

# ESTUDO DO CRESCIMENTO DO ÓXIDO ANÓDICO DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO DE $H_3PO_4$ A 0,4M POR ELIPSOMETRIA\*

Sebastião Jucivaldo Oliveira Moura<sup>1</sup>  
Marcus Vinícius Caldeira<sup>2</sup>  
Ramona Rodrigues Santos<sup>3</sup>  
Bhetina Cunha Gomes<sup>4</sup>  
Elivelton Alves Ferreira<sup>5</sup>  
Ladário da Silva<sup>6</sup>

## Resumo

Neste trabalho foi empregado crescimento anódico de óxido de alumínio em solução fosfato ( $H_3PO_4$ ) a 0,4M sobre substrato de alumínio. A anodização usada foi a potenciostática sob tensões de 20V, 40V e 60V. As espessuras dos óxidos sobre as amostras foram obtidas mediante modelamento pela técnica de elipsometria. Esta técnica acessa diretamente parâmetros elipsométricos  $\tan(\Psi)$  e  $\cos(\Delta)$ , e os compara com os gerados por modelagem. Com a técnica também é possível medir as propriedades ópticas como os índices de refração e os coeficientes de extinção em função do comprimento de onda.

**Palavras-chave:** Elipsometria Espectroscópica; Óxido Anódico; Modelagem.

## ANOMALINE OXIDE GROWTH STUDY IN 0.4M $H_3PO_4$ SOLUTION BY ELIPSOMETRY

### Abstract

In this work was used aluminum oxide anodic growth in phosphate solution ( $H_3PO_4$ ) at 0.4M over aluminum substrate. The anodising used was the potentiostatic under voltages of 20V, 40V and 60V. The oxides thicknesses over the samples were obtained through modeling using the ellipsometry technique. This technique directly access ellipsometric parameters  $\tan(\Psi)$  and  $\cos(\Delta)$ , comparing with the generated by modeling. With the technique it is also possible to measure optical properties such as refractive indexes and extinction coefficients as a function of wavelength.

**Keywords:** Spectroscopic Ellipsometry; Anodic Oxide; Modeling.

<sup>1</sup> Bacharel em Ciências Náuticas, 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.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, PPGEM, EEIMVR, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

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

<sup>4</sup> Bacharelanda em Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

<sup>5</sup> Químico, Doutor em Ciências, Professor, ICEx, UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.

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

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das características marcantes do alumínio é a de ser muito reativo, sobretudo com o oxigênio. O seu contato com ar, água, água salgada, dentre outros materiais e dependendo das condições em que estiver inserido (temperatura, umidade, etc.) gera um óxido que pode ter diferentes formas cristalográficas, espessura, entre outras características. Essa oxidação pode funcionar como uma barreira protetora, apesar de se apresentar, inicialmente, em uma camada muito fina [1]. Entretanto é possível controlar a espessura dessa camada.

Há várias maneiras de produzir oxidação no alumínio [1]. Neste trabalho, foi realizado o crescimento do óxido, por meio da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) em uma solução de  $H_3PO_4$  a 0,4M.

Buscando medir as espessuras dos óxidos formados anodicamente, foram produzidas variações nas intensidades de ddp e, posteriormente, os dados foram analisados por meio da técnica de elipsometria espectrométrica. Essa técnica se distingue pela sua capacidade de analisar os materiais de forma não destrutiva. Apresenta também uma grande precisão na determinação da espessura, foco desse trabalho, do coeficiente de extinção, do índice de refração, permitindo ainda inferir a rugosidade. A elipsometria utiliza a análise da mudança do estado de polarização de um feixe de luz refletido por meio do material em estudo [2].

Para a análise do método aplicado e dos dados obtidos é necessário a realização de uma modelagem. Para isso, é imprescindível o conhecimento das características do material em estudo e das técnicas que envolvem a elipsometria [3].

