OBTENÇÃO DE FILMES DE NIO EM SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO

Aluna: Adriana Fernandes Nardi Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi Co-orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira

1. Introdução

A engenharia de materiais tem como principal objetivo a produção de dispositivos com propriedades que possibilitem alcançar um máximo desempenho. Neste contexto, os materiais compósitos têm despertado grande interesse, principalmente pela flexibilidade no que diz respeito às propriedades finais alcançadas. Um compósito consiste na combinação em um mesmo dispositivo de dois ou mais materiais com propriedades distintas. Cada material confere ao dispositivo suas propriedades físico - químicas características, de tal forma que o dispositivo final adquire propriedades únicas, incapazes de serem alcançadas mediante a utilização de apenas um único tipo de material.

Existem diversas formas de se construir um material compósito, que se diferenciam fundamentalmente pela configuração dos materiais acoplados. Em um grupo têm-se compósitos constituídos por um material de base (faze matriz), no interior da qual outro material é disperso (fase dispersa). Outra possibilidade consiste em se depositar sobre a matriz uma camada do outro material, que constitui um filme, sendo a fase matriz neste caso denominada substrato (vide Figura 1). Na prática, podem-se produzir filmes com espessura controlável, que pode ser levada, se necessário, até a escala nanométrica. O filme é dito "fino" se sua espessura for igual ou inferior a 1 μ m.



Fig. 1 Exemplo de filme fino [1]

Os filmes finos apresentam aplicações bastante diversas, que vão desde a simples proteção da superfície do substrato contra a ação de um meio corrosivo [2], à fabricação de catalisadores [3, 4], bem como de dispositivos eletrônicos [5,6].

1.1. Produção de filmes finos

Na literatura, diferentes técnicas se encontram apresentadas para a produção de filmes finos. O substrato é em geral sólido, sendo o filme obtido via deposição a partir de uma fase gasosa ou líquida.

O método envolve em essência duas etapas. Na primeira um precursor é depositado sobre o substrato, reação esta que pode ser ou não estimulada com a aplicação de campo elétrico ou magnético. Na segunda, o filme passa por uma ou mais etapas de tratamento térmico e ou químico, em que o precursor é transformado no material de interesse e as características micro-estruturais do filme podem então ser otimizada.

1.2. Características micro-estruturais

De um ponto de vista micro-estrutural, os filmes finos são estudados quanto à espessura, bem como sua microestrutura.

A espessura do filme pode ser controlada e reduzida até a escala nanométrica. Para tanto, técnicas de via úmida são aplicadas, como a lixiviação ácida [7,8], onde o filme é desgastado mediante a reação com uma solução aquosa de PH conhecido. Mediante o controle da temperatura e concentração inicial da solução, é possível controlar a taxa de decomposição, o que permite em última instância prever a espessura alcançada após um tempo pré-determinado.

As medidas de espessura podem ser realizadas através de uma técnica denominada perfilometria, em que se emprega um equipamento com uma ponta de diamante sensível à rugosidade da superfície a ser estudada [9]. Depositando-se o filme em uma área restrita do substrato, pode-se então empregar o referido equipamento na medida do "degrau" resultante, sendo este valor representativo da espessura do filme de interesse.

Outra preocupação que pode ser determinante para a aplicação do dispositivo final consiste na micro-estrutura do filme. Esta é definida pelo tamanho e geometria dos cristais do material depositado (Figura 2). Atualmente, grande parte das aplicações requer filmes constituídos por cristais de dimensões nanométricas (30 nm ou inferior). Nesses casos, tanto o tempo como a temperatura empregados durante o tratamento térmico do filme devem ser rigorosamente controlados – temperaturas e tempos elevados estimulam o crescimento excessivo dos cristais.



Fig. 2 Filme de NiCo₂O₄ depositado em substrato de Cu [5]

A micro-estrutura é usualmente estudada mediante a utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde um feixe de elétrons varre a superfície do filme. Neste tipo de técnica, elétrons retro-espalhados, resultantes da colisão entre elétrons do feixe e núcleos atômicos da amostra, permitem a obtenção de um contraste diretamente relacionado ao peso atômico. Um material contendo átomos pesados aparece mais "iluminado" (mais claro) na micrografia. A interação do feixe de elétrons com a amostra também gera elétrons secundários, ou seja, elétrons característicos oriundos de camadas atômicas internas que apresentam energia sensível ao relevo da superfície. Finalmente, parte da energia dos elétrons do feixe pode ser absorvida pelos átomos da amostra, fazendo que elétrons de camadas internas (K e L) sejam removidos. A transição de elétrons de maior energia para os orbitais vazios gerados resulta em emissão de raios-x, que é característica de cada elemento. Como resultado tem-se um espectro, cuja análise quantitativa resulta na composição elementar da amostra (Figura 3).



