

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

**Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Óxidos de Nb Crescidos por
Anodização**

Cláudia Trindade Oliveira

Tese para obtenção de título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

**Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Óxidos de Nb Crescidos por
Anodização**

Cláudia Trindade Oliveira
Engenheira Metalúrgica

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPEGM, como parte dos requisitos para obtenção de título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2007

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção de título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
UFRGS

Banca Examinadora:

Profª Drª Agnieszka Pawlicka – QSC-USP

Profª Drª Emilse Maria Agostini Martini – IQ-UFRGS

Profª Drª Oduvirges Lourdes Muller – PPGEM-UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro;

A CBMM pela doação do Nb e NbO-Oxalato;

Ao orientador, Prof. Luís Frederico Pinheiro Dick;

Aos colegas do ELTROCORR;

A Prof. Célia de Fraga Malfatti;

A todos que contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE TABELAS | X |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | XI |
| RESUMO | XII |
| ABSTRACT | XIV |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA..... | 3 |
| 2.1 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE Nb E Nb ₂ O ₅ | 3 |
| 2.2 CAPACITORES ELETROLÍTICOS DE Nb | 5 |
| 2.3 ANODIZAÇÃO | 6 |
| 2.3.1 ANODIZAÇÃO BARREIRA DE Nb..... | 7 |
| 2.3.2 CARACTERÍSTICAS DE QUEBRA DO DIELÉTRICO E CENTELHAMENTO | 9 |
| 2.3.3 MODELOS DE QUEBRA DO DIELÉTRICO | 11 |
| 2.3.4 FASES CRISTALINAS DO Nb ₂ O ₅ | 12 |
| 2.3.5 SEMICONDUTORES | 14 |
| 2.3.6 ANODIZAÇÃO POROSA DE Nb | 16 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 20 |
| 3.1 MATERIAIS | 20 |
| 3.2 ANODIZAÇÃO | 21 |
| 3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..... | 23 |
| 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) | 23 |
| 3.5 MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 24 |
| 3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) E MOTT-SCHOTTKY | 25 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 26 |
| 4.1 ANODIZAÇÃO BARREIRA DE Nb | 26 |
| 4.1.1 TRANSIENTES DE POTENCIAL E DE CORRENTE..... | 26 |
| 4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MEV | 37 |
| 4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MET | 45 |
| 4.1.4 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES FORMADAS DURANTE A ANODIZAÇÃO BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 56 |
| 4.1.5 ANÁLISE DOS ÓXIDOS BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) E DE MOTT-SCHOTTKY | 62 |
| 4.2 ANODIZAÇÃO POROSA DE Nb | 69 |
| 4.2.1 ANODIZAÇÃO DOS ÓXIDOS POROSOS DE Nb E TRANSIENTES DE POTENCIAL E DE CORRENTE | 69 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS POROSOS DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MEV | 73 |
| 4.2.3 | CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS POROSOS DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MET | 82 |
| 5 | CONCLUSÕES | 89 |
| 6 | TRABALHOS FUTUROS | 93 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 94 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Modelo de óxidos barreira e poroso, contendo células hexagonais, formado por anodização em alumínio [26]..... | 6 |
| 2 | Modelo de “Avalanche <i>Breakdown</i> ” proposto por Klein <i>et al</i> [44-46] | 12 |
| 3 | Espectros Raman medidos para as diferentes fases de Nb ₂ O ₅ [47]..... | 13 |
| 4 | Modelo de crescimento de óxido poroso em alumínio em modo galvanostático e potencioestático [55]..... | 17 |
| 5 | A) Anodização galvanostática a 7mA/cm ² , passando a B) modo potencioestático no potencial de corte | 22 |
| 6 | Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb EM 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e em 7mA/cm ² , em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ | 27 |
| 7 | Esquema ilustrativo das diferentes regiões presentes nos gráficos de transiente de potencial x tempo da fig. 6 durante as anodizações de Nb | 28 |
| 8 | Densidade de carga calculada através das áreas das curvas de densidade de corrente em função do tempo durante a anodização galvanostática de Nb a 7mA/cm ² | 30 |
| 9 | Variação da densidade de carga após a ocorrência de quebra do dielétrico para o Nb anodizado em H ₃ PO ₄ H ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ SO ₄ e NbO-Oxalato | 31 |
| 10 | Curvas de reanodização: Anodização de Nb em 1M H ₂ SO ₄ em 7mA/cm ² -100V, seguido de reanodização a 7 mA/cm ² em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ | 33 |
| 11 | Curvas de reanodização: Anodização de Nb em 1M H ₃ PO ₄ em 7mA/cm ² -100V, seguido de reanodização a 7 mA/cm ² em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ | 34 |
| 12 | Micrografia por MEV da superfície do Nb mostrando cavidades esféricas após o processo de limpeza | 37 |
| 13 | Micrografia por MEV de Nb anodizado em 1M H ₂ SO ₄ em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V, C) 7mA/cm ² -150V, D) 7mA/cm ² 2000x e E) 7mA/cm ² 3500x | 38 |
| 14 | Micrografia por MEV de Nb anodizado 0,5M NbO-Oxalato em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V, C) 7mA/cm ² -150V, D) 7mA/cm ² -150V, 9500x, E) 7mA/cm ² , 1000x e F) 7mA/cm ² , 10.000x..... | 39 |
| 15 | Micrografia por MEV de Nb anodizado em 1M H ₂ C ₂ O ₄ em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V, C) 7mA/cm ² -150V, D) 7mA/cm ² , 1000x, E) 7mA/cm ² , 8000x..... | 41 |
| 16 | Micrografia por MEV de Nb anodizado em 1M H ₃ PO ₄ em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V, C) 7mA/cm ² -150V, D) 7mA/cm ² , 1000x, E) 7mA/cm ² , 8000x..... | 42 |
| 17 | Mecanismos propostos para o processo de <i>breakdown</i> na superfície do óxido durante a anodização de Nb em diferentes eletrólitos..... | 44 |

| | | |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 18 | Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 1M H ₂ SO ₄ em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V e foto de difração no óxido, C) 7mA/cm ² -150V e difração na parte cristalina do óxido, D) 7mA/cm ² | 47 |
| 19 | Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 0,5M NbO-Oxalato em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V, C) 7mA/cm ² -150V, D,E) 7mA/cm ² | 48 |
| 20 | Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 1M H ₂ C ₂ O ₄ em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V, C) 7mA/cm ² -150V, D) 7mA/cm ² | 49 |
| 21 | Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 1M H ₃ PO ₄ em A) 7mA/cm ² -50V, B) 7mA/cm ² -100V, C) 7mA/cm ² -150V, D,E) 7mA/cm ² | 50 |
| 22 | Mecanismo proposto para o processo de <i>breakdown</i> ao longo do óxido durante a anodização de Nb em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato e 1M H ₂ C ₂ O ₄ | 51 |
| 23 | Variação da espessura dos óxidos de Nb formados em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² , em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ | 52 |
| 24 | Densidades em g/cm ³ dos óxidos de Nb formados em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² , em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ | 55 |
| 25 | Espectros Raman para Nb anodizado em 1M H ₂ SO ₄ em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100 e 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² | 56 |
| 26 | Nb anodizado em NbO-Oxalato em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² . A) Espectros Raman, B) Espectro Raman da região pontilhada em (A) e C) Micrografia por MEV da superfície do óxido obtido por anodização em 150V, mostrando as regiões 1 e 2 em que foi feita a análise Raman..... | 57 |
| 27 | A) Espectros Raman para Nb anodizado em 1M H ₂ C ₂ O ₄ em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² , B) Micrografia por MEV da superfície do óxido obtido por anodização em 7mA/cm ² , mostrando as regiões 1 e 2 em que foi feita a análise Raman | 58 |
| 28 | A) Espectros Raman para Nb anodizado em 1M H ₃ PO ₄ até 50, 100 e 150V e 7mA/cm ² , B) Micrografia por MEV da superfície do óxido obtido por anodização em 7mA/cm ² , mostrando as regiões 1 e 2 em que foi feita a análise Raman. | 59 |
| 29 | Espectros Raman para Nb anodizado até 7mA/cm ² em 1M H ₂ SO ₄ , 1M H ₂ C ₂ O ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₃ PO ₄ | 61 |
| 30 | Gráficos de impedância eletroquímica para Nb anodizado em 7mA/cm ² -100V em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ , A e B) Nyquist, C e D) Bode | 62 |
| 31 | Circuito equivalente utilizado para simulação dos valores de EIE para Nb anodizado em 7mA/cm ² -100V em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ ... | 63 |
| 32 | Gráfico de Mott-Schottky medido em 500Hz, para Nb anodizado em 7mA/cm ² -100V em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ | 67 |
| 33 | Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb em 7mA/cm ² -100V em 0,5M NbO-Oxalato + 1v% HF | 69 |
| 34 | Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb em 7mA/cm ² -100V em 1M H ₂ C ₂ O ₄ + 1v% HF | 70 |

| | | |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 35 | Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com adições de HCOOH | 71 |
| 36 | Espessuras dos óxidos de Nb obtidos por anodização em $0,5\text{M NbO-Oxalato}$ e em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com adições de HF e HCOOH para diferentes tempos de anodização..... | 74 |
| 37 | Micrografia por MEV da seção transversal e da vista de topo de Nb anodizado em $0,5\text{M NbO-Oxalato} + 1\text{v\% HF}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 5min, 20min, 60min e 3horas. | 75 |
| 38 | Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1\text{v\% HF}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 5min, 20min e 30min..... | 76 |
| 39 | Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1\text{v\% HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 5min, 20min e 60min..... | 78 |
| 40 | Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{v\% HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 5min, 20min e 60min | 79 |
| 41 | Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 50\text{v\% HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 5min, 20min e 60min | 79 |
| 42 | Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 100\text{v\% HCOOH}$ até 100V por 5min | 80 |
| 43 | Micrografia obtida por MET de Nb anodizado em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V em $0,5\text{M NbO-Oxalato} + 1\text{v\% HF}$. A, B e C) Vista de topo do óxido em diferentes regiões da amostra | 82 |
| 44 | Micrografia por MET do óxido de Nb obtido por anodização em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1\text{v\% HF}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V. A) seção transversal e B) vista de topo | 83 |
| 45 | Micrografia por MET de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1\text{v\% HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V | 84 |
| 46 | Micrografia por MET de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{v\% HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V A) seção transversal e B) vista de topo | 85 |
| 47 | Micrografia por MET de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 50\text{v\% HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V, mostrando A-D) poros na parte externa do óxido e D) buracos no óxido..... | 85 |
| 48 | Micrografia por MET de Nb anodizado em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 100\text{v\% HCOOH}$. A e B) seção transversal do óxido e C) vista de topo do óxido | 86 |
| 49 | Modelo de formação irregular de poros em óxido de Nb obtido por anodização em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ contendo adições de HCOOH. I e II) estágios de formação de poros e III) estágio de formação de lâminas no óxido | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Composição química de Nb fornecida pela CBMM..... | 20 |
| 2 | Variação do potencial em função do tempo durante a anodização de Nb | 29 |
| 3 | Valores medidos durante a reanodização de Nb em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ a 7mA/cm ² , inicialmente anodizado em 7mA/cm ² -100V por 300s em 1M H ₂ SO ₄ e em 1M H ₃ PO ₄ | 35 |
| 4 | Valores de espessuras dos óxidos de Nb formados em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² medidas ao MET | 51 |
| 5 | Análise de EDS feita ao MET da seção transversal dos óxidos Nb anodizados em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7 mA/cm ² | 53 |
| 6 | Densidades calculadas para os óxidos de Nb formados em 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² | 54 |
| 7 | Valores dos picos Raman obtidos dos gráficos das fig. 25 a 28 para Nb anodizado até 7mA/cm ² -50, 7mA/cm ² -100, 7mA/cm ² -150V e 7mA/cm ² | 60 |
| 8 | Valores de simulação de EIE medidos nos potenciais de corrosão para Nb anodizado até 7mA/cm ² -100V em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ ... | 64 |
| 9 | Valores de constante dielétrica (ϵ), número de portadores de carga (N_D) e potencial de banda plana para Nb anodizado até 7mA/cm ² -100V em 1M H ₂ SO ₄ , 0,5M NbO-Oxalato, 1M H ₂ C ₂ O ₄ e 1M H ₃ PO ₄ | 66 |
| 10 | Valores calculados de taxa de produção e dissolução, medidas de $\partial V/\partial t$, tempo e espessura obtidos a partir dos óxidos Nb mostrados nas fig. 33-35 , para diferentes eletrólitos..... | 73 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| C_1 | capacitância em alta frequência |
| C_2 | capacitância em baixa frequência |
| D | espessura da camada barreira |
| F | constante de Faraday |
| e | carga do elétron, $1,6 \times 10^{-19}$ C |
| i | densidade de corrente |
| M | peso molecular do Nb |
| N_D | número de portadores de carga em cm^{-3} |
| R_1 | resistência em alta frequência |
| R_2 | resistência em baixa frequência |
| R_Ω | resistência da solução |
| t | tempo em que i permanece constante |
| Vb | potencial de quebra do dielétrico |
| V% | percentual em peso |
| z | produto dos estados de oxidação de Nb e O |
| α | declividade relativa ao gráfico de Bode ($\log Z \times \log f$) |
| ϵ | constante dielétrica do Nb_2O_5 |
| ϵ_0 | constante dielétrica no vácuo, $8,85 \times 10^{-14}$ F cm^{-1} |
| ρ | densidade |
| $\partial C^{-2}/\partial E$ | inclinação das curvas da figura 26 |
| $\partial V/\partial t$ | taxa de anodização |

RESUMO

Com o objetivo de produzir óxidos barreira mais estáveis e óxidos porosos de Nb em eletrólitos menos agressivos, estudou-se a anodização barreira e porosa de Nb. Para tanto alguns parâmetros do processo foram variados, tais como eletrólito, potencial e tempo de anodização.

Os óxidos formados por anodização barreira foram analisados quanto a sua estabilidade durante o fenômeno de quebra do dielétrico, à morfologia, às fases formadas e à quantidade de defeitos.

Os óxidos barreira podem crescer amorfos quando anodizados até potenciais abaixo do potencial em que ocorre a quebra do dielétrico, no qual ocorre cristalização dos mesmos, degradando suas propriedades dielétricas. O óxido formado em 1M H₂SO₄ apresentou menor potencial de quebra do dielétrico, enquanto que o formado em 1M H₃PO₄ apresentou o maior. Isto foi atribuído a maior quantidade de defeitos no óxido formado no primeiro e à incorporação de P no segundo eletrólito. Nos eletrólitos 1M H₂C₂O₄ e 0,5M NbO-Oxalato observou-se comportamento semelhante, o que foi atribuído à formação de complexos nestes óxidos.

O fenômeno de quebra do dielétrico durante a anodização pode produzir diferentes morfologias na superfície dos óxidos. Observou-se a ocorrência de pites aleatoriamente na superfície do óxido ou por um processo “em linha” em que a ocorrência do primeiro pite induz à ocorrência do segundo pite e assim sucessivamente. Além dos pites, observou-se a formação de ramificações na superfície do óxido.

Além da superfície do óxido, a ocorrência de quebra do dielétrico provoca cristalização ao longo da espessura do mesmo. O início do fenômeno caracteriza-se pela produção de cristais menores. Após intenso *breakdown* observa-se a formação de cristais maiores os quais dão origem a duas camadas bem definidas de óxido cristalino.

Os óxidos porosos de Nb foram analisados quanto ao eletrólito de anodização, à morfologia e à nucleação de poros.

Alguns estudos já foram realizados com relação à anodização porosa de Nb, todos utilizando HF como eletrólito. No entanto, até o presente momento, nenhum estudo foi feito a

respeito da anodização porosa de Nb em eletrólito orgânico. Com base nisso, neste trabalho estudou-se a anodização porosa de Nb nos eletrólitos HF e HCOOH.

Observou-se que a formação de poros durante a anodização é influenciada pelo eletrólito de anodização. Em eletrólitos contendo HF houve maior dissolução do óxido, com a formação de poros regulares, enquanto que em eletrólitos contendo HCOOH a dissolução não foi considerada significativa, ocorrendo a formação de poros irregulares.

Para os dois eletrólitos, HF e HCOOH foi verificada a ocorrência de lâminas no óxido. Em HF, a formação de lâminas foi induzida pelo tempo de anodização, enquanto que em HCOOH, a formação de lâminas foi influenciada pela quantidade de eletrólito.

Neste trabalho verificou-se que é possível a obtenção de óxido poroso de Nb em eletrólitos menos agressivos, os quais não provoquem intensa dissolução do óxido. Isso torna possível a formação de óxidos porosos mais espessos. No entanto é necessária a continuidade deste estudo, pois os óxidos formados em eletrólitos orgânicos apresentaram estrutura irregular.

ABSTRACT

In this work we studied the Nb anodization, aiming to develop more stable barrier oxide and porous oxide layers in less aggressive electrolytes. For that, some process parameters were varied, as electrolyte compositions, potential and time.

The oxides obtained by “barrier anodization” were analyzed concerning its stability during breakdown phenomenon, morphology, phases present and defects.

The barrier oxides are amorphous when anodization is performed at potentials below the breakdown potential. The oxide formed in the breakdown potential is crystalline, degrading its dielectric properties. The oxide obtained in 1M H₂SO₄ presents the lowest breakdown potential, while the oxide obtained in 1M H₃PO₄ shows the highest one. This is explained by a higher defect density in the oxide obtained in 1M H₂SO₄ and by P incorporation in the oxide obtained in 1M H₃PO₄. A similar behavior was observed for the oxides obtained in 1M oxalic acid and in 0,5M NbO-Oxalate. This was explained by the complex development during the anodization of these oxides.

The breakdown phenomenon can produce different morphologies of oxide surfaces. It was observed that pits can occur randomly or by association in a line. In this process the first pit occurrence induces the formation of a second pit in the near neighborhood occurrence and than successively. Besides pits, the development of some “ramifications” in the oxide surface was observed.

Besides the oxide surface, the breakdown induced the crystallization by along the oxide thickness. The beginning of the phenomenon is characterized by nucleation of small crystals. After prolonged breakdown, it was observed the formation of big crystals, which originated two layers of crystalline oxide.

The porous oxide were analyzed as its anodization electrolyte, morphology and porous nucleation.

In this work the first result concerning anodizing in organic electrolytes to produce porous layers are presented, to more specifically in oxalic acid solutions containing HF and HCOOH.

The porous development is influenced by the used electrolyte. HF-containing electrolytes, porous is obtained, with intense oxide dissolution. HCOOH-containing electrolytes, however, dissolution of the oxide is not pronounced and the formed pores are irregular.

During the porous anodization in both electrolytes, HF and HCOOC solutions, the occurrence of laminas in the oxide are observed. In HF-containing solutions, the occurrence of a laminas is induced by the anodization time, while in HCOOH electrolyte, it was induced by the electrolyte concentration.

In this work, it was showed that the obtaining of porous Nb oxide layer are possible oxide in less aggressive electrolytes, which don't induce intense oxide dissolution. This makes possible to produced thicker oxides. However, it is necessary to continue this study, because the oxides formed in organic electrolytes presented irregular structure.

1 INTRODUÇÃO

O nióbio é um metal válvula capaz de formar óxidos inertes e estáveis em meio aquoso. Este elemento apresenta características que o fazem atrativo para aplicações industriais, tais como: adicionado como elemento de liga em aços, adicionado à alumina utilizada na indústria cerâmica e na fabricação de células solares.

No entanto, por apresentar características similares às do tântalo, principalmente baixo custo e por ser o Brasil detentor das maiores reservas mundiais deste metal, o Nb tornou-se forte candidato em substituição ao tântalo. Entre as aplicações industriais de tântalo, a de maior interesse é em capacitores eletrolíticos, no qual o Ta_2O_5 atua como dielétrico. O Nb forma Nb_2O_5 , o qual também atua como dielétrico. Porém este óxido apresentam polimorfismo, podendo existir em mais de uma fase de acordo com a temperatura a que é submetido. Durante a anodização, o óxido de Nb, inicialmente amorfo, transforma-se em cristalino, após ser atingido o potencial de quebra do dielétrico (*breakdown*), degradando suas propriedades dielétricas.

Várias teorias e modelos surgiram tentando explicar o fenômeno de quebra do dielétrico, sugerindo que o mesmo pode ser de natureza elétrica ou mecânica. Entre os modelos de quebra do dielétrico, o mais conhecido e citado na literatura é o de Ikonopisov, que fala sobre a injeção de elétrons no óxido. Porém até hoje ainda existe intensa pesquisa sobre esse assunto, pois este fenômeno ainda não é totalmente entendido.

Por outro lado, com o avanço na área de nanotecnologia, vários estudos vem sendo desenvolvidos a respeito de anodização porosa em metais válvulas, inclusive em Nb. Estes óxidos, por apresentarem poros da ordem de nanômetros, podem ter aplicações em diversas áreas, tais como nanotubos e nanofibras. Além disso, o Nb possui boa biocompatibilidade e osteocondutividade, o que o faz atrativo ao uso na área de nanobiotecnologia.

Atualmente a obtenção de óxidos porosos de Nb está sendo feita em eletrólitos contendo HF. O ion fluoreto ataca o óxido, podendo causar intensa dissolução no mesmo. Através do controle dessa dissolução pode-se formar poros no óxido. Além disso, também é possível a obtenção de óxidos porosos em metais válvula através da anodização em eletrólitos

orgânicos, os quais atacam menos o óxido em comparação ao HF. Este trabalho trata pela primeira vez da anodização porosa de Nb em eletrólitos orgânicos.

Com base no exposto acima, este trabalho trata da anodização barreira e da anodização porosa de Nb, e tem portanto, os seguintes objetivos:

- Quanto à anodização barreira de Nb: desenvolver tratamentos superficiais que produzam óxidos de nióbio mais estáveis, e analisar os mecanismos de degradação do óxido;
- Quanto à anodização porosa de Nb: obtenção de óxidos porosos de Nb por anodização em eletrólitos menos agressivos que o HF, os eletrólitos orgânicos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE Nb E Nb₂O₅

Nb e seus óxidos possuem várias características que propiciam seu uso em diferentes setores da indústria. Propriedades como baixo custo e boa resistência à corrosão impulsionam a pesquisa e o desenvolvimento destes elementos.

Como elemento de liga em aços, o Nb tem sido usado devido à alta estabilidade de seus carbonetos, carbonitretos e óxidos em uma larga faixa de temperatura. Nos aços ferríticos, a alta taxa de difusão de C e N pode ocasionar precipitação intergranular nestes aços. A fim de minimizar este problema, adiciona-se uma quantidade de Nb de 8 a 11 vezes o conteúdo de C + N na composição destes aços. Para a liga Fe-26Cr submetida a ácido sulfúrico, é necessária uma adição de 0,39 a 0,67% em peso de Nb [1].

O aço microligado ao Nb é utilizado também na forma de chapas grossas e de tubos para o transporte de gás ou petróleo, cuja tenacidade pode evitar a propagação de uma trinca. Sua boa soldabilidade facilita a construção do sistema de transmissão nesses tubos. Além disso, essa microliga está presente no aço da plataforma de veículos produzidos no Brasil, América do Norte, Europa e Ásia. Carros fabricados com esse aço são mais leves, mais seguros e apresentam melhor desempenho, consumindo menos combustível, com uma diminuição em média de 0,5 litro/quilômetro para cada 100kg de peso a menos.

O Nb adicionado ao ferro fundido pode ser aplicado em peças para uso automotivo, principalmente em discos de freios de caminhões. Nessa aplicação, o Nb forma carbonetos de alta dureza, propiciando maior resistência ao desgaste sem afetar a morfologia da grafita [2].

Além de elemento de liga, o Nb vem tendo algumas aplicações na forma de complexo. Alguns trabalhos já foram desenvolvidos utilizando complexo de Nb como eletrólito em anodização [3-11]. Em alguns desses estudos verificou-se que o Nb pode ser incorporado como NbO³⁺-oxalato em óxidos amorfos produzidos durante a anodização de alumínio e aço inoxidável. A incorporação de compostos de Nb, entre outros ânions dos metais de transição, mostrou que ocorre um aumento da resistência à corrosão em cloreto das ligas anodizadas e conseqüentemente, afeta a migração iônica das espécies através do óxido.

O Nb também encontra amplo uso na forma de óxido. Apesar de sua oxidação em soluções aquosas ocorrer em baixos potenciais, seus óxidos são muito inertes e estáveis, o que caracteriza o Nb como um metal válvula [12].

Na forma de óxido, Nb_2O_5 tem sido adicionado à alumina para uso na indústria cerâmica, buscando reduzir a temperatura de sinterização da mesma. Devido ao seu alto ponto de fusão, a alumina tem sido sinterizada a 1650°C . Sabe-se que a adição de pequenas quantidades de Nb (1 a 6% em peso) melhora as propriedades mecânicas da alumina sinterizada a 1450°C , porém pode afetar as propriedades térmicas. Estudos mostraram que adições de 3 a 6% em peso de Nb_2O_5 resultaram em aumento da condutividade térmica da alumina, com o maior aumento obtido em 5% [13].

O Nb_2O_5 também encontra aplicação como substituto ao TiO_2 nanocristalino em células solares. O óxido de Nb apresenta um “*bandgap*” semelhante ao do TiO_2 (3,2eV), esperando-se portanto um valor de fotovoltagem superior ao obtido. A eficiência total da conversão de energia solar em energia elétrica foi menor do que o obtido para células feitas com nanopartículas de TiO_2 , apresentando diminuição da eficiência com o aumento da intensidade de iluminação [14,15].

Em larga escala, o Nb vem sendo estudado como uma alternativa em substituição ao Ta devido principalmente, ao baixo custo. Por apresentarem propriedades similares, tem-se comparado o comportamento destes dois metais submetidos às mesmas condições. Ta e Nb pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica, possuem a mesma estrutura cristalina, CCC, mesmo raio atômico, $1,47\text{Å}$, e parâmetro de rede $3,294\text{ Å}$. No entanto, a densidade do Nb ($4,47\text{g/cm}^3$) é a metade da densidade do Ta ($8,2\text{g/cm}^3$) [16], e a constante dielétrica do Nb=41 é maior que a do Ta=27 [17].

Algumas ligas de Nb-Ta foram produzidas a fim de substituir o Ta com uso em meio corrosivo. Estas ligas apresentaram menor resistência à corrosão comparadas ao Ta puro. Particularmente, a resistência à corrosão diminuiu com o aumento do percentual de Nb na liga, devido à dissolução preferencial deste metal em relação ao Ta [18].

No entanto, devido ao aumento dos custos, à produção instável de minério de Ta e suas propriedades similares, o Nb tem sido estudado como substituto ao Ta em capacitores eletrolíticos.

2.2 CAPACITORES ELETROLÍTICOS DE Nb

Os capacitores eletrolíticos geralmente podem ser de Ta, Al ou Nb. Capacitores eletrolíticos de Ta consistem de pó de Ta sinterizado, no qual um filme de óxido Ta_2O_5 é formado eletroquimicamente. Este óxido é o dielétrico do capacitor, e sua espessura depende do potencial aplicado e sua capacitância é proporcional à constante dielétrica. Na maioria dos casos, um contra eletrodo de MnO_2 é aplicado através da pirólise de uma solução de $Mn(NO_3)_2$ [19].

Capacitores de Nb produzidos sob as mesmas condições que os de Ta, apresentam aumento da corrente de fuga em menor tempo de uso que os de Ta. Uma alternativa a esse problema seria diminuir o transporte de oxigênio através do filme de Me_2O_5 e da interface Me/Me_2O_5 , uma vez que o excesso de oxigênio forma vacâncias no óxido, as quais agem como centros de doadores, injetando corrente no dielétrico [20]. Tratamentos que adicionam nitrogênio na superfície do Nb vem sendo desenvolvidos a fim de reduzir a concentração de oxigênio através da migração e estabilizar a interface metal/óxido [21], melhorando o desempenho do capacitor [22].

Desta forma, a fabricação de capacitores de Nb com parâmetros elétricos mais estáveis também vem sendo bastante estudada. Nb_2O_5 forma sub-óxidos, NbO e NbO_2 , o que não acontece com o Ta_2O_5 , devido a alta solubilidade de O_2 em Nb. Tentando suprimir a formação destes sub-óxidos, através da otimização da estrutura do dielétrico e das camadas catódicas, foram testados capacitores capazes de operar entre $55^\circ C$ e $105^\circ C$ a uma faixa de potencial de 4V a 10V [17].

O uso de capacitores feitos com polímeros em substituição ao MnO_2 tem apresentado bons resultados. Testes de impedância feitos em capacitores de Nb que utilizam polianilina e polipirrol mostraram que os mesmos apresentam bom desempenho acima de 800kHz, superior aos que utilizam MnO_2 . No entanto, estes capacitores se mostraram eficientes até 100kHz, indicando variação da capacitância acima desta frequência [23].

Estudos vem sendo realizados na obtenção de Nb através da redução de Nb_2O_5 . O objetivo é obter pó de Nb com níveis de impureza menores que 1ppm, sobre o qual será depositado o óxido de um metal. No entanto, ainda há dúvidas se o novo pó de Nb irá suportar um filme dielétrico estável, necessitando pesquisa mais intensa [21].

O uso de NbO obtido através de Nb₂O₅ também tem sido uma alternativa ao uso de Ta [24]. Oechsner *et al.* [25] estudou a fabricação de NbO por redução de Nb₂O₅, fazendo tratamento térmico de recozimento, tentando diminuir o conteúdo de O₂ no óxido. A concentração de oxigênio no óxido se dá principalmente pela difusão de O₂ do que pela dissociação ou dissolução do óxido. No entanto, foi verificado um coeficiente de difusão de oxigênio em NbO de 10⁻¹² cm²/s maior do que em Nb₂O₅, 10⁻¹³ cm²/s.

Os óxidos de Nb, os quais possuem diversas aplicações, entre elas em capacitores eletrolíticos, podem ser obtidos por anodização. Com a variação de parâmetros neste processo, tais como densidade de corrente, concentração e tipo de eletrólito, é possível obter óxidos de Nb com diferentes características.

2.3 ANODIZAÇÃO

A anodização é um processo em que o metal a ser protegido é o ânodo. Sobre este metal é crescida uma camada de óxido a qual pode ser do tipo barreira ou do tipo porosa. Este processo é muito utilizado em metal alumínio, e o modelo de óxido poroso mais utilizado até hoje é o que apresenta uma estrutura de célula hexagonal contendo uma parte barreira e uma parte porosa, conforme mostrado na **fig. 1**. Neste trabalho serão abordadas as anodizações barreira e porosa de Nb.

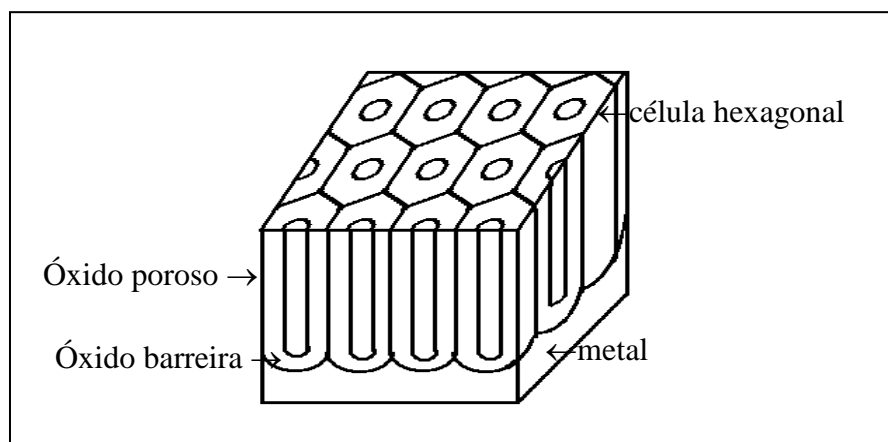


FIGURA 1 - Modelo de óxidos barreira e poroso, contendo células hexagonais, formado por anodização em alumínio [26].

2.3.1 ANODIZAÇÃO BARREIRA DE Nb

A camada barreira é inicialmente amorfa e de acordo com variações de temperatura esta camada pode tornar-se cristalina. Óxidos barreira geralmente são formados em eletrólitos neutros, ou seja, que não atacam quimicamente o óxido ou metal base, e apresentam uma espessura uniforme que suporta um alto campo elétrico.

O Nb é um metal válvula capaz de produzir óxidos estáveis e inertes quando anodizado em meio aquoso [12].

Macgano *et al.* [16] fizeram um estudo comparativo entre Nb e Ta anodizados nos seguintes eletrólitos: 0,5M H₂SO₄, 1M HNO₃, 1M H₃PO₄ e 1M NaOH, de 0 a 8V com varredura de 0,1 V/s. Os autores observaram um coeficiente de anodização, medido em nm/V, de aproximadamente 40% maior para o Nb nos eletrólitos citados anteriormente. Por outro lado, comparando-se somente os eletrólitos, os óxidos formados nos dois metais em NaOH apresentaram as maiores espessuras. No entanto, especial atenção deve ser dada à dissolução do óxido de Nb em NaOH. O filme de Nb formado em 0,5M H₂SO₄ a 0,5mA/cm² é razoavelmente estável quando imerso em soluções diluídas de NaOH, com concentração ≤ 1M. Por exemplo, filmes finos de Nb, com espessura aproximada de 4nm, dissolvem parcialmente quando imersos em 0,5M NaOH. Filmes espessos de Nb com aproximadamente 50nm de espessura dissolvem quando imersos em solução com concentração ≥1M NaOH, e neste caso, o aumento da temperatura faz com que ocorra destruição do filme em menos de 30min [27,28].

Através de medidas de impedância eletroquímica, verificou-se que o comportamento dielétrico de Ta e Nb foi similar, aproximando-se, mas não igual, de um capacitor ideal, apresentando ângulo de fase próximo de 90° para todos os eletrólitos estudados [16]. Na anodização feita em 0,33M H₃PO₄ a 1mA/cm², o óxido formado em Ta apresentou comportamento mais similar a um dielétrico do que o formado em Nb. Mesmo assim, nenhum dos dois óxidos apresentou o comportamento de um perfeito dielétrico [29].

Os óxidos de Nb e de outros metais válvula, obtidos por anodização, crescem amorfos até atingirem o potencial em que ocorre quebra do dielétrico e conseqüentemente centelhamento (*sparking*). Estes fenômenos têm sido de grande interesse para os pesquisadores, pois a ocorrência destes degrada as propriedades dielétricas do óxido, tornando-o cristalino.

Bulhões *et al.* [30] mostraram que o potencial de quebra do dielétrico (V_b) depende da concentração do eletrólito e da densidade de corrente aplicada durante a formação do filme. Os autores verificaram que para o Nb anodizado a 7mA/cm^2 em $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$, o centelhamento no óxido ocorreu quando o potencial atingiu $\sim 200\text{V}$, a partir do qual foi verificada mudança na inclinação da curva de potencial x tempo. Este potencial foi indicado como V_b e foi maior do que o medido em $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ [31]. Além disso, em $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$ o valor de V_b medido durante a anodização foi maior para a maior densidade de corrente aplicada durante o processo. O aumento da concentração do eletrólito em dez vezes, $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, fez com que o valor de V_b não fosse mais dependente da densidade de corrente, pois o mesmo permaneceu constante. Este fato foi atribuído à incorporação de ânions do eletrólito ao óxido, aumentando portanto a corrente de injeção eletrônica na interface óxido/eletrólito. Os autores também descreveram a relação entre a cor do óxido e a densidade de corrente durante a anodização. A variação de espessura determinou a variação de cores observada durante o crescimento normal do óxido, anterior a quebra do dielétrico [30].

Alguns estudos mostraram que a ocorrência de quebra do dielétrico pode ser de natureza mecânica ou elétrica. Entre as características que diferenciam um tipo do outro pode-se citar a variação na taxa de anodização ($\partial V/\partial t$). Esta taxa é indicada como a inclinação da curva de potencial x tempo medida durante a anodização. Durante a quebra elétrica do dielétrico, observam-se pequenas oscilações no potencial, com incorporação de ânions, formação de buracos e ocorrência de centelhas (*sparks*) no filme. Na quebra mecânica do dielétrico ocorre um aumento repentino no V_b com a ocorrência de fraturas no filme. Para Nb anodizado em H_3PO_4 , observou-se a ocorrência de quebra mecânica do dielétrico seguida de quebra elétrica do dielétrico, e foi detectada a incorporação de P no óxido, proveniente do eletrólito [32].

De acordo com Di Quarto *et al.* [33] a quebra mecânica do dielétrico pode originar o quebra elétrica do dielétrico e vice-versa. Os autores descreveram que a quebra mecânica do dielétrico ocorre quando a tensão no óxido ultrapassa sua resistência mecânica, devido à diferença de volume entre o óxido e o metal base. Este processo provoca ruptura, esfoliação e perda de aderência entre o óxido e o substrato. No entanto, esses fenômenos podem acontecer simultaneamente, dificultando a correta identificação do fenômeno.

Na anodização de Nb feita em ácido oxálico, o aumento da densidade de corrente provocou aumento de $\partial V/\partial t$. A análise feita ao microscópio eletrônico de varredura mostrou falhas e microfissuras no óxido, no entanto não foi detectada a incorporação de impurezas

provenientes do eletrólito, tal como $C_2O_4^{-2}$. Por outro lado, observou-se a formação de um filme duplo cristalino composto de NbO e Nb_2O_5 , o que pode ter originado tensões dentro do óxido devido à variação na estrutura e composição do filme. Com base nisso, a quebra do dielétrico foi identificada como sendo mecânica devido à alta tensão mecânica no filme [34].

