

CARACTERIZAÇÃO ELIPSOMÉTRICA DE NIÓBIO METÁLICO*

Nayara Ferreira Nunes¹
Marcela Teixeira Dalboni Garcia²
Elivelton Ferreira Alves³
Mauro Cesar Ribeiro³
Michele Lemos de Souza³
Andersan de Santos Paula⁴
Ladário da Silva⁵

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo promover, através da técnica de elipsometria, a caracterização de propriedades ópticas e dielétricas do nióbio metálico e, além disto, medir a espessura dos filmes finos de óxido de nióbio formados. Devido a grande variedade de aplicações em importantes setores, o nióbio se tornou um elemento de grande importância para o desenvolvimento tecnológico em áreas estratégicas e o Brasil destaca-se neste contexto por deter as maiores reservas mundiais. Logo, conhecer o máximo de informações sobre este material é de grande importância para direcionar estudos às aplicações tecnológicas a fim de se agregar valor ao nióbio e seus compostos. Após a realização das medidas de parâmetros elipsométricos, e modelagem apropriadas, foram geradas satisfatoriamente as propriedades ópticas e dielétricas do material. Sendo também medida a espessura do óxido formado de forma natural sobre o substrato de nióbio metálico.

Palavras-chave: Nióbio; Óxido de nióbio; Elipsometria.

ELLIPSOMETRIC CHARACTERIZATION OF METALLIC NIOBIUM

Abstract

This study aims to promote, through the ellipsometry technique, the characterization of metallic niobium optical and dielectric properties and, in addition, to measure the formed thin niobium oxide films thickness. Due to the wide variety of applications in important sectors, niobium has become an element of great significance to the technological development in strategic areas and Brazil stands out in this context by detaining the largest reserves. Therefore, to know as much information as possible about this material is of great importance to direct researches to technological applications in order to add value to the niobium and its compounds. After the achievement of ellipsometry measurements and modelling, it has been satisfactorily generated the optical properties of the material. And also measured the thickness of the naturally formed oxide on niobium metal substrate.

Keywords: Niobium; Niobium Oxides; Ellipsometry.

¹ Engenheira Metalúrgica, Mestranda em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ - Brasil.

² Engenheira Metalúrgica, Mestre em Engenharia Metalúrgica, Doutoranda em Engenharia Metalúrgica, PPGEM, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

³ Doutor(a) em Química, Professor, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

⁴ Engenheira Metalúrgica, Doutora em Ciências dos Materiais, Professora do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ - Brasil; e orientadora credenciada do PPGEM/UFF.

⁵ Físico, Doutor em Física, Professor, ICEx, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Classificado como metal refratário devido ao seu alto ponto de fusão, em torno de 2468°C, o nióbio é um elemento de transição pertencente ao grupo 5 ou VB da classificação periódica dos elementos. Inicialmente, o nióbio era obtido como subproduto do tratamento dos escassos minerais columbitas e tantalitas o que, por consequência, encarecia sua utilização. A viabilização técnica se deu a partir das descobertas de significativas reservas de pirocloro no Brasil e Canadá [1]. Atualmente o Brasil detém as maiores reservas mundial de nióbio, seguido por Canadá (províncias de Québec e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria, República da Yakútia), Finlândia, Gabão, Tanzânia, dentre outros. É também o maior produtor mundial da substância, representando mais de 90% do total mundial [2]. O nióbio possui uma importante e ampla aplicabilidade, por exemplo, nos setores de alta tecnologia, como em indústrias aeroespaciais com o desenvolvimento das superligas metálicas, aços microligados e aços inoxidáveis, supercondutores, microcapacitores entre outras formidáveis aplicações [3]. Outra aplicação que envolve este elemento é na produção de catalisadores químicos e também em lentes e vidros de alta performance, que, usualmente, têm sua performance melhorada devido ao aumento do índice de refração causado pelo óxido de nióbio [4]. A fim de se desenvolver ou aprimorar as importantes aplicações deste metal, para o avanço tecnológico, tem-se a grande necessidade de se conhecer afundo suas propriedades.

