

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO POR ELIPSOMETRIA*

Marcus Vinícius Caldeira¹
Bhetina Cunha Gomes²
Ramona Rodrigues Santos³
Gerson Chaves de Almeida⁴
Elivelton Alves Ferreira⁵
Ladário da Silva⁶

Resumo

Considerando o uso da camada de óxido de alumínio para evitar a oxidação em ligas metálicas, torna-se necessário o estudo das propriedades ópticas e espessura da mesma em diferentes condições. A elipsometria é uma ferramenta poderosa para avaliar as propriedades ópticas, dielétricas e a espessura de um material, possuindo a capacidade de avaliação a nível nanométrica com elevada precisão. A formação de óxido em uma liga de alumínio metálico é um processo natural quando em contato com meio ambiente devido à afinidade com o oxigênio. É possível promover o crescimento da camada de óxido de diversas outras maneiras. Neste trabalho as propriedades ópticas serão analisadas em função do crescimento da camada de óxido. Sendo a elipsometria uma técnica indireta, as propriedades serão obtidas por meio de modelagem adequada a morfologia da camada e do substrato.

Palavras-chave: Óxido de Alumínio; Ligas Metálicas; Elipsometria

ELLIPSOMETRIC CHARACTERIZATION OF ALUMINUM OXIDE

Abstract

Considering the aluminum oxide used to avoid the oxidation in metallic alloys, it is necessary the study of optical properties and thickness under different conditions. The ellipsometry is a powerful tool to evaluate the optics, dielectrics properties and also the thin of a material, it has the capacity of a nanometric evaluation with high precision. The oxide formation in metallic aluminum alloy is a natural process as in contact with the atmosphere due the affinity with the oxygen. It is possible to obtain the growth of the layer in different other ways. In this work the optical properties will be analyzed in function of the wavelength of the growth of the aluminum oxide. Ellipsometry is an indirect technic, the properties will be obtained using models according to the morphology of the oxide thin and the substrate.

Keywords: Aluminum Oxide; Metallic Alloys; Ellipsometry.

¹ Engenheiro Metalúrgico, Mestrando 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 Bacharelada em Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

³ Engenheira de Produção, Mestranda em Engenharia Metalúrgica, PPGEM, EEIMVR, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

⁴ Físico, Especialista em Física, Técnico, ICEx, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil

⁵ Químico, Doutor em Ciências, Professor, ICEx, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

⁶ Físico, Doutor em Ciências Físicas, Professor, ICEx, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Encontrado de forma abundante na crosta terrestre, porém de uso comercial em larga escala relativamente recente, o alumínio é um metal não ferroso de número atômico 13, com baixa densidade e resistente a corrosão [1].

O desenvolvimento das primeiras ligas de alumínio tornou esse metal flexível a diversas aplicações, uma vez que uma das principais limitações do alumínio puro é sua baixa resistência mecânica [2].

Há hoje uma grande gama de ligas de alumínio utilizadas em diferentes aplicações que vão desde aplicações em alta tecnologia como o uso em componentes aeronáuticos e navais até a indústria de alimentos e utensílios domésticos [1].

Uma das características mais visadas deste metal e suas ligas é a resistência à corrosão em diversos tipos de ambiente. Isso ocorre devido uma característica importante, a formação de uma camada de óxido superficial (camada de passivação) [3].

A formação de camadas de óxido de alumínio pode afetar as propriedades ópticas do material como, por exemplo, os valores dos índices de refração e coeficiente de extinção e ainda alterar a morfologia da superfície, alterando a sua rugosidade original. A caracterização da formação das camadas de óxido torna-se então necessária para a garantia da qualidade das propriedades finais do produto. [4]

Uma das formas de avaliar a espessura dos óxidos, rugosidade, as propriedades ópticas e dielétricas de uma amostra é através da elipsometria espectral ou espectroscópica ("Spectroscopic Ellipsometry – SE"), sendo uma técnica de alta precisão e não destrutiva, ainda que indireta. [5]

Ao se propagar, a luz é composta, geralmente, por componentes com diversas fases e amplitudes. Ao alinhar a propagação do campo eletromagnético a uma direção preferencial, exemplifica-se o chamado fenômeno da polarização [6].

Interagindo com um meio, a onda eletromagnética pode refletir, refratar ou ser absorvida, e pode ainda alterar suas características em relação à polarização [6].

Através dessa técnica é possível avaliar as características do material através da mudança de polarização de um feixe de luz incidente em sua superfície, após a interação com a superfície. A interação da onda eletromagnética com o material e o uso de modelos de dispersão retorna estimativas do índice de refração, do coeficiente de extinção, constantes dielétricas e das espessuras das camadas porventura existentes. Dessa forma, possibilita-se a obtenção das propriedades ópticas, dielétricas e da espessura das camadas de óxidos [5].

