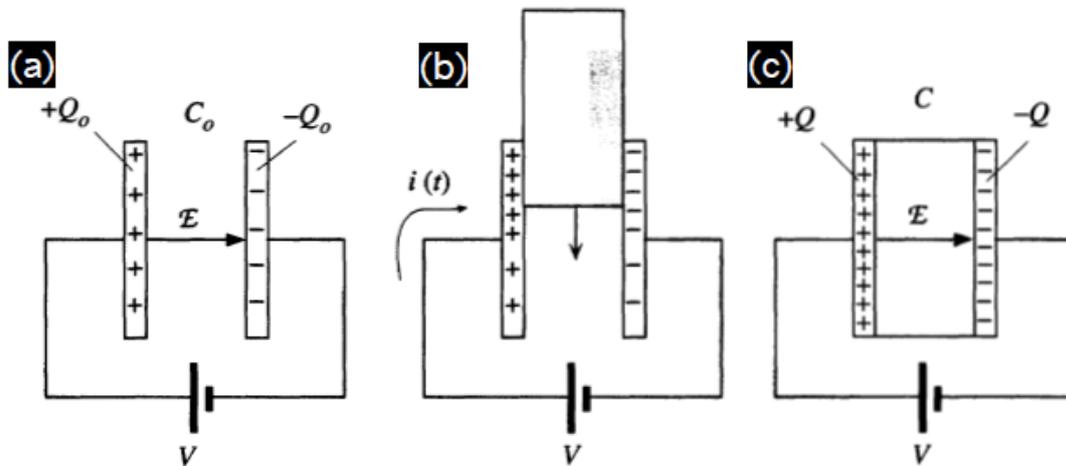


Figura 12 - Esquema de um condensador de placas paralelas. a) Condensador em vácuo com capacidade  $C_0$  e uma carga  $Q_0$  acumulada nas placas; b) Introdução de um dielétrico entre as placas e surgimento de uma corrente elétrica variável,  $i(t)$  no circuito enquanto se acumulam mais cargas nas placas; c) capacidade do condensador aumentou para  $C$  e a carga nas placas para  $Q$ . [28]

A situação representada em a) esquematiza duas placas com uma determinada carga  $Q_0$ , entre elas existe o meio dielétrico, que neste caso é o vácuo. A capacidade  $C_0$  deste dispositivo é definida por:

$$C_0 = \frac{Q_0}{V} \quad \text{Equação 15}$$

O campo elétrico  $E$ , direcionado segundo a direção de potenciais decrescentes, é determinado por:

$$E = \frac{V}{d} \quad \text{Equação 16}$$

em que  $d$  representa a distância entre as placas. [28]

Com a inserção de um dielétrico (b), observa-se que uma corrente elétrica começa a circular, o que é indicativo de que uma carga adicional,  $Q$ , é armazenada nas placas. Como a carga armazenada foi aumentada, a capacidade em (c) apresenta também um valor superior do que em (a), sendo esse mesmo valor determinado pela razão entre  $Q$  e  $Q_0$ . [28]

A constante dielétrica  $\epsilon$ , quantifica precisamente o acréscimo da capacidade com a introdução de um material dielétrico entre as duas placas paralelas, podendo esta constante ser determinada por:

$$\epsilon = \frac{Q}{Q_0} = \frac{C}{C_0} \quad \text{Equação 17}$$

A capacidade de um condensador depende do tipo desse mesmo material dielétrico e também de certas características geométricas, como por exemplo, a área de contato da junção dielétrico/metal das placas,  $A$ , e da distância de separação entre as placas metálicas,  $d$ :

$$C = \epsilon \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad \text{Equação 18}$$

onde  $\epsilon_0$  representa a permissividade no vácuo, sendo  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m. [29]

A diferença de potencial aplicada às placas metálicas, cujo dielétrico está inserido no seu meio, provoca um fenómeno denominado por polarização dielétrica. Os átomos ou moléculas que compõem o dielétrico são eletricamente neutras. No entanto, um átomo é constituído por um núcleo positivo, composto por protões de carga “+q” e por uma “nuvem” envolvente de cargas negativas, composta por eletrões “-q”. Na aplicação de um campo externo,  $\vec{E}$ , a cada uma das cargas elétricas  $q$ , estas vão sofrer a ação de uma força elétrica,  $\vec{F}_{el}$ . [28]

$$\vec{F}_{el} = q\vec{E} \quad \text{Equação 19}$$

É assim aplicada uma força no núcleo atómico na direção e sentido do campo elétrico enquanto os eletrões ficam sujeitos a uma força no sentido oposto. Com esse fenómeno o átomo denomina-se polarizado. [28]

No seguinte esquema (Figura 13) é possível observar a origem de um campo elétrico,  $\vec{E}$ , pelo condensador e a polarização de um átomo do material dielétrico. [28] [30]

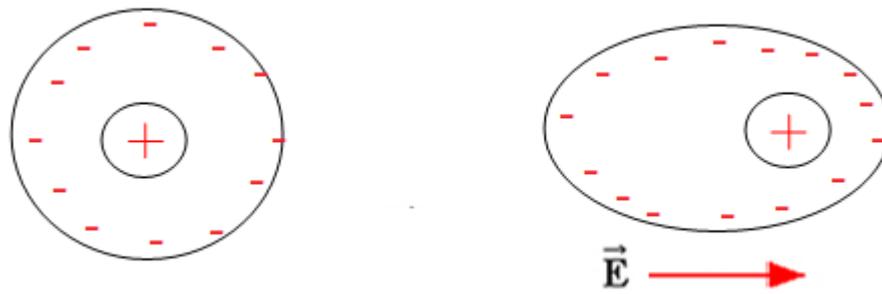


Figura 13 - Representação de um átomo não polarizado (esquerda) e polarizado pelo campo elétrico  $E$ .

Após polarizado o átomo adquire um momento dipolar,  $\vec{p}$ , induzido pelo campo elétrico, sendo  $\alpha$  a polarizabilidade atômica.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad \text{Equação 20}$$

O momento dipolar depende da estrutura do átomo e é uma medida de maior ou menor dificuldade em induzir um dipolo do mesmo. Além disso, a sua intensidade depende da distância de separação,  $\vec{d}$ , entre os centros de carga positiva e negativa. [28] [30]

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad \text{Equação 21}$$

A polarização total,  $\vec{P}$ , é definida como o momento dipolar por unidade de volume. Logo, se num determinado material dielétrico existirem  $N$  dipolos por unidade de volume a polarização total é dada por:

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad \text{Equação 22}$$

Momentos dipolares refletem a intensidade do dipolo elétrico e as ligações polares que representam. Estes estão alinhados com o campo elétrico, originando assim uma polarização uniforme (Figura 14). [28] [30]

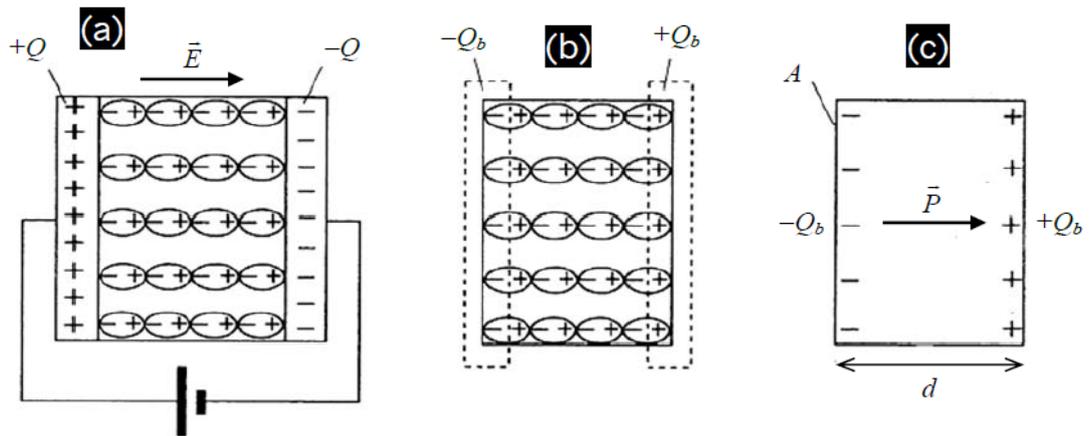


Figura 14 - Dielétrico entre placas de um condensador; a) Momentos dipolares alinhados com o campo elétrico; b) No interior do dielétrico, a carga total é nula; c) Representação das cargas de polarização em contacto com as placas do condensador. "A" é a área das placas e "d" a distância entre as mesmas. [28]

Dentro do dielétrico as cargas positivas e negativas estão estruturalmente alternadas originando assim uma carga elétrica total nula. No entanto, é gerado um excesso de carga positiva e negativa em cada uma das superfícies do dielétrico perpendiculares ao campo elétrico aplicado. A resultante da carga acumulada designa-se por carga de polarização,  $Q_b$ . Como tal, o dielétrico comporta-se como um material que apenas possui carga superficial. [28]

A constante dielétrica estática ocorre com o efeito da polarização em condições de corrente contínua. Quando é aplicado um campo elétrico AC a um dielétrico, a polarização do meio dá origem a uma constante dielétrica AC que é diferente do caso estático. Nessa situação a constante dielétrica depende da frequência do campo elétrico aplicado. [28] [31]

O campo sinusoidal, com uma frequência angular  $\omega$ , muda de sentido e intensidade ao longo de um certo período de tempo,  $t$ . Num dielétrico que é constituído por moléculas polares, os dipolos tendem a seguir o campo elétrico que é calculado através da seguinte expressão:

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equação 23}$$

Devido ao fenómeno de agitação térmica os dipolos têm dificuldade no seu alinhamento o que leva a orientarem-se de modo aleatório. As interações entre um dipolo com o seu vizinho atrasam também o tempo de resposta do dipolo à ação do campo elétrico. Em frequências baixas a capacidade de

resposta dos dipolos a mudanças de campo e polarização é máxima. Em frequências elevadas os dipolos não conseguem seguir o campo permanecendo em posições aleatórias ao longo do campo, sendo assim a polarização nula. [28]

Como tal, a constante dielétrica é uma grandeza que depende da frequência angular, consoante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Equação 24}$$

Em que  $\varepsilon'$  representa a parte real da constante dielétrica e  $\varepsilon''$  a parte imaginária, sendo ambas dependentes da frequência angular. [28]

A parte real é determinada experimentalmente pela equação 17 e está diretamente relacionada com a energia armazenada. A parte imaginária representa as perdas energéticas do dielétrico enquanto os dipolos tentam acompanhar o campo. [28]

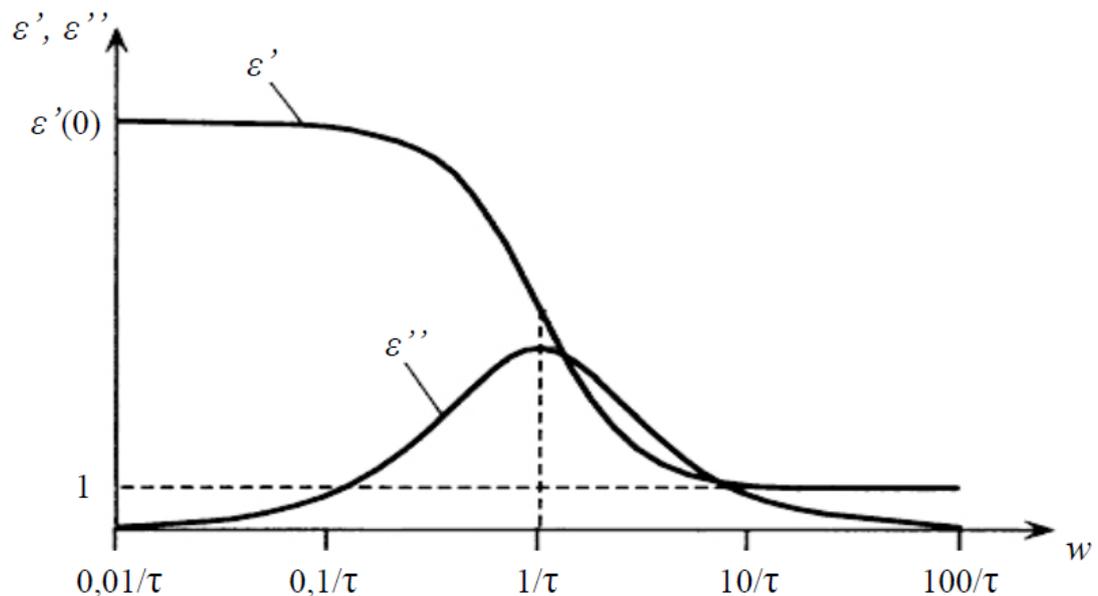


Figura 15 – Parte real  $\varepsilon'$  e imaginária  $\varepsilon''$ , da constante dielétrica em função da frequência angular  $\omega$ . [28]

Os valores de frequência angular são expressos em função do tempo de relaxação  $\tau$ , cujo representa o tempo médio que um dipolo demora a voltar a posição original depois do campo ser removido. A potência dissipada atinge um valor máximo em  $\omega = 1/\tau$ , sendo esse valor denominado por pico de relaxação. Essa condição acontece quando o tempo de rotação de um dipolo é igual ao

tempo que os dipolos demoram a adquirir uma orientação aleatória e a dissiparem energia sob a forma de calor. [28]

Para valores de frequência baixos,  $\epsilon'$  mantém-se constante. Quando se utilizam dielétricos em condensadores, o objetivo consiste em minimizar  $\epsilon''$  (energia dissipada por ciclo) em relação a  $\epsilon'$  (energia armazenada por ciclo). A razão entre ambos é denominada por perdas dielétricas e transcrita por:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equação 25}$$

Na seguinte tabela pode-se observar valores de constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e de perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) para vários materiais habitualmente utilizados em condensadores de placas paralelas. [28]

