

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**APLICAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WDXRF):
DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE
FILMES FINOS**

VALDIRENE DE OLIVEIRA SCAPIN

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. Nelson Batista Lima

SÃO PAULO

2004

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Gostaria de dedicar este trabalho
as pessoas muito especiais:
Ao meu marido Marcos,
meus pais, irmãs e
a minha filha.

AGRADECIMENTOS

Elaborar uma dissertação normalmente exige um esforço considerável. Essa tarefa torna-se menos árdua quando contamos com a colaboração de várias pessoas, a quem gostaria de agradecer sinceramente.

Ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima, pela orientação, confiança, compreensão e paciência durante a realização deste trabalho.

A M.Sc. Marcos Antonio Scapin, pela atenção e pelos ensinamentos no laboratório de Fluorescência de Raios X que tanto contribuíram para o êxito do trabalho.

A Prof^a. M.Sc. Vera Lúcia Ribeiro Salvador, pela seriedade e competência, pelo incentivo e apoio logístico necessário à realização deste trabalho.

A Prof. Dra. Ivone Mulako Sato, pela gentileza em disponibilizar o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X e toda a infra-estrutura do Laboratório de Fluorescência de Raios X.

A Solange Eiko Mitani e Dra. Izilda Márcia Ranieri, pela confecção dos filmes finos e sugestões recebidas.

A M.Sc Marilene Morelli Serna e Eguiberto Galego, pela atenção e ensinamentos no Laboratório de Difração de Raios X que tanto contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Manfredo H. Tabacnicks, pelas importantes discussões, incentivos e por permitir a utilização do RBS e toda a infra-estrutura do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), IF/USP.

A Maciel e Marcos, pela atenção e pelos ensinamentos no LAMFI (IF/USP).

Ao IPEN, pela oportunidade de aperfeiçoamento.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Aos componentes da banca que muito contribuíram com sugestões e críticas que engrandeceram este trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes no processo de elaboração do trabalho.

**APLICAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WDXRF):
DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE
FILMES FINOS**

VALDIRENE DE OLIVEIRA SCAPIN

RESUMO

Neste trabalho é descrito um procedimento para a determinação quantitativa da espessura e composição química de filmes finos, por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRFS), utilizando-se o método de Parâmetros Fundamentais (FP). Este método foi validado dentro dos padrões de garantia de qualidade e aplicado as amostras de Al, Cr, TiO₂, Ni, ZrO₂ (monocamada) e Ni/Cr (duplacamada) sobre vidro; Ni sobre aço inoxidável e zinco metálico e TiO₂ sobre ferro metálico (monocamada), as quais foram preparadas por deposição física de vapor (PVD). Os resultados das espessuras foram comparados com os métodos de Absorção (FRX-A) e Retroespalhamento de Rutherford (RBS), demonstrando a eficiência do método de parâmetros fundamentais. As características estruturais das amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX) e mostraram que os mesmos não influenciam nas determinações das espessuras.

**APPLICATION OF X RAY FLUORESCENCE (WDXRF):
THICKNESS AND CHEMICAL COMPOSITION DETERMINATION OF
THIN FILMS**

VALDIRENE DE OLIVEIRA SCAPIN

ABSTRACT

In this work a procedure is described for thickness and quantitative chemical composition of thin films by wavelength dispersion X-ray fluorescence (WDXRF) using Fundamental Parameters method. This method was validated according to quality assurance standard and applied sample Al, Cr, TiO₂, Ni, ZrO₂ (single thickness) and Ni/Cr (double thickness) on glass; Ni on steel and metallic zinc and TiO₂ on metallic iron (single thickness), all the sample were prepared for physical deposition of vapor (PVD). The thickness had been compared with Absorption (FRX-A) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) methods; the result showed good efficiency of the fundamental parameters method. Sample structural characteristics analyzed by X ray diffraction (XRD) showed any influence in the thickness determinations.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
1.1 Crescimento de Filmes Finos.....	03
1.1.1 Aderência do Filme ao Substrato.....	04
1.2 Filmes Finos por Deposição Física de Vapor (PVD).....	05
1.3 Fluorescência de Raios X.....	05
1.3.1 Método de Parâmetros Fundamentais (FP).....	07
1.3.1.1 Cálculo das Intensidades Teóricas para Amostras Infinitamente Espessas (“BULK”).....	07
1.3.1.2 Cálculos das Intensidades Teóricas para amostras de Filme Fino.....	09
1.3.2 Método de Absorção para a Determinação da Espessura de Filmes Finos.....	11
1.4 Difração de Raios X.....	15
1.5 Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	15
1.5.1 Medida da Espessura de Filmes Metálicos por RBS.....	16
2. OBJETIVO	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4. PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 Métodos e Materiais.....	31
4.1.1 Preparação das Amostras de Filmes Finos por Deposição Física de Vapor (PVD).....	31
4.1.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF).....	34
4.1.2.1 Método de Parâmetros Fundamentais.....	34

4.1.2.1.1	Preparação das Amostras para a Construção da Curva de Sensibilidade Elementar.....	34
4.1.2.1.1.1	Equipamentos.....	34
4.1.2.1.1.2	Procedimentos.....	34
4.1.2.1.2	Preparação das Amostras para a Validação da Metodologia.....	36
4.1.2.1.2.1	Materiais.....	36
4.1.2.1.2.2	Procedimentos.....	36
4.1.2.1.2.2.1	Substrato papel de filtro.....	36
4.1.2.1.2.2.2	Substrato lâmina de vidro.....	36
4.1.2.1	Método de Absorção.....	37
4.1.3	Difração de Raios X (DRX).....	38
4.1.4	Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1	Aplicação do Método de Parâmetros Fundamentais (FP).....	39
5.1.1	Limite de Detecção Instrumental.....	40
5.1.2	Validação da Metodologia.....	42
5.1.3	Determinação das Espessuras por Método de Parâmetros Fundamentais...46	
5.2	Aplicação do Método de Absorção.....	48
5.3	Comparação das Espessuras.....	48
5.4	Análise por Difração de Raios X.....	54
6.	CONCLUSÕES.....	58
	APÊNDICES.....	59
	APÊNDICE A – Substratos, materiais evaporados, temperaturas e pressões.....	59
	APÊNDICE B – Condições intrumentais para a determinação da sensibilidade elementar (WDXRF, RIX3000,Rigaku, 1996, tubo de Rh –50kVx50mA).....	60
	APÊNDICE C – Intensidades teórica, experimentais e sensibilidade.....	61
	APÊNDICE D – Curvas de calibração, utilizadas para a determinação das espessuras pelo método de Absorção FRX-A.....	62

APÊNDICE E – Espectros simulados para as amostras de monocamada depositadas sobre substrato de vidro.....	65
APÊNDICE F – Concentrações dos macro constituintes do substrato de vidro, determinados semi-quantitativamente por amostragem.....	70
APÊNDICE G – Espectros simulados para as amostras de duplacamada de Ni e Cr, depositadas sobre substrato de vidro.....	70
APÊNDICE H – Espectros simulados para as amostras de monocamada de TiO ₂ depositadas sobre substrato de ferro.....	71
ANEXOS.....	72
ANEXO A – Tipos de filamentos e cadinhos.....	72
ANEXO B – Condições tabeladas para a evaporação de Al, Cr, Ni, TiO ₂ e ZrO ₂	72
ANEXO C – Propriedades e aplicações dos materiais depositados.....	73
ANEXO D – Critério de rejeição de Chauvenet (Holman, 1990).....	74
ANEXO E – Tabela estatística de Cochran.....	74

1 INTRODUÇÃO

Os filmes finos são materiais metálicos, não metálicos, orgânicos ou compostos, depositados sobre outro material, por processos físico ou químico, com a espessura variando entre 1 e 100.000Å.

O estudo de filmes finos tem propiciado sua aplicação nas áreas de microeletrônica, telecomunicação, dispositivos óptico e eletro-óptico, revestimento de materiais e geração de energia, com diversos propósitos, dentre eles: a proteção contra a corrosão, isolamento de condutores, barreiras anti-refletoras e de difusão, miniaturização de dispositivos de alta tecnologia e até mesmo a ornamentação de objetos.

Os filmes finos de alumínio, prata, níquel, cromo e ligas são multiplamente aplicados em interconexões de circuitos integrados e camadas de refletividade de discos compactos (Woltgens et al., 2001). Os de óxidos metálicos, como por exemplo, de zircônio, são aplicados principalmente em sensores de oxigênio, camadas ópticas com alto índice de refração e espelhos para laser (Ritley et al., 2000) e os de titânio em filtros de interferência, superfícies anti-refletoras, dispositivos eletrocromicos, sensores e capacitores de armazenamento de carga em circuitos integrados (Cruz, 1999).

Os filmes finos são obtidos por:

- Processo químico: deposição eletrolítica, redução química e deposição química de vapor.
- Processo físico: deposição física de vapor e bombardeamento de íons, átomos ou moléculas (“Sputtering”).

Independente do processo no qual o filme tenha sido obtido, conhecer a sua estrutura cristalina (monocristal, policristal ou amorfo), orientação preferencial, tamanho do cristalito, tensão, falha mecânica, orientação epitaxial sobre o substrato e principalmente a composição química e a espessura são parâmetros que definem as suas propriedades e aplicações.

Considerando-se os parâmetros morfológicos e estruturais, a difração de raios X apresenta-se como uma técnica muito atrativa, uma vez que, fornece informações sobre simetria, distâncias interatômicas e outras propriedades cristaloquímica. Além disto, os ensaios são não destrutivos e os procedimentos de preparação de amostra não requerem tratamentos prévios.

Em relação à espessura e composição química, a fluorescência de raios X é uma técnica analítica instrumental que se sobressai quando comparada a outras. Os ensaios são não destrutivos e os resultados fornecem informações sobre a espessura e composição química simultaneamente. Além disto, apresenta a vantagem de realizar análises químicas quantitativas precisas e exatas, não necessitando de curvas de calibração individuais.

Neste trabalho é apresentado um procedimento para a determinação da espessura e composição química de filmes finos por fluorescência de raios X (WDXRF), utilizando o método de parâmetros fundamentais (FP) e a curva de sensibilidade elementar.

As amostras analisadas foram filmes finos de alumínio, cromo, níquel, liga níquel/cromo e óxidos de titânio e zircônio sobre substrato de vidro, óxido de titânio sobre ferro, níquel sobre aço inox e zinco, com as espessuras variando entre 99 e 5000Å. Estas amostras foram preparadas por deposição física de vapor (PVD), pelos métodos resistivo e feixe de elétrons.

Os resultados obtidos pelo método FP foram comparados com o método de curva de calibração (método clássico dentro da técnica de fluorescência de raios X - Método De Absorção) e por Retroespalhamento de Rutherford (RBS). Os parâmetros morfológicos e estruturais foram analisados por difração de raios X (DRX).

1.1 Crescimento de Filmes Finos

O crescimento de filmes finos ocorre por meio da deposição de átomos sobre o substrato, de acordo com as fases:

- Nucleação;
- Crescimento e Coalescência do núcleo;
- Formação de canais e de uma camada contínua; e
- Preenchimento das cavidades.

Na FIG. 1 é mostrado o esquema de crescimento de filme fino de acordo com estas fases.

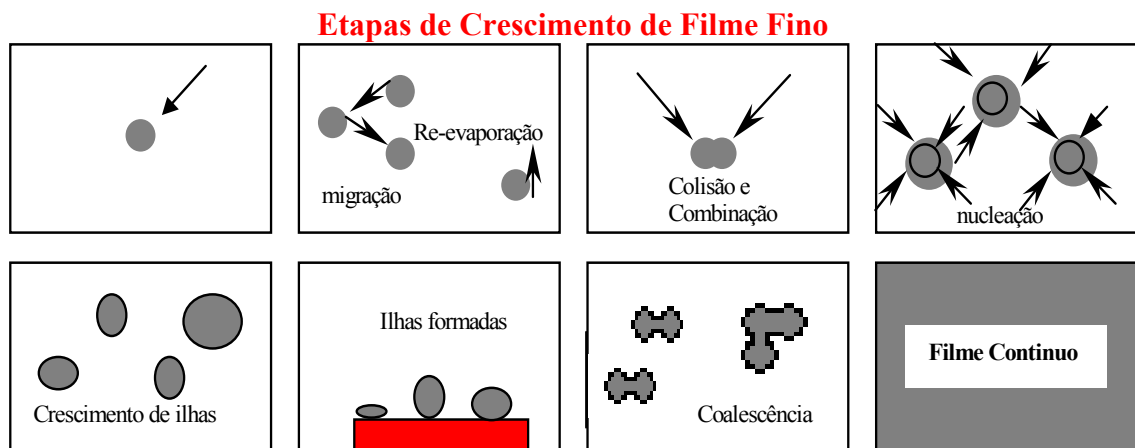
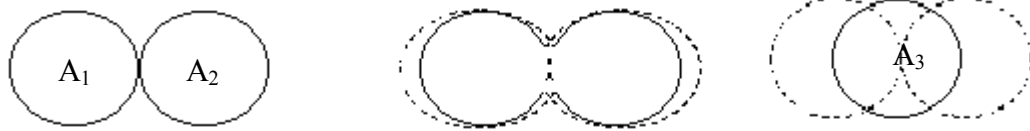


FIGURA 1 - Esquema das etapas de crescimento de um filme fino.

Na fase de nucleação, há formação de núcleos uniformes de tamanho da ordem de 20 a 30Å. O crescimento dos núcleos é tridimensional e maior na direção paralela ao substrato.

Na fase de crescimento e coalescência iniciam-se as aglutinações de dois núcleos A_1 e A_2 (ocorre pelo menos 0,1 segundo para pequenos núcleos), resultando em um novo núcleo A_3 , no qual, $A_3 < A_1 + A_2$, o que caracteriza a diminuição da área total ocupada sobre o substrato. Na FIG. 2 é mostrado o esquema da fase de coalescência.



¹ FONTE - Pashley et al.

FIGURA 2 - Esquema da mudança estrutural durante a coalescência.

A aglutinação de diversos núcleos promove a formação de ilhas, apresentando uma estrutura cristalográfica bem definida. Estas ilhas aglutinam-se com novos núcleos, tornando-se mais ovaladas e "isoladas" (sem interagir por ~60 segundos), indicando o início do processo de recristalização.

Os novos núcleos e ilhas formados produzem canais e cavidades, que são preenchidos por novos núcleos até a formação de uma camada contínua. Após o preenchimento das cavidades, os filmes são obtidos e o arranjo interatômico apresentará algumas das seguintes características:

- Amorfos (sem estrutura cristalina);
- Policristalino, orientados ao acaso (formados por pequenos cristais que definem diversos domínios de diversas direções);
- Policristalino orientado (formado por pequenos cristais com direções próximas);
- Monocristal (crescimento epitaxial quase perfeito).

1.1.1 Aderência do Filme ao Substrato

Segundo Guerreiro (1994), a aderência dos filmes finos é uma propriedade microscópica, que depende das forças de ligação dos átomos na interface entre filme fino e o substrato, das tensões internas do filme fino, das solicitações mecânicas, térmicas e químicas. A aderência de um filme fino em um substrato é alcançada durante a deposição, sob condições adequadas, tais como, tipo de material depositado e substrato, zona de interface, microestrutura, condições de produção do filme, tipo de preparação do substrato antes de se iniciar a deposição e grau de pureza.

¹ FONTE – Handbook thin film technology, 1990.

1.2 Filmes Finos por Deposição Física de Vapor (PVD)

Faraday provavelmente foi o primeiro cientista a obter, em 1857, depósitos de filmes finos por meio de explosão de arames metálicos em atmosfera de gases inertes. Em 1887, Nahrworld evaporou arames de platina em vácuo por efeito Joule e um ano depois Kundt com o propósito de medir índices de refração de filmes metálicos, adaptou este processo para outros metais.

Nas décadas seguintes, os filmes finos evaporados e depositados em vácuo, permaneceram no domínio acadêmico, com o avanço tecnológico, equipamentos de vácuo de melhor desempenho permitiram aplicações mais variadas e controle das propriedades dos filmes finos evaporados.

A eletrônica e miniaturização de componentes elétricos e mecânicos contribuíram para o início da fase industrial. Atualmente o processo PVD destaca-se entre outros processos, porque não agride o meio ambiente, visto que não produz efluente, utiliza pouca matéria prima e energia e as propriedades das superfícies dos filmes são alcançadas satisfatoriamente.

1.3 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X é um método analítico quali-quantitativo, multielementar, baseado nas medidas das intensidades dos raios X característicos emitidos por elementos que constituem a amostra. Para provocar a emissão dos raios X característicos, a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons, excitação por raios X, partículas alfa, beta negativa ou raios gamas emitidos por radionuclídeos e o mais utilizado atualmente, por tubos de raios X.

Os raios X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cuja às intensidades estão relacionadas com a concentração.

Estas energias são medidas por dois sistemas:

- Dispersão por comprimento de onda (WDXRF, wavelength dispersive X-ray fluorescence), que se baseia na lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), utilizando cristais difratores, detectores proporcional e por cintilador [NaI(Tl)], são acoplados a um goniômetro de alta precisão. O detector proporcional é utilizado para as medidas de raios X de baixas energias e o cintilador para altas energias.

- Dispersão por energia (EDXRF, energy dispersive X-ray fluorescence), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, que utiliza um detector de alta resolução, semiconductor de Si(Li), capaz de produzir pulsos elétricos proporcionais as energias dos raios X.

Ambos os sistemas permitem análises químicas multielementares, rápidas, não destrutivas, sem o uso de curvas de calibração individuais (por meio do método de parâmetros fundamentais), preparação simplificada de amostra e limites de detecção comparáveis às técnicas de absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/AES).

