

MEDIDA DE ESPESSURA DE FILME FINO DE ÓXIDO DE ESTANHO POR ELIPSOMETRIA *

Camila Sampaio Confort¹
Daniel Carvalho da Silva²
Caroline da Silva Terra³
Mônica Aline Magalhaes Gurgel⁴
Nayara Ferreira Nunes⁵
Rodolfo Silva Teixeira⁶
Elivelton Alves Ferreira⁷
Ingrid Russoni de Lima⁸
Ladário da Silva⁹

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo estudar o filme fino de óxido de estanho através da técnica de elipsometria. Usando esta técnica é possível obter as propriedades ópticas e dielétricas do estanho metálico, assim como acessar a espessura do filme fino de óxido de estanho formado, nosso maior interesse. O estanho é considerado como um dos melhores metais para ser fundido, pelo fato de sua temperatura de fusão ser cerca de 232°C. Devido a este fato, o estanho é bastante utilizado na soldagem e em revestimentos de chapas de aço por imersão a quente. Foram realizadas medidas dos parâmetros elipsométricos e a modelagem para a obtenção da espessura do filme de óxido formado sobre o substrato do estanho metálico.

Palavras-chave: Estanho; Óxido de Estanho; Elipsometria.

THIN FILM THICKNESS MEASUREMENT OF TIN OXIDE BY ELLIPSOMETRY

Abstract

The present work aims to study the thin film of tin oxide through the technique of ellipsometry. Using this technique, it is possible to obtain the optical and dielectric properties of the metallic tin as well as to access the thickness of the tin oxide film formed, our greatest interest. Tin is considered to be one of the best metals to be melted, because its melting temperature is about 232 °C. Due to this fact, tin is widely used in welding and hot dip coated steel sheet. Measurements of ellipsometric parameters and modeling were performed to obtain the thickness of the oxide film formed on the metallic tin substrate.

Keywords: Tin; Tin Oxides; Ellipsometry.

¹ Engenheira Mecânica, 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 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.

³ Engenheira Mecânica, Mestranda em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC), Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ – Brasil.

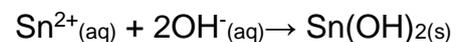
⁴ Engenheira Metalúrgica, Mestre em Ciências de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Doutoranda em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME).

⁵ 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.

- ⁶ *Engenheiro Metalúrgico, Mestre em Ciências de Materiais, Doutorando em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME).*
- ⁷ *Químico, Doutor em Química, professor, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.*
- ⁸ *Dentista, Doutora em Patologia, Pós-Doutoranda – PNPD/CAPES, 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.*
- ⁹ *Físico, Doutor em Física, professor, ICEx UFF, Volta Redonda, RJ - Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O estanho [1] é um metal com baixa ductilidade, baixo ponto de fusão (232°C), maleável, inerte ao oxigênio em condições ambiente e apresenta uma coloração branco-metálica (13°C). Quando exposto a água, possui resistência à corrosão, porém, pode ser atacado por bases fortes, ácidos fortes e sais ácidos [2]. O estanho [1] é componente do bronze, liga utilizada para produzir utensílios desde 3000 a.C. e é considerado como um elemento relativamente escasso. A produção do estanho, em sua maioria, é feita a partir de depósitos plácer [3], que são depósitos de minério superficial concentrados mecanicamente dentro de cascalhos, originado de correntes fluviais, marinhas ou eólicas. No processo de fundição dos concentrados de estanho a altas temperaturas, o carbono sólido e o monóxido de carbono reduzem em primeiro lugar os óxidos SnO₂ e SnO. O monóxido de estanho (SnO) é um agente redutor utilizado na preparação de outros sais de estanho. Ele é preparado por aquecimento de hidróxido de estanho, que é obtido como um precipitado branco através da reação de íon Sn²⁺ com íons hidróxidos. Sua composição elementar é 88,12% de Sn e 11,88% de O.



