


## Metalizadora Construída em Laboratório: Deposição de Filme de Alumínio sobre Substrato de Vidro e Posterior Anodização para Obtenção de Óxido de Alumínio

### *Labmade Metallizer: Deposition of Aluminum Film on Glass Substrate and Subsequent Anodization to obtain Aluminum Oxide*

Uanderson Mezavila-Garcia,<sup>a</sup> Janaina S. Santos,<sup>b</sup> Elidiane C. Rangel,<sup>c</sup> Nilson C. Cruz,<sup>c</sup> Francisco Trivinho-Strixino<sup>a,b,\*</sup> 

<sup>a</sup>Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Campus Sorocaba, Bairro Itinga, CEP 18052-780, Sorocaba-SP, Brasil.

<sup>b</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Química e Matemática, Campus Sorocaba, Bairro Itinga, CEP 18052-780, Sorocaba-SP, Brasil.

<sup>c</sup>Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Plasmas Tecnológicos, Campus Sorocaba, CEP 18087-180, Sorocaba-SP, Brasil.

\*E-mail: [fstrixino@ufscar.br](mailto:fstrixino@ufscar.br)

Recebido: 9 de Abril de 2020

Aceito: 10 de Março de 2021

Publicado online: 10 de Maio de 2021

In this work, the assembly of a low-cost metallizer is presented, based on physical vapor deposition, to obtain metallic aluminum film deposited over a glass substrate. Later, the Al film is anodized and converted into a porous nanostructured oxide film. The metallic film thickness was measured by profilometry, and the sample position inside the chamber was evaluated. Samples positioned at the center of the sample holder showed considerable thickness and best homogeneity compared to those samples positioned at the edges of the sample holder. A thick metallic film of Al (6 to 7  $\mu\text{m}$ ) was deposited over the glass substrate for subsequent anodizing treatment. Mild anodization allowed the total conversion of metallic Al after 7000 s, producing a transparent anodic aluminum oxide (AAO) film adhered to the glass substrate. The AAO morphology was investigated by SEM. Some factors have been listed to describe the low regularity and homogeneity of nanopores in the outer layer of AAO, such as internal defects, compaction of deposited Al film layers and the glass substrate roughness.

**Keywords:** Anodic aluminum oxide; metallization of Al; low-cost metallizer.

### 1. Introdução

O óxido de alumínio anódico (*anodic aluminium oxide* – AAO) consiste em um filme de óxido de alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoporoso com arranjo hexagonal<sup>1,2</sup> produzido por oxidação anódica de um substrato de alumínio metálico, técnica conhecida por anodização. Nesta técnica, o substrato metálico, normalmente uma folha ou chapa de alumínio, funciona como anodo em uma célula eletroquímica, sendo então oxidado durante o processo de anodização para a formação de uma camada de alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sobre a superfície do metal. Os AAOs produzidos pela técnica são utilizados em uma série de aplicações como moldes para a síntese de materiais nanoestruturados,<sup>3-6</sup> filmes para troca de prótons em células a combustível,<sup>3,7,8</sup> suporte para catalisador em eletrocatalise,<sup>8,9</sup> filmes para filtração de água,<sup>10,11</sup> sistema para liberação de fármacos,<sup>12,13</sup> sensores<sup>14-16</sup> entre outros. A maioria das aplicações citadas requer as nanoestruturas ancoradas sobre substratos diferentes do metal precursor, havendo necessidade de várias etapas de preparação do dispositivo nanotecnológico. A deposição de metais por plasma diretamente no substrato amplia as possibilidades de utilização do AAO em outras aplicações tecnológicas.<sup>17,18</sup>

A deposição de metais pode ser obtida pelo método assistido por plasma conhecido pela sigla PECVD (do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), técnica de pulverização catódica<sup>19-21</sup> e também pelo método de deposição física em fase vapor, conhecido pela sigla PVD (do inglês *physical vapor deposition*), através das técnicas de deposição por feixe de elétrons<sup>19,22</sup> e evaporação térmica resistiva.<sup>23,24</sup> A energia para provocar a evaporação pode ser obtida pelo aquecimento de um filamento (evaporação resistiva) ou diretamente por um feixe de elétrons (alta energia) e a espessura do filme depositado pode variar de alguns angstroms até milímetros.<sup>25,26</sup>

A metalização por evaporação térmica se apresenta como uma alternativa mais simples e consiste na fusão, evaporação e deposição de um metal sobre um substrato preso em uma câmara de baixa pressão.<sup>26,27</sup> A baixa pressão se faz necessário para diminuição da temperatura de fusão do material, além de garantir o livre caminho médio e evitar as colisões das partículas do metal com as moléculas de gases, reduzindo a oxidação e a contaminação durante o processo.<sup>27,28</sup> Contudo, a técnica possui algumas limitações como, precursores metálicos com baixo ponto de fusão e baixa uniformidade de espessura de filme depositado. Para a configuração experimental

dos componentes que compõem a metalizadora deve ser adequada, o que permitirá um melhor controle da distância entre o precursor metálico (espiras ou cadinhos contendo o metal precursor) e o porta amostra contendo os substratos melhorando a eficiência de deposição.<sup>24</sup> Ademais, essa técnica é restrita a precursores metálicos com baixo ponto de fusão e sua compatibilidade com o material condutor das espiras ou cadinho,<sup>24</sup> tornando-a atraente para a aplicação de metalização de Al. Este tipo de metalização é um dos métodos mais tradicionais e possui vantagens como alta taxa de deposição podendo ser escalonado com facilidade e ser aplicado em uma grande quantidade de substratos diferentes como por exemplo: metais, vidro e polímeros.<sup>28</sup> Outras vantagens são baixo custo, facilidade de montagem e a eficiência energética.<sup>27</sup> O filamento condutor pode ser uma espiral ou cadinho de tungstênio contendo o material que será fundido para evaporação.<sup>27</sup>

Neste estudo se descreve a montagem de uma metalizadora a partir de equipamentos e peças de fácil obtenção e fabricação, bem como a investigação da uniformidade e regularidade do filme metálico depositado sobre substratos de vidro e subsequente formação de filmes de AAO sobre estes substratos evidenciando potenciais aplicações tecnológicas em diferentes áreas como dispositivos optoeletrônicos,<sup>29</sup> pseudocapacitores de alto desempenho,<sup>30</sup> e deposições em substrato de cristal de quartzo com utilização em microbalança.<sup>31,32</sup> O AAO é transparente na região do visível, o que associada as suas propriedades intrínsecas,<sup>33</sup> o torna um excelente candidato para ancoragem de substâncias visando aplicações em sensores ópticos.<sup>34,35</sup> Ademais, o estudo descrito neste trabalho pode ser expandido para diversas aplicações que utilizam deposições de alumínio sobre outros tipos metais, óxidos, cerâmicas ou até mesmo polímeros, aumentando a diversidade de aplicações possíveis.<sup>27</sup> Esse tipo de deposição favorece a construção de máscaras litográficas, colocadas previamente sob o substrato antes da metalização. Finalmente, dependendo do formato e tamanho da área metalizada é possível ainda efetuar a anodização desse filme

de Al e obter sobre o substrato as vantagens associadas as propriedades dos filmes de AAO.<sup>17,18</sup>

A quantidade de alumínio utilizada, a posição dos filetes de alumínio fixados no filamento de tungstênio e a posição do substrato de vidro no porta amostra foram avaliados. A morfologia dos filmes de AAO formados a partir do substrato de Al sobre o vidro também foi investigada. A metodologia empregada pode ser expandida para diversas áreas de interesse em que se busca a utilização do AAO para diversas aplicações.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1. Construção da metalizadora

A metalizadora foi construída a partir de alguns equipamentos que já estavam disponíveis no laboratório, como por exemplo, bomba de vácuo por difusão a óleo, bomba de palhetas rotativas, sendo necessária a aquisição, e fabricação, de poucas peças para finalização de sua montagem.