O sistema WDXRF quando comparado com o EDXRF apresenta maior sensibilidade, principalmente para os elementos leves, tais como, cloro, enxofre, fósforo, silício, alumínio, magnésio, sódio, flúor, oxigênio, carbono e boro. Como desvantagem, a necessidade de cristais difratores e aparatos mecânicos complexos, tais como, goniômetro de alta precisão, dispositivos para os cristais difratores, colimadores, etc, o que resulta em equipamentos mais caros e conseqüentemente em ensaios com maior custo.

Neste trabalho foram determinadas as espessuras e composição química de filmes finos, com o sistema WDXRF, utilizando o método de parâmetros fundamentais.

1.3.1 Método de Parâmetros Fundamentais (FP)

1.3.1.1 Cálculo das Intensidades Teóricas para Amostras Infinitamente Espessas (“Bulk”)

O Método de Parâmetros Fundamentais (FP) consiste em calcular a intensidade teórica dos elementos químicos por meio de amostras de composição química conhecida (próxima ou não da amostra) submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos, como excitação do tubo de raios X e geometria óptica.

Relacionando-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a medida para cada elemento químico, pode-se obter uma curva de sensibilidade do equipamento e assim, determinar a composição química e as impurezas de amostras desconhecidas.

O método foi apresentado em 1955 por Sherman, passando por modificações em 1966 por Shiraiwa e Fujino. Nestes últimos algoritmos foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária, graças ao advento dos modernos computadores, que possibilitaram cálculos mais refinados. Em 1968, Criss e Birks conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e instrumentais, que são as bases para as correções do efeito de matriz. As maiores dificuldades encontradas referiam-se às expressões que constavam de integrais múltiplas, laboriosas de serem resolvidas na prática. Outra dificuldade consistia também na obtenção do espectro primário do tubo de raios X com precisão. A partir de 1977, o método começou a ser utilizado para filmes finos e atualmente é utilizado para qualquer tipo de amostra.

Os cálculos teóricos para a intensidade fluorescente de raios X baseiam-se nos seguintes critérios (Kataoka, 1989):

- Todos os elementos devem estar uniformemente distribuídos na amostra;
- A intensidade fluorescente característica é proporcional à concentração do elemento medido;
- Os efeitos de intensificação e ou absorção da matriz podem ser calculados usando-se as constantes físicas, isto é, coeficiente de absorção de massa, rendimento de fluorescência etc; e
- A medida da intensidade fluorescente de raios X proveniente da amostra é dependente da configuração do equipamento e das condições instrumentais.

De acordo com esses critérios a intensidade teórica é calculada por meio da Eq.1

$$I_i = I_{P_i} + I_{S_i} \quad (1)$$

onde;

I_i = intensidade teórica;

I_{P_i} = excitação primária; e

I_{S_i} = excitação secundária.

As intensidades de excitação primária e secundária são obtidas por meio das Eq. 2 e 3, respectivamente.

$$I_{P_i} = \frac{K(\lambda_i)}{\text{sen } \psi_2} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e^i} \frac{Q_i(\lambda)}{X} I_0(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$I_{S_i} = \frac{K(\lambda_i)}{2\text{sen } \psi_2} \sum_j \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e^j} \frac{Q_j(\lambda) Q(\lambda_j)}{X} I_0(\lambda) \cdot Y \cdot d\lambda \quad (3)$$

Os termos Q, X e Y são obtido por meio das Eq. 4, 5 e 6, respectivamente.

$$Q_i(\lambda) = \tau_i(\lambda) W_i \left(1 - \frac{1}{J_i}\right) \omega_i R_p^i \quad (4)$$

$$X = \frac{\mu(\lambda)}{\text{sen } \psi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen } \psi_2} \quad (5)$$

$$Y = \frac{\text{sen } \psi_1}{\mu(\lambda)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_j) \text{sen } \psi_1} \right] + \frac{\text{sen } \psi_2}{\mu(\lambda_i)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda_i)}{\mu(\lambda_j) \text{sen } \psi_2} \right] \quad (6)$$

Na TAB. 1 são apresentadas as abreviações dos parâmetros para os cálculos da intensidade teórica.

Na FIG. 3 é mostrada a produção das radiações secundárias dos elementos i e j , a excitação primária I_{P_i} para um comprimento de onda λ_i , incidindo com um ângulo ψ_1 , em uma amostra infinitamente espessa (“bulk”), sofrendo absorção do elemento j e intensificação do elemento i .

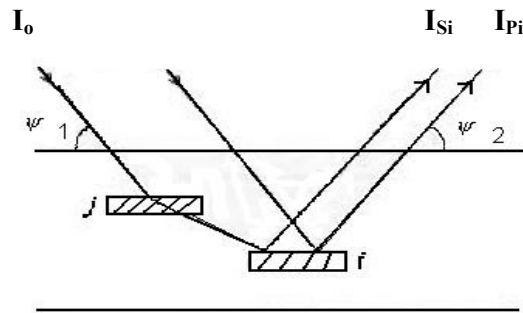


FIGURA 3 – Excitação primária e secundária em uma amostra infinitamente espessa

1.3.1.2 Cálculos das Intensidades Teóricas para Amostras de Filme Fino

Segundo Laguitton et al.(1977), para o cálculo da intensidade teórica de amostras de filmes finos, é necessário considerar os efeitos de absorção/intensificação nas intercamadas e intracamadas, de acordo com as Eq. 7, 8 e 9.

$$I_i = I_{P_i} + I_{S_i} \quad (7)$$

onde;

I_i = intensidade teórica;

I_{P_i} = excitação primária; e

I_{S_i} = excitação secundária.

$$I_{P_i} = \frac{K(\lambda_1)}{\text{sen } \psi_2} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_c} \frac{Q_i(\lambda)}{X} \{1 - \exp(-X\rho t)\} I_0(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

$$I_{S_i} = \frac{K(\lambda_1)}{2 \text{sen } \psi_2} \sum_j \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_c} \frac{Q_j(\lambda) Q_i(\lambda_j)}{X} I_0(\lambda) \left\{ \int_0^{\pi/2} \left[\frac{1 - \exp(-X_1\rho t)}{X_1 X_2} - \frac{1 - \exp(-X\rho t)}{X_2 X} \right] \tan \theta d\theta + \right. \\ \left. + \int_{\pi/2}^{\pi} \left[\frac{\exp(-X_2\rho t) - \exp(-X\rho t)}{X_1 X_2} - \frac{1 - \exp(-X\rho t)}{X_2 X} \right] \tan \theta d\theta \right\} d\lambda \quad (9)$$

Os termos X , X_1 e X_2 são obtido por meio das Eq. 10, 11 e 12, respectivamente.

$$X = \frac{\mu(\lambda)}{\text{sen } \psi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen } \psi_2} \quad (10)$$

$$X_1 = \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen } \psi_2} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\text{cos } \theta} \quad (11)$$

$$X_2 = \frac{\mu(\lambda)}{\text{sen } \psi_1} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\text{cos } \theta} \quad (12)$$

Os termos a frente das integrais das expressões acima são aplicados para integrar θ quando X ou X_2 tende a zero.

Para o termo de integração de $0-\pi/2$:

$$\{ \} = \{ 1 - (1 + X\rho t)\exp(-X\rho t) \} / X^2$$

Para o termo de integração de $\pi/2-\pi$:

$$\{ \} = \{ 1 + (1 + X\rho t)\exp(-X\rho t) \} / X^2$$

Na TAB. 1 são apresentadas as abreviações das fórmulas para os cálculos da intensidade teórica.

Conhecendo-se as constantes físicas, fatores instrumentais e a composição da amostra, a intensidade teórica é calculada utilizando-se as fórmulas acima. Medindo-se as intensidades em amostras “padrão” e relacionando-as com as teóricas, obtém-se a sensibilidade instrumental para o elemento medido. Por meio deste procedimento é obtida uma curva de sensibilidade versus elemento químico, que permite determinar a composição química e a espessura de uma amostra desconhecida.

TABELA 1 – Abreviações utilizadas nas equações para os cálculos das intensidades teóricas.

K	fração da radiação fluorescente que passa através do colimador em direção ao cristal analisador;
I_0	radiação incidente proveniente do espectro primário de raios X;
ψ_1, ψ_2	ângulos incidentes e emergentes;
W_i	composição química;
μ_λ	coeficiente de absorção de massa total;
$\tau_i(\lambda)$	coeficiente de absorção de fóton;
ω_i	rendimento de fluorescência;
$1 - \frac{1}{J_i}$	salto de absorção (“Jump”)
R_p^i	probabilidade de ocorrer transição;
λ_i, λ_e^i	comprimento de onda de raios X fluorescente e barreira de absorção (“edge”);
$\lambda .$	comprimento de onda mínimo.

1.3.2 Método de Absorção para a Determinação da Espessura de Filmes Finos

O método de Absorção é utilizado para verificar se a especificação da espessura de uma amostra de filme fino é ou não concordante, visto que, para a sua aplicação é necessário o uso de amostra de espessura conhecida. Este método consiste em medir as intensidades fluorescentes do macro constituinte do substrato de uma amostra de filme fino, sem o filme (branco) e com o filme. Correlacionando-se as intensidades e as espessuras de uma série de amostras e por meio de regressão linear, obtém-se uma curva.

As intensidades das amostras sem o filme (branco) e as com o filme e o coeficiente angular da curva, são substituídos na Eq. 21, desta forma é possível determinar a espessura do filme.

Na FIG. 4 é mostrado um modelo de uma camada simples de filme fino e as interações do feixe de raios X monocromático colimado, incidindo sobre um material. O feixe incidente primário [$I_0^*(\lambda)$] que passa pela amostra terá sua intensidade atenuada de acordo com a Eq. (13) (Vázquez et al. 1988).

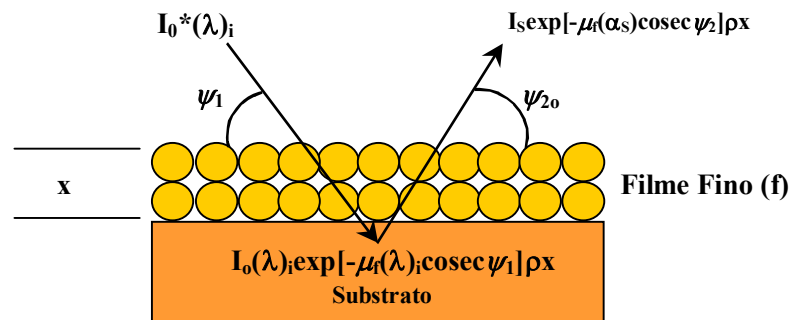


FIGURA 4 - Feixe primário e secundário na camada simples da amostra de filme fino

$$I_0(\lambda)_i = I_0^*(\lambda)_i \exp[-\mu_t(\lambda)_i \rho x \operatorname{cosec} \psi_1] \quad (13)$$

onde;

$I_0^*(\lambda)$ = intensidade do feixe primário para o comprimento de onda λ_i ;

$I_0(\lambda)_i$ = intensidade que alcança o substrato após passar pelo filme;

$\mu_t(\lambda)_i$ = coeficiente de absorção de massa do filme para o comprimento de onda λ_i ;

ρ = densidade do filme;

ψ_1 = ângulo entre a radiação incidente e a superfície da amostra;

x = espessura do filme; e

ψ_2 = ângulo entre a radiação emergente e a superfície da amostra;

A intensidade fluorescente gerada dentro do substrato será dada pela Eq.(14).

$$I_{Su} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{edge}}} \frac{I_0(\lambda)_i \mu_{Su}(\lambda)_i \cos ec \psi_1}{\mu_{Su}(\lambda)_i \cos ec \psi_1 + \mu_{Su}(\alpha) \cos ec \psi_2} \quad (14)$$

onde,

I_{Su} = intensidade fluorescente do elemento substrato;

K = constante que leva em conta o arranjo geométrico da amostra, o detector e os parâmetros fundamentais do elemento substrato;

λ_0 = comprimento de onda mínimo do espectro da radiação incidente;

λ_{edge} = comprimento de onda da borda de absorção ("absortion edge");

$\mu_{Su}(\lambda)_i$ = coeficiente de absorção do elemento substrato para o comprimento de onda incidente; e

$\mu_{Su}(\alpha)$ = coeficiente de absorção de massa do elemento substrato para o seu comprimento de onda do $Su_{(KLIII)}$.

A constante K é determinada por meio da Eq.(15)

$$K = q \cos \psi_1 \left[\frac{S_k - 1}{S_k} \right] W_k f_k \quad (15)$$

onde;

q = fração da radiação que passa pelo colimador em direção ao cristal analisador;

S_k = descontinuidade de absorção;

W_k = rendimento fluorescente; e

f_k = probabilidade da emissão da radiação fluorescente pelo estado excitado do nível de energia K.

O comprimento de onda efetivo ($\bar{\lambda}$), é considerado como um comprimento de onda monocromático, que está entre o limite de comprimento mínimo e a barreira de absorção (“edge”) do analito. Levando-se em conta essa consideração, a Eq.(14) poderá ser escrita de acordo com a Eq.(16)

$$I_{Su}^f = K \frac{I_o(\bar{\lambda}) \mu_{Su}(\bar{\lambda}) \operatorname{cosec} \psi_1}{\mu_{Su}(\bar{\lambda}) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_{Su}(\alpha) \operatorname{cosec} \psi_2} (\lambda_{\text{edge}} - \lambda_o) \quad (16)$$

onde,

$\mu_{Su}(\bar{\lambda})_f$ = coeficiente de absorção de massa do elemento substrato para o comprimento de onda efetivo do filme.

A intensidade I_{Su}^f da linha fluorescente $Su_{(KLIII)}$ excitada no substrato, será medida após passar pelo filme e expressa pela Eq.(17)

$$I_{Su}^f = I^f \exp[-\mu_f(\alpha)_{Su} \operatorname{cosec} \psi_2] \rho x \quad (17)$$

onde,

$\mu_f(\alpha)_{Su}$ = coeficiente de absorção de massa do filme para o comprimento de onda do substrato $Su_{(kLIII)}$.

Combinando-se as Eq.(16) e (17) teremos a Eq.(18)

$$I_{Su}^f = K \frac{I_o^* (\bar{\lambda})_i \mu_{Su} (\bar{\lambda})_i \cos ec \psi_1 \cdot \exp[-\mu_f(\lambda)_i \rho x \cos ec \psi_1]}{\mu_{Su} (\bar{\lambda})_i \cos ec \psi_1 + \mu_{Su}(\alpha) \cos ec \psi_2} (\lambda_{edge} - \lambda_o) \quad (18)$$

Arranjando a Eq.(18), teremos a Eq.(19)

$$I_{Su}^f = K \frac{I_o^* (\bar{\lambda})_i \mu_{Su} (\bar{\lambda})_i \cos ec \psi_1 \exp \left\{ - \left[\mu_f(\lambda)_i \rho x \cos ec \psi_1 \right] + \left[\mu_f(\alpha)_{Su} \cos ec \psi_2 \right] \rho x \right\}}{\mu_{Su} (\bar{\lambda})_i \cos ec \psi_1 + \mu_{Su}(\alpha) \cos ec \psi_2} (\lambda_{edge} - \lambda_o) \quad (19)$$

A espessura do filme será então determinada, pelo quociente da intensidade do substrato com o filme (I_{Su}^f) pela intensidade do substrato sem o filme (I_S), de acordo com a Eq.(20)

$$\frac{I_{Su}^f}{I_S} = \exp \left\{ - \left[\mu_f(\lambda)_i \cos ec \psi_1 + \mu_f(\alpha)_{Su} \cos ec \psi_2 \right] \rho x \right\} \quad (20)$$

Aplicando-se ln a Eq.(20) teremos a Eq.(21)

$$\ln I_{Su}^f = \ln I_S - \left[\mu_f(\lambda)_i \cos ec \psi_1 + \mu_f(\alpha)_{Su} \cos ec \psi_2 \right] \rho x \quad (21)$$

1.4 Difração de Raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente, seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de angstrom. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a seqüência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados por meio dos índices de Miller (hkl). O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição é estabelecida pela Lei de Bragg (Eq. 22) (Klug et al., 1974).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (22)$$

onde n é a ordem de difração (normalmente considera-se $n = 1$); λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes. Os valores de d_{hkl} para compostos padrões estão tabelados, disponíveis em micro-fichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography.

Neste trabalho os valores de d_{hkl} experimentais foram comparados com os dos padrões tabelados.

1.5 Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de RBS é genericamente conhecida como método de análise de materiais por feixe iônico. Utiliza como fonte de excitação feixes de íons monoenergético (H^+ , He^+ , He^{+2} ...), com energia da ordem de alguns Mev e dezenas de nA decorrente. É capaz de detectar fração de monocamada atômica, com precisão absoluta da ordem de 3% e medir razões elementares limitadas apenas pela estatística de aquisição de dados, fornecendo resultados com incerteza de 0,5%. A técnica é não destrutiva e direta, de

grande aplicação para a determinação da espessura de filmes finos. As desvantagens são quanto ao tamanho e geometria da amostra (1,0mm \varnothing) e análises seguras somente para elementos de $Z < 20$ (Tabacniks, 2000).

O sistema de análise consiste de um injetor, que acopla uma fonte de íons (geradora de partículas carregadas $^4\text{He}^-$) e de um pré-acelerador focalizador. As partículas de $^4\text{He}^-$ são aceleradas no Pelletron em direção ao terminal (que está a um potencial positivo de 1.7 MV). Dentro do terminal está o “stripper”, no qual é injetado gás nitrogênio para a ocorrência das colisões. As colisões promovem a perda de elétrons, gerando as partículas $^4\text{He}^0$, $^4\text{He}^+$, $^4\text{He}^{++}$. Estas partículas são novamente aceleradas, produzindo um feixe de alta energia. Este feixe é focalizado por um dubleto de quadropolos magnético, selecionado de acordo com o tipo de partículas e energia. Novamente o feixe é focalizado e em seguida colimado por dois colimadores. Este feixe colimado adentra a câmara de espalhamento e incide sobre a amostra. A energia e o número de partículas alfa retroespalhadas são detectadas por um detector de Si(Li). Na FIG. 5 é mostrada a geometria utilizada na obtenção dos espectros de RBS.