**Tabela 1 - Exemplos de alguns materiais dielétricos utilizados na construção de condensadores de placas paralelas.**

	Frequência 1kHz					
	Material dielétrico					
	Polipropileno (filme)	Poliéster (filme)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaTiO <sub>3</sub>
$\epsilon$	2,2 - 2,3	3,2 - 3,3	3,8	8,5	27	2000
$\tan \delta$	$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	0,05 - 0,1	0,01	0,01

### 3.3 Evaporação térmica

Este é um método de revestimento de filmes finos em que o seu processo se desenvolve numa câmara sob condições de vácuo. As principais técnicas executadas em condições de vácuo são a deposição química de vapores e a deposição física de vapores. No geral, são processos bastante utilizados para a produção de filmes finos aplicados em nanotecnologia, sendo a nível industrial maioritariamente utilizados ao nível de semicondutores, em

componentes eletrônicos, óticos ou fotossensíveis e até mesmo em revestimentos industriais criando produtos mais eficientes e de melhor qualidade. Atualmente ambos os métodos são empregues de forma a incrementar as vantagens de cada uma e simultaneamente minimizar os fatores desfavoráveis. [32]

### **3.3.1 Deposição física de vapores (PVD)**

Na deposição física, esta é realizada através da pulverização de átomos a partir de um material sólido em que subsequentemente podem reagir com gases relativos específicos, conduzindo assim á deposição de um revestimento sob a superfície do substrato. [32]

Os átomos ou moléculas provenientes da fonte de vaporização devem atingir o substrato sem colidirem com as moléculas de gases residuais que possam estar presentes na câmara de deposição. Para que isso aconteça é necessário atingir um elevado nível de vácuo, como tal, requer níveis de pressão na ordem de  $10^{-4}$  mbar. No entanto, se a possibilidade de contaminação constituir um problema deve-se então utilizar um nível de vácuo superior (aproximadamente entre  $10^{-7}$  e  $10^{-9}$  mbar) com o objetivo de se obter revestimentos com elevado nível de pureza. [32]

As principais vantagens deste método devem-se ao facto de estar inserida nas tecnologias limpas, ser altamente versátil e simples e permitir também a deposição de uma grande variedade de materiais como metais, ligas ou outros compostos. As suas principais técnicas são a deposição por laser impulsionado, a deposição por feixe de iões, deposição de arco catódico e evaporação térmica. [32]

Em resumo, a evaporação térmica consiste na transferência de átomos de uma fonte aquecida até a superfície de um substrato, onde a formação e crescimento do filme fino ocorre por um processo atomístico. O processo ocorre principalmente pela transferência de energia térmica para os átomos da fonte no estado líquido ou sólido, de forma a que a temperatura aumente até a sua evaporação ou sublimação. É nesse estado e sob condições de baixas pressões que os átomos se movimentam até a superfície de um substrato de modo a se depositarem sob a forma de filme fino. [32]

## 4. Procedimento experimental

### 4.1 Produção do sensor de humidade de óxido de alumínio anodizado

#### 4.1.1 Produção da membrana AAO

Neste trabalho foi utilizada uma tina de anodização em escala laboratorial concebida no Departamento de Física, Campus de Azurém da Universidade do Minho, como representação de uma tina de anodização utilizada a nível industrial. O sistema de anodização foi essencialmente constituído por:

- Tina de anodização, que foi construída em polipropileno (PP) com um reservatório de 0,23 L onde é inserido o eletrólito;
- Ânodo, sendo neste caso a própria amostra de Al que foi anodizada;
- Cátodo, que foi composto por uma placa de chumbo (Pb) de 90 × 15 mm;
- Fonte de alimentação, EA-PS 3150-04B com potencial máximo de 150V e intensidade de corrente máxima de 4A.

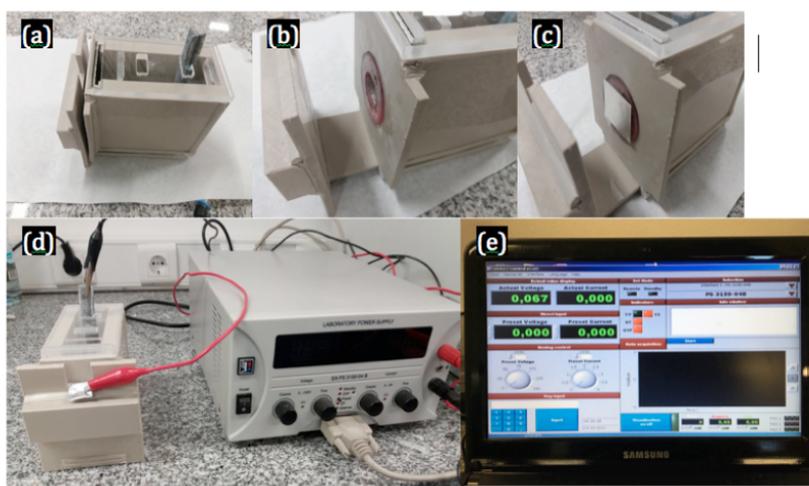


Figura 16 - Imagens do equipamento necessário para o processo de anodização. a) Cátodo de chumbo montado no reservatório da tina de anodização. b) Área circular de exposição ao eletrólito. c) Colocação do ânodo na área de exposição ao eletrólito; d) Ligação elétrica do cátodo e do ânodo à fonte de alimentação; e) software utilizado no controlo dos vários parâmetros do processo de anodização – UTA12 Control v2.03.

Durante o processo de anodização, a área da amostra de alumínio que foi exposta ao contacto com o eletrólito tem uma geometria circular com o diâmetro de 20mm.

Ao longo da execução desta etapa de trabalho as soluções químicas utilizadas foram:

- Ácido fosfórico (0,3M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ );
- Ácido sulfúrico (0,3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- Ácido oxálico (0,3M  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ).

Como substrato base foram utilizadas amostras de  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  de folha de alumínio (Al – 99,99%) com 0,2 mm de espessura.

O processo inicia-se com uma fase de pré-tratamento que consiste num processo de limpeza da superfície das amostras de alumínio. Para o efeito, as amostras foram imersas num banho em ultrassons com álcool etílico durante o período de 15 min, seguido de uma imersão em benzina durante 10 min à temperatura ambiente.

Posteriormente, a técnica de produção utilizada foi a anodização dura com o ácido fosfórico, pois assim o tempo de produção foi consideravelmente reduzido. Nas amostras de ácido sulfúrico e oxálico foi realizada anodização suave de uma só etapa, evitando assim a realização de duas longas etapas de anodização. Através da avaliação das amostras produzidas, foi possível observar que a metodologia adotada permitiu criar amostras idênticas às originadas pelo método convencional.

- Amostras produzidas com ácido fosfórico

Estas amostras foram produzidas através da utilização de ácido fosfórico (0,3M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) arrefecido previamente à temperatura de  $0^\circ\text{C}$  como eletrólito, que após vazamento para dentro da tina foi aplicado um potencial de 100 V durante 30 s. Como a tina de anodização não possui um sistema de refrigeração integrado, foi crucial que o eletrólito mantivesse a temperatura baixa e constante antes da sua utilização já que, durante o processo de anodização, a

sua temperatura aumentou substancialmente. As amostras produzidas foram identificadas com “of” devido ao eletrólito utilizado.

Segundo F. Machado, o tempo de anodização otimizado por este sistema para a obtenção de uma estrutura anódica com uma relação otimizada de diâmetro de poro e espessura de camada barreira é de 30 s. [35]

- Amostras de ácido sulfúrico

Neste caso foi utilizado ácido sulfúrico (0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como eletrólito, à temperatura ambiente. O potencial aplicado foi de 21 V durante um período de 60 min [35]. As amostras produzidas foram identificadas com “os” devido ao eletrólito utilizado.

- Amostras de ácido oxálico

Nestas amostras foi utilizado ácido oxálico (0,3M C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). como eletrólito, também à temperatura ambiente. O potencial aplicado foi de 40 V durante um período de 40 min [35]. As amostras foram identificadas como “ox” devido ao eletrólito utilizado.

**Tabela 2 - Parâmetros otimizados no processo de anodização dura e suave.**

Amostra	Tipo de anodização	Tipo de eletrólito	Tempo de anodização (min)	Potencial aplicado (V)	Diâmetro de poro (nm)
of1	Dura	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	150	100-200
of2	Dura	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	150	100-200
of3	Dura	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	150	100-200
ox1	Suave	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60	21	30-100
ox2	Suave	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60	21	30-100
os1	Suave	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	40	10-30
os2	Suave	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	40	10-30

#### 4.1.2 Deposição do eletrodo de ouro

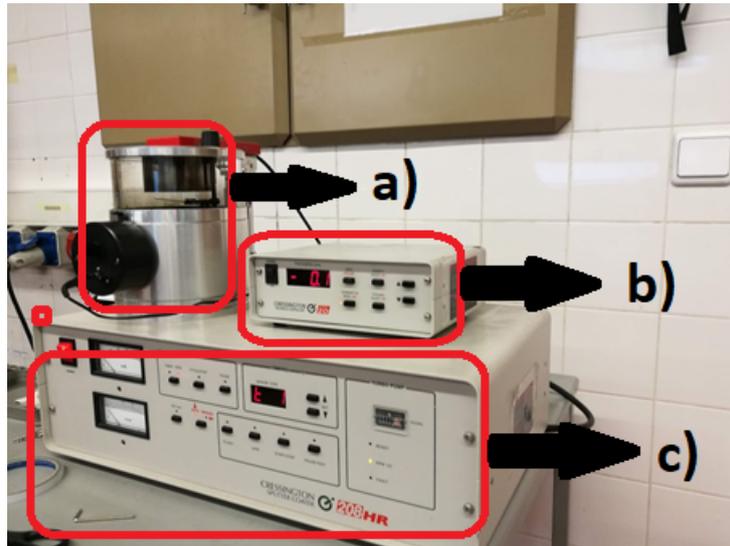


Figura 17 – Aparelho de deposição de ouro através do método “Sputtering”. a) câmara onde foi inserida a amostra e realizado o revestimento de Au; b) Controlado de espessura de alta resolução *MTM-20 Cressington*; c) Equipamento utilizado para o revestimento *208HR Cressington Company*;

Para produção de um sensor capacitivo de humidade foi necessário a deposição de um eletrodo de ouro sobre a superfície das amostras anodizadas. Para tal, recorreu-se a uma técnica de pulverização (*sputtering*) de forma a transferir o eletrodo para uma área anódica com um raio de 3,75 mm ligado a uma gate de 5mm de comprimento.

O equipamento de revestimento de alta resolução utilizado para a realização deste processo foi o *208HR Cressington Company* (Figura 17 c)), que em conjunto com o controlador de espessura de alta resolução *MTM-20 Cressington* (Figura 17 b)) realizou o processo de pulverização com uma corrente elétrica de 20 mA. O gás de trabalho introduzido na câmara (Figura 17 a)) foi o argon e a pressão predefinida foi de 0,01 mbar.

A fim de garantir a produção de um eletrodo de Au com geometria circular, foi previamente construída uma máscara de Al, com as medidas especificadas (Figura 18).

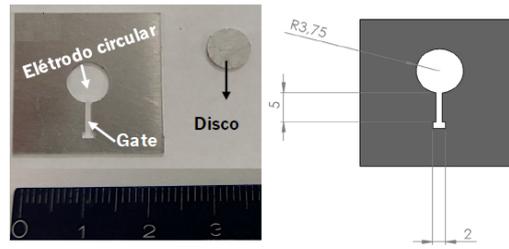


Figura 18– Máscara de Al utilizada na deposição dos eléctrodos de Au. [35]

Todos os revestimentos foram obtidos a partir de um disco de ouro com 2 mm de espessura e aproximadamente 5 cm de diâmetro, suportado por um disco (Figura 19) com a mesma área, a partir do qual foi depositada uma espessura de Au de aproximadamente 35 nm. A espessura da camada foi medida com o controlador de espessura através de um cristal de quartzo que converteu o aumento de peso no aumento de espessura da camada de Au.

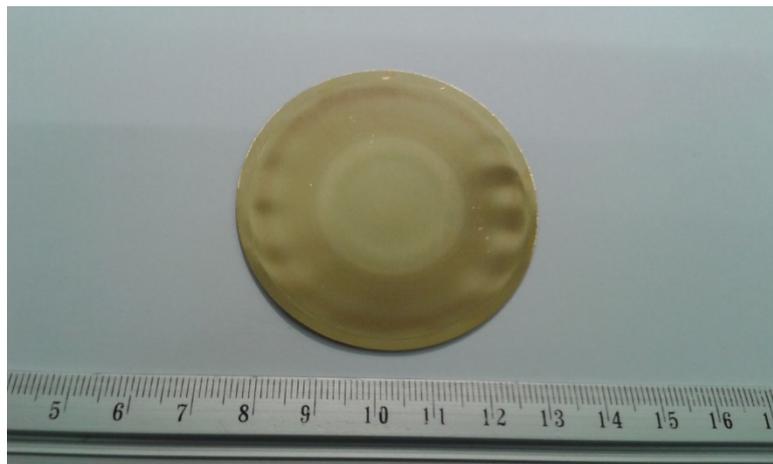


Figura 19 - Suporte do disco de ouro.

É importante referir que cada uma das amostras foi sujeita a dois processos de pulverização consecutivos (Figura 20). A primeira pulverização foi realizada sobre a área total da superfície da máscara. A segunda pulverização foi realizada apenas na gate, tapando para o efeito a área circular com um disco de 3,75 mm (Figura 18).