O sistema de metalização é composto por três unidades básicas: o sistema de baixa pressão, o sistema resistivo/elétrico e o sistema de monitoramento dos parâmetros experimentais. O diagrama geral dos principais componentes da metalizadora está ilustrado na Figura 1-a. O sistema de baixa pressão é composto por duas bombas, uma bomba de vácuo primário de paletas rotativas e outra bomba de vácuo secundário por difusão a óleo, além de suas respectivas tubulações e conexões, com uma válvula que alterna suas ativações possibilitando a comutação da câmara para a bomba de difusão a óleo e vice-versa.

O sistema elétrico é composto por um transformador (trafo) com entrada 127/220 V AC e saída 50 V AC, um variador de tensão elétrica (Variac), hastes metálicas, conectores do filamento e o filamento de tungstênio, além dos condutores elétricos. A associação do variador de tensão com o transformador permite a regulagem de baixas tensões

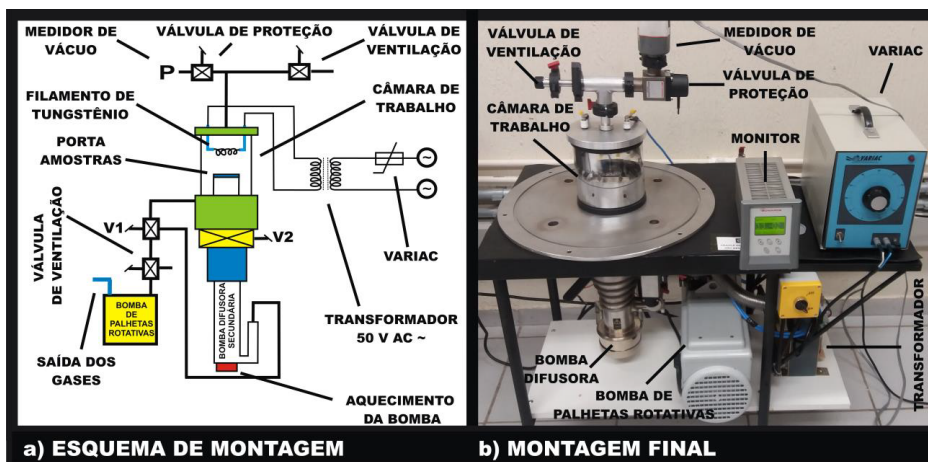


Figura 1. (a) Diagrama geral dos principais componentes da metalizadora e (b) imagem da metalizadora

(>10 V AC),<sup>27</sup> ideais para a o fornecimento de energia para o aquecimento do filamento espiral resistivo. O filamento de tungstênio utilizado foi da marca Lesker® e suas características são: bitola do arame de 1,7 mm, diâmetro das espiras 8 mm e 50 mm para o seu comprimento total. O sistema de monitoramento é constituído por um sensor de vácuo de membrana capacitiva (Edwards®) e um monitor onde é possível acompanhar a pressão interna da câmara durante o processo.

Uma mesa estruturada metálica de aço foi utilizada para disposição dos componentes do sistema. A Figura 1-a ilustra o esquema de montagem da metalizadora e a Figura 1-b a imagem do sistema após a montagem.

Como já relatado, para ocorrer a evaporação com mais eficiência é necessária uma baixa pressão no interior da câmara para possibilitar o “livre caminho médio”, permitindo que as partículas evaporadas tenham poucas colisões de gás residual.<sup>27</sup> Mesmo com os relatos de algumas desvantagens da metalização resistiva como a baixa uniformidade de espessuras descritas na literatura,<sup>24,27</sup> foi decidido utilizar uma câmara com tamanho reduzido, para garantir a eficiência do sistema de vácuo. Por isso projetou-se a câmara com um menor volume possível, o suficiente para abranger todos os componentes e as hastes verticais do contato elétrico de forma a atingir a pressão adequada em menor tempo. A câmara de vidro utilizada consiste em um tubo de vidro borossilicato (Duran®) com diâmetro de 150 mm e 150 mm de altura e espessura de 5 mm. A tampa e a conexão especial são confeccionadas em alumínio, por ser um material leve e de baixo custo, como ilustrado na Figura 2. A vedação entre a conexão roscada e a tampa na parte superior é feita utilizando-se um anel *o-ring* de borrada nitrílica. Já a vedação entre a tampa e o vidro é feita com borracha, sendo as frestas eliminadas com poliuretano pastoso.

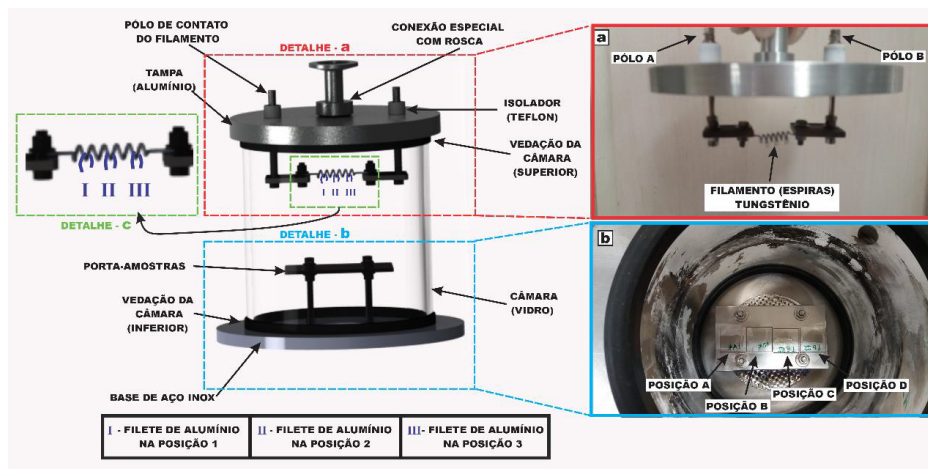
## 2.2. Preparação e funcionamento da metalizadora

Para o funcionamento adequado, alguns cuidados são necessários na utilização da metalizadora, como a verificação da temperatura da água (27 °C) e do sistema de circulação responsável pelo arrefecimento da bomba, de forma a não prejudicar a qualidade do óleo e a eficiência do sistema de vácuo. Além disso, a câmara de trabalho deve estar limpa, isenta de partículas estranhas ao processo, gorduras e outros tipos de substâncias indesejadas para evitar a perda de eficiência das bombas de vácuo e, principalmente, evitar a contaminação do filme metálico a ser depositado.

Lâminas de vidro para microscópio (20 x 20 x 0,82 mm) foram utilizadas como substrato para deposição do filme metálico de alumínio.