A caracterização de propriedades ópticas dos materiais pode ser feita através da elipsometria espectral, técnica não destrutiva baseada na avaliação da mudança do estado de polarização da luz incidente, após interagir sobre a superfície da amostra [5,6]. A reflexão leva a uma mudança na fase e na amplitude dos componentes do campo elétrico incidente, expressada pela Equação 1, denominada equação fundamental da elipsometria [5,6]:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

onde R_p e R_s são os coeficientes complexos de Fresnel e os parâmetros elipsométricos descritos como $\tan \Psi$ e Δ representam, respectivamente, a amplitude da razão entre os coeficientes de Fresnel e a diferença de fases entre as fases componentes p e s da direção de polarização [5,6]. Também é possível, por meio das técnicas de fotometria, disponíveis em nosso elipsômetro, encontrar a transmitância T e a reflectância R em função do comprimento de onda [5,6].

Contudo, a elipsometria não é uma técnica direta, visto que se faz necessário a utilização de modelos matemáticos criados a partir das propriedades dos materiais em estudo, onde um algoritmo computacional ajusta os parâmetros do modelo até melhor coincidência possível entre o modelo e os dados experimentais, lembrando que, o ajuste de curvas é avaliado por um indicador estatístico que quantifica esta “sobreposição”. A partir desta adequação entre modelo e dados experimentais consegue-se descrever as propriedades físicas do material, permitindo então a obtenção desses dados [5,6]. Esta técnica é apropriada para várias aplicações como por exemplo, a medida de espessura de óleos [7] e de filmes finos depositados em vidros [8].

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para realização deste estudo foram utilizadas amostras de nióbio metálico fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em forma de filetes, como ilustrado na Figura 1.



Figura 1. Amostras de nióbio metálico fornecidas pela CBMM.

Visto que a técnica de caracterização por elipsometria é bastante sensível a mínimas variações de propriedades de superfície, como por exemplo a rugosidade, foi estabelecido um padrão de preparação metalográfica para que houvesse uma continuidade do acabamento superficial [4]. No laboratório de metalografia da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (UFF-EEIMVR), as amostras passaram pelo processo de embutimento em baquelite (vide Figura 2) para facilitar a preparação da superfície por lixamento e polimento, e também, o manejo das mesmas para utilização no elipsômetro. Cada amostra recebeu uma identificação a fim de se estabelecer uma sistemática ao longo das medidas.



Figura 2. Amostra de nióbio metálico embutida em baquelite.

Foram utilizadas, na politriz dupla, lixas com sequências de granulometria 320, 400, 500, 600, 1000 e 1200 mesh. Em seguida na politriz, com pano de polimento metalográfico exclusivo, as amostras foram então polidas com pasta de diamante de 1 μm com uso de lubrificante para ligas não-ferrosas.

A cada troca de lixa e após o polimento, as amostras foram lavadas em água corrente e esfregamento com ajuda de um algodão, em seguida eram umedecidas com álcool etílico para facilitar a secagem com um jato de ar quente, e assim evitar posterior oxidação e manchas devido à umidade.

Foi utilizado para este estudo um elipsômetro espectrométrico modelo GES 5S da SEMILAB de polarizador rotativo com microspot, exibido na Figura 3, localizado no Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da UFF em Volta Redonda. Este equipamento

possui a capacidade de realizar medidas fotométricas de transmitância e reflectância, e elipsometria com a finalidade de se obter propriedades ópticas, elétricas e espessura de filmes finos formados.