O dióxido de estanho (SnO₂) ocorre na natureza como cassiterita mineral e é usado na fabricação de vidros especializados, na fabricação de esmaltes e cerâmicas. Sua produção ocorre através do minério, que é esmagado, moído e separado por concentração de gravidade e flotação de espuma. As impurezas de sulfureto são removidas por torrefação dos concentrados de minério a altas temperaturas [4]. O SnO₂ é preparado por precipitação a partir de solução de cloreto de estanho por adição de hidróxido de amônia [4]. Sua composição elementar é 78,77% de Sn e 21,23% de O, podendo ser identificado por propriedades físicas e difração de raios-x.



A fim de caracterizar a camada de óxido de estanho e seu substrato, foi utilizada a técnica de elipsometria [5]. Com essa técnica não destrutiva, podem-se acessar as propriedades de variados materiais a partir das características da luz refletida de sua superfície. Desta forma foram medidos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ , analisando a luz refletida pela amostra. Através da modelagem, uma vez que a elipsometria é uma técnica indireta, pode-se obter o índice de refração complexo (N):

$$N = n + ik, \quad (1)$$

composto pelo índice de refração (n), o coeficiente de extinção (k) [6,7]. Além dos parâmetros ópticos, pode-se obter a espessura (d) do filme fino depositado sobre o substrato. A elipsometria se baseia na mudança de estado de polarização da luz incidente. A luz refletida, alterada pela interação com a amostra, carrega informação

da mesma, expressa em termos da razão entre os coeficientes de refração de Fresnel R_p e R_s [5,8]. A equação fundamental da elipsometria descreve a relação entre esses parâmetros:

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (2)$$

Nesta equação, Ψ e Δ são os parâmetros elipsométricos medidos diretamente e citados anteriormente. Após essas medidas, é necessário modelar o sistema a ser caracterizado, e comparar os valores dos parâmetros medidos e dos modelados através de um ajuste realizado pelo do software Spectroscopic Ellipsometry Analyzer (SEA) [9]. Com um bom ajuste, podem-se acessar os parâmetros ópticos e espessura desejados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado neste estudo foi o estanho metálico, cuja amostra pode ser observada na figura 1.



Figura 1. Amostra de estanho metálico como recebida: (a) visão superior e (b) inferior.

Devido ao fato da técnica de caracterização elipsométrica ser bastante sensível às variações das propriedades da superfície do material, para um melhor acabamento superficial, é necessária uma excelente preparação metalográfica. Todos os processos de preparação metalográfica foram realizados em laboratórios da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (UFF – EEIMVR). A amostra foi cortada em sete partes. Os cortes foram realizados de modo que tanto as características da superfície como também as de seu corte longitudinal possam ser analisadas. Em seguida as amostras foram embutidas a frio, considerando o seu ponto de fusão de 232°C.

As amostras foram lixadas utilizando lixas com granulometria de numeração 80, 220, 400, 600, 1200 e 4000, sendo mudadas de direção (90°) a cada uso de lixa subsequente, até o desaparecimento dos traços da lixa anterior. O polimento foi realizado com pastas de diamante de 1µm e 0,25µm (ambas lubrificadas com álcool isopropílico). O último polimento foi realizado com alumina de granulometria 0,05 µm, sendo lubrificada com água ultrapura.

A fim de avaliar as propriedades mecânicas, foi realizado nas duas amostras representativas, um ensaio de microdureza Vickers. No teste feito às amostras no laboratório, o valor da carga aplicada foi de 0,01kgf e com um tempo de aplicação da carga de 20s. Foram realizadas 16 indentações em uma matriz 4x4, com espaçamento entre elas de 1mm.

A composição do material foi verificada de forma qualitativa com a realização de um ensaio de EDS, em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de elétrons por um canhão de aplicação de um campo elétrico (FEG), modelo QUANTA 250 FEG com detector de EDS da Bruker, controlado pelo software quantax CrystAlign, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME). O ensaio de EDS permite observar, além da composição química, o mapeamento da distribuição de elementos químicos. Foram feitos três ensaios de EDS, e em cada ensaio foram utilizados cinco pontos para a análise do material.

A superfície do material foi controlada e analisada no microscópio confocal LEICA DCM3D. Com ele foi obtida a topografia e a rugosidade do material. As características ópticas foram analisadas no elipsômetro espectrométrico SEMILAB modelo GES 5S. Foi utilizado um ângulo de incidência de 75° para a obtenção dos parâmetros Ψ e Δ .