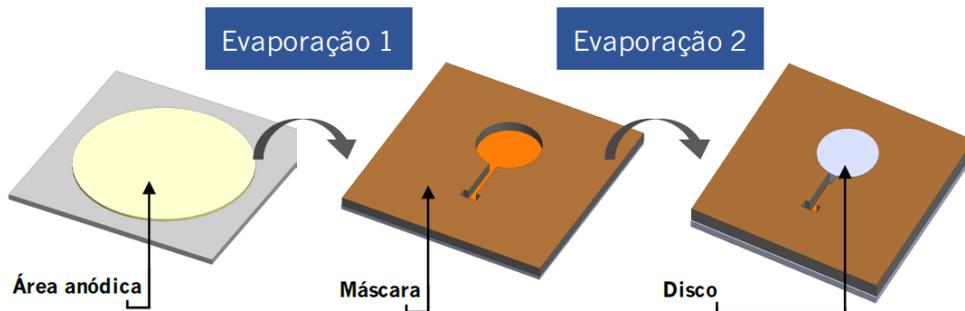


Figura 20 – Esquema das etapas de pulverização das amostras anódicas. [35]

O objetivo deste processo deve-se à obtenção de um eletrodo superior com uma superfície nanoporosa de forma a manter livre a área circular do eletrodo para qualquer tipo de análise que se pretenda efetuar sobre a mesma. As ligações elétricas necessárias com o eletrodo superior foram efetuadas através de uma agulha sobre a superfície da gate. O substrato de Al, que suporta a estrutura anódica, possuiu a função de eletrodo inferior, ao qual foi ligado um fio de cobre “colado” com tinta de prata.

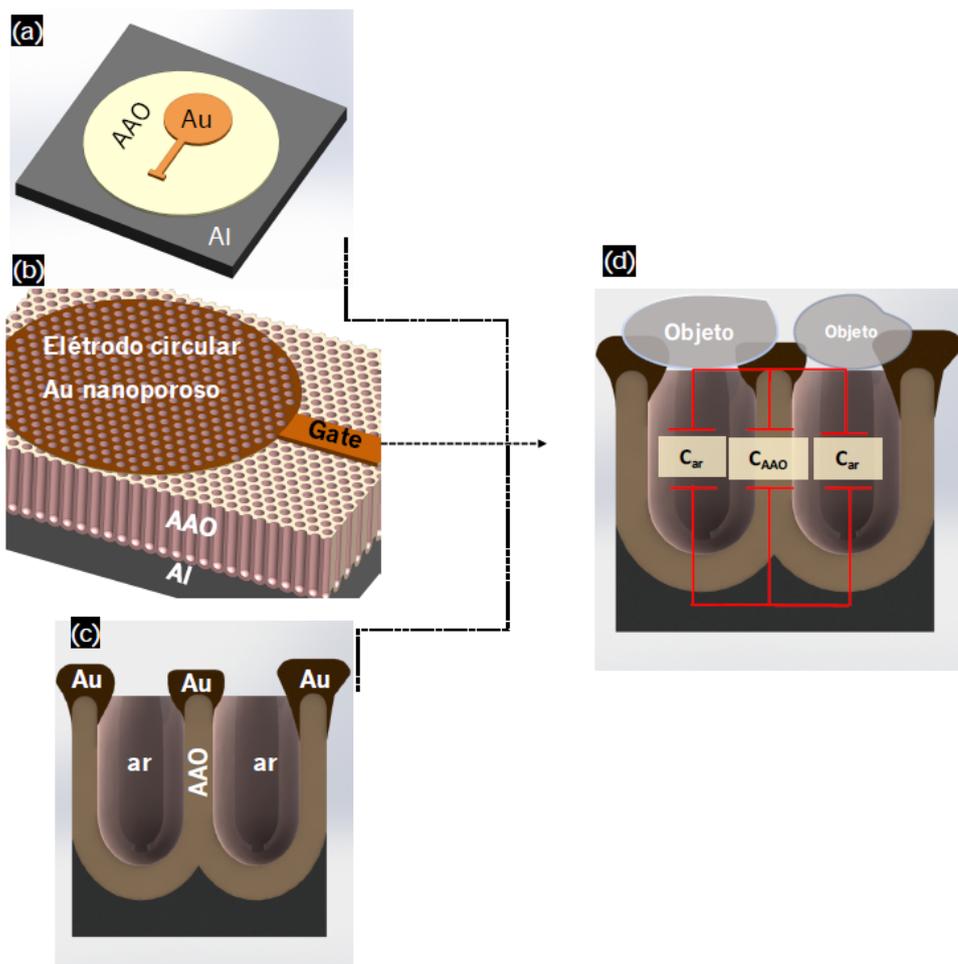


Figura 21 – Esquema do sensor capacitivo. a) estrutura anodizada com o elétrodo de Au depositado sobre a superfície. b) ampliação da superfície anodizada com o elétrodo de Au e configuração da gate ligada a área circular. c) visualização transversal da amostra. d) funcionamento teórico do sensor. [35]

A combinação das propriedades dielétricas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a morfologia típica da estrutura anódica permite obter um dispositivo capacitivo (Figura 21). No essencial, esta estrutura funcionará como um condensador de placas paralelas do tipo metal-dielétrico-metal (Al-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Au), com a particularidade de que apenas o elétrodo inferior (Al) se apresenta na forma compacta.

Em condições estáticas é expectável que o valor da capacidade elétrica,  $C$ , apresente uma resposta constante ao longo do tempo. No entanto, é também expectável que o eventual posicionamento de um pequeno “objeto” no topo da superfície da estrutura anódica, a sua capacidade deverá variar.

Neste cenário, a presença de um objeto exterior (considerado como condutor elétrico) sobre a superfície do elétrodo de Au nanoporoso deverá

provocar uma variação da capacidade elétrica do sensor de duas maneiras diferentes. Numa primeira, através da alteração na área do eletrodo superior, provocando assim uma variação na capacidade elétrica. E uma segunda forma, através do contacto e posicionamento dos objetos sobre os poros, que os tapando, provoca a origem de novos condensadores elétricos constituídos por Al-ar-objeto, possuindo o ar características dielétricas. Estes condensadores estão associados em paralelo com os condensadores inicialmente ativos de Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au. Esta situação deverá provocar um aumento da capacidade total do sensor, pois o número de condensadores ligados em paralelo também aumenta.

## 4.2 Preparação do ensaio de RH (Humidade Relativa)

De modo a se obter a resposta das diferentes amostras sujeitas a diferentes teores de vapor de água, foi realizado um sistema experimental onde é possível observar o funcionamento dos sensores.

### 4.2.1 Componentes do sistema:

- **Excitador** – Componente onde é inserido um gobelé de 100 mL com água a uma temperatura entre 50°C e 60°C e assim expor as amostras a diferentes teores de humidade relativa;
- **Higrómetro e termómetro** – Dentro do excitador foi inserido um higrómetro e termómetro com sonda de forma a poder registar simultaneamente a variação de humidade e temperatura. Este aparelho apresenta uma precisão de RH de 5% e de temperatura de 1 °C;
- **Ponte LCR “Quadtech 7600”** – Equipamento utilizado para medir e registar a variação da capacidade e de resistência elétrica das amostras, predefinindo a sua tensão em 1 V.

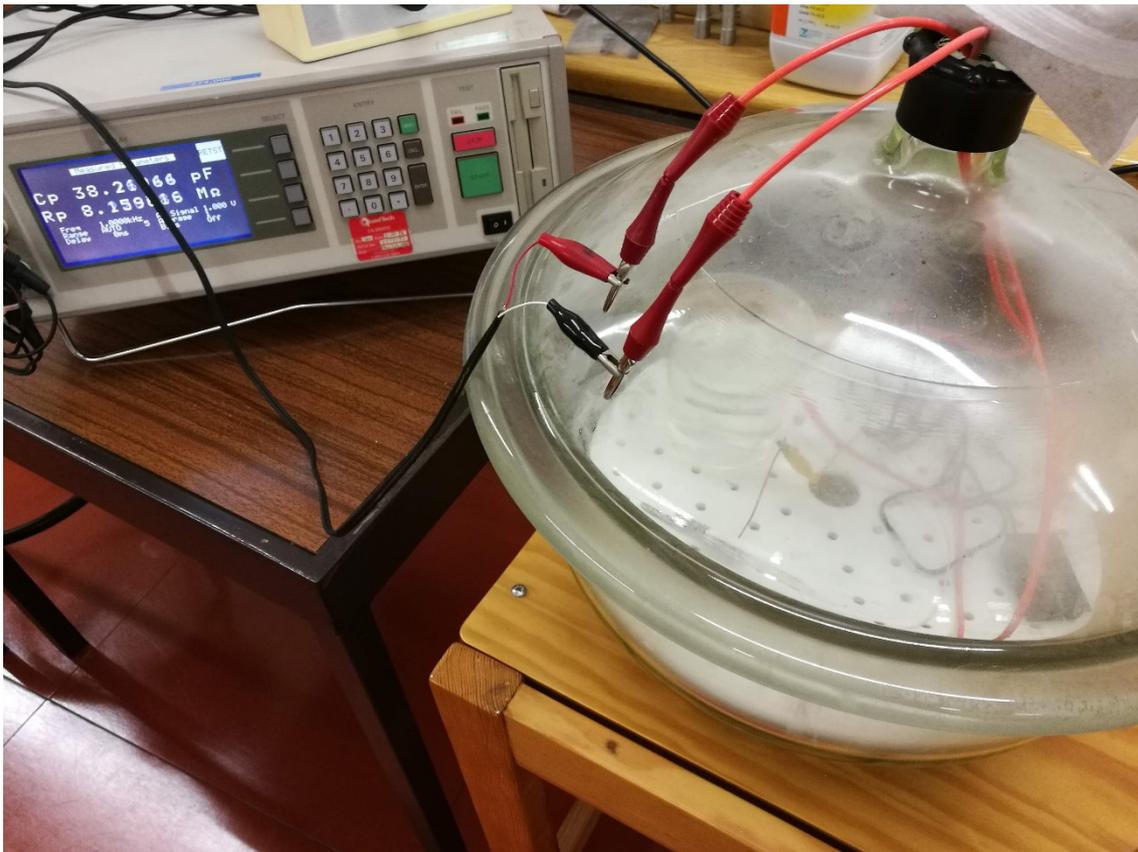


Figura 22 – Sistema de ensaio.

Após o registo da resposta das amostras às condições ambiente, temperatura 25°C e RH 25%, foi possível simular um ambiente em que existe um aumento gradual de RH entre aproximadamente 25% e 75%. As amostras foram encerradas dentro do excicador durante um período de 45 min, sendo que a RH estabilizou em aproximadamente 75% após cerca de 30 min. Durante o período de exposição a temperatura sofreu uma variação entre aproximadamente 25°C e 29°C.

## 5. Apresentação e discussão de resultados

### 5.1 Anodização das amostras

As curvas de corrente obtidas em função do tempo de anodização, foram obtidas através do software UTA12 control v2.03 existente no

Departamento de física da Universidade do Minho. Entre as muitas funções que o software possibilitou realizar, este permitiu manter constante a diferença de potencial, controlando a fonte de tensão, e medir a corrente elétrica gerada ao longo do processo de anodização.

### 5.1.1 Amostras obtidas através de anodização suave

A Figura 23 mostra as curvas típicas de corrente referentes às amostras anodizadas. As amostras selecionadas foram as anodizadas com os eletrólitos de ácido sulfúrico e oxálico, sendo respetivamente, as amostras “os1” e “ox1”.

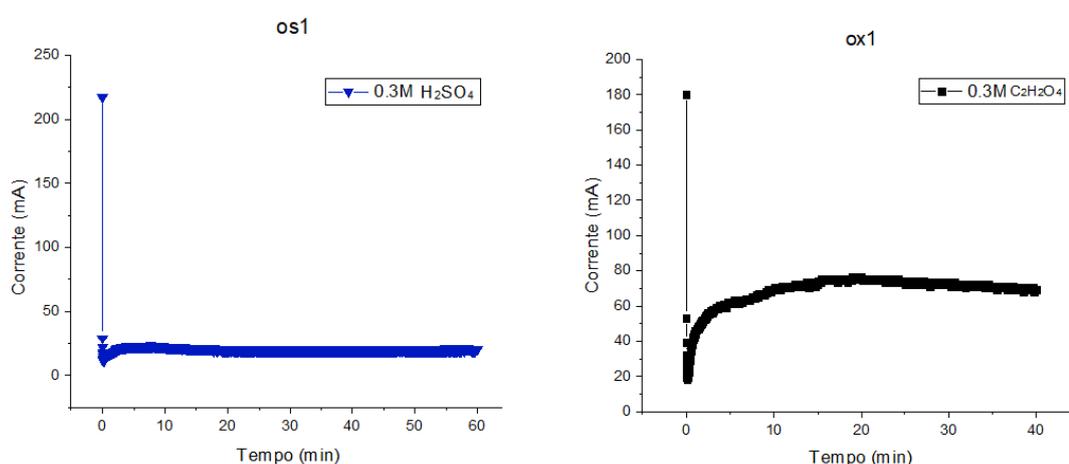


Figura 23-Gráficos da corrente em relação ao tempo das amostras anodizadas por método de anodização suave. Esquerda – Amostra de ácido sulfúrico “os1”; Direita – Amostra de ácido oxálico “ox1”.

Ambos os gráficos descrevem um comportamento bastante idêntico. Inicialmente existiu uma descida bastante acentuada da corrente, devendo-se esse comportamento à formação de uma camada barreira de óxido. Em seguida existiu um aumento repentino da densidade de corrente, onde a camada barreira ganhou uma espessura considerada e é iniciada a formação de poros. Durante o restante processo existiu uma estabilização da corrente, que refletiu a formação dos poros, onde o seu crescimento está relacionado com a corrente.

### 5.1.2 Amostra obtida através de anodização dura

A Figura 24 mostra a curva de corrente-tempo referente à amostra produzida com eletrólito de ácido fosfórico (anodização dura).