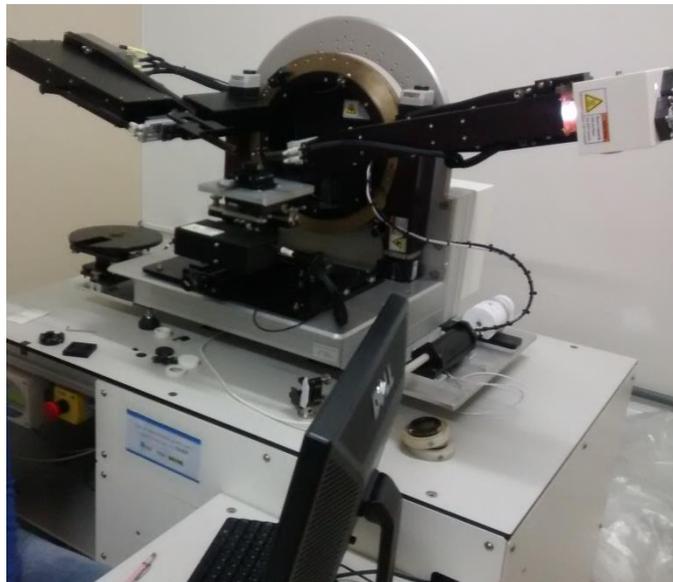


Figura 3. Elipsômetro Espectral SEMILAB GES 5S.

Após passar pelo procedimento de preparação superficial, a amostra de nióbio metálico foi levada ao elipsômetro. A realização de medidas com diferentes ângulos de incidência é outra vantagem oferecida pela elipsometria. Contudo, os parâmetros Ψ e Δ são obtidos com apenas um ângulo de incidência, o que significa para cada comprimento da onda temos estas duas informações [6]. Para este estudo foi utilizado o ângulo de incidência de 70° , visto que somente este ângulo já forneceria dados desejados.

No modelo computacional utilizou a base de dados (nk file) para avaliação do substrato nióbio metálico. Para a suposta camada de óxido de nióbio, formada naturalmente, utilizaram-se leis de dispersão, sendo as principais utilizadas Cauchy e Lorentz.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados experimentais obtidos em comparação aos modelos computacionais foi possível se obter satisfatoriamente, com um ótimo ajuste as curvas de $\tan \Psi$ e $\cos \Delta$ em função do comprimento de onda, exibidas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Percebe-se a boa concordância entre dados medidos e modelados, fruto de uma modelagem adequada, que resultou em um ajuste com R^2 de 0,96 na faixa de comprimento de onda utilizada. Isso reforça a confiança nos resultados das propriedades ópticas e dielétricas obtidas.

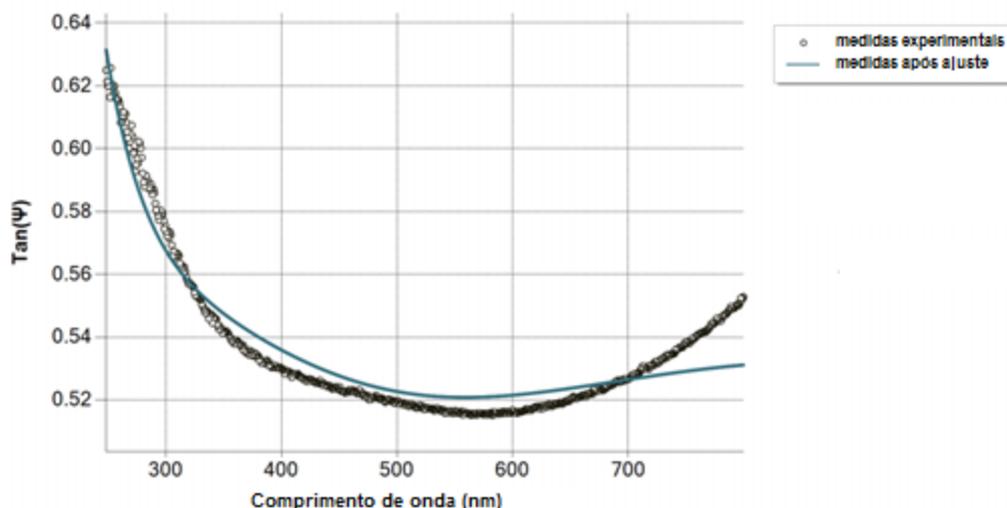


Figura 4. Comparação das curvas contendo medidas teóricas e experimentais de $\tan(\Psi)$.