Para eliminar possíveis contaminações durante a metalização, os substratos passaram por limpeza em solução de água destilada com detergente (Det Limp S32, Chemco) em concentração de 20 g/L. Os substratos de vidro permaneceram imersos na solução por 10 minutos. Em seguida, as peças mergulhadas nessa mesma solução foram colocadas sob ação de uma cuba ultrassônica por 480 s.<sup>36</sup> Posteriormente os substratos de vidro foram imersos em acetona pura, colocados sob ação de cuba ultrassônica por 480 s. Por fim, foi substituída a acetona pelo álcool isopropílico, com imersão dos substratos permanecendo em cuba ultrassônica por 480 s.<sup>36</sup> Após cada troca de reagentes, e ao final do processo, as amostras passaram por vigoroso enxague com água destilada. Antes de serem estocados para uso, os substratos de vidro foram secos com auxílio de um soprador térmico em temperatura aproximadamente de 100 °C por 10 minutos.<sup>36</sup>

Em relação aos filetes de alumínio, inicialmente foi testado o alumínio (comercial) de baixa pureza, no entanto, não foi obtida uma metalização homogênea, concentrando resíduos de impurezas nas espiras do filamento. Por isso,



**Figura 2.** Ilustração esquemática da câmara de trabalho e seus componentes, em a) desenho 3D e a foto da tampa mostrando os contatos elétricos e o filamento de tungstênio. À esquerda no detalhe (c), desenho dos filamentos de alumínio em formato “U” fixadas nas posições I, II e III do filamento; em (b) vista lateral e superior da câmara ilustrando o porta amostra e as posições (A – D) dos substratos de vidro a serem metalizadas. À direita no detalhe (b), a disposição dos substratos de vidro no porta amostra. Legenda: definição dos filetes de Al e suas respectivas posições

foi adotado como agente de metalização, tiras de alumínio ultrapuro 99,99 % (Alfa Aesar) cortados em dimensões de 12,0 x 2,5 x 0,5 obedecendo o mesmo procedimento de limpeza que os substratos de vidro.<sup>37</sup>

Os filetes de alumínio foram moldados em forma de “U” para facilitar sua fixação nas espiras do filamento de tungstênio. A Figura 2-a ilustra o posicionamento dos filetes de alumínio no filamento. As placas de vidro foram posicionadas sobre o porta-amostra, em quatro posições diferentes (posições A, B, C e D) de modo que ficassem no sentido longitudinal do filamento, conforme Figura 2-b.

A pressão necessária para a metalização varia em torno de ( $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  Torr),<sup>26,27</sup> e, portanto, para alcançar essa pressão foi necessária a utilização de uma bomba por difusão a óleo (Tabela 1). Em relação à evaporação resistiva, a tensão (alternada) no filamento é inferior a 10 V, de acordo com a pressão obtida na câmara.<sup>27</sup> O tempo de deposição foi determinado experimentalmente, após o filme ser completamente metalizado. Períodos de deposição maiores que 50 segundos nessas condições tornaram o filme mais escuro e sem brilho e por esse motivo o tempo de metalização foi mantido em 40 segundos.

O Variac foi conectada na rede elétrica e sua saída foi conectada na entrada do transformador. Na saída do transformador foi conectada o filamento de tungstênio. As condições para atingir a fusão do Al nesse trabalho estão descritas na Tabela 1.

Para a medida de espessura dos filmes foi colocada uma fita termo resistente Kapton® (2 x 5 mm) colada nas laterais do substrato de vidro. Essa fita foi removida após a metalização da superfície, formando um degrau no filme para a determinação da espessura por perfilometria. Foram realizadas 3 medidas em cada amostra, duas nas extremidades do filme e uma em seu centro. Para as medidas de espessura do filme foi utilizado um perfilômetro de varredura por sonda (Veeco DEKTAK 150).

As metalizações foram divididas em 3 categorias de deposição, cada uma de acordo com a quantidade de filetes de Al metalizados, (1 filete, 2 filetes e 3 filetes de Al), sendo 4 amostras por experimento, organizadas e posicionadas sobre o porta amostras (posições A-D), totalizando 12 amostras onde se investigou a quantidade de filetes fixadas no espiral de W e a qualidade de deposição sobre o substrato em função de sua posição sobre o porta amostra (posições A-D).

As deposições foram realizadas em etapa única para cada categoria de filamentos de Al, em triplicata. Após a finalização de cada etapa de evaporação todo o resíduo de Al

depositado nas paredes da câmara foi removido com álcool isopropílico. Isso permitiu uma análise da qualidade de deposição do Al sobre os substratos de vidro antes de iniciar o procedimento de formação de AAO sobre as amostras.

Para obtenção de uma camada suficientemente espessa, de maneira que possibilitasse a anodização do filme metálico de Al e formação do AAO sobre o substrato de vidro, o ciclo de metalização foi repetido 10 vezes consecutivas com a categoria de 3 filetes de alumínio para cada ciclo (maior quantidade possível de precursor de Al) e em 4 amostras posicionadas de acordo com o gabarito inicial.

A amostra obtida com o incremento de 10 ciclos de metalização foi conectada como o anodo de um reator de anodização e presa com fita de cobre para gerar contato elétrico já que o substrato de vidro é um isolante elétrico. Para garantir o contato elétrico, a fita de cobre foi soldada com solda eletrônica (estanho) conforme ilustrado na Figura 3.

As amostras metalizadas foram acondicionadas em embalagens poliméricas fechadas para não haver a contaminação do filme metálico depositado antes das caracterizações e da anodização.

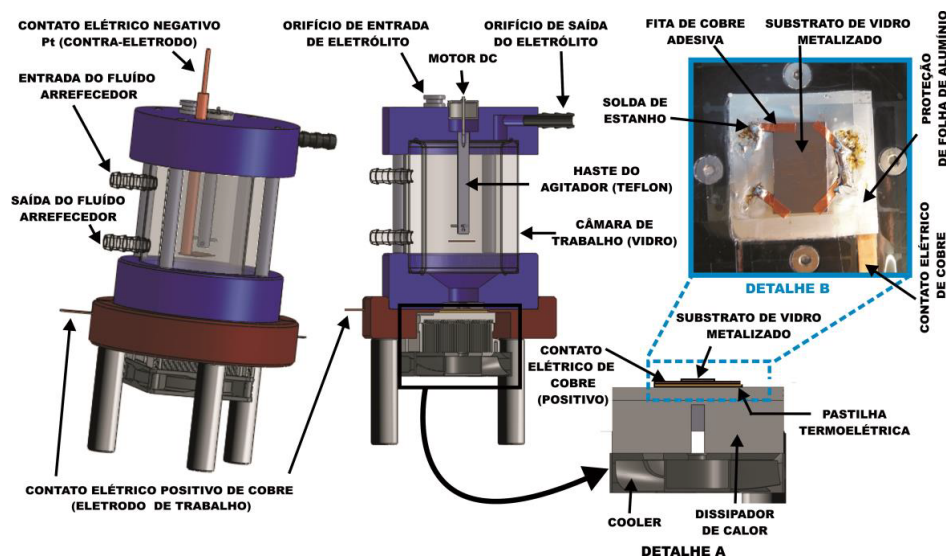
### 2.3. Anodização

Os filmes de alumínio depositados sobre os substratos de vidro foram lavados com água ultrapura e secas com gás nitrogênio. Em seguida as amostras foram anodizadas a tensão constante para fabricação dos filmes de AAO. Os experimentos foram executados em reator eletroquímico onde apenas uma das faces do substrato metálico está em contato com o eletrólito, enquanto a outra face permanece em contato com o sistema de super-resfriamento.<sup>38</sup> Uma descrição mais detalhada sobre o reator pode ser encontrado em Garcia *et al.*<sup>38</sup> A Figura 3 apresenta uma representação esquemática do reator de anodização utilizado. No detalhe A, é mostrada uma imagem de vista superior do filme do alumínio depositado sobre toda a extensão do substrato vidro, já com os contatos elétricos feitos pelas fitas adesivas de cobre, além de uma solda com estanho para garantir o contato entre a fita e a proteção de uma folha de alumínio (papel alumínio). Nesta configuração, o filme de alumínio sobre o vidro atua como anodo e sofre oxidação formando  $Al_2O_3$ , enquanto um eletrodo auxiliar de platina (contra-eletrodo) é utilizado como catodo. Foi utilizado um banho termostaticado para manter a temperatura do eletrólito constante durante a anodização. Uma fonte de tensão DC

**Tabela 1.** Condições experimentais utilizadas para as metalizações de alumínio

Tensão de entrada no Variac:	220 V AC
Tensão de saída do Variac e entrada no transformador:	40 V AC
Tensão de saída do transformador e entrada no resistor:	8 V AC
Tempo de deposição:	40 s
Agente metalizador:	Al ultrapuro 99,99 % (Alfa Aesar®)
Pressão da câmara:	$10^{-6}$ Torr





**Figura 3.** Esquema ilustrativo de um reator de anodização com sistema de resfriamento rápido no anodo. A seção transversal (no centro) mostra detalhadamente a montagem do reator e suas principais funções. No detalhe A (à direita) é mostrado o porta amostra em corte e o posicionamento dos componentes para anodização de substrato de vidro. No detalhe B, um pouco mais acima é mostrada uma foto da vista superior, detalhando o filme de alumínio depositado sobre toda a área do vidro a ser anodizado. Mais detalhes de funcionamento do reator podem ser obtidos em Garcia *et al.*<sup>38</sup>

(Keithley 2410 Source Meter – 1100 V e 21 W) foi utilizada para aplicação de tensão. Um registrador de sinal de tensão (*e-corder* 410 Edaq-Q) e o *software* Labview<sup>®</sup> foram utilizados para registrar os transientes de corrente durante a anodização potencioestática.