Até hoje os fenômenos de quebra do dielétrico e centelhamento não são totalmente entendidos e, devido a esse fato, várias teorias e modelos surgiram tentando explicá-los. A seguir serão citadas algumas características observadas durante a quebra do dielétrico que deram origem aos modelos.

2.3.2 CARACTERÍSTICAS DA QUEBRA DO DIELÉTRICO E CENTELHAMENTO

Baseados em algumas hipóteses sobre quebra do dielétrico, Yahalom e Zahavi [35] sugeriram que o fenômeno de quebra do dielétrico seria controlado na interface óxido/eletrólito. Os autores fizeram anodização em Al, Ta e Ti e observaram que a cristalização nos óxidos formados ocorria em temperaturas mais elevadas, quando submetidos à calcinação, comparadas às temperaturas medidas nos banhos de anodização. Com isso, concluíram que o aumento da temperatura ocorria em pontos localizados do óxido, devido provavelmente à corrente localizada na superfície do mesmo. Esse aumento localizado da temperatura levava à cristalização do óxido, a qual provocava rupturas, e aumento de sua condutividade iônica ou eletrônica. Os defeitos causados durante a quebra do dielétrico podem ser preenchidos rapidamente. Isto foi observado com uma variação no potencial indicado pela variação em $\partial V/\partial t$.

Ikonopisov [36] sugeriu que o potencial de quebra do dielétrico depende do metal anodizado, bem como da composição e resistividade do eletrólito. No entanto, a densidade de corrente, topografia do eletrodo e mecanismo de formação do filme não afetam significativamente o valor do potencial de quebra do dielétrico.

O efeito da densidade de corrente no valor do V_b foi analisado em Al, Ta, Nb e Zr anodizados em solução contendo borato. Estudos mostraram que o potencial de quebra do dielétrico diminuiu com o aumento da densidade de corrente.

A topografia do filme barreira também foi analisada, na qual foi verificado que esta não é uniforme e possivelmente contenha inclusões no metal anodizado, sendo portanto provável que a quebra do dielétrico ocorra em defeitos do filme [37].

Machkova *et al.* [38] verificaram o mecanismo de formação do filme. Os autores fizeram anodização de Ta em GBE ($[\text{H}_2\text{CO}]_4 \text{ B}] \text{ NH}_4$) e verificaram que o V_b ocorreu em aproximadamente 300V. Depois de anodizadas, as amostras foram reanodizadas em outro eletrólito, ASD/DMF ($[\text{H}_2\text{CO}]_4 \text{ B}] \text{ H} + [\text{H}_2\text{CO}]_4 \text{ B}] \text{ NH}_4$), e foi verificado que o V_b ocorria em aproximadamente 140V. Finalmente, foi feita anodização de Ta em ASD/DMF até que o V_b fosse atingido, seguido de reanodização em GBE no qual o valor do V_b foi o mesmo da amostra anodizada somente em GBE. Concluiu-se, portanto, que as características de quebra do dielétrico são independentes de prévias quebras, ou seja, do mecanismo de formação do filme.

Elementos de liga incorporados no óxido também influem no valor do V_b . Impurezas com baixa solubilidade como C em Ta causam um decréscimo deste potencial [36]. Tamura *et al.* [39] verificaram que filmes de Ta anodizados em HCl incorporaram cloreto no interior do filme e o V_b permaneceu constante com a variação da concentração do eletrólito. No entanto, amostras de Ta anodizadas em H_3PO_4 e H_2SO_4 incorporaram P e S, respectivamente, em maior quantidade na interface eletrólito/óxido. Observou-se que o valor de V_b foi menor em eletrólitos mais concentrados. Wood *et al.* [40] verificaram que a cristalização no óxido após a quebra do dielétrico seguia a mesma orientação que impurezas formadas no mesmo após a anodização em soluções contendo borato.

Ikonopisov [36] descreveu que a quebra do dielétrico se manifesta como uma cadeia de centelhas individuais. Estes viajam sobre a superfície do óxido deixando uma trilha de óxido espesso e cristalino no filme amorfo tentando encobri-lo completamente. Isto pode ser explicado pela rápida formação de um filme anódico espesso no lugar do filme em que houve uma ruptura provocada pela quebra do dielétrico, no qual o campo elétrico é baixo. Conseqüentemente, a probabilidade de uma segunda quebra do dielétrico no mesmo lugar é muito baixa. O filme sobre a superfície remanescente continua crescendo após ter iniciado o quebra do dielétrico, com $\partial V/\partial t$ menor do que o medido antes da quebra do dielétrico, provocando uma trilha de centelhas [37].

Durante o fenômeno de quebra do dielétrico, dois estágios foram identificados. No primeiro, ocorre ataque e preenchimento parcial do filme de óxido com a formação de poros e

microfissuras e, no segundo estágio ocorre a cristalização, com a degradação das propriedades dielétricas do filme [41,42].

Baseados em algumas das características descritas acima, alguns autores sugeriram vários modelos tentando explicar o fenômeno de quebra do dielétrico, dos quais alguns são apresentados a seguir.

2.3.3 MODELOS DE QUEBRA DO DIELÉTRICO

Entre os modelos de quebra do dielétrico em óxidos, pode-se descrever o de Ikonopisov [36] citado até hoje na literatura. De acordo com este modelo, durante a anodização, o contato eletrolítico entre o metal e a solução fornece íons para a solução, e também injeta elétrons dentro da banda de condução do óxido. Com isso, cria-se um alto campo elétrico no óxido, o qual pode acelerar estes elétrons a uma energia suficiente para liberar outros elétrons por impacto e ionização, ocorrendo uma multiplicação em avalanche.

Em adição a este modelo, Albella *et al.* [43] sugeriram que os elétrons injetados dentro da banda de condução do óxido provêm de íons do eletrólito injetados no óxido durante o processo de anodização. Estes se comportam como centro de impurezas, os quais, devido ao alto campo elétrico criado no óxido, podem ser ionizados. Isto faria com que uma corrente de elétrons fosse injetada dentro da banda de condução do óxido, provocando uma avalanche.

O modelo de avalanche pode ser melhor explicado por Klein *et al.* [44-46], no qual sucessivas avalanches conduzem a quebra do dielétrico. Os primeiros elétrons injetados no óxido produzem avalanche por ionização e impacto deixando cargas positivas no óxido, as quais concentram-se em *clusters* (grupos), **fig. 2**. A maioria destes *cluster* deixa o óxido sem nenhum efeito. No entanto, há uma chance de um elétron ser injetado em um *cluster* antes que ele deixe o óxido. Então, uma segunda avalanche começa, com aumento local do campo elétrico, aumentando a chance para injeção de um terceiro elétron, etc. Com isso, sucessivas avalanches, em um ponto localizado, conduzem à fuga da corrente e a quebra do dielétrico, sempre que um elétron adicional é injetado antes do *cluster* deixar o óxido. O processo de quebra do dielétrico já foi observado em alumínio anodizado provovando a cristalização do

óxido. No entanto, os cristais formados não apresentaram a forma do modelo de Klein [40, 44-46].

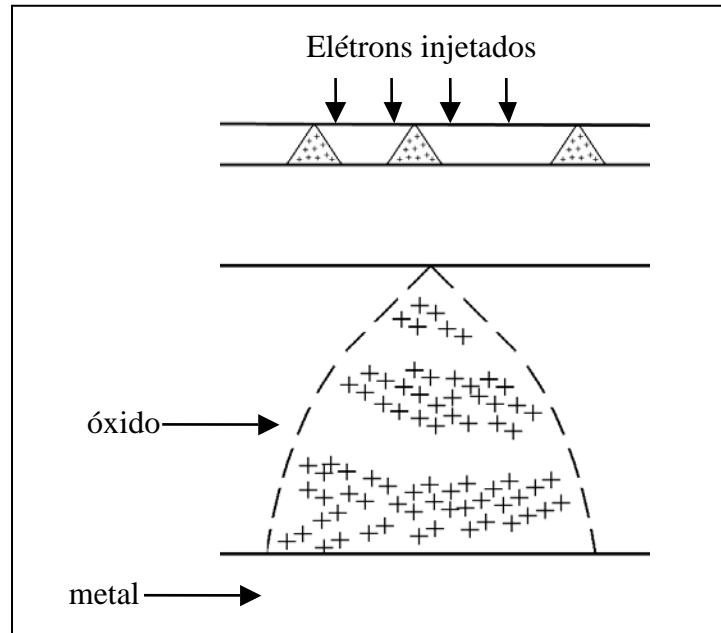


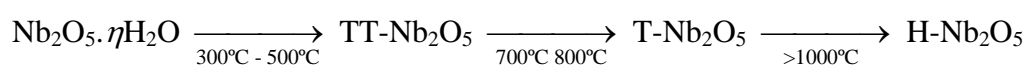
FIGURA 2 - Modelo de “Avalanche Breakdown” proposto por Klein *et al* [44-46]

O processo de quebra do dielétrico e consequentemente o centelhamento faz com que o óxido degrade suas propriedades dielétricas formando óxidos cristalinos. Esses óxidos cristalinos dependem da temperatura em que são formados, e no caso do Nb, podem existir em mais de uma fase, as quais serão relatadas a seguir.

2.3.4 FASES CRISTALINAS DO Nb₂O₅

O óxido de Nb pode crescer amorfo durante a anodização feita em potenciais inferiores ao V_b. Em potenciais maiores do que este, o óxido torna-se cristalino.

O polimorfismo que o óxido de Nb apresenta pode ser descrito de acordo com a temperatura em que é formado, conforme esquema a seguir sugerido por Wachs *et al.* [47]:



Os autores caracterizaram os óxidos de Nb através da técnica de espectroscopia Raman, obtendo os espectros mostrados na **fig. 3**.

A fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ forma-se em temperaturas abaixo de 300°C . Para temperaturas maiores que esta, entre 300° e 500°C , ocorre a transição desta fase para a fase $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, cristalina. A fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é muito pouco cristalina possuindo características semelhantes ao Nb_2O_5 amorfo. Esta fase apresenta um pico a 650cm^{-1} devido ao poliedro NbO_6 . O pico a $\sim 900\text{cm}^{-1}$ é devido à ligação $\text{Nb}=\text{O}$.

Para caracterização da fase $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ foi feito tratamento térmico a 500°C por 2h. O pico a $\sim 650\text{cm}^{-1}$ deslocou-se para $\sim 690\text{cm}^{-1}$, devido ao aumento na ordem da ligação, e tornou-se mais definido, devido à formação de uma estrutura mais ordenada. Observaram-se também picos adicionais na região de baixo número de onda entre $200\text{-}300\text{cm}^{-1}$, característicos da ligação Nb-O-Nb .

Após aquecimento a 800°C formou-se a fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, a qual apresentou características semelhantes à $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, porém mais cristalina que esta. A ocorrência de um pico adicional entre $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$, identificado somente na fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, pode diferenciar esta fase da fase $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$. Este pico é devido à ligação Nb_3O [48].

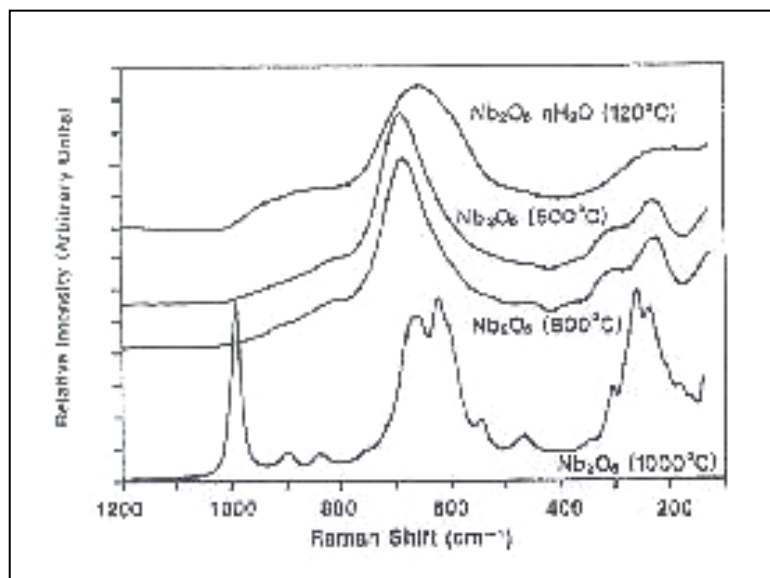


FIGURA 3 - Espectros Raman medidos para as diferentes fases de Nb_2O_5 [47].

H-Nb₂O₅ é a fase termodinamicamente mais estável, e portanto a mais cristalina. Esta fase forma-se em temperaturas superiores a 1000°C. Os picos aparecem mais agudos e melhor definidos que os das fases anteriores.

Essa transição de estrutura amorfa para estrutura cristalina que ocorre em alguns óxidos quando submetidos a intensa quebra do dielétrico, pode ser explicada também através das características semicondutoras que alguns óxidos apresentam. Estes semicondutores apresentam portadores de cargas que agem como centro de defeitos nestes óxidos e com isso facilitam a ocorrência de quebra do dielétrico.

2.3.5 SEMICONDUTORES

Os materiais sólidos podem ser classificados em três categorias: condutores, isolantes e semicondutores. Esses materiais se caracterizam por apresentar elétrons distribuídos em bandas de energia, as quais podem ser consideradas níveis contínuos de energia. As bandas de energia de interesse encontram-se no nível mais alto de energia, chamadas de bandas de valência, e no nível mais baixo de energia, chamadas bandas de condução.

O que determina as propriedades dos materiais é o “gap” de energia entre essas duas bandas, ou seja, a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

Para os metais, as bandas de condução e de valência se sobrepõem, o que faz com que a banda de condução seja facilmente ocupada. Para os isolantes, o “gap” é suficientemente largo que dificulta a passagem de elétrons da banda de condução para a banda de valência. No entanto, para os semicondutores, o “gap” não é tão largo, e elétrons podem se mover dentro da banda de condução.

A movimentação de elétrons origina vacâncias com carga positiva na banda de valência, o que são chamados de buracos. Esses buracos podem se mover através do espaço por transferência de um elétron para uma vacância, fazendo com que os buracos sejam móveis. Os elétrons podem ser excitados para a banda de condução por agitação térmica ou fotoquimicamente.

A versatilidade dos semicondutores pode aumentar com a introdução de um pequeno número de átomos substitutos (chamados de impurezas) na rede do semicondutor, através de

um processo denominado de dopagem. Desta forma, pode-se variar a concentração dos portadores de carga, dopando o material com elementos que podem aumentar o número de elétrons ou de buracos. Semicondutores não dopados são chamados semicondutores intrínsecos.

Semicondutores dopados em que a maioria dos portadores de carga são elétrons são conhecidos como semicondutores tipo-n, enquanto que os que apresentam mais buracos são semicondutores tipo-p.

Contrariamente aos condutores metálicos, em que a concentração de portadores de carga é elevada, os semicondutores apresentam uma concentração de portadores baixa, portanto com capacidade de locomoção menor. Sua acumulação no interior do semicondutor corresponde a uma região de distribuição de carga espacial, diferente portanto dos metais, os quais apresentam uma distribuição de cargas superficial.

Alguns óxidos formados por anodização podem ser classificados como semicondutores. O número de portadores de carga nesses óxidos deve-se a falta de estequiometria dos mesmos, conferindo-lhes um maior grau de defeitos. Esses defeitos tem enorme importância, uma vez que o processo de quebra do dielétrico no óxido pode ser induzido por esse número de defeitos. Os portadores de carga podem ser medidos através de técnica de Mott-Schottky [49,50].

De acordo com D'Alkaine *et al.* [12], óxidos espessos crescidos em potenciais elevados apresentam uma região de distribuição de carga espacial. Esses óxidos não são totalmente estequiométricos, e sua estequiometria muda com a distância da interface óxido/eletrólito em direção à interface óxido/metal. Além dos óxidos espessos, essa diferença na estequiometria acontece também em filmes que apresentam alta concentração de defeitos, especialmente quando o filme cresce em condições de alto campo elétrico. Isto é razoável, considerando que o Nb_2O_5 é um semicondutor amorfo tipo-n com uma alta densidade de portadores de carga que se comportam como defeitos, alguns deles com baixo grau de dissociação. O Nb_2O_5 tem sido descrito como a totalidade de diferentes camadas, cada uma com sua própria estequiometria, gerando um circuito equivalente com uma capacitância em paralelo com uma resistência, todas elas conectadas em série.

Até aqui foi abordada a anodização barreira de Nb, mostrando fenômenos que podem afetar as propriedades dielétricas do óxido, bem como parâmetros que podem influenciar a ocorrência desses fenômenos. No entanto, este trabalho trata também da anodização porosa de

Nb, a qual se justifica principalmente pelos recentes avanços na área da nanotecnologia, em que vários estudos vem sendo desenvolvidos na obtenção de óxidos porosos de metais válvula.

2.3.6 ANODIZAÇÃO POROSA DE Nb

Devido aos avanços em nanotecnologia, os óxidos de metais válvula, entre eles Nb, tem atraído bastante interesse devido ao seu possível uso em nanoestruturas. O Nb tem sido usado na forma de NbC [51] e de NbSe₂ na fabricação de nanotubos e nanofibras [52]. Além disso, devido a sua boa biocompatibilidade e osteocondutividade, existe a possibilidade de aplicação do Nb também na área de nanobiotecnologia [53].

Por isso, algumas pesquisas vem sendo desenvolvidas a fim de obter estes óxidos porosos por anodização, em que é possível obter poros da ordem de nanômetros.

Alguns modelos de crescimento de óxido poroso foram criados e, entre eles, pode-se citar o de Parkhutik e Shershulsky [54], **fig. 4**. Os autores propuseram um modelo teórico sobre o crescimento de óxido poroso em alumínio, o qual inclui os seguintes efeitos:

1. A aplicação de potencial anódico na amostra de alumínio, imersa em banho ácido ou alcalino, causa crescimento do poro no óxido. Este óxido pode apresentar uma estrutura ordenada celular ou estrutura fibrosa. Por outro lado, a formação de óxido poroso de alumínio obtido por anodização também pode ocorrer em uma faixa intermediária de pH, ou seja em meio neutro. No entanto, os óxidos formados nesse pH são muito densos, o que faz com que o crescimento de poro nesses óxidos ocorra com uma taxa muito pequena. Devido a isso, esses óxidos são considerados não porosos ou barreira.
2. O crescimento de óxidos porosos inclui vários estágios, os quais podem ser identificados pelo monitoramento da variação de potencial ou corrente em função do tempo ou podem ser identificados através de análise por microscopia eletrônica. Estes estágios estão esquematicamente apresentados na **fig. 4**. No estágio I inicia-se o crescimento da camada

barreira. Após isso, continuando a anodização, observam-se alguns traços característicos de poros nas regiões externas da camada barreira do óxido anterior, conforme estágio II. Esses traços característicos resultam na propagação de caminhos individuais através do óxido barreira tornando-se largos, estágio III. Finalmente forma-se uma estrutura de camada porosa contendo células cilíndricas, cada uma contendo um poro central e separada do metal alumínio por uma camada de óxido barreira.

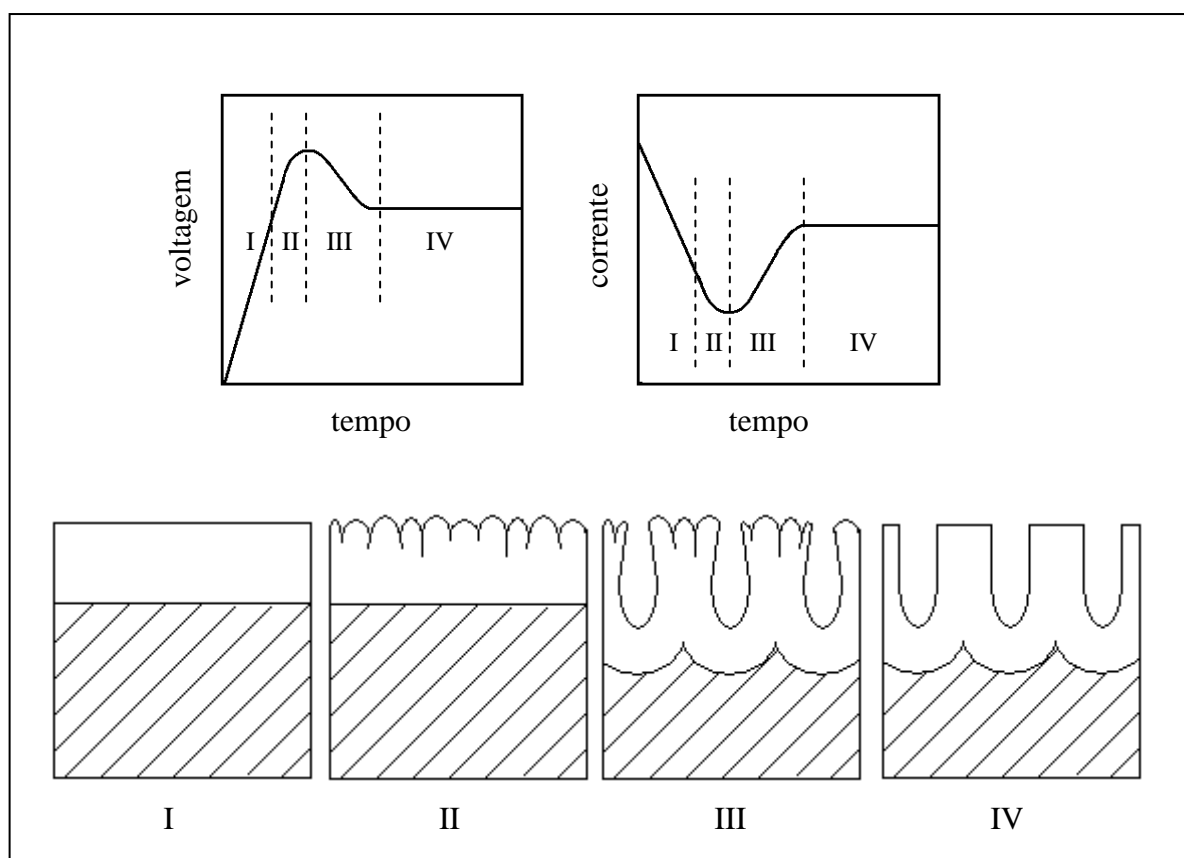


FIGURA 4 - Modelo de crescimento de óxido poroso em alumínio em modo galvanostático e potenciostático [54].

Apesar do modelo de Parkhutik e Shershulsky [54] ter sido caracterizado para o metal alumínio, os óxidos porosos de metais válvula geralmente crescem em soluções ácidas, na qual o cátion do metal apresenta alta solubilidade. O óxido constitui-se de um arranjo de

células, cada uma com um poro central com um óxido barreira na base do poro, conforme já foi mostrado anteriormente na **fig. 1**.

Por outro lado, óxidos porosos também podem crescer em eletrólitos que formam filmes barreira, quando as condições de anodização promovem a dissolução do óxido. Isto significa que estes óxidos podem crescer em condições em que o ânion do metal forma um complexo e em condições de elevada temperatura [55].

A produção de óxido de nióbio nanoporoso tem sido estudada através da anodização deste metal em eletrólitos que contém pequenas quantidades de HF, o qual induz à dissolução do óxido.

O primeiro trabalho a respeito da anodização porosa de Nb foi publicado por Ono *et al.* [56]. Os autores fizeram anodização em eletrólito contendo $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ a 20V e obtiveram poros de 10-20nm de diâmetro no óxido amorfo de Nb. O óxido apresentou uma estrutura de célula hexagonal cilíndrica similar a um filme poroso formado em alumínio.

A influência da concentração de HF em eletrólito contendo H_2SO_4 foi verificada por Schmuki *et al.* [57]. Os autores mostraram que a morfologia e a espessura da camada de óxido são influenciadas pela quantidade de HF presente no eletrólito. Os óxidos consistiam de estruturas porosas ordenadas com diâmetro de poro entre 20 e 30nm. Os autores observaram que a dissolução do óxido é diretamente influenciada pela concentração de HF no eletrólito e pelo aumento do tempo de anodização. Devido a isso, os óxidos formavam-se com espessura de até 500nm, tendendo a um processo de delaminação.

Por outro lado, verificou-se que a dissolução do óxido de Nb pode ser minimizada com o aumento da quantidade de H_3PO_4 em eletrólito contendo $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$. Choi *et al.* [58] anodizaram Nb em 1M H_3PO_4 com adições de 0 a 3% em peso de HF. Os autores verificaram que a densidade de poros e o tamanho dos mesmos era função do potencial aplicado durante a anodização. Obteve-se uma estrutura porosa mais ordenada na anodização feita com potencial de 2,5V. Para concentrações de $\text{H}_3\text{PO}_4 > 2\text{M}$ não foi observada a formação de poros mesmo após 1h de anodização. Uma explicação para isso seria devido ao potencial necessário para nucleação de poros deslocar-se para a direção mais anódica. Isto pode ter sido causado ou pela formação de um óxido espesso mais protetor, através da incorporação de PO_4^{3-} , ou pelo decréscimo das áreas de reação eletroquímica de F^- , devido à competitiva adsorção de F^- e PO_4^{3-} na superfície do metal.

Apesar do HF ser usado na produção de nanoporos de Nb, quando aplica-se um potencial em eletrólitos que contém somente HF em sua composição (sem nenhum outro ácido), observa-se a produção de microcones na superfície do óxido, ao invés de nanoporos. A concentração de HF variou de 0,25 a 2,5% em peso e os microcones formados apresentaram tamanho variável de 40 a 300 nm. A estrutura dos microcones foi influenciada pelo potencial, temperatura, concentração do eletrólito e tempo de anodização. O potencial mínimo requerido para formar os microcones foi de 15V. Observou-se que para potenciais menores ocorreu um ataque químico do óxido nativo. Para tempos maiores de anodização, ocorreu um aumento no tamanho dos cones e conseqüentemente formaram-se fissuras. Com o aumento do potencial houve um aumento da taxa de dissolução do óxido e um aumento da quantidade de cones. Uma provável explicação para isto é que íons F^- adicionados ao Nb_2O_5 penetram dentro do metal Nb durante a oxidação formando as estruturas de microcones [59].

Em eletrólitos que não contém HF em sua composição não se observou a formação de nanoporos, mas observou-se a formação de mesoporos de microns de diâmetro. Poros de aproximadamente 1 μm de diâmetro foram obtidos em Nb anodizado em NaOH até o potencial de quebra do dielétrico. Poros de 2 a 3 μm de diâmetro foram obtidos através da aplicação de pulsos de 700V por 10ms. A quantidade de poros formados foi proporcional à quantidade de pulsos aplicados. Os óxidos mostraram uma camada barreira interna e uma camada cristalina porosa externa. O alto potencial aplicado durante a quebra do dielétrico ou durante os pulsos causou um processo de ionização térmica. Com isso, o filme foi localmente fundido, cristalizando e produzindo mesoporos, seguindo o mesmo comportamento descrito anteriormente durante o processo de quebra do dielétrico [56,60].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho realizado nesta tese consistiu na preparação das amostras para anodização, bem como posterior análise das mesmas. Estas foram analisadas aos Microscópios Eletrônicos de Varredura e de Transmissão, por Espectroscopia Raman e por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. As amostras foram anodizadas em diferentes eletrólitos, com variações nas concentrações e nos potenciais aplicados, mantendo-se a densidade de corrente constante.

3.1 MATERIAIS

Nb puro (99,8%) na forma de chapa, com 100 μm de espessura, foi fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Esta chapa apresenta a seguinte composição química, conforme **tab. 1**.

TABELA 1 - Composição química de Nb fornecida pela CBMM

| ppm | ppm | ppm | | | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
|----------------|----------------|----------------|--------|--------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| H ₂ | O ₂ | N ₂ | % C | % S | Si | Al | B | W | Ta | Mo | Zr | Ni | Cr | Be | Hf | Fe | Ti |
| <10 | 335 | 83 | <0,003 | <0,002 | <20 | <10 | <1 | <50 | 1270 | <50 | <7 | <20 | <10 | 3 | <25 | 60 | <13 |

Desta chapa de Nb foram feitas amostras, as quais foram anodizadas nos seguintes eletrólitos:

A) Eletrólitos utilizados nas anodizações barreira de Nb:

- 1M de ácido sulfúrico (H₂SO₄) pH = 0,21
- 0,5M NbO-oxalato, [NH₄.H₂.NbO(C₂O₄)₃]xH₂O (fornecido pela CBMM), pH = 0,94
- 1M de ácido fosfórico (H₃PO₄) pH = 0,85
- 1M de ácido oxálico (H₂C₂O₄) pH = 1,43

amostras não foram revestidas. O equipamento utilizado foi uma fonte de tensão 300V-0,2A, acoplado a um computador para registro dos dados.

As anodizações foram feitas da seguinte maneira:

- A) em modo somente galvanostático a 7mA/cm^2 sem limite superior de potencial a fim de verificar-se a ocorrência de quebra do dielétrico (7mA/cm^2);
- B) em modo galvanostático a 7mA/cm^2 até os potenciais de corte de 50, 100 e 150V, passando a modo potencioestático neste potencial (7mA/cm^2 -50V, 7mA/cm^2 -100V e 7mA/cm^2 -150V);

O tipo de anodização B) está melhor explicada na fig.x. Inicialmente é aplicada uma densidade de corrente de 7mA/cm^2 , enquanto observa-se um aumento de potencial até atingir o potencial de corte, o que corresponde ao tempo t_1 em A). Quando é atingido o potencial de corte, passa a ser aplicado o potencial de corte, enquanto a densidade de corrente tende a zero, conforme fig.x B).

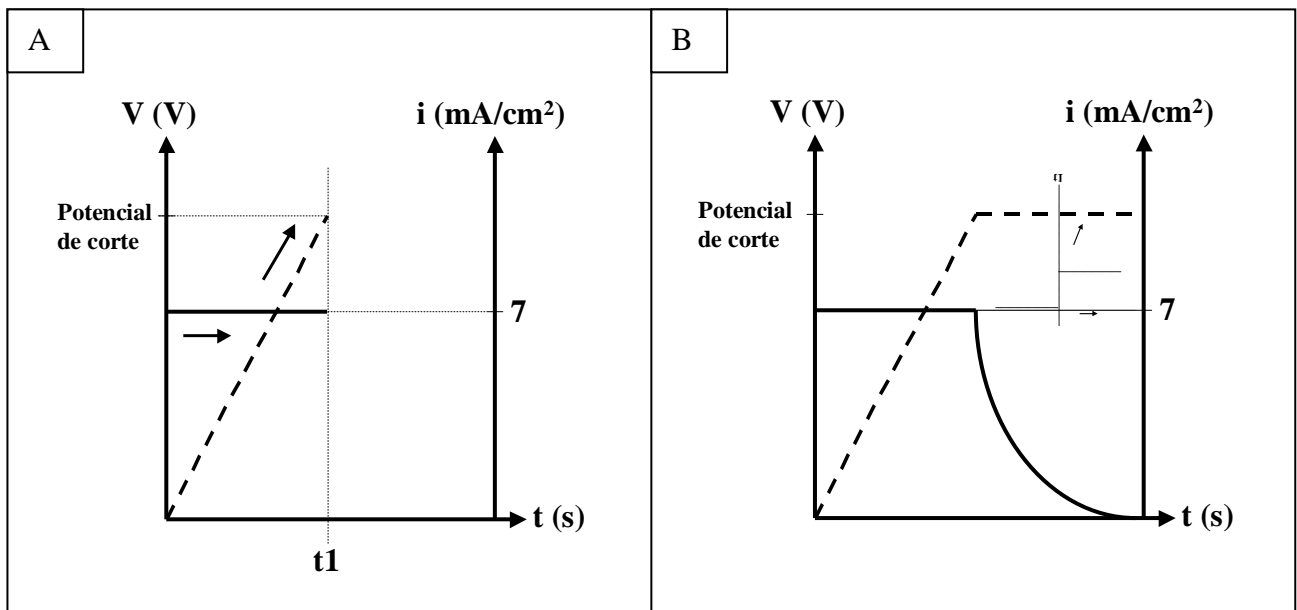


FIGURA 5 – A) Anodização galvanostática a 7mA/cm^2 , passando a B) modo potencioestático no potencial de corte.

Para efeito de simplificação, neste trabalho serão adotadas as nomenclaturas entre parênteses para especificar as condições de anodização.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento utilizado para observações de amostras espessas, não transparentes a elétrons. Possui um alto poder de resolução (3nm) e grande profundidade de foco (300 vezes melhor que a do microscópio ótico) resultando em imagens com aparência tridimensional. Possibilita informações químicas em áreas da ordem de microns [61].

As amostras anodizadas foram analisadas em vista de topo ao MEV, a fim de obter informações sobre a morfologia do óxido formado sobre diferentes condições de anodização em diferentes eletrólitos e também para complementação de informações adquiridas nas demais técnicas utilizadas. Para tanto, algumas das amostras foram analisadas em vista de topo e algumas foram quebradas, a fim de obter-se informações sobre a seção transversal das mesmas. Estas foram então metalizadas com um fino filme de ouro. Os equipamentos utilizados foram os Microscópios Eletrônicos de Varredura, modelo JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope e modelo JEOL-JSM 6060 Scanning Microscope localizados no Centro de Microscopia da UFRGS.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta muito utilizada, pois possui um grande poder de resolução atômica, possibilitando observar o que existe no interior dos materiais (uma vez que os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra). Também facilita a identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração. O poder de resolução do MET atinge valores de 0,2nm e permite a observação de pequenos detalhes morfológicos da microestrutura e da estrutura cristalina do material [62]. Entre as desvantagens ao uso desta técnica, pode ser citada a preparação de amostras, pois estas devem ser transparente a elétrons. Geralmente, a preparação de amostras de metais válvula é feita através da técnica de ultramicrotomia.

As amostras de Nb foram preparadas em seção transversal para caracterização e análise da morfologia do óxido e da interface metal/óxido. Para tanto, foram utilizados os seguintes equipamentos: DIMPLE GRINDER, modelo: 656, Precision Íon Polishing System - PIPS, modelo 691, marca Gatan. Para análise da superfície do óxido, a fim de obter informações sobre o diâmetro de poros, as amostras, após anodizadas foram raspadas em cima de um *grid* de cobre contendo filme de carbono. Para dar suporte às amostras durante sua preparação foram usados *grids* de cobre e pequenos cilindros de cobre e de cerâmica. Após preparadas, as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão, modelo: 300kV-TEM, marca PHILIPS localizado na Universidade Erlangen-Nuremberg e no Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEOL JEM 200kV localizado no Centro de Microscopia da UFRGS.

Junto ao MET estava acoplada uma microsonda que permite análises por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Estas análises permitem a obtenção de resultados qualitativos e quantitativos quanto à composição química das amostras.

3.5 MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Espectroscopia Raman é uma técnica vibracional, na qual seu espectro é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. A luz emitida pode conter fótons cuja energia é produzida pela soma ou subtração da energia da radiação original com alguma energia de transição vibracional da molécula [63,64].

Esta técnica permite identificar as fases presentes formadas no óxido, bem como obter informações da estrutura vibracional da amostra e conseqüentemente sua estrutura química e geométrica. A obtenção dos espectros é rápida, não destruindo as amostras, as quais podem ser utilizadas em outra análise.

Para análise por espectroscopia Raman, as amostras anodizadas foram analisadas em vista de topo. O equipamento utilizado foi: Lab Ram HR 800, marca Jobin Yvon, com laser de Ar³⁺ e excitação a 514,5nm e 10mW localizado na Universidade de Erlangen-Nurnberg.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) E MOTT-SCHOTTKY

A técnica de EIE pode ser usada para várias aplicações práticas, tais como na área de corrosão, no estudo de inibidores e revestimentos, na determinação de taxas de corrosão e para investigação de camadas passivas. Também é bastante utilizada na área de avaliação de camadas, aplicada em medidas de constantes dielétricas, e em áreas de pesquisa de baterias, eletrodeposição, semicondutores, etc.

Esta técnica permite o uso de um modelo elétrico para representar uma célula eletroquímica. Portanto, a interface de um eletrodo onde ocorre uma reação eletroquímica é análoga a um circuito elétrico, o qual consiste de uma combinação específica de resistores e capacitores. Na prática, pode-se correlacionar um gráfico de impedância para um dado sistema eletroquímico com um ou mais circuitos equivalentes. É possível então correlacionar propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito e, com isso, obter valores numéricos por simulação dos dados do modelo do circuito escolhido [65].

As medidas de impedância foram realizadas em solução 0,2M K_2SO_4 na qual foi borbulhado N_2 1h antes da realização da medida. Para tanto, utilizou-se um eletrodo de referência de calomelano, um contra-eletrodo de platina e uma sonda de $10\mu F$. A impedância foi medida de 100kHz até 3mHz com amplitude de 20mV. Após as medidas de impedância, foram feitas medidas de Mott-Schottky, também nas mesmas condições que as de impedância, com varredura de 25mV, frequência de 500Hz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANODIZAÇÃO BARREIRA DE Nb

4.1.1 TRANSIENTES DE POTENCIAL E DE CORRENTE

Para efeito de simplificação, serão adotadas as seguintes nomenclaturas para as condições de anodização, conforme capítulo 3, item 3.2:

- Anodização a $7\text{mA}/\text{cm}^2$ até os potenciais de corte de 50, 100 e 150V, ($7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50V, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V) e $7\text{mA}/\text{cm}^2$ sem potencial de corte, ou seja sem limite superior de potencial ($7\text{mA}/\text{cm}^2$).