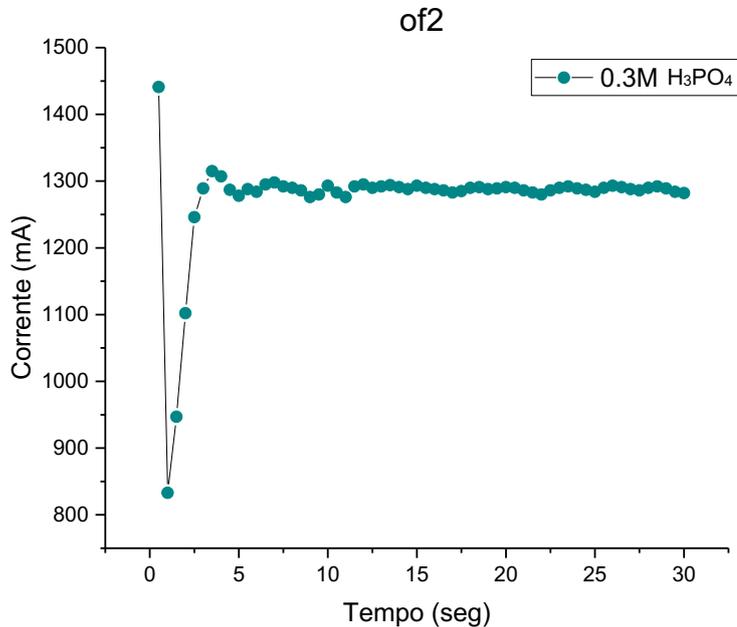


Figura 24 – Gráfico da corrente em relação ao tempo da anodização dura da amostra “of2”.

Esta técnica teve como característica principal o crescimento da camada anódica de uma forma bastante mais rápida, reduzindo assim de forma considerável o tempo de produção. Como tal, a diminuição dos tempos de produção traduz-se numa mais-valia para a indústria já que pode ser diretamente relacionada com uma diminuição de custos de produção e ganhos ao nível do número de trabalhadores e até mesmo no consumo de energia.

Uma vez mais, a densidade de corrente apresentou um comportamento semelhante ao obtido na anodização suave, demonstrando também foram propiciadas as condições necessárias à formação de uma estrutura anódica.

Acresce ainda referir, que se registou um aumento significativo da temperatura do eletrólito durante o período de anodização (30s), sendo a temperatura no início do processo de 0°C e a temperatura final igual a 24°C.

## 5.2 Análise morfológica das amostras

A análise da morfologia das estruturas produzidas foi realizada através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) que permitiu visualizar as suas características mais importantes, nomeadamente, o diâmetro de poro e a espessura da camada anódica das diferentes amostras produzidas.

### 5.2.1 Amostra de ácido fosfórico

A Figura 25 corresponde às imagens SEM da amostra produzida com eletrólito de ácido fosfórico.

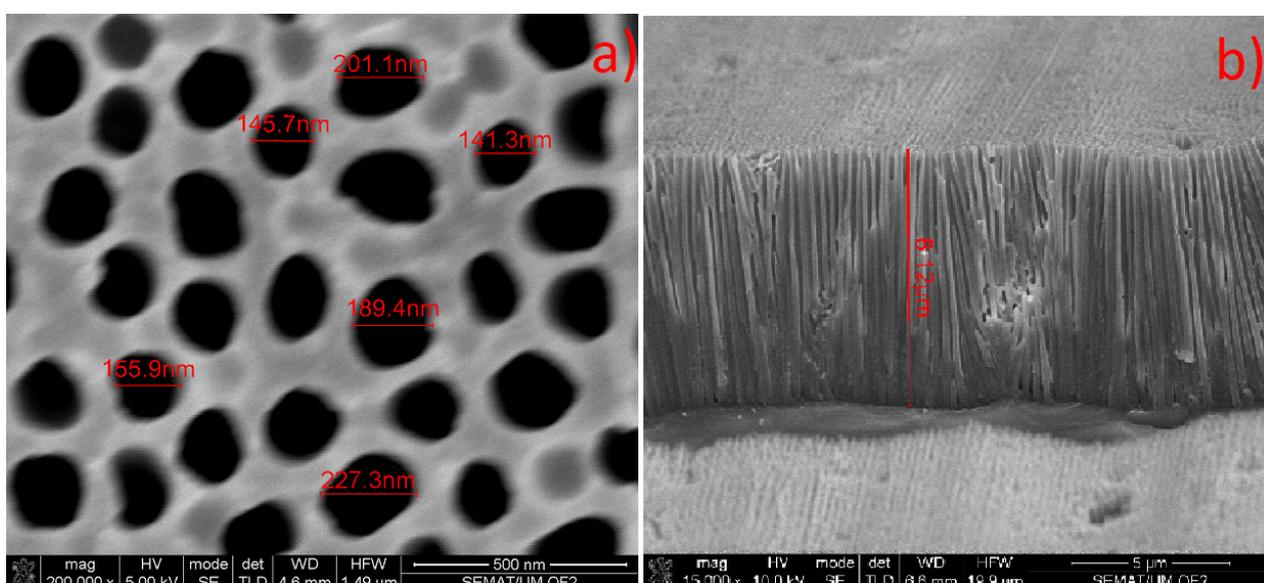


Figura 25 – Imagens SEM da amostra “of2”. a) Superfície da amostra e respetivo diâmetro de poro assinalado. b) Seção transversal e respetiva espessura da camada.

Na Figura 25 foi possível observar que a amostra possui poros bem definidos com diâmetros entre aproximadamente 230 nm e 140 nm, o que se enquadra dentro dos valores descritos na literatura pelo método convencional de anodização dura, condição relativamente à qual esta amostra foi produzida. Por isso, a realização do processo de anodização dura durante 30 s mostrou-se eficiente, produzindo assim amostras com a morfologia pretendida.

## 5.2.2 Amostra produzida com eletrólito de ácido sulfúrico

A Figura 26 corresponde às imagens SEM da amostra produzida com eletrólito de ácido sulfúrico.

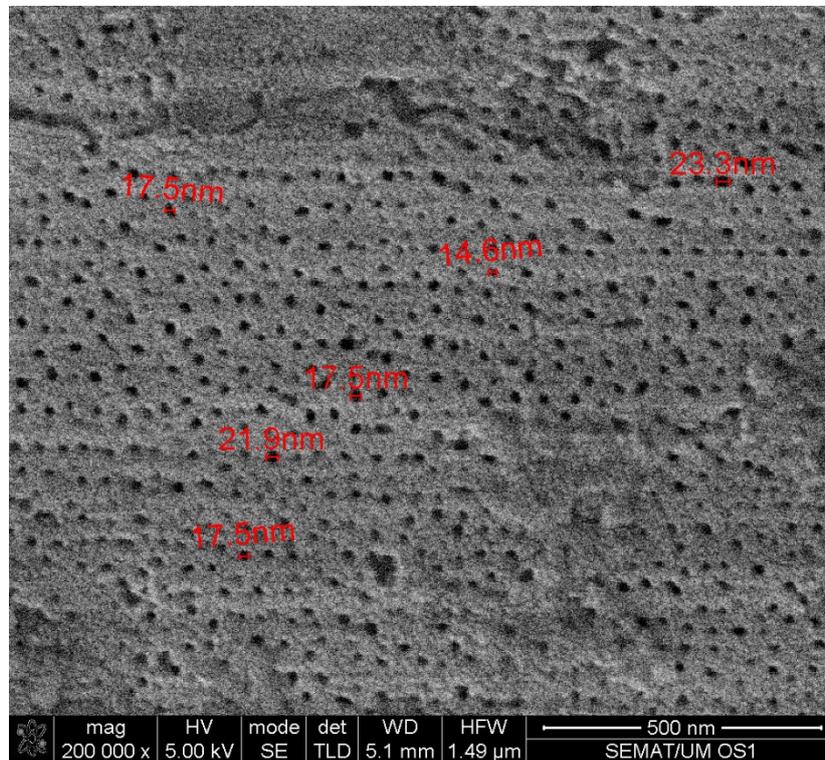


Figura 26 – Imagem SEM da superfície da amostra “os1”.

As estruturas anódicas produzidas através da utilização de um eletrólito de ácido sulfúrico (Figura 26) foram as que possuíam diâmetro de poro mais reduzido, como tal, foram as mais difíceis de caracterizar e observar minuciosamente em microscopia eletrônica. De entre os três tipos de amostras produzidas, esta foi a menos homogênea; porém, foi possível observar que o diâmetro de poro se situou dentro dos valores descritos na literatura. Importa enfatizar que estas estruturas anódicas foram produzidas através da realização de apenas uma etapa de anodização o que diminui substancialmente o seu tempo de produção.

### 5.2.3 Amostra produzida com eletrólito de ácido oxálico

A Figura 27 corresponde às imagens SEM da amostra produzida com eletrólito de ácido oxálico.

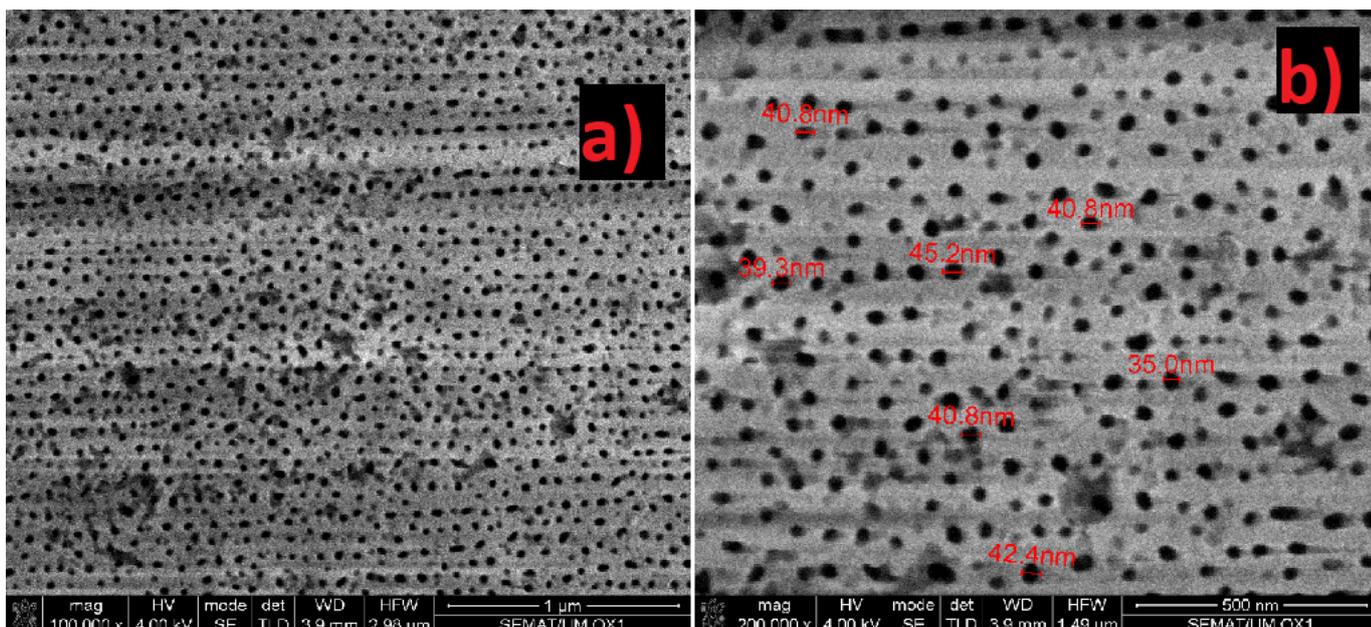


Figura 27 – Imagens SEM da superfície da amostra “ox1”. (a) ampliação de 100 000 \* e (b) ampliação 200 000 \*.

Na Figura 27 a) foi possível observar a superfície da amostra obtida através do processo de anodização suave onde o eletrólito selecionado foi o ácido oxálico. Foi possível verificar que foi produzida uma amostra que apresenta uma superfície relativamente homogênea e com diâmetros de poro entre, aproximadamente, 35 e 45 nm (Figura 27 b)) os quais uma vez mais se enquadraram nos valores teóricos.

### 5.3 Análise das amostras com elétrodo de ouro depositado

Atendendo a que as amostras apresentavam a morfologia pretendida para a deposição do elétrodo de ouro, foi realizado o processo de deposição de ouro nos três tipos de amostra. O método pelo qual ocorreu a deposição foi a denominada técnica de pulverização (do Inglês, *sputtering*), a partir da qual foi

depositada uma camada de 35 nm, monitorizada por um controlador de espessura.

Após a realização deste processo obtiveram-se condensadores do tipo metal-dielétrico-metal (Au-AAO-Au), sendo esse mesmo dispositivo constituído por uma camada dielétrica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com uma morfologia nanoporosa.

### 5.3.1 Amostra de ácido fosfórico

Após uma cuidada análise visual esta, foi aparentemente a amostra cuja morfologia demonstrou ser a mais homogénea e conseqüentemente a que se apresentou estruturalmente melhor concebida para desempenhar a função de condensador (Figura 28).