Levando-se em conta a fragilidade do filme metálico sobre um substrato de vidro, as condições para anodização foram escolhidas para se produzir uma anodização suave que não causasse defeitos de fratura ou queima do óxido por condições bruscas durante o processo.<sup>38,39</sup> Os processos de anodização foram realizados em condição de “*Mild anodization*”<sup>39,40</sup> aplicando-se a tensão de 40 V DC em solução de ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) 0,3 mol.L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich) em água ultrapura a uma temperatura de  $15,0 \pm 0,2$  °C.<sup>39</sup> Como eram desconhecidos os tempos de anodização de Al depositados por evaporação resistiva em substratos de vidro, neste trabalho, foram utilizadas condições típicas para substrato de chapa de Al em anodização suave. No trabalho de Lee *et al.*<sup>40</sup> os autores obtiveram espessuras de óxido de até 3,8  $\mu m$  em 2 horas de tratamento. Em relação ao tempo utilizado em nosso experimento, foi escolhido um período de tempo para obter um filme com a máxima oxidação possível e o esgotamento total do alumínio depositado sobre o vidro. Portanto, foi aplicado um tempo de tratamento de 10000 s (aproximadamente 2 h e 46 min), superior a um tempo médio de anodização.<sup>40</sup> A solução eletrolítica foi mantida em agitação branda e constante durante todo o experimento.

#### 2.4. Caracterização morfológica

O filme de alumínio depositado e o filme de óxido formado após o tratamento anódico foram caracterizados morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando equipamento de alta resolução FEI Quanta 650.

### 3. Resultados e Discussão

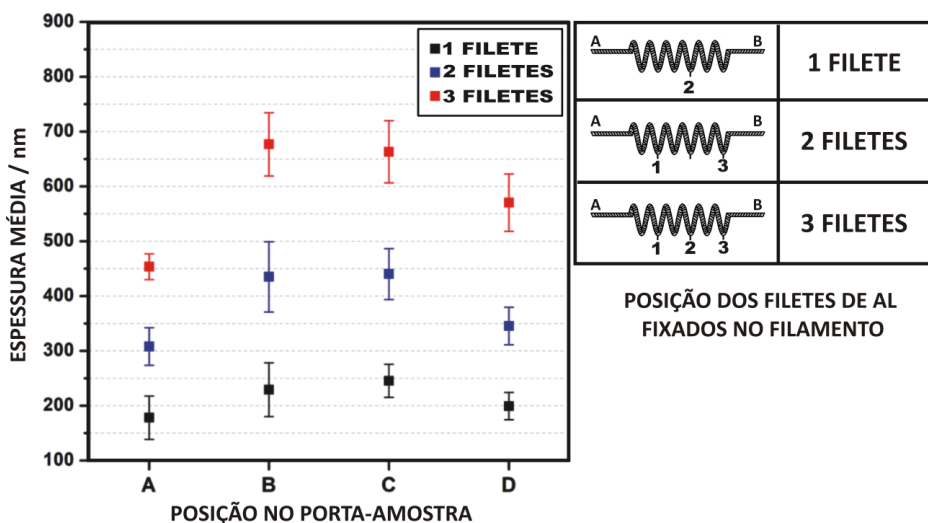
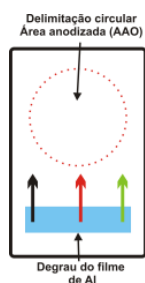
Inicialmente, para as medidas de espessura do filme de Al depositado, os substratos de vidro foram metalizados, seguindo os parâmetros e condições indicadas na Tabela 1, utilizando 3 quantidades de alumínio (1, 2 ou 3 filetes) fixados ao filamento de tungstênio. Após a metalização para cada quantidade de Al, a espessura dos filmes foi medida por perfilometria de sonda, em três locais distintos para cada amostra na região do degrau formado após a retirada da fita Kapton<sup>®</sup>, conforme indicado na figura esquerda dentro da Tabela 2. Os experimentos foram realizados em triplicata, totalizando nove amostras, três para cada quantidade de Al fixado ao filamento de W.

De acordo com a Tabela 2, amostras preparadas com um filete de Al fixado ao W apresentaram espessuras variando de 122 a 295 nm. No caso de amostras preparadas com dois filetes de Al, a espessura variou entre 268 e 515 nm. Já para deposições com três filetes de Al, obteve-se uma espessura média no intervalo entre 419 e 757 nm. Os resultados são coerentes indicando que com o aumento da quantidade de Al, uma maior quantidade de Al é depositada levando à formação de filmes mais espessos. Todavia, ao analisar a quantidade de filetes de Al em relação ao seu posicionamento quanto aos substratos de vidro sobre o porta-amostras, é possível observar uma influência na espessura dos filmes de Al formados, com filmes mais finos na posição A. Os resultados compilados, com os respectivos desvios padrão estão apresentados na Figura 4 indicando a espessura média dos filmes de Al depositados em função do posicionamento dos substratos sobre o porta-amostras (A-D).

É possível observar na Figura 4 que as posições centrais no porta-amostra (posições B e C) são as que demonstraram depósitos de filmes de Al com maior espessura. Os

**Tabela 2.** Resultados das medidas da altura do filme de alumínio metalizado sobre os substratos de vidro (9 amostras), obtidos por perfilometria de sonda. Os resultados estão divididos por categoria conforme a quantidade de filetes fixados no filamento e o posicionamento dos substratos de vidro no porta amostras (A-D). No desenho ao lado esquerdo, as setas coloridas indicam o percurso da sonda do perfilômetro sobre o filme de Al depositado passando por cima do degrau formado pela fita de Kapton® (região azul)

1 Filete de Al				2 Filetes de Al				3 Filetes de Al			
Posição A	Posição B	Posição C	Posição D	Posição A	Posição B	Posição C	Posição D	Posição A	Posição B	Posição C	Posição D
nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
122,11	178,98	223,6	202,29	375,67	476,79	478,97	383,14	419,38	684,3	577,45	510,22
184,84	192,22	224,63	175,61	308,06	482,56	475,95	366,41	473,29	695,83	617,22	533,24
133,84	183,11	211,9	171,7	348,32	500,23	462,02	398,4	450,89	611,11	628,92	522,3
160,08	182,39	203,76	185,81	306,5	376,9	419,68	293,64	427,46	756,04	665,36	536,18
152,79	201,31	260,45	197,02	298,6	368,21	367,53	306,94	481,4	757,49	629,42	601,2
151,36	215,69	231,19	193,25	268,64	340,82	361,32	326,49	485,55	708,43	658,4	579,12
227,64	295,16	291,93	261,67	296,62	455,1	465,44	355,15	445,29	641,79	731,09	559,94
235,06	277,64	267,95	207,7	296,54	515,15	478,78	339,39	439,33	624,33	721,71	628,69
207,03	283,33	270,68	199,01	272,67	401,44	452,15	338,2	460,27	613,04	739,64	664,47