Por fim, é importante frisar que o alumínio é usado em várias ligas, especialmente pelas propriedades anticorrosivas de seus óxidos. E o controle da espessura dessa camada e o estudo das propriedades delas podem contribuir para essas aplicações. Neste trabalho, estudamos um método de crescimento de óxido no alumínio, por anodização e usamos a técnica de elipsometria para a obtenção das espessuras dos óxidos formados em função da tensão aplicada.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Foram utilizados para esse estudo: três (3) corpos de prova (CP) de alumínio, em forma cúbica, com 20,0 mm de aresta, os quais foram inicialmente preparados metalograficamente, ou seja, lixados e polidos de forma usual. A caracterização elipsométrica foi realizada em um Elipsômetro Espectroscópico Semilab GES 5S [4]. Fontes de tensão marca Instrutherm, modelo FA 3003 foram empregadas para aplicação de diferença de potencial (ddp). Multímetros marca Victor VC9802A foram usados para controle e monitoramento da ddp e corrente. O crescimento de óxido foi realizado em uma solução de  $H_3PO_4$  a 0,4M, com eletrodo de platina como catodo e a amostra de alumínio como anodo. O software *Spectroscopic Ellipsometry Analyzer* (SEA) foi utilizado para a modelagem dos resultados obtidos.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Elipsômetro Espectrométrico Semilab GES 5E

O elipsômetro espectroscópico GES 5E Semilab [1] utilizado para este estudo está localizado no Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal Fluminense, o qual compõe um dos equipamentos do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) em Volta Redonda. Seu princípio de funcionamento se baseia na aplicação de uma luz dextrênio, com um espectro policromático útil na faixa entre, aproximadamente, 195 nm e 1000 nm.

Após a aplicação da luz sobre o CP, obtém-se, dentre outras variáveis, os valores da  $\tan(\Psi)$  e  $\cos(\Delta)$ , ângulo do eixo principal da elipse de polarização com a abscissa e defasagem entre as componentes perpendicular e paralela da luz polarizada, respectivamente, para cada comprimento de onda [2].

Com esses dados e utilizando a equação fundamental da elipsometria, pode-se estabelecer uma relação entre o índice de refração ( $n$ ), coeficiente de extinção ( $k$ ) e a espessura ( $d$ ) da uma substancia deposta sobre o substrato estudado.

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} \Rightarrow f(\eta, \kappa, d) \quad (1)$$

Dessa forma, pode-se obter uma relação direta entre as amplitudes e a diferença na mudança de fase, as quais dependem do comprimento de onda da luz aplicada, das constantes ópticas e da espessura dos materiais envolvidos [2].

### 2.2.2 Modelagem

Utilizando-se o Software Spectroscopic EllipsometryAnalyzer – SEA, estabelece-se um modelo de camadas (Figura 1) sobrepostas ao substrato, com as possíveis características de cada uma. A Figura ilustra um modelo com quatro camadas hipotéticas. Para isso, busca-se descrever as especificidades de cada camada sugerida, a partir de uma base de dados conhecida como “*nk file*”, a qual possui os valores do índice de refração ( $n$ ) e do coeficiente de extinção ( $k$ ), com uma margem significativa de precisão, para variados comprimentos de onda de diferentes materiais.

Outra maneira de caracterizar cada camada é realizada por meio da análise das propriedades dielétricas do material, utilizando equações conhecidas como leis de dispersão [3].

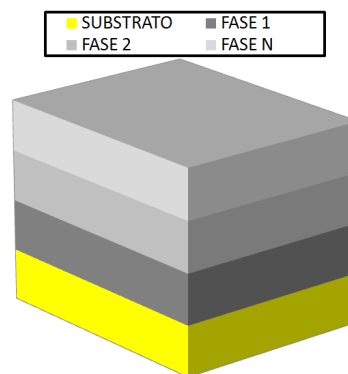


Figura 1. Modelo por camadas para a modelagem no SEA.

## 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o nosso modelo foi considerada a disposição de quatro fases: substrato, óxido natural ou induzido sobre o substrato, rugosidade e ar (Figura 2).

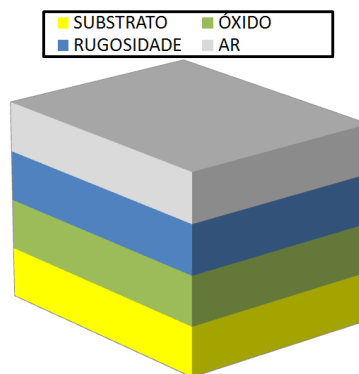


Figura 2. Modelo do CP dividido em camadas.