A elipsometria avalia a alteração de polarização de um feixe de luz através de sua reflexão em uma amostra. Essa alteração é medida através dos parâmetros Ψ , uma razão de amplitudes, e Δ , ângulo de fase entre as componentes de uma onda [5]. Sendo esta técnica indireta, esses dados podem ser convertidos, mediante modelamento, a informações importantes, como por exemplo, o coeficiente de extinção e índice de refração [7].

A mudança de fases e das amplitudes da luz ao interagir com o material é expressa de acordo com a equação 1 [7].

$$\rho = \tan \Psi \exp(i \Delta) \quad (1)$$

No caso do presente estudo, foi considerada uma interação da luz em 3 camadas, compostas pelo material (substrato de alumínio), camada de óxido de alumínio e a rugosidade. O modelo que apresentou o melhor ajuste gráfico foi uma combinação de Cauchy, Cauchy com cauda de Urbach e Lorentz.

[L1] Comentário:

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Metodologia

Sendo a elipsometria muito sensível a variações na superfície, uma das etapas críticas do processo é o preparo metalográfico. O corte das amostras foi realizado no laboratório de metalografia do IME em uma máquina modelo Minitom do fabricante Struers, na qual é adequada ao corte de precisão com refrigeração simultânea evitando assim a mudança de fase durante o processo.

O preparo superficial da amostra foi realizado similar ao remendado por [2], com lixamento em uma sequência de lixas de granulometria 400, 500, 600, 1200, 1500 e 2000, seguido com polimento em pasta de diamante de 1 μ m. Por fim limpeza, identificação e armazenamento em ambiente livre de umidade das amostras.

Interferência da rugosidade e planicidade das amostras nas medidas elipsométricas é um fator crítico no momento de avaliar o modelo adequado para a simulação de dados computacional [7]. Uma forma precisa de análise da rugosidade superficial é através de um microscópio confocal[8].

Este tipo de equipamento, através de mudança de foco com grande precisão, constrói imagens tridimensionais em nível microscópicos, obtendo um mapa topográfico da região inspecionada, permitindo a obtenção da rugosidade da amostra.

O equipamento utilizado é um microscópio confocal interferométrico Leica DCM3D, disponível no laboratório do ICEx. A rugosidade foi obtida de acordo com a norma de DIN 4768.

As medidas elipsométricas foram realizadas em um elipsômetro espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB, disponível no laboratório do ICEx. Este equipamento possui uma faixa útil de comprimento de onda de 250 a 1000nm, ângulos de incidência de 17° a 90°. Neste estudo limitou-se a incidência do feixe de luz em dois ângulos diferentes, 70° e 75°, e em dois pontos diferentes para cada ângulo.

Após posicionar a amostra, foram medidos Ψ e Δ para cada comprimento de onda incidido. Essas medidas foram modeladas no software SpectroscopicEllipsometerAnalyser (SEA) [9], que, compara os valores gerados pelos modelos com os medidos, usando regressão.

2.2 Resultados

2.2.1 Análise no Microscópio Confocal

Foram realizadas medidas para 4 amostras, que foram posteriormente submetidas a análise em elipsometria. A análise de topografia e rugosidade influenciam diretamente neste tipo de análise.

Todas as análises no confocal foram realizadas de acordo com a norma DIN4768. A Figura 1 ilustra uma região de superfície típica e a Figura 2 um perfil típico obtido com o software do microscópio, ambas para região da amostra 1. As outras três amostras apresentaram um comportamento semelhante.

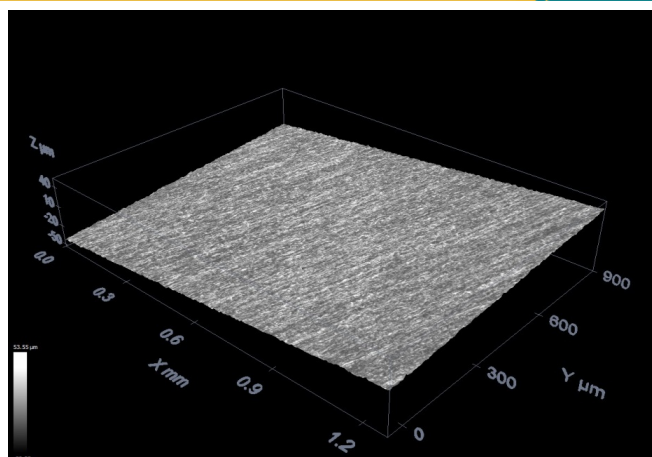


Figura 1. Imagem topográfica típica da amostra 1. Em detalhe a escala em tons de cinza indicando alturas.