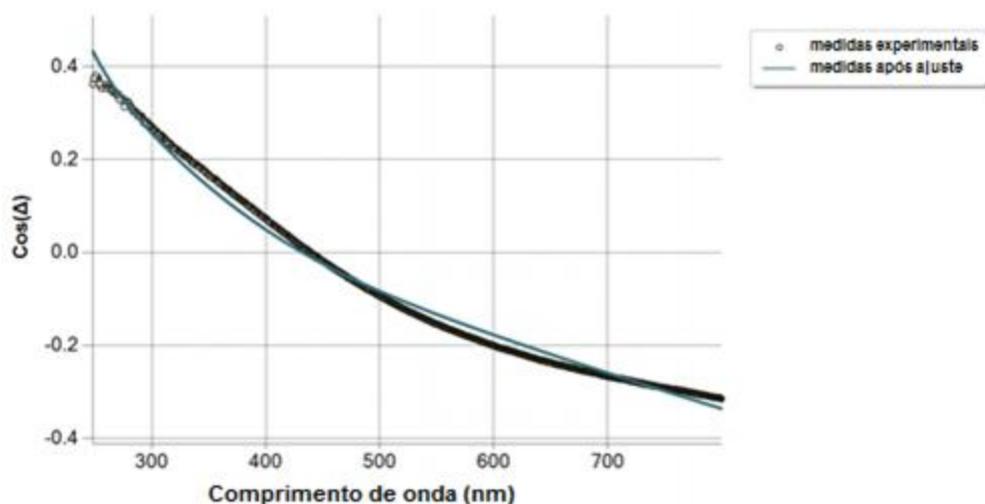


Figura 5. Comparação das curvas contendo medidas teóricas e experimentais de $\cos(\Delta)$.

As Figuras 6 e 7 exibem resultados de propriedades ópticas, capturadas pelas curvas do índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda do substrato de nióbio metálico. A partir delas, pode-se obter as constantes dielétricas [8]. A partir das análises realizadas foi possível medir a espessura do óxido no substrato com essa técnica, obtendo uma camada com espessura de 55 nm.

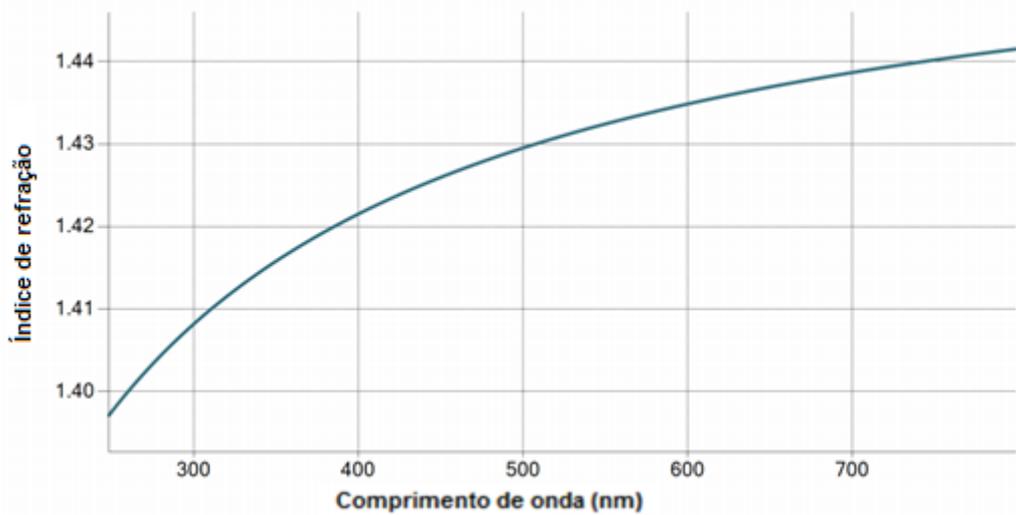


Figura 6. Índice de refração em função do comprimento de onda.