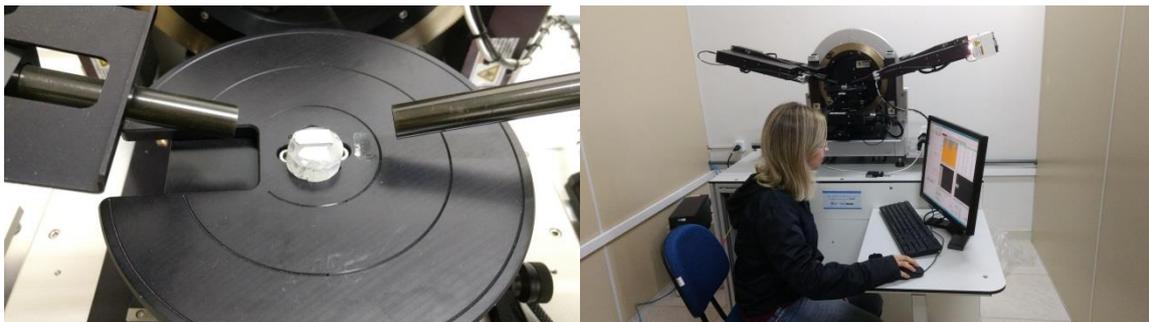


Figura 2. Amostra sendo medida no Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio de microdureza realizado resultou em uma microdureza média de 10,7HV, fruto de 16 medidas em cada uma das duas amostras.

O ensaio de EDS detectou a presença de 97% de estanho puro, os 3% dos outros elementos encontrados nesta análise são resultados típicos dos processos de extração do material. A figura 3 exibe um espectro típico de EDS, obtido da amostra 1. O resultado da análise exibe as porcentagens típicas apresentadas, exibidas na Tabela 1.

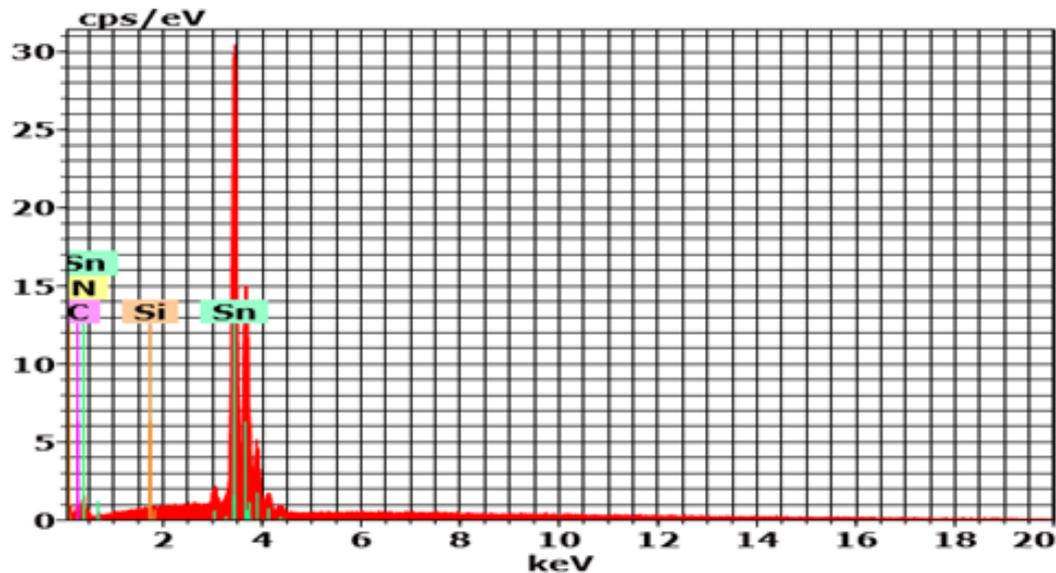


Figura 3. Espectro de EDS no ponto 1 da amostra de estanho metálico.