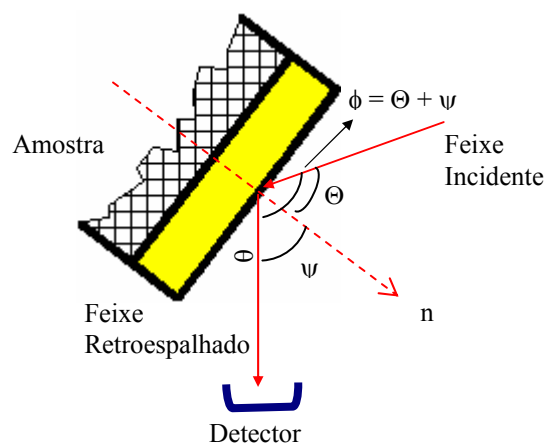


FIGURA 5 – Geometria utilizada na obtenção dos espectros de RBS.

1.5.1 Medida da Espessura de Filmes Metálicos por RBS

Considerando uma camada constituída de átomos idênticos de massa \mathbf{M} e espessura Δx depositada sobre um substrato de qualquer natureza com massa \mathbf{m} , sendo necessariamente $\mathbf{M} > \mathbf{m}$. A energia das partículas espalhadas pela superfície (\mathbf{E}_1) é obtida pela Eq. 23:

$$E_1 = K_M E_0 \quad (23)$$

onde,

E_0 = energia do feixe incidente; e

K_M = fator cinemático da colisão.

A energia das partículas espalhadas na profundidade Δx por átomos de massa M é obtida pela Eq. 24:

$$E_2 = K_M E_0 - \Delta E \quad (24)$$

onde,

ΔE = quantidade de energia perdida pelas partículas alfa após penetrar o metal.

O fator cinemático é expresso por K_M segundo a Eq. 25:

$$K_M = \frac{[m \cos \theta + (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2}]^2}{(M + m)^2} \quad (25)$$

onde θ é definido de acordo com a FIG. 6.

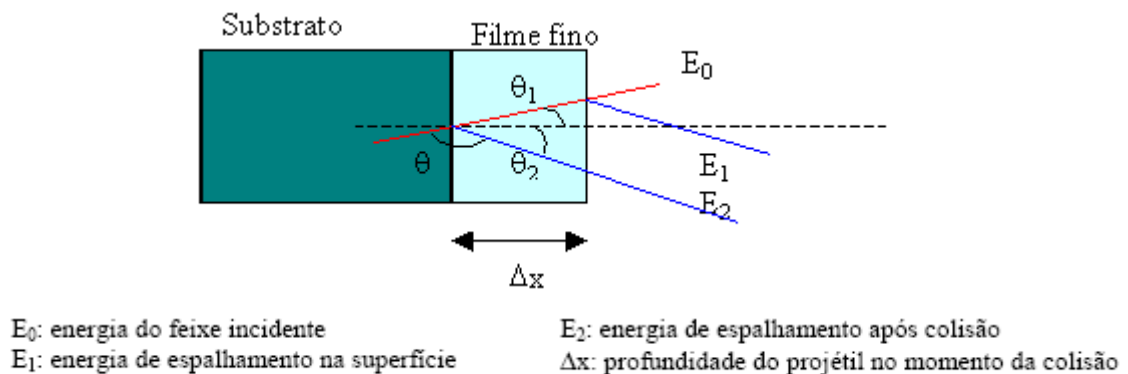


FIGURA 6 - Representação da energia incidente (E_0), energias retroespalhadas (E_1 e E_2) e os ângulos da energia incidente (θ_1) e emergente (θ_2).

Para a determinação de ΔE , na Eq. 24, é necessário conhecer-se a energia (E) das partículas antes de colidirem na profundidade Δx , diante disto, são consideradas as seguintes aproximações:

- a perda de energia constante por unidade de comprimento das partículas ao atravessarem o material e
- a perda de energia das partículas (E_0) no caminho de entrada e ($K E_0$) para o caminho de saída [aproximação de superfície (Chu, 1998)], segundo as Eq. 26 e 27.

$$E = E_0 - \frac{\Delta x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \quad (26)$$

$$E_2 = K_M E - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \quad (27)$$

onde,

$\left(\frac{dE}{dx} \right)$ = perda de energia constante por unidade de comprimento das partículas ao atravessarem o material.

Isolando-se ΔE na Eq. 24 obtém-se a Eq. 28:

$$\Delta E = K_M E_0 - E_2 \quad (28)$$

Substituindo-se o valor de E (Eq. 26) na Eq. 27 e introduzindo-se o resultado na Eq. 28, obtém-se a Eq.29:

$$\Delta E = \Delta x \left[\frac{K_M}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \right] \quad (29)$$

Considerando-se ΔE igual a Eq. 30, temos:

$$\Delta E = n * \Delta x * [\varepsilon_0] \quad (30)$$

onde,

N = densidade atômica do material; e

$[\varepsilon_0]$ = fator de seção de choque de freamento definido segundo a Eq. 31.

$$[\varepsilon_0] = \frac{K_M}{\cos \theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(K_M E_0) \quad (31)$$

onde,

$\varepsilon(E_0)$ e $\varepsilon(K_m E_0)$ = seções de choque de freamento são expressas pela Eq. 32.

$$\varepsilon(E_0) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon(E_0) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_m E_0} \quad (32)$$

Na FIG. 7 é mostrado um espectro RBS de um filme metálico sobre silício. A determinação da espessura do filme metálico é obtida utilizando-se a densidade atômica do material e as seções de choque de freamento, (obtidas por meio da Eq. 33): O valor de ΔE é obtido diretamente do espectro RBS:

onde,

H_M = representa a altura do patamar do metal e H_{Si} a altura do patamar do substrato,

ΔE = a quantidade de energia perdida pelas partículas alfa retroespalhadas por átomos do metal na interface metal/substrato,

E_1 = a energia das partículas espalhadas na superfície; e

E_2 = a energia das partículas espalhadas após percorrer uma distância Δx dentro do metal.

$$\varepsilon = (A_0 + A_1 E + A_2 E^2 + A_3 E^3 + A_4 E^4 + A_5 E^5) * 10^{-15} \text{ eV} * \text{cm}^2 \quad (33)$$

onde a energia é expressa em MeV e os coeficientes estão especificados na literatura (Chu, 1998).

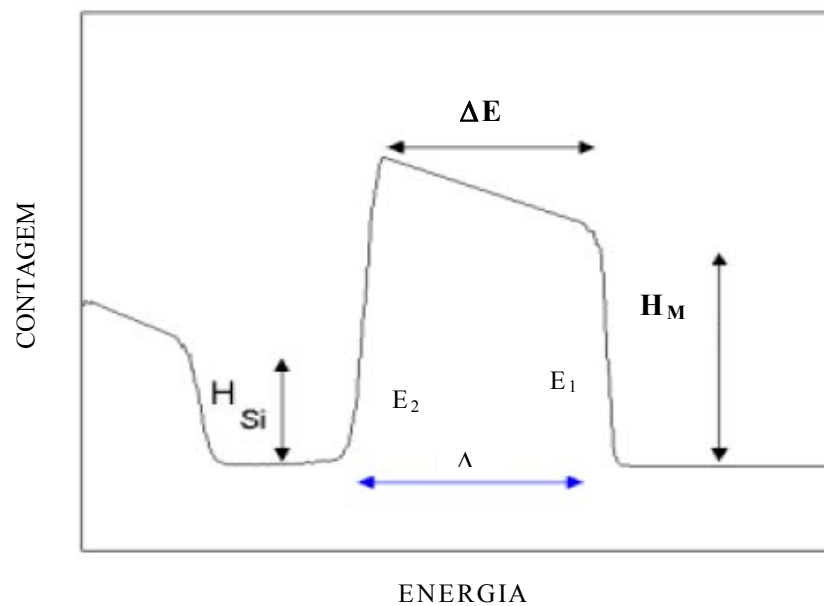


FIGURA 7 - Espectro de RBS característico para um filme fino de metal depositado sobre silício

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a incerteza do Método de Parâmetros Fundamentais (FP) nas determinações simultâneas de espessura e composição química de amostras de filmes finos metálicos, visando:

Implantar no laboratório de fluorescência de raios X, do IPEN/SP, uma metodologia analítica confiável, rápida e de baixo custo, que permita atender as necessidades dos setores industriais voltados para os diversos segmentos de mercado e colaborar com a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais.

Auditar o software de parâmetros fundamentais (FP) acoplado ao espectrômetro de fluorescência de raios X, RIX 3000, modelo 1996, Rigaku, por meio da comparação de seus resultados com os obtidos por Retroespalhamento de Rutherford (RBS), cristal oscilador de quartzo (PVD) e o método de Absorção, utilizando-se os filmes finos de Al, Cr, Ni, Ni/Cr, TiO₂ e ZrO₂ sobre os substratos de vidro, ferro, zinco (metálico) e aço inoxidável.

Verificar possíveis interferências das características estruturais nas espessuras das amostras de filme fino, utilizando a difração de raios X.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conhecer com precisão e exatidão a espessura e a composição química de filmes finos são parâmetros que possibilitam a sua aplicação com a máxima eficiência. Vários métodos de medida são propostos, o qual a fluorescência de raios X (FRX) tem recebido atenção especial nas últimas décadas. A FRX é um método analítico não destrutivo, de uso simples, o qual permite que as medidas sejam realizadas em filmes de mono e multicamadas em uma ampla faixa de espessura, por meio da detecção simultânea das linhas de raios X características.

Shiraiwa et al. (1966), calcularam as intensidades teóricas para os filmes finos de zinco, estanho e alumínio depositados sobre ferro metálico, utilizando os algoritmos matemáticos fundamentais. Os resultados foram comparados com os as intensidades experimentais, medidas em um equipamento Shimadzu FX-403. Concluíram que as fórmulas teóricas para o cálculo das intensidades fluorescentes foram concordantes com a experimental e permitiram avaliar quantitativamente os efeitos de intensificação entre o substrato e o filme.

Rosner et al. (1975), mediram a espessura de ouro sobre substrato de prata: calculando a razão entre as linhas $AuL\alpha$ e $AuL\beta$ do filme, $AgK\alpha$ e $AgK\beta$ do substrato e a do filme e substrato ($AgK\alpha + AgK\beta / AuL\alpha + AuL\beta$), para várias espessuras. O propósito dos cálculos foi medir a espessura do filme de Au. A excitação da amostra foi realizada com fonte radioativa de ^{241}Am e a detecção com um semicondutor de Si(Li). Os autores verificaram que os filmes de espessuras $>0,07mm$ apresentam dificuldades, em virtude, do efeito de absorção. Concluíram que a razão entre o filme e substrato é mais eficiente.

Franken (1976), utilizou a fluorescência de raios X por dispersão de energia e a difração de raios X para analisar ligas de Ni/Au, depositadas sobre quartzo, com espessura de 200 a 500 Å, recozidas a 420°C. O propósito do estudo foi verificar alterações nas espessuras em função da estrutura cristalina. Conclui que o recozimento das amostras não altera os resultados das espessuras determinadas por fluorescência de raios X.

Hartley (1978), propôs um método para avaliar a precisão nas determinações das espessuras de filmes de índio e antimônio sobre substrato de vidro, por meio do método de atenuação dos raios X fluorescentes, provenientes dos átomos de cálcio presentes no substrato de vidro. Conclui que o método é de alta precisão e depende da radiação fluorescente atenuada, ou seja, os resultados não dependem da espessura ou variação da composição química. Segundo o autor o método pode ser aplicado a filmes finos de outros compostos

Singh et al. (1979), utilizaram um cristal de quartzo de alta frequência para calibrar um sistema de fluorescência de raios X de energia dispersiva, com fonte de excitação de ^{241}Am e detector de Si(Li), para determinar a espessura de filmes finos de Cu e Ag, depositados sobre mica, de espessuras menores que 200Å , obtidas por PVD. O cristal oscilador de quartzo foi calibrado abaixo de 200Å , por um interferômetro. Os resultados mostraram a vantagem da técnica de fluorescência de raios X para a determinação da espessura deste filmes.

A análise da composição química foi realizada utilizando as técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia, comprimento de onda e PIXE. A precisão da análise foi de 1-2%, enquanto que a exatidão para os elementos Al, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sb, Ba e Pb foi de 5%.

Kaushik et al. (1980), compararam as espessuras de triplacamada de cobre (99,995%), bismuto (99,995%) e ouro (99,998%) sobre substrato de “Mylar” e mica, utilizando fontes de ^{109}Cd e ^{241}Am . Os materiais foram depositados por evaporação em vácuo sobre os substratos previamente limpos por bombardeamento iônico. A espessura de cada filme foi monitorada durante a deposição usando um cristal oscilador de quartzo. Os resultados obtidos foram de aproximadamente 265, 120 e 65Å , respectivamente.

Para a determinação do limite mínimo de detecção, construíram uma curva, relacionando a taxa de contagem dos picos de raios X característicos e as espessuras dos filmes de cobre, bismuto e ouro sobre “Mylar”, em mono, dupla e triplacamada. Os resultados foram 15, 11 e 7Å , usando fonte de ^{241}Am e substrato de mica e 7, 7 e 4Å usando fonte de ^{109}Cd e substrato de “Mylar”.

Cirone et al. (1982), propuseram um método rápido e exato para a determinação das espessuras de filmes finos por fluorescência de raios X, usando o método de subtração de “background”. Este método fornece resultados que são independentes da espessura e natureza dos filmes e do substrato. Os ensaios foram realizados em filmes de Au e Cu (monocamada) e Au/Cu (duplacamada). Os resultados foram comparados por método de curva de calibração.

Huang et al. (1986), analisaram filmes finos de triplacamada ($\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$, Cu e Cr) e (Cr, Cu e $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$) sobre substrato de quartzo, com espessura de 2000Å (cada camada), totalizando 6000Å, por fluorescência de raios X e o método de parâmetros fundamentais (FP), utilizando o programa LAMA III, desenvolvido Mantler. Filmes de monocamada também foram preparados, utilizando materiais independentes, sob as mesmas condições. Os parâmetros experimentais foram: tubo de raios X de Mo (45kV), cristal difrator LiF(200) e contador de cintilação.

Os resultados da composição e espessura de todas as camadas são concordantes com os filmes de monocamada, com precisão de $\pm 2\%$.

Vázquez et al. (1988), descreveram um método de Absorção para a determinação da espessura de filmes metálicos por fluorescência de raios X. Este método consiste de expressões matemáticas para o cálculo das espessuras, levando em conta a atenuação do feixe primário e a radiação secundária que passa pelo filme.

Este método foi testado usando substrato de ferro e diferentes espessuras de níquel. Os filmes finos foram preparados por deposição química, com espessura de 6 a 25 μm , as quais, foram monitoradas por análises gravimétricas. O coeficiente de absorção de níquel para o comprimento de onda efetivo foi determinado empiricamente e matematicamente. Para o desempenho deste método foi necessária apenas uma medida da intensidade da emissão fluorescente do substrato FeK_{α} .

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de raios X por dispersão de comprimento de onda, Philips, tubo de W (47kV x 15mA e 53 kV x 25 mA), cristal difrator LiF(200), arranjo geométrico $\psi_1 \approx \psi_2 \approx 45^\circ$ em vácuo.

Por meio das intensidades medidas do elemento ferro no substrato, passando pelo filme de níquel em diferentes espessuras, foi construída uma curva de calibração, na

qual, obteve o coeficiente de correlação 0,9946. Com base nesse valor e utilizando as equações matemáticas os pesquisadores calcularam as espessuras dos filmes e obtiveram o coeficiente de absorção de níquel experimental $[\mu(\lambda_{\text{Ni}})_{\text{exp.}}] 64 \pm 5 \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$, para um nível de confiança de 95%, que corresponde ao valor de $\lambda=0,79\text{\AA}$. Este resultado está de acordo com o obtido teoricamente $70 \pm 1 \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$, com um valor correspondente $\lambda=0,82\text{\AA}$. A diferença entre os valores gravimétricos e os calculados foi de 1,8-1,1%.

Willis (1988), determinou simultaneamente a espessura e a composição química de filmes finos, por FRX, usando o método de parâmetros fundamentais (FP).

Para a realização da análise, Willis utilizou um programa de software de FP, baseado nas mesmas equações de Criss, Birks e Gilfrich, que permitiu analisar amostras de mono e multicamadas desconhecidas.

Neste estudo foi utilizado um padrão de filme fino de ouro (NBS) sobre cobre de monocamada e um espectrômetro de raios X equipado com um tubo de raios X de Rh, (30kV), um filtro primário de Rh e detector Si(Li). Para calibração foram usados padrões infinitamente espessos de ouro e cobre puro.

Os resultados das espessuras mostraram-se concordantes com os valores certificados, com um erro relativo de 2%.

Sato (1988), determinou a concentração dos elementos Se, Rb, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Te, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd em solução simulada de rejeito radioativo de atividade alta, por fluorescência de raios X (WDXRF), utilizando o método de “filme fino” para preparação das amostras. Os resultados apresentaram uma precisão, em termos de coeficiente de variação percentual de 0,1 a 5% e um desvio relativo de $\pm 7,0\%$. Os resultados foram comparados com análise por ativação e espectrometria de emissão por fonte de plasma.

Segundo Kataoka (1989), por meio do método de parâmetros fundamentais (FP) é possível realizar análises químicas semiquantitativas e quantitativas sem o uso de curva de calibração individual. Neste trabalho o autor apresenta os resultados semiquantitativos obtidos para liga de cobre, aço inoxidável e rochas e os quantitativos da composição química e espessura simultâneos, das amostras de filmes finos de Cu, NiP e

NiCo sobre Cr metálico. Foi descrito também o conceito de “biblioteca” de sensibilidade introduzido pela Rigaku, isto é, a sensibilidade instrumental.