A **fig. 6** mostra os transientes de potencial e de corrente medidos durante as anodizações feitas em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50V, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$, nos eletrólitos 1M H_2SO_4 , 0,5M NbO-Oxalato, 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e 1M H_3PO_4 , respectivamente.

Observa-se, nestas curvas que os transientes de potencial x tempo dividem-se em 3 regiões distintas para algumas anodizações e em 2 regiões para outras. Para melhor entendimento destas regiões, sugere-se o seguinte esquema conforme a **fig. 7**.

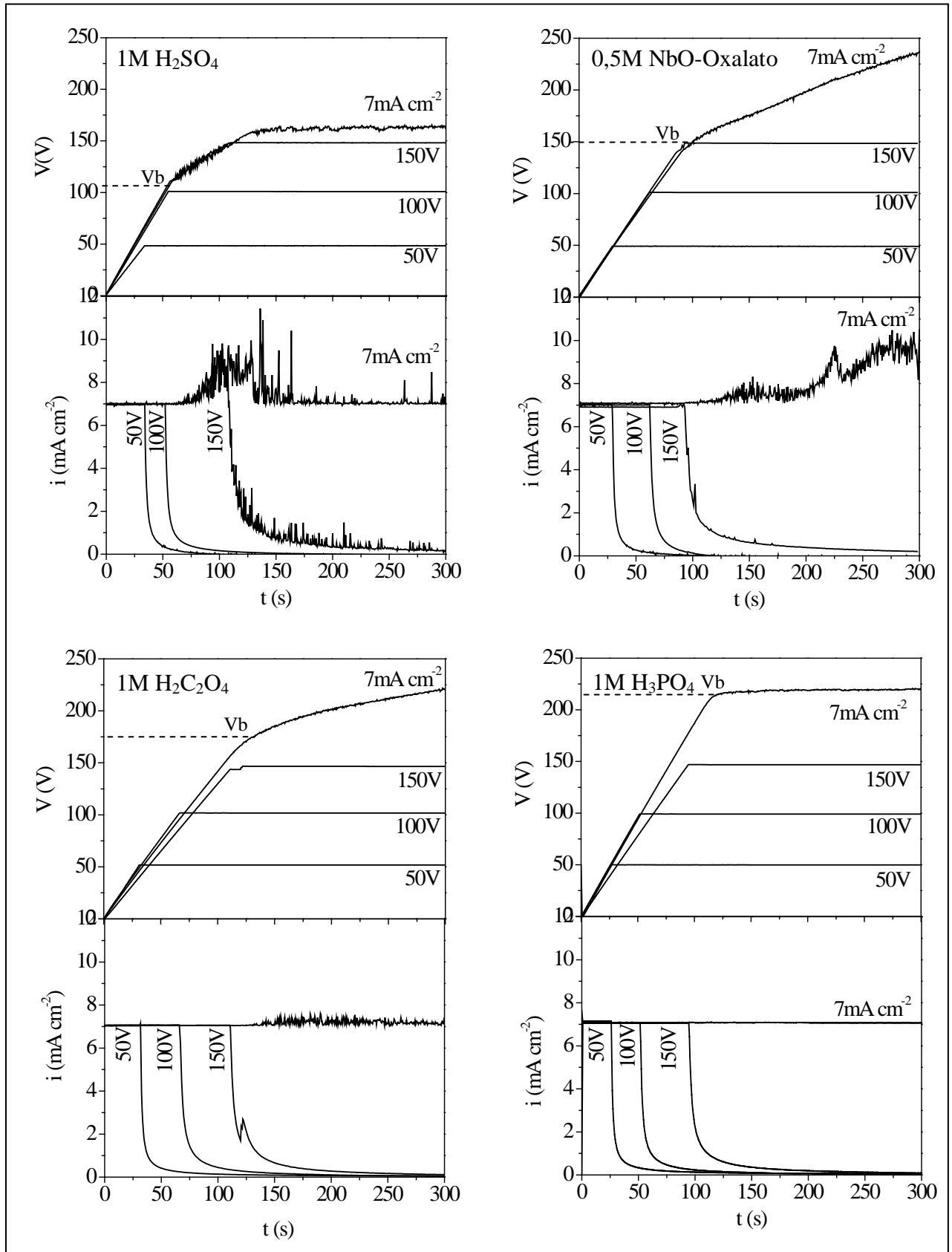


FIGURA 6 – Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb em 7 mA/cm^2 -50V, 7 mA/cm^2 -100V e 7 mA/cm^2 -150V e 7 mA/cm^2 , em 1M H_2SO_4 , 0,5M NbO-Oxalato, 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e 1M H_3PO_4 .

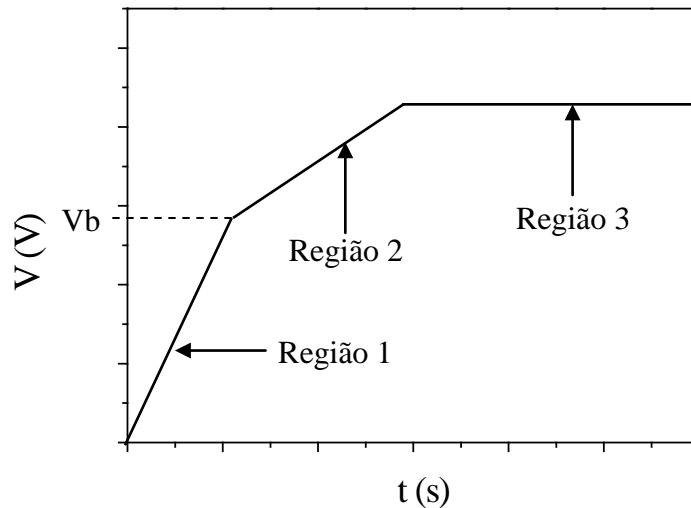


FIGURA 7 – Esquema ilustrativo das diferentes regiões presentes nos gráficos de transiente de potencial x tempo da fig. 6 durante as anodizações de Nb.

A região 1 apresenta um aumento linear do potencial em função do tempo, gerando uma constante ($\partial V/\partial t$) chamada taxa de anodização. Nesta região observa-se um comportamento característico da formação de filme barreira em que toda a corrente é utilizada para formação do filme. $\partial V/\partial t$ permanece constante até atingir o potencial de quebra do dielétrico (V_b) [30], em que ocorre um decréscimo no valor de $\partial V/\partial t$, mostrando o começo da região 2. Esta variação em $\partial V/\partial t$, da região 1 para a região 2, já foi observada em outros metais válvula quando anodizados, característica do começo da quebra do dielétrico [16,33,35,66]. Os valores de $\partial V/\partial t$ medidos para Nb anodizado nos diferentes eletrólitos estão mostrados na **tab. 2** [67].

Na região 2 observa-se aparentemente um aumento linear do potencial em função do tempo de anodização. No entanto, através dos transientes de corrente da **fig. 6**, observam-se oscilações na densidade de corrente, mesmo para Nb anodizado galvanostaticamente. De acordo com Yahalom *et al.* [35], a mudança na inclinação da curva de potencial em função do tempo durante a formação do óxido é devida à recuperação parcial de defeitos no filme, produzidos quando inicia a quebra do dielétrico.

A região 3 caracteriza-se por apresentar um potencial quase constante, o qual é muito pouco ou não é função do tempo de anodização.

TABELA 2 – Variação do potencial em função do tempo durante a anodização de Nb.

| Eletrólitos | $\partial V/\partial t$ na região 1 | Vb | $\partial V/\partial t$ na região 2 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|
| 1M H ₂ SO ₄ | 1,9 V/s \pm 0,2 | 111 V | 0,64 V/s |
| 0,5M NbO-Oxalato | 1,64 V/s \pm 0,1 | 150 V | 0,36 V/s |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ | 1,54 V/s \pm 0,2 | 175 V | 0,19 V/s |
| 1M H ₃ PO ₄ | 1,94 V/s \pm 0,2 | 220 V | 0,015 V/s |

Pelos valores da **tab. 2**, observa-se que o potencial de quebra do dielétrico (Vb) e as oscilações mostradas nas curvas de transientes de corrente para Nb anodizado galvanostaticamente, **fig. 6**, não são funções da taxa de anodização, $\partial V/\partial t$, na região 1. De acordo com El-Mahdy [68] os filmes de Nb crescidos em diferentes concentrações de H₃PO₄ mostraram taxa de anodização menor, 9,12V/min, para o eletrólito menos concentrado (0,25M) e taxa de anodização maior, 14,28V/min, para eletrólito mais concentrado (7M). Segundo o autor, os filmes crescidos com maior $\partial V/\partial t$ apresentaram maior probabilidade de formação de defeitos do que os formados em menor $\partial V/\partial t$. Isto explicaria o menor Vb obtido em H₂SO₄. No entanto, esse fato não concorda com o maior Vb obtido em H₃PO₄. Uma provável explicação para isso seria a incorporação de P do eletrólito, na forma de PO₄³⁻, o que, segundo alguns autores, torna o óxido mais protetor [68,69].

Os valores de $\partial V/\partial t$ medidos para os óxidos formados em NbO-Oxalato e em H₂C₂O₄ pode ser devido aos mesmos possuírem composição química semelhante, apresentando ion oxalato em sua composição. Devido a isso, provavelmente formou-se durante a anodização um complexo de Nb com estrutura semelhante em ambos eletrólitos. Observou-se também que o filme formado em H₂C₂O₄ apresentou maior Vb que em NbO-Oxalato, sugerindo a formação de um óxido mais protetor no primeiro eletrólito.

Na região 2, observa-se que o valor de $\partial V/\partial t$ depende do valor de Vb e é uma função inversa desse valor. Verifica-se que quanto maior o potencial em que o óxido é formado, ou seja quanto maior o Vb, menores oscilações de densidade de corrente são observadas após a ocorrência de quebra do dielétrico. O óxido começa a apresentar um crescente comportamento de condutor eletrônico e portanto menor é a taxa de seu crescimento na região 2. Pela lei de Faraday, a taxa de crescimento do óxido está linearmente ligada à condução iônica e seu espessamento está diretamente ligado a $\partial V/\partial t$, desde que não exista nenhuma reação paralela.

Conclui-se que quando o óxido é levado a um potencial maior, maior é a porção de condução eletrônica sobre a iônica. Isto é, o número de transporte do elétron é maior quando o óxido é crescido a um potencial mais alto. Este aumento de condução eletrônica está possivelmente ligado à recristalização do óxido, pois a forma cristalina é mais condutora eletrônica do que a forma amorfa. Por outro lado, este comportamento também pode ser devido à perda de oxigênio o que levaria a uma desproporcionalização do óxido por vacâncias, uma vez que o óxido de Nb é do tipo-n, tornando-o mais condutor eletrônico.

A **fig. 8** mostra a densidade de carga medida durante as anodizações feitas galvanostaticamente em Nb, em que ocorreu quebra do dielétrico (obviamente, trata-se aqui da integração gráfica via “origin” de tabela ASCII).

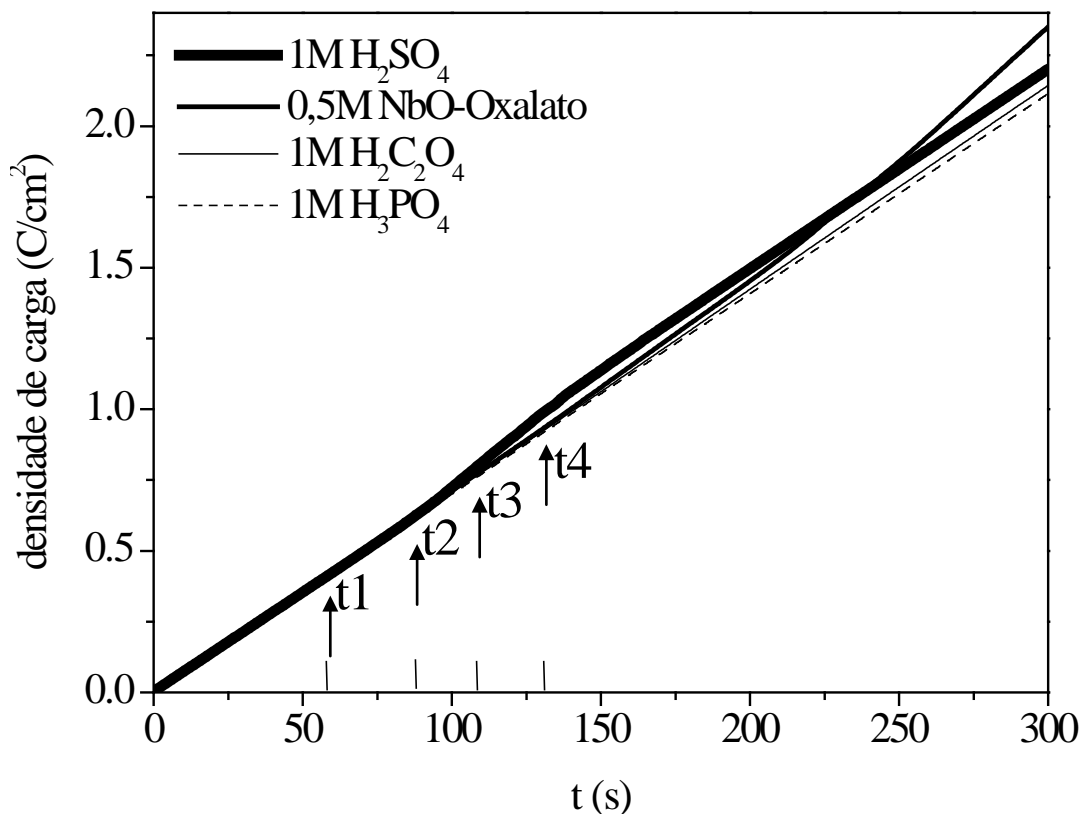


FIGURA 8 - Densidade de carga medida através das áreas das curvas de densidade de corrente em função do tempo durante as anodizações galvanostáticas de Nb a 7mA/cm².

Observa-se que para tempos até $t_1=58s$ (H_2SO_4), $t_2=85s$ (NbO-Oxalato), $t_3=117s$ (H_3PO_4) e $t_4=128s$ ($H_2C_2O_4$) de início de quebra do dielétrico, o que corresponde à região 1 das anodizações, a carga é uma função única do tempo para todos os eletrólitos de anodização. Esse comportamento já era esperado, pois a variação $\partial \text{carga} / \partial t = i$ (densidade de corrente) é a mesma para todos os eletrólitos nesta região. Isto comprova a exatidão experimental do método galvanostático. Porém, acima do valor de t_1 , t_2 , t_3 e t_4 o que corresponde a potenciais acima de V_b de cada eletrólito, as curvas carga=f(t) divergem, pois não mais se consegue manter i constante (através da fonte de corrente) devido às oscilações intensas de potencial e eventos de quebras abruptas do dielétrico.

Logo, mesmo sendo as anodizações galvanostáticas, a partir do V_b existem diferenças nas cargas totais finais em todos os eletrólitos, as quais foram: $2,11 \text{ C/cm}^2$ (H_3PO_4), $2,14 \text{ C/cm}^2$ ($H_2C_2O_4$), $2,2 \text{ C/cm}^2$ (H_2SO_4) e $2,35 \text{ C/cm}^2$ (NbO-Oxalato).

Porém, para efeitos de análises posteriores por microscopia, o que determina as diferenças em morfologias observadas (cap. 4, item 4.1.2) são as diferenças de densidade de carga para variações bruscas de densidade de corrente e recuperação Faradayca do óxido. Isto é mostrado na **fig. 9**, em que foi plotada a densidade de carga final em 300s, para todos os eletrólitos subtraída de $2,1 \text{ C/cm}^2$ que corresponde à densidade de carga quando não há quebra do dielétrico durante as anodizações.

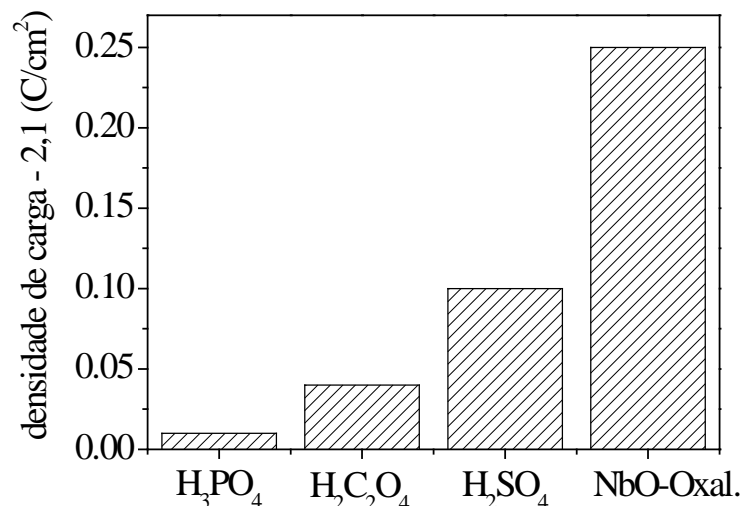
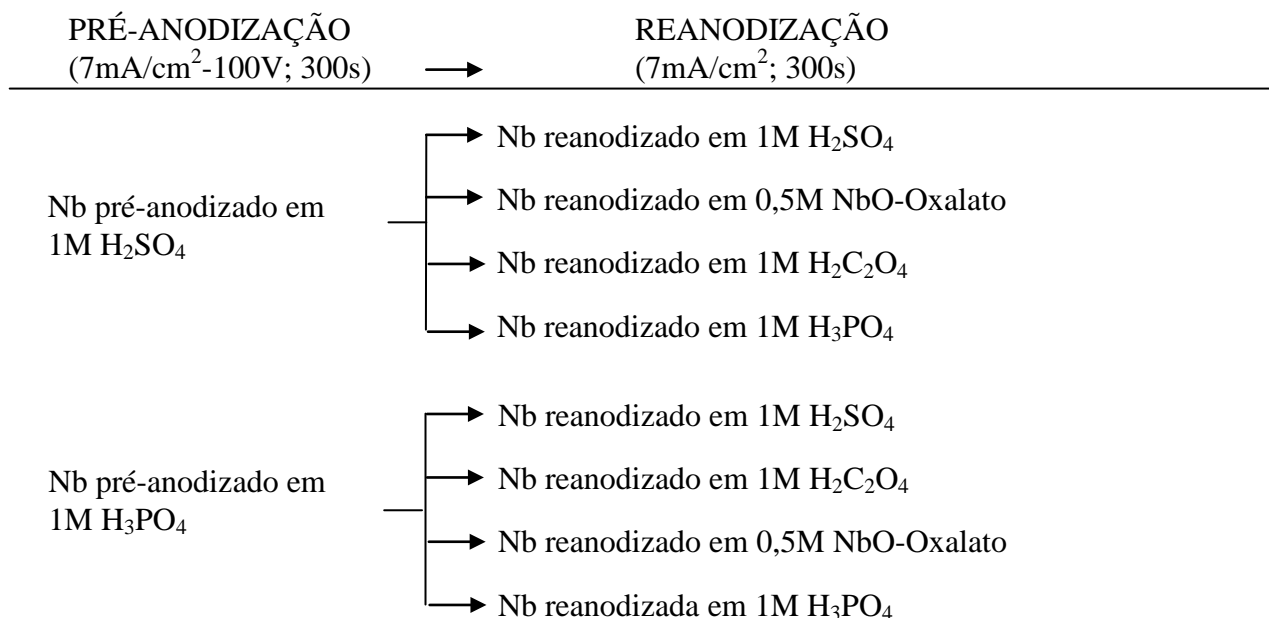


FIGURA 9 – Variação da densidade de carga após a ocorrência de quebra do dielétrico para o Nb anodizado até 300s em H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, H_2SO_4 e NbO-Oxalato.

Vários estudos mostraram que o V_b depende de algumas variáveis, tais como o metal e o eletrólito de anodização [36], a incorporação de impurezas [36,39,40], bem como o mecanismo de formação do filme [37,38].

Para verificar o mecanismo de formação do filme, as amostras de Nb foram primeiro anodizadas em um eletrólito até tensões inferiores a V_b (pré-anodização) e transferidas para outro eletrólito, no qual foi continuada a anodização até a quebra do dielétrico (reanodização), sempre em modo galvanostático ($7\text{mA}/\text{cm}^2$). Como eletrólito de pré-anodização, utilizaram-se o de menor V_b (H_2SO_4) e o de maior V_b (H_3PO_4) e como eletrólito de reanodização foram utilizados todos os 4 eletrólitos já citados. O procedimento para reanodização está melhor representado através do esquema a seguir.



A **fig. 10** mostra os gráficos de Nb pré-anodizado em 1M H_2SO_4 , em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 300s, reanodizado galvanostaticamente em 1M H_2SO_4 ou em 0,5M NbO-Oxalato ou em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou em 1M H_3PO_4 , respectivamente. Observa-se que todas as curvas de reanodização apresentaram comportamento semelhante ao descrito anteriormente para a **fig. 6**, após atingirem 100V. Em H_2SO_4 observa-se no começo da reanodização a quebra do dielétrico e para todos os eletrólitos observou-se a formação da região 2 e 3, originando o mesmo formato da curvas de anodização da **fig. 6**, conforme esquema da **fig. 7**.

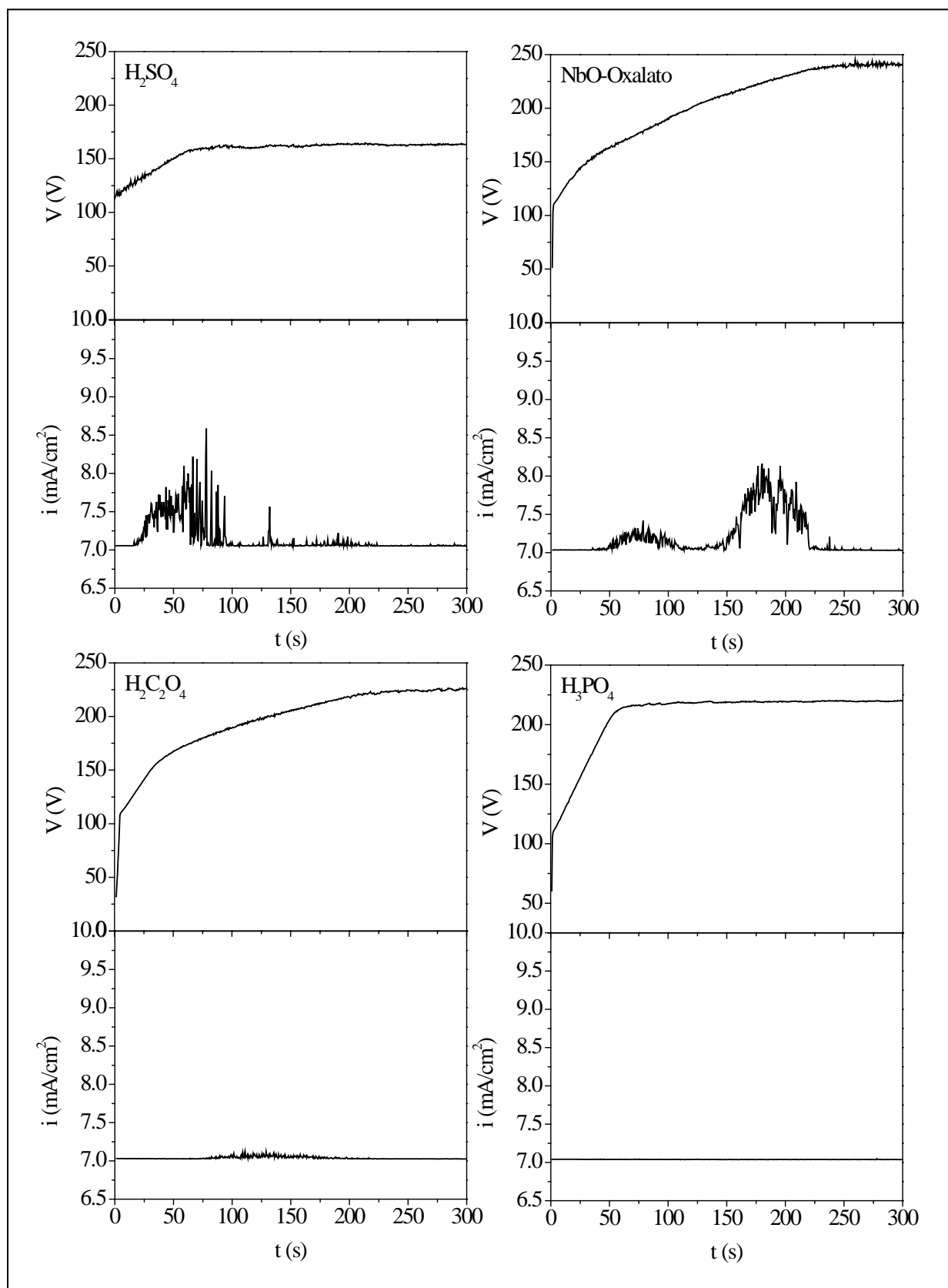


FIGURA 10 – Curvas de reanodização: Anodização de Nb em 1M H₂SO₄ até 100V, seguido de reanodização a 7 mA/cm² em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄.

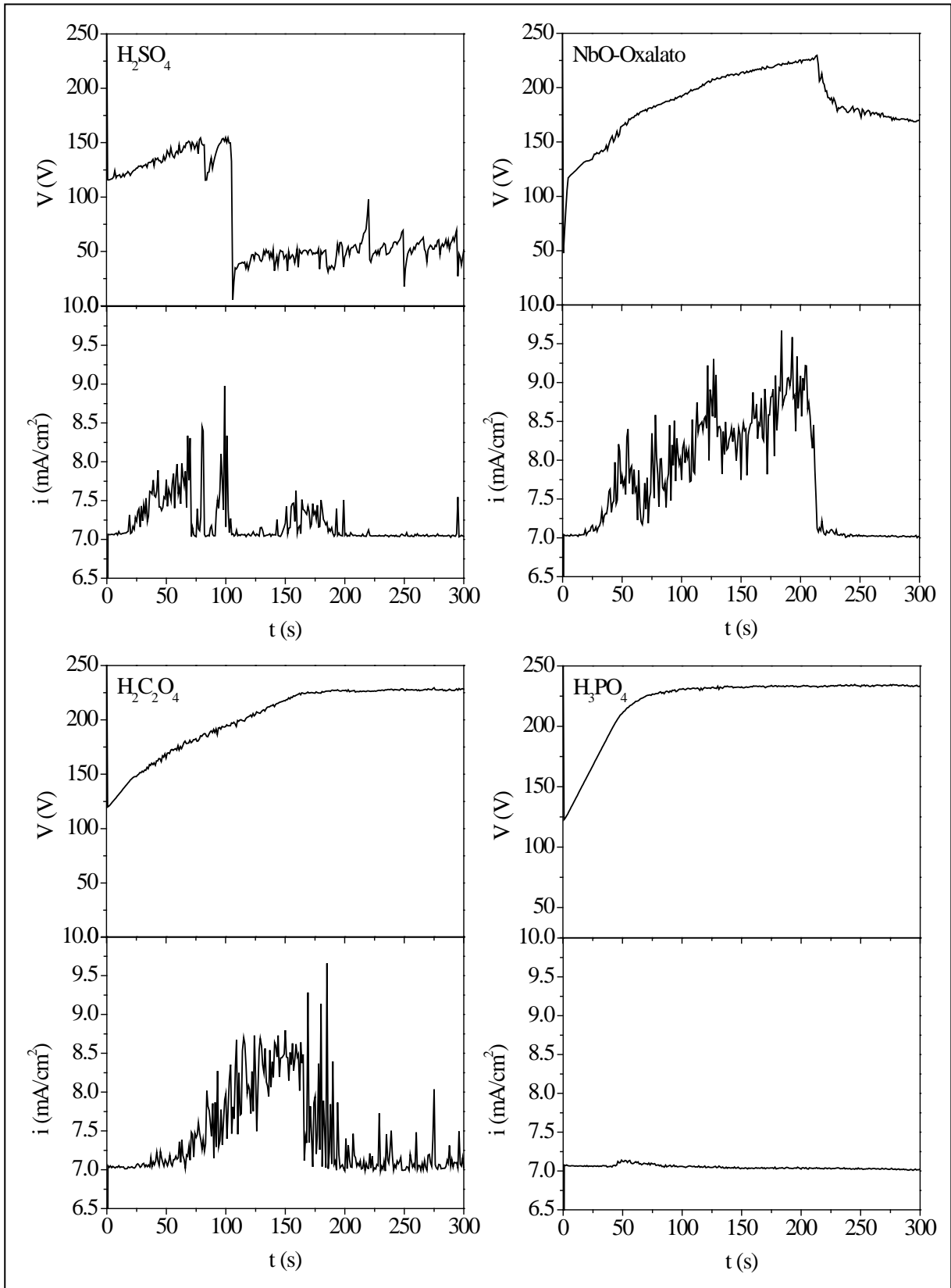


FIGURA 11 - Curvas de reanodização: Anodização de Nb em 1M H_3PO_4 até 100V, seguido de reanodização a 7 mA/cm^2 em 1M H_2SO_4 , 0,5M NbO-Oxalato, 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e 1M H_3PO_4 .

A **fig. 11** mostra Nb anodizado em 1M H₃PO₄, em 7mA/cm²-100V por 300s, reanodizado galvanostaticamente em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄, respectivamente.

Observa-se que o comportamento das amostras pré-anodizadas em 1M H₃PO₄ e posteriormente reanodizadas, **fig. 11**, é diferente das amostras pré-anodizadas em 1M H₂SO₄ e posteriormente reanodizadas, **fig. 10**.

As amostras pré-anodizadas em 1M H₃PO₄ e posteriormente reanodizadas, não mostram o mesmo formato que o apresentado no esquema da **fig. 7**. Exceto para a amostra reanodizada em 1M H₃PO₄, a qual apresentou comportamento semelhante ao da amostra anodizada galvanostaticamente somente em H₃PO₄, o que já era esperado, uma vez que a reanodização foi feita no mesmo eletrólito.

TABELA 3 - Valores medidos durante a reanodização de Nb em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄ a 7mA/cm², inicialmente pré-anodizado em 7mA/cm²-100V por 300s em 1M H₂SO₄ e em 1M H₃PO₄.

| Pré-anodização em 1M H ₂ SO ₄ até 100V e reanodização em: | $\partial V/\partial t$ na região 1 | Vb | $\partial V/\partial t$ na região 2 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|
| H ₂ SO ₄ | - | 112V | 0,68 V/s |
| NbO-Oxalato | 1,6 V/s | 154V | 0,44 V/s |
| H ₂ C ₂ O ₄ | 1,59 V/s | 160V | 0,33 V/s |
| H ₃ PO ₄ | 1,96 V/s | 220V | 0,01 V/s |
| Pré-anodização em 1M H ₃ PO ₄ até 100V e reanodização em: | $\partial V/\partial t$ na região 1 | Vb | $\partial V/\partial t$ na região 2 |
| H ₂ SO ₄ | - | 114V | 0,46V/s |
| NbO-Oxalato | 0,91 V/s | 150V | 0,47V/s |
| H ₂ C ₂ O ₄ | 0,93 V/s | 174V | 0,47 V/s |
| H ₃ PO ₄ | 1,91 V/s | 220V | 0,02 V/s |

Na amostra reanodizada em H₂SO₄, **fig. 11, tab.3**, o potencial aumentou com $\partial V/\partial t$ de 0,46V/s. Em aproximadamente 150s, observa-se um decaimento abrupto de potencial, indicando a provável formação de pite. Depois disso, ocorre um novo aumento de potencial, seguido novamente de queda do mesmo, no qual o potencial estabiliza em aproximadamente 50V.

Na reanodização de Nb feita em 0,5M NbO-Oxalato, **fig. 11, tab. 3**, observa-se inicialmente um aumento de potencial aproximadamente com uma variação em $\partial V/\partial t$ de 0,47V/s. O potencial atinge um pico máximo em ~228V, e sofre um queda abrupta, com provável ocorrência de pite e recuperação do óxido, estabilizando em 170V.

Para Nb reanodizado em 1M H₂C₂O₄, **fig. 11**, observa-se no início da reanodização, comportamento semelhante ao da amostra reanodizada em 0,5M NbO-Oxalato. No entanto, o potencial desta amostra estabiliza em ~226V, aproximadamente o mesmo valor em que ocorre um pico para a amostra reanodizada em 0,5M NbO-Oxalato.

Observa-se nas amostras anodizadas em ambos eletrólitos, H₂SO₄ e em H₃PO₄, e posteriormente reanodizadas nos eletrólitos que contém oxalato, uma diminuição da taxa de anodização na região 1, **tab. 3**, o que indica que em alguns eletrólitos o mecanismo de formação anterior do filme influi na formação do óxido.

Como os óxidos obtidos na pré-anodização em 1M H₂SO₄ apresentam maior probabilidade de formação de defeitos, durante a reanodização haveria maior probabilidade do óxido formar-se sobre esses defeitos, preenchendo-os. Isto explicaria o comportamento semelhante que os óxidos reanodizados apresentam, **fig. 10**, em relação aos somente anodizados nos 4 eletrólitos, **fig. 6**. Por outro lado, como os óxidos formados em 1M H₃PO₄ são mais estáveis e protetores, a reanodização tenderia a reforçar a camada de óxido inicialmente formada. Isto dificultaria a ocorrência de quebra do dielétrico nestes óxidos. Desta forma, o fenômeno de quebra ocorreria localmente na superfície do óxido e com maior intensidade, provocando a formação de pites. Particularmente, outro fator que pode ter influenciado na formação de pites durante a reanodização em NbO-Oxalato seria a maior densidade de carga obtida neste eletrólito, o que faria com que a quebra do dielétrico ocorresse com maior intensidade.

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MEV

Através da técnica de MEV foi possível analisar as amostras em vista de topo, obtendo informações sobre a morfologia dos óxidos de Nb, antes e após a ocorrência de quebra do dielétrico.

Nas anodizações feitas em todos os eletrólitos, observou-se uma variação na coloração do óxido durante o seu crescimento até atingir o potencial de quebra do dielétrico, o que é característico do aumento da espessura do óxido [30]. Durante o processo de limpeza das amostras, anterior ao processo de anodização, observou-se a formação de cavidades esféricas na superfície do Nb, **fig. 12**, a qual também foi observada nos óxidos crescidos até potenciais menores do que V_b , **fig. 13A-B, 14A-B, 15A-C e 16A-C**. Após a ocorrência de quebra do dielétrico, o óxido apresentou morfologia diferente de acordo com o eletrólito de anodização.

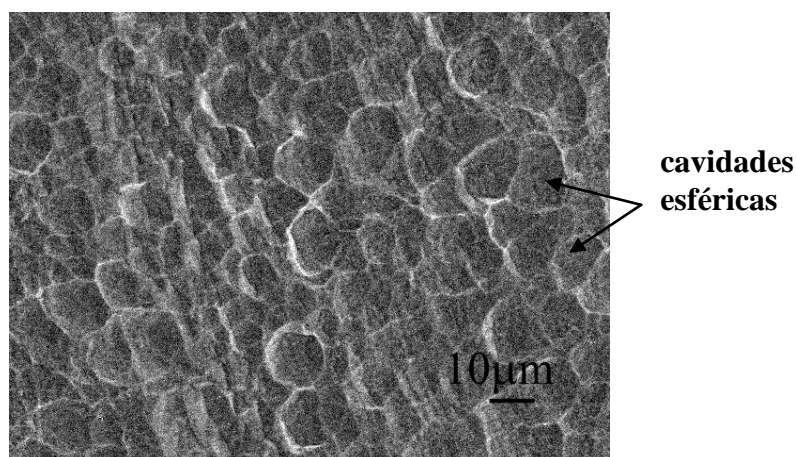


FIGURA 12 – Micrografia por MEV da superfície do Nb mostrando cavidades esféricas originadas após o processo de limpeza.

Durante a anodização de Nb em 1M H_2SO_4 , após a ocorrência de quebra do dielétrico, observaram-se centelhas visíveis, os quais manifestaram-se aleatoriamente na superfície dos óxidos emitindo luz. Essas centelhas induziram à formação de pites na superfície do óxido. Nas imagens das amostras anodizadas em $7mA/cm^2$ -150V, durante o início de quebra do dielétrico, **fig. 13C**, verificou-se a formação de pequenos pites na superfície do óxido. No entanto, após prolongado centelhamento, na anodização feita em $7mA/cm^2$, a ocorrência

desses pites tornou-se mais intensa, e os mesmos formaram pequenas trilhas no óxido, como caminhos orientados, conforme a **fig. 13D-E**.