**Figura 4.** Espessuras médias e desvio padrão dos filmes de alumínio depositados em função da posição do substrato de vidro (A-D) sobre o porta amostra, separados pelas quantidades de Al (1, 2 e 3 filetes) fixados no filamento de W. À direita em destaque, indicação da posição (1-3) dos filetes fixados nas espiras do filamento de tungstênio

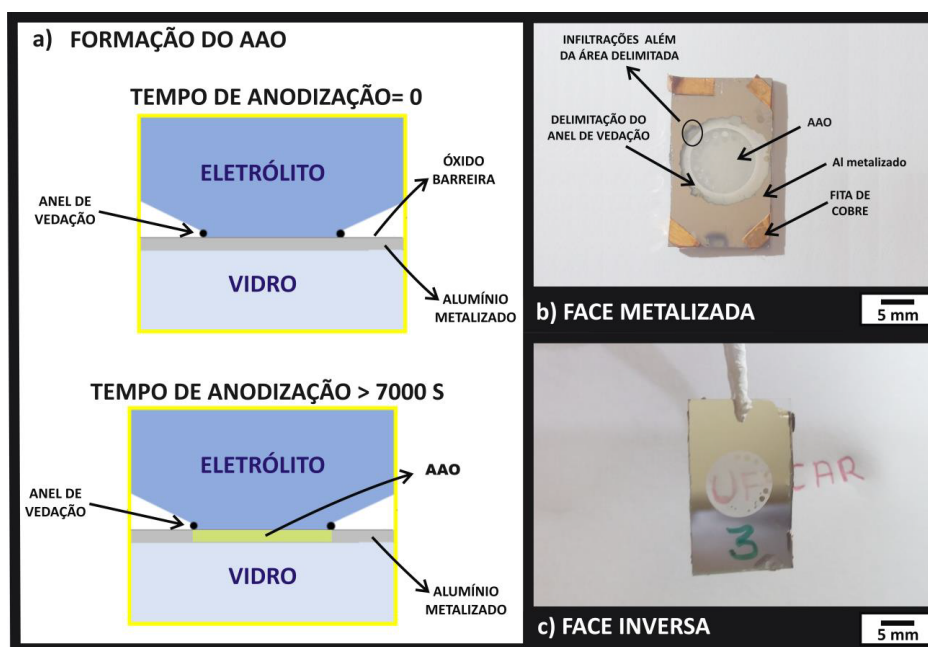
substratos de vidro posicionados nas extremidades do porta-amostra tendem a apresentar filmes com menor espessura independentemente da quantidade de filetes de Al utilizados. Os resultados demonstraram coerência em relação à quantidade de Al fixado nos filamentos, ou seja, quanto maior a quantidade de filetes, maior a espessura dos filmes depositados. Outra característica evidente é a dependência geométrica do sistema, que ocasiona uma maior taxa de deposição dentro do cone de evaporação do Al, havendo maior prevalência desse elemento ao volatilizar no centro do reator (Posições B e C).

Esses resultados iniciais demonstraram a possibilidade de obtenção de filmes de Al depositados sobre vidro e como suas características morfológicas foram influenciadas pelas variáveis de deposição na câmara, como quantidade de Al fixado no filamento e posicionamento dos substratos de

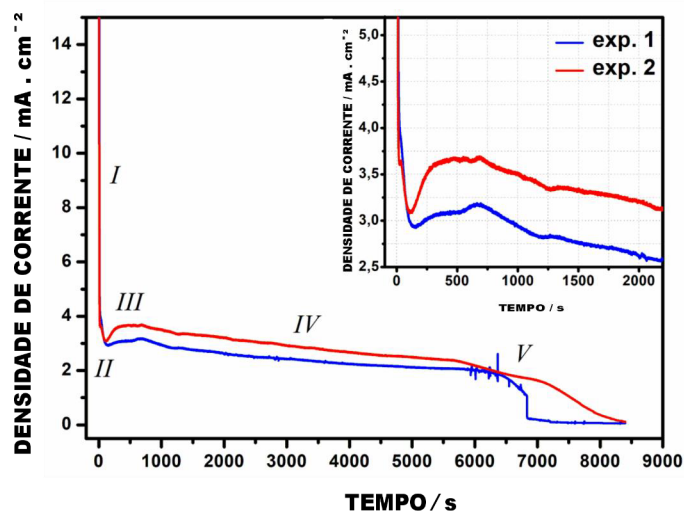
vidro sobre o porta-amostra. A etapa seguinte empregou um filme de Al depositado com uma espessura maior para permitir um pós tratamento anódico para a obtenção das nanoestruturas de AAO. Um anel de vedação *o-ring* foi utilizado para delimitar uma área circular anodizada, de 7 mm de diâmetro, que ficou em contato com a solução eletrolítica. A região fora do *o-ring* foi responsável pelo contato elétrico com o sistema de retificação externa. A anodização foi realizada em ácido oxálico 0,3 mol L<sup>-1</sup> a 40 V por 10.000 s.<sup>39,40</sup> Nestas condições, quase a totalidade do alumínio em contato com a solução eletrolítica é convertida em AAO. A Figura 5 (a) ilustra a região da amostra em contato com o eletrólito no reator eletroquímico no início da anodização ( $t = 0$  s) quando o depósito metálico está intacto e apenas recoberto por uma fina camada de óxido barreira formada pela exposição do metal ao ar atmosférico.<sup>41</sup> Ao

final da anodização ( $t > 7.000$  s), como quase todo Al foi oxidado, tem-se a formação do AAO no centro da amostra. A área circular anodizada das amostras é transparente o que indica que restou pouquíssimo alumínio não oxidado durante a anodização, como pode ser visto na foto da amostra na Figura 5 (b). Nesta imagem, observa-se também algumas regiões de infiltrações da solução eletrolítica após a delimitação da circunferência com o anel de vedação. Na Figura 5 (c), a face oposta da amostra é apresentada, onde se observa no centro o filme transparente de AAO. A obtenção de filmes de AAO sobre substrato de vidro possibilita a aplicação desses materiais para construção de dispositivos ópticos, como sensores ópticos<sup>15,42</sup>.

A Figura 6 apresenta as curvas de anodização (tensão vs. tempo de anodização) registradas para duas amostras metalizadas obtidas nas mesmas condições de síntese. As duas curvas seguem o mesmo padrão de crescimento do AAO no regime potencioestático,<sup>41,43</sup> no entanto uma das curvas apresenta valores de densidade de corrente ligeiramente maiores ao longo do processo. No início do processo de formação de AAO conduzido em modo potencioestático, a densidade de corrente decresce rapidamente até atingir um mínimo que neste caso, foi observado em torno de  $3 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esse decréscimo inicial de corrente (trecho da curva indicado por *I* no gráfico) está associado com o espessamento da fina camada de filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compacto chamada de óxido barreira.<sup>41</sup>



**Figura 5.** (a) Ilustração esquemática da seção transversal do reator de anodização com detalhe da amostra de alumínio depositado sobre vidro na região que está em contato com eletrólito no reator eletroquímico, ao início (tempo de anodização = 0) e ao final da anodização (tempo de anodização > 7000 s). (b) Fotografia superior da amostra anodizada (face metálica de Al) com a formação do AAO (área circular) no centro após a anodização. (c) Fotografia da face reversa da amostra do AAO vista pelo lado do substrato de vidro

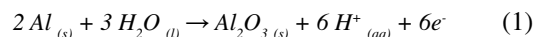


**Figura 6.** Curvas de anodização das amostras metalizadas de alumínio sobre vidro obtidas em ácido oxálico  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  a  $40 \text{ V}$  por  $10.000 \text{ s}$  e  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . No detalhe está ilustrada a região ampliada do transiente de tensão até  $2000 \text{ s}$ .