A sensibilidade instrumental é um fator de conversão entre a intensidade medida e a teórica, é função do sistema óptico do instrumento, da eficiência de reflexão do cristal difrator, da eficiência de contagens do detector e excitação do tubo de raios X.

Medindo-se as intensidades de raios X de um elemento químico selecionado em uma amostra de composição conhecida, obtém-se uma correlação entre a intensidade medida, sensibilidade instrumental e número atômico do elemento. Estas informações são armazenadas na “biblioteca” do equipamento para todos os elementos medidos. Para os elementos não medidos a sensibilidade instrumental é determinada por meio da interpolação do gráfico (elemento químico versus a sensibilidade), o qual é utilizada para analisar os materiais desconhecidos.

O FP juntamente com a “biblioteca” de sensibilidade fornece resultados precisos e exatos, além disto permite análises químicas de materiais completamente desconhecido.

Scapin et al. (1989), por meio de curvas de calibração, determinaram simultaneamente os teores de Ni, Cu, Fe, Mn, Si, Al, Ti, Co, Cr e Mo em ligas de Monel, utilizando a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda e o método de “filme fino”. A precisão foi menor que 5% e a exatidão, determinada apenas para os elementos Ni, Cu, Fe e Mn, menores que 3,4%.

Friedrich et al. (1995), analisaram filmes de TiN, HfN e CrN por difração de raios X, para estudar a influência dos parâmetros de deposição (fluxo de nitrogênio, voltagem e pressão) e propriedades (adesão e comportamento ao desgaste).

As amostras foram preparadas por sputtering magnetron (Alcatel SCM 601) sobre substrato de aço, com espessuras de 3 a 20 μ m.

Para as análise dos filmes utilizaram radiação CuK_{α} , goniômetro $\theta - 2\theta$ (Siemens D 5000), monocromador secundário e contador de cintilação.

As estruturas cristalográficas dos nitretos citados acima são similares e as propriedades mecânicas e tribológicas são afetadas pela voltagem negativa (bias) nos substratos, mudando o tamanho do cristalito e sua orientação.

As investigações, como, adesão e dureza, mostraram que o HfN tem propriedades moderadas para proteção ao desgaste, em contraste do TiN e CrN, os quais podem ser influenciados pelo processo “sputter”.

Ohno et al. (1998), avaliaram a exatidão dos resultados obtidos por meio do método de parâmetros fundamentais (FP) de ligas metálicas homogêneas e heterogêneas, tais como, precipitados duros e ligas tipo duplex. Foram também determinadas simultaneamente à composição química e a espessura de filmes finos de Ni/Fe sobre substrato de ferro metálico. Primeiramente foi construída uma curva de sensibilidade elementar, utilizando materiais de referência puros e o método de parâmetros fundamentais, para o equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda 3070, Rigaku.

Rousseau et al. (1998), apresentaram um algoritmo fundamental, baseado na equação de Sherman, o qual relaciona a concentração (C_j) e a intensidade relativa do analito (R_j), para a correção completa e exata de todos os efeitos matriz que afetam a intensidade R_j emitida por um analito de uma dada amostra.

Os coeficientes α_{ij} e ε_{ij} (é a soma de todos os efeitos causados pelo elemento matriz (j) sobre o analito (i) em uma dada amostra quando é bombardeada por um espectro incidente policromático) corrigem os efeitos de absorção e intensificação, respectivamente.

O algoritmo associado com o procedimento de calibração pode ser aplicado para a análise de qualquer tipo de amostra e oferece máxima exatidão. Sua limitação está apenas associada à preparação de amostra e a materiais de referência.

Wheeler (1998), determinou quantitativamente os macro e micro constituintes em ligas metálicas (aço baixa-liga, aço ferramenta, aço inoxidável e monel), utilizando o método de parâmetros fundamentais (FP) e um espectrômetro RIX 3100. As análises desses materiais são complexas, ou seja, apresentam problemas de efeitos de matriz, tais como, sobreposição, absorção e intensificação das linhas características. Por esse motivo, é necessário utilizar curvas de calibração individuais, com materiais de referência próximos do material a ser analisado.

Neste trabalho Wheeler, apresentou um método que utiliza um conjunto de materiais de referência à base de ferro, para a construção de uma curva de calibração (intensidade medida versus a teórica). A intensidade medida foi corrigida por meio do software de FP acoplado ao espectrômetro, tornando possível análises quantitativas de qualquer tipo de material, fornecendo resultados exatos e precisos.

Tao et al. (1999), desenvolveram um método direto para analisar filmes finos policristalinos e a homogeneidade da superfície por difração de raios X.

Os filmes analisados foram Pd e Ag (200nm) sobre substrato de SiO₂/Si. Amostras de dupla camada foram recozidas a 490°C por 20 minutos, durante o recozimento ocorreram à formação de solução sólida e os parâmetros de rede mudaram gradualmente ao longo da profundidade.

A medida foi realizada em um difratômetro convencional D/Max-rB, com radiação CuK_α, um sistema de difração de Bragg assimétrico e feixe paralelo. Os padrões de difração foram obtidos, variando os ângulos de incidência, os coeficientes de absorção e espessuras das amostras.

Pelos resultados obtidos foi verificado a interdifusão entre os filmes de Pd e Ag e maior eficiência do método, para as amostras orientadas preferencialmente.

Alves et al. (2000), investigaram o efeito da adição de CeO₂, em nível microestrutural em filmes de óxidos cerâmicos, compostos por IrO₂/TiO₂ sobre eletrodos, utilizando a difração de raios X.

O CeO₂ foi introduzido na mistura, com o objetivo de melhorar a seletividade e/ou aumentar a estabilidade do eletrodo.

Os eletrodos de composição nominal Ir₀₃Ti_(0,7-x)Ce_xO₂ (x=0; 0,3; 0,5 e 0,7) foram preparados por decomposição térmica (450°C), dissolvidos em HCl 1:1 (v/v), aplicado por pincelamento sobre um suporte de titânio metálico; o solvente foi evaporado em uma chapa aquecedora (T≅90°C) e posteriormente foram oxidados em mufla a 450°C.

Misturas de óxidos de Ir₀₃Ti_(0,7-x)Ce_xO₂ (x=0; 0,3; 0,5 e 0,7) foram preparadas na forma de pastilha prensada, para a comparação dos resultados.

As análises foram realizadas em um difratômetro da Rigaku, usando radiação CuK_α (λ=1,5406Å).

Os difratogramas das pastilhas e dos eletrodos mostraram a formação de uma solução sólida entre IrO₂ e TiO₂ e que CeO₂ não forma solução sólida com IrO₂ e/ou TiO₂,

mas age como dispersante dos cristalitos de IrO_2 e/ou $(\text{Ir}, \text{Ti})\text{O}_2$, resultando num aumento da área superficial.

A estabilidade do eletrodo de IrO_2 e TiO_2 foi atribuída à formação da fase de rutilo $(\text{Ir}, \text{Ti})\text{O}_2$ e a de $\text{IrO}_2\text{-Ce O}_2$ à alta cristalinidade do sistema. Outra evidência foi à formação do filme de Ti_2O_3 em todas as amostras suportadas sobre Ti, comprovando a oxidação do suporte de Ti no momento da calcinação do filme.

Rousseau (2001), descreveu algumas ferramentas para estimar a incerteza de resultados obtidos por fluorescência de raios X e explicou porque o termo limite de detecção é mal interpretado e confundido.

Neste trabalho, ele discute os termos, limite mínimo de detecção teórico e experimental, sensibilidade instrumental e limite de quantificação; também descreve o método para calculá-los.

Urbano et al. (2001), estudaram a estrutura eletrônica de filmes fino de Li_xNiO_y . Os filmes foram depositados por “sputtering rf” sobre substratos de dióxido de estanho/vidro e sobre camadas de carbono amorfo ultradenso. O material foi preparado por aquecimento da mistura de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, em uma atmosfera de oxigênio e argônio, sob pressão de 7×10^{-3} mbar e posteriormente resfriado.

A composição dos filmes foi analisada por retroespalhamento Rutherford (RBS), usando um feixe de He^+ 2,4 MeV, com ângulos de espalhamento de 100 e $170^\circ(\alpha, \alpha)$. A banda de valência foi estudada por espectroscopia fotoelétrica, com feixe de linha TGM, com energia de 120eV. As medidas por difração de raios X foram realizadas, usando radiação CuK_α e filtro de Ni.

Por meio dos resultados obtidos os pesquisadores verificaram que o LiNiO_2 é um material sensível a atmosfera de C-O. Após a deposição, os filmes reagiram com o ar e formaram na superfície uma camada fina de Li_2CO_3 .

Ekinci et al. (2002), apresentaram um método para estimar a espessura de filmes finos de Sn, Ni, In, Au, Ag (pureza 99%), depositados sobre cobre, por meio da fluorescência de raios X por dispersão de energia. O método está baseado em medir a

radiação espalhada incoerente. Para verificar a eficiência do método os valores das espessuras medidas foram comparados com o gravimétrico.

O desvio padrão relativo calculado para as amostras de Sn, Ni, In, Au e Ag foram 11×10^{-3} , 10×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,8 \times 10^{-3}$, $3,8 \times 10^{-3}$, respectivamente e os valores de eficiência $< 3,8\%$.

Ferreira et al. (2003), investigaram filmes fino de NiO_x e Au-NiO_x , depositados por “sputtering magnetron DC reativo”, em uma atmosfera de $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{NiO}_x/\text{Au}/\text{NiO}_x/\text{Au}$ por “sputtering” e sol-gel e NiO_xH_y e $\text{NiO}_x/\text{Au}/\text{NiO}_x/\text{Au}$ por sol-gel, sobre os substratos de In_2O_3 (ITO), carbono amorfo ultradenso (UDAC) e mica.

As medidas por retroespalhamento Rutherford (RBS), foram usadas para determinar a composição química e espessuras dos filmes, juntamente com o programa RUMP, o qual forneceu a densidade atômica de Ni, O e Au (átomos. cm^{-2}).

Por meio dos resultados obtidos por RBS, os pesquisadores verificaram que o oxigênio, para a razão de níquel não é igual a 1, este fato está relacionado com as transições e conseqüentemente a absorção na região do visível, em razão da presença de íons Ni^{+3} na rede do óxido. A oxiredução destes filmes faz com que aumente o efeito eletrocromático.

A morfologia e a estrutura dos filmes foram analisadas por difração de raios X, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica. As propriedades ópticas foram investigadas por absorbância espectral entre os comprimentos de onda $400 < \lambda < 1000 \text{nm}$.

Com base nos resultados obtidos por SAXS verificou que para todas as técnicas de deposição houve a formação de um agrupamento espectral de Au com diferentes tamanhos ($\sim 3 \text{nm}$), o qual é característico de um sistema polidisperso.

O resultado por microscopia eletrônica indicou variação morfológica superficial, em virtude, do aumento de pressão nos filmes de NiO depositado por “sputtering” e pela adição de Au na matriz de NiO. As partículas de Au não foram identificadas por estarem abaixo do poder de resolução.

A análise estrutural por difração de raios X indicou que todas as amostras depositadas pelo método “sputtering” apresentaram uma reflexão na direção [111], características do NiO cúbico e fases de Au.

Os filmes tornaram-se menos cristalinos com o aumento da pressão na câmara, os filmes de Ni, depositados pelo método sol-gel apresentaram uma estrutura amorfa e os de ouro, depositados por sol-gel e “dip-coating” policristalinas.

Scapin (2003), determinou quantitativamente os macro e micro constituintes em amostras de argila, utilizando um espectrômetro (WDXRF), RIX 3000, Rigaku, modelo 1996, e o método de parâmetros fundamentais. Nesse trabalho, por meio de amostras padrão (GSJ e NIST) preparadas na forma de pastilha prensada, o método foi validado. Os resultados apresentaram uma incerteza inferior a 5% para os macro constituintes.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Métodos e Materiais

4.1.1 Preparação das Amostras de Filmes Finos por Deposição Física de Vapor (PVD)

As amostras de Al, Cr, Ni, Ni/Cr, TiO₂ e ZrO₂ sobre os substratos de vidro, ferro, zinco e aço inoxidável foram preparadas na evaporadora Balzers, modelo PLS500, do Laboratório de Filmes Finos do Centro de Lasers e Aplicação do IPEN-CNEN/SP.

A evaporadora apresenta uma câmara (compartimento submetido a alto vácuo, por meio de um conjunto de bombas turbo e mecânica Pfeiffer, que atinge uma pressão de até 10⁻⁷ mbar). Dentro deste compartimento estão os sistemas:

- a. Evaporação, constituído por: fonte de evaporação resistiva e feixe de elétrons:
 - fonte de evaporação resistiva, adequada á materiais com baixa temperatura de evaporação, apresentando como vantagem, evaporação homogênea, visto que, a distribuição de calor é uniforme e desvantagem, a contaminação do filme em alguns casos, em virtude, da reação química entre o filamento e o material evaporado.
 - fonte de feixe de elétrons, permite o aquecimento pontual do material evaporado, propiciando filmes livres de contaminação. Este sistema de evaporação apresenta quatro cadinhos giratórios, refrigerados por água, que pode dissipar potências de até 6kW, suficiente para evaporar materiais com alto ponto de ebulição. O controle da potência determina a taxa de deposição. Uma desvantagem deste sistema é a dificuldade na obtenção de filmes homogêneos em baixas taxas de evaporação.
- b. Suporte de substrato: adaptável a geometria e ao tamanho da amostra que se deseja obter.
- c. Sistema de limpeza do substrato por descarga incandescente (“glow discharge”): consiste de bombardeamento de íons sobre a superfície do substrato, que são obtidos por meio de um plasma, produzido, quando a pressão está em torno de 10⁻³ mbar e a

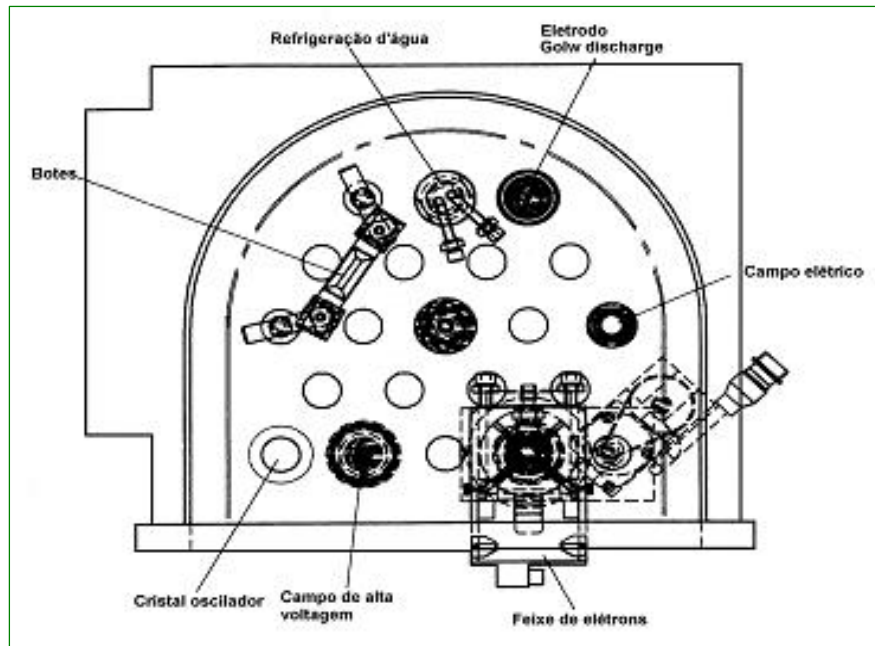
tensão 1500V. Estes íons chocam-se com a superfície do substrato, transferindo energia para as moléculas adsorvidas e liberando-as, e assim, preparando a superfície para a deposição do filme.

- d. Cristal oscilador de quartzo: controla a espessura dos filmes, por meio da variação da frequência, que altera-se linearmente com a deposição do filme sobre uma superfície. A vantagem deste sistema é a precisão e a linearidade.
- e. Aquecedor do substrato: auxilia a condensação do material evaporado e a taxa de deposição, propiciando melhor aderência dos filmes, visto que, a temperatura do substrato é uma variante que contribui para a condensação e afeta a compactação do filme, modificando as propriedades mecânicas. O controle da temperatura do aquecedor é feito por meio de um termopar em contacto com o substrato.
- f. "Spin": sistema rotativo, que propicia a homogeneidade do material depositado.

De acordo com o material que a ser evaporado, foi escolhido o tipo de fonte (resistiva ou feixe de elétrons) e suporte de evaporação (cadinho ou filamento). No ANEXO A são mostrados os tipos de filamentos e cadinhos mais utilizados.

Nos ANEXOS B e C são apresentadas as condições tabeladas para a deposição dos filmes, propriedades e aplicações dos materiais depositados, segundo os catálogos fornecidos pela VEB HOCHVAKUUM DRESDEN - Vacuum Deposition Equipment. Ag. 05-17-79 e COMPANIES BALZERS (Coatings Materials, Sputtering Targets e Evaporation sources). Edição 90/92.

Na FIG. 8 é mostrado um esquema da evaporadora Balzers, modelo PLS500.



²FONTE – Manual Evaporadora Balzers, modelo PLS500

FIGURA 8 - Sistema de evaporação do equipamento Balzers, modelo PLS500

Neste trabalho foram utilizadas as fontes de evaporação resistiva com filamento de W para a obtenção dos filmes de Al sobre o substrato de vidro. Foi utilizado feixe de elétrons com cadinho de Cu para os filmes de Cr, Ni, Ni/Cr, TiO₂ e ZrO₂, sobre os substratos de vidro, ferro, zinco e aço inox.