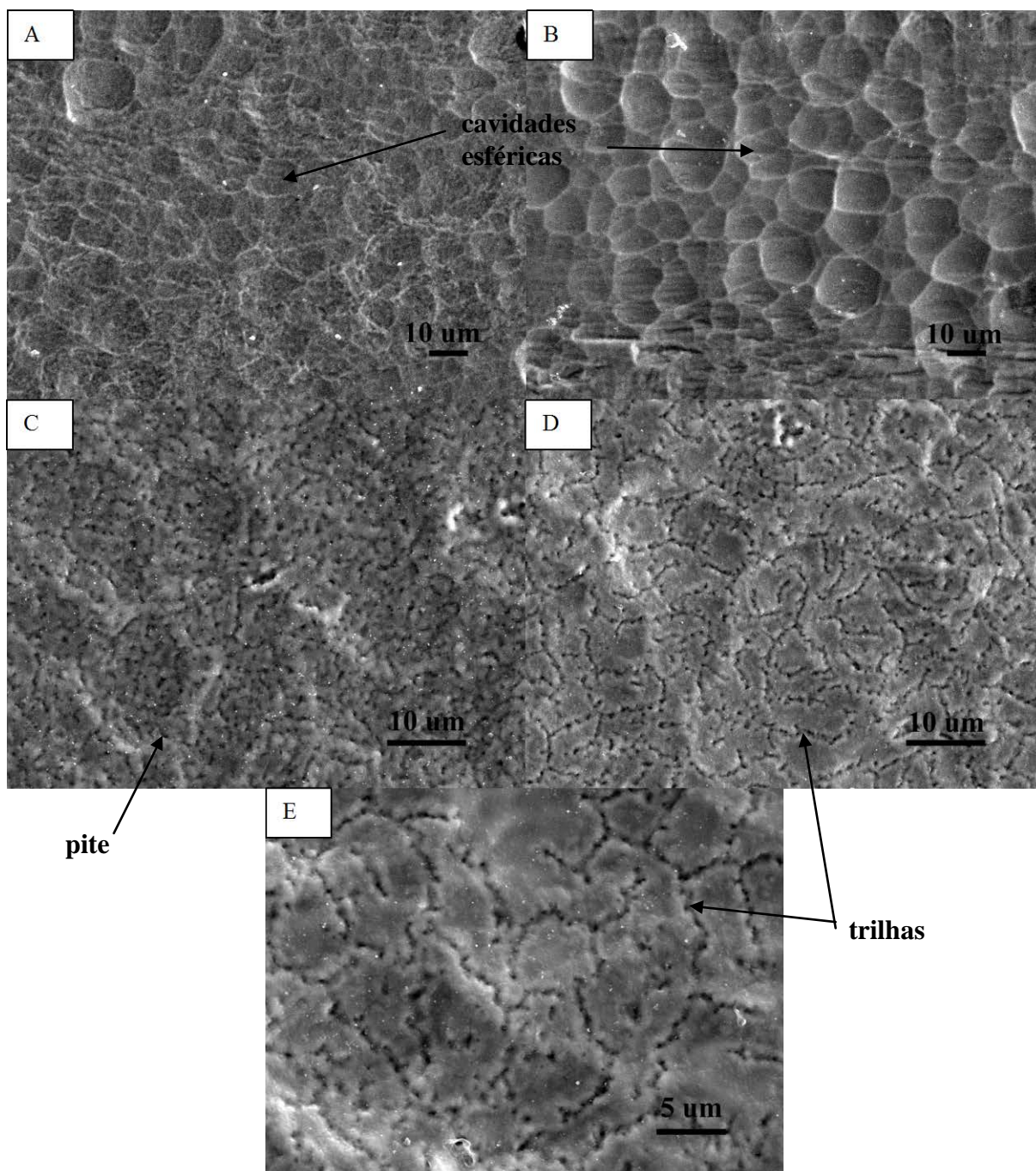


FIGURA 13 - Micrografia por MEV de Nb anodizado em 1M H₂SO₄ até A) 7mA/cm²-50V, B) 7mA/cm²-100V, C) 7mA/cm²-150V, D) 7mA cm⁻² 2000x e E) 7mA/cm² 3500x.

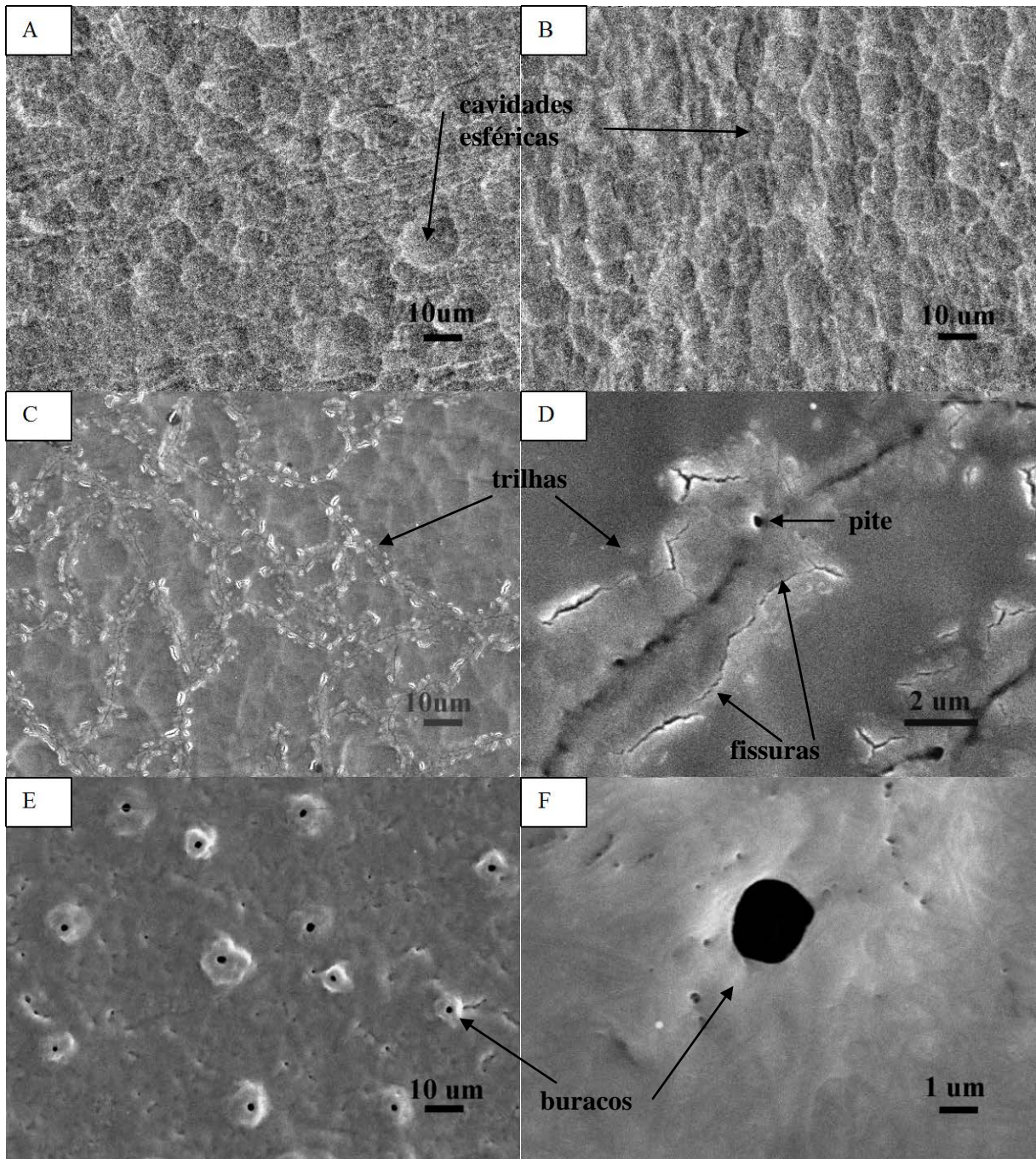


FIGURA 14 - Micrografia por MEV de Nb anodizado 0,5M NbO-Oxalato até A) 7mA/cm²-50V, B) 7mA/cm²-100V, C) 7mA/cm²-150V, D) 7mA/cm²-150V, 9500x, E) 7mA cm⁻², 1000x e F) 7mA cm⁻², 10.000x.

Na anodização feita em 0,5 M NbO-Oxalato também foram produzidas centelhas durante o fenômeno de quebra do dielétrico, porém a ocorrência destes não foi aleatória como em 1M H₂SO₄. Durante a anodização em 0,5 M NbO-Oxalato as centelhas manifestaram-se “em linha”. Isto significa que a ocorrência da primeira centelha induziu à ocorrência da Segunda centelha, e assim sucessivamente. Esse mecanismo também ocasionou a formação de uma trilha como um caminho orientado, seguida pelas centelhas. As **fig. 14C-D** mostram a morfologia da superfície do óxido de Nb formado em 7mA/cm²-150V, durante o início de quebra do dielétrico. Nessas imagens observa-se a formação de trilhas cristalinas de aproximadamente 5μm de espessura. Estas apresentam pequenas fissuras e pites localizados no centro da trilha e cobrem parte da superfície do filme anodizado.

Com a ocorrência de intensa quebra do dielétrico, para as amostras anodizadas em 7mA/cm², as centelhas ocorreram em toda a superfície do óxido, provocando total cristalização do mesmo. Isto levou à formação de buracos de aproximadamente 2μm de diâmetro na superfície do óxido, **fig. 14E-F**.

Na anodização feita em 1M H₂C₂O₄ também observou-se a formação de centelhas durante a quebra do dielétrico. Estes manifestaram-se pelo mesmo mecanismo descrito em NbO-Oxalato, ou seja, “em linha”, provocando pites e fissuras no óxido, **fig. 15D-E**. No entanto, a cristalização neste eletrólito foi menos intensa do que em NbO-Oxalato, não ocorrendo portanto a formação de buracos.

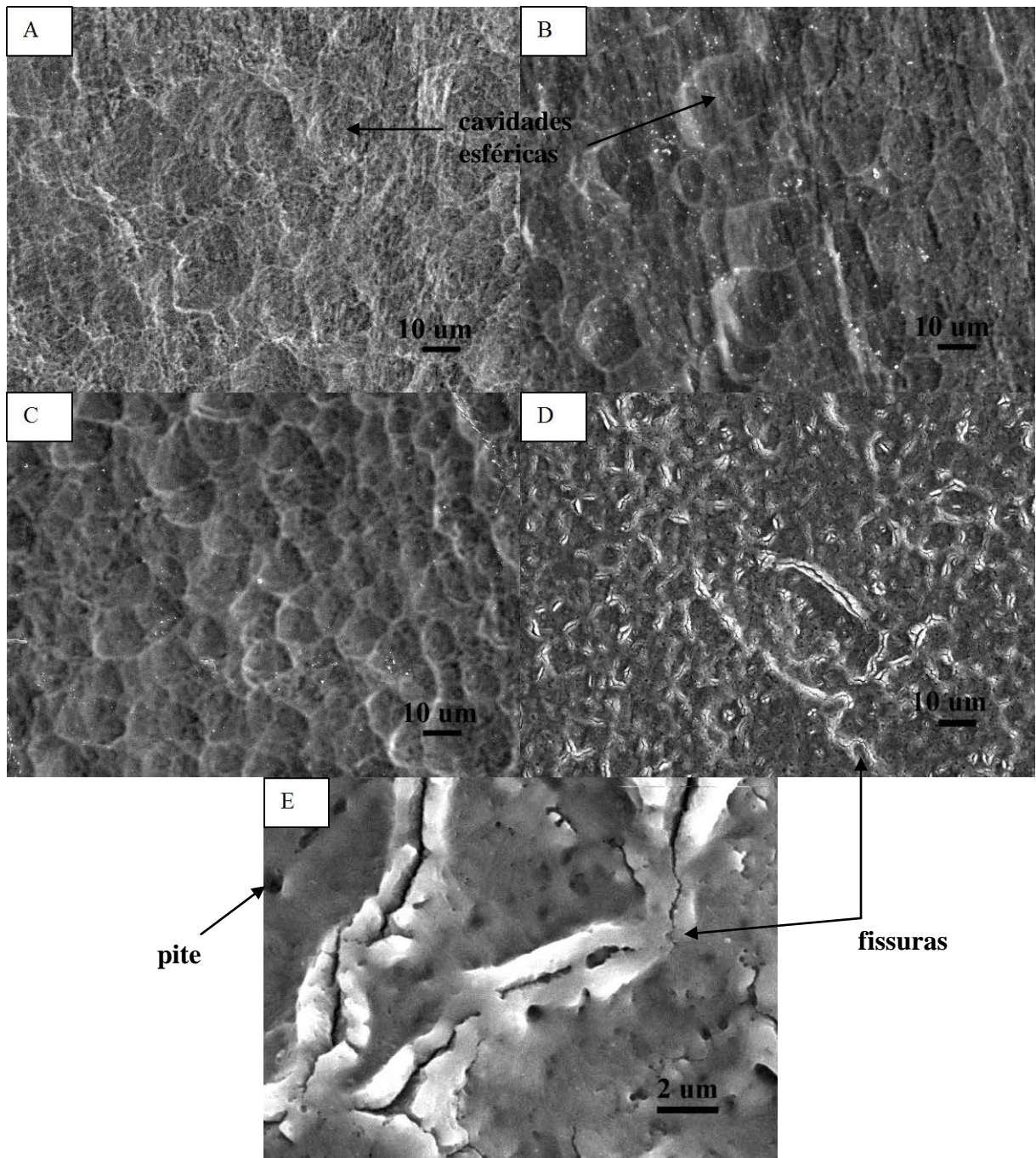


FIGURA 15 – Micrografia por MEV de Nb anodizado em H₂C₂O₄ até A) 7mA/cm²-50V, B) 7mA/cm²-100V, C) 7mA/cm²-150V, D) 7mA cm⁻², 1000x, E) 7mA cm⁻², 8000x.

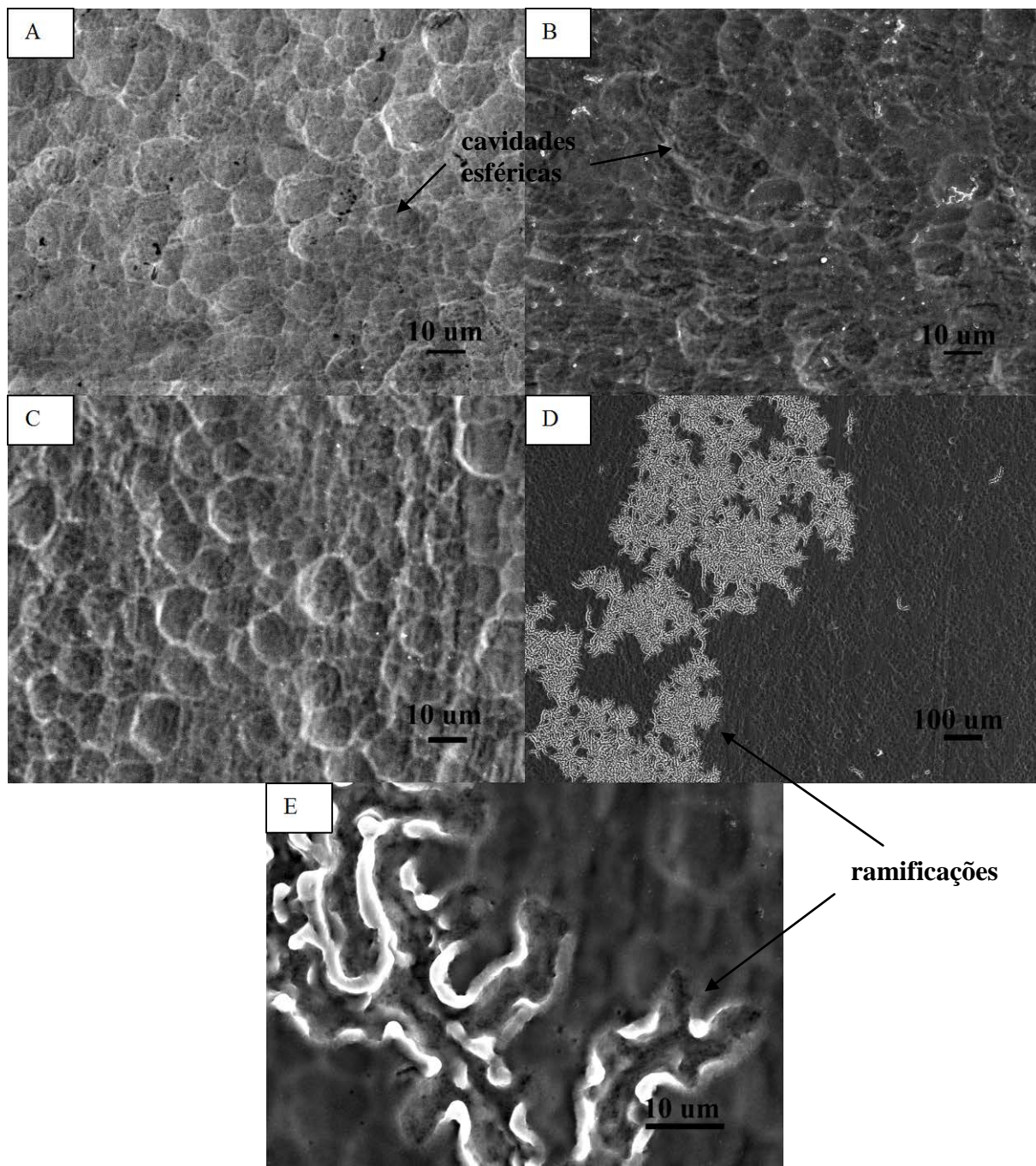


FIGURA 16 – Micrografia por MEV de Nb anodizado em H_3PO_4 até A) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50V, B) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V, C) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V, D) $7\text{mA}/\text{cm}^2$, 1000x, E) $7\text{mA}/\text{cm}^2$, 8000x.

Por outro lado, na anodização feita em 1M H₃PO₄ até 7mA/cm², durante a quebra do dielétrico, **fig. 16D**, as centelhas manifestaram-se de maneira diferente em comparação aos demais eletrólitos. A ocorrência destas centelhas levou à formação de ramificações cristalinas na superfície do óxido. Isto significa que provavelmente a ocorrência da primeira centelha induziu à ocorrência de várias centelhas. Estas manifestaram-se na vizinhança da primeira centelha formando ramificações. A formação destas ramificações, ao invés de trilhas, sugere que a cristalização no óxido formado em 1M H₃PO₄ é menos intensa comparado aos demais eletrólitos. Isto concordaria com o caráter mais protetor do óxido formado neste eletrólito, provavelmente devido a incorporação de P, como já descrito anteriormente.

De acordo com Shimizu *et al.* [40], os pites são originados durante a quebra do dielétrico devido à fusão localizada e à cristalização em algumas partes do filme. Isto acontece devido à alta densidade de corrente e à alta temperatura localizada, resultando em um filme espesso ao redor do pite. Isto concorda com os valores de densidade de carga obtidos, **fig. 8**, em que a maior densidade de carga foi medida na amostra anodizada em NbO-Oxalato, a qual apresentou a formação de buracos após intensa quebra do dielétrico.

No entanto, esses pites, decorrentes das centelhas na superfície do óxido durante a quebra do dielétrico, não se manifestam da mesma forma em todas as amostras anodizadas. Uma provável explicação para que estes pites tenham ocorrido aleatoriamente somente durante a anodização em 1M H₂SO₄ seria devido a maior probabilidade de formação de defeitos no óxido formado nesse eletrólito. Isto faria com que o pite preferencialmente nucleasse nesses defeitos, ocorrendo portanto aleatoriamente. Para os demais eletrólitos, no entanto, a ocorrência de pites como trilhas ou ramificações pode ser devido ao aquecimento causado durante a fusão localizada. Com isso, ocorreria um aumento de temperatura na vizinhança do pite aumentando a condutividade eletrônica, ocasionando a ocorrência de um segundo pite e assim sucessivamente [37].

Observa-se portanto que a ocorrência de quebra do dielétrico manifesta-se de diferentes maneiras conforme o eletrólito de anodização. Com base nisso, sugerem-se os seguintes mecanismos distintos de quebra do dielétrico, conforme mostra a **fig. 17**:

I: ocorrência aleatória de pites na superfície do óxido formando trilhas, conforme observado nas amostras anodizadas em H₂SO₄, **fig.13**;

II: ocorrência de pites “em linha” formando inicialmente trilhas e posteriormente buracos, conforme observado nas amostras anodizadas em NbO-Oxalato e em H₂C₂O₄, **fig14-15**;

III: ocorrência de pites em sua vizinhança, formando ramificações, conforme observado nas amostras anodizadas em H_3PO_4 , **fig.16**;

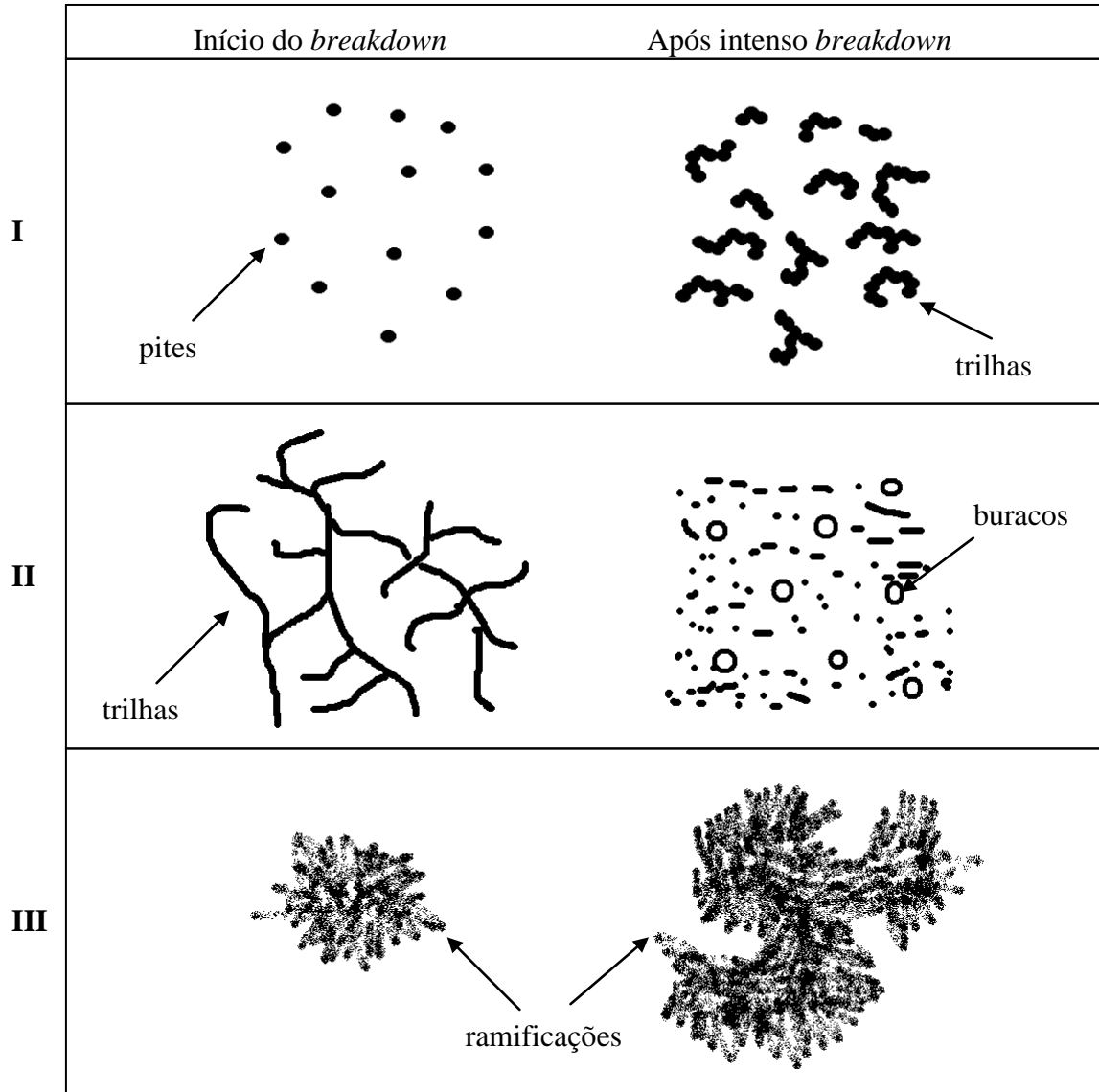


FIGURA 17 – Mecanismos propostos para o processo de quebra do dielétrico na superfície do óxido durante a anodização de Nb em diferentes eletrólitos.

4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MET

Através das análises por MET foi possível verificar a morfologia dos óxidos em seção transversal antes e após a ocorrência de quebra do dielétrico, bem como medir as espessuras dos óxidos e obter análises por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

Observou-se que os óxidos de Nb apresentaram uma estrutura de óxido amorfo antes da ocorrência da quebra do dielétrico. No entanto, após a quebra, formaram-se cristais com diferentes características dentro dos óxidos amorfos.

As amostras anodizadas de Nb em 1M H₂SO₄ em 7mA/cm²-50V e 7mA/cm²-100V apresentaram óxido homogêneo, sem defeitos e amorfo, conforme espectro de difração, **fig. 18A,B**. Os óxidos formados em 7mA/cm²-50 e 7mA/cm²-100V apresentaram espessura de 140 e 281nm, respectivamente, o que indica a dependência do crescimento do óxido com o potencial aplicado até 100V. Na anodização em 7mA/cm²-150V, **fig. 18C**, observou-se a formação de pequenos cristais no óxido. Estes apresentaram uma orientação preferencial de nucleação, iniciando na interface eletrólito/óxido e propagando-se até a interface óxido/metálico. Os cristais nucleados apresentaram a forma de um “cone com abertura para baixo” ao longo do óxido, concordando com o modelo de Avalanche de Klein *et al.* [44-46]. Yahalom *et al.*[35] observaram que o fenômeno de quebra do dielétrico inicia na interface óxido/eletrólito devido a um aumento localizado da temperatura, ocasionando cristalização no óxido. Os autores sugerem que este fenômeno é limitado às propriedades do filme e também pode ocorrer devido ao aumento de tensão mecânica, provocando ruptura no óxido. Após intensa quebra do dielétrico para as amostras de Nb anodizadas em H₂SO₄ a 7mA/cm², verificou-se a formação de cristais maiores que os formados no início da quebra. Estes nuclearam lateralmente ao longo do óxido, induzindo à formação de duas camadas de óxido distintas, **fig. 18D**.

Em NbO-Oxalato, **fig. 19A-B**, os óxidos formados em 7mA/cm²-50 e 7mA/cm²-100V também são amorfos e apresentaram espessuras de 147 e 263nm, respectivamente. Em 150V, **fig. 19C**, observou-se a formação de pequenos cristais, os quais também apresentaram uma orientação de nucleação, formando duas camadas ao longo do óxido. Após intensa quebra do dielétrico, esses pequenos cristais tornaram-se maiores, cobrindo quase todo o óxido, gerando apenas uma camada cristalina de óxido, **fig. 19E**. Devido a isso, houve a formação de trincas

neste óxido, **fig. 19D**. A formação de cristais maiores bem como a formação de trincas sugerem uma cristalização mais intensa no óxido obtido por anodização em NbO-oxalato, o que concordaria com os buracos na superfície do óxido da **fig. 14E**, observados após intensa quebra do dielétrico.

Nas amostras anodizadas em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ também observaram-se óxidos amorfos formados em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V, os quais apresentaram espessura de 150, 273 e 395nm, respectivamente, conforme **fig. 20A-C**. Após intensa quebra do dielétrico, observou-se que a amostra anodizada em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ apresentou comportamento semelhante ao já descrito anteriormente para a amostra anodizada em H_2SO_4 , com a formação também de duas camadas ao longo do óxido, porém pouco definidas.

Para todas as condições de anodização feitas nas amostras de Nb em 1M H_3PO_4 , observou-se a formação de duas camadas bem definidas de óxido, **fig 21A-D**. Os óxidos formados em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$ apresentaram espessuras de 151, 274, 402 e 624nm, respectivamente. Alguns autores observaram, durante a anodização de Nb em 0,1M H_3PO_4 , a existência de uma camada de óxido rica em P, na qual a incorporação deste elemento foi verificada na camada externa do óxido, na interface eletrólito/óxido [69]. De acordo com os resultados obtidos ao MEV, **fig. 16D-E**, esperava-se obter uma camada de óxido cristalina produzida durante a quebra do dielétrico. No entanto, as camadas formadas durante a anodização de Nb em 1M H_3PO_4 são amorfas. Uma provável explicação para isso seria que existe uma região cristalina no óxido a qual não foi verificada ao MET, uma vez que a seção transversal analisada, **fig. 21A-D**, corresponderia à superfície amorfa do óxido observada ao MEV, **fig. 16D**. Por outro lado, outra explicação para esse fato seria de que a camada externa do óxido provavelmente seja rica em P. A incorporação deste elemento dificultaria a cristalização tornando-a pouco intensa. Com isso, a cristalização ocorreria somente superficialmente no óxido e não ao longo da espessura do mesmo como ocorreu nos demais eletrólitos. Esta cristalização superficial seria uma possível explicação para a ocorrência de ramificações na superfície do óxido, conforme mostra a **fig. 16D**.

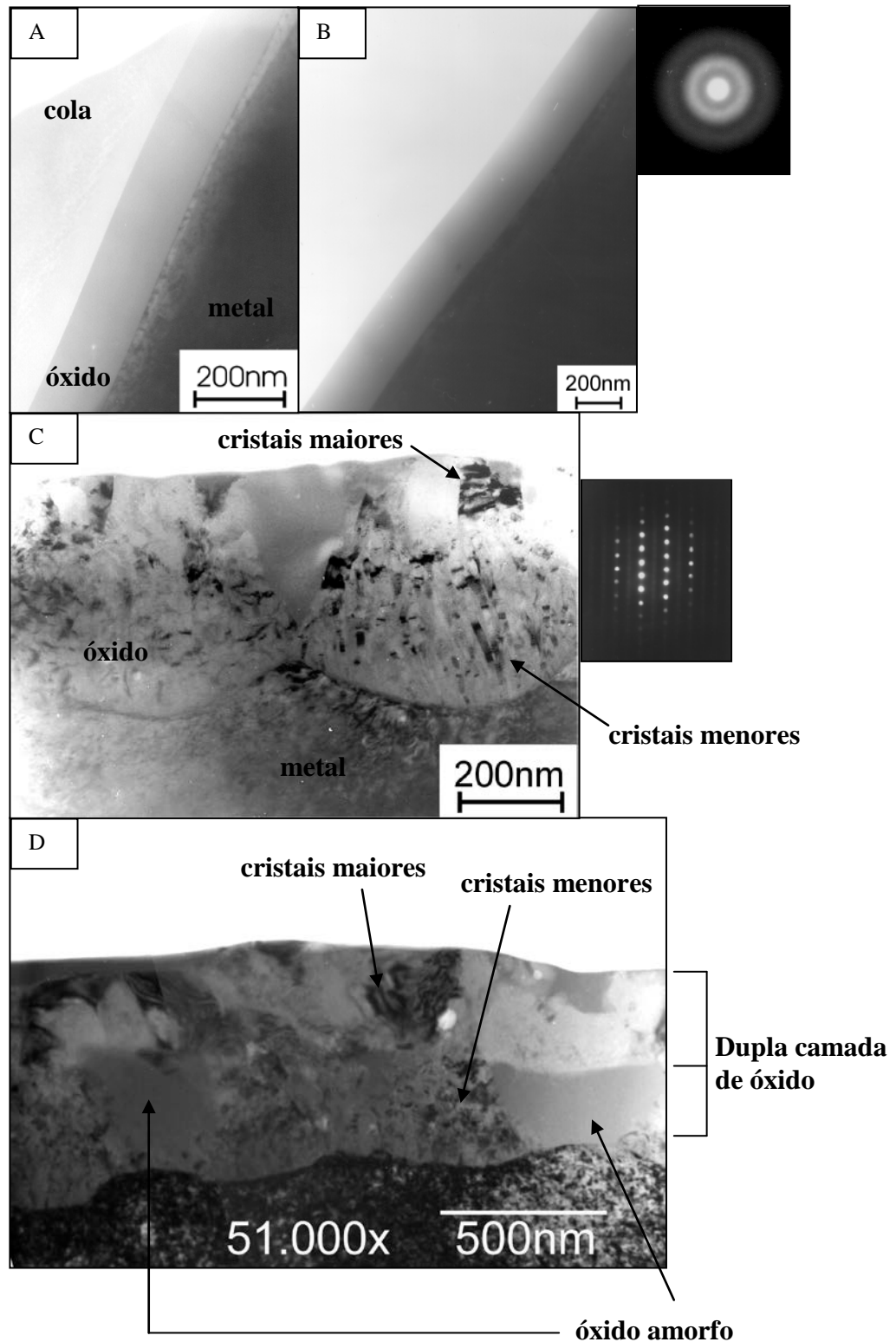


FIGURA 18 - Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 1M H_2SO_4 em A) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50V, B) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V e foto de difração no óxido, C) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V e difração na parte cristalina do óxido, D) $7\text{mA}/\text{cm}^2$.

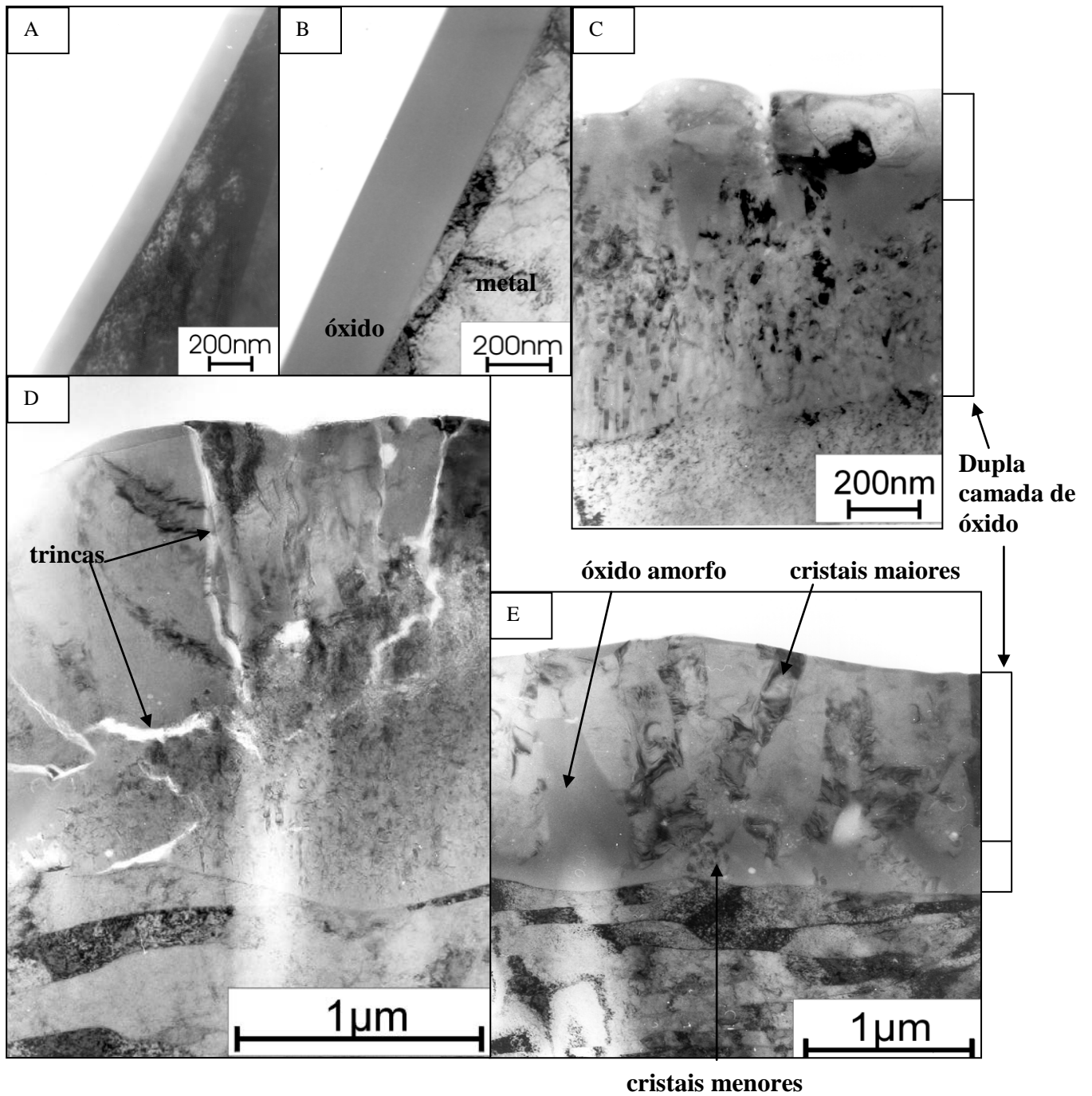


FIGURA 19 - Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 0,5M NbO-Oxalato em A) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50V, B) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V, C) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V, D,E) $7\text{mA}/\text{cm}^2$.