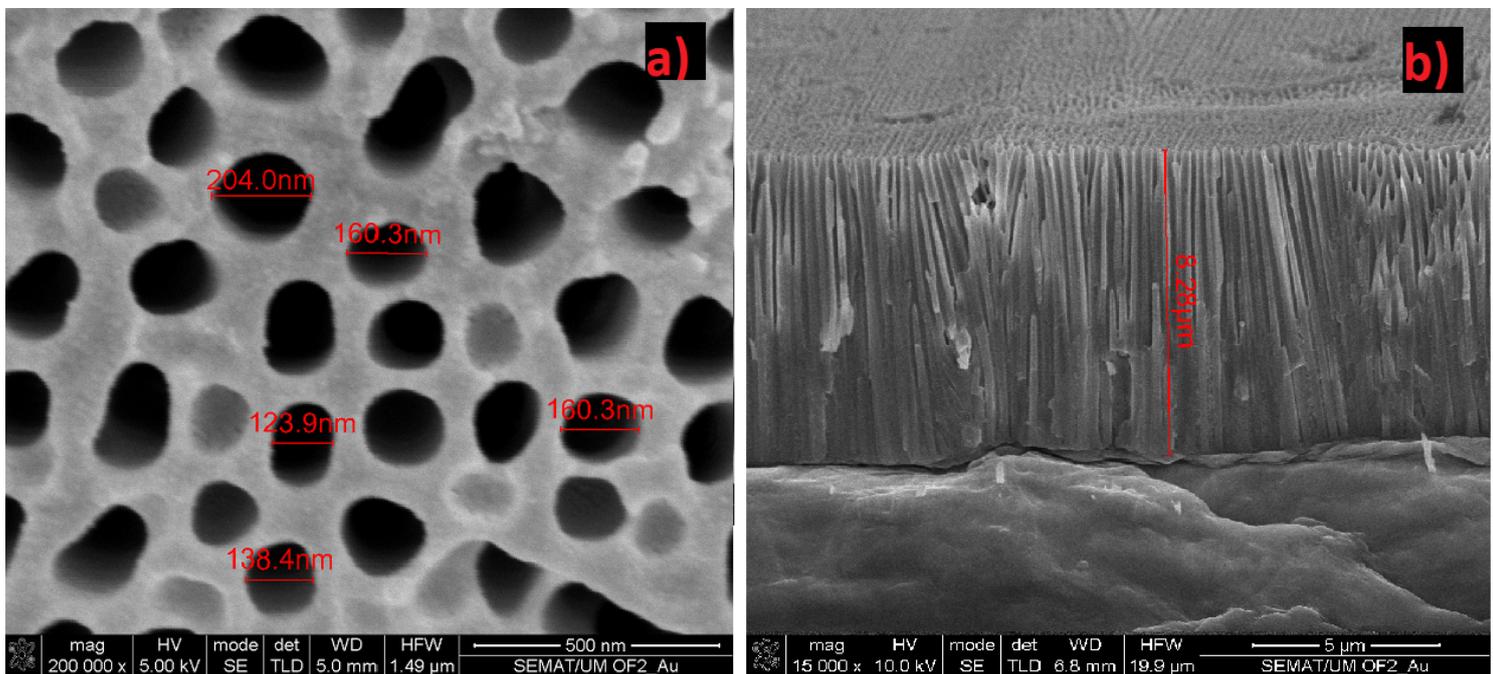


Figura 28 – Amostra “of2” após a deposição de Au. a) Imagem da parte superior e respetivos diâmetros de poro. b) Imagem de secção de corte da zona da amostra que contém Au depositado.

### 5.3.2 Amostra de ácido sulfúrico

A estrutura anódica produzida com a utilização de ácido sulfúrico como eletrólito foi a que apresentou diâmetros de poro com menores dimensões. Nestas condições, quando sujeita ao processo de deposição de Au (Figura 29), esta amostra foi a que apresentou uma estrutura mais compacta onde foi possível observar que as aberturas existentes se deveram a espaçamentos entre as partículas de ouro.

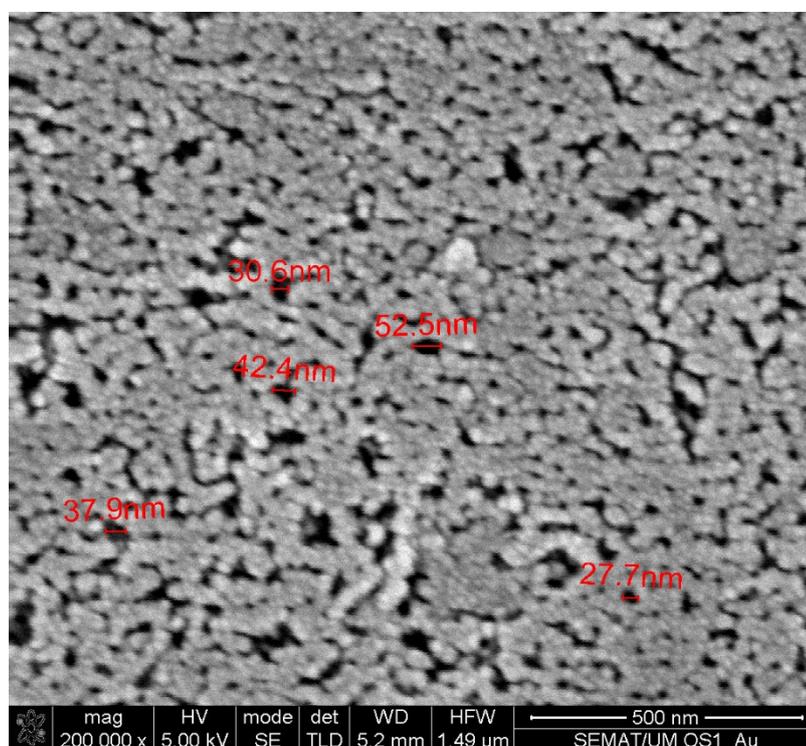


Figura 29 – Zona com ouro depositado da amostra “os1”.

### 5.3.3 Amostra de ácido oxálico

A Figura 30 corresponde às imagens SEM da amostra produzida com eletrólito de ácido oxálico e com posterior deposição de Au (elétrodo de topo).

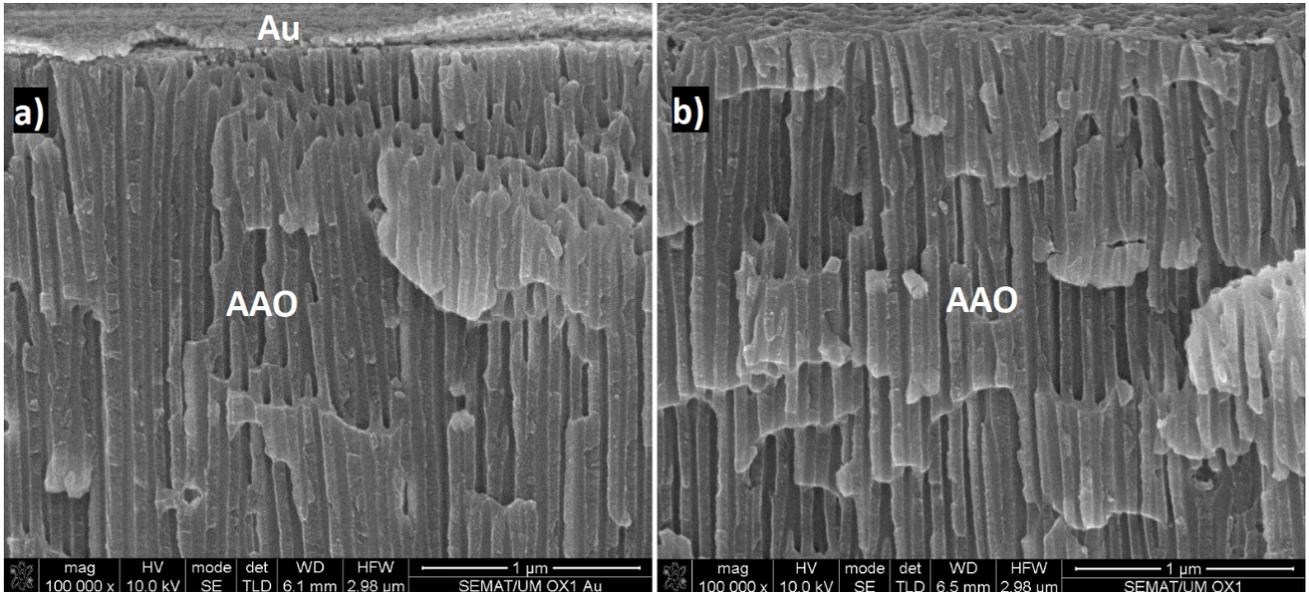


Figura 30 – Amostra de ácido oxálico em corte em secção. a) Imagem de corte em transversal com Au depositado; b) corte em secção da amostra anódica sem Au depositado.

Após a deposição de ouro sobre a superfície anodizada, a amostra aparentou ser mais compacta, ocorrendo uma certa diminuição do diâmetro de poro mas que no entanto continuou a apresentar uma morfologia nanoporosa, sendo o aspeto mais revelante para a funcionalidade da amostra. Com um corte em seção a camada de Au depositado conseguiu ser bastante distinta (Figura 30).

## 5.4 Abertura de poro

A abertura de poro foi realizada em amostras produzidas através do procedimento de anodização dura, tendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como eletrólito. Foram produzidas quatro amostras nas quais foram realizados o processo de remoção de alumínio e posteriormente o procedimento para a abertura de poro. De forma a observar o tempo de exposição otimizado das amostras para a abertura de poro foram realizados tempos de exposição compreendidos entre 45 min e 90 min.

As Figuras 31, 32, 33 e 34 correspondem às imagens SEM (topo e em corte) das amostras produzidas com eletrólito de ácido fosfórico e tempo de abertura de poro de 45 min, 60 min, 75 min e 90 min respectivamente.

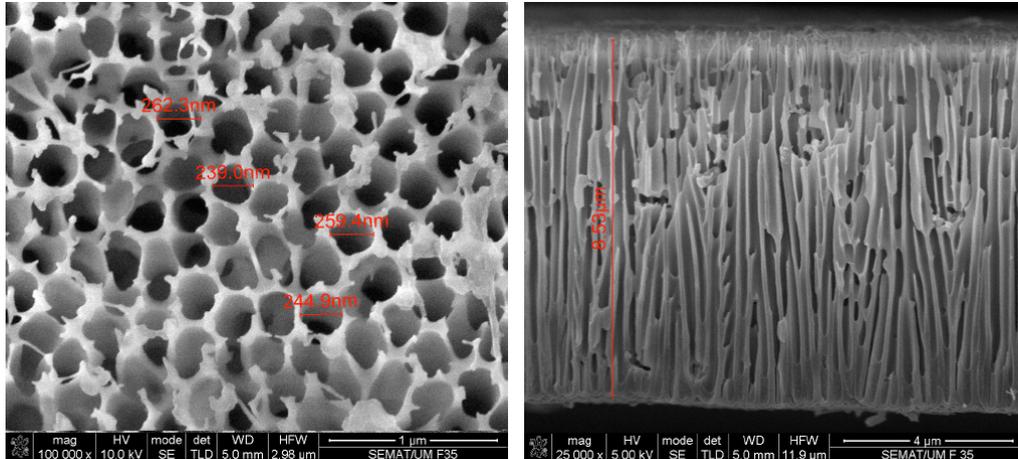


Figura 31 - Imagens SEM de topo (anodizado) e seção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 45 min.

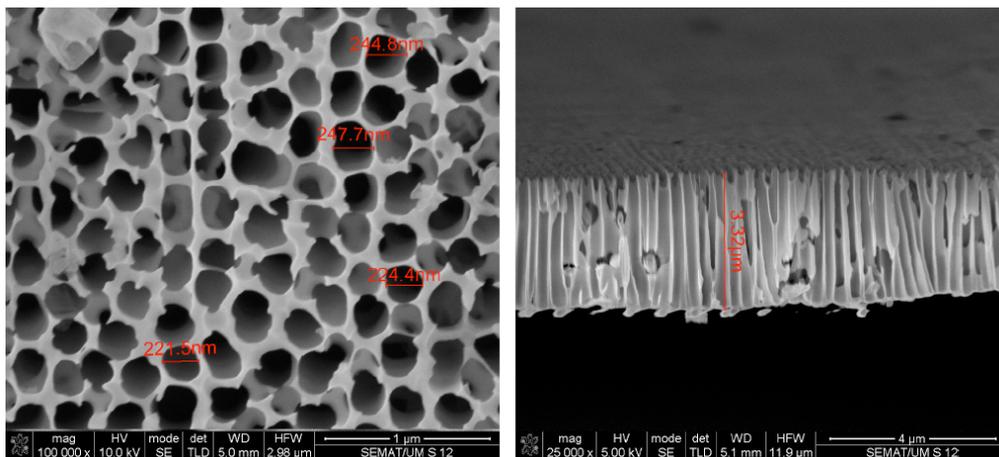


Figura 32 - Imagens SEM de topo (anodizado) e seção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 60 min.

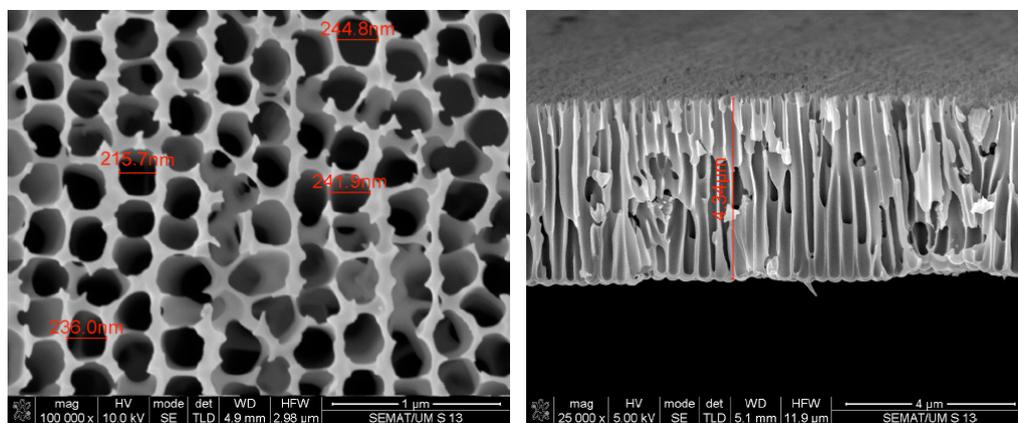


Figura 33 - Imagens SEM de topo (anodizado) e seção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 75 min.

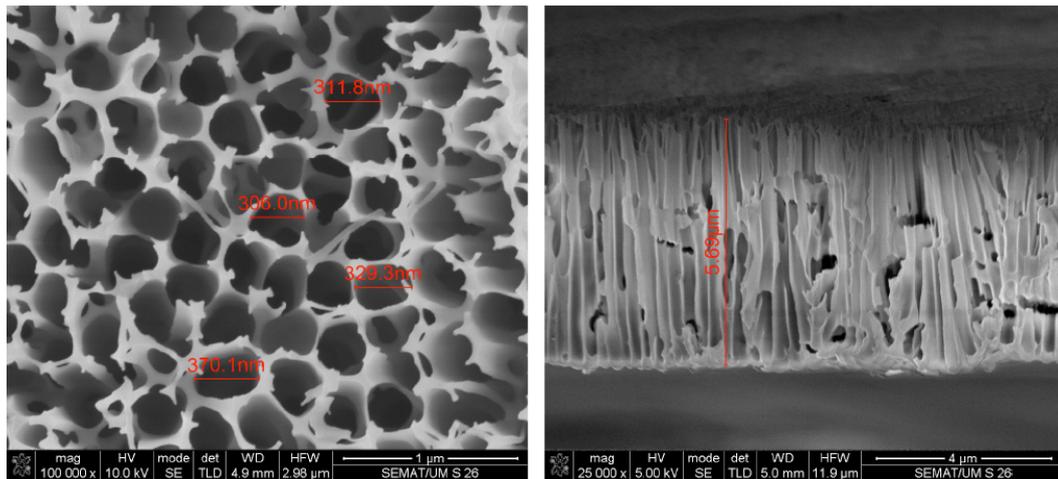


Figura 34 - Imagens SEM de topo (anodizado) e secção transversal da amostra sujeita a um tempo de abertura de poro de 90 min.