Os procedimentos de preparação dos substratos foram:

- a. Vidro (lâminas de microscópio – 25x75mm):
 - agitação ultrasônica (sonificador Thorton) com tetracloreto de carbono (CCl₄);
 - lavagem com água destilada;
 - agitação ultrasônica com solução aquosa EXTRAN Ma 02 (1:10 - Merck); e
 - secagem com N₂ super seco.
- b. Ferro, zinco e aço inox (lâmina – 25x25mm):
 - Polimento (politriz – Fortel, mod. PLF), com lixas metalográficas de granulometria 400, 600 e 1000μm e pasta de óxido de alumínio (5 e 1μm) sobre flanela; e
 - limpeza de acordo com o procedimento para os substratos de vidro.

No APÊNDICE A são apresentados os substratos, os materiais evaporados, as espessuras, as temperaturas e pressões, utilizados para a obtenção das amostras.

² FONTE – Manual Evaporadora Balzers, modelo PLS500

4.1.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

As amostras preparadas por PVD foram analisadas no espectrômetro RIX3000, Rigaku, modelo 1996, no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN/CNEN/SP, pelos métodos de parâmetros fundamentais e o de absorção.

Os acessórios usados neste equipamento foram: tubo de raios X com anodo de Rh, nove cristais difratores, três colimadores (160, 480 e 600 μm), dois filtros, para radiação do tubo, dois detectores (cintilação e proporcional de fluxo) e software de parâmetros fundamentais.

4.1.1.1 Método de Parâmetros Fundamentais

4.1.1.1.1 Preparação das Amostras para a Construção da Curva de Sensibilidade Elementar

Para a construção da curva de sensibilidade elementar do espectrômetro RIX 3000, Rigaku, modelo 1996, foram utilizadas as amostras de óxidos de Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, La, Hf, Ta, Hg, Pb, Bi, Th, U e NaCl (Johnson Matthey, 99,99% de pureza), preparadas na forma de pastilha prensada de dupla camada (20,0mm \varnothing , diluição 1:1 em cera - Hoeschst Wax C Micropowder), utilizando-se como base 1,5g de ácido bórico (PA, MERCK), de acordo com os equipamentos e procedimentos abaixo relacionados:

4.1.2.1.1.1 Equipamentos

- Balança analítica Mettler, Mod H54AR (1);
- Homogeneizador Spex, Spex Mix Mill (3);
- Prensa hidráulica Herzog (4).

4.1.2.1.1.2 Procedimentos

- Pesar 0,5g de amostra e completar a 1,0g com cera;
- Pré-homogeneizar em almofariz (2);
- Homogeneizar por 1 minuto no homogeneizador mecânico;

- Pressar a base, com 5Ton (100MPa), por 1 minuto e sobre a base a mistura (amostra/cera), com 1Ton (20MPa), por 1 minuto (5);
- Pastilha prensada de dupla camada com densidade superficial de $\sim 50\text{mg cm}^{-2}$ (6);
- Acondicionar no porta amostra do espectrômetro (7);
- Efetuar as medidas sob condições estabelecidas (8).

Na FIG. 9 são mostrados os procedimentos e os equipamentos, utilizados para a confecção das amostras, para a obtenção da sensibilidade instrumental.



FIGURA 9 - Equipamentos utilizados e seqüência de operação na preparação das amostras na forma de pastilhas prensadas.

4.1.2.1.2 Preparação das Amostras para Validação da Metodologia

Para validação da metodologia, preparou-se triplicata de amostras na forma de “filmes finos” por meio da deposição de alíquotas de 60, 100 e 200 μ L das soluções de Mg, Al, Ti, Ni, Cu, Zn e Zr certificadas (Merck), sobre papel de filtro e lâmina de vidro, de acordo com os materiais e procedimentos abaixo considerados:

4.1.2.1.2.1 Materiais

- Micropipeta automática, Oxford, ajustável 200-1000 μ L (1);
- Papel de filtro quantitativo, Whatman – 42 e lâmina de vidro (25x25mm) (1);
- Filme de polipropileno, Spex, espessura de 5 μ m (“Mylar”) (1);
- Fita adesiva dupla face, 3M (1);
- Placa de vidro de 100x70cm, dividida em quadrados uniformes de 8x8cm (1); e
- Furador de papel de filtro de 20mm \varnothing , tesoura, pinça e caneta marca texto (1);

4.1.2.1.2.2 Procedimentos

4.1.2.1.2.2.1 Substrato papel de filtro

- Cortar o papel de filtro, utilizando o furador de papel;
- Esticar sobre a placa de vidro o “Mylar” e fixa-lo com fita adesiva (2);
- Colar a fita adesiva dupla face (25x25mm) sobre o “Mylar” (3);
- Retirar a proteção da fita adesiva e sobrepor o papel de filtro (4, 5);
- Identificar as amostras, com a caneta marca texto (6);
- Depositar, por meio da micropipeta, as alíquotas das soluções sobre o papel de filtro (7);
- Secar a temperatura ambiente (8);
- Cobrir as amostras com “Mylar” e recortar utilizando a tesoura (9 e 10); e
- Efetuar as medidas sob condições estabelecidas (11).

4.1.2.1.2.2.2 Substrato lâmina de vidro

- Identificar as amostras, com a caneta marca texto;
- Depositar, por meio da micropipeta, as alíquotas das soluções sobre a lâmina;
- Secar a temperatura ambiente; e
- Efetuar as medidas sob condições estabelecidas.

Na FIG. 10 são mostrados os materiais e os procedimentos, utilizados para a preparação das amostras sobre substrato de papel.

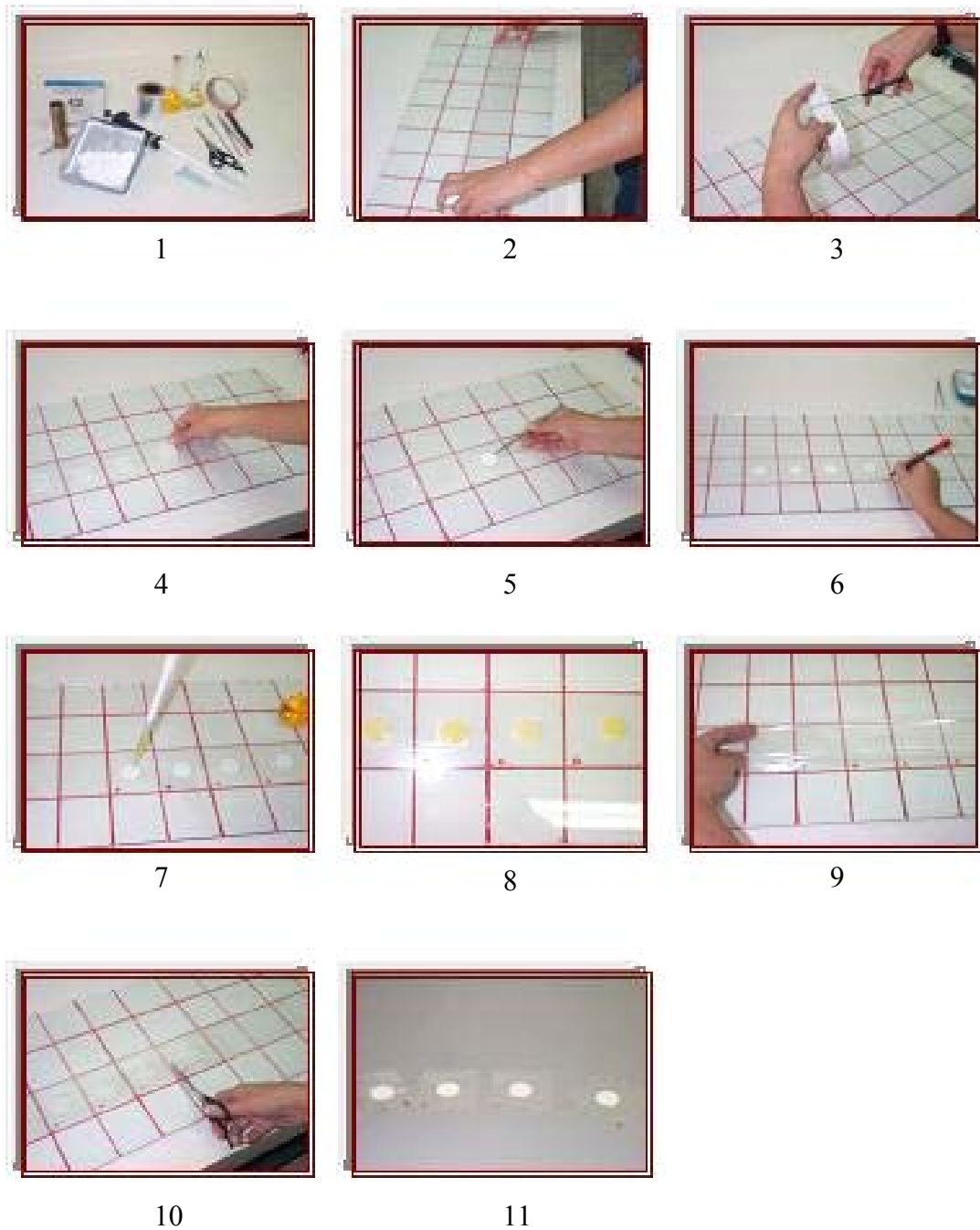


FIGURA 10 – Sequência de operações para a preparação das amostras sobre substrato de papel.

4.1.2.2 Método de Absorção

As amostras de Al, Cr, TiO_2 , Ni, ZrO_2 (monocamada) e Ni/Cr (duplacamada) sobre vidro; Ni sobre aço inoxidável e zinco metálico e TiO_2 sobre ferro metálico (monocamada), foram analisadas, sem a necessidade de tratamentos químicos. Os resultados foram obtidos por meio do processamento das intensidades medidas e constantes físicas tabeladas, processadas no software ORIGIN, versão 6.1.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

As amostras de filmes preparadas por PVD foram analisadas no difratômetro de raios X Multiflex, da Rigaku, no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN/CNEN/SP.

Os acessórios usados neste equipamento foram: ângulo Theta/Theta, alinhamento automático, gerador de alta frequência 2kW, feixe monocromador de Grafite, divergência fixa antiespalhamento e detector “slits”.

As condições usadas para as análises foram: radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), produzidas sob as condições 40kV e 20mA, varredura no intervalo de 2θ , 10° – 90° , passo $0,02^\circ$, velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e fendas $1/2^\circ$, $1/2^\circ$ e $0,03\text{mm}$.

4.1.4 Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As amostras preparadas por PVD foram analisadas em um acelerador eletrostático da NEC (National Electrostatic Corporation), modelo 5SDH, no Laboratório de análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do IF/USP/SP.

As condições para as análises foram: íon incidente $^4\text{He}^+$, energia 2,41 MeV; Geometria: ângulo incidente (α) 7° , ângulo emergente (β) 3° , ângulo de espalhamento (θ) 170° ; Calibração: offset 68 keV, energia por canal 4,925 keV/ch, partículas*sr $1,7414\text{E}+11$, FWHM 30 keV, ângulo sólido 1,395 keV, carga 20 μC , feixe 40 nA, tensão, 1,168 MV.

Os espectros obtidos por RBS foram analisados empregando-se o programa RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Program*), que consiste em uma série de subrotinas na linguagem FORTRAN, designada para análise de dados e simulação dos espectros de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Foi desenvolvido na Universidade de Cornell, pelo grupo de pesquisa do Dr. J. M. Mayer e comercializado pela Computer Graphic Service.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Aplicação do Método de Parâmetros Fundamentais (FP)

Inicialmente foram realizadas análises qualitativas nas amostras sintéticas de óxidos de Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, La, Hf, Ta, Hg, Pb, Bi, Th, U e NaCl (obtidas de acordo com o item 4.1.2.1.1), com o propósito de se verificar as posições de pico, fundo (“background” - BG), tempo de contagem e interferências espectrais.

Após o estabelecimento das condições de medidas, as amostras foram irradiadas e as intensidades processadas e armazenadas em uma “biblioteca” do equipamento.

No APÊNDICE B são apresentadas as condições de operação instrumental e no APÊNDICE C as amostras utilizadas, linha de emissão característica, intensidades teóricas, experimentais e a sensibilidade elementar, calculada por meio do programa de software instalado no espectrômetro RIX3000, Rigaku, modelo 1996. Os elementos não medidos foram determinados por interpolação na curva de sensibilidade.

Na FIG. 11 é mostrada a curva de sensibilidade elementar (relação entre a sensibilidade instrumental e o número atômico para as linhas de emissão K e L).

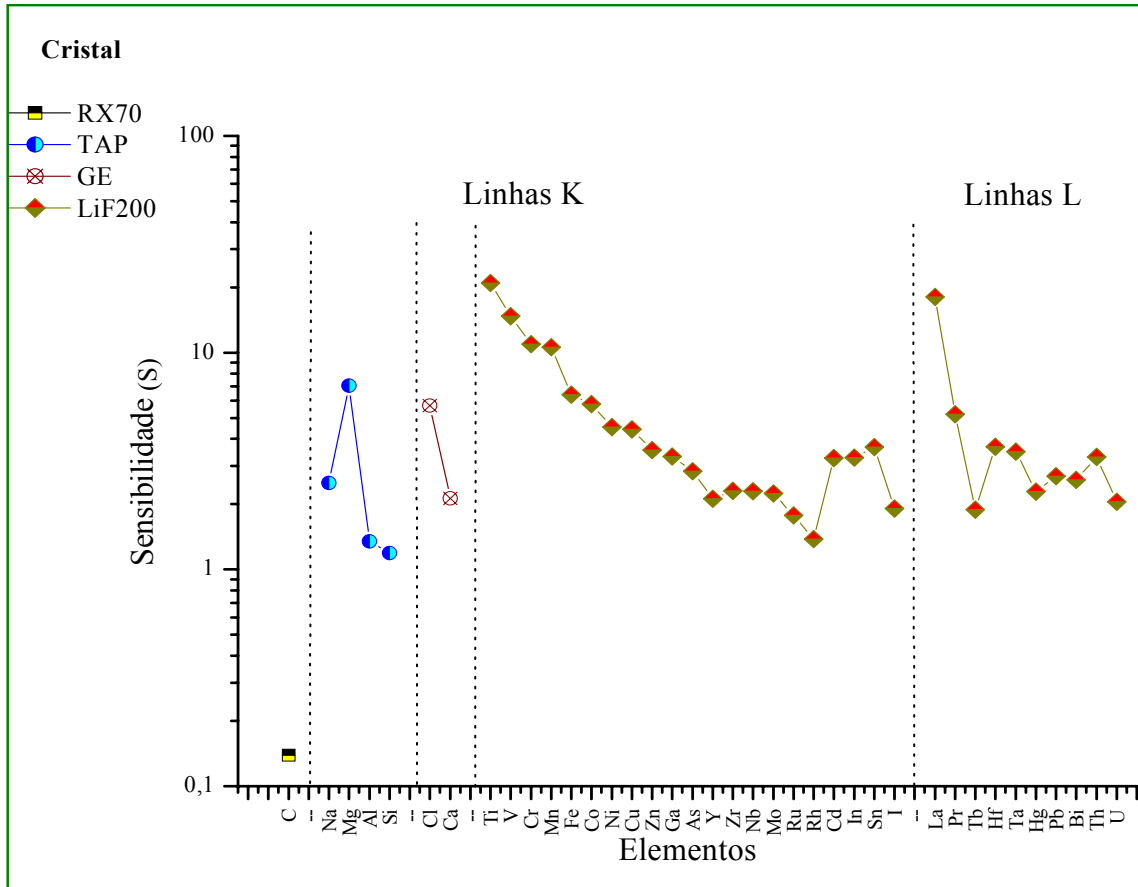


FIGURA 11 - Curva de sensibilidade elementar (WDXRF - RIX3000, da Rigaku, modelo 1996 - Tubo de Rh)

5.1.1 Limite de Detecção Instrumental

O limite de detecção instrumental para o método de parâmetros fundamentais utiliza como parâmetros de cálculo a sensibilidade instrumental, o espectro contínuo do tubo de raios X e as linhas características emitidas pelos elementos. Para cada elemento, existe em parte uma área denominada intensidade líquida, de um elemento i e em parte ao contínuo ou “background”.

O limite de detecção instrumental LDI, para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade de BG_i sob o pico desse elemento de acordo com a Eq. 34.

Este limite pode ser expresso como uma concentração elementar ($\mu\text{g g}^{-1}$), com um nível de confiança de 95%.

$$LDI = \frac{3}{m} \sqrt{BG} / T \quad (34)$$

onde,

- m = sensibilidade elementar (c/s/%);
 BG = intensidade de fundo na posição de pico (cps) e
 T = tempo de contagem no BG (segundos).

A intensidade de fundo na posição de pico foi calculada por meio da Eq. 35

$$BG = \frac{I_1(2\theta_3 - 2\theta_2) + I_3(2\theta_2 - 2\theta_1)}{(2\theta_3 - 2\theta_1)} \quad (35)$$

onde,

- I_1, I_3 = intensidade da radiação de fundo medidas a esquerda e a direita do pico, respectivamente e
 $2\theta_2, 2\theta_1$ e $2\theta_3$ = ângulo de Bragg, na posição de pico, a esquerda e a direita, respectivamente.

Na TAB. 2 são apresentados os limites de detecção instrumental, calculados para os elementos de acordo com os materiais do APÊNDICE C.