2. Objetivos

O projeto em desenvolvimento visa à elaboração de uma metodologia capaz de produzir filmes finos de óxidos oriundos da co-precipitação e posterior decomposição térmica de soluções de nitratos, seguida da redução seletiva dos óxidos, resultando finalmente em filmes, seja na forma de compósitos metal – cerâmico (CERMET) ou metálicos. No primeiro caso tem-se a redução de apenas alguns óxidos presentes no material depositado, enquanto que no segundo todos os óxidos presentes são reduzidos até a forma metálica. O presente trabalho tem como objetivo inicial a síntese e caracterização de filmes de óxido de Níquel (NiO) em substratos de alumínio. Em uma etapa posterior, os filmes de NiO produzidos serão reduzidos a Ni mediante a reação com H_2 gasoso.

3. Considerações termodinâmicas

A produção dos filmes de interesse para o presente trabalho passa essencialmente por duas etapas. Na primeira o filme de NiO é obtido via precipitação do nitrato de Níquel (Ni(NO₃)₂) sobre a superfície do substrato. O nitrato é então termicamente decomposto produzindo-se enfim NiO. Em seguida, o filme de NiO será reduzido mediante a reação com H_2 gasoso.

O estudo da viabilidade termodinâmica das mencionadas reações pode ser feito em uma primeira abordagem mediante a construção de diagramas onde a variação de energia de Gibbs padrão da reação em questão (ΔG_r^o) é plotada como função da temperatura. Este parâmetro se encontra diretamente relacionado à constante de equilíbrio termodinâmica, K (Eq. 1). Reações com valores de ΔG_r^o significativamente negativos apresentam, de acordo com a Eq. (1) valores elevados da constante de equilíbrio. Quanto maior o valor de *K*, mais deslocado estará o equilíbrio no sentido de formação dos produtos de interesse.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^o}{RT}\right) \tag{1}$$

3.1 Decomposição térmica do nitrato de Níquel

A decomposição térmica do nitrato de Níquel pode ser descrita pela seguinte equação:

$$2Ni(NO_3)_2 = 2NiO + 4NO_2(g) + O_2(g)$$
(2)

Como uma primeira abordagem para a viabilidade termodinâmica associada à reação química representada pela Eq. (2) tem-se a variação da energia de Gibbs molar padrão da mesma (ΔG_r^o) como função da temperatura (Figura 3). Observa-se que a partir de 250°C a energia de Gibbs reacional atinge valores negativos. Estes se refletem em expressivos valores para a constante de equilíbrio na mesma faixa de temperatura (Tab. 1). Desta forma, pode-se concluir que para temperaturas acima de 250°C o processo reacional representado pela Eq. (2) é termodinamicamente viável.



Fig. 3 Energia de Gibbs padrão da reação de decomposição térmica do Ni(NO₃)₂

T(°C)	Κ
200	$2.199.10^{-8}$
410	$4.220.10^{11}$
700	$2.760.10^{26}$

Tab. 1 Constante de equilíbrio (K) para a decomposição térmica do Ni(NO₃)₂

3.2 Redução do NiO com H₂

A redução do NiO com H_2 pode ser representada em termos globais pela seguinte equação:

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O \quad (3)$$

Na faixa de temperatura entre 200°C e 700°C a reação representada pela Eq. (3) é termodinamicamente viável. Esta conclusão pode ser alcançada mediante a análise de sua curva ΔG_r^o vs. T (Figura 4). Para qualquer temperatura na mencionada faixa tem-se valores expressivamente negativos de ΔG_r^o , os quais se refletem em valores de K consideravelmente superiores à unidade (Tab. 2), indicando que o equilíbrio químico deve estar deslocado no sentido de formação do produto de interesse, ou seja, Ni metálico.



Fig. 4 Molar standard Gibbs energy for the NiO reduction

T(°C)	K
200	593.3
400	359.8
700	211.1

Tab. 2 Constante de equilíbrio (K) para a redução do NiO

4. Metodologia experimental

A metodologia se encontra dividida em duas etapas principais: síntese e caracterização dos filmes produzidos.