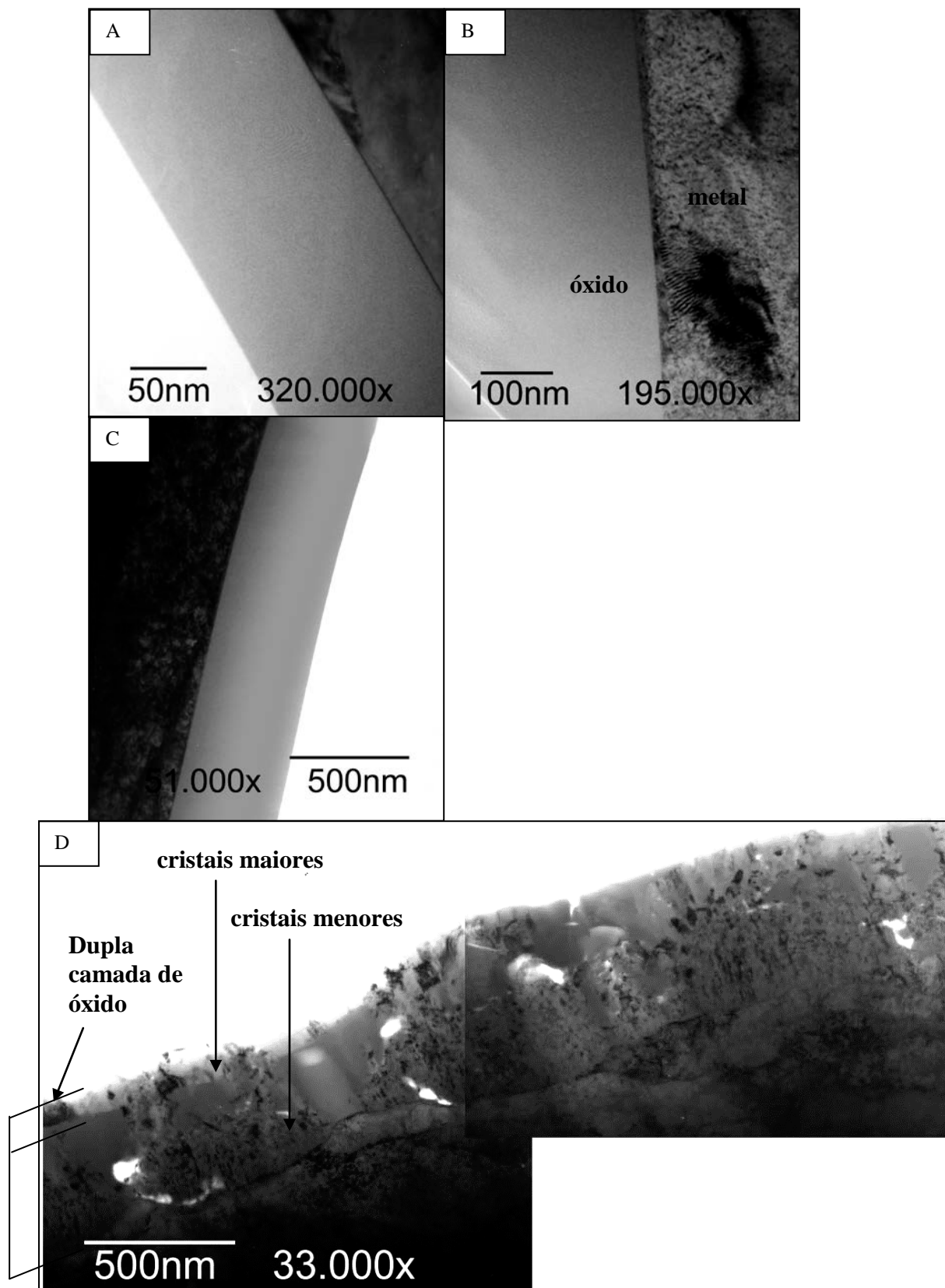


FIGURA 20 - Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em A) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50V, B) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V, C) $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V, D) $7\text{mA}/\text{cm}^2$.

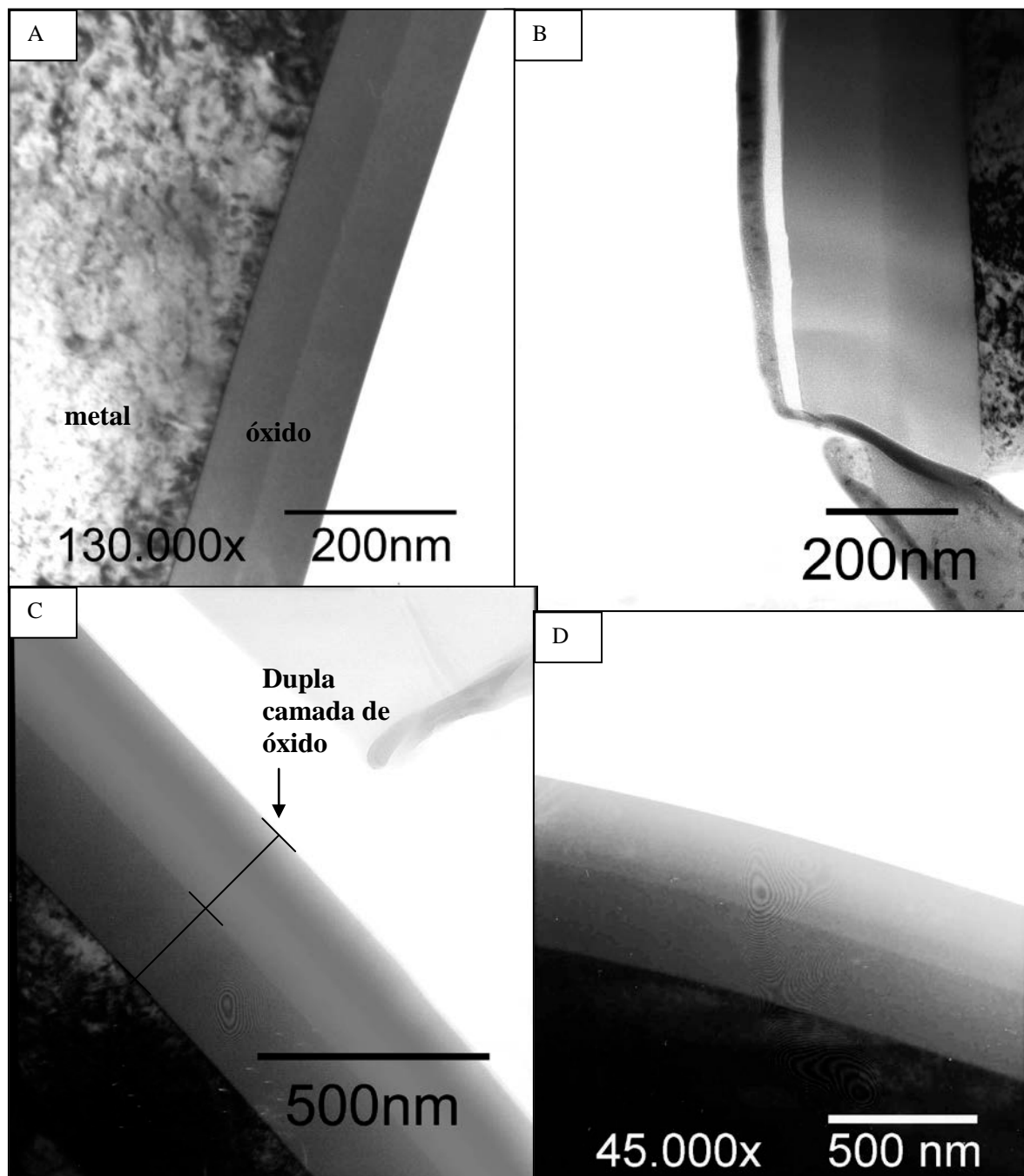


FIGURA 21 - Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 1M H₃PO₄ em A) 7mA/cm²-50V, B) 7mA/cm²-100V, C) 7mA/cm²-150V, D,E) 7mA/cm².

Com base nos resultados obtidos por MET para as amostras de Nb anodizadas em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato e 1M H₂C₂O₄, e no modelo de “Avalanche Breakdown” proposto por Klein *et al.* [44-46] sugere-se o seguinte mecanismo de cristalização, conforme a **fig. 22**:

I: Nucleação de pequenos cristais com base no modelo de Klein *et al.* [44-46]

II: Nucleação de cristais maiores, com a formação de dupla camada de óxido

III: Propagação lateral dos cristais maiores ao longo do óxido

IV: Propagação vertical ao longo do óxido dos cristais maiores

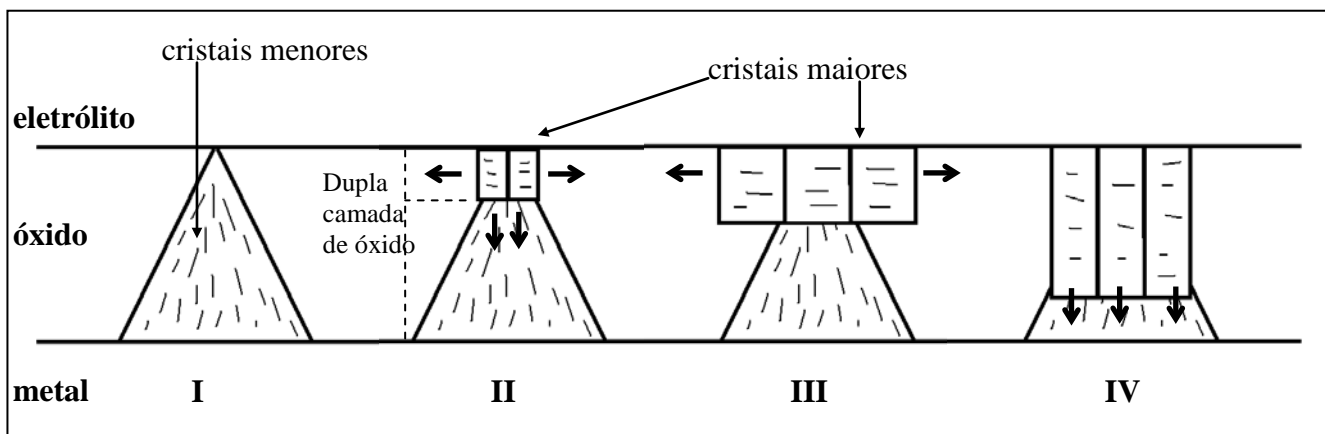


FIGURA 22 – Mecanismo propostos para o processo de quebra do dielétrico ao longo do óxido durante a anodização de Nb em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato e 1M H₂C₂O₄

Os valores de espessura citados anteriormente para os óxidos formados em Nb nos diferentes eletrólitos encontram-se resumidos na **tab. 4** e plotados no gráfico da **fig. 23**.

TABELA 4 – Valores de espessuras dos óxidos de Nb formados em 7mA/cm²-50, 7mA/cm²-100, 7mA/cm²-150V e 7mA/cm² medidas ao MET

| | 50V | 100V | 150V | 220V |
|-------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 1M H ₂ SO ₄ | 140nm | 281nm | - | - |
| 0,5M NbO-Oxalato | 147nm | 263nm | - | - |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ | 150nm | 273nm | 395nm | - |
| 1M H ₃ PO ₄ | 151nm | 274nm | 402nm | 624nm |

Observa-se através do gráfico da **fig. 23**, que o aumento da espessura dos óxidos durante a sua formação foi aproximadamente linear. A espessura dos óxidos cresceu com uma taxa de 2,76nm/V. Este valor obtido foi maior do que o já reportado anteriormente na literatura [16]. Isto indica provavelmente que os eletrólitos de anodização em estudo não influem no aumento de espessura dos óxidos.

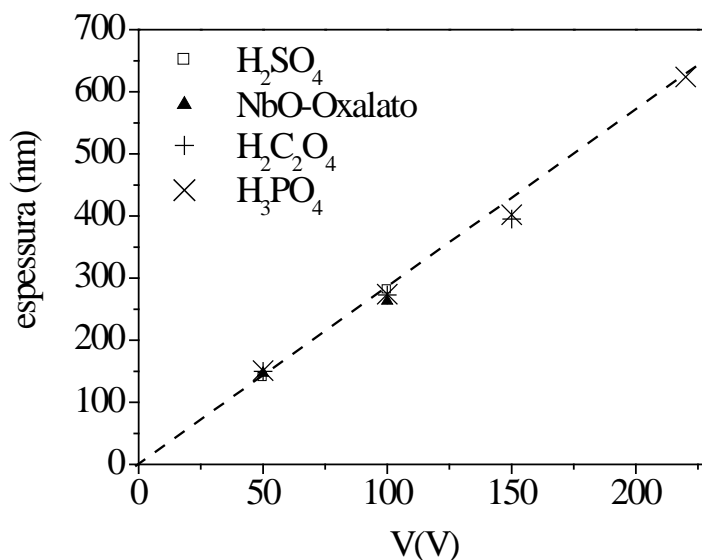


FIGURA 23 – Variação da espessura dos óxidos de Nb formados em 7mA/cm²-50, 7mA/cm²-100, 7mA/cm²-150V e 7mA/cm², em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄.

A fim de comprovar a incorporação de elementos provenientes do eletrólito no óxido durante a anodização, as amostras foram submetidas à análise por EDS. Os valores médios de % em peso e % atômico dos elementos são mostrados na **tab. 5**.

Observa-se que nas amostras de Nb anodizadas em 1M H₂SO₄ foram quantificados somente os elementos O e Nb, não sendo possível quantificar o S. Isto indica que provavelmente este elemento não é incorporado ao óxido, ou sua incorporação seja tão pequena, impossibilitando a quantificação.

Para as amostras anodizadas em 0,5M NbO-Oxalato e em 1M H₂C₂O₄ foram quantificados os elementos O, Nb e C. Como as amostras estavam envoltas em um cilindro cerâmico, a presença de C poderia ser proveniente deste cilindro. No entanto, as amostras

anodizadas em 1M H₂SO₄ e 1M H₃PO₄ também estavam envoltas em um cilindro cerâmico e o C, para estas amostras, não foi quantificado. Portanto, a presença de C nas amostras anodizadas em 0,5M NbO-Oxalato e em 1M H₂C₂O₄ indica que houve a incorporação deste elemento nestes óxidos. Este resultado concorda com o descrito anteriormente em que durante a anodização nestes eletrólitos, ocorre também a formação de complexos de Nb.

TABELA 5 - Análise de EDS feita ao MET da seção transversal dos óxidos Nb anodizados até 50, 100, 150V e 7mA/cm².

| | | 50V | | 100V | | 150V | | 7mA cm ⁻² | |
|-------------------------------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-------------|
| | | %peso | %Ato | %peso | %Ato | %peso | %Ato | %peso | %Ato |
| 1M H ₂ SO ₄ | O | 13,49 | 47,52 | 15,48 | 50,97 | 24,03 | 64,38 | 18,13 | 56,26 |
| | Nb | 86,51 | 52,48 | 84,51 | 49,03 | 75,96 | 35,61 | 81,86 | 43,74 |
| 0,5M NbO-Oxalato | O | 7,96 | 20,35 | 13,88 | 30,96 | 6,04 | 11,92 | 11,89 | 27,17 |
| | Nb | 77,64 | 34,31 | 72,07 | 27,75 | 69,15 | 23,89 | 71,7 | 27,91 |
| | C | 14,38 | 45,31 | 14,03 | 41,28 | 64,19 | 64,19 | 16,39 | 44,9 |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ | O | 6,40 | 7,44 | 10,35 | 21,19 | 11,37 | 20,08 | 12,47 | 34 |
| | Nb | 37,67 | 7,52 | 68,95 | 24,26 | 60,33 | 18,88 | 79,67 | 37,43 |
| | C | 55,92 | 85,05 | 20,69 | 54,54 | 28,29 | 61,03 | 7,85 | 28,5 |
| 1M H ₃ PO ₄ | O | 17,30 | 52,7 | 13,05 | 45,02 | 14,05 | 46,66 | 9,57 | 37,26 |
| | Nb | 78,99 | 41,45 | 84,68 | 50,94 | 79,86 | 48,22 | 88,93 | 59,76 |
| | P | 3,71 | 5,85 | 11,34 | 4,03 | 2,92 | 5,11 | 1,49 | 2,98 |

Nas amostras anodizadas em 1M H₃PO₄, além de O e Nb, foi quantificado P, para todas as condições de anodização, o que indica a incorporação deste elemento, como sugerido anteriormente.

Através da técnica de EDS foi possível identificar a incorporação de P no óxido de Nb formado em 1M H₃PO₄, e a incorporação de C nas amostras anodizadas em 0,5M NbO-Oxalato e em 1M H₂C₂O₄.

Com base nas espessuras dos óxidos de Nb, **tab. 4**, e nas curvas de anodização para os mesmos óxidos, **fig. 6**, **tab. 2**, calculou-se a densidade dos óxidos através da Lei de Faraday, cujos valores estão listados na **tab. 6** e plotados na **fig. 24**.

$$\rho = \frac{i t M}{z F D} \quad (1)$$

em que,

ρ = densidade,

i = densidade de corrente,

t = tempo em que i permanece constante,

M = peso molecular do Nb (265,81 g/mol),

z = 10, produto dos estados de oxidação de Nb e O,

F = constante de Faraday ($9,64 \times 10^4$ C/mol),

D = espessura.

TABELA 6 - Densidades calculadas para os óxidos de Nb formados em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$

| | 50V | 100V | 150V | 220V |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1M H_2SO_4 | 4,54 g/cm^3 | 3,57 g/cm^3 | - | - |
| 0,5M NbO-Oxalato | 4,07 g/cm^3 | 4,62 g/cm^3 | - | - |
| 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 4,37 g/cm^3 | 4,87 g/cm^3 | 5,32 g/cm^3 | - |
| 1M H_3PO_4 | 3,45 g/cm^3 | 3,73 g/cm^3 | 4,56 g/cm^3 | 3,58 g/cm^3 |

Para o cálculo das densidades dos óxidos não foi considerada a incorporação de elementos nestes óxidos, tais como C em NbO-Oxalato e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e P em H_3PO_4 .

Observa-se que ocorre uma pequena variação nos valores de densidade obtidos para todos os óxidos, conforme **tab. 6**. Esses valores calculados seguem uma tendência linear, aproximando-se de uma densidade de $4,25\text{g}/\text{cm}^3$.

No entanto, se for analisada somente a anodização de Nb em 1M H_2SO_4 em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50 e $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V, observa-se uma diminuição da densidade de 4,54 para $3,57\text{g}/\text{cm}^3$, respectivamente. Levando em conta que os óxidos de Nb aumentam sua espessura com uma taxa de $2,76\text{nm}/\text{V}$, o valor de densidade também deveria ser linear. Essa diminuição de densidade com o aumento do potencial para o óxido formado em 1M H_2SO_4 concordaria com o exposto anteriormente, de que o óxido formado neste eletrólito apresentam maior quantidade de defeitos em relação aos formados nos outros eletrólitos.

Os óxidos formados em 1M H₃PO₄ apresentaram as menores densidades. Neste caso, pode-se atribuir o caráter mais protetor a esse óxido devido à incorporação superficial de P.

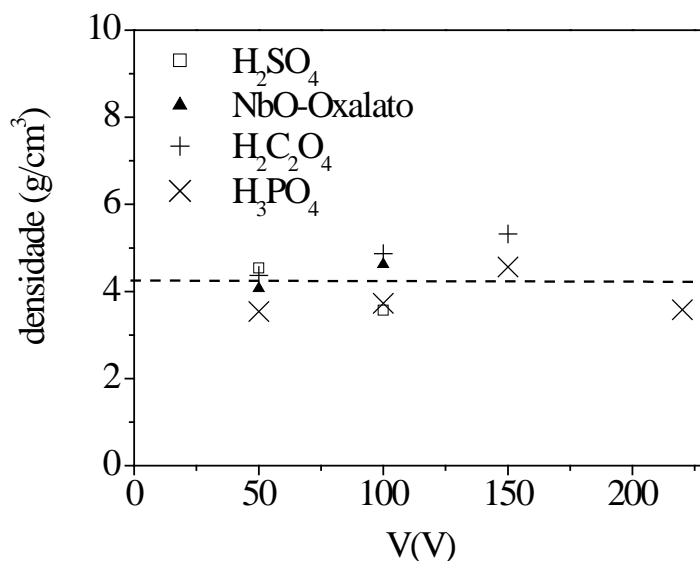


FIGURA 24 - Densidades em g/cm³ dos óxidos de Nb formados em 7mA/cm²-50, 7mA/cm²-100, 7mA/cm²-150V e 7mA/cm², em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄.

Além disso, essa diferença de densidade entre os óxidos seria também uma provável explicação para a formação de duas camadas de óxido cristalinas em 1M H₂SO₄. Quanto maior a densidade, mais difícil será o caminho dos elétrons dentro do óxido durante a cristalização, portanto maior deve ser a temperatura localizada em determinadas partes do óxido para que ocorra a quebra do dielétrico. Isto faria com que a cristalização fosse intensa, cobrindo todo o óxido, iniciando na interface eletrólito/óxido em direção à interface óxido/metal. No entanto, como o óxido formado em H₂SO₄ apresenta uma diminuição de densidade com o aumento do potencial, isto sugere que a cristalização neste óxido não é tão intensa, formando-se inicialmente pequenos cristais seguidos da formação de cristais maiores, os quais não atingiriam a interface metal/óxido, mas expandiriam lateralmente, consequentemente formando duas camadas.

No entanto, como os valores de densidade foram calculados das curvas de anodização, **fig 6**, as quais apresentam valores médios de $\partial V/\partial t$, seria necessário um estudo mais detalhado para confirmação precisa das densidades destes óxidos.

4.1.4 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES FORMADAS DURANTE A ANODIZAÇÃO BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os óxidos formados durante as anodizações foram investigados em vista de topo no espectrômetro Raman. Os óxidos de Nb apresentam polimorfismo decorrente do aumento da temperatura a que são submetidos. Estes óxidos podem existir nas seguintes fases: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (amorfo), TT- Nb_2O_5 , T- Nb_2O_5 e H- Nb_2O_5 (cristalinos) [47]. Nas amostras analisadas observou-se a formação de óxidos amorfos formados durante a anodização em potenciais abaixo do potencial de quebra do dielétrico. Para Nb anodizado em potenciais acima de V_b observou-se a formação de óxidos cristalinos.

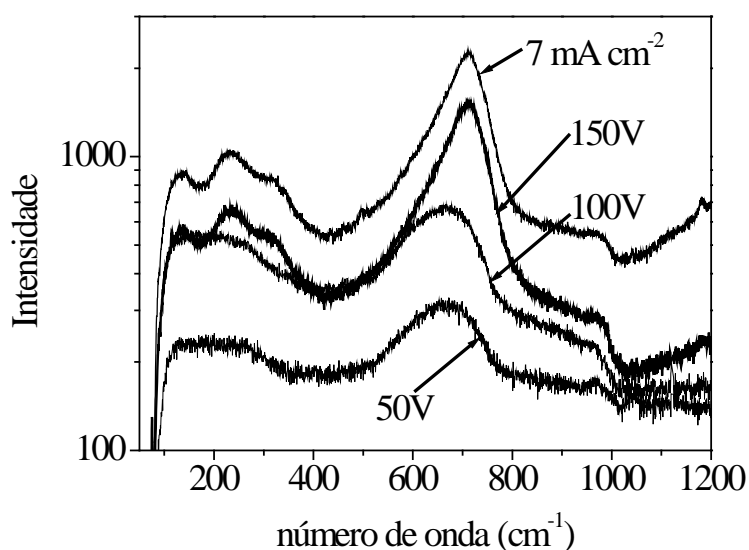


FIGURA 25 - Espectros Raman para Nb anodizado em 1M H_2SO_4 em 7 mA/cm^2 -50, 7 mA/cm^2 -100, 7 mA/cm^2 -150V e 7 mA/cm^2 .

Nas amostras anodizadas em 1M H_2SO_4 em 7 mA/cm^2 -50 e 7 mA/cm^2 -100V, **fig. 25**, pouca diferença entre os espectros Raman foi observada. Um pico Raman fraco foi observado em $\sim 967 \text{ cm}^{-1}$, bem como um pico Raman forte, em $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$, e um pico Raman pouco definido entre 120 e 300 cm^{-1} . O primeiro pico é devido à ligação Nb=O, o segundo pico devido à estrutura NbO_6 , e o pico entre 120 e 300 cm^{-1} é devido à ligação Nb-O-Nb, característicos da fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [47]. Em 150V observa-se que os picos anteriores

ficaram melhor definidos. O pico em $\sim 967\text{ cm}^{-1}$ desloca-se para $\sim 987\text{ cm}^{-1}$, o pico em $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ desloca-se para ~ 711 tornando-se mais intenso e melhor definido. Os picos entre $120\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ também tornam-se mais intensos e pode-se identificá-los melhor. Estes originaram os picos em $\sim 134\text{ cm}^{-1}$, $\sim 234\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 311\text{ cm}^{-1}$. Estes resultados concordam com valores esperados para as fases cristalinas $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ [47]. Após intensa quebra do dielétrico, quase nenhuma mudança no deslocamento dos picos foi observada, no entanto, os picos ficaram mais intensos e melhor definidos.

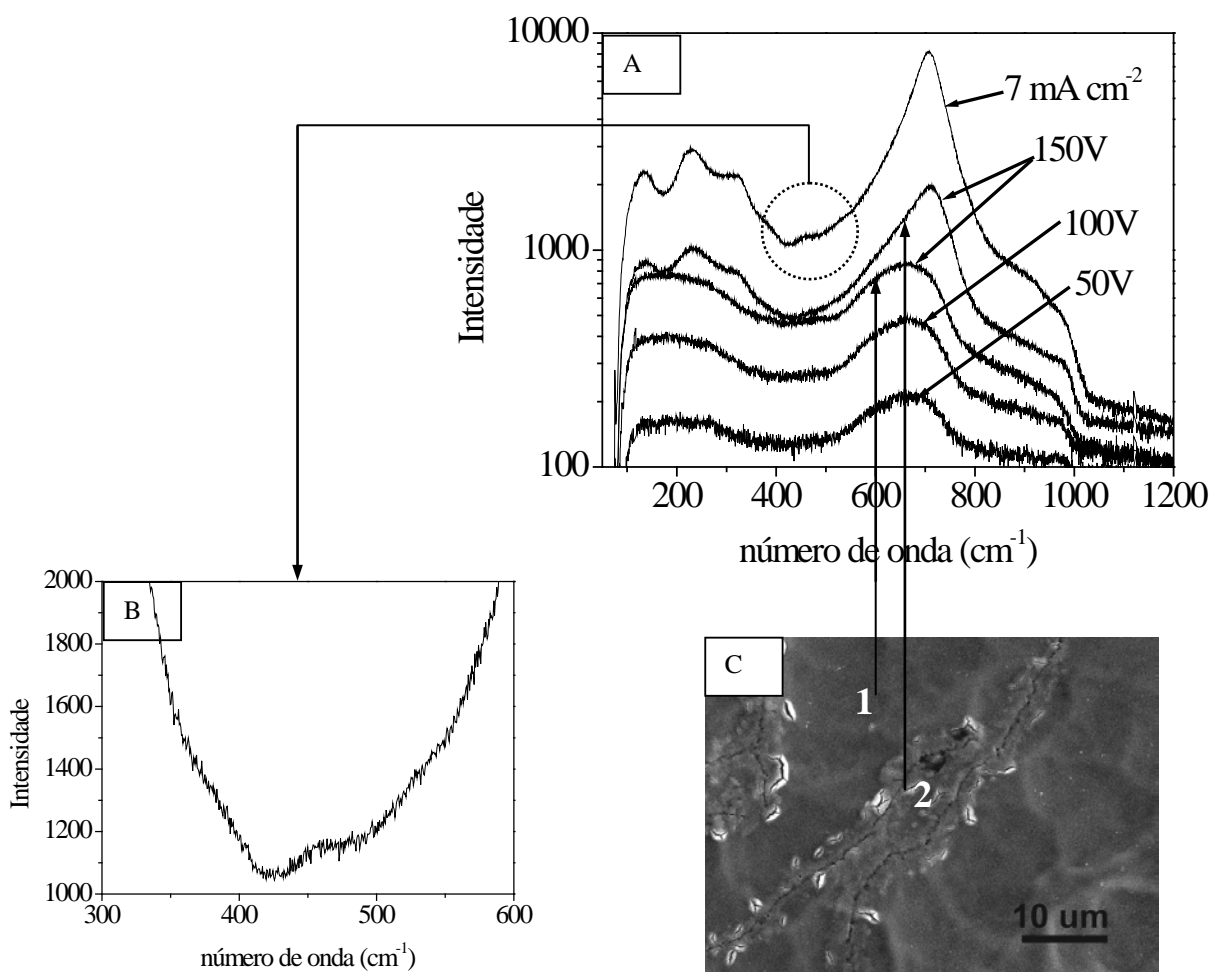


FIGURA 26 – Nb anodizado em NbO-Oxalato em $7\text{ mA/cm}^2\text{-}50$, $7\text{ mA/cm}^2\text{-}100$, $7\text{ mA/cm}^2\text{-}150\text{ V}$ e 7 mA/cm^2 . A) Espectros Raman, B) Espectro Raman da região pontilhada em (A) e C) Micrografia por MEV da superfície do óxido obtido por anodização em $7\text{ mA/cm}^2\text{-}150\text{ V}$, mostrando as regiões 1 e 2 em que foi feita a análise Raman.

Nas amostras de Nb anodizadas em $7\text{mA/cm}^2\text{-}50$ e $7\text{mA/cm}^2\text{-}100\text{V}$, **fig. 26A**, em NbO-Oxalato, observaram-se picos com valores de números de onda semelhantes aos medidos em H_2SO_4 , indicando também a formação da fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ neste eletrólito. Na anodização feita em $7\text{mA/cm}^2\text{-}150\text{V}$, as medidas Raman foram realizadas nas regiões 1 e 2 da **fig. 26C**. Na região 1, **fig 26A**, foram observados picos entre $120\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, $\sim 666\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 947\text{ cm}^{-1}$, semelhantes aos observados anteriormente para a fase amorfa. No entanto, na região 2, observaram-se picos mais intensos e melhor resolvidos em ~ 136 , ~ 231 , ~ 322 , ~ 711 , $\sim 1011\text{ cm}^{-1}$, característicos das fases TT- Nb_2O_5 e T- Nb_2O_5 [47]. Estes resultados concordam com o exposto anteriormente nas micrografias de MEV, **fig. 14C**, em que foi verificada a formação de uma trilha cristalina no óxido amorfo. Após intensa quebra do dielétrico, a fase amorfa desapareceu, restando somente na superfície as fases cristalinas com picos bem definidos em ~ 136 , ~ 229 , ~ 321 , ~ 707 e $\sim 1026\text{ cm}^{-1}$. No entanto, um pico Raman adicional foi identificado em $\sim 450\text{ cm}^{-1}$, **fig. 26B**, o qual é devido à ligação Nb_3O [48], característico da fase T- Nb_2O_5 [47].

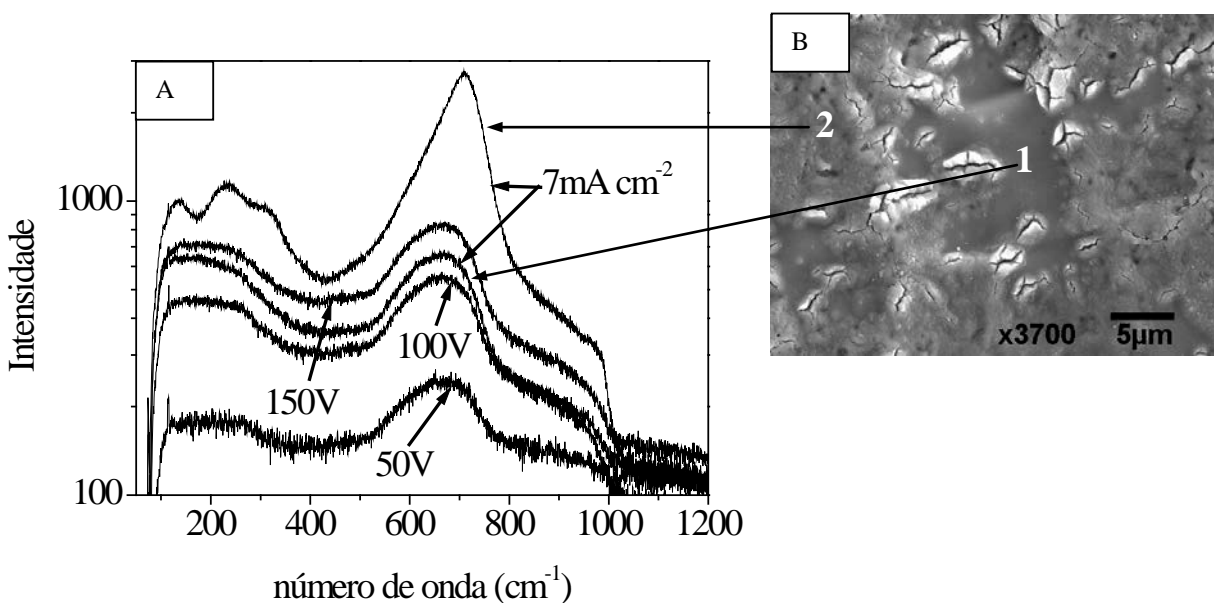


FIGURA 27 - A) Espectros Raman para Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em $7\text{mA/cm}^2\text{-}50$, $7\text{mA/cm}^2\text{-}100$, $7\text{mA/cm}^2\text{-}150\text{V}$ e 7mA/cm^2 , B) Micrografia por MEV da superfície do óxido obtido por anodização em 7mA/cm^2 , mostrando as regiões 1 e 2 em que foi feita a análise Raman.

Em 1M H₂C₂O₄, **fig. 27A**, observou-se, para as amostras anodizadas em 7mA/cm²-50, 7mA/cm²-100 e 7mA/cm²-150V, os picos Raman entre ~120-300, ~667 e ~943 cm⁻¹ semelhantes aos descritos anteriormente para a fase Nb₂O₅·nH₂O. Após a ocorrência da quebra do dielétrico, no entanto, observam-se picos Raman distintos conforme a região analisada na superfície do óxido. Na região 1 da **fig. 27B**, os picos Raman medidos foram ~170, ~670 e ~956cm⁻¹, o que concorda com os picos característicos da fase amorfa. No entanto, na região 2, **fig. 27B**, os picos apresentaram características das fases cristalinas TT-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅ [47], dando os seguintes valores de números de onda: ~131, ~231, ~315, ~708, ~981 cm⁻¹.

Nas amostras de Nb anodizadas em H₃PO₄ em 7mA/cm²-50, 7mA/cm²-100 e 7mA/cm²-150V, **fig. 28A**, observaram-se os picos ~120-300, ~668, ~1009cm⁻¹, relativos a fase amorfa Nb₂O₅·nH₂O. Como após o começo da quebra do dielétrico, nem toda a superfície da amostra foi coberta por óxido cristalino, as medidas Raman foram realizadas nas regiões 1 e 2 da **fig. 28B**. Observa-se na região 1, picos semelhantes aos descritos anteriormente para a fase amorfa. No entanto, picos semelhantes também foram observados na região 2, ~120 e 250, ~679, ~968 cm⁻¹, os quais foram poucos intensos e pouco definidos comparados aos anteriores.

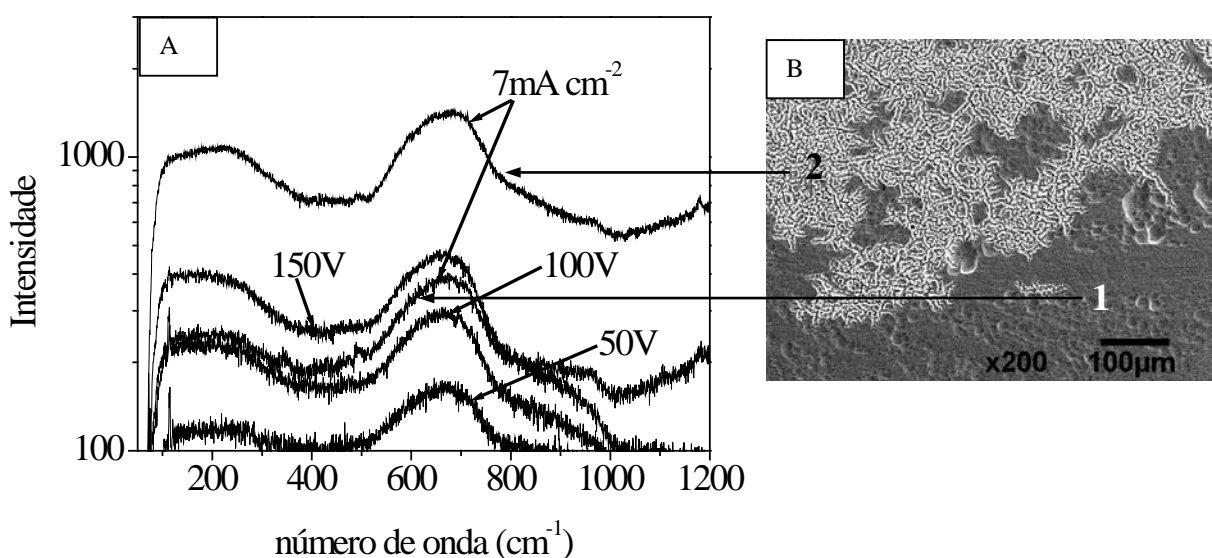


FIGURA 28 - A) Espectros Raman para Nb anodizado em 1M H₃PO₄ em 7mA/cm²-50, 7mA/cm²-100, 7mA/cm²-150V e 7mA/cm², B) Micrografia por MEV da superfície do óxido

obtido por anodização em $7\text{mA}/\text{cm}^2$, mostrando as regiões 1 e 2 em que foi feita a análise Raman.

Todos os picos descritos anteriormente estão indicados na **tab. 7**.