TABELA 2 - Limites de detecção instrumental

Elemento (Linha de Emissão)	LDI $\mu\text{g g}^{-1}$	Elemento (Linha de Emissão)	LDI $\mu\text{g g}^{-1}$
Na-K-LIII	4,10	As-K-LIII	2,92
Mg-K-LIII	6,94	Y-K-LIII	1,08
Al-K-LIII	8,80	Zr-K-LIII	1,62
Si-K-LIII	8,02	Nb-K-LIII	1,65
Cl-K-LIII	9,70	Mo-K-LIII	0,16
Ca-K-LIII	3,50	Cd-K-LIII	5,43
Ti-K-LIII	9,06	In-K-LIII	6,18
V-K-LIII	7,38	Sn-K-LIII	7,59
Cr-K-LIII	0,99	La-LIII-MV	17,54
Mn-K-LIII	1,45	Hf-LIII-MV	18,67
Fe-K-LIII	0,63	Ta-LIII-MV	30,17
Co-K-LIII	0,49	Hg-LIII-MV	33,84
Ni-K-LIII	0,55	Pb-LIII-MV	17,31
Cu-K-LIII	0,53	Bi-LIII-MV	21,62
Zn-K-LIII	0,44	Th-LIII-MV	21,81
Ga-K-LIII	0,42	U-LIII-MV	11,09

5.1.2 Validação da Metodologia

Para a validação da metodologia foram utilizadas as soluções de Mg, Al, Ti, Ni, Cu, Zn e Zr certificadas (Merck), alíquotas foram depositadas sobre substrato de papel e lâmina de vidro (de acordo com os procedimentos dos itens 4.1.2.1.2.2.1 e 4.1.2.1.2.2.2), utilizando-se a curva de sensibilidade elementar e as condições instrumentais estabelecidas para o espectrômetro RIX3000, Rigaku, modelo 1996.

Nas TAB 3 e 4 são apresentados o volume depositado, teores certificados, os determinados e a exatidão para os substratos de papel e lâminas de vidro, observando-se que para as amostras sobre vidro, os teores foram superiores. Diante disto, uma análise qualitativa foi realizada para cada substrato, detectando-se a presença de elementos que compõe o filme, no substrato (exemplo, a presença de Ni no substrato de vidro, para os filmes de Ni).

Outra interferência observada foi a sobreposição de linha para as amostras de Zr, na qual, observamos a linha Sr_{k-MIII} proveniente do substrato de vidro que sobrepõe-se sobre a linha Zr_{k-LIII} . Verificamos que estas interferências não foram corrigidas pelo software, provocando um aumento de intensidade e conseqüentemente de concentração.

Estas interferências observadas foram corrigidas matematicamente:

- Para as amostras que apresentaram o mesmo elemento no filme e substrato, foi feita a subtração da intensidade do elemento no filme pela do substrato;
- Para as amostras de Zr sobre o vidro, foi subtraído 15% da intensidade do Sr_{k-LIII} na intensidade do Zr_{k-LIII} , o que corresponde a intensidade de Sr_{k-MIII} , de acordo com Bertin.

A incerteza do método foi calculada utilizando-se a ferramenta estatística Z-score, com base na variação dos desvios, segundo a Eq. 36, que pondera o desvio padrão da amostra certificada e o do laboratório (Chui). Aceita-se como resultado satisfatório os valores dentro do nível de $-3\sigma < z < 3\sigma$.

TABELA 3 - Volume depositado, teores certificados e determinados e a exatidão para substrato de papel

Elemento	Volume depositado μL	Teor certificado $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Teor determinado $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Exatidão (%)
Al	60	12,2	12,0 \pm 0,4	1,6
	100	20,4	18,9 \pm 0,8	7,3
	200	40,7	41,4 \pm 0,6	1,7
Mg	60	12,2	12,0 \pm 0,4	1,6
	100	20,4	20,0 \pm 0,4	2,0
	200	40,7	39,0 \pm 0,6	4,2
Ti	60	12,2	13,0 \pm 0,2	6,5
	100	20,4	21,0 \pm 0,6	2,9
	200	40,7	40,9 \pm 0,4	0,5
Cu	60	12,2	12,0 \pm 0,4	1,6
	100	20,4	20,2 \pm 0,6	1,0
	200	40,7	39,5 \pm 0,8	2,9
Ni	60	12,2	12,4 \pm 0,4	1,6
	100	20,4	20,0 \pm 0,8	2,0
	200	40,7	42,2 \pm 0,4	3,7
Zn	60	12,2	12,0 \pm 0,2	1,6
	100	20,4	20,0 \pm 0,6	2,0
	200	40,7	41,1 \pm 0,6	1,0
Zr	60	12,2	12,8 \pm 0,2	4,9
	100	20,4	21,2 \pm 0,4	3,9
	200	40,7	40,5 \pm 0,6	0,5

TABELA 4 – Volume depositado, teores certificados e determinados e a exatidão para substrato de vidro

Elemento	Volume depositado μL	Teor certificado $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Teor determinado $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Exatidão (%)
Al	60	19,1	18,4 \pm 0,6	3,7
	200	63,7	62,8 \pm 0,9	1,4
Mg	60	19,1	19,3 \pm 0,3	1,0
Ti	200	99,5	101,1 \pm 0,9	1,6
Cu	200	63,7	61,6 \pm 0,9	3,3
Ni	60	19,1	19,9 \pm 0,3	4,2
	100	31,8	30,4 \pm 0,9	4,4
	200	63,7	71,0 \pm 0,9	11,0
Zn	60	33,9	31,2 \pm 0,9	8,0
Zr	60	45,1	41,0 \pm 0,7	9,0
	200	99,5	105,1 \pm 0,9	5,6

$$Z = \frac{\bar{X}_{\text{det}} - X_{\text{cert}}}{\sqrt{\sigma_{\text{det}}^2 + \sigma_{\text{cert}}^2}} \quad (36)$$

Os valores de Z-score são mostrados na FIG. 12 para as alíquotas de 60, 100 e 200 μ L sobre substrato de papel e na FIG. 13 para alíquotas de 60 e 200 μ L sobre substrato de vidro.

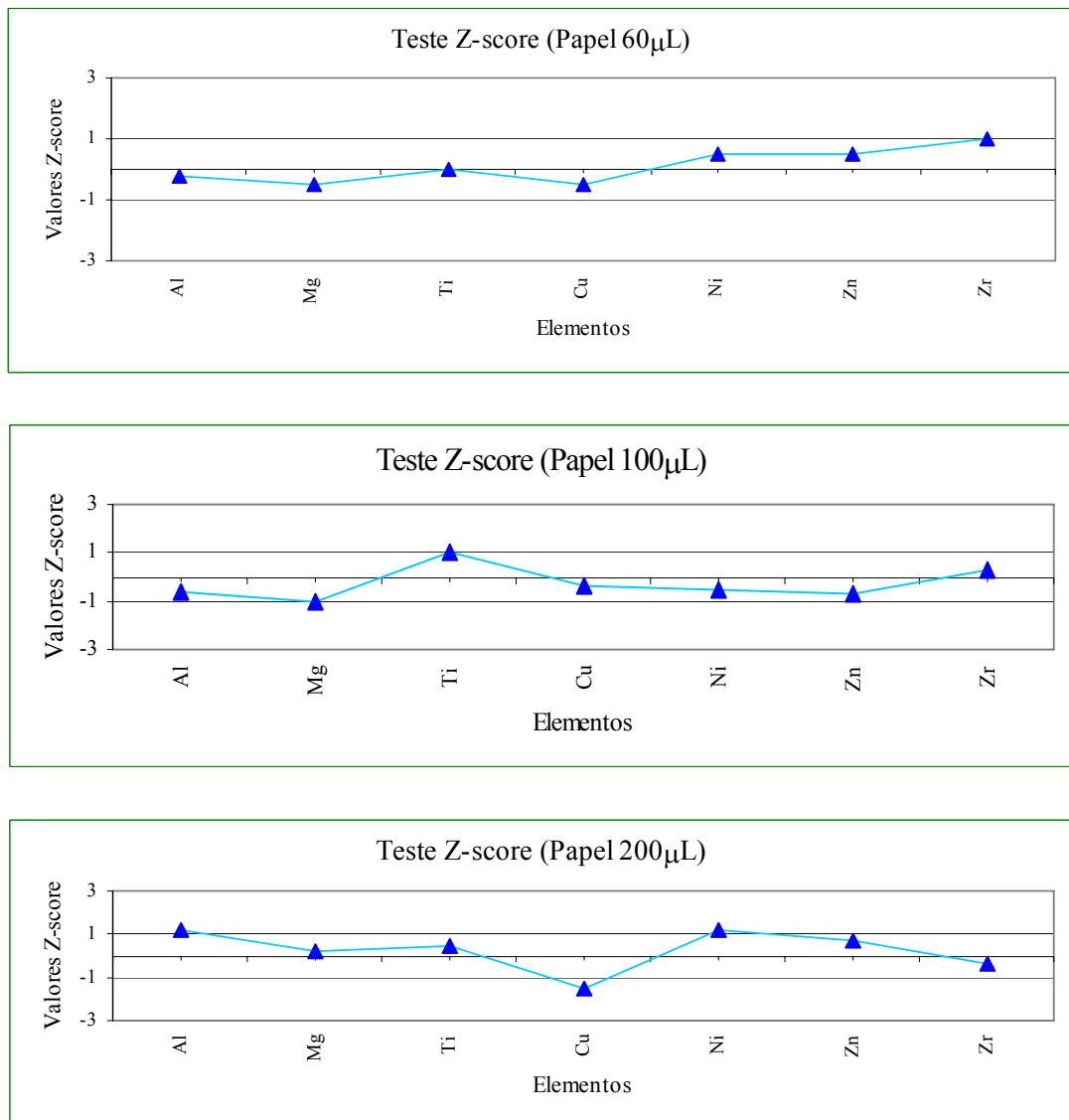


FIGURA. 12 – Valores de Z-score dos elementos Al, Mg, Ti, Cu, Ni, Zn, e Zr, para as deposições de 60, 100 e 200 μ L sobre substrato de papel

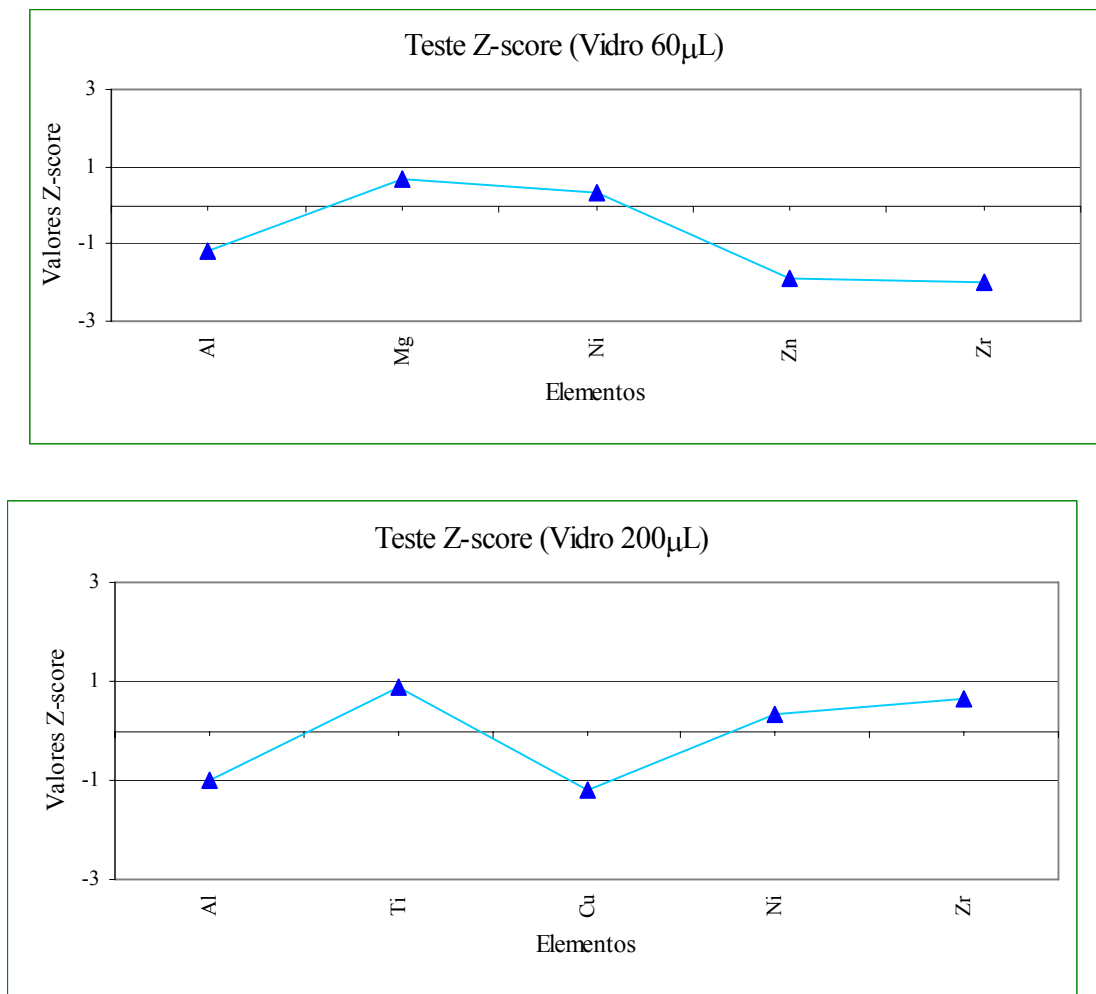


FIGURA. 13 – Valores de Z-score dos elementos Al, Mg, Ti, Cu, Ni, Zn, e Zr, para as deposições de 60 e 200µL sobre substrato de vidro

Pelos resultados obtidos de Z-score, verificou-se que as amostras depositadas sobre o papel de filtro apresentaram os valores para Al, Ti, Ni, Zn e Zr entre $-1 < Z < 1$, com exceção do Cu (200µL), que apresenta um valor entre $-2 < Z < 2$.

As amostras de 60µL sobre o substrato de vidro, apresentaram os valores entre $-1 < Z < 1$, com exceção do Al ($-2 < Z < 2$), Zn e Zr ($-3 < Z < 3$), respectivamente, as de 200µL, todos os elementos estão entre $-1 < Z < 1$. Considerando que os valores entre $-3 < Z < 3$ são aceitos, pode-se afirmar que a metodologia está validada e o método analítico estabelecido.

5.1.3 Determinação das Espessuras por Método de Parâmetros Fundamentais

Para as condições estabelecidas e a metodologia validada, foram determinadas as espessuras nas amostras de Al, Cr, Ni, Ni/Cr, TiO₂ e ZrO₂ sobre vidro, aço inoxidável, ferro e zinco.

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, utilizando-se a ferramenta critério de Chauvenet, para excluir os valores espúrios ou duvidosos.

As medidas das espessuras foram realizadas com sete repetições, gerando uma matriz de 371 dados. A hipótese estipulada para que fosse rejeitado algum dado, foi a probabilidade de obter-se um certo desvio da média, o qual pudesse ser menor que $\frac{d_{máx}}{\sigma}$.

Desta forma a média e a variância foram calculadas, usando todos os pontos. Com a média calculada, obtiveram-se os desvios e o desvio padrão. Identificou-se, em seguida, o máximo valor do desvio, $d_{máx}$ e aplicou-se a relação $\frac{1}{2n}$. Se o valor $\frac{d_1}{\sigma} > \frac{d_{máx}}{\sigma}$ é eliminado. Os valores de $\frac{d_{máx}}{\sigma}$ são apresentados no ANEXO D.

Em seguida utilizou-se o teste de Cochran para verificar a homogeneidade das variâncias, que consiste em calcular a soma de todas as variâncias envolvidas no experimento (Σs_i^2), dividindo-se a maior delas pela soma de todas, conforme a Eq. 37. O valor resultante da divisão foi comparado com os valores críticos. No ANEXO E é apresentada a tabela estatística de Cochran.

$$C = \frac{s_{máx}^2}{\Sigma s_i^2} \quad (37)$$

onde,

C = coeficiente de Cochran;

$s_{máx}^2$ = valor maior variância; e

Σs_i^2 = somatória de todas as variâncias.

Em seguida, foi calculada novamente a média e o seu desvio padrão. Os resultados são apresentados na TAB. 5.

TABELA 5 - Substratos, materiais evaporados, espessuras por PVD, FRX e RBS

Substrato	Filme	Espessura PVD (estimada) (Å)	Espessura FRX-FP (Å)	Espessura FRX-A (Å)	Espessura RBS (estimada) (Å)
Vidro	Al	99	107±2	105	105
		199	192±3	194	191
		499	439±3	403	440
		1545	1557±9	1733	1037
	Cr	101	111±6	203	110
		197	205±5	254	204
		2000	2140±30	2218	1670
	Ni	98	92±4	95	90
		100	114±3	452	112
		192	182±2	263	180
		492	492±7	475	491
		500	564±6	913	562
		1000	969±14	1012	949
		1000	1024±12	1095	949
		3000	3194±20	3401	2520
	Ni/Cr	97	107±2	100	105
		195	211±3	198	208
		496	497±14	613	505
		992	1025±18	987	1023
	TiO2	116	124±15	396	122
		137	160±12	453	135
		519	455±22	460	453
		537	486±4	779	485
		1018	791±29	737	793
		1041	869±23	1136	870
		1504	1164±5	1491	1124
		1514	1189±3	1524	1159
		1521	1244±17	1538	1114
		3039	3169±37	3345	2798
	ZrO2	4045	2337±71	2593	2137
		146	164±9	363	163
		558	477±7	733	447
		1062	1106±17	1196	
		1792	1718±12	1848	
		1796	1744±15	1897	
		1799	1780±12	2105	
2056		1893±16	2122	1293	
Fe	TiO2	137	107±10	162	109
		537	416±20	408	
		1041	787±21	774	
		3039	3093±79	3097	3100
		4045	2246±17	2340	
Aço Inox	Ni	500	490±17	481	
		1000	991±18	1004	
		3000	2998±38	2889	
		5000	4968±81	5418	
Zn	Ni	100	108±3	81	
		500	537±6	691	
		1000	1017±5	1148	
		3000	2584±12	2075	
		5000	4850±68	4975	

5.2 Aplicação do Método de Absorção

Por meio das condições estabelecidas (APÊNDICE B) foram medidas as intensidades nas amostras de Al, Cr, Ni, Ni/Cr, TiO₂ e ZrO₂ sobre vidro, ferro, zinco e aço inoxidável. Considerando-se os valores indicativos das espessuras por PVD, construiu-se uma curva de espessura versus intensidade do substrato. Os resultados foram obtidos por meio de regressão linear, utilizando-se a equação da reta. Na TAB. 5 são mostrados os resultados e no APÊNDICE D as curvas de calibração e os respectivos parâmetros de regressão linear.