4.1. Síntese dos filmes de NiO

Na primeira etapa da metodologia promove-se a decomposição térmica (Eq. 1) a 400° C do nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) dissolvido em água destilada, resultando no óxido de níquel (NiO). Placas de Alumínio (substrato) são inseridas no interior da solução, de forma que o NiO resultante da decomposição do nitrato possa se depositar na superfície do substrato.

$Ni(NO_3)_2.6H_2O(aq) \rightarrow NiO(s) + 2NO_2(g) + 6H_2O(g) + 0.5O_2(g)$ (1)

O nitrato utilizado no presente estudo foi produzido pela empresa VETEC, e, de acordo com o fabricante, apresenta uma pureza de 98%. O início do processo de decomposição é evidenciado pela evolução de NO₂ gasoso, de coloração vermelha intensa. A estequiometria da reação representada pela Eq. (1) foi comprovada mediante a comparação entre a massa de NiO esperada e a massa obtida. Partindo-se de 7.788 g de nitrato, obteve-se 2.045 g, sendo a massa teórica igual a 2 g.

A camada mais externa do filme e, portanto, de menor aderência, é removida mecanicamente com um pincel de cerdas "macias". A micro-estrutura do filme restante é então investigada, tendo-se como objetivo a observação da homogeneidade, tamanho e morfologia das partículas de NiO depositadas. Para tanto, empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os mesmos substratos foram submetidos a uma lixiviação ácida da superfície lixada, para que pudessem ser reutilizados sem apresentar resíduos do filme de NiO e da rugosidade anterior. Na ocasião utilizou-se uma solução aquosa com 20% em volume de HNO₃. Esta etapa pode ser conduzida de forma mais eficiente se a solução é levemente aquecida (temperatura em torno de 50°C).

Durante a etapa de síntese estudou-se o efeito da concentração da solução de nitrato e a rugosidade da superfície do substrato sobre a micro-estrutura do filme depositado. O efeito da concentração foi investigado mediante a realização de deposições partindo-se de soluções de nitrato de níquel de concentrações iguais a 3gNiNO₃/100mlH₂O, 5gNiNO₃/100mlH₂O e 9gNiNiO₃/100mLH₂O, bem como a partir do nitrato puro, ou seja, dispensando-se neste caso a etapa de dissolução. Para o estudo do efeito da rugosidade, as placas de alumínio foram polidas com lixas de granulação conhecida - 100, 220, 400, 600, 1200 e 1500, sendo o máximo desbaste alcançado com a lixa de 100 e o mínimo com a lixa de 1500.

4.2. Caracterização dos filmes sintetizados

A natureza do pó depositado foi estudada mediante a difração de raios-x. Na ocasião empregou-se um difratômetro SIEMENS, modelo D-5000, que opera na geometria Bragg – Brentano com tubo de Cobre e monocromador de grafite.

Para o estudo da microestrutura dos filmes empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dois equipamentos foram utilizados. O primeiro deles, consiste em um MEV fabricado pela empresa Hitachi, modelo TM - 1000, que opera em "baixo" vácuo e tensão nominal de 20 KV, resultando em uma resolução máxima de 50nm. O segundo é fabricado pela empresa JEOL, modelo JSM - 6390LV, que opera com "alto" vácuo e tensão nominal de 30 KV, podendo alcançar uma resolução máxima de 3nm. Até que se diga o contrário, todas as micrografias e resultados de EDS apresentados foram obtidos com o MEV de bancada (TM – 1000).

5. Resultados e discussões

Após a etapa de decomposição térmica, o material depositado na superfície das placas de alumínio consiste em óxido de Níquel puro. Isto pôde ser comprovado mediante a remoção mecânica de parte do depósito e posterior análise via difração de raios x (Figura 5). A análise quantitativa do difratograma acusou a presença de partículas consideravelmente nanométricas, tamanho médio de cristalito da ordem de 70 nm, servindo esta informação de indicativo de que as partículas de NiO sintetizadas apresentam natureza significativamente nanométrica. Tal fato será comprovado mediante análises conduzidas via MEV (tópico 4.1.2).



Fig. 5 Difratograma do NiO depositado após a etapa de decomposição térmica

5.1. Efeito da rugosidade

Como o esperado, a rugosidade da superfície do substrato reduz à medida que a granulação da lixa se eleva, como se pode observar nas micrografias apresentadas nas Figuras (6), (7), (8), (9) e (10). Pode-se claramente observar que a profundidade dos defeitos introduzidos no desbaste reduz à medida que a granulação da lixa aumenta.