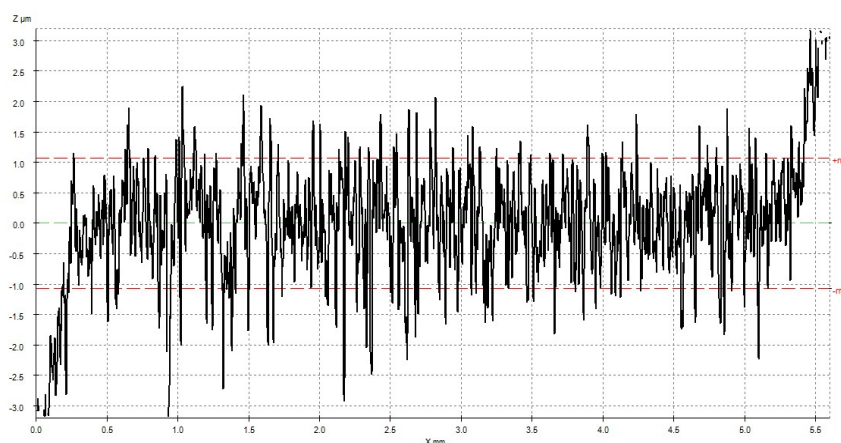


Figura 2. Perfil típico de superfície analisada da amostra 1.

As medidas de rugosidade ao longo da amostra, medidas de acordo com a norma, encontram-se na tabela 1:

Tabela 1. Análise da rugosidade ao longo da amostra

Amostra 1	
Linhas:	Valor da rugosidade média (μm)
L1	0,781
L2	0,802
L3	0,753
L4	0,750
L5	0,742
Média da rugosidade	0,766
Desvio Padrão	0,025

[L2] Comentário: Há mais Algarismos e o resultado é a média e o erro é o desvio padrão da amostragem,

As outras três amostras foram realizadas a mesma análise, e os resultados estão na tabela 2

Tabela 2. Rugosidade média e desvio padrão de todas amostras

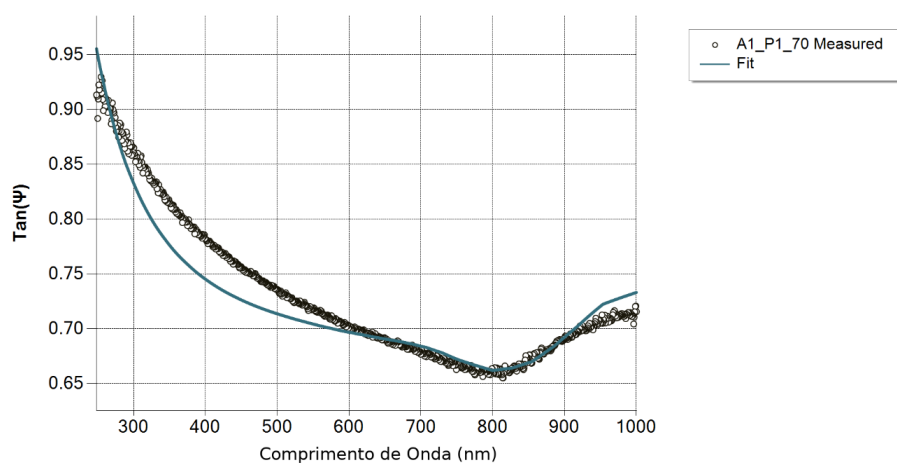
Amostra	Rugosidade Média	Desvio Padrão
1	0,766	0,025
2	0,498	0,014
3	1,232	0,026
4	0,562	0,044

De acordo com a norma DIN4768, os valores médios de rugosidade estão adequados para materiais metálicos uma vez que ela diz que a rugosidade média.

2.2.2 Análise Elipsométrica

Aqui serão apresentados os valores para a amostra um, uma vez que os valores das outras amostras estão bem próximo, os valores da espessura das camadas de todas as amostras serão dispostos em uma tabela.

Seguindo o esquema de análise proposto em um modelo de 3 camadas (substrato/óxido de alumínio/rugosidade) [4], os modelos matemáticos que apresentaram um melhor ajuste foi uma associação dos modelos de Cauchy, Cauchy com cauda de Urbach e Lorentz para todas as amostras. As curvas de $\tan \Psi$ e $\cos \Delta$ em função do comprimento de onda da amostra 1 são exibidas na Figura 3. O ajuste obtido foi de 0,95.