O CP foi preparado e submetido à análise do Elipsômetro para que fossem realizadas as medidas iniciais para posterior comparação. A estrutura para a modelagem foi distribuída nas fases Substrato (medida realizada); óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ ), retirado do banco de dados “*nk file*”; Rugosidade superficial da amostra (modelo EMA-Bruggeman), o qual está ligado com as fases adjacentes óxido e ar; e ar, modelado pelo banco de dados “*nk file*”; respectivamente.

Observa-se que o óxido existente é natural do próprio material. Após a realização das medidas, as amostras foram submetidas a uma Solução de  $H_3PO_4$  a 0,4M para indução do crescimento da camada de óxido, por meio de uma diferença de potencial (ddp) específica para cada CP.

Tabela 1. Processo sofrido pelos CP.

Corpo de Prova	Solução	Tempo (t)	Ddp
CP-1	$H_3PO_4$	30s	20 V
CP-2	$H_3PO_4$	30s	40 V
CP-3	$H_3PO_4$	30s	60 V

Os CP foram novamente submetidos à análise do elipsômetro para a obtenção das medidas finais e posterior comparação.

Após isso, foi utilizado o software Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA para a modelagem dos dados obtidos antes e depois da indução do crescimento do óxido. Buscou-se na modelagem o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) o mais próximo possível de 1,00 e não inferior a 0,90.

Ao final, comparou-se os dados obtidos antes e depois da indução de óxido.

## 4 RESULTADOS E ANÁLISES

Após a coleta dos dados foram realizadas as comparações dos valores encontrados, levando-se em consideração as espessuras das camadas de oxidação e rugosidade, bem como os resultados gráficos da  $\tan(\Psi)$  e  $\cos(\Delta)$  para os CP estudados.

### 4.1 Espessura e Rugosidade

Obtivemos, mediante a modelagem, as espessuras das camadas antes da indução de óxido ou com a oxidação natural do metal. A Figura 3 ilustra o modelo típico empregado nessa etapa. A Tabela 2 exhibe as espessuras da camada de óxido naturalmente formado para os CP, girando em torno de 1,50 nm. Essa camada é altamente resistente à corrosão, bastante compacta, com valores da camada de rugosidade estimada entre 1,0 nm e 2,0nm.

Tabela 2. Caracterização das camadas do CP.

Optical model	
Phase 2	EMA
EMA	void + Al2O3_(Palik)
Phase 1	Al2O3_(Palik)
NK file	Al2O3_(Palik).nk

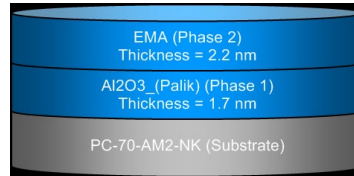


Figura 3. Modelo típico empregado na modelagem do óxido formado naturalmente no substrato de alumínio. Dados do CP – 2.

Após a anodização modelou-se e obteve-se novamente as espessuras das camadas após a indução de óxido, por meio da aplicação de ddp em uma solução de  $H_3PO_4$  a 0,4M. A Figura 4 exibe o modelo típico empregado. A Tabela 3 exibe a caracterização das camadas do modelo estudado. Já a Figura 4 apresenta as espessuras das camadas crescidas anodicamente em função da tensão aplicada.

Tabela 3. Caracterização das camadas do CP após a anodização.

Optical model	
Phase 2	EMA
EMA	void + Dispersionlaws
Phase 1	Dispersionlaws
Dispersion law	Tauc-Lorentz
	Cauchy

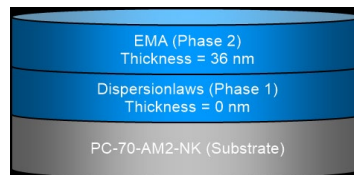


Figura 4. Modelo típico empregado na modelagem do óxido formado por anodização. Dados do CP – 2.

Identifica-se que houve alteração significativa na camada de rugosidade (modelo EMA-Bruggeman). Esse crescimento ocorreu conforme o aumento da ddp aplicada em cada CP.