NiO film

2011/08/01 D2.0 x1.0k 100 um

Fig. 6 Lixa de 100 – aumento de 1000x



Fig. 7 Lixa de 220 - aumento de 1000x



m 2011/08/01 D1.9 x1.0k 100 um Fig. 8 Lixa de 400 – aumento de 1000x



Fig. 9 Lixa de 1200 - aumento de 1200x



Fig. 10 Lixa de 1500 - aumento de 1000x

O tratamento com a solução de HNO_3 (20% vol.) permitiu a completa remoção da informação micro-estrutural introduzida com o desbaste, como pode ser observado nas micrografias contidas na Figura (11).



Fig. 11 Lixiviação ácida – aumento de 2000x

3.1.1 Microestrutura do filme externo

A microestrutura da camada de menor aderência (inferior resistência mecânica) do filme não varia com a rugosidade da superfície do substrato ou concentração de solução de nitrato (Figuras 12 e 13).



1 2011/04/08 D4.6 x500 200 Fig. 12 Lixa de 220 – aumento de 500x



2011/07/14 D2.7 x500 200 um Fig. 13 Lixa de 1200 –aumento de 500x

Em todos os casos, observa-se uma superfície com relevo significativamente rugoso, podendo-se facilmente identificar a presença de buracos e ou rachaduras, indicativos reduzida resistência mecânica do material depositado. Empregando-se um pincel com cerdas macias é possível remover a camada de NiO de menor aderência. O filme resultante foi utilizado para as análises apresentadas a seguir.

4.1.2 Camada de NiO com maior adesão

Para representar o efeito da rugosidade foi usado o nitrato de níquel não dissolvido em água, uma vez que nesta condição foram obtidos os melhores resultados (ver tópico 4.2).

O filme produzido apresenta morfologia não homogênea. Como se pode observar, nas micrografias existem duas regiões com contraste distinto (Figuras 13, 14, 15, 16 e 17). Percebe-se que à medida que a granulação da lixa aumenta entre 100 e 1200, a homogeneidade da deposição aumenta, ou seja, existe uma menor tendência para o NiO formado se concentrar em regiões específicas. No entanto, para granulações variando entre 1200 e 1500, o oposto se processa.



Fig. 13 Lixa 100 – aumento de 2000x

Fig. 14 Lixa 220 – aumento de 2000x



Fig. 15 Lixa 400 – aumento de 2000x



 D film
 2011/07/30
 D4.6
 x2.0k
 30

 Fig. 16 Lixa 1200 – aumento de 2000x



Fig. 17 Lixa 1500 – aumento de 2000x

Desta forma, os resultados obtidos no presente estudo sugere que existe uma granulação ótima, para a qual tem-se uma concentração de sítios ativos para a precipitação do nitrato com distribuição de máxima homogeneidade. Quanto mais bem distribuídos na superfície do substrato são os sítios (defeitos introduzidos com o desbaste), maior a homogeneidade da massa de nitrato depositada.

As regiões foram estudadas quanto à composição química mediante a análise quantitativa do espectro de raios x característico (EDS). O detector acoplado ao MEV de bancada permite a quantificação de elementos com número atômico superior ao sódio, não tornando possível a determinação do teor de oxigênio. Os dados da Tabela (3) indicam que a parte mais clara apresenta um maior teor de Níquel, o que é consistente com o fato dos elétrons utilizados no MEV empregado (Hitashi, TM - 1000) serem resultantes do processo de retro-espalhamento. Os dados obtidos foram incluídos na Tabela (3).

Lixa (granulação)	EDS claro		EDS escuro	
	% Ni	%Al	% Ni	% Al
100	98.4	1.6	17.2	82.8
220	98.0	2.0	30.3	69.7
400	98.5	1.5	31.2	68.8
1200	99.4	0.6	41.9	55.5
1500	97.1	2.9	21.6	74.2

Tab. 3 EDS localizados dos filmes de maior aderência depositados em substratos com diferentes rugosidades

As medidas de composição química corroboram a idéia de que existe uma granulação ótima para o processo de deposição em questão. A quantidade de Ni presente nas regiões de contraste escuro foi máxima para a deposição realizada sobre uma superfície desbastada com a lixa de granulação 1200.