As medidas Raman mostraram que antes da ocorrência de quebra do dielétrico, forma-se a fase amorfa $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [47] para todas as condições e eletrólitos de anodização em estudo. Após a ocorrência de quebra do dielétrico formam-se as fases TT- Nb_2O_5 e T- Nb_2O_5 [47]. No entanto, somente em NbO-Oxalato foi verificada a fase mais cristalina T- Nb_2O_5 . Isto concorda com o mostrado anteriormente para o eletrólito NbO-Oxalato: ocorre um alto aumento de temperatura localizado na superfície do óxido durante a quebra do dielétrico, formando buracos no mesmo e cristais maiores. Estes cristais iniciam-se na interface óxido/eletrólito e propagam-se até a interface óxido/metal cobrindo quase todo o óxido.

TABELA 7 - Valores dos picos Raman obtidos dos gráficos das **fig. 25 a 28** para Nb anodizado em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$.

| Óxidos: | 50V | 100V | 150V | $7\text{mA}/\text{cm}^2$ | | |
|-------------------------------------|---------|---------|----------|--------------------------|----------|------------|
| | amorfo | amorfo | amorfo | cristalino | amorfo | cristalino |
| 1M H_2SO_4 | 120-300 | 120-300 | | 134,07 | | 134,07 |
| | 674,15 | 673,10 | | 234,71 | | 234,07 |
| | 967,01 | 964,49 | | 311,74 | | 323,87 |
| | | | | 711,39 | | 711,01 |
| | | | | 987,61 | | 984,17 |
| | | | | 1183,23 | | 1181,75 |
| 0,5M NbO-Oxalato | 120-300 | 120-300 | Região 1 | Região 2 | | |
| | 670,40 | 666,23 | 120-300 | 136,33 | | 136,33 |
| | 965,50 | 975,09 | 666,23 | 231,28 | | 229,05 |
| | | | 947,28 | 322,22 | | 321,11 |
| | | | | 711,01 | | 707,34 |
| | | | | 1011,73 | | 1026,41 |
| 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 120-300 | 120-300 | 120-300 | Região 1 | Região 2 | |
| | 667,81 | 666,23 | 666,23 | 120-300 | 131,24 | |
| | 943,23 | 935,11 | 971,05 | 670,46 | 231,28 | |
| | | | | 956,40 | 315,60 | |
| | | | | | 708,39 | |
| | | | | | 981,65 | |
| 1M H_3PO_4 | 120-300 | 120-300 | 120-300 | Região 1 | Região 2 | |
| | | | | 120-300 | 120-250 | |

| | | | | |
|--------|---------|--------|---------|--------|
| 668,87 | 663,58 | 670,46 | 668,87 | 679,43 |
| 1009,2 | 1002,78 | 1009,2 | 1013,25 | 968,02 |

Comparando-se todas as amostras anodizadas somente em $7\text{mA}/\text{cm}^2$, após a ocorrência de intensa quebra do dielétrico, **fig. 29**, observa-se que o pico mais intenso é o formado em NbO-Oxalato, e o menos intenso é o formado em H_3PO_4 . Isto confirma a maior e a menor cristalização, respectivamente, e comprova o caráter mais protetor do óxido formado em H_3PO_4 , concordando com as micrografias obtidas ao MET.

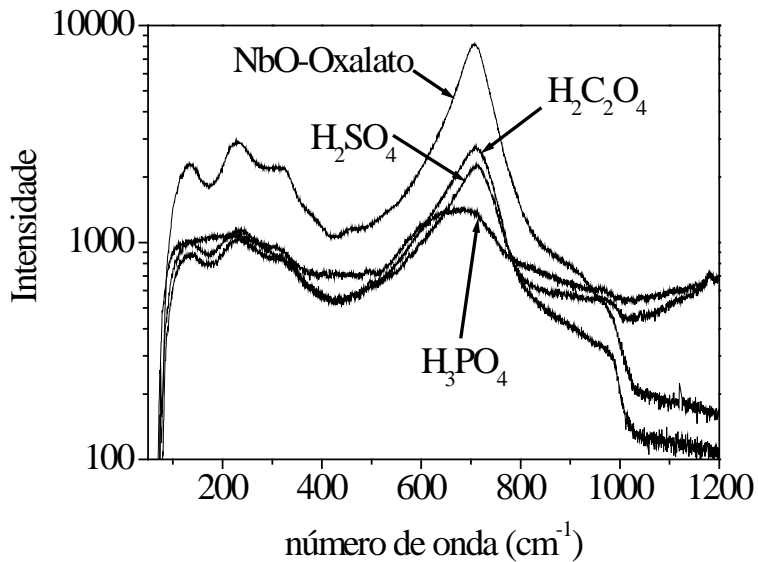


FIGURA 29 - Espectros Raman para Nb anodizado em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ em 1M H_2SO_4 , 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H_3PO_4 .

4.1.5 ANÁLISE DOS ÓXIDOS BARREIRA DE Nb ATRAVÉS DO USO DAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) E DE MOTT-SCHOTTKY

Através das análises de EIE e de Mott-Schottky calcularam-se as constantes dielétricas dos óxidos de Nb formados nos diferentes eletrólitos em estudo, bem como o número de portadores de carga.

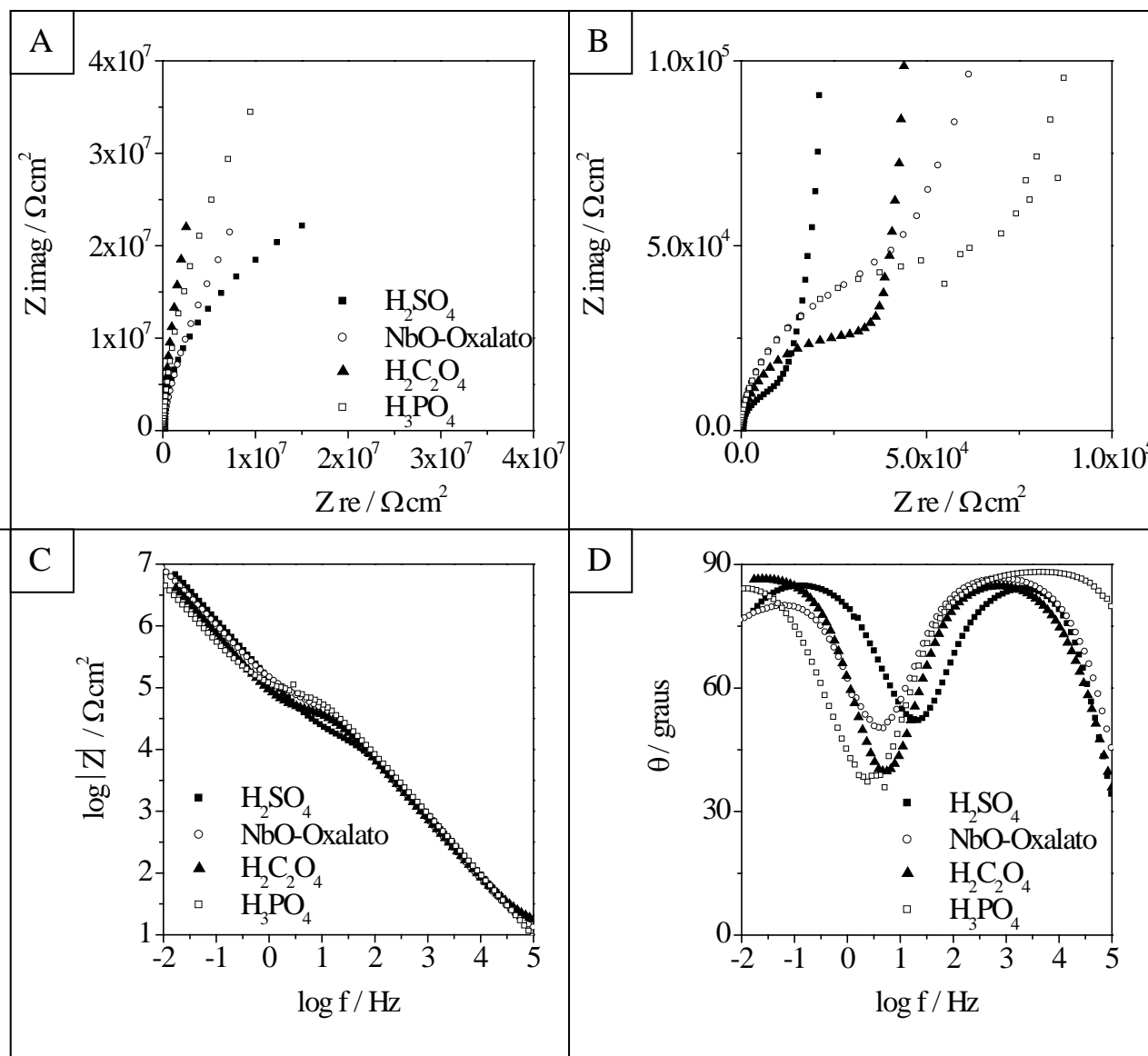


FIGURA 30 - Gráficos de impedância eletroquímica medidos no potencial de corrosão para Nb anodizado em $7mA/cm^2-100V$ em $1M H_2SO_4$, $0,5M NbO-Oxalato$, $1M H_2C_2O_4$ e $1M H_3PO_4$, A e B) Nyquist, C e D) Bode.

As medidas de EIE foram feitas nas amostras anodizadas em $7\text{mA/cm}^2\text{-}100\text{V}$ nos eletrólitos $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{M NbO-Oxalato}$, $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $1\text{M H}_3\text{PO}_4$. Para todas as amostras anodizadas observou-se a formação de 2 arcos nos gráficos de Nyquist, 2 inclinações e duas constantes de tempo nos gráficos de Bode. Estas duas constantes de tempo foram identificadas na região de alta frequência (entre 10^5 a 10^1 Hz) e a na região de frequência menor do que 10^1 Hz, conforme **fig. 30**.

Na anodização de óxidos porosos, geralmente verifica-se a existência de duas constantes de tempo, uma delas devido à região porosa e a outra devido à região barreira do óxido. No entanto, os óxidos formados em Nb nestas condições são somente barreira e também apresentaram duas constantes de tempo. Como os semicondutores apresentam uma região de carga espacial, e por ser o óxido de nióbio um semicondutor do tipo-n, alguns autores consideram somente a parte de alta frequência para análise das propriedades semicondutoras, uma vez que é nessa região, externa, que se obtém informações sobre os portadores de carga [70,71]. Esses óxidos semicondutores tem sido descritos como a totalidade de diferentes camadas, cada uma com sua própria estequiometria, originando um circuito equivalente com uma capacitância em paralelo com uma resistência, todas elas conectadas em série [12].

Com base nisso, foi feita a análise e a simulação destes gráficos obtidos por EIE considerando os valores obtidos nas regiões de alta frequência.

O circuito utilizado na simulação foi o circuito equivalente conforme mostra a **fig. 31**, em que os valores de R_Ω é devido à resistência da solução, C_1 e R_1 são a capacitância e a resistência medidos em alta frequência, C_2 e R_2 são a capacitância e a resistência medidos em baixa frequência e α é a declividade relativa ao gráfico de Bode ($\log |Z| \times \log f$).

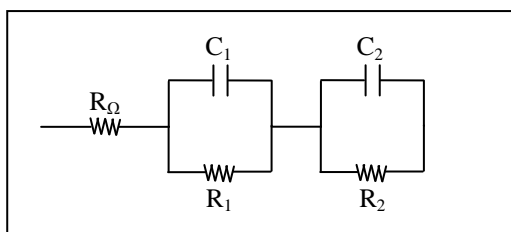


FIGURA 31- Circuito equivalente utilizado para simulação dos valores de EIE para Nb anodizado em $7\text{mA/cm}^2\text{-}100\text{V}$ em $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{M NbO-Oxalato}$, $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $1\text{M H}_3\text{PO}_4$.

Todas as medidas de EIE foram feitas no potencial de corrosão, o qual variou para os diferentes eletrólitos, sendo menor valor medido para a amostra anodizada em 1M H₂SO₄, **tab. 8**. Observam-se através dos valores de simulação que o óxido formado em H₂SO₄ apresentou R₁ (12,6 kΩ cm²) menor em comparação aos demais eletrólitos, o que denota o caráter menos protetor deste óxido, concordando com resultados obtidos anteriormente. Em NbO-Oxalato e em H₂C₂O₄ os valores de R₁ foram semelhantes: 45,15 e 39,46 kΩ cm², respectivamente. Isto se deve ao fato de que nas anodizações de Nb feitas nestes dois eletrólitos, provavelmente ocorre a formação de um complexo de Nb durante a anodização. Esse complexo torna estes óxidos mais estáveis que o formado em H₂SO₄. Finalmente, o óxido obtido por anodização em H₃PO₄ apresentou o maior R₁ (76,41 kΩ cm²) em comparação aos demais eletrólitos, o que comprova o caráter mais protetor deste óxido.

Os valores de capacitância medidos em todos os eletrólitos foram similares, apresentando a mesma ordem de grandeza e os valores de α encontraram-se próximos de 1, aproximando-se de valores de capacitores ideais.

TABELA 8 - Valores de simulação de EIE medidos nos potenciais de corrosão para Nb anodizado em 7mA/cm²-100V em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄.

| Eletrólitos | H ₂ SO ₄ | NbO-Oxalato | H ₂ C ₂ O ₄ | H ₃ PO ₄ |
|--------------------------------------|--------------------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------------------------|
| Potencial de corrosão (ENH) | +130 mV | +240 mV | +260 mV | +260 mV |
| R _Ω (Ω cm ²) | 13,39 | 8,7 | 14,33 | 1,01 |
| R ₁ (kΩ cm ²) | 12,6 | 45,15 | 39,46 | 76,41 |
| C ₁ (μF/cm ²) | 0,202 | 0,33 | 0,35 | 0,25 |
| α | 0,963 | 0,99 | 0,95 | 0,97 |
| R ₂ (MΩ cm ²) | 53,4 | 112,28 | 293 | 273 |
| C ₂ (μF/cm ²) | 0,58 | 1,46 | 2 | 2,7 |
| α | 0,94 | 0,90 | 0,97 | 0,93 |

De acordo com as espessuras obtidas em micrografias no MET, **tab. 4**, para amostras anodizadas em 7mA/cm²-100V e de acordo com os valores de simulação obtidos por EIE,

tab. 8, calculou-se a constante dielétrica de Nb₂O₅ formado nos diferentes eletrólitos, através da equação a seguir.

$$\boxed{\varepsilon = \frac{D C_1}{\varepsilon_0}} \quad (2)$$

em que:

ε = constante dielétrica do Nb₂O₅

D = espessura da camada barreira obtida por MET;

C₁ = capacitância da região de alta frequência;

ε_0 = 8,85 10⁻¹⁴ F cm⁻¹, constante dielétrica no vácuo.

Os valores calculados para as constantes dielétricas dos óxidos de Nb obtidos no diferentes eletrólitos aqui empregados estão listados na **tab. 9**. Observam-se diferentes valores de constante dielétrica do Nb₂O₅ variando desde 63,5 a 107. Alguns autores consideram o valor de constante dielétrica do Nb₂O₅ como um valor constante e igual a 41, para óxidos formados em baixos potenciais (entre 4 a 10V), e utilizam este valor para o cálculo da espessura do dielétrico [12,17].

Di Quarto *et al.* [70] calcularam a espessura do óxido de Nb obtido por anodização em 0,1M H₃PO₄ com varredura de 10mV/s até 5V. Para tanto, os autores fizeram medidas de EIE considerando somente a parte de alta frequência entre 0,1 a 100kHz. Os autores mediram a espessura do óxido obtido como sendo igual aproximadamente 20nm considerando a constante dielétrica do Nb₂O₅ igual a 42.

Varela *et al.* [71] estudaram as propriedades elétricas e semicondutoras de filmes de Nb formados potenciostaticamente entre 1V e 5V (sce), em 0,5M H₃PO₄, pH =1,3. Os autores estimaram a constante dielétrica dos filmes como cerca de 44, a fim de calcular o número de portadores de carga. Os autores verificaram o número de portadores como sendo 10²⁰/cm³, o qual decresceu com o potencial de formação do óxido, a medida que a espessura do filme aumentou. Para tanto os autores consideraram os valores de EIE obtidos em alta frequência (entre 100Hz e 10kHz), e obtiveram um valor de -720mV (sce) para o potencial de banda plana.

Badawy *et al.* [72] calcularam o número de portadores de carga para Nb anodizado em 1M HNO₃ e em 0,5M H₂SO₄ em 2,5 mA/cm² até 3,2 V. Para este cálculo, os autores utilizaram o valor da constante dielétrica igual a 11. O valor de portadores de carga calculado foi da ordem de 10¹⁹/cm³. Para as medidas de Mott-Schottky, a independência da capacitância com a frequência foi verificada entre 0,65 e 50kHz.

De acordo com Boris Orel [73], a constante dielétrica da fase H-Nb₂O₅, formada a 1000°C, apresenta uma constante dielétrica de 100, superior às utilizadas por outros autores em Nb₂O₅ amorfo. Essa mesma variação no valor de constante dielétrica também foi observada em TiO₂, cujas constantes variaram de 48 a 110 [74].

Uma provável explicação para os diferentes valores encontrados de constante dielétrica mostrados para o Nb₂O₅ em estudo, seria de que os óxidos não são formados em baixos potenciais, como mostram alguns autores. Além disso, deve-se considerar que o óxido formado pode apresentar algumas imperfeições ou defeitos, fazendo com que o mesmo não seja totalmente homogêneo. Sabe-se que a constante dielétrica é característica do material, no entanto, assumir que a constante dielétrica é um valor constante pode ser um erro, uma vez que este valor também depende da espessura do filme [74].

TABELA 9 - Valores de constante dielétrica (ϵ), número de portadores de carga (N_D) e potencial de banda plana para Nb anodizado em 7mA/cm²-100V em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄.

| Eletrólitos | H ₂ SO ₄ | NbO-Oxalato | H ₂ C ₂ O ₄ | H ₃ PO ₄ |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|
| ϵ | 63,5 | 98 | 107 | 77 |
| N_D (cm ⁻³) | 3,73 x 10 ¹⁹ | 2,71 x 10 ¹⁹ | 2,98 x 10 ¹⁹ | 3,64 x 10 ¹⁸ |
| $E_{\text{banda plana}}$ (ENH) | -1051 mV | -1051 mV | -1051 mV | -1565 mV |

Depois de realizadas as medidas de EIE, foram então realizadas as medidas de mott-schottky nas amostras de Nb anodizadas, conforme gráfico da **fig. 32**. Para tanto, as análises foram realizadas na frequência de 500Hz, pois de acordo com os gráficos de EIE, **fig. 30**, observou-se que a capacitância do eletrodo é quase independente da frequência na faixa de frequência entre log f=2 e log f=4.

O número de portadores de carga foi calculado de acordo com a equação [72]:

$$N_D = \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon \partial C^2 / \partial E} \quad (3)$$

em que:

N_D = número de portadores de carga, medido em cm^{-3} ;

e = $1,6 \times 10^{-19}$ C, carga do elétron;

ϵ_0 = $8,85 \times 10^{-14}$ C V⁻¹ cm⁻¹, constante dielétrica no vácuo;

ϵ = constante dielétrica do Nb₂O₅, calculado conforme equação 2;

$\partial C^2 / \partial E$ = inclinação das curvas obtidas dos gráficos de Mott-Schottky, **fig. 32**

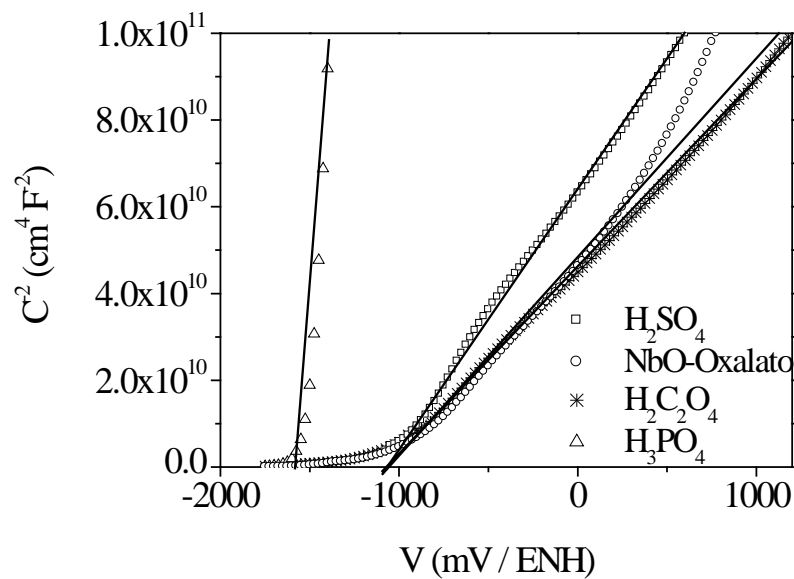


FIGURA 32 - Gráfico de Mott-Schottky medido em 500Hz, para Nb anodizado em 7mA/cm²-100V em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato, 1M H₂C₂O₄ e 1M H₃PO₄.

Observa-se que o óxido formado em H₂SO₄ apresentou a menor constante dielétrica 63,5, o maior número de portadores de carga, $3,73 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, e potencial de banda plana de -1051mV em comparação aos outros eletrólitos. Os valores encontrados para o H₂SO₄ são

coerentes, uma vez que este óxido apresentou o menor V_b , o que concorda com a maior quantidade de defeitos durante a formação deste óxido.

Nas amostras anodizadas em 0,5M NbO-Oxalato observou-se uma constante dielétrica de 98, número de portadores de carga de $2,71 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ e mesmo potencial de banda plana do que o em 1M H_2SO_4 .

Em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, o valor de constante dielétrica foi o maior obtido, 107, com número de portadores de carga similar ao obtido em 0,5M NbO-Oxalato, $2,98 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ e mesmo potencial de banda plana que em 1M H_2SO_4 e em 0,5M NbO-Oxalato. Nos eletrólitos 0,5M NbO-Oxalato e 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, os valores encontrados se justificam provavelmente devido à formação de complexos neste óxidos. No entanto, apesar do $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ apresentar maior número de portadores de carga, provavelmente o complexo formado neste eletrólito é mais estável que o formado em NbO-Oxalato, o que explicaria o maior V_b obtido no primeiro.

Em 1M H_3PO_4 , a constante dielétrica foi maior que em H_2SO_4 , no entanto inferior às outras amostras. Este óxido apresentou o menor número de portadores de carga, $3,64 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, e menor potencial de banda plana, -1565 mV. O menor número de portadores de carga medido neste eletrólito se deve à incorporação do P no óxido, conferindo ao óxido caráter mais protetor, fazendo com que o V_b obtido tenha sido o maior comparado aos demais eletrólitos. Somado a isso, o menor valor obtido para o potencial de banda plana também se justifica, uma vez que a região de carga espacial se origina em potenciais mais positivos para semicondutores do tipo-n [50].

4.2 ANODIZAÇÃO POROSA DE Nb

4.2.1 ANODIZAÇÃO DOS ÓXIDOS POROSOS DE Nb E TRANSIENTES DE POTENCIAL E DE CORRENTE

A obtenção de óxidos porosos de Nb crescidos por anodização foi feita em eletrólitos contendo HF e em eletrólitos orgânicos contendo HCOOH. Observou-se que a nucleação de poros acontece de maneira distinta conforme o eletrólito de anodização. A anodização porosa neste estudo foi feita somente em 7mA/cm^2 até o potencial de corte de 100V.

As **fig. 33 e 34** mostram as curvas de potencial e de corrente em função do tempo medidas durante as anodizações de Nb em 0,5M NbO-Oxalato ou em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com e sem adição de 1% em volume de HF (1v% HF). Para efeito de comparação, as curvas relacionadas às anodizações barreira de Nb em 0,5M NbO-Oxalato e 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, já apresentadas anteriormente, foram repetidas nesta seção.

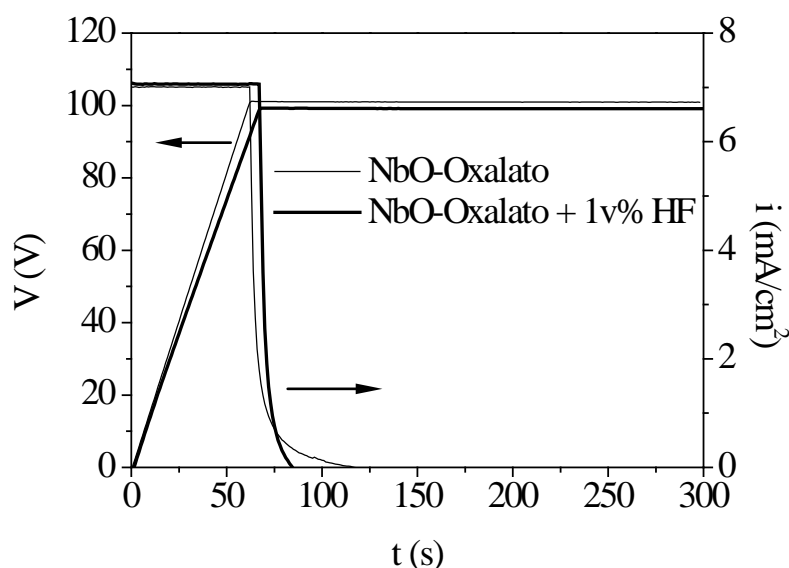


FIGURA 33 - Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb em 7mA/cm^2 -100V em 0,5M NbO-Oxalato + 1v% HF.

Na anodização de Nb, **fig. 33**, a adição de HF no eletrólito 0,5M NbO-Oxalato provocou uma diminuição de 10% em $\partial V/\partial t$, passando de 1,64 para 1,5 V/s. No entanto, não

houve variação na densidade de corrente final após 300s, mantendo-se praticamente nula. Em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, **fig. 34**, a presença de HF, durante a anodização porosa de Nb, provocou uma diminuição em $\partial V/\partial t$ de aproximadamente 50% passando de 1,54 para 0,77 V/s. Observou-se também uma densidade de corrente final após 300s de 1,2 mA/cm^2 [75].

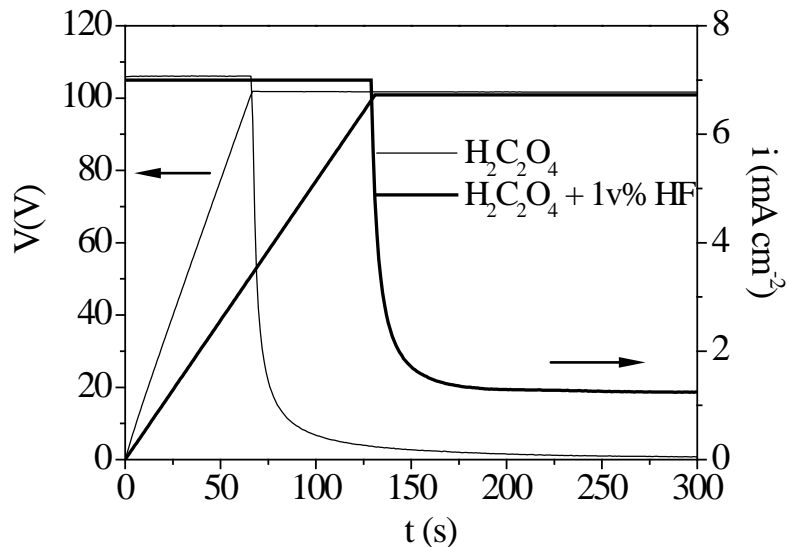


FIGURA 34 - Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1\text{v}\% \text{ HF}$.

Comparando a anodização barreira de Nb (feita em NbO-Oxalato ou em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) com a anodização porosa de Nb (feita em NbO-Oxalato + HF ou em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HF}$), observou-se que a adição de HF em ambos os eletrólitos provocou uma diminuição em $\partial V/\partial t$. Esta diminuição foi mais intensa em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ do que em NbO-Oxalato, sendo que a densidade de corrente final em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi bastante significativa. Isto indica que provavelmente o ataque ao óxido de Nb causado pela adição de íon fluoreto ao $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é mais intenso do que o ataque provocado pela adição de íon fluoreto ao NbO-Oxalato.

Devido a isso, foi verificada a influência de eletrólitos menos agressivos que o HF, durante a anodização porosa de Nb. Para tanto, foram feitas anodizações em eletrólitos orgânicos contendo: 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com diferentes adições de HCOOH.

Verificou-se que a adição de HCOOH ao $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ aumenta o valor de $\partial V/\partial t$ durante a anodização [76], **fig. 35**. Esse comportamento foi contrário ao observado para o eletrólito contendo HF em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. A **fig. 35** mostra as curvas de transientes para Nb anodizado até 100V com diferentes adições de HCOOH.

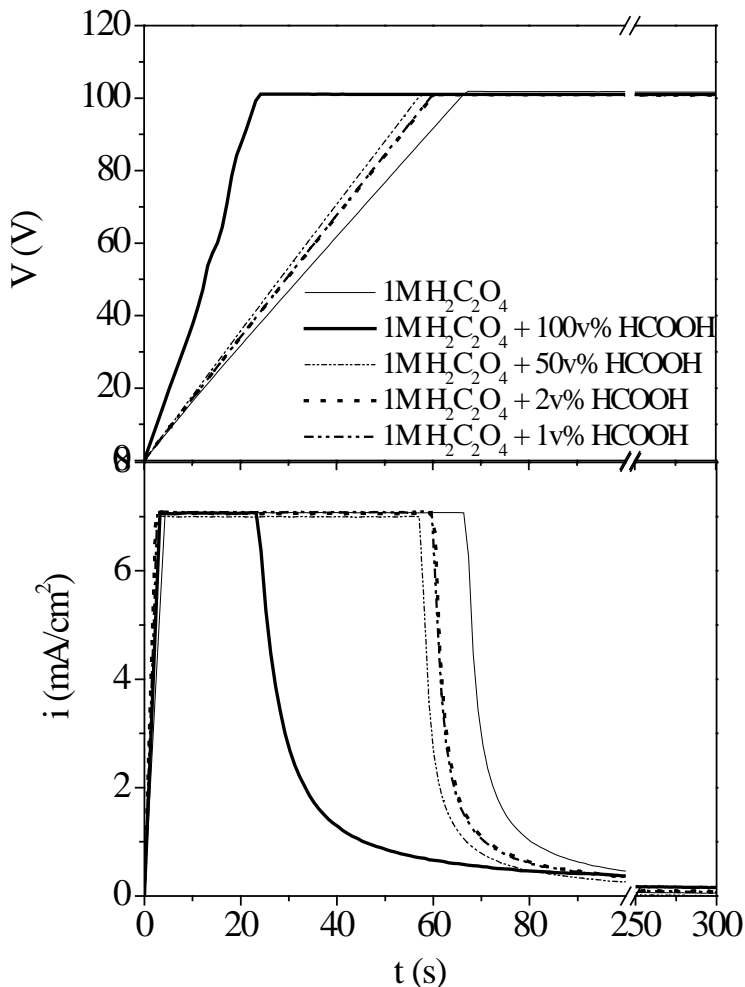


FIGURA 35 - Transientes de potencial e de corrente em função do tempo, medidos durante as anodizações de Nb em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com adições de HCOOH.

Na anodização porosa de Nb em eletrólito contendo $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 100\text{v}\% \text{HCOOH}$, observou-se um rápido aumento de potencial em função do tempo, com $\partial V/\partial t \sim 4,4\text{V}/\text{s}$. Esse valor foi aproximadamente 3 vezes maior do que o medido durante a anodização barreira de Nb feita somente em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. A inclinação da curva $\partial V/\partial t \sim 4,4\text{V}/\text{s}$ não apresentou comportamento linear, mostrando pequenas oscilações até que o potencial atingisse 100V durante a anodização. Por isso, para efeito de comparação com os demais eletrólitos, no cálculo da inclinação da curva foi estimado o valor de $\partial V/\partial t$ em 100v% HCOOH como sendo linear. Esta oscilação em $\partial V/\partial t$ indica que provavelmente ocorreu um processo de formação e dissolução do óxido durante seu crescimento. De acordo com Shimizu [55] essa mudança na inclinação da curva é devido à mudança na morfologia do óxido.

Em eletrólito contendo $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 50\text{v}\% \text{HCOOH}$, durante a anodização porosa de Nb, observou-se um valor de $\partial V/\partial t$ de $1,76\text{V}/\text{s}$. Esse valor foi 15% maior do que o medido

durante a anodização barreira de Nb em somente 1M H₂C₂O₄. No entanto, comparando-se a anodização feita em eletrólito contendo 1M H₂C₂O₄ + 50v% HCOOH com o eletrólito 1M H₂C₂O₄ + 100v% HCOOH, observou-se uma diminuição em $\partial V/\partial t$ de aproximadamente 60%.

Em eletrólitos contendo 1M H₂C₂O₄ + 2 ou 1v% HCOOH, o valor medido de $\partial V/\partial t$ foi aproximadamente constante, uma vez que as curvas apresentaram inclinações similares de 1,67 e 1,68 V/s, respectivamente. Em comparação à anodização porosa feita em eletrólito contendo 100v% HCOOH, observou-se uma diminuição em $\partial V/\partial t$ de aproximadamente 62%, similar ao obtido em 50v% HCOOH. No entanto, observou-se que a adição de 2 ou 1v% HCOOH em 1M H₂C₂O₄ provoca um aumento de 9% no valor de $\partial V/\partial t$ durante a anodização, quando comparando com a anodização feita somente em 1M H₂C₂O₄.

Os resultados mostrados anteriormente indicam que o aumento da quantidade de HCOOH ao eletrólito 1M H₂C₂O₄ na anodização porosa de Nb provoca um aumento na taxa de anodização do óxido. Por outro lado, deve-se considerar que o aumento da quantidade de HCOOH ao eletrólito equivale a uma diminuição da quantidade de água neste eletrólito. De acordo com Shimizu *et al.* [55] isto pode ocasionar a formação de material orgânico durante a anodização. Segundo o autor durante a anodização de alumínio em eletrólito orgânico, existe pouca quantidade de água para fornecer todo o oxigênio necessário para o crescimento do óxido. Com isso os íons alumínio livres na superfície do óxido reagem com outras espécies oxigenadas, formando além de óxidos, complexos do metal. Os autores observaram que a camada formada é uma mistura de óxido de alumínio e de compostos orgânicos. O aumento em $\partial V/\partial t$ induzido pelo aumento da quantidade de eletrólito orgânico indica que o conteúdo orgânico formado durante a anodização aumenta com a diminuição da quantidade de água, resultando em um óxido barreira fino na ordem de nm/V. Os autores observaram também que a quantidade de material orgânico além de afetar a taxa de crescimento do óxido, afeta suas propriedades dielétricas e espessura do filme barreira.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS POROSOS DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MEV

A técnica de MEV foi empregada para caracterização dos óxidos porosos, quanto à verificação da formação de poros, à espessura e morfologia.

Através dos valores de tempo e de espessura mostrada na **tab. 10**, pode-se calcular-se o valor da taxa de produção do óxido, em nm/s, através da seguinte equação:

$$\text{Taxa de produção do óxido} = \frac{\text{espessura}}{\text{tempo até atingir 100V}} \quad (4)$$

Para este cálculo foram usadas somente as espessuras dos óxidos formados até 300s, e o crescimento dos mesmos não foi considerado significativo após atingir 100V.

TABELA 10 - Valores calculados de taxa de produção e dissolução, medidas de $\partial V/\partial t$, tempo e espessura obtidos a partir dos óxidos Nb mostrados nas **fig. 33-35**, para diferentes eletrólitos.

| Eletrólito | $\partial V/\partial t$ | Tempo até potencial atingir 100V | Espessura em 5min | Taxa de produção do óxido | Taxa de dissolução do óxido |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0,5 M NbO-Oxalato | 1,64V/s | 62s | 263nm | 4,3nm/s | - |
| 0,5 M NbO-Oxalato + 1v% HF | 1,5V/s | 68s | 255nm | 3,86nm/s | 0,44nm/s |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ | 1,54V/s | 65s | 273nm | 4,2nm/s | - |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ + 1v% HF | 0,77V/s | 129s | 298nm | 2,31nm/s | 1,89nm/s |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ + 100v% HCOOH | ~4,4V/s | 24s | 320nm | - | - |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ + 50v% HCOOH | 1,76V/s | 57s | 230nm | 4,03nm/s | 0,17nm/s |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ + 2v% HCOOH | 1,67V/s | 60s | 240m | 4nm/s | 0,2nm/s |
| 1M H ₂ C ₂ O ₄ + 1v% HCOOH | 1,68V/s | 60s | 262nm | 4,36nm/s | -0,16nm/s |

A taxa de dissolução dos óxidos foi calculada subtraindo-se o valor da taxa de produção dos óxidos formados nos eletrólitos sem HF e sem HCOOH pelo valor da taxa de produção dos óxidos formados nos eletrólitos que continham adições destes compostos. A dissolução provocou a formação de camada porosa na superfície do óxido, a qual foi verificada conforme o tempo de anodização através de micrografias ao MEV. No entanto, o comportamento dos óxidos formados em eletrólitos contendo adições de HF e de HCOOH foi distinto.

Observa-se através do gráfico da fig. 36, que houve variação significativa da espessura com o tempo de anodização somente para a amostras anodizada em $H_2C_2O_4$ com adição de HF.