Na região indicada por *II* (Figura 6), a densidade de corrente atinge um valor mínimo e começa a aumentar devido à formação dos primeiros pontos de infiltração no óxido barreira formados pela dissolução assistida pelo campo elétrico do óxido. Após atingir esse mínimo local, a densidade de corrente aumenta suavemente até atingir um máximo local em torno de 3,0 – 3,8 mA cm<sup>-2</sup> na região *III* devido à formação e alargamento do diâmetro dos poros da camada de alumina originados pela dinâmica de dissolução assistida pelo campo elétrico em pontos específicos e pela formação contínua da camada barreira na parte inferior do óxido em contato com o metal ainda renascente sendo oxidado. Após esse ponto máximo local, a densidade de corrente decresce suavemente, indicando que o alongamento dos poros (aumento em profundidade dos nanocanais) não prossegue com tanta eficiência, seja por causa do aumento da distância para troca iônica entre Al e eletrólito (limite difusional), devido ao crescimento do óxido ou estreitamento dos canais.<sup>44</sup> Em anodização de chapas de Al puro, (não obtidos por metalização) com espessuras bem maiores que as depositadas neste trabalho, as curvas de densidade de corrente tendem a se estabilizar (região *IV*), conhecido como estado estacionário, ou seja, patamar de equilíbrio entre formação e dissolução do óxido.<sup>2</sup> No entanto, neste caso, foi observada a diminuição gradativa na densidade de corrente (região *IV*) da Figura 6, demonstrando a diminuição do equilíbrio, e provavelmente associada ao consumo e esgotamento do filme de alumínio metálico

(Al) depositado sobre o vidro ou grande parte dele sendo convertido em íons Al<sup>3+</sup>, formando a alumina anódica porosa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Foi possível observar nas micrografias mostradas na Figura 7 (g, h, i) a formação de grandes áreas com poros uniformes em destaque na Figura 7i. O decaimento da densidade de corrente (região *IV*) da Figura 6, também pode estar associado às imperfeições da superfície do depósito metálico. A reação química envolvida no processo está descrita na equação 1.



Considerando os valores médios de espessura do filme de alumínio após cada metalização, como visto na Figura 4, ao final de uma sequência de 10 deposições, seria possível estimar uma espessura final entre 4 e 7,5 μm. No entanto, para sanar as dúvidas sobre a estimativa, após as 10 metalizações com 3 filetes de Al, foram realizadas medidas de perfilometria nas amostras das posições B e C, obtendo as espessuras médias de 7,7 μm e 6,6 μm respectivamente. Desta forma, os resultados indicam que o tempo de anodização utilizado, 10.000 s, foi suficiente para anodizar praticamente todo o alumínio depositado. Oscilações de densidade de corrente observadas no experimento 1 (filme metalizado com menor espessura, obtido na posição C do porta-amostra) após 6.000 s (região *V*) dão indícios de esgotamento do material disponível para anodização em algumas regiões do depósito metálico

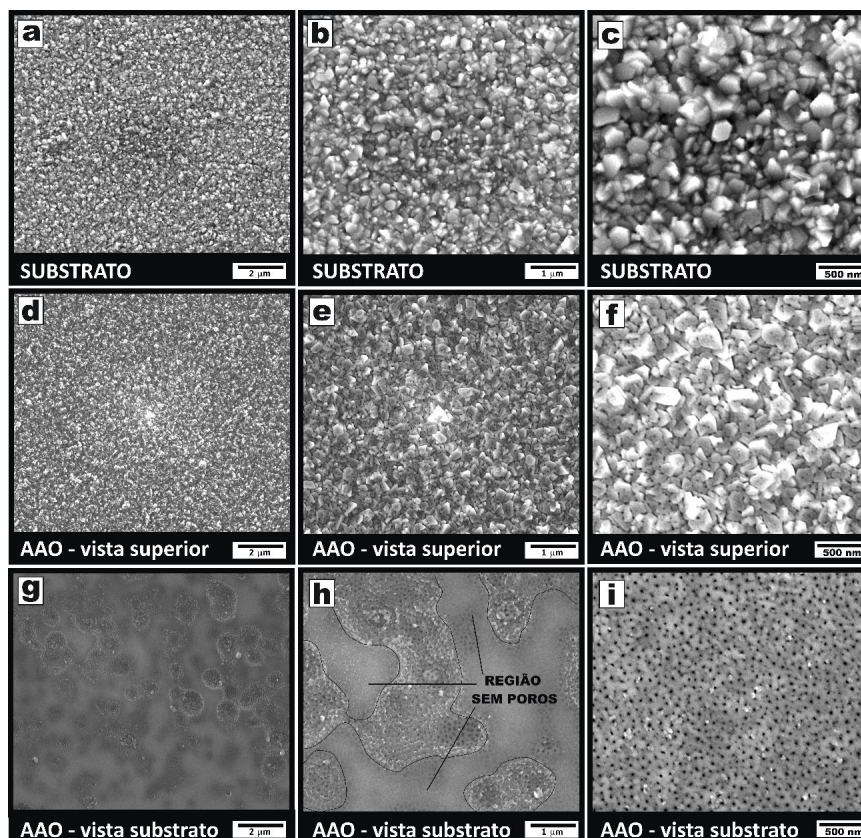


Figura 7. Micrografias obtidas por MEV em diferentes ampliações da vista superior do substrato (filme de Al) metálico antes da anodização (a, b, c), o filme de AAO formado depois da anodização (d, e, f). Já (g, h, i) são micrografias da base do AAO, ou seja, vista da parte inferior do filme.



demonstrando que os transportes iônico e eletrônico sofrem influência da morfologia do depósito. Esse efeito é mais evidente na comparação de ambas as amostras, onde a diferença no perfil das duas curvas nesta etapa pode estar associada à heterogeneidade de espessura dos filmes. Na conversão do metal em óxido, podemos observar que o metal do experimento 1 se esgotou em menos tempo que do experimento 2 que é a amostra maior espessura de Al depositado na posição B do porta-amostra. Na amostra do experimento 2, o decaimento de densidade de corrente apresenta-se mais suave ao contrário da outra, que mostrou um decaimento de densidade de corrente abrupto em torno de 6.800 s. O decaimento abrupto pode estar relacionado a heterogeneidade na formação do óxido (formação de ilhas sem poros) no interior do óxido, levantando a hipótese de haver resquícios de metal ainda não oxidado e preferência de oxidação em regiões onde o transporte iônico associado a anodização é mais efetivo. Já as pequenas oscilações da densidade de corrente observadas antes do decaimento abrupto, são resultados de infiltrações de eletrólito próximo a região de vedação do anel de vedação (*o-ring*), como pode ser observado na Figura 5 (b).

Micrografias da superfície do filme metálico de alumínio depositado obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em diferentes ampliações podem ser observadas na Figura 7 (a, b, c). As micrografias indicam que o depósito de alumínio formado por metalização apresenta uma estrutura rugosa irregular, com grânulos de diferentes tamanhos distribuídos em toda a superfície. Para a obtenção do AAO, uma etapa de pré-tratamento dos substratos normalmente é empregada, como o eletropolimento<sup>41,45</sup> para melhorar a estrutura dos nanoporos de alumina anódica. Apesar de visualmente o filme de alumínio metalizado aparentar um determinado brilho, a superfície não é totalmente regular e isso pode fazer com que o filme de óxido formado também cresça de forma irregular. Como não houve esse pré-tratamento nas amostras, as irregularidades observadas foram transmitidas ao filme de AAO, demonstrado pelas micrografias das vistas superiores das amostras.