Os resultados apresentados até este momento foram confirmados ao se empregar o MEV com maior resolução (JEOL – JSM6390LV), como fica evidente nas micrografias apresentadas nas Figuras (18), (19) e (20). Fica claro que no caso da deposição sobre a superfície desbastada com a lixa de granulação 1200 o recobrimento apresenta qualidade superior à alcançada com a lixa de 400. Neste último caso, podem-se observar regiões, onde há claramente a presença exclusiva do substrato (Figura 20). Os dados de EDS levantados (Tabelas 4 e 5) também são compatíveis com a tendência observada anteriormente. Em ambos os casos observam-se regiões com contraste mais claro, de maior espessura e superior concentração de Ni, e de contraste mais escuro, ou seja, de menor espessura, e inferior concentração de Ni. No entanto, as concentrações de Ni encontradas nas camadas mais finas são maiores para a deposição realizada após desbaste com a lixa de granulação 1200, indicando que neste caso tem-se um filme de maior aderência. A superior resolução do MEV JEOL (JSM - 6390LV) permite identificar que os cristais de NiO apresentam tamanho consideravelmente nanométrico.



Fig. 18 Lixa de 1200 e aumento de 8000x



Fig. 19 Lixa de 1200 – aumento de 10000x



Fig. 20 Lixa de 400 e aumento de 8000x



Fig. 21 Região utilizada para a obtenção dos dados de EDS - lixa 1200

Região	W(O) - %	W(Al) - %	W(Ni) - %
1	36.01	10.49	53.50
2	30.34	29.18	40.48
3	23.04	45.71	31.25
4	21.61	62.24	16.15

Tab. 4 Dados de EDS – lixa 1200



Fig. 22 Região utilizada para a obtenção dos dados de EDS - lixa de 400

Região	W(O) - %	W(Al) - %	W(Ni) - %
1	40.35	17.71	41.94
2	55.40	38.97	5.63
3	54.38	43.92	1.70

Tab. 5 Dados de EDS – lixa 400

4.2. Efeito da concentração

4.2.1 Camada de NiO com maior adesão

Para representar o efeito da concentração foi usada a lixa de granulação 1200, uma vez que nesta condição foram obtidos os melhores resultados. Observa-se uma melhor aderência do filme na amostra realizada com nitrato de níquel não dissolvido em água. Através de análises de EDS confirmou-se que a concentração

Concentração	EDS região clara		EDS região escura	
9g/100ml	% Ni 97.9	%Al 2.1	% Ni 55.1	% Al 44.9
Ni(NO ₃) ₂ não dissolvido em água	96.9	3.1	93.1	6.9

de Ni nas regiões de menor espessura é superior para a deposição realizada com a maior concentração de nitrato, ou seja, na ausência de água de diluição.

Tab 6 EDS (locais) dos filmes de maior aderência depositados a partir de diferentes concentrações de nitrato



Fig. 23 Concentração de Ni(NO₃)₂ igual a 9g/100ml de H₂O



Fig. 24 Ni(NO₃)₂ não dissolvido em água

Isto é perfeitamente compreensível, uma vez que, dado que a precipitação do nitrato consiste em um processo de nucleação e crescimento, quanto maior a concentração do mesmo, maior a probabilidade de formação de núcleos de cristalização em um mesmo tempo.

Tal efeito é corroborado pelas análises de EDS. As regiões com menor quantidade de NiO depositado apresentam maior concentração de Ni no caso das deposições realizadas partindo-se do nitrato não diluído (Tabela 6).

5. Experimentos preliminares de redução

Pensando-se na etapa posterior de tratamento dos filmes produzidos, decidiuse estudar a possibilidade de reduzir o NiO puro. De acordo com os dados termodinâmicos levantados no tópico (3), o processo em questão apresentar considerável força motriz termodinâmica a 400°C. Partindo-se de uma amostra de NiO puro, fixando-se a temperatura em 400°C e a vazão de H₂ em 0.15 L/min foi possível alcançar uma conversão de 100%. A análise da amostra via difração de raios x (Figura 25) indicou a presença exclusiva do Níquel metálico, sendo este de natureza consideravelmente nanométrica – tamanho médio de cristalito de magnitude igual a 70 nm.



Fig. 25 Difratograma de uma amostra de Ni produzida a partir da redução do NiO com $\rm H_2$ a 400°C durante 1.5 h

As condições descritas para a redução do NiO puro serão implementadas de forma idêntica para a redução dos filmes de NiO obtidos.