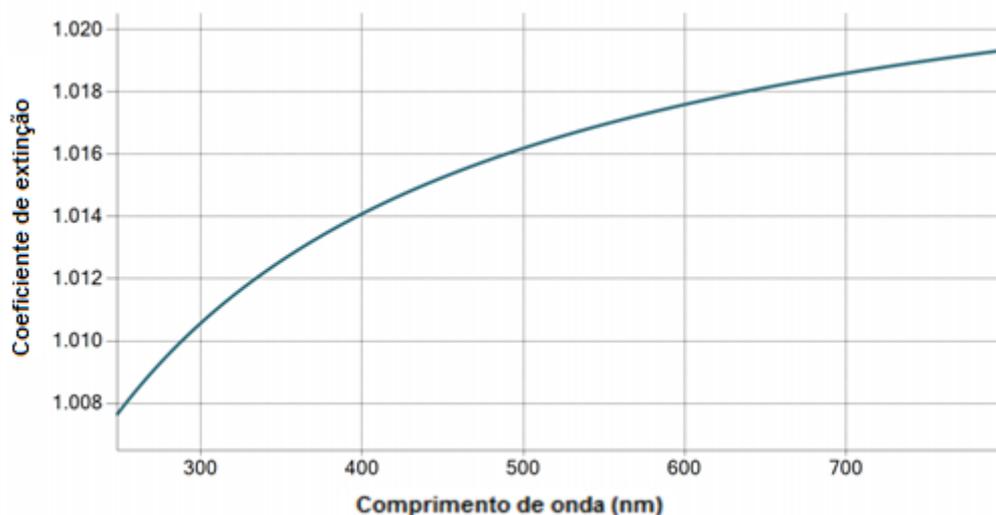


Figura 7. Coeficiente de extinção em função do comprimento de onda.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho usamos a técnica de elipsometria para caracterizar o nióbio metálico, obtendo suas propriedades ópticas assim como medir a espessura de óxido em sua superfície. Aplicou-se de forma satisfatória uma metodologia para modelagem a fim de se obter as propriedades ópticas e dielétricas de nióbio metálico. Foram obtidas as curvas de dispersão de n e k , assim como medida a espessura de óxido, cujas propriedades ópticas e dielétricas serão avaliadas em uma próxima etapa do estudo, na qual mais amostras serão analisadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Projeto 314685/2009-0, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) — Projetos E26/110.321/2012 e E26/110.655/2013, à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF) – Projeto 23069.004676/2014-97 pelo apoio financeiro, à FINEP pela compra do Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado da primeira autora e a de Doutorado da segunda autora. Os autores também agradecem à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela disponibilização das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 Júnior RFP. Nióbio. 2008 [acesso em 23 fev. 2016]. Disponível em: https://sistemas.dnmp.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976.
- 2 Júnior RFP. Nióbio. Sumário Mineral Brasileiro 2015 [acesso em fev 2016]; 89. Disponível em: <http://www.dnmp.gov.br/dnmp/sumarios/sumario-mineral-2015/view>.
- 3 Lopes OF; Mendonça VR; Silva FBF; Paris EC; Ribeiro C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. Quim. Nova, 2015; Vol. 38, No. 1: 106-117.
- 4 Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração [acesso em set 2015] Disponível: <http://www.cbmm.com.br/br/p/49/niobio.aspx>.
- 5 Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Japanese Edition, Tokyo, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- 6 Tompkins HG. A User's Guide to Ellipsometry. New York: Academic Press; 1993.
- 7 Garcia MTD; Couto JCM; Huguenin JAO; Silva L; Caracterização de óleo em folha-de-flandres por elipsometria. Anais do 70º Congresso Anual ABM- Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2015.
- 8 Kreling A; Estudo do efeito da espessura e da temperatura de recozimento nas propriedades ópticas e morfológicas de filmes finos de nitreto de silício. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ, 2015.