A vista superior do AAO revela a formação de poros em meio a estrutura granular remanescente do alumínio metalizado, como se observa nas Figuras 7 (d, e, f), que mostram o topo do filme de óxido, isto é, a interface anodizada em contato com o eletrólito. É possível notar também que os grãos anodizados são mais facetados que os grãos do substrato, isto é, são mais planos do que os grãos do alumínio metálico antes da anodização. Isso pode estar associado à dissolução química e anódica do processo de anodização<sup>41,44</sup> que funciona como um tipo de eletropolimento, tornando as arestas dos grânulos mais suaves.

As Figuras 7 (g, h, i) apresentam as micrografias de regiões da base do filme de AAO, isto é, da interface do óxido em contato com o vidro. As amostras foram obtidas destacando os filmes do substrato de vidro e analisada a parte inferior logo em contato com o vidro. Nas micrografias Figura 7 (g, h) foi observada uma estrutura heterogênea,

com regiões de domínio da estrutura nanoporosa e outras com a ausência de nanoporos. As regiões que possuem os nanoporos Figura 7 (i), indicam que, mesmo com a rugosidade superficial do filme de Al, houve tendência de reorganização na parte inferior (base) mais próximo ao substrato de vidro e que o processo de anodização esgotou o metal útil para a conversão em óxido poroso.

Por outro lado, as regiões de domínio onde os nanoporos não estão presentes, indicam alguns resquícios do filme de Al remanescente. Algumas possibilidades podem ser apontadas e que resultaram nessas características: pode ter havido insuficiência de contato elétrico em algumas regiões do depósito metálico; a presença de dois grupos de domínios pode ter sido facilitado pelas possíveis irregularidades na superfície do substrato de vidro; o alumínio depositado sobre os picos (regiões mais altas do substrato) pode ter sido anodizado mais rapidamente e conseqüentemente não houve tempo para que o alumínio depositado sobre os vales tivesse o contato elétrico suficiente para concluir a formação dos poros nesses locais.

Mesmo com a alta porosidade e rugosidade do filme metálico, típicos de aglomeração de partículas, os resultados revelam que a anodização levou à formação de pequenos poros na parte superficial (topo) enquanto na parte inferior houve a formação de poros mais regulares e ordenados (base). Todavia as micrografias reforçam a hipótese de que a parte do filme de óxido mais próxima do substrato de vidro, tem maior ordenamento dos poros por consequência da maior homogeneidade da camada de Al na parte inferior, enquanto que a superfície é mais rugosa e por isso os poros também são mais desordenados. Além disso, tratamentos por anodização por tempos prolongados permitem o rearranjo e o alto-ordenamento dos poros localizados na base.<sup>39,46,47</sup>

Uma etapa posterior de abertura de poros pode ser empregada caso se deseja revelar a estrutura interna mais regular dos nanoporos. Esse procedimento não foi realizado nesse trabalho.

#### 4. Conclusões

Foi realizada a montagem de um equipamento de baixo custo e seu funcionamento verificado a partir da otimização das condições experimentais. Apesar dos relatos na literatura de baixa homogeneidade nas espessuras dos filmes metálicos obtidos por evaporação resistiva, foi obtida uma boa homogeneidade de espessura dos filmes metalizados, principalmente para as posições centrais do porta-amostras. Com o aproveitamento dessas posições, após 10 ciclos consecutivos de metalização sobre as mesmas amostras, foi alcançada uma espessura total de 7,7  $\mu\text{m}$  e 6,6  $\mu\text{m}$  para as posições centrais, respectivamente. Essa espessura foi suficiente para formar um filme de AAO considerável em regime de anodização suave, sobre o substrato de vidro. Foi possível obter amostras de AAO sobre um substrato de características isolantes (vidro), podendo ser empregados em

outros tipos de materiais e aplicações. Houve praticamente o esgotamento de todo alumínio disponível para anodização e o tempo necessário para a anodização completa do filme alumínio foi entre 6800 s e 7500 s.

Nas regiões onde houve a formação de poros, foi constatado o rearranjo dos poros em relação à parte superior do filme de AAO. As possíveis imperfeições do vidro podem ter contribuído para a formação não homogênea dos poros, formando as “ilhas” de material com ausência de poros.

## Agradecimentos

Pesquisa apoiada pelo LNNano– Laboratório Nacional de Nanotecnologia (CNPEM/MCTI) no uso da instalação aberta [Microscopia Eletrônica Thermo Fisher Scientific Quanta 650 FEG] e pelas agências de fomento CAPES (Financial Code 001), CNPq (#443125/2014-7) e FAPESP (#2010/10813-0).

## Referências Bibliográficas

1. Trivinho-Strixino, F.; Santos, J. S.; Souza Sikora, M.; Em *Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials*; Da Róz, A. L.; Ferreira M.; de Lima Leite F.; Oliveira O. N.; editors. William Andrew Publishing: Nova Iorque, 2017, cap. 3.
2. Santos, A.; Nanoporous anodic alumina photonic crystals: fundamentals, developments and perspectives. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 5581. [CrossRef]
3. Bocchetta, P.; Iontropic Gelation of Chitosan for Next-Generation Composite Proton Conducting Flat Structures. *Molecules* **2020**, *25*, 1632. [CrossRef] [PubMed]
4. Vorozhtsova, M.; Drbohlavova, J.; Hubalek, J.; Em *Microsensors*, InTech: Rijeka, 2011, cap. 6.
5. Rath, A.; Theato, P.; Advanced AAO Templating of Nanostructured Stimuli-Responsive Polymers: Hype or Hope? *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1902959. [CrossRef]
6. Lee, W.; Scholz, R.; Nielsch, K.; Gösele, U.; A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes. *Angewandte Chemie* **2005**, *44*, 6050. [CrossRef]
7. Bocchetta, P.; Santamaria, M.; di quarto, F.; Preparation of Large Area Anodic Alumina Membranes and their Application to Thin Film Fuel Cell. *Journal of Materials Science and Technology* **2014**, *1*. [CrossRef]
8. Qiao, N.; Nong, Y.; Liu, N.; Liang, Y.; Heterogeneous catalyst of porous anodic aluminum oxide with Al substrate supported metal nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *225*, 458. [CrossRef]
9. Assaud, L.; Monyoncho, E.; Pitzschel, K.; Allagui, A.; Petit, M.; Hanbücken, M.; Baranova, E. A.; Santinacci, L.; 3D-nanoarchitected Pd/Ni catalysts prepared by atomic layer deposition for the electrooxidation of formic acid. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, *5*, 162. [CrossRef]
10. Zimer, A.; Machado, M.; Dalla Costa Jr, L.; Ike, P.; Lemma, M.; Yamamoto, C. F.; Ferreira, C. F.; Souza, D. H. F.; de Oliveira, C. R.; Pereira, E. C.; Porous anodic alumina membranes for water ultrafiltration using a low cost aluminum substrate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, *15*, 6526. [CrossRef]
11. Zimer, A.; Machado, M.; Júnior, L.; Ike, P.; Iemma, M.; Yamamoto, C. F.; Ferreira, C. F.; Souza, D. H. F.; de Oliveira, C. R.; Pereira, E. C.; Optimized Porous Anodic Alumina Membranes for Water Ultrafiltration of Pathogenic Bacteria (E. coli). *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2016**, *16*, 6526. [CrossRef] [PubMed]
12. Jeon, G.; Yang, S. Y.; Byun, J.; Kim, J. K.; Electrically Actuable Smart Nanoporous Membrane for Pulsatile Drug Release. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1284. [CrossRef]
13. Porta-I-Batalla, M.; Xifré-Pérez, E.; Eckstein, C.; Ferré-Borrull, J.; Marsal, L. F. 3D Nanoporous Anodic Alumina Structures for Sustained Drug Release. *Nanomaterials* **2017**, *7*. [CrossRef] [PubMed]
14. Kumeria, T.; Santos, A.; Losic, D.; Ultrasensitive Nanoporous Interferometric Sensor for Label-Free Detection of Gold(III) Ions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 11783. [CrossRef]
15. Ferro, L. M. M.; Ferreira, M.; Trivinho-Strixino, F.; GOx LbL Based Film Growth over Porous Alumina (PA) Followed by Diffuse Reflectance Spectroscopy. *MRS Proceedings* **2015**, *mrss15-2131989*. [CrossRef]
16. Ma, Y.; Kaczynski, J.; Ranacher, C.; Roshanghias, A.; Zauner, M.; Abasahl, B.; Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging. *Microelectronic Engineering* **2018**, *198*, 29. [CrossRef]
17. Sulka, G. D.; *Nanostructured Anodic Metal Oxides*, Elsevier: Amsterdam, 2020.
18. Santos, J. S.; Araújo, P. S.; Pissolitto, Y. B.; Lopes, P. P.; Simon, A. P.; Sikora, M. S.; Trivinho-Strixino, F.; The Use of Anodic Oxides in Practical and Sustainable Devices for Energy Conversion and Storage. *Materials* **2021**, *14*, 383. [CrossRef]
19. Yushkov, Y. G.; Oks, E. M.; Tyunkov, A. V.; Corbella, C.; Zolotukhin, D. B.; Deposition of boron-containing coatings by electron-beam evaporation of boron-containing targets. *Ceramics International*. **2020**, *46*, 4519. [CrossRef]
20. Rigi, V. J. C.; Jayaraj, M. K.; Saji, K. J.; Envisaging radio frequency magnetron sputtering as an efficient method for large scale deposition of homogeneous two dimensional MoS<sub>2</sub>. *Applied Surface Science* **2020**, *529*, 147158. [CrossRef]
21. Mickan, M.; Coddet, P.; Vulliet, J.; Caillard, A.; Sauvage, T.; Thomann, A.-L.; Optimized magnetron sputtering process for the deposition of gadolinia doped ceria layers with controlled structural properties. *Surface and Coatings Technology* **2020**, *398*, 126095. [CrossRef]
22. Gaponova, D. A.; Rodyakina, R. V.; Gudenko, A. V.; Sliva, A. P.; Shcherbakov, A. V.; Effect of reheating zones in additive manufacturing by means of electron beam metal wire deposition method. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* **2020**, *28*, 68. [CrossRef]
23. Palsaniya, S.; Nemade, H. B.; Dasmahapatra, A. K.; Heterostructured Layer Growth of Polyaniline by Vacuum Thermal Evaporation and Fabrication of Thin-Film Capacitors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 27959. [CrossRef]