6. Conclusões preliminares

Mediante a implementação do método descrito foi possível depositar filmes constituídos por partículas nanoestruturadas de óxido de níquel (NiO). A presença exclusiva de NiO foi comprovada mediante experimentos de difração de raios x (Figura 5), a partir de uma amostra do pó depositado não aderido ao substrato. A largura dos picos é característica de um material com tamanho de partícula na escala nanométrica (tamanho médio - 70 nm).

De acordo com as análises conduzidas no MEV Hitashi (TM – 1000), os filmes apresentam morfologia heterogênea, sendo constituídos por regiões de contraste mais claro e contraste mais escuro (Figuras 13, 14, 15, 16 e 17). As análises de EDS indicam que no caso das regiões de contraste mais claro tem-se uma maior concentração de Níquel (Tabela 3). Os melhores resultados foram alcançados com o desbaste realizado com a lixa de granulação 1200 (ver Tabelas 3, 4 e 5), não havendo a necessidade de diluição prévia do nitrato sólido, uma vez que nessas condições a adesão apresentou-se máxima (maior concentração de Ni nas regiões mais finas).

As análises conduzidas no MEV JEOL (JSM - 6390LV) indicaram a presença de partículas de natureza consideravelmente nanométrica e reforçam as conclusões extraídas das micrografias obtidas com o MEV de bancada. No caso do filme depositado sobre o substrato desbastado com a lixa de granulação 1200 não foi possível identificar claramente regiões constituídas exclusivamente pelo substrato. Já no caso do filme depositado após o desbaste com a lixa de granulação 400, regiões totalmente descobertas se fazem presentes (Figura 20). As análises conduzida com o MEV JEOL (JSM - 6390LV) indicam claramente que após o desgaste mecânico há a presença de deposições de NiO com diferentes espessuras (Figuras 19 e 20). Tal característica morfológica será controlada em um futuro próxima mediante o planejamento de experimentos controlados de lixiviação ácida.

Finalmente, experimentos de redução conduzidos a 400° C com H₂ puro, a partir de uma amostra de NiO oriunda da decomposição térmica do Ni(NO₃)₂ de acordo com a metodologia descrita no tópico (4.1), permitiram a obtenção de cristais de Ni metálico com tamanho de cristalito médio igual a 70nm (Figura 25). Semelhantes condições serão implementadas em um futuro próximo para a redução dos filmes de NiO produzidos.

7. Referências bibliográficas

- Extreme Eneergy Density Research Institute. Pulsed Ion-Beam evaporation. Disponível em: <u>http://etigo.nagaokaut.ac.jp/english/research/ion-beam_evaporation.htm.</u> Acessado em 29/07/2011.
- 2 Martin P. R. et al. Corrosion behavior of sputter-deposited TiN thin films. Spain. Journal of Vacuum Science & Technology (A): Vacuum, Surfaces, and Films, v. 21, n. 5, p. 1635-1638, 2003.
- 3 Patel N., Miotello A., Bello V. Pulsed Laser Deposition of Co-nanoparticles embedded on B- thin film: A very efficient catalyst produced in a singlestep process.Applied Catalysis (B), v.103, n. 1-2, p. 31-38, 2011.
- 4 Hariprasad, E., Radhakrishnan T. P. Highly Efficient and Extensively Reusable "Dip Catalyst" Based on a Silver-Nanoparticle-Embedded Polymer Thin Film. Chemistry--A European Journal, v.16, n. 48, p. 14378-14384, 2010.
- 5 Sunil G. K. et al. Preparation and characterization of the electrodeposited Ni-Co oxide thin films for electrochemical capacitors. Korean J. Chem. Eng., v. 28, n. 6, p. 1464-1467, 2011.
- 6 Nigli A. et al. Preparation and electroactive properties of a PVDF/nano-TiO₂ composite film. Applied Surface Science, v. 257. p. 3831–3835, 2011.
- 7 Mayer S. T. High rate copper isotropic wet chemical etching. ECS Transactions, v. 35, n. 2, p. 133-143, 2011.
- 8 Lu, W. L. et. al. Investigation of textured Al-doped ZnO thin films using chemical wet etching methods. Materials Chemistry and Physics, v. 127, n. 1-2, p. 358-363, 2011.
- 9 Schvartzman, M. M. et. al. Evaluation of the effect of the surface roughness in the pitting corrosion of the stainless steel 316 using electrochemistry techniques and tridimensional perfilometry. Congresso Anual da ABM 2009.