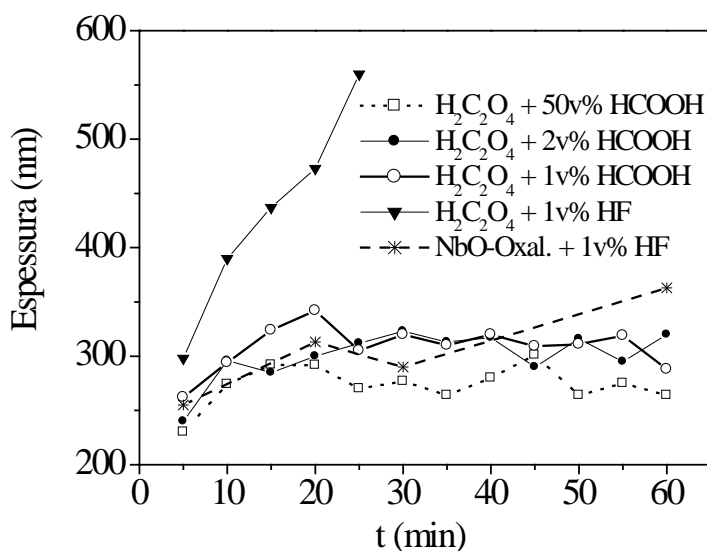


FIGURA 36 - Espessuras dos óxidos de Nb obtidos por anodização em 0,5M NbO-Oxalato e em 1M $H_2C_2O_4$ com adições de HF e HCOOH para diferentes tempos de anodização.

Através dos valores da **tab. 10**, verificou-se que o óxido formado em 0,5M NbO-Oxalato apresentou uma taxa de formação de 4,3nm/s. No entanto com a adição de HF neste eletrólito, a taxa de formação do óxido diminuiu 10% passando para 3,86nm/s. A presença de HF neste eletrólito provocou uma dissolução do óxido de 0,44nm/s durante a sua formação. Essa dissolução provavelmente induziu à formação de poros na superfície do óxido.

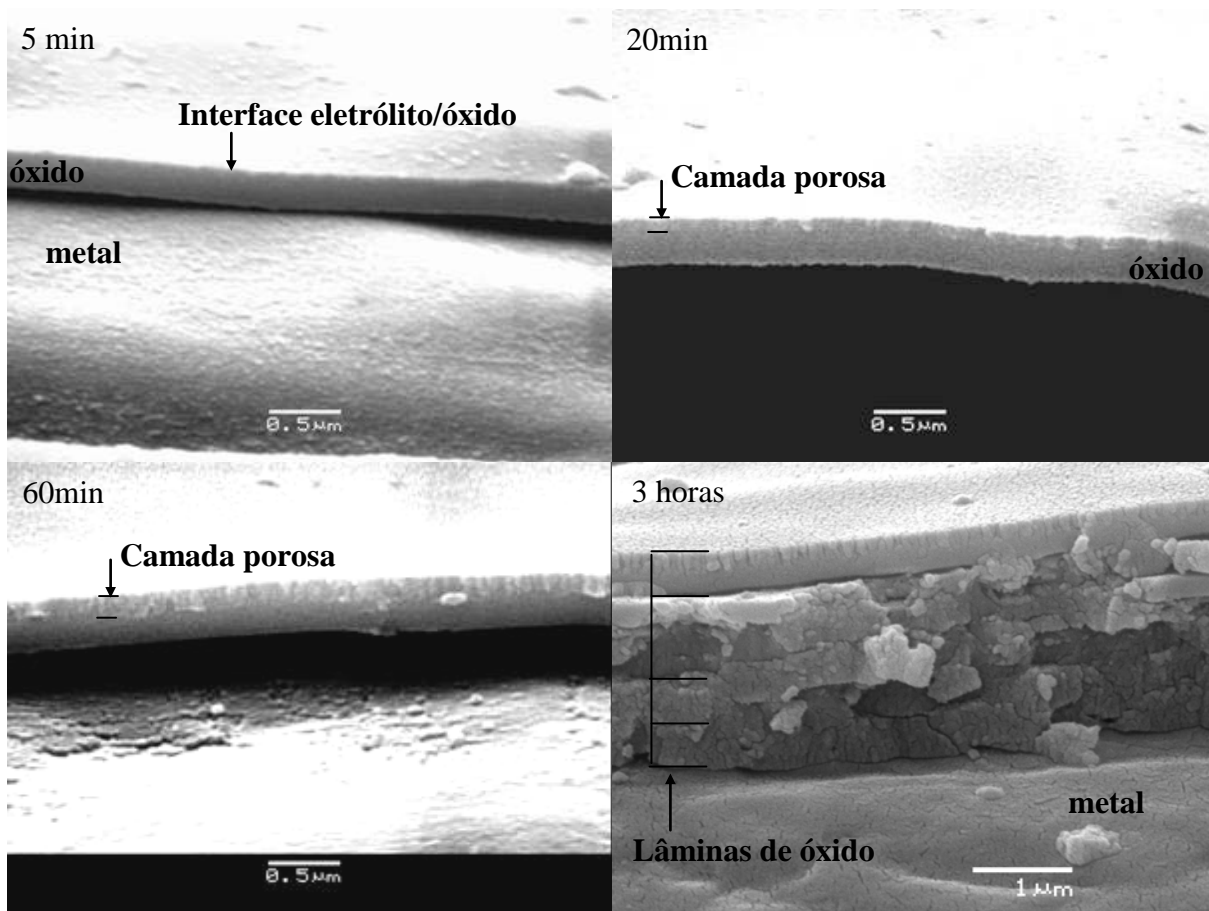


FIGURA 37 - Micrografia por MEV da seção transversal e da vista de topo de Nb anodizado em 0,5M NbO-Oxalato + 1v% HF em 7mA/cm²-100V por 5min, 20min, 60min e 3horas.

A **fig. 37** mostra a vista da seção transversal e a vista de topo do óxido de Nb formado em 7mA/cm²-100V em 5, 20, 60min e 3horas em 0,5M NbO-Oxalato + 1v% HF. Em 5 min de anodização, observa-se que houve a nucleação de pequenos poros na superfície óxido na interface eletrólito/óxido. Esse óxido apresentou uma espessura de aproximadamente 255nm. Com o aumento do tempo de anodização para 20min, houve um aumento da espessura do óxido para 313nm, e da camada porosa. Em 60min de anodização houve um decréscimo de espessura do óxido para 290nm, no entanto, a camada porosa continuou aumentando até 3 horas de anodização, formando lâminas.

O óxido formado em 0,5M NbO-Oxalato + 1v% HF apresentou uma variação no aumento da espessura com o tempo de anodização de aproximadamente 1,8nm/min, conforme

fig. 36. Observa-se que o tempo não é um fator determinante na produção deste óxido, mas influi diretamente na produção de poros. Isto indica que o HF pode retardar o crescimento do óxido em função do tempo, mas não inibe a dissolução do mesmo. Após um tempo longo de anodização ocorreu a formação de lâminas neste óxido com espessuras aproximadamente constante de 450nm. Schmuki *et al.* [57] observaram que o óxido de Nb formado em H_2SO_4 + HF cresceu até uma espessura de aproximadamente 500nm. Esse valor de espessura foi limitado devido a um processo de “delaminação”, o qual os autores atribuíram à dissolução causada pelo HF. Neste trabalho, no entanto, observou-se a formação de lâminas de óxido de Nb, não sendo verificado portanto o processo de delaminação observado por Schmuki.

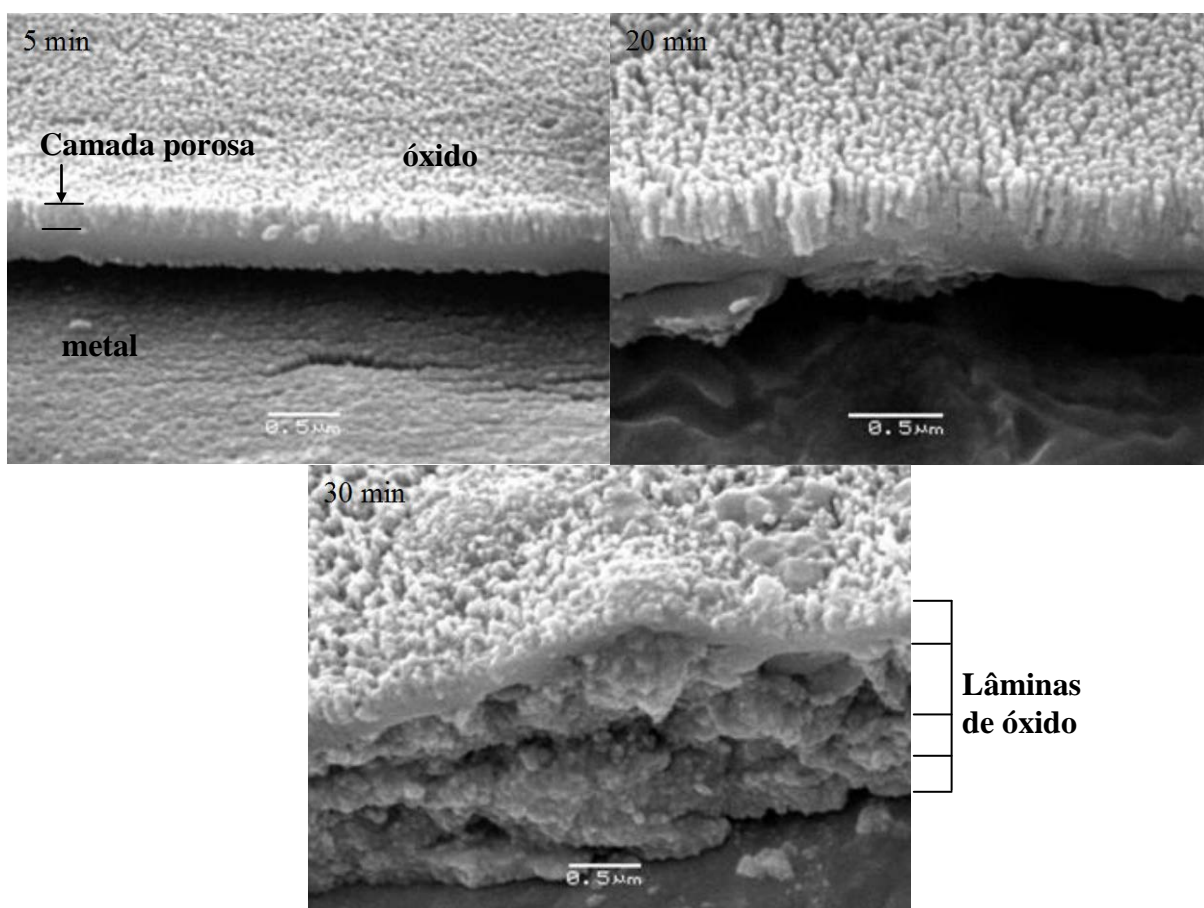


FIGURA 38 - Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1M H_2C_2O_4 + 1v\% HF$ em $7mA/cm^2-100V$ por 5min, 20min e 30min.

A adição de HF em eletrólito contendo $1M H_2C_2O_4$ fez com que o óxido obtido por anodização em 5min diminuísse sua taxa de formação em 45% passando de 4,2 para 2,31 nm/s conforme a **tab. 10**. Esse óxido apresentou uma taxa de dissolução de 1,89nm/s, quatro

vezes maior que a dissolução causada pela adição de HF no eletrólito 0,5M NbO-Oxalato. O óxido formado em 5min em 1M H₂C₂O₄ + 1v% HF apresentou uma espessura de 298nm, com camada porosa bem definida, conforme **fig. 38**.

Após 20 min de anodização, ocorreu um aumento da espessura do óxido para 473nm, maior do que o medido em 0,5M NbO-Oxalato. Observa-se também que a espessura da camada porosa aumentou com o tempo de anodização, iniciando na interface óxido/eletrólito propagando-se para a interface óxido/metálico. Este óxido cresceu com uma taxa de 11nm/min, **fig. 36**, aproximadamente 6 vezes maior do que o crescido em NbO-Oxalato. No entanto, após 30min de anodização, ocorreu a formação de lâminas no óxido, em um tempo menor comparado ao NbO-Oxalato, em que se observou a formação de lâminas após 3h de anodização. Uma provável explicação para isso seria que o complexo formado na anodização em NbO-Oxalato retarda a dissolução causada pelo HF, o que acontece com menor intensidade em H₂C₂O₄. Por outro lado, a formação de lâminas concorda com o exposto anteriormente devido ao processo de dissolução, o qual é mais intenso em H₂C₂O₄ e por isso acontece em menor tempo do que em NbO-Oxalato.

Além da influência de HF durante a anodização porosa de Nb, também foi verificada a influência de HCOOH adicionado ao H₂C₂O₄.

Através dos valores da **tab. 10**, observa-se que a adição de 1v% HCOOH em 1M H₂C₂O₄ aumenta a taxa de produção do óxido em 3% quando comparada à anodização feita somente em 1M H₂C₂O₄, o qual passa de 4,2 para 4,36nm/min, respectivamente. Neste caso pode-se dizer que a dissolução do óxido causada pela adição de HCOOH em 1M H₂C₂O₄ é pouco significativa. O óxido formado até 5min no eletrólito citado apresentou espessura de 262nm, conforme **fig. 39**. Este óxido apresentou uma superfície rugosa, indicando provavelmente a formação de poros. Com o aumento do tempo de anodização, observa-se que a superfície permaneceu rugosa tanto em 20min como em 60min. No entanto, este óxido não apresentou variação significativa de espessura com o tempo de anodização, mantendo-se em aproximadamente 300nm, **fig.36**.

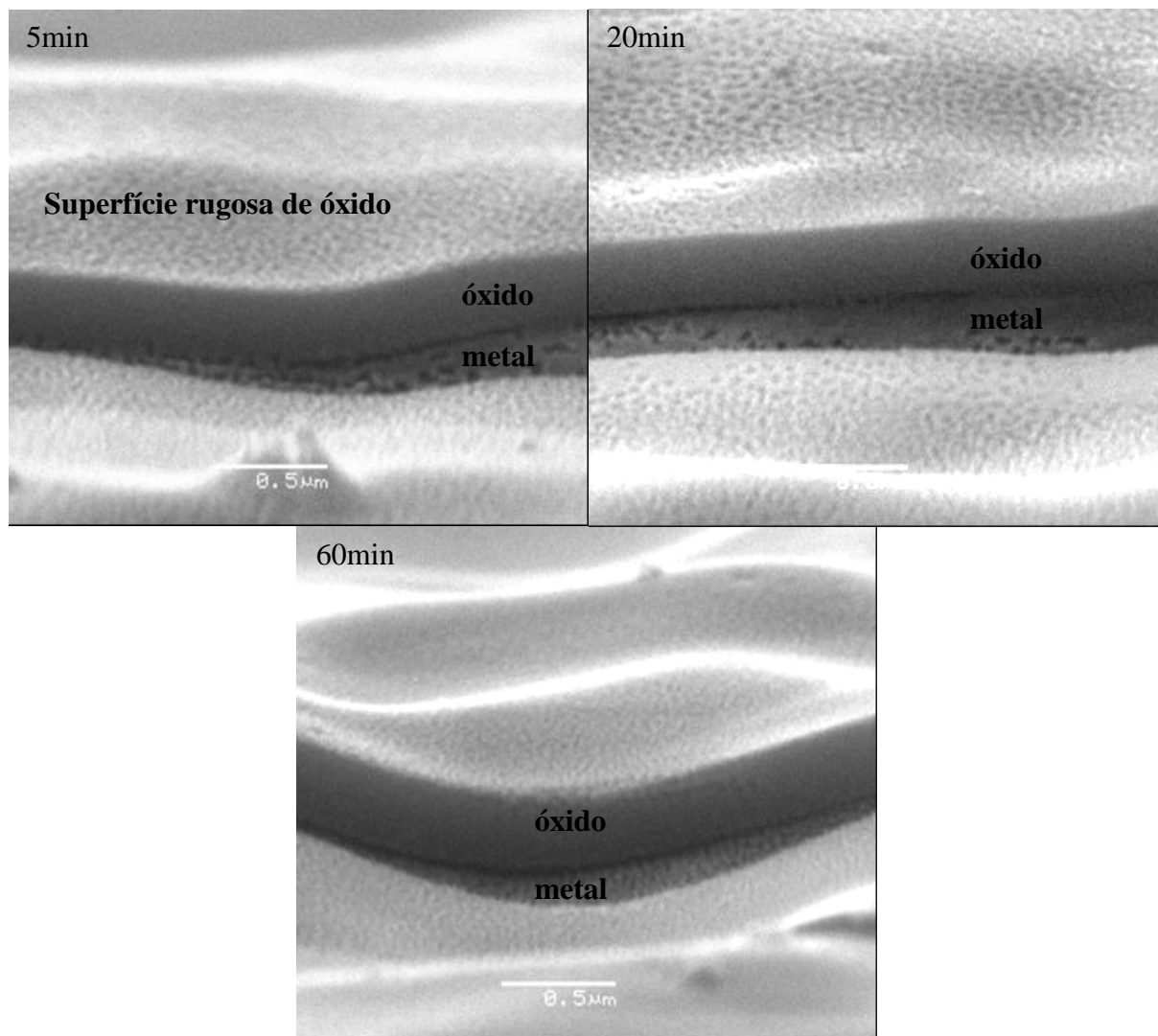


FIGURA 39 - Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1\text{v\% HCOOH}$ em 7mA/cm^2 -100V por 5min, 20min e 60min.

Com o aumentando da concentração do HCOOH para 2v% em eletrólito contendo $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, observou-se que o óxido formou-se com uma taxa de 4nm/s , apresentando uma variação de 5% comparado ao anodizado somente em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. A taxa de dissolução calculada foi de $0,2\text{nm/s}$, conforme **tab. 10**. No entanto, após 5min de anodização não se observou a formação de superfície rugosa como em 1v% HCOOH. A superfície apresentou-se aparentemente homogênea mesmo para tempos maiores de anodização, **fig. 40**. A espessura medida em 5min de anodização foi de 240nm , a qual manteve-se praticamente constante como aumento do tempo de anodização, **fig 36**.

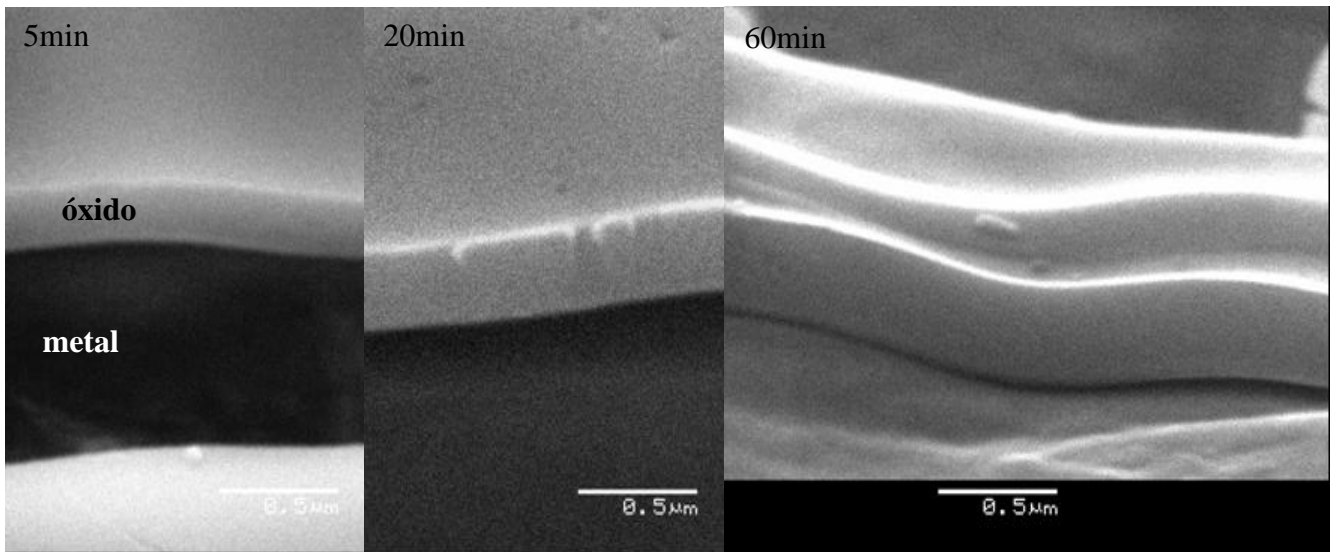


FIGURA 40 - Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{v}\% \text{HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 5min, 20min e 60min.

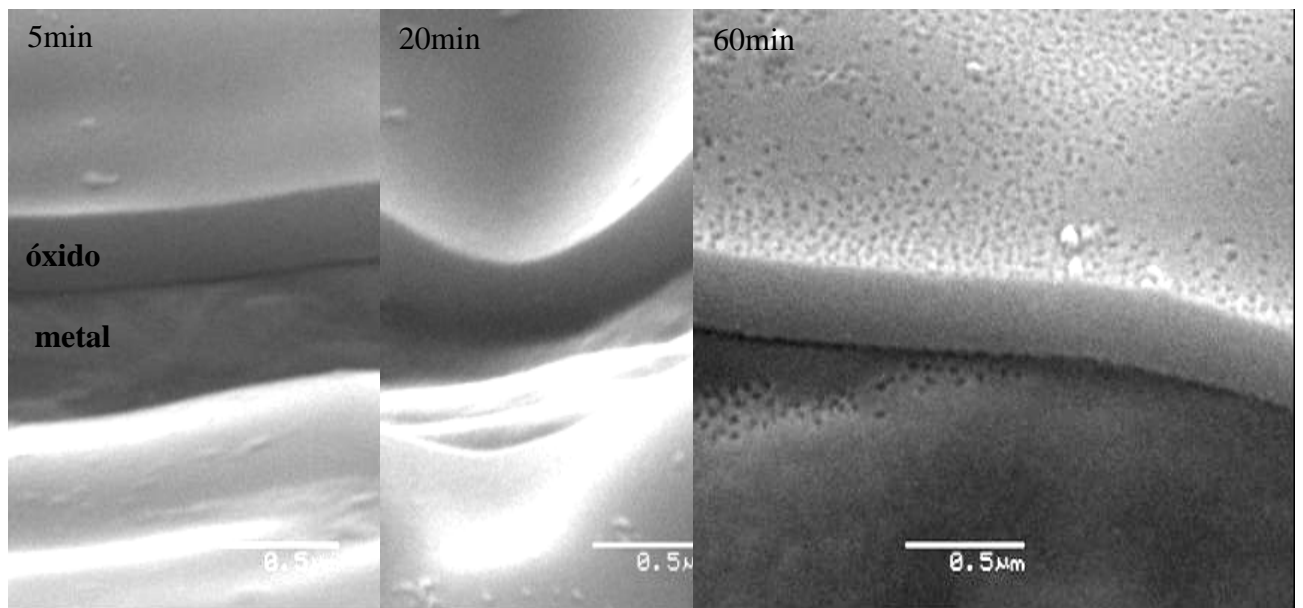


FIGURA 41 - Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 50\text{v}\% \text{HCOOH}$ em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V por 5min, 20min e 60min.

Em eletrólitos contendo $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 50\text{vt}\%$ de HCOOH, o óxido de Nb forma-se com uma taxa de $4,03\text{nm}/\text{s}$, 4% menor do que o formado somente em $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para 5min de anodização, **tab. 10**. Observou-se também que a taxa de dissolução neste eletrólito foi

muito pequena, 0,17nm/s, similar à calculada para 2v% HCOOH. Através das micrografias feitas ao MEV, **fig. 41**, para a amostra anodizada até 5min, observou-se um óxido homogêneo e aparentemente sem poros na superfície, com uma espessura de 230nm. O mesmo comportamento foi observado em 20min de anodização. No entanto, após 60 min, observou-se uma superfície rugosa. Não foi observada uma variação significativa na espessura do óxido com o aumento do tempo de anodização, conforme **fig.36**.

Para a amostra anodizada em 1M H₂C₂O₄ + 100vt% de HCOOH, não foram calculadas a taxa de produção e de dissolução do óxido, uma vez que $\partial V/\partial t$ medido durante a anodização não apresentou comportamento linear. Observa-se que o óxido formado apresentou a formação de várias camadas sobrepostas, conforme a **fig. 42**, na forma de lâminas. Cada lâmina de óxido apresentou uma espessura de aproximadamente 80nm, com espessura total do óxido de 320nm. Observa-se que a formação de lâminas ocorreu antes do potencial atingir 100V, o que explica a oscilação em $\partial V/\partial t$ durante a anodização.

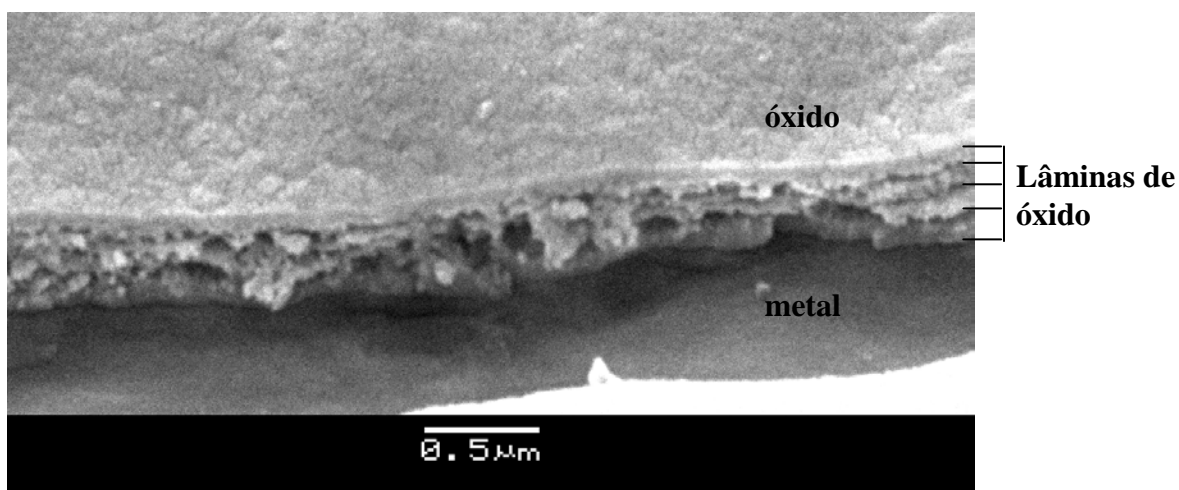


FIGURA 42 - Micrografia por MEV da seção transversal e vista de topo de Nb anodizado em 1M H₂C₂O₄ + 100V% HCOOH até 100V por 5min.

Os óxidos formados 1M H₂C₂O₄ com 1, 2 e 50v% HCOOH não apresentaram variação expressiva na taxa de produção do óxido obtido até 5min, a qual foi de aproximadamente 4nm/s, **tab. 10**, similar ao formado somente em 1M H₂C₂O₄. Estes também não mostraram variação significativa da espessura com o tempo de anodização, diferente dos formados com adição de HF. Isto indica que a dissolução do óxido formado em 1M H₂C₂O₄ é menos intensa com a adição de HCOOC até 50v% do que com a adição de HF.

Em eletrólito contendo 100v% HCOOH, observou-se a formação de lâminas no óxido, as quais podem ter sido causadas devido à dissolução no mesmo. Uma provável explicação seria de que a dissolução foi mais intensa do que a formação do óxido inibindo o crescimento de uma camada espessa e conseqüentemente formando camadas finas, na forma de lâminas. Essas camadas finas podem facilitar a difusão de compostos presentes no eletrólito e a difusão do Nb do metal, promovendo portanto a formação de novas camadas. Por outro lado, com o aumento da concentração de HCOOH, houve diminuição da quantidade de água no eletrólito, o que dificultou a formação de óxido, induzindo provavelmente à formação de complexos do metal durante a anodização. Além disso, deve-se considerar que o aumento da concentração de HCOOH no eletrólito contendo 1M H₂C₂O₄ fez com que houvesse uma diminuição do pH, tornando-o mais ácido, o que contribuiu para o ataque localizado na superfície do óxido levando provavelmente à nucleação dos poros.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS POROSOS DE Nb ATRAVÉS DA TÉCNICA DE MET

A fim de verificar a morfologia em vista de topo, os óxidos obtidos por anodização foram depositados em um *grid* contendo filme de carbono, os quais foram analisados no MET. Para análise da seção transversal, as amostras foram colocadas em cilindro cerâmico para dar suporte às mesmas.

As micrografias feitas ao MET possibilitaram a verificação da formação de poros no óxido de Nb provocados pela presença de HF ou de HCOOH nos eletrólitos de anodização, complementando os resultados obtidos por MEV.

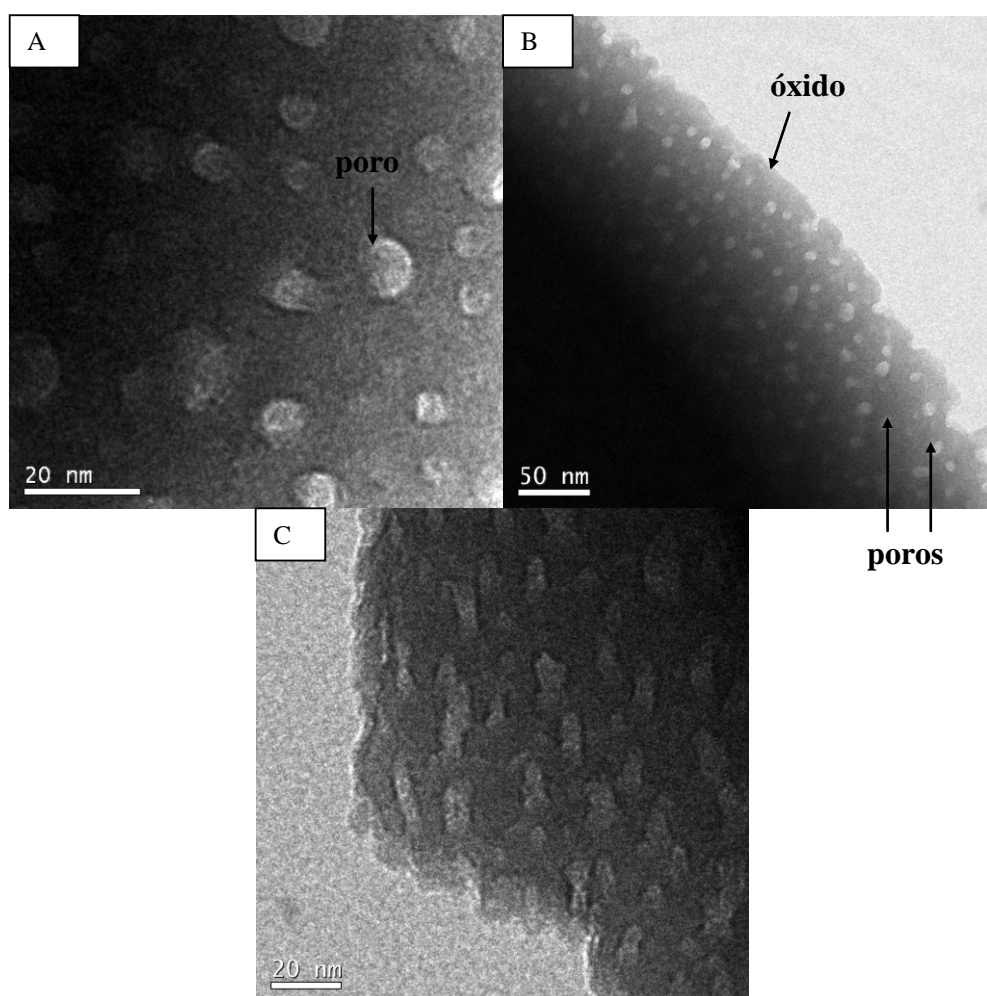


FIGURA 43 – Micrografia obtida por MET de Nb anodizado em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V em 0,5M NbO-Oxalato + 1v% HF. A, B e C) Vista de topo do óxido em diferentes regiões da amostra.

A **fig. 43** mostra a superfície de Nb anodizado até 100V em 0,5M NbO-Oxalato + 1v% HF. Observa-se que houve a formação de poros no óxido, os quais encontram-se uniformemente distribuídos na superfície do mesmo. Estes poros apresentaram um tamanho médio de 8,6nm.

O óxido formado em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1v% HF, **fig. 44**, também apresentou poros na superfície. Os poros apresentaram diâmetro médio de 20nm, mais do que o dobro do que aquele formado em 0,5M NbO-Oxalato. Os poros formados durante a anodização em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1v% HF apresentaram-se menos uniformemente distribuídos na superfície do óxido do que os formados em 0,5M NbO-Oxalato 1v% HF.

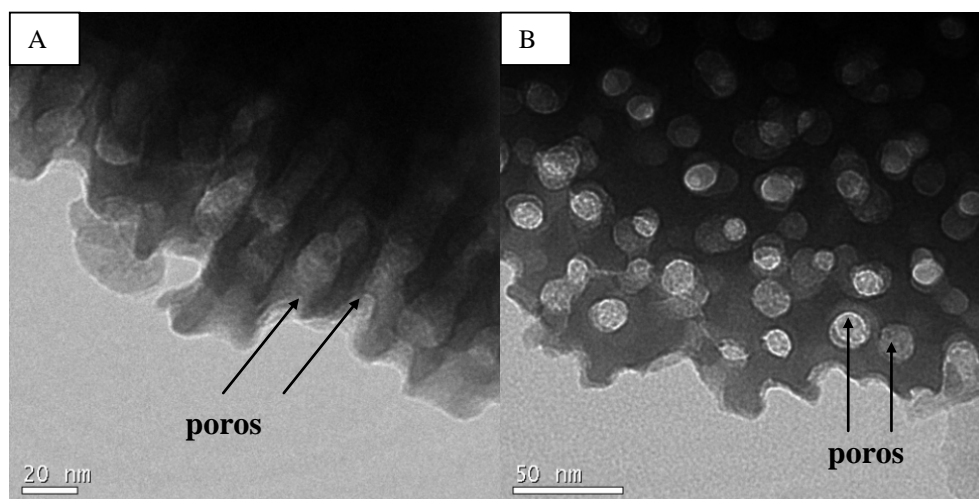


FIGURA 44 - Micrografia por MET do óxido de Nb obtido por anodização em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1v% HF em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V. A) seção transversal e B) vista de topo.

O maior tamanho de poro obtido no óxido de Nb formado em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1v% HF indicou um maior ataque neste óxido causado pela adição de HF. Este resultado também está de acordo com os obtidos anteriormente em que foi observada maior taxa de dissolução neste óxido.

A adição de HCOOH ao eletrólito 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ também provocou a formação de poros no óxido formado por anodização. No entanto, os poros apresentaram-se irregulares, diferente dos formados durante a anodização de Nb em eletrólito contendo HF.

Na anodização de Nb feita em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1v% HCOOH , **fig. 45C**, observou-se a formação de pequenos poros na superfície do óxido, na interface eletrólito/óxido, os quais eram da ordem de nanômetros. A nucleação destes pequenos poros ocorreu em partes isoladas

na superfície do óxido, induzindo à formação de poros maiores, **fig. 45B-C**, os quais formaram buracos, conforme **fig. 45A**. A **fig. 45D** mostra a superfície do óxido em vista de topo, em que não se consegue identificar os poros formados.

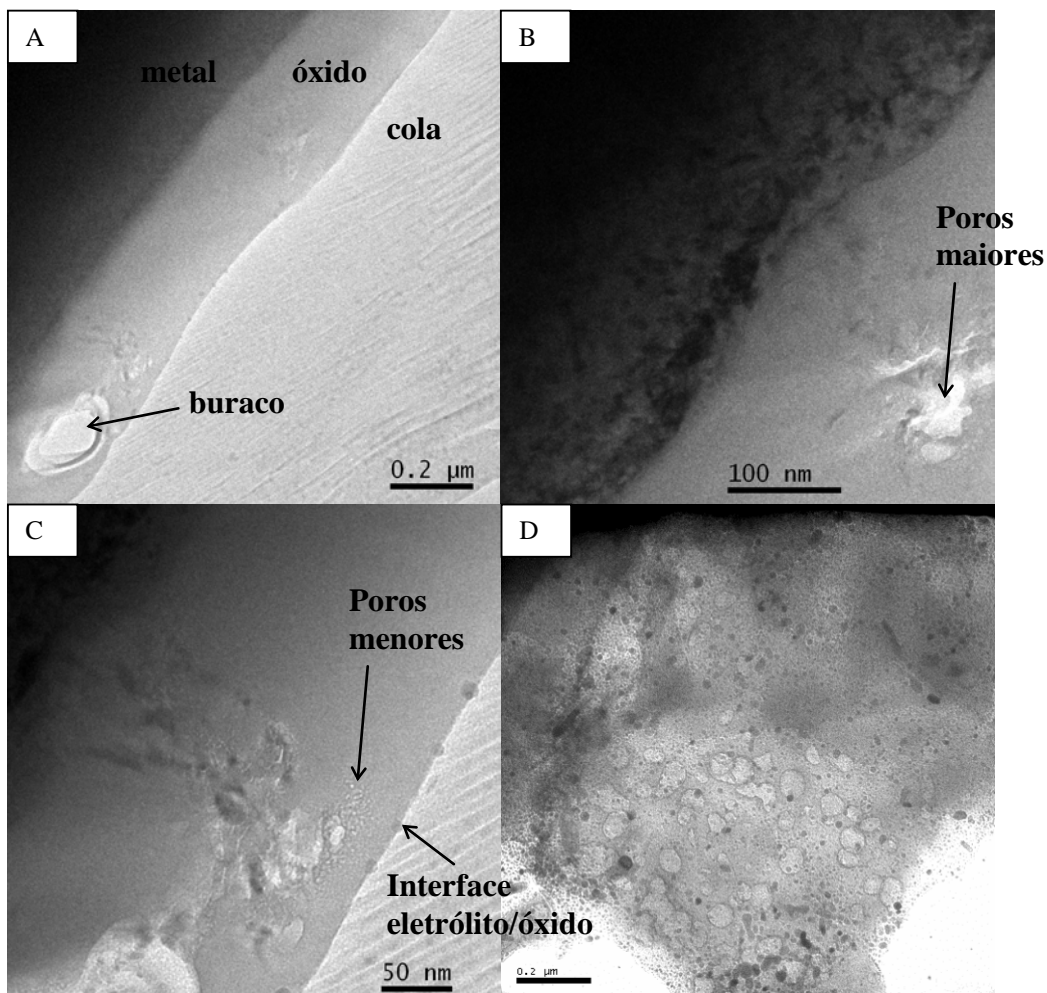


FIGURA 45 - Micrografia por MET de Nb anodizado em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1v% HCOOH em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100V.