5.3 Comparação das Espessuras

Na TAB. 5 são apresentados os resultados das espessuras e os respectivos substratos por Deposição Física de Vapor (PVD), Método de Parâmetros Fundamentais (FRX-FP), Método de Absorção (FRX-A) e Retroespalhamento Rutherford (RBS).

Nas FIG. 14, 15, 16, 17 e 18 são mostrados os erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os métodos FRX-FP, FRX-A e RBS, considerando-se os valores indicativos das espessuras por PVD, para os filmes de monocamada de Al, Cr, TiO₂, Ni e ZrO₂ sobre o substrato de vidro.

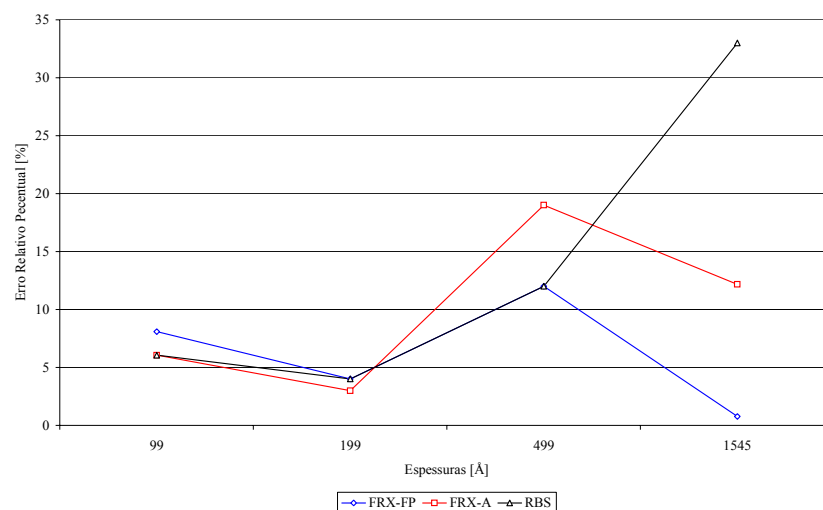


FIGURA 14 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de Al sobre vidro, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

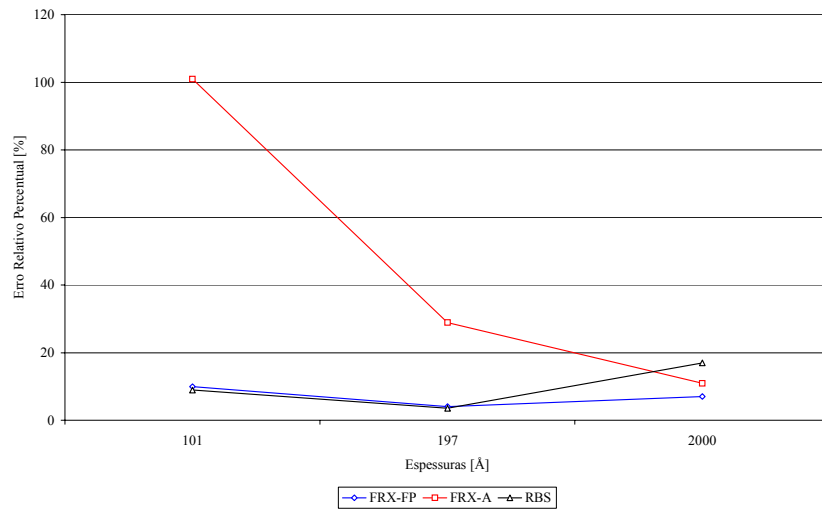


FIGURA 15 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de Cr sobre vidro, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

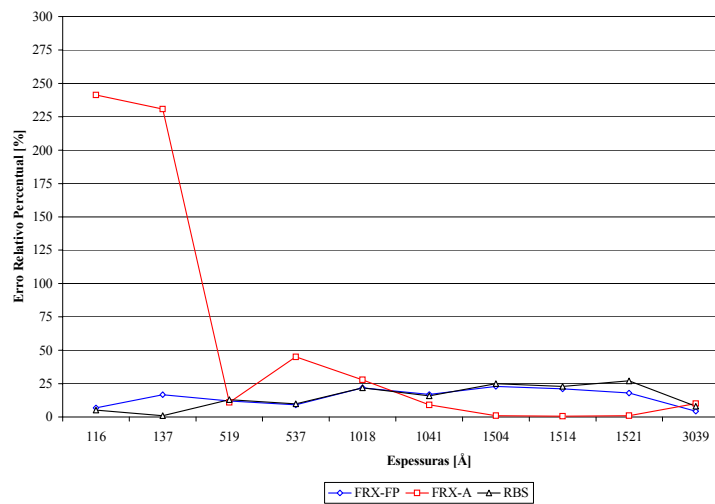


FIGURA 16 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de TiO_2 sobre vidro, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

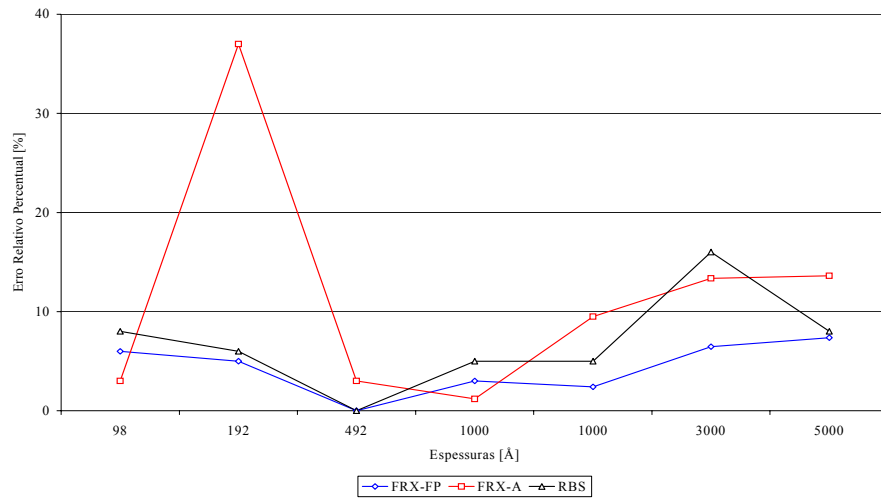


FIGURA 17 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de Ni sobre vidro, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

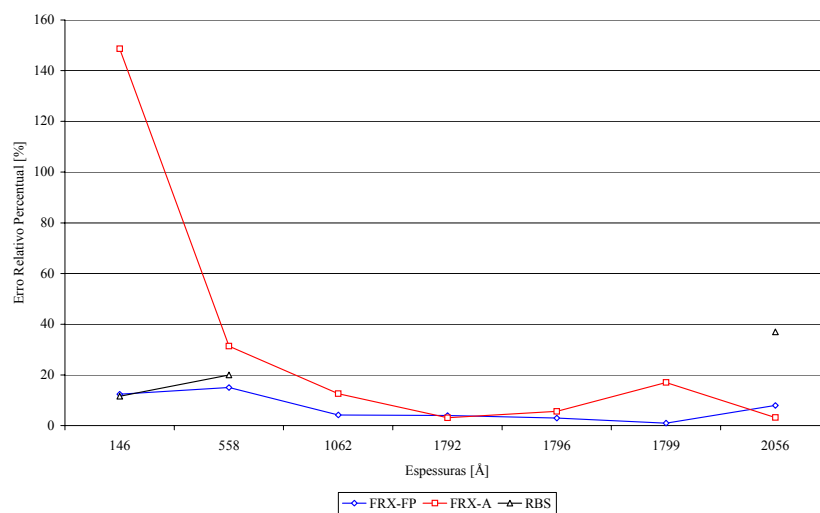


FIGURA 18 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de ZrO_2 sobre vidro, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

Pelos resultados obtidos verificou-se que o método FRX-FP é o que apresenta menores erros relativos, demonstrando a eficiência do software, para as correções dos efeitos de matriz (intensificação e/ou absorção), causadas pelo substrato de vidro.

O método de RBS apresentou resultados em termos de erros relativos semelhantes ao FRX-FP, porém com desvios pontuais superiores. A explicação deve-se ao fato, do substrato de vidro não ser ideal, em razão de sua composição química, a qual dificulta a interpretação dos picos elementares. No APÊNDICE E são mostrados os espectros simulados para as amostras de monocamada depositadas sobre substrato de vidro pelo método RBS.

O método FRX-A foi o que apresentou os maiores erros relativos, pontuais e não tendenciosos, com exceção das amostras de TiO_2 (1041, 1504, 1514 e 1521Å). A explicação para os maiores valores dos desvios, está associada a variação da composição química do substrato, uma vez que para este método não foram aplicados correções para os efeitos de matriz. No APÊNDICE F são apresentadas as concentrações dos macro constituintes do substrato de vidro, determinados semi-quantitativamente por amostragem.

Na FIG. 19 são mostrados os erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os métodos FRX-FP, FRX-A e RBS, em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD, para o filme de duplacamada de Ni e Cr sobre o substrato de vidro.

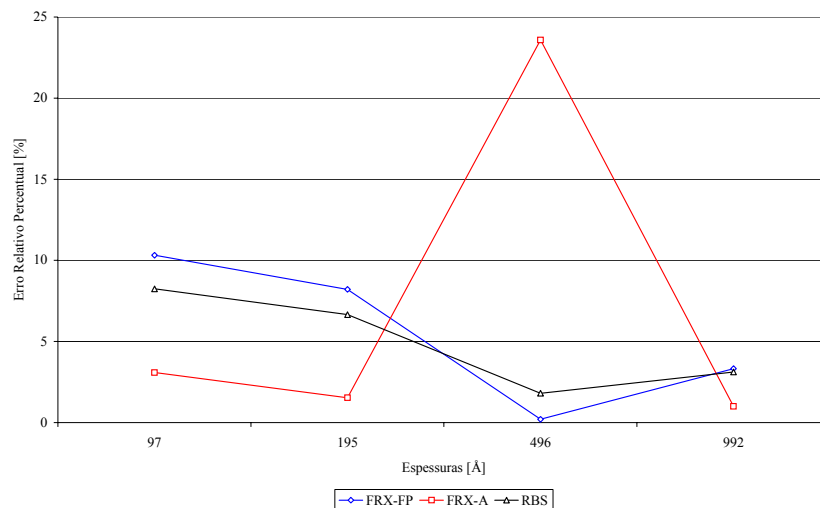


FIGURA 19 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de duplacamada NiCr sobre vidro, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

Pelos resultados obtidos verificou-se que o método FRX-A apresentou a menor variação de desvios, com exceção da amostra 496Å. Neste caso, a explicação também está fundamentada na interferência dos constituintes do substrato. Isto pode ser verificado comparando-se com o FRX-FP, que utilizou correção de efeito de matriz e apresentou o menor desvio.

O método RBS apresentou um perfil semelhante ao FRX-FP com desvios inferiores a 10%, demonstrando que a medida da espessura não foi afetada pelos elementos que constituem o substrato. No APÊNDICE G é mostrado o espectro simulado para as amostras de duplacamada de Ni e Cr, depositadas sobre substrato de vidro.

Nas FIG. 20 e 21 são mostrados os erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os métodos FRX-FP e FRX-A, em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD, para o filme de monocamada de Ni sobre os substratos de aço inox e zinco.

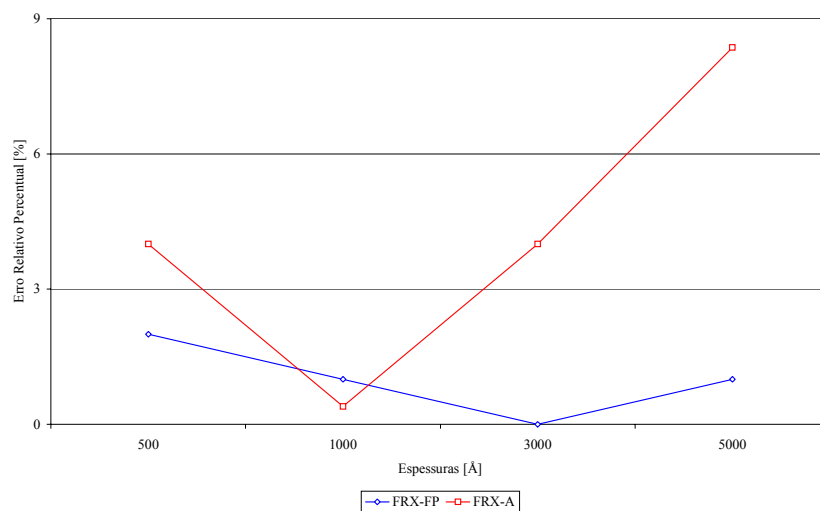


FIGURA 20 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de Ni sobre aço inox, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

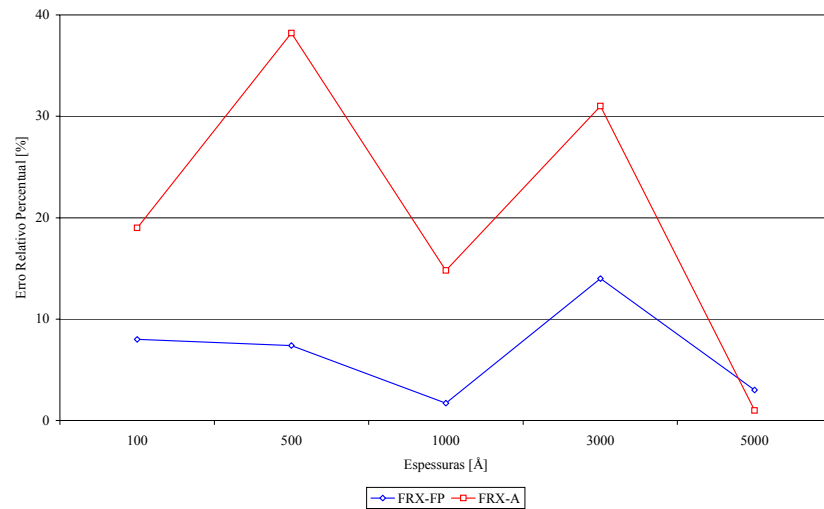


FIGURA 21 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de Ni sobre zinco, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

Pelos resultados obtidos verificou-se que o método FRX-FP apresentou os menores desvios em ambos os casos e revelou que o substrato de aço inox é melhor que o de zinco, visto que, o zinco produz efeito de intensificação, o qual foi satisfatoriamente corrigido pelo método FRX-FP.

Na FIG. 22 são mostrados os erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os métodos FRX-FP, FRX-A e RBS (para as amostras 137 e 3039Å) considerando-se os valores indicativos das espessuras por PVD, para o filme de monocamada de TiO_2 sobre os substratos de ferro.

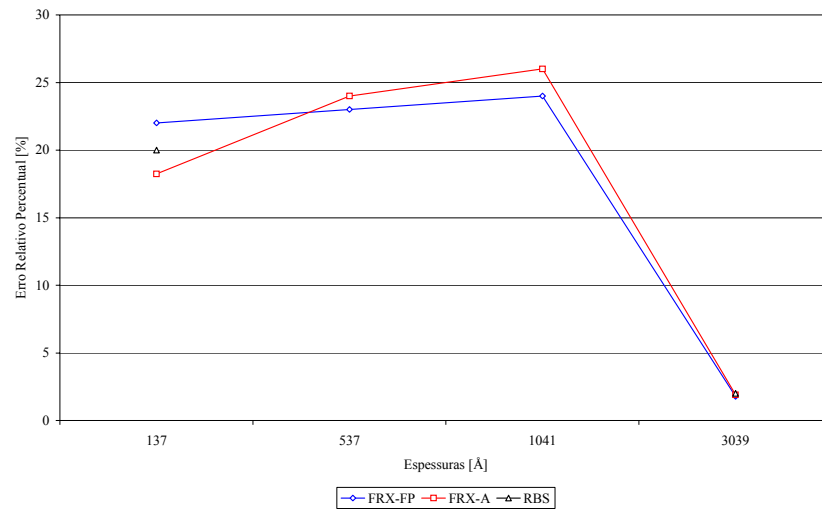


FIGURA 22 – Erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual, para os filmes de monocamada de TiO_2 sobre ferro, calculados em relação aos valores indicativos das espessuras por PVD

Pelos resultados obtidos verificou-se que o substrato de ferro é o que apresenta a menor variação em termos de erros relativos entre as metodologias aplicadas. Observou-se também, que a amostra 3039Å apresentou um desvio inferior a 3% em todos os casos. No APÊNDICE H é mostrado o espectro simulado de RBS para as amostras de monocamada de TiO_2 , depositadas sobre substrato de ferro.

5.4 Análise por Difração de Raios X

As amostras de Al, Cr, Ni, Ni/Cr, TiO_2 e ZrO_2 sobre vidro, ferro, zinco e aço inoxidável foram analisadas por difração de raios X, com o propósito de se determinar a estrutura e a fase cristalina. Os difratogramas experimentais foram comparados com os padrões de difração ICDD (JCPDS).

Pelos resultados obtidos verificou-se que sobre o substrato de vidro, os filmes de Al, TiO_2 , ZrO_2 , Cr e Ni não apresentaram picos de difração (amorfos), exceção para as amostras Cr 197 e 2000Å (110) e Ni 500Å (111), mostrado nas FIG. 23 e 24.

O filme de Ni sobre zinco apresentou pico de difração apenas para a amostra Ni 5000Å (111), mostrado na FIG. 25 e sobre inox para os filmes com espessura superior a 1000Å (111), mostrado na FIG. 26.