Foi possível observar que o diâmetro de poro das amostras até ao tempo de exposição de 75 minutos possuem um intervalo de medidas bastante similar o que leva a supor que até esse tempo de exposição o diâmetro de poro não foi substancialmente afetado. Relativamente à espessura do óxido foi possível observar uma diminuição abrupta o que levou a inferir que supostamente a exposição das amostras à solução de abertura de poro tem como efeito o desgaste da camada barreira.

A Figura 35 corresponde às imagens SEM (com diferentes ampliações) da camada barreira sujeita ao processo de abertura de poro durante 60 min.

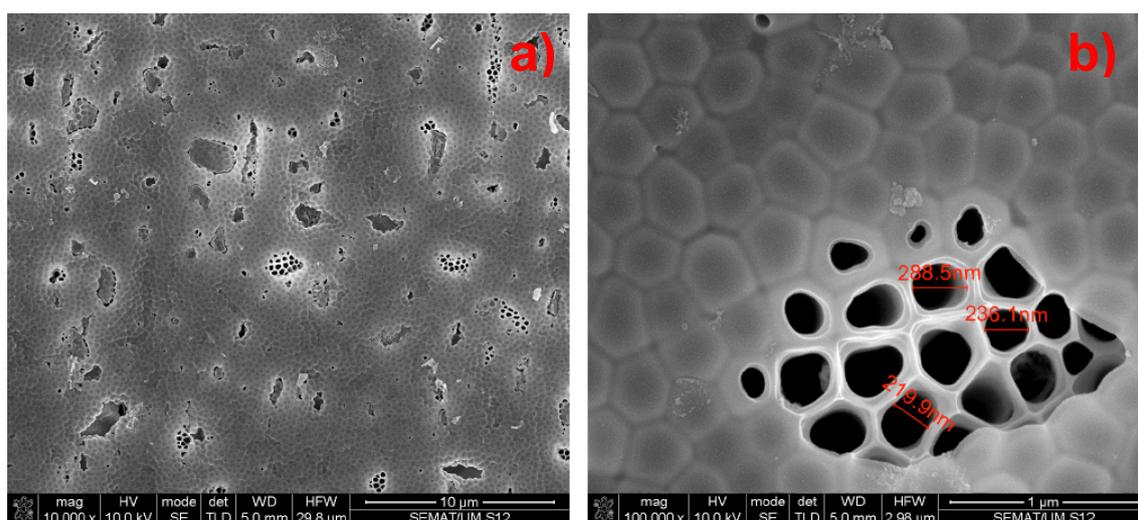


Figura 35 - Imagem SEM da camada barreira sujeita a abertura de poro com ampliação de 10.000\* (a) e 100.000\* (b) referente à amostra com tempo de abertura de 60 min.

A Figura 36 corresponde às imagens SEM (com diferentes ampliações) da camada barreira sujeita ao processo de abertura de poro durante 75 min.

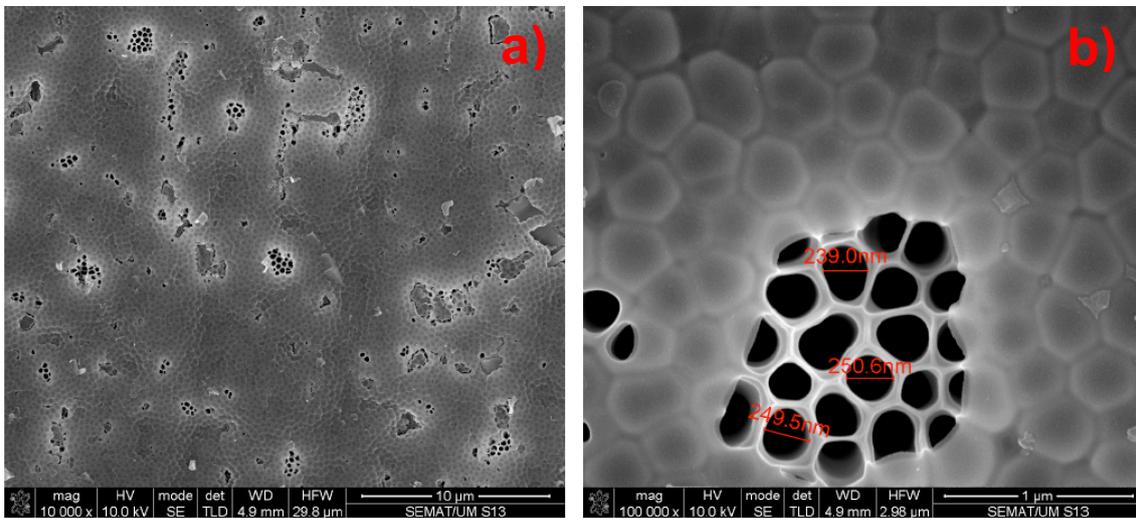


Figura 36 - Imagem SEM da camada barreira sujeita a abertura de poro com ampliação a 10.000\* (a) e 100.000\* (b) referente à amostra com tempo de abertura de poro de 75 min.

Através da observação da imagem SEM em secção transversal referente ao tempo de 45 min foi possível inferir que não houve poros abertos para esta amostra o que permite supor que apenas foi possível obter-se uma membrana nanoporosa com tempos de exposição à solução de ataque químico de no mínimo 60 min (Figura 35). Apesar de existirem poros totalmente abertos, não existiu abertura em grande parte da camada barreira o que indicia que a solução utilizada se encontra bastante exaurida devido à sua grande utilização na produção de amostras.

## 5.5 Características dielétricas das amostras do sensor capacitivo

A fim a medir as características dielétricas das amostras produzidas foi realizado um teste de varrimento através da utilização de uma ponte LCR. O teste de varrimento foi realizado entre 100 Hz e 100 kHz. Para tal, as amostras foram ligadas a ponte LCR.

O eletrodo inferior, constituído pelo substrato metálico de Al foi ligado à ponte através de um fio condutor de cobre, que foi fixado (por colagem) ao substrato com o auxílio de cola de prata. O eletrodo superior, por outro lado, foi ligado através de uma agulha condutora de cobre posicionada sobre a gate através de um suporte não condutor (Figura 37).



Figura 37 – Teste de varrimento e devida ligação do sensor capacitivo.

A Figura 38 mostra a evolução da capacidade em função da frequência de varrimento para as três amostras produzidas.

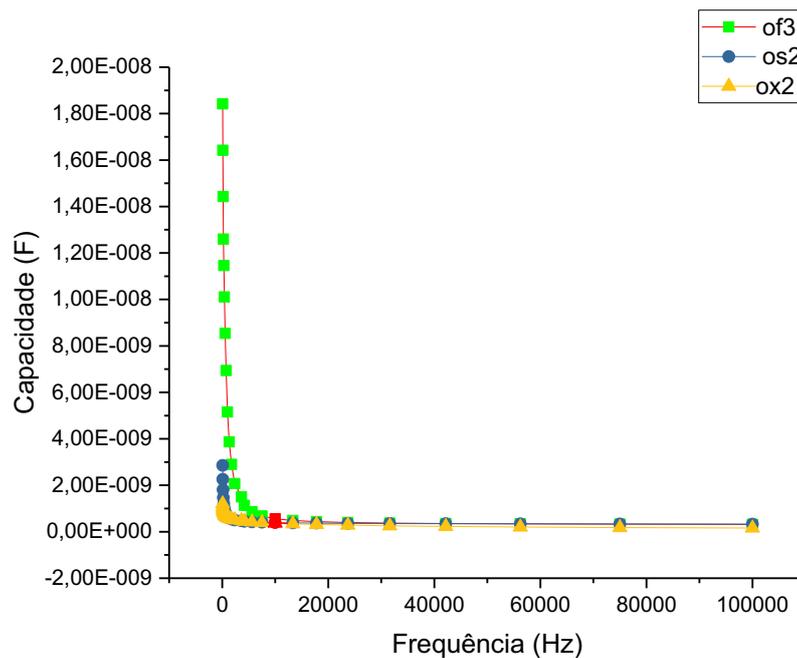


Figura 38 - Gráfico da capacidade das três amostras em relação a frequências compreendidas entre 100 Hz e 100 kHz.

Através da análise da Figura 38 foi possível observar que todas as amostras possuem um comportamento típico de um material dielétrico. [29] [36] [37] [38] [39]. Com efeito, a baixas frequências foi possível observar valores elevados de capacidade, pois os dipolos do material dielétrico foram capazes de responder às mudanças do campo elétrico aplicado e, neste caso, a polarização foi máxima. Por outro lado, a frequências elevadas os dipolos não conseguiram “seguir” o campo elétrico, mantendo assim uma orientação aleatória, sendo neste caso a polarização nula. Tal como observado na Figura 38, a capacidade do dielétrico diminui drasticamente com o aumento da frequência.

A constante elétrica,  $\epsilon_{AAO}$ , das amostras analisadas pode ser avaliada pela seguinte expressão:

$$\epsilon_{AAO} = C_{AAO} \times \frac{d_{AAO}}{\epsilon_o A_{Au}} \quad \text{Equação 26}$$

de onde  $C_{AAO}$  representa a Capacidade do óxido e  $d_{AAO}$  a espessura do mesmo.

A variável  $A_{Au}$  corresponde a área do eletrodo superior de ouro e dado que o mesmo apresentou uma textura nanoporosa o seu cálculo pode ser realizado a partir da porosidade, P, pela seguinte expressão:

$$A_{Au} = A_0(1 - P) \quad \text{Equação 27}$$

onde  $A_0$  representa a área total do eletrodo de ouro sem a presença de nanoporos. [41]

A porosidade P foi calculada através da utilização do software “Image J”, a partir do qual foi possível obter estatisticamente o valor da espessura da parede dos poros ( $t_w$ ) e conseqüentemente a distância inter-poro ( $D_{int}$ ). Através da determinação da porosidade das amostras, da espessura da camada anódica obtida com a ajuda das imagens SEM e da capacidade das amostras,

medida experimentalmente para 10 kHz, é possível calcular a sua constante dielétrica através da equação 26.

**Tabela 3 - Características morfológicas e geométricas das amostras “of3”, “ox2” e “os2”.**

Amostras	P	A <sub>0</sub> (m)	A <sub>Au</sub> (m)	d <sub>AAO</sub> (m)	ε <sub>0</sub> (F/m)	C <sub>AAO</sub> (F)	ε <sub>AAO</sub>
of3	0,49	4,42E-05	2,21E-05	8,28E-06	8,50E-12	5,59E-10	24,60
ox2	0,41	4,42E-05	2,63E-05	8,28E-06	8,50E-12	3,7E-10	13,72
os2	0,33	4,42E-05	2,97E-05	8,28E-06	8,50E-12	3,92E-10	12,87

Os valores de constante dielétrica, ε<sub>AAO</sub>, foram bastantes superiores aos obtidos na literatura pois a espessura do óxido de alumínio é bastante superior aos observados na mesma. Além disso, uma das plausíveis causas que contribuíram para a obtenção dos valores elevados para a ε<sub>AAO</sub> decorre da selecção de um valor baixo para a frequência (10 kHz) utilizada na medição da capacidade, já que para nesta condição os dipolos deverão estar orientados segundo o campo eléctrico e por conseguinte, a correspondente polarização não será nula.

## 5.6 Ensaio com teor de humidade

A adesão das moléculas de água com o sensor capacitivo realizou-se através de processos de adsorção química e física, iniciando-se pela entrada das moléculas de água nos poros da estrutura AAO onde ocorreu a formação de dois grupos hidroxilo por cada molécula de água devido à adsorção química dessas moléculas com o óxido de alumínio (Figura 39 a)). [42]

Posteriormente, as moléculas de água adicionais vão progressivamente ligar-se a esses grupos hidroxilo por pontes de hidrogénio através de adsorção física, conforme esquematizado na Figura 39 b)). [42]

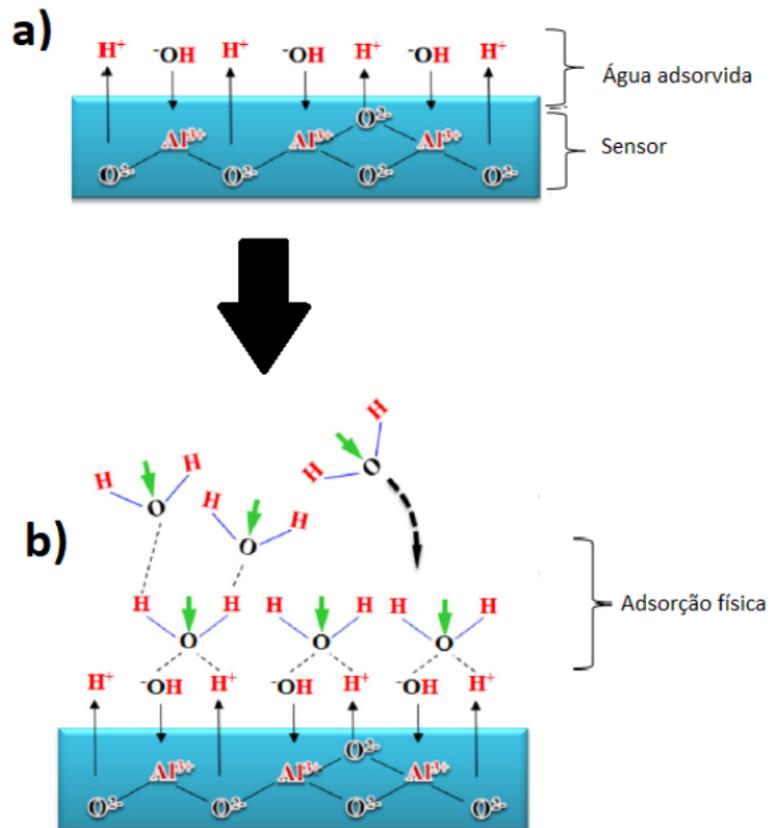


Figura 39- Interação entre as moléculas de água e o óxido de alumínio.