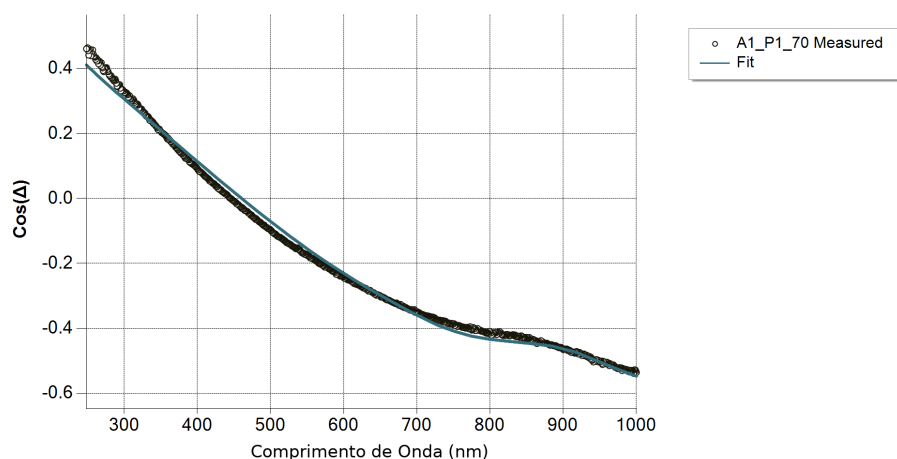


Figura 3. Análise da amostra 1: a) Medidas teóricas e experimentais de $\tan(\Psi)$; b) Comparação das curvas contendo medidas teóricas e experimentais de $\cos(\Delta)$. Acervo pessoal.

Utilizando esses dados, $\tan(\psi)$ e $\cos(\Delta)$, e a adequada modelagem, é possível obter os índices de refração e coeficiente de extinção para cada comprimento de onda [7]. Outro valor importante obtido pela técnica é a espessura da camada de óxido e da rugosidade. Nesse caso específico da amostra 1 a camada de óxido puro apresentou espessura de 2,3 nm enquanto a rugosidade (óxido mais ar) 117,4 nm. A seguir uma tabela com os valores das espessuras das 4 amostras.

Tabela 3. Rugosidade das camadas das amostras

Amostra	1	2	3	4
Espessura Óxido	2,3nm	5,3 nm	8,9 nm	6,2 nm
Espessura Rugosidade	117,4 nm	165,2nm	96,4 nm	104,2 nm

3 CONCLUSÃO

O objetivo traçado pelo trabalho foi realizado com sucesso, uma vez que curvas de $\tan(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda foram obtidas com ajuste de confiança mínimo de 0,95. Através dessas curvas é possível obter diversas propriedades óticas, como por exemplo, os índices de refração e coeficiente de extinção, que são de fundamental aplicação na indústria. Valores de rugosidade e aspectos topográficos foram analisados através da microscopia confocal, esse tipo de análise é fundamental para a aplicação da elipsometria. Por fim foi medida a espessura da camada de óxido de alumínio de cada amostra. Como próxima etapa do estudo será realizado o crescimento controlado da camada de óxido de alumínio de forma anódica, e serão avaliadas as espessuras em função da tensão aplicada, os índices de refração e coeficiente de extinção.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras: Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) — Projeto E26/110.321/2012, à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF) – Projeto 23069.004676/2014-97 pelo apoio financeiro e à FINEP pela compra do Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S e do Microscópio Confocal Interferométrico LEICA DCM3De à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado do primeiro autor.

REFERÊNCIAS

- 1 Associação Brasileira do Alumínio – ABAL – Fundamentos e aplicação do Alumínio. São Paulo, Maio/2017
- 2 Gomes, M. R.; Bresciani Filho, E. – Propriedades e usos de metais não ferrosos. São Paulo: ABM, 1987
- 3 Gentil, V. Corrosão. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e científicos Editora S.A., 1996, 354p.
- 4 De Laet J, Vanhellefont J, Terryn H, Vereecken J. Characterization of Various Aluminium Oxide Layers by Means of Spectroscopic Ellipsometry. 1991; 72-78.
- 5 Gonçalves D, Irene EA. Fundamentals and Applications of Spectroscopic Ellipsometry. 2002;25: 794-800.
- 6 Tompkins HG. A User's Guide to Ellipsometry. New York: Academic Press. 1993.
- 7 Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Japanese Edition, Tokyo, John Wiley & Sons Ltd. 2003.
- 8 Artigas R. 3D measuring microscope combines confocal and interferometry techniques: a marriage of two technologies. Science Lab., Leica Microsystems, 2008.
- 9 Csermely Z, Horvath Z, Hanyecz I, Lugosi L. Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User's Reference Manual. Semilab Co, Budapest, Hungary, 2012.