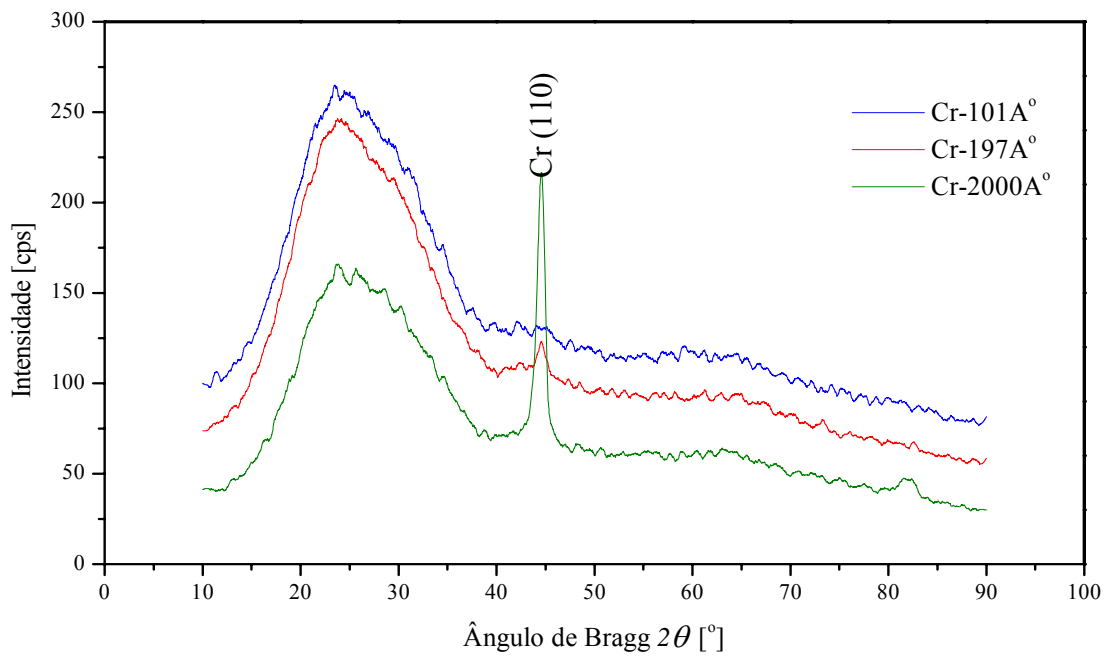


FIGURA 23 - Difratoograma do filme fino de Cr sobre vidro

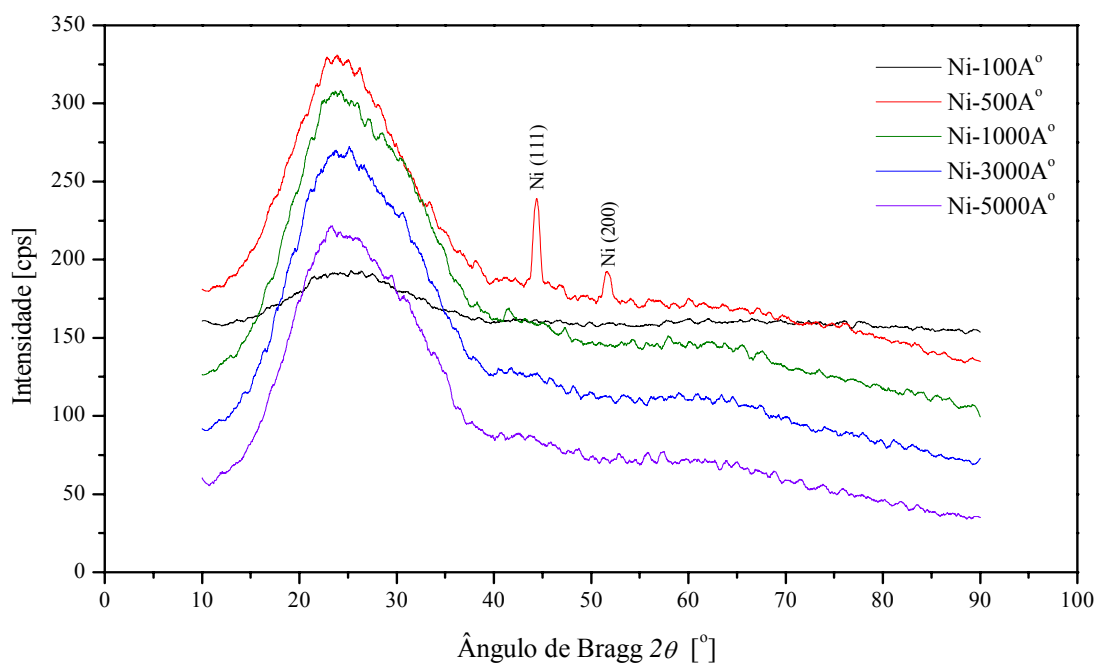


FIGURA 24 - Difratoograma do filme fino de Ni sobre vidro

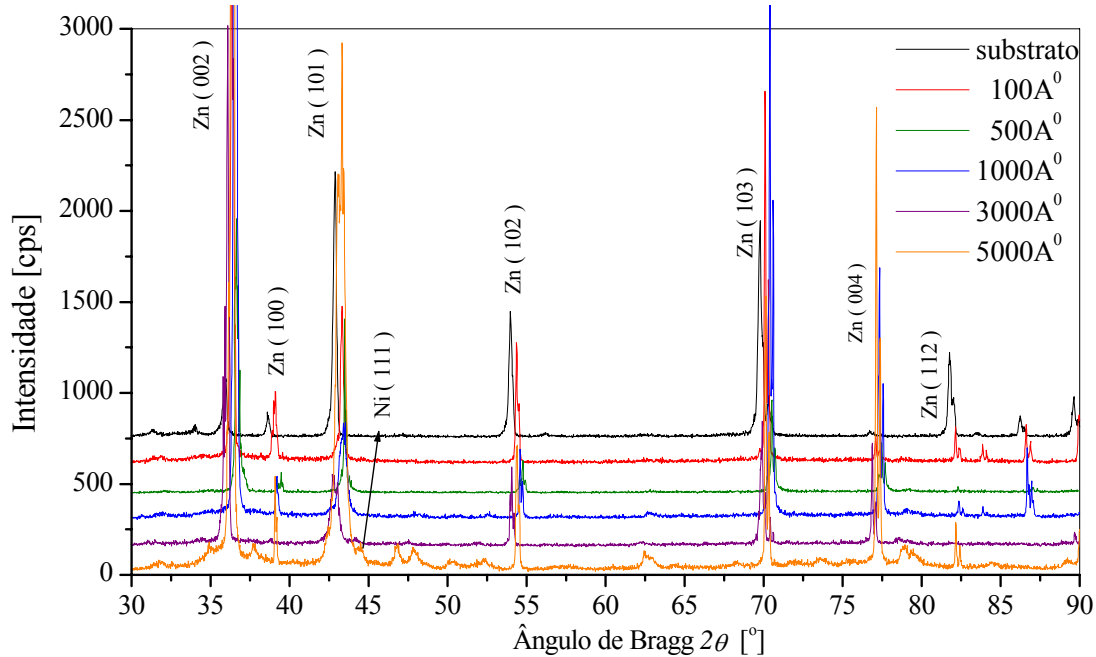


FIGURA 25 – Difratoograma do filme Ni sobre Zinco

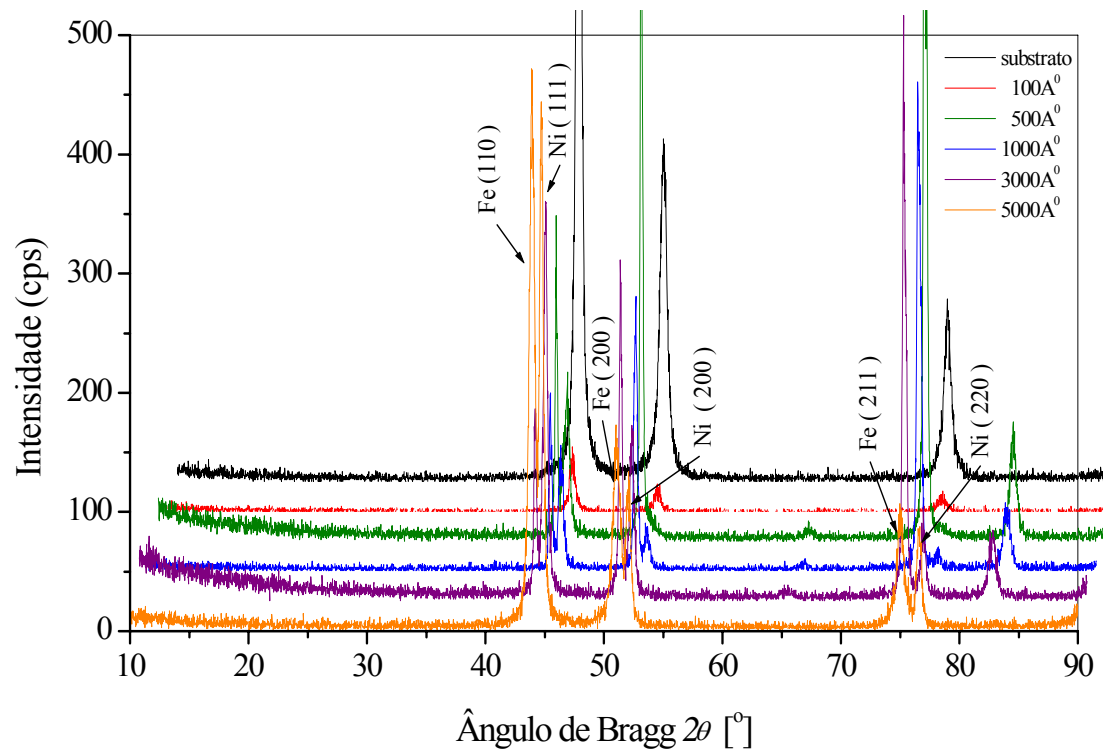


FIGURA 26 – Difratoograma do filme Ni sobre Aço

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi determinar a espessura e a composição química de filmes finos, por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e avaliar a incerteza do método. Podemos afirmar que estes objetivos foram plenamente atingidos.

A aplicação do método de parâmetros fundamentais com a curva de sensibilidade instrumental, permitiram determinar com segurança e rapidez as espessuras de filmes metálicos sobre diferentes substratos, em uma ampla faixa de espessura de 99 a 5000Å.

A curva de sensibilidade construída para este equipamento, utilizando amostras infinitamente espessas (“BULK”), permite a determinação da composição química em amostras metálicas, óxidos ou sais, assim como, a espessura em diferentes filmes e substratos.

A validação da metodologia garante os resultados confiáveis, estando de acordo com os padrões atuais de garantia de qualidade em resultados analíticos.

O perfil dos resultados obtidos por parâmetros fundamentais (FRX-FP) e RBS são semelhantes, porém, o método FRX-FP apresentou menores erros relativos, para filmes de espessuras acima de 1000Å.

Os resultados obtidos por difração de raios X, mostraram que a maior parte das amostras é amorfa e que este fato não altera a determinação das espessuras dos filmes finos.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Substratos, materiais evaporados, espessuras, temperaturas e pressões

Substrato	Filme	Espessura (Å)	Temperatura do substrato (°C)	Pressão (mbar)			
Vidro	Cr	101	150	1,1.10 ⁻⁵			
		197		1,5.10 ⁻⁶			
		2000		1,5.10 ⁻⁶			
	Ni	98	150	1,6.10 ⁻⁵			
		100		1,6.10 ⁻⁵			
		192		7,1.10 ⁻⁶			
		492		1,5.10 ⁻⁵			
		500		1,5.10 ⁻⁵			
		1000		1,1.10 ⁻⁵			
		1000		1,1.10 ⁻⁵			
		3000		1,1.10 ⁻⁵			
	5000	2,3.10 ⁻⁵					
	Ni/Cr	97	150	1,7.10 ⁻⁵			
		195		1,1.10 ⁻⁵			
		496		1,1.10 ⁻⁵			
		992		1,3.10 ⁻⁵			
	TiO ₂	116	150	sem oxigênio	1,5.10 ⁻⁵		
		137		1,5.10 ⁻⁵			
		519		1,1.10 ⁻⁵			
		537		1,1.10 ⁻⁵			
1018		9,8.10 ⁻⁶					
1041		9,8.10 ⁻⁶		2,0.10 ⁻⁴			
1504		1,1.10 ⁻⁵					
1514		1,1.10 ⁻⁵					
1521		1,1.10 ⁻⁵					
3039		1,1.10 ⁻⁵					
4045		2,3.10 ⁻⁵					
ZrO ₂		146		150	sem oxigênio	1,1.10 ⁻⁵	
		558			3,3.10 ⁻⁶		
	1062	2,0.10 ⁻⁵					
	1792	2,3.10 ⁻⁵			2,0.10 ⁻⁴		
	1796	2,3.10 ⁻⁵					
	1799	2,3.10 ⁻⁵					
	2056	2,3.10 ⁻⁵					
			3,5.10 ⁻⁵				

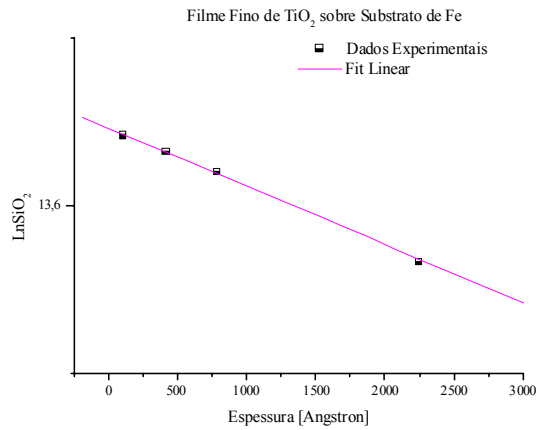
APÊNDICE B - Condições instrumentais para a determinação da sensibilidade elementar
(WDRXF Rigaku 3000, 1996, Tubo de Rh – 50kV x 50mA)

Elemento (Linha de Emissão)	Pico 2 θ grau	BG θ_1 grau	BG θ_2 grau	Cristal de Difração	Colimador (μm)	Detector	Filtro
C-K-LIII	33,070	29,000	35,000	RX-70			
Na-K-LIII	55,230	53,500	57,120				
Mg-K-LIII	45,325	44,000	46,005	TAP		FPC	
Al-K-LIII	37,850	36,503	38,998		480		
Si-K-LIII	32,170	30,969	33,471				
Cl-K-LIII	92,870	91,370	94,870	GE			
Ca-K-LIII	62,005	60,000	64,000				
Ti-K-LIII	86,155	85,000	87,000				
V-K-LIII	76,950	75,000	79,000				
Cr-K-LIII	69,340	67,000	72,000				
Mn-K-LIII	62,965		64,000				
Fe-K-LIII	57,515	56,000	59,000				
Co-K-LIII	52,790		54,000		160		
Ni-K-LIII	48,665	47,000	50,000				
Cu-K-LIII	45,025	44,000	46,000				
Zn-K-LIII	41,800	41,000	43,000				
Ga-K-LIII	38,915	38,000	40,000				
As-K-LIII	30,485	29,000	32,000		480		Ni
Y-K-LIII	23,800	23,000	25,000				
Zr-K-LIII	22,555	21,000	24,000		160		
Nb-K-LIII	21,405	20,000	24,000	LiF 200		SC	
Mo-K-LIII	20,335	19,615	21,230				
Rh-K-LIII	17,550	16,000	19,000		480		
Cd-K-LIII	15,345	14,598	16,779				Zr
In-K-LIII	14,660	14,000	15,393		160		
Sn-K-LIII	14,040	13,549	14,664				
I-K-LIII	12,390	10,000	14,000		480		
La-LIII-MV	82,910	82,000	84,000		160		
Pr-LIII-MV	68,220	66,000	70,000		480		
Hf-LIII-MV	45,900	45,000	47,000		160		
Ta-LIII-MV	44,430	43,623	45,148				
Hg-LIII-MV	35,920	35,000	37,000		160		Zr
Pb-LIII-MV	28,275	28,008	28,746		480		
Bi-LIII-MV	33,020	32,000	34,000				
Th-LIII-MV	27,490	26,639	28,525		160		
U-LIII-MV	26,160	25,434	26,992				

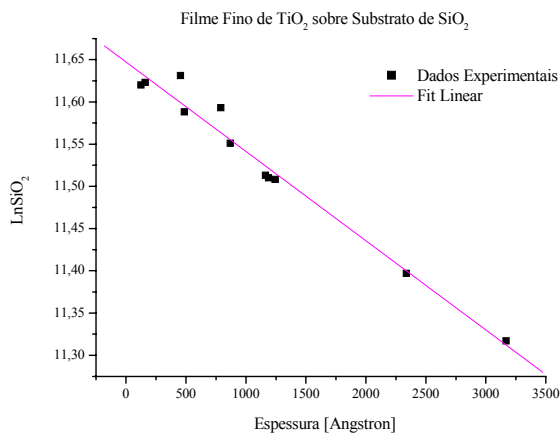
APÊNDICE C - Intensidades teórica, experimentais e sensibilidade

Linha	Amostra	I EX*	I Teórica**	Sensibilidade
C-K-LIII	Estimado	0,229	1,0000	0,22943
N-K-LIII	Estimado	0,062	1,0000	0,06181
O-K-LIII	U ₃ O ₈	0,042	0,5577	0,07457
Na-K-LIII	NaCl	28,388	19,0390	1,49107
Mg-K-LIII	MgO	17,405	20,9852	0,82940
Al-K-LIII	Al ₂ O ₃	154,405	24,9448	6,18988
Si-K-LIII	SiO ₂	308,960	30,1038	10,26317
Cl-K-LIII	NaCl	172,481	55,2862	3,11978
Ca-K-LIII	CaO	716,652	72,8699	9,83467
Ti-K-LIII	TiO ₂	99,831	72,1334	1,38398
V-K-LIII	V ₂ O ₅	