Tabela 1. Detalhes da composição no ponto 1 oriundos da análise de EDS

Espectro: Ponto 1						
Elemento	Z	Séries	Concentração não normalizada em peso [%]	Concentração normalizada em peso [%]	Porcentagem em peso atômico [%]	Erro na Concentração em peso em um desvio padrão [%]
C	6	Série K	0,05	0,06	0,46	0,08
N	7	Série K	2,30	2,70	18,89	0,58
Si	14	Série K	0,10	0,12	0,42	0,03
Sn	50	Série L	82,69	97,12	80,22	2047
Total:			85,14	100,00	100,00	

A rugosidade foi analisada na amostra 1A (corte longitudinal) e na amostra 4A (superfície do material). Tanto na amostra 1A, como na amostra 4A, foi realizado o seguinte procedimento:

A rugosidade superficial foi avaliada seguindo a norma DIN 4768 – ISSO 4287/1 e 4288 apresentando o valor médio de 0,289 μ m para a amostra 1A e 0,399 μ m para a amostra 4A.

A partir dos dados elipsométricos medidas e da modelagem computacional, pode-se comparar as curvas $\Delta \times \lambda$ e as curvas de $\tan \Psi \times \lambda$, medidas e as modeladas, exibidas nas figuras 4 e 5, para a amostra 1A.

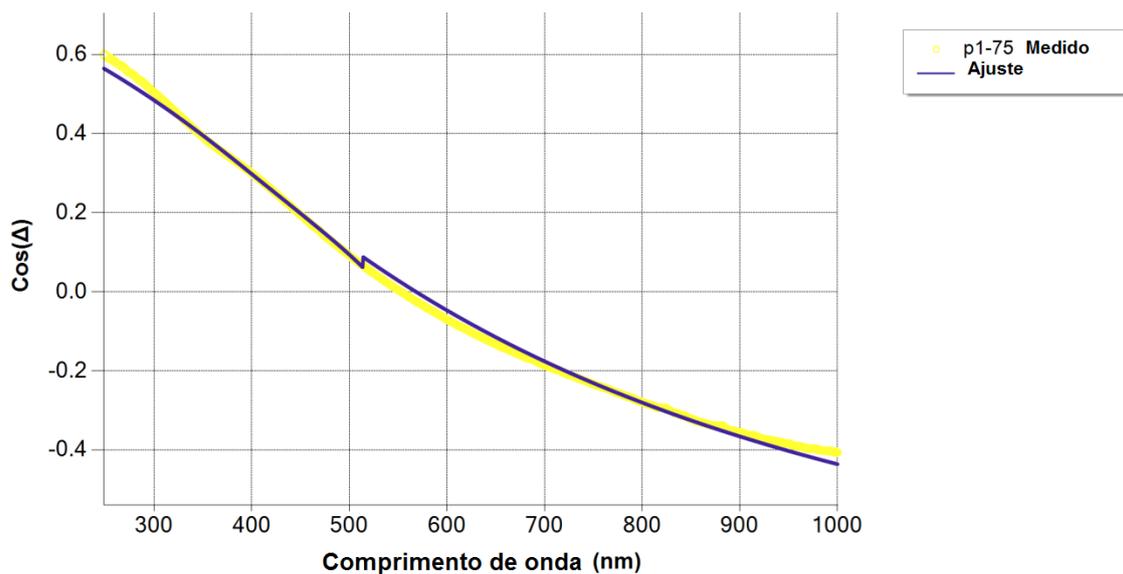


Figura 4. Comparação entre a curva teórica e a curva experimental de $\cos \Delta$ para a amostra 1A.