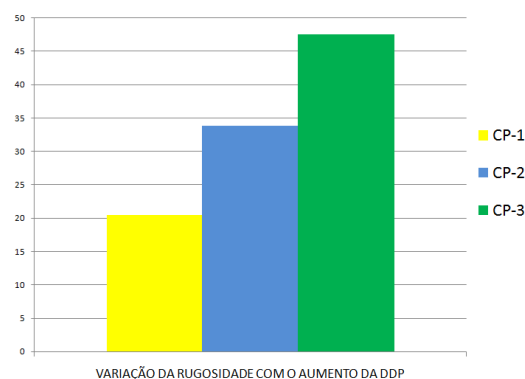


Figura 5. Variação da rugosidade com o aumento da ddp.

Verificou-se que a variação da oxidação não ocorreu da mesma forma que a rugosidade, nem mesmo uma relação proporcional com o aumento da ddp. Houve uma manutenção aproximada dos valores da espessura do óxido para os CP.

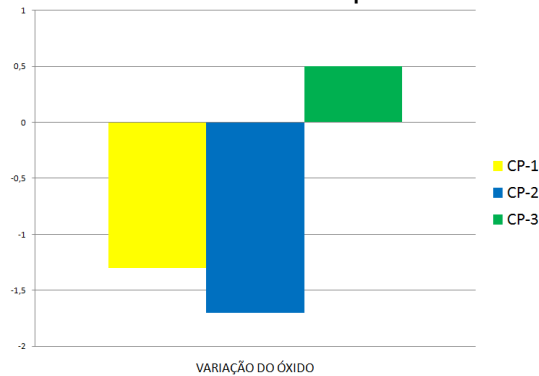


Figura 6. Variação da espessura do óxido com o aumento da ddp.

#### 4.2 Tangente de Psi – $\tan(\Psi)$ e Cosseno de Delta – $\cos(\Delta)$

Abaixo seguem os gráficos obtidos, a partir da análise dos CP 2 e 3, antes e depois da indução de óxido pela aplicação de ddp em meio a solução  $H_3PO_4$  a 0,4M.