A **fig. 46A** mostra a seção transversal do óxido de Nb obtido por anodização em 1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 2v% HCOOH . Através desta micrografia não foi possível identificar a formação de poros. No entanto, na **fig. 46B** observa-se a ocorrência de poros de diâmetro variável entre 200 a 50nm dispersos na superfície do óxido. Isto indica que provavelmente estes poros também sejam nucleados em partes isoladas no óxido, e portanto a micrografia da **fig. 46A** refere-se à região sem poros. A ocorrência de poros maiores pode ser justificada pelo exposto

anteriormente, de que os poros nucleiam na superfície do óxido, dando origem a poros maiores os quais originam buracos.

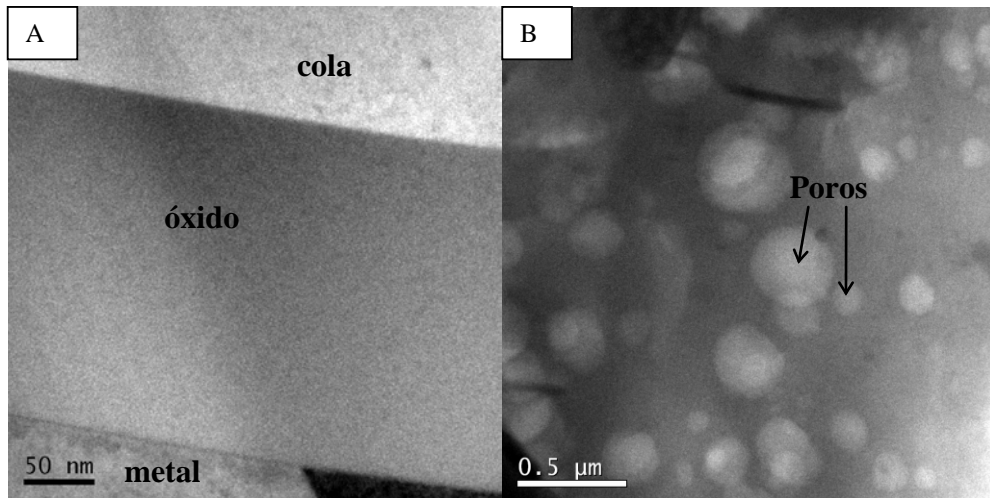


FIGURA 46 - Micrografia por MET de Nb anodizado em 1M H₂C₂O₄ + 2v% HCOOH em 7mA/cm²-100V. A) seção transversal e B) vista de topo.

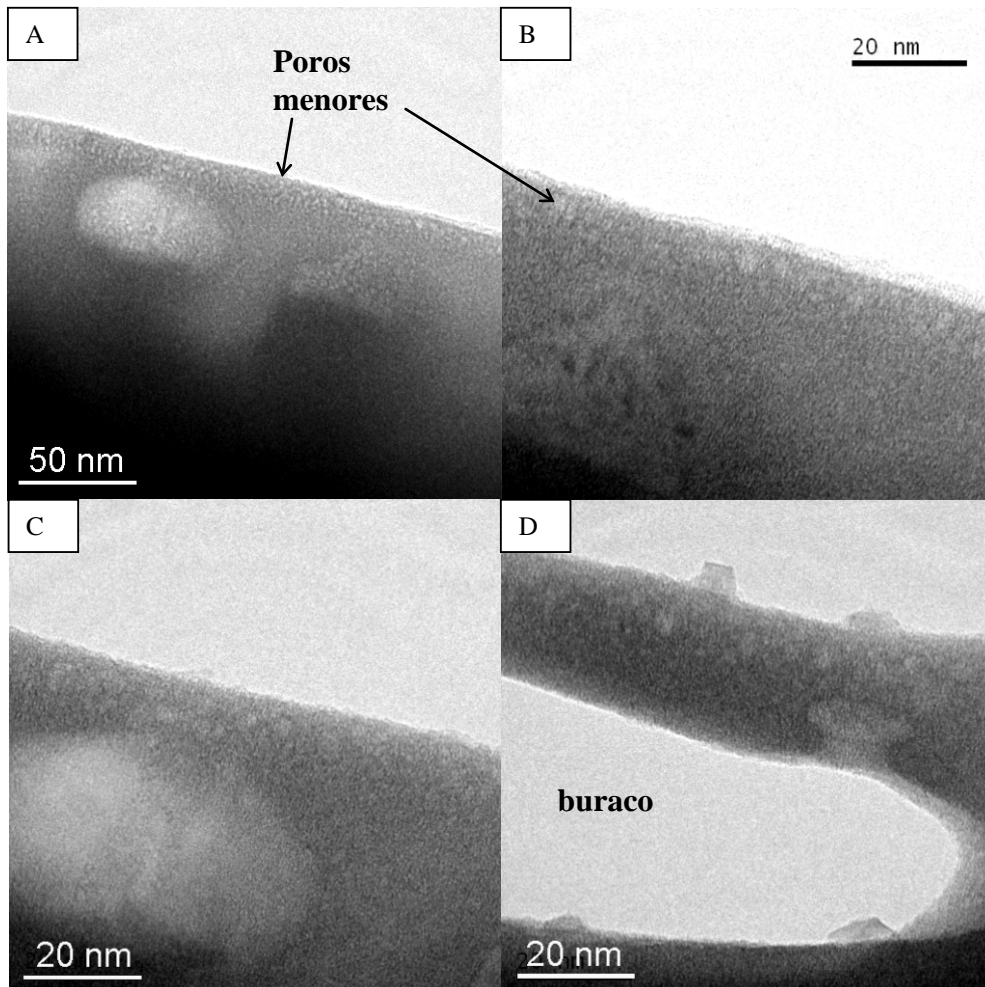


FIGURA 47 - Micrografia por MET de Nb anodizado em 1M H₂C₂O₄ + 50v% HCOOH em 7mA/cm²-100V, mostrando A-D) poros na parte externa do óxido e D) buracos no óxido.

Adicionando 50v% HCOOH em eletrólito contendo 1M H₂C₂O₄, observou-se a formação de poros menores do que 100nm de diâmetro distribuídos na superfície do óxido formado durante a anodização. Aparentemente, observa-se que a nucleação destes poros ocorreu em toda a superfície do óxido, **fig. 47A-D**, os quais também deram origem à buracos, **fig. 47D**.

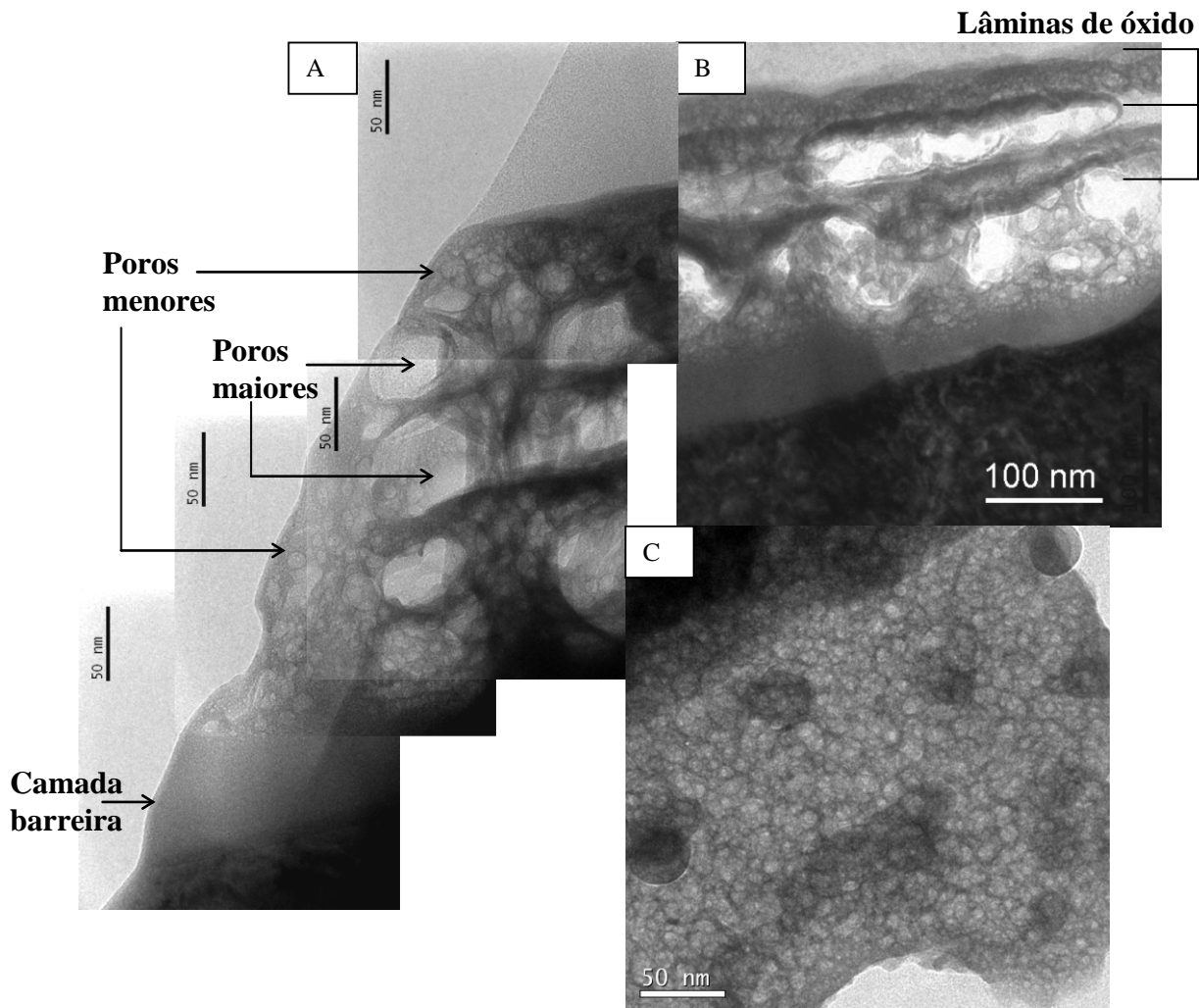


FIGURA 48 - Micrografia por MET de Nb anodizado em 7mA/cm²-100V em 1M H₂C₂O₄ + 100v% HCOOH. A e B) seção transversal do óxido e C) vista de topo do óxido.

Por outro lado, a adição de 100v% de HCOOH em 1M H₂C₂O₄, fez com que ocorresse a formação de lâminas durante a anodização de Nb. Observa-se na **fig. 48A-B** que os poros encontram-se distribuídos ao longo da espessura do óxido formando lâminas. Observou-se também a formação de uma camada barreira bem definida na interface óxido/metal. Os poros menores apresentaram diâmetro >10nm, enquanto que os poros

maiores, >50nm. Observa-se na **fig. 48C** em vista de topo, que a superfície do óxido apresenta aparência irregular, em que não é possível a identificação de poros.

Os poros maiores se distribuíram entre as lâminas do óxido, o que concorda com as micrografias de MEV, **fig. 42**. Porém, as camadas formadas entre estes poros são também porosas. A espessura total medida por MET foi de 320nm com várias lâminas de óxido e uma camada barreira de aproximadamente 50nm de espessura.

Shimizu *et al.* [55] observaram que na anodização de alumínio feita em eletrólito orgânico, os filmes formados apresentaram um superfície com textura fibrosa, bem como porosidade irregular. Em eletrólitos orgânicos contendo baixo conteúdo de água, houve a formação de uma quantidade substancial de material orgânico, o qual foi incorporado dentro das camadas de óxido.

Com base nos resultados acima, pode-se afirmar que adições de HCOOH em eletrólito contendo 1M H₂C₂O₄ levam à formação óxido poroso de Nb. Os poros mostraram forma irregular e iniciaram a nucleação na superfície do óxido, apresentando diâmetro menor que 10nm. Estes poros difundiram através do óxido, juntando-se com outros poros e formando poros maiores de aproximadamente 50nm. Estes poros maiores provocaram a formação de lâminas no óxido. Devido a isso, sugere-se o seguinte modelo de formação de poros em função da quantidade de HCOOH adicionado ao eletrólito de anodização, conforme **fig.49**.

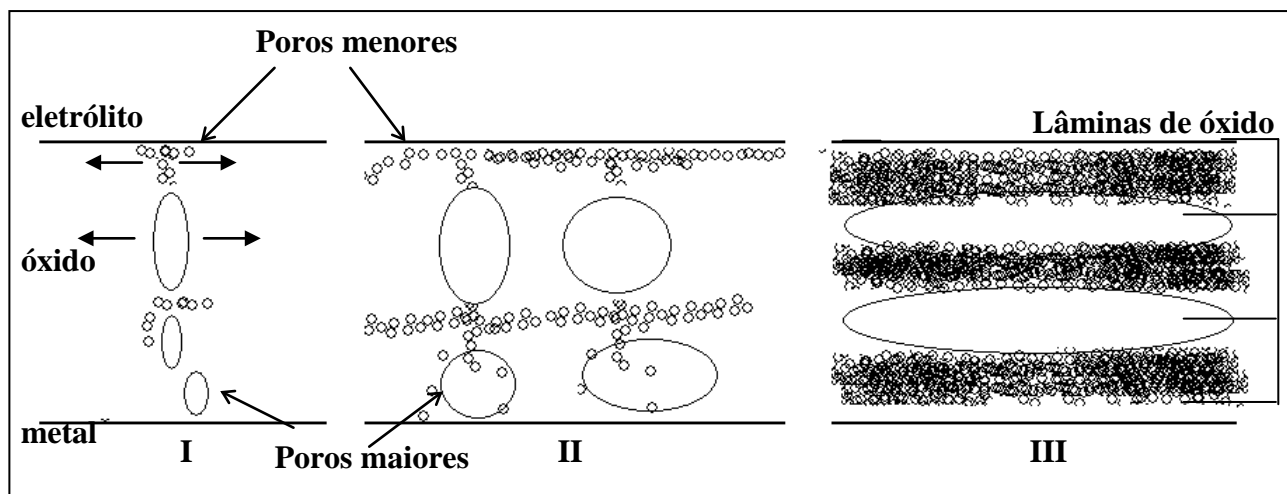


FIGURA 49 - Modelo de formação irregular de poros em óxido de Nb obtido por anodização em 1M H₂C₂O₄ contendo adições de HCOOH. I e II) estágios de formação de poros e III) estágio de formação de lâminas no óxido.

No estágio I ocorre a nucleação de pequenos poros na superfície do óxido os quais nucleiam em pontos isolados levando à formação de poros maiores no mesmo ponto de nucleação. Isso induz à formação de buracos dentro do óxido. No estágio II, os poros pequenos começam a nuclear em mais pontos na superfície do óxido, aumentando a formação de buracos ao longo do óxido. Finalmente no III estágio, aumenta a formação de buracos fazendo com que estes se juntem com buracos vizinhos, induzindo à formação de lâminas no óxido.

5 CONCLUSÕES

Sabe-se que o fenômeno de quebra do dielétrico afeta as propriedades dielétricas dos óxidos. Por isso, neste trabalho verificou-se o comportamento dos óxidos barreira formados nos diferentes eletrólitos durante as anodizações. Observou-se que:

- O óxido de Nb formado em 1M H₂SO₄ apresentou mais defeitos do que os demais eletrólitos, o que resultou no menor valor obtido de potencial de quebra do dielétrico. Por outro lado, a incorporação de P no óxido formado em eletrólito 1M H₃PO₄, torna este óxido mais protetor, apresentando o maior valor de V_b.
- A formação de complexos de Nb nos óxidos formados em 0,5M NbO-Oxalato e em 1M H₂C₂O₄ fez com que estes apresentassem potencial de quebra do dielétrico semelhantes.

O fenômeno de quebra do dielétrico influi na morfologia dos óxidos anodizados, de acordo com o eletrólito de anodização. Observou-se que:

- Houve a ocorrência de pites na superfície dos óxidos, os quais manifestaram-se aleatoriamente durante a anodização em 1M H₂SO₄, e ocorreram “em linha” em 0,5M NbO-Oxalato e 1M H₂C₂O₄. Após intensa quebra do dielétrico, estes pites originaram trilhas e buracos nos óxidos.
- O óxido formado em 1M H₃PO₄ apresentou ramificações na superfície, as quais espalharam-se pela superfície do óxido após intensa quebra do dielétrico.

Os óxidos barreira de Nb foram analisados internamente ao longo de sua espessura. Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi possível verificar a cristalização provocada pelo fenômeno de quebra do dielétrico.

- Para os óxidos obtidos por anodização em 1M H₂SO₄, 0,5M NbO-Oxalato e em 1M H₂C₂O₄, observou-se a formação de cristais menores ao longo do óxido. Após a ocorrência de intensa quebra do dielétrico houve a formação de cristais maiores, os quais nuclearam preferencialmente da interface eletrólito/óxido em direção à

interface óxido/metal. Estes deram origem a duas camadas bem definidas de óxido..

- O óxido obtido em 1M H₃PO₄ apresentou duas camadas bem definidas, porém amorfas ao longo do óxido, na qual a camada externa é provavelmente rica em P.

Observou-se a formação de diferentes fases formadas nos óxidos de Nb, as quais foram analisadas por espectroscopia Raman.

- O aumento de temperatura localizada durante o fenômeno de quebra do dielétrico originou óxidos cristalinos com diferentes fases. A fase mais cristalina foi verificada no eletrólito NbO-Oxalato, o que está relacionado com a maior densidade de carga que este óxido apresentou durante sua formação, concordando com resultados obtidos por MET, e com os buracos observados ao MEV.
- A fase menos cristalina foi observada na anodização em 1M H₃PO₄, o que concorda com as ramificações superficiais observadas ao MEV, e com as camadas de óxido amorfo verificadas ao MET, reforçando o comportamento mais protetor deste óxido.

A ocorrência do fenômeno de quebra do dielétrico, durante a anodização também é induzida pelos defeitos e características dielétricas dos óxidos. Para tanto, os óxidos foram analisados quanto à técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e à técnica de Mott-Schottky.

- Observou-se que o óxido formado em 1M H₂SO₄ apresentou a menor constante dielétrica, 63,5, e o maior número de portadores de carga, $3,73 \times 10^{19}$, o que explica a maior quantidade de defeitos durante a formação deste óxido.
- Nas anodizações em 0,5M NbO-Oxalato e em 1M H₂C₂O₄ observou-se comportamento semelhante quanto às constantes dielétricas, 98 e 107, e ao número de portadores de carga, $2,71 \times 10^{19}$ e $2,98 \times 10^{19}$, respectivamente. Este fato foi devido provavelmente à formação de complexos desses óxidos.

- O eletrólito 1M H₃PO₄ apresentou o menor número de portadores de carga, 3,64 x 10¹⁸, portanto menor número de defeitos, o que foi devido à incorporação de P. Apresentou também o maior potencial de banda plana, -1565 mV, o qual foi atribuída à menor região de carga espacial.

Neste trabalho também foi verificada a anodização porosa de Nb. Para tanto, foram analisadas as influências dos eletrólitos HF e HCOOH na obtenção dos óxidos porosos.

- Durante a anodização do Nb em eletrólito contendo HF, observou-se que o HF causa maior dissolução do óxido quando adicionado ao 1M H₂C₂O₄ do que ao 0,5M NbO-Oxalato.
- Devido à intensa dissolução causada pelo HF, observou-se a formação de lâminas após 30 min de anodização em 1M H₂C₂O₄ + HF e após 3 horas, em 0,5M NbO-Oxalato + HF.
- Os óxidos de Nb formados em eletrólitos contendo HF apresentaram poros regulares, enquanto que os formados em HCOOH apresentaram poros irregulares
- O HF adicionado ao 1M H₂C₂O₄ causa maior dissolução do óxido de Nb durante a anodização do que o HCOOH adicionado 1M H₂C₂O₄, o qual forma poros irregulares.
- A formação de poros irregulares foi influenciada pela quantidade de HCOOH ao eletrólito 1M H₂C₂O₄. O aumento da quantidade de HCOOH levou à formação de óxido laminar.
- O processo de formação de poros em eletrólitos orgânicos durante a anodização de Nb iniciou-se com a nucleação de pequenos poros na superfície do óxido os quais ocorreram em pontos isolados. Isto provocou a formação de poros maiores no mesmo ponto de nucleação, ocasionando buracos dentro do óxido. Estes poros pequenos nuclearam em mais pontos na superfície do óxido, aumentando a formação de buracos ao longo do óxido. Finalmente, a formação de buracos foi tão intensa que fez com que estes se juntassem aos buracos vizinhos, induzindo à formação de lâminas.

Observa-se que é possível a obtenção de óxidos porosos de Nb em eletrólitos orgânicos, os quais são menos agressivos ao óxido de Nb do que o HF. No entanto é necessário mais estudo para obtenção de óxidos com poros regulares

6 TRABALHOS FUTUROS

- 1- Análise da composição dos óxidos formados em 0,5M NbO-oxalato e em 1M H₂C₂O₄ a fim de confirmar a formação de complexos de Nb durante as anodizações.
- 2- Verificar a influência da incorporação de C e P no desempenho dos óxidos formados em NbO-Oxalato, H₂C₂O₄ e H₃PO₄.
- 3- Verificar a influência do potencial aplicado durante as anodizações nos portadores de carga, a fim de verificar a formação de defeitos nos óxidos.
- 4- Variação de parâmetros, tais como densidade de corrente, potencial e tempo, na anodização porosa de Nb em eletrólitos orgânicos a fim de obter óxidos com poros regulares.

7 REFERÊNCIAS

- [1] FALLEIROS N. A.; WOLYNEC S. Effect of Niobium on Corrosion Resistance to Sulfuric Acid of 430 Ferritic Satinless Steel. *Materials Research*, vol.1, 1998, p.39-45.
- [2] <http://www.cbmm.com.br>
- [3] ATZ N. R.; KNORNSCHILD G.; DICK L. F. P.; STRATMANN M. Modification of the Oxide Film on Aluminum by the Incorporation of Molybdenum and Niobium from the Electrolyte. *M. 8Th International Symposium on the Passivity of Metals and Semiconductors*, 1999, Canada, p.860-865.
- [4] ATZ N. R.; FRANK G.; STRUNK H. P.; DICK L. F. P. Anodizing of Aluminum in Acid NbO-Oxalate Solutions. *The 198Th Meeting of the Electrochemical Society*, 2000, Phoenix, n° 424.
- [5] ATZ N. R.; KNORNSCHILD G.; DICK L. F. P.; STRATMANN M. Anodização de Alumínio em Soluções de Molibdato e de Niobila. *XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 1999, Maragogi, AL, p.115-117.
- [6] MOLINA D. K.; ATZ N. R.; DICK L. F. P. A Morfologia de Células Hexagonais de Al₂O₃ formada na Anodização de Al em Complexo Amoniacal de Nb. *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 2001, Gramado, RS. p.692-694.
- [7] ATZ N. R.; DICK L. F. P. Surgimento de Tensões Mecânicas em Filmes de Anodização no Alumínio. *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 2001, Gramado, RS. p 551-553.
- [8] OLIVEIRA C. T.; REAL S. G.; DICK L. F. P. Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão da Liga AA2024-T3 Anodizada em Complexo Amoniacal de Nb e em Ácido Crômico. *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 2001, Gramado, RS, p.119-121.
- [9] OLIVEIRA C. T.; MOLINA D. K.; ATZ N. R.; DICK L. F. P. Microcaracterização de Alumina Porosa. *XLI Congresso Brasileiro de Química*, 2001, Porto Alegre, RS.
- [10] ATZ N. R.; OLIVEIRA C. T.; L. F. P. DICK, Estudo da Anodização de AA2024-T3 em Ácido Crômico e em Complexo Amoniacal de Oxalato de Niobila. *XLI Congresso Brasileiro de Química*, 2001, Porto Alegre, RS.
- [11] TAVEIRA L. V.; FRANK G.; STRUNK H. P.; DICK L. F. P. The influence of the surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steel. *Corrosion Science*, vol.47, 2005, p.757-769.
- [12] D'ALKAINE C. V.; DE SOUZA L. M. M.; NART F.C. The Anodic Behavior of Niobium – I. The State of the Art. *Corrosion Science*, vol.34, n.1, 1993, p.109-115.
- [13] SANTOS W. N.; FILHO P. I. P.; TAYLOR R. Effect of Addition of Niobium Oxide on the Thermal Conductivity of Alumina. *Journal of European Ceramic Society*, vol.18, 1998, p.807-811.
- [14] GUO P.; AEGERTER M. A. RU(II) sensitized Nb₂O₅ solar cell made by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, vol.351 1999, p.290-294.

- [15] FILHO D. A. B.; FRANCO D. W.; FILHO P. P. A.; ALVES O. L. Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process. *Journal of Materials Science*, vol.33, 1998, p.2607-2616.
- [16] CAVIGLIASSO G. E.; ESPLANDIU M. J.; MACAGNO V. A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.28, 1998, p.1213-1219
- [17] ZILLGEN H.; STENZEL M.; LOHWASSER W. New Niobium Capacitors with Stable Electrical Parameters *CARTS-EUROPE 2001: 15th European Passive Components Symposium*, 2001, p.149-152.
- [18] ROBIN A. Corrosion Behavior of Niobium, Tantalum and their Alloys in Boiling Sulfuric Acid Solutions. *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, vol.15, 1997, p.317-323
- [19] HOLLAND H. W. Solid Tantalum Capacitors Failure Mechanism and Determination of Failure Rates. *KEMET – Electronics Corporation*,. F-2695C 4/98.
- [20] POZDEEV Y., Comparison of Tantalum and Niobium Solid Electrolytic Capacitors. *CARTS-EUROPE 97: 11th European Components Symposium*, 1997, p.137-141.
- [21] SERJAK W. A.; SCHECHETER L.; TRIPP T. B.; LANIN L. L.; REICHERT K.; THOMAS O.; VIEREGGE J. A New Material for Capacitors: Niobium. *CARTS 2000: 20th Capacitor and Resistor Technology Symposium*, 2000, p.82-85.
- [22] QIU Y.; SMYTH D.; KIMMEL J. The Stabilization of Niobium-Based Solid Electrolyte Capacitors. *CARTS-EUROPE-2001: 15th European Passive Components Symposium*, 2001, p.169-174.
- [23] KATHIRGAMANATHAN P.; RAVICHANDRAN S.; Conducting polymer cathodes for high-frequency operable electrolytic niobium capacitors. *Synthetic Metals*, vol.74, 1995 p.165-170.
- [24] QIU Y.; KITCHELL R.; SMYTH D.; KIMMEL J. A Novel Substrate for Solid Electrolytic Capacitors. *CARTS-EUROPE 2001: 15th European Passive Components Symposium*, 2001, p.99-103.
- [25] OECHSNER H.; GIBER J.; DARLINSKI A. Phase Transition and Oxide Dissolution Processes in Vacuum-annealed Anodic Nb₂O₅/Nb Systems. *Thin Solid Films*, vol.124, 1985, p.199-210.
- [26] COHEN S. M. Replacements for chromium pretreatments as aluminum. *Corrosion*, v.51, 1995, p.562-571.
- [27] ALLAH A. G. G. Nature and corrodability of thin oxide films formed on niobium in NaOH solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.21, 1991, p.346-350
- [28] BADAWY W. A.; GAD-ALLAH A. G. Kinetics of the dissolution behavior of anodic oxide films on niobium in NaOH solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.17, 1987, p.559-566.
- [29] AL-KHARAFI F. M.; BADAWY W. A. Phosphoric Acid Passivated Niobium and Tantalum EIS Comparative Study. *Electrochimica Acta*, vol.40, n.16, 1995, p.2623-2626.

- [30] GOMES M. A. B.; ONOFRE S.; JUANTO S.; BULHÕES L. O. Anodization of niobium in sulphuric acid media. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.21, 1991, p.1023-1026.
- [31] OLIVEIRA C.T.; STRUNK H. P.; DICK L. P. F. Microstructural Characterization of Nb Oxides Grown by Anodizing. *54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. 2003, São Pedro, SP, nº 686, p.174.
- [32] FREITAS M. B. J. G.; EIRAS C.; BULHÕES L.O.S. Breakdown of the niobium oxide film under galvanostatic polarisation and in acid solutions. *Corrosion Science*, vol.46, 2004, p.1051-1060
- [33] DI QUARTO F.; PIAZZA S.; SUNSERI C. Electrical and Mechanical Breakdown of Anodic Films on Tungsten in Aqueous Electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, vol.248, 1988, p.99-115.
- [34] FREITAS M. B. J. G.; BULHÕES L. O. S. Breakdown and crystallization processes in niobium oxide films in oxalic acid solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.27, 1997, p.612-615.
- [35] YAHALOM J.; ZAHAVI J. Experimental Evaluation of Some Electrolytic Breakdown Hypotheses. *Electrochimica Acta*, vol.16, 1971. p.603-607.
- [36] IKONOPISOV S. Theory of Electrical Breakdown During Formation of Barrier Anodic Films. *Electrochimica Acta*, vol.22, 1977, p.1077-1082.
- [37] IKONOPISOV S.; GIRGINOV A.; MACHKOVA M. Electrical Breaking Down of Barrier Anodic Films During their Formation. *Electrochimica Acta*, vol.24, 1979, p.451-456.
- [38] IKONOPISOV S.; GIRGINOV A.; MACHKOVA M. Post-Bresdown Anodization of Aluminum. *Electrochimica Acta*, vol.22, 1977, p.1283-1286.
- [39] ARIKUFU F.; YONEYAMA H.; TAMURA H. The Behavior of Incorporated Impurities in Tantalum Anodic Oxide Films at the Dielectric Breakdown. *Electrochimica Acta*, vol.25, 1980, p.863-865.
- [40] SHIMIZU K.; THOMPSON G. E.; WOOD G. C. The Electrical Breakdown Durign Anodizing of High Purity Aluminum in Borate Solutions. *Thin Solid Films*, vol.92, 1982, p.231-241.
- [41] ALBELLA J. M.; MONTERO I.; FERNANDEZ M.; MARTINEZ-DUART J.M. Postbreakdown reanodization of tantalum. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.11, 1981, p.525-530.
- [42] MONTERO I.; FERNANDEZ M.; ALBELLA J. M. Pore Formation During the Breskdown Process in Anodic Ta₂O₅ Films. *Electrochimica Acta*, vol.32, 1987, p.171-174.
- [43] ALBELLA J. M.; MONTERO I.; MARTINEZ-DUART J.M. A Theory of Avalanche Breakdown During Anodic Oxidation. *Electrochimica Acta*, vol.32, 1987, p.255-258.
- [44] KLEIN N. A Theory of Localized Electronic Breakdown in Insulating Films. *Adv. Phys.*, vol.21, 1972, p.605-645.
- [45] KADARY V.; KLEIN N. Electroluminescence during the Anodic Growth of Tantalum Pentoxide. *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol.128, 1981, p.749-755.

- [46] KADARY V.; KLEIN N. Electrical Breakdown: I. During the Anodic Growth of Tantalum Pentoxide. *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol.127, 1980, p.139-151.
- [47] JEONG J.; WACHS I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. *Chem. Mater.*, vol. 3, 1991, p.100-107.
- [48] IKEA T.; SENNA M. Change in the Structure of Niobium Pentoxide due to Mechanical and Thermal Treatments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.105, 1988, p.243-250.
- [49] HALLIDAY, RESNICK, WALKER. *Fundamentos de Física, Ótica e Física Moderna*, vol 4, 4ª edição, editora LTC.
- [50] BOTT A W. Electrochemistry of Semiconductors. *Current Separations*, vol.17:3, 1998, p. 87-91.
- [51] SHI L.; GU Y.; CHEN L.; YANG Z.; MA J.; QIAN Y. Synthesis and characterization of superconducting NbC nanotubes. *Carbon*, vol.43, 2005, p.195-213.
- [52] TSUNETA T.; TOSHIMA T.; INAGAKI K.; HIBAYAMA T.; TANDA S.; UJI S.; AHLKOG M.; HAKONEN P.; PAALANEN M. Formation of metallic NbSe₂ nanotubes and nanofibers. *Current Applied Physics*, vol.3, 2003, p.473-476.
- [53] MATSUNO H.; YOKOYAMA A.; WATARI F.; UO M.; KAWASAKI T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, vol.22, 2001, p.1253-1262.
- [54] PARKHUTIK V. P.; SHERSHULSKY V. I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol.25, 1992, p.1258-1263.
- [55] LIU Y.; ALWITT R. S.; SHIMIZU K. Cellular Porous Anodic Alumina Grown in Neutral Organic Electrolyte I. Structure, Composition, and Properties of the Films. *Journal of the Electrochemical Society*, vol.147, 2000, p.1382-1387
- [56] ONO S.; NAGASAKA T.; SHIMAZAKI H.; ASOH H. Fabrication of Porous Niobia by Anodizing of Niobium. *206th Meeting of the Electrochemical Society*, 2004, Hawaii, USA, nº 788.
- [57] SIEBER I.; HILDEBRAND H.; FRIEDRICH A.; SCHMUKI P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*, vol.7, 2005, p.97-100.
- [58] CHOI J.; LIM J. H.; LEE S.C.; CHANG J. H.; KIM K. J.; CHO M. A. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄. *Electrochimica Acta*, vol.51, 2006, p.5502-5507.
- [59] KARLINSEY R. L. Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization. *Electrochemistry Communications*, vol.7, 2005, p.1190-1194.
- [60] NORLIN A.; PAN J.; LEYGRAF C. Fabrication of Porous Nb₂O₅ by Plasma Electrolysis Anodization and Electrochemical Characterization of the Oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, vol.153, 2006, p.B225-B230.
- [61] KENSTENBACH H-J.; FILHO W. J. B. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura. *ABM*, 1989, p.7.

- [62] KENSTENBACH H-J.; FILHO W. J. B, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura. *ABM*, 1989, p.1-3.
- [63] BUSCA G. The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction. *Catalysis Today*, vol.27, 1996, p.323-352.
- [64] SALA O. *Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho*. Editora unesp, 1995, p.33.
- [65] *EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH*. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Application Note AC-1.
- [66] HORNKJOL S. Anodic Growth of Passive Films on Niobium and Tantalum. *Electrochimica Acta*, vol.36, 1991, p.1443-1446
- [67] OLIVEIRA C. T.; STRUNK H. P.; DICK L. F. P. Caracterização Microestrutural de Nb Anodizado em Ácido Oxálico e em H₃PO₄. *XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Teresópolis, RJ, 2004.
- [68] EL-MAHDY G. A. Formation and dissolution behavior of niobium oxide in phosphoric acid solutions. *Thin Solid Films*, vol.307, 1997, p.141-147
- [69] HABAZAKI H.; OGASAWARA T.; KONNO H.; SHIMIZU K.; ASAMI K.; SAITO K.; NAGATA S.; SKELDON P.; THOMPSON G. E. Growth of anodic oxide films oxygen-containing niobium. *Electrochimica Acta*, vol.50, 2005, p.5334-5339.
- [70] DI QUARTO F.; LA MANTIA F.; SANTAMARIA M. Recent advances on physico-chemical characterization of passive films by EIS and differential admittance techniques. *Corrosion Science*, vol.49, 2007, p.186-194
- [71] BIAGGIO S. R.; BOCCHI N.; ROCHA-FILHO R. C.; VARELA F. E. Electrochemical Characterization of Thin Passive Films on Nb Electrodes in H₃PO₄ Solutions. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.8, n.6, 1997, p.615-620.
- [72] BADAWEY W. A.; FELSKE A.; PLIETH W. J. Electrochemical and Photoelectrochemical Behavior of Passivated Ti and Nb Electrodes in Nitric Acid Solutions. *Electrochimica Acta*, vol.34, 1989, p.1711-1715.
- [73] OREL B.; MECEK M.; GRDADOLNIK J.; MEDEN A. In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb₂O₅ films in charged/discharged states. *J. Solid State Electrochem*, vol.2, 1998, p.221-236.
- [74] IBRIS N. Dependence of Semiconductive Properties of Titanium Oxide Film on the Growth Rate and Formation Potential. *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.39, 2003, p.430-432.
- [75] OLIVEIRA C. T.; DICK L. F. P. Influence of HF additions on the porous and barrier layer anodizing of Nb in NbO-Oxalate and oxalic acid. *The 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers*. Paris, France, 2005.
- [76] OLIVEIRA C. T.; LIZE H. L.; DICK L. F. P. Anodização porosa de Nb em eletrólito orgânico livre de F. *XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica - SIBAE 2006*. La Plata, Argentina, 2006.