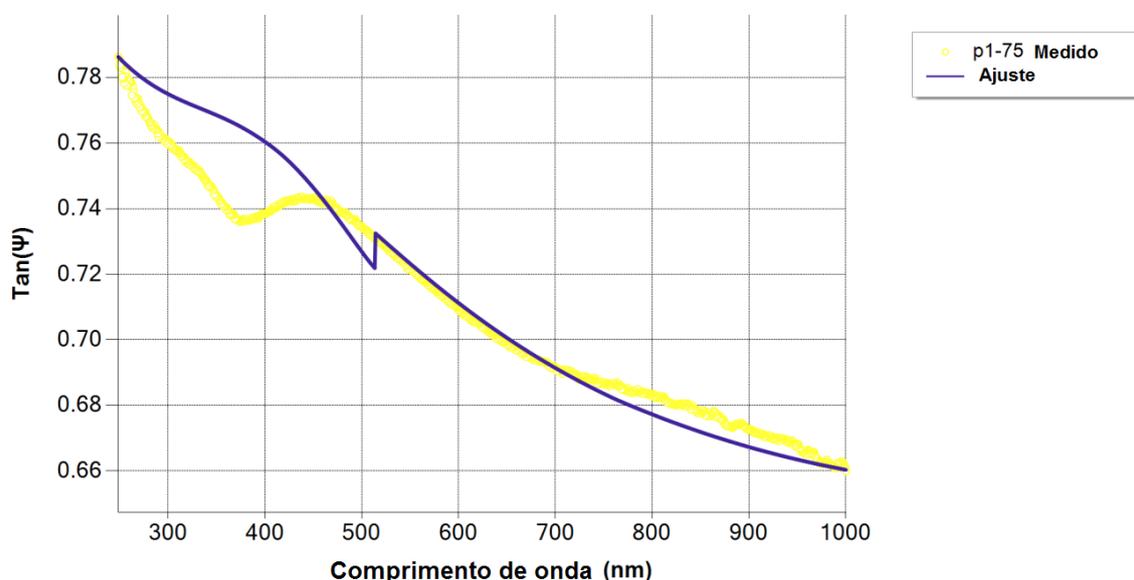


Figura 5. Comparação entre a curva teórica e a curva experimental de $\tan \Psi$ para a amostra 1A.

O coeficiente de determinação (R^2) desta modelagem foi 0,95 na faixa de comprimento de onda utilizado. Esse valor do coeficiente de determinação nos proporciona maior segurança em relação aos resultados encontrados. Através da análise elipsométrica foi obtido o valor de 65,5nm da espessura do óxido de estanho no substrato da amostra 1A. Pretende-se, na próxima etapa, obter os parâmetros ópticos - índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) e estudar, via elipsometria e microscopia eletrônica, se há ou não segregação dos óxidos (SnO e SnO_2), formando uma estrutura acima do substrato [10].

4 CONCLUSÃO

Com a utilização da técnica de elipsometria, foi realizada a medida de parâmetros elipsométricos e a modelagem dos dados. Desta forma foi obtida a espessura do filme fino de óxido em sua superfície e o estudo será continuado a fim de obter os

parâmetros ópticos e espessura de todas as amostras preparadas.

Agradecimentos

Agradecemos à FINEP pela aquisição do Elipsômetro e do Microscópio Confocal da UFFe pela aquisição do microscópio FEG modelo QUANTA 250 FEG do Instituto Militar de Engenharia (IME). Agradecemos também à PROPPI-UFF pelo projeto FOPIN 2015.

REFERÊNCIAS

- 1 Bresciani Filho E. Seleção de metais não ferrosos. Campinas:Unicamp;1992.
- 2 BarbosaC. Metais não ferrosos e suas ligas:Microestrutura, propriedades e aplicações.Rio de Janeiro:E-papers; 2014.
- 3 Hodgson DE, Wu MH, Biermann RJ. ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Ohio: ASM International (American Society for Metals); 1990.
- 4 Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals. New York: McGraw-Hill Professional;2002.
- 5 Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications.Tokyo: John Wiley& Sons Ltd.;2003.
- 6 Jenkins FA, White HE. Fundamentals of Optics. 4thEd. New York: McGraw-Hill Education; 2001.
- 7 Ho JH, Lee CL, Lei TF, Chao TS. Ellipsometry measurement of the complex refractive index and thickness of polysilicon thin film. 1990;7(2): 196-205.
- 8 Tompkins HG. A User's Guide to Ellipsometry. New York: Academic Press; 1993.
- 9 Csermely Z, Horvath Z, Hanyecz I, Lugosi L. Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User's Reference Manual. Budapest: Semilab Co. Ltd.; 2012.
- 10 Nabata Y, Saitoh Y, Sawada S, Hattori Y, Tamai T,Growth law of the oxide film formed on the tin platedcontact surface and its contact resistance characteristic”,Proc. 55th IEEE Holm Conference on ElectricalContacts. 2009: 174-179.