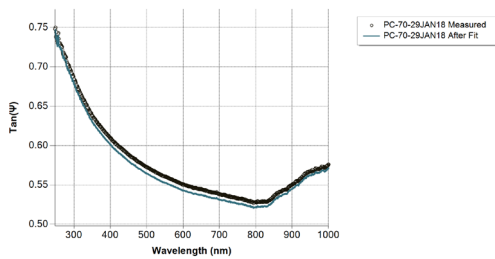


Figura 7a.  $\tan(\Psi)$  antes da aplicação da ddp no CP - 1

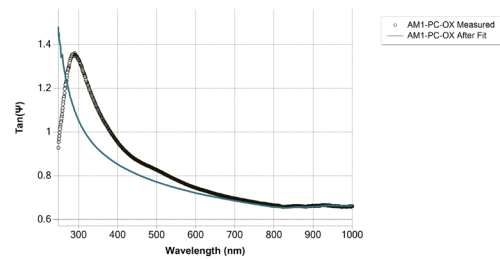


Figura 7b.  $\tan(\Psi)$  após a aplicação da ddp no CP - 1

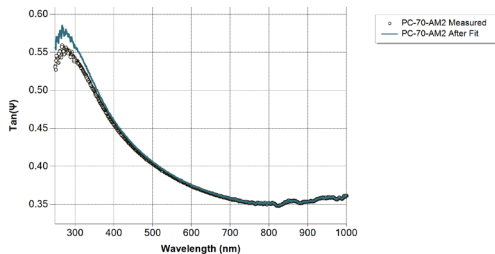


Figura 7c.  $\tan(\Psi)$  antes da aplicação da ddp no CP - 2

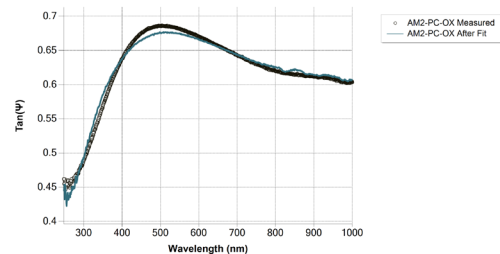


Figura 7d.  $\tan(\Psi)$  após a aplicação da ddp no CP - 2

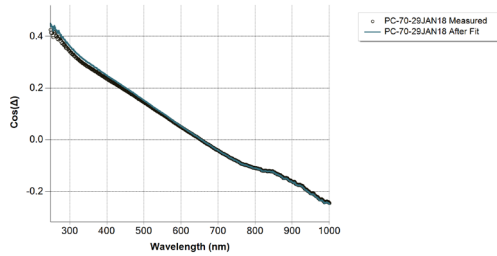


Figura 8a.  $\text{Cos}^2(\Delta)$  antes da aplicação da ddp no CP - 1

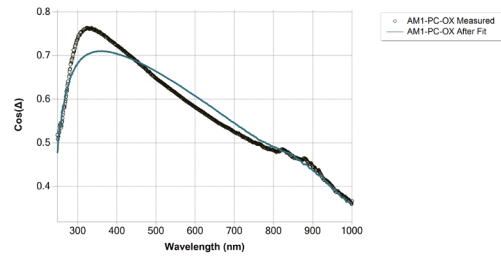


Figura 8b.  $\text{Cos}^2(\Delta)$  antes da aplicação da ddp no CP - 1

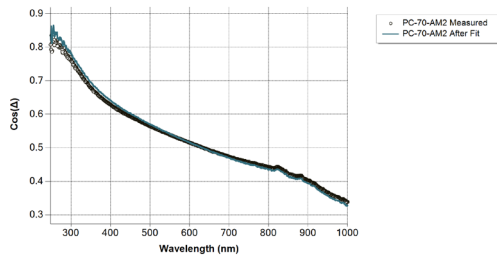


Figura 8c.  $\text{Cos}^2(\Delta)$  antes da aplicação da ddp no CP - 2

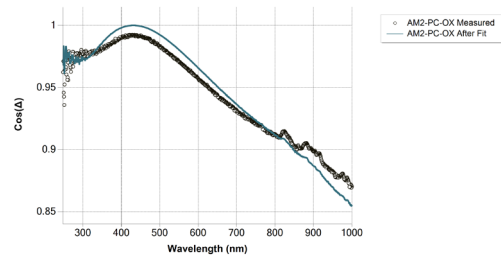


Figura 8d.  $\text{Cos}^2(\Delta)$  antes da aplicação da ddp no CP - 2

Os resultados obtidos até agora obtiveram um coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,90$ ). Melhoras podem ser realizadas para um melhor detalhamento dos dados obtidos, contudo os resultados foram significativos para que se pudesse analisar as composições dos óxidos formados, assim como obter os índices de refração e coeficiente de extinção das camadas estudadas. Trabalhos futuros serão realizados por meio da utilização de um MEV para observamos a superfície com grande aumento.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo de medida de espessura e caracterização por elipsometria de óxido no alumínio. Foram estudados os óxidos crescidos naturalmente e anodicamente, por meio da aplicação de uma ddp em meio a uma solução de  $H_3PO_4$  a 0,4M. Identificou-se um crescimento significativo da camada de óxido (óxido puro mais rugosidade) com o aumento da ddp aplicada. A modelagem gerou um coeficiente de determinação maior que 0,90, o que será melhorado em trabalhos futuros. Os resultados das espessuras obtidas são coerentes com o aumento da tensão aplicada.

## 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 (PROPP) da Universidade Federal Fluminense (UFF) – Projeto 23069.004676/2014-97 pelo apoio financeiro e à FINEP pela compra do Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S.

## REFERÊNCIAS

- 1 Rodriguez, R. M. Formação de Óxidos nos Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. 2003. Curitiba. PR
- 2 Gatto FR. Projeto e Construção de um Elipsômetro Automatizado. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. 2007. Rio Claro. SP.
- 3 Fujiwara, Hiroyuki. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. 2007.
- 4 Csermely Z, Horvath Z, Hanyecz I, Lugosi L. Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User's Reference Manual. 2012. Semilab Co, Budapest, Hungary.
- 5 Keiser, G. "Optical Fiber Communications". McGraw-Hill, 2000.
- 6 Martinu, L. and Poitras, D., 2000, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review", Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol. 18, pp. 2619-2645.