24. Steinbeiss, E.; Em *Thin Film Deposition Techniques (PVD)*; Ziese, M.; Thornton M. J.; editors. Springer: Berlin, 2001, cap. 1.
25. Vossen, J. L.; Kern, W.; *Thin Film Processes II*, 1st Edition, Academic Press: San Diego, 1991.
26. Farris, S.; Em *Main Manufacturing Processes for Food Packaging Materials*. Elsevier: Amsterdam, 2016, cap. 2.
27. Mattox, D. M.; *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier Science: Amsterdam, 2010.
28. Koskinen, J.; Em *Cathodic-Arc and Thermal-Evaporation Deposition*; 2014, cap. 2.
29. Kang, G.; Bae, K.; Nam, M.; Ko, D.-H.; Kim, K.; Padilla, W. J.; Broadband and ultrahigh optical haze thin films with self-aggregated alumina nanowire bundles for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 2650. [[CrossRef](#)].
30. Gao, Y.; Lin, Y.; Peng, Z.; Zhou, Q.; Fan, Z.; Accelerating Ion Diffusion with Unique Three-dimensionally Interconnected Nanopores for Self-membrane High-performance Pseudocapacitor. *Nanoscale* **2017**, *9*, 18311. [[CrossRef](#)].
31. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M.; Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. *Química Nova* **2000**, *23*, 664. [[CrossRef](#)].
32. Ispas, A.; Bund, A.; Vrublevsky, I.; Investigations on current transients in porous alumina films during re-anodizing using the electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, *14*, 2121. [[CrossRef](#)].
33. Cantelli, L.; Santos, J. S.; Silva, T. F.; Tabacniks, M. H.; Delgado-Silva, A. O.; Trivinho-Strixino, F.; Unveiling the origin of photoluminescence in nanoporous anodic alumina (NAA) obtained by constant current regime. *Journal of Luminescence* **2019**, *207*, 63. [[CrossRef](#)].
34. Kumeria, T.; Santos, A.; Losic, D.; Nanoporous Anodic Alumina Platforms: Engineered Surface Chemistry and Structure for Optical Sensing Applications. *Sensors* **2014**, *14*. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)].
35. Santos, A.; Kumeria, T.; Losic, D.; Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *44*, 25. [[CrossRef](#)].
36. Shi, L.; Cui, Y.; Gao, Y.; Wang, W.; Zhang, Y.; Zhu, F.; Hao, Y.; High Performance Ultrathin MoO<sub>3</sub>/Ag Transparent Electrode and Its Application in Semitransparent Organic Solar Cells. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 473. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)].
37. Oxford Vacuum Science: High Vacuum Science and Technology. Disponível em: <[http://www.oxford-vacuum.com/background/thin\\_film/evaporation.htm](http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/evaporation.htm)>. Acesso em: 8 de Janeiro 2021.
38. Garcia, U. M.; Mendes, L. F.; Santos, J. S.; Trivinho-Strixino, F.; Comparação e Construção de Reatores de “Mild” e “Hard Anodisation” para Fabricação de Alumina Anódica Porosa. *Química Nova* **2015**, *38*, 1112. [[CrossRef](#)].
39. Sulka, G.; Em *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, Wiley: Nova Iorque, 2008, cap. 5 [[CrossRef](#)].
40. Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K.; Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Materials* **2006**, *5*, 741. [[CrossRef](#)].
41. Strixino, F.; Santos, J.; Sikora, M.; Em *Nanostructures*, Elsevier: Amsterdam, 2017, cap. 3. [[CrossRef](#)].
42. Ferro, L. M. M.; Lemos, S. G.; Ferreira, M.; Trivinho-Strixino, F.; Use of multivariate analysis on Fabry-Pérot interference spectra of nanoporous anodic alumina (NAA) for optical sensors purposes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *248*, 718. [[CrossRef](#)].
43. Strixino, F.; Cantelli, L.; Santos, J.; The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *780*, 386. [[CrossRef](#)].
44. Vega, V.; García, J.; Montero-Moreno, J. M.; Hernando, B.; Bachmann, J.; Prida, V. M.; Nielsch, K.; Unveiling the Hard Anodization Regime of Aluminum: Insight into Nanopores Self-Organization and Growth Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 28682. [[CrossRef](#)].
45. Mendes, L. F.; Moraes, A. S.; Santos, J. S.; Leite, F. L.; Trivinho-Strixino, F.; Investigation of roughness and specular quality of commercial aluminum (6061 alloy) for fabrication of nanoporous anodic alumina films. *Surface and Coatings Technology* **2017**, *310*, 199. [[CrossRef](#)].
46. Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, *268*, 1466. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)].
47. Zaraska, L.; Wierzbicka, E.; Kurowska-Tabor, E.; Sulka, G.; Em *Nanoporous Alumina - Fabrication, Structure, Properties and Applications*, Springer: Nova Iorque, 2015, cap. 3. [[CrossRef](#)].