A figura 40 mostra a evolução da capacidade C e da temperatura das amostras “of3”, “os2” e “ox2”, para um intervalo de humidade relativa de 25% (valor registado a antes de fechar o excicador) e 75% (máximo atingido ao longo dos ensaios). Os ensaios foram realizados a exposição constante de cada amostra.

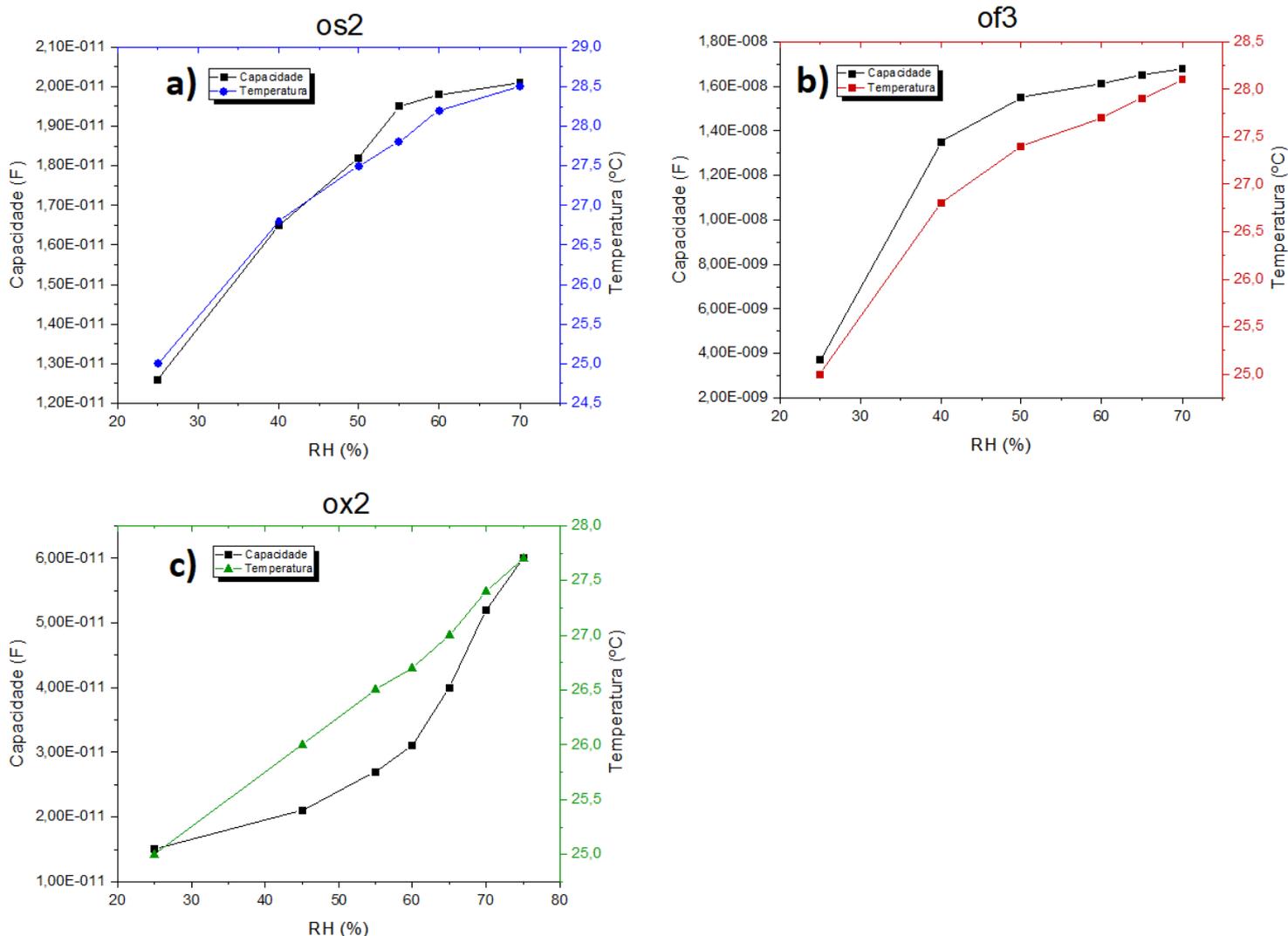


Figura 40 - Ensaio com teor de humidade relativa. a) Gráfico da medição da capacidade C e temperatura °C em relação á humidade relativa RH na amostra “os2”. b) Gráfico da medição da capacidade C e temperatura °C em relação á humidade relativa RH na amostra “of3”. c) Gráfico da medição da capacidade C e temperatura °C em relação á humidade relativa RH na amostra “ox2”.

Em todas as amostras foi possível observar um aumento da capacidade e de temperatura com o aumento do teor de humidade relativa.

A resposta da amostra “os2” foi semelhante à apresentada pela amostra “of3”, já que foi observado que o valor da capacidade tendeu a estabilizar a partir de um determinado teor de humidade relativa. No entanto, para a amostra “of3” a estabilização da capacidade ocorreu para valores de RH mais baixos (~ 50%) do que para amostra “os2” (~ 60%). Atendendo a que a amostra “of3” foi aquela que apresenta poros com maior diâmetro, foi expectável que a facilidade e rapidez com que as moléculas de água entrem para dentro dos seus poros seja maior do que para as restantes amostras, morfologicamente caracterizadas por apresentarem poros de menos diâmetro. Por isso, uma vez preenchido o volume disponível dos poros pelas moléculas de água (no estado de vapor), a capacidade não deverá sofrer variações significativas. Por outro lado, no que concerne à amostra “os2”, caracterizada por apresentar poros com o menor diâmetro foi possível sugerir que, neste caso, as moléculas de água têm maior dificuldade em entrar para dentro dos poros de pequena dimensão e por conseguinte, o total preenchimento do volume disponível dos seus poros ocorreu para valores de teor de humidade superiores (~ 60%).

A amostra “ox2” apresenta um comportamento diferente das restantes amostras analisadas. Esta amostra, apresentou uma morfologia caracterizada por um diâmetro médio de poro situado entre o menor valor (amostra os2) e maior valor (amostra of3) de diâmetro de poro medido. Para esta amostra, observou-se um aumento de capacidade que é praticamente linear até valores de humidade relativa de 55%. Posteriormente, a capacidade tendeu a aumentar mais lentamente com o aumento de humidade relativa até ao valor máximo registado de RH. Os resultados sugeriram que, aparentemente, a saturação dos poros (com moléculas de vapor de água) tendeu a ocorrer para valores de RH superiores ao valor máximo contemplado nas medições efetuadas neste trabalho. Este comportamento poderá estar associado a um efeito combinado entre a dimensão do poro (que condiciona a maior ou menor facilidade da entrada de moléculas de água) e forças elétricas de interação entre os dipolos da água com a parede interna dos poros.

Uma das principais características que definem a otimização de um sensor de humidade é a sua sensibilidade. Esta é definida pela seguinte expressão:

$$S(\%) = \frac{\Delta C\%}{A}$$

Equação 28

onde A representa a área anodizada da amostra em mm<sup>2</sup> e  $\Delta C\%$  é definida pela seguinte expressão:

$$\Delta C\% = \left[ \frac{(C - C_0)}{c_0} \right] \times 100$$

Equação 29

sendo C<sub>0</sub> a capacidade inicial da amostra e C a capacidade final.

Atendendo a que a superfície da amostra anodizada tem geometria circular, a área da amostra é dada por:

$$A = \frac{\pi d^2}{4}$$

Equação 30

Atendendo a que todas as amostras têm a mesma área anodizada, a sua A aproximadamente igual a 44,2 mm<sup>2</sup>.

A Figura 41 compara o comportamento das diferentes amostras no que se refere à variação da sensibilidade com diferentes teores de humidade relativa.

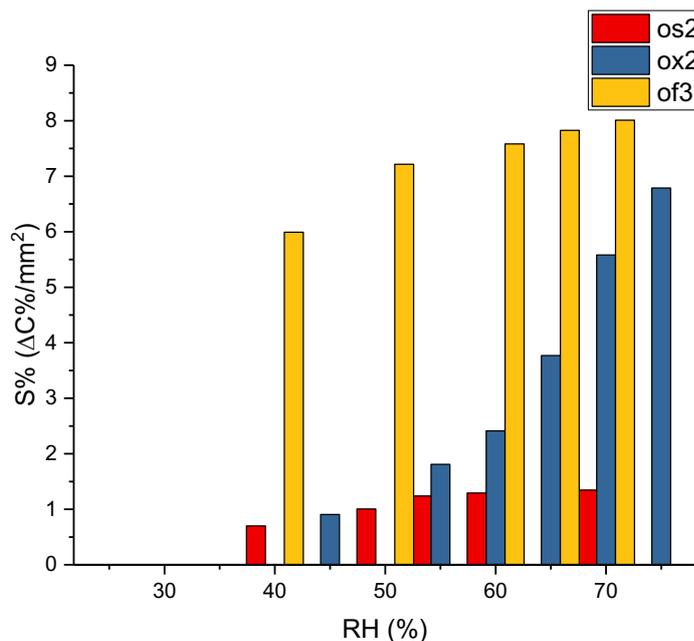


Figura 41 - Sensibilidade das amostras para os vários teores de humidade registados.

De uma forma geral é possível observar-se a existência de uma elevada discrepância relativamente quanto à sensibilidade das amostras (Figura 41). Com efeito, a quando comparada às restantes amostras, a amostra “os2” possui uma sensibilidade que praticamente constante para diferentes teores de RH. Além disso, observa-se também que a sensibilidade da amostra “os2” é muito mais baixa do que a das outras duas amostras, indiciando que como sensor capacitivo esta amostra não desperte muito interesse.

Relativamente à amostra “of3” verifica-se que a partir de um teor de humidade superior a 40%, a sua sensibilidade não varia muito significativamente. No entanto, observa-se que esta amostra é aquela que apresenta os valores de sensibilidade mais elevados e que, por consequência, pode-se classificar como a melhor amostra para ser utilizada como sensor de humidade to tipo capacitivo.

## 6. Conclusão

Este trabalho foi iniciado pela produção de estruturas anodizadas de óxido de alumínio. Para tal efeito foram usados os métodos convencionais de anodização suave e dura.

No processo de anodização suave foram definidos parâmetros de anodização de forma a criar estruturas com diâmetros de poro pequeno e médio. Um dos aspetos relevantes, foi o facto de também apenas se ter realizado uma etapa, evitando assim o procedimento convencional de duas etapas, diminuindo assim substancialmente o tempo de produção

É importante referir que apesar do processo ser bastante menos demorado, conseguiu-se obter com sucesso estruturas com as mesmas características morfológicas que as normalmente produzidas pelo método de realização de duas etapas.

As amostras mais homogéneas e aparentemente melhores concebíveis a serem analisadas foram as “os2” e “ox2”. No caso da “os2”, o eletrólito utilizado foi ácido sulfúrico com a concentração de 0,3M, com as condições de anodização à temperatura ambiente, com uma aplicação de um potencial de 21V durante 60 minutos.

Na segunda amostra produzida por anodização suave, denominada por “ox2” o eletrólito utilizado foi o ácido oxálico com uma concentração de 0,3M, ocorrendo a anodização à temperatura ambiente durante o período de 40 minutos e sob um potencial aplicado de 40V.

No caso da anodização dura, o eletrólito utilizado foi o ácido fosfórico com uma concentração de 0,3M à temperatura de 0°C. A anodização, tal como já referido, foi realizada durante um período bastante mais curto, de 30 segundos, sendo aplicado um potencial de 150V. O procedimento resultou na produção de uma amostra com diâmetros de poro entre 120 nm e 200 nm. A amostra escolhida foi a “of3”.

No processo de abertura de poro, tal como já referido, foram produzidas 4 amostras de ácido fosfórico através de anodização dura, cujas após a remoção de alumínio se procedeu à técnica de abertura de poro com tempos de exposição entre 45 min e 90 min com intervalo de 15 min entre cada

amostra. Após a análise em SEM foi possível observar que 60 minutos foi o tempo a partir da qual os poros se encontram totalmente abertos. No entanto, foi possível que a abertura completa apenas ocorreu numa pequena percentagem do número total de poros, o que leva a inferir que a solução utilizada na técnica estava bastante exaurida, sendo assim a melhor opção a renovação da solução aplicada durante todo o processo em pequenos intervalos de tempo.

Posteriormente, para a produção das amostras de sensor capacitivo foi realizado a deposição do eletrodo superior, uma fina camada de Au. O processo utilizado ao longo desta etapa foi por método “*sputtering*”. Este método permitiu depositar uma camada com a mesma espessura (35 nm) em todas as amostras, sendo que quanto maior o diâmetro de poro das mesmas melhor aspeto estrutural as amostras continham. É importante salientar que a quantidade de Au depositada terá sido otimizada de forma a o eletrodo superior possuir uma morfologia nanoporosa.

De forma a poder realizar-se uma caracterização dielétrica das amostras, recorreu-se a uma ponte LCR, através do qual foi possível realizar teste de varrimento de frequência com intervalo entre 100 Hz e 100 kHz. Foi assim possível verificar que as amostras apresentavam um comportamento típico de um material dielétrico. Após o cálculo da constante dielétrica das amostras foi possível observar que o seu valor foi bastante superior ao encontrado na literatura o que é possível supor que a espessura do óxido é bastante superior à encontrada também na literatura.

Para se observar se amostras respondiam a diferentes teores de humidade foram realizados ensaios nos quais as amostras foram sujeitas a uma variação de humidade relativa. Através de uma ponte LCR foi medida a capacidade C da amostra e assim a devida resposta das mesmas à variação de RH. Pode-se assim concluir que todas as amostras tiveram um aumento da capacidade com o aumento da humidade relativa.

No caso das amostras “of3” e “os2”, ambas tiveram um aumento acentuado de capacidade para RH até 50% e 60% respetivamente, a partir do qual o aumento da capacidade se tornou bastante ligeiro tendo mesmo a capacidade estabilizado a partir de 70% de RH. No caso da amostra “of3”

infe-re-se que como a amostra possui diâmetros de poro bastante superiores em relação às restantes amostras, os dipolos de água entraram com maior facilidade nos poros levando assim á sua saturação num espaço de tempo menor. A amostra “os2” foi a que possui diâmetros de poro de menor dimensão, levando assim a inferir que os dipolos encontraram dificuldade em entrar nos poros, como tal, o aumento da capacidade é mais linear e constante.

No caso da amostra “ox2”, esta apresentou uma resposta bastante característica e distinta em relação ao aumento da capacidade com o aumento da humidade relativa. A possível explicação para tal comportamento poderá ser devido ao diâmetro de poro da amostra ser bastante similar ao das moléculas de água e, como tal, criaram-se tensões superficiais que dificultaram a entrada das mesmas nos poros.

Uma das principais características de controlo de qualidade de um sensor capacitivo submete-se à sua sensibilidade de resposta. Como tal, após a obtenção desse fator para todas as amostras foi possível observar que existiu um realce significativo da amostra “of3” em comparação com as restantes e como tal, dentro das amostras testadas foi possível supor que a amostra “of3” foi a que apresenta uma melhor morfologia como sensor capacitivo de humidade.

## 7. Indicações para trabalhos futuros

Todos os resultados obtidos neste trabalho podem ser melhorados, pois resultam de testes bastantes preliminares o que possibilita uma otimização dos métodos e resultados.

De forma a se obter amostras anodizadas de melhor qualidade poderá ser realizado um estudo de otimização de diferentes processos de pré-tratamento das amostras.

Em relação aos sensores capacitivos, seria uma mais-valia a realização de experiências com amostras de condensadores de placas paralelas caracterizadas por um sistema Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au, onde ambas as superfícies (anterior e de topo) fossem posteriormente sujeitas à deposição de elétrodos de Au texturizados de forma a poder comparar futuramente a resposta em relação às amostras produzidas neste trabalho. A produção deste tipo de amostras é conseguida através da produção de membranas anódicas, que são produzidas através do processo de remoção seletiva do substrato de alumínio, destacando-se assim a camada barreira de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e subsequente remoção da camada barreira com a consequente abertura de poro. Desta forma, obter-se-ia uma membrana com poros abertos ao longo de toda a sua espessura e contendo elétrodos de Au em ambas as superfícies.

Como tal, para este tipo de experiência, a condição primordial corresponde ao aperfeiçoamento da técnica de abertura de poro, a qual poderá ser melhorada através da sucessiva reposição da solução de ataque (à camada barreira) ao longo do processo de abertura de poro e, caso não resulte, a utilização da mesma solução com valores crescentes de concentração.

Posteriormente, tal como observado, após a abertura de poro a espessura do óxido torna-se bastante inferior o que implica que a amostra fique bastante frágil; como tal, é necessário obter estruturas anódicas cuja espessura seja suficientemente adequada para que a estrutura tenha suficiente resistência mecânica para permitir a deposição de elétrodos de Au na parte superior e inferior do óxido.

A otimização da técnica de deposição do eletrodo de Au relativamente à quantidade de Au depositado, principalmente sobre estruturas anódicas com diâmetro de poro pequeno, e verificar a sua resposta quanto à capacidade da amostra seria ainda um caso de estudo a ponderar.

## 8. Bibliografia

- [1] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers & B. Gates, "One-Dimensional Nanostructures : Synthesis , Characterization , and Applications ," *Adv. Mater*, vol.5, pp. 353–389, 2003.
- [2] J. V. Barth, G. Costantini, & K. Kern, "Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces," *Nature*, vol. 437, pp. 671 - 679, 2005.
- [3] A. P. Samantilleke, J. O. Carneiro, P. Alpuim, V. Teixeira & T. T. Thuy, "Nanoporous Alumina Templates: Anodisation and Mechanical Characterisation", 2012.
- [4] Md Jani AM, Losic D., Voelcker NH, "Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging application", 2013.
- [5] C. Vargel, "*Corrosion of Aluminium*". 1st Edition, Elsevier Science, 2004.
- [6] G. d: Bengough & J. M. Stuart "Process of protective Surface of Aluminum or Aluminum Alloys" United States Patent Office, 1923.
- [7] B. K. Nielsch, F. Müller, & A. Li, "Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition," *Adv. Mater.*, no. 8, pp. 582–586, 2000.
- [8] F. Keller, M. S. Hunter, & D. L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, no. 9, p. 411, 1953.
- [9] H. Masuda, & K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina.," *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–8, 1995.

- [10] H. Masuda, & M. Satoh, "Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 126 - 129, 1996.
- [11] C. T. Sousa, D. C. Leitao, M. P. Proenca, J. Ventura, A. M. Pereira, & J. P. Araujo, "Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications," *Applied Physics Reviews*, 2014.
- [12] W. Lee & S. Park, "Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 7487 - 7556, 2014.
- [13] G. Eddy, J. Poinern, N. Ali, & D. Fawcett, "Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development," *Materials*, vol. 4, pp. 487 - 526, 2011.
- [14] H. O. Ali, "Review of porous anodic aluminium oxide (AAO) applications for sensors, MEMS and biomedical devices", 2017.
- [15] K. B. Kim, B. C. Kim, S. J. Ha, & M. W. Cho, "Effect of pre-treatment polishing on fabrication of anodic aluminum oxide using commercial aluminum alloy," *J. Mech. Sci. Tech.*, vol. 31, no. 9, pp. 4387–4393, 2017.
- [16] F. T. Anodization, "Effects of Electrolyte Species and Their Combination on Film Structures and Dielectric Properties of Crystalline Anodic Alumina Films," *Mat. Trans.*, vol. 54, no. 10, pp. 1993–1999, 2013.
- [17] P. Skeldon & G. E. Thompson, "A Tracer Study of Porous Anodic Alumina," *Elec. Solide. Sta lett.*, vol. 9, pp. 47–51, 2006.
- [18] H. Habazaki, P. Skeldon, & G. E. Thompson, "Formation of porous anodic alumina at high current efficiency," *Nanotech.*, vol. 18, 2007.

- [19] O. Jessensky, F. Müller, & U. Gösele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 10, pp. 1173–1175, 1998.
- [20] J. P. O'Sullivan & G. C. Wood, "The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium," *Proc. R. Soc. London*, vol. 317, pp. 511–543, 1970.
- [21] G. D. Sulka, "ch 1: Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation," Book Title: "Nanostructured Materials in Electrochemistry," Avicenna Institute of Technology, Cleveland, Ohio, USA, 2008.
- [22] J. P. O'Sullivan & G. C. Wood, "The Anodizing of Aluminium in Sulphate Solutions", Univ. of Manchester, Inst. Of Sci. And Tech., 1970.
- [23] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, & U Gosele, "Hexagonal pore arrays with a 50 – 420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," *Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 619-698.
- [24] G. D. Sulka & K. G. Parkoła, "Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid," *Elec. Acta.*, vol.52, pp. 1880–1888, 2007.
- [25] M. S. Hunter & P. Fowle, "Determination of Barrier Layer Thickness of Anodic Oxide Coatings ," *J. Elec. Soc.*, vol. 10, 1954.
- [26] L. Woo, R. Ji & K. Nielsch, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization," *Nat. Mater.*, vol. 5, pp. 741–747, 2006.
- [27] J. Cui, Y. Wu, Y. Wang, H. Zheng, G. Xu, & X. Zhang, "A facile and efficient approach for pore-opening detection of anodic aluminum oxide membranes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 5305–5311, 2012.

- [28] Kasap, S.O, "Principles of Electronic Materials and Devices", 3th, McGraw Hill, 2000.
- [29] J. Robertson, "High dielectric constant oxides," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 265–291, 2004.
- [30] C. P. Smyth, "The dielectric constants of solids and molecular rotation", *Chem. Rev.*, vol. 3, pp. 329 - 361, 1936.
- [31] Y. Feldman, A. Puzenko, & Y. Ryabov, "CHAPTER 1: Dielectric relaxation phenomena in complex materials" John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [32] D. M. Mattox, "*Handbook of physical vapor deposition ( PVD )Processing*" Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [33] S. Berg, T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes", Uppsala, 2005.
- [34] W. Farber, G. Betz, P. Braun, "Sputtering of alloy systems Ag-Au, Au-Cu AND Ag-Cu STUDIED BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY", Univ. of Technology, Vienna, 1976.
- [35] F. Machado, "Desenvolvimento de um sensor de toque capacitivo usando estruturas anódicas nanoporosas de óxido de alumínio (AAO)", Univ. Minho, Guimarães, 2017.
- [36] A. Cortés, C. Celedón, P. Ulloa, D. Kepaptsoglou, P. Häberle, "Capacitance of a highly ordered array of nanocapacitors: Model and microscopy", American Inst. of Physics, 2011.
- [37] J. Shin, S. Yun, C. Lee, H. Park, S. Suh, "Effects of Complex Structured Anodic Oxide Dielectric Layer Grown in Pore Matrix for Aluminum Capacitor",

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 15, no. 11, pp. 8901–8906, 2015.

[38] S. Penn, N. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, K. Scharpel, “Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties Of Sintered Alumina, Sch. Of Electrical, S.B. Univ. London, 1997.

[39] F. Han, G. Meng, F. Zhou, L. Song, X. Li, X. Hu, X. Zhu, B. Wu, B. Wei, “Dielectric capacitors with three-dimensional nanoscale interdigital electrodes for energy storage”, *Sci. Adv.*, vol. 110, pp. 1–7, 2015.

[40] J. Li, Y. Liu, M. Tang, J. Li, X. Lin, “Capacitive humidity sensor with coplanar electrode structure based on anodised porous alumina film”, *Micro & Nano Letters* Vol. 7 issue 11, 2012.

[41] P. Lo, G. Luo, C. Lee, & W. Fang, “Nanoporous anodic aluminum oxide as a promising material for the electrostatically- controlled thin film interference filter,” *Journal Micromechanics and microengineering*, vol. 25, 2015.

[42] S. Chen, O. Khor, M. Liao, C. Chung, “Sensitivity evolution and enhancement mechanism of porous anodic aluminum oxide humidity sensor using magnetic field”, *Dep. of Mech. Eng, Tech, Taiwan*, 2014

[43] Z. Feng, X. Chen, J. Chen, J. Hu, “A novel humidity sensor based on alumina nanowire films”, *Univ of Electronic Sci. And Tech. Of China*, 2012.

[44] Y. Kim, B. Jung, H. Lee, H. Kim, K. Lee, H. Park, “Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide”, *Sensors and Actuators B* 141, p.441-446, 2009.

[45] L. ZhiYuan, C. ShuoShuo, W. JinChi, L. Yi, “Fabrication and properties of anodic alumina humidity sensor with through-hole structure, *Sci. Chinese bulletin*, 2008.

- [46] S. Hasegawa, "Performance Characteristics of a thin-film aluminum oxide humidity sensor", Nat. Bureau of Stand., Washington D.C., 1980.
- [47] M. Ilango, A. Mutalikdesai, S. Ramashesha, "Anodization of Aluminium using a two-step process", J. Chemi. Sci. Vol.128, p 153-158, 2016.
- [48] B. Mert, B. Yaziei, T. Tuken, G. Kardas, M. Erbil, "Anodizing and Corrosion Behaviour of Aluminium", Protect. of metals and Phys. Chem. Of surfaces vol. 47, 2011.
- [49] K. Hsiao, W. Ho, P. Cheng, C. Yeh, R. Sue, Y. Shen, C. Hu, Y. Deng, "Fabrication and Optical Characterization of Ultra-thin Anodic Aluminum Oxide Nanoporous Templates", Taipei Univ. of Technology, Taiwan, 2015.
- [50] Z. Su, W. Zhou, "Formation Mechanism of Porous Anodic Aluminium and Titanium Oxides, Adv. Mater. Vol. 20. P 3663-3667, 2008.
- [51] L. Yi, L. Zhiyuan, H. Xing, L. Yisen, C. Yi, "Investigation of intrinsic mechanisms of aluminium anodization processes by analyzing the current density", RSC Adv. Vol. 2, p. 5164-5171, 2012.
- [52] W. Yang, Y. Zhou, X. Tang, B. Zhang, G. Lei, "One step anodization fabrication and morphology characterization of porous AAO with ideal nanopore arrays", J. of Exp. Nanoscience, 2007.
- [53] S. Prischepa, L. Lynkov, A. Lykov, V. Dedyu, "Porous Anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers for Superconducting Films", Cryogenics vol 34, 1994.
- [54] S. Prabowo, S. Fukuda, K. Uchida, T. Hashishin, T. Kozuka, "The effect of applied vertical magnetic field on anodizing behavior of aluminum to produce porous anodic aluminum oxide", Sensors and Materials Vol.28, p. 1237-1245, 2016.

[55] S. Ates, E. Baran, B. Yazici, "The nanoporous anodic alumina oxide formed by two-step anodization", *Thin solid films*, p. 94-102, 2018.

[56] Y. Li, Y. Qin, Z. Ling, X. Hu, Y. Shen, "Unique AAO films with Adjustable hierarchical microstructures", *RSC Adv. Vol. 5*, p. 136-139, 2015.

[57] L. Juhász, J. Mizsei, "A simple humidity sensor with thin film porous alumina and integrated heating", *Proc. Eurosensors XXIV*, 2010.

[58] G. Sberveglieri, R. Anchisini, R. Murri, C. Ercoli, N. Pinto, "Na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensor for low humidity content: characterization by impedance spectroscopy", *Sensors and Actuators B* 32, p.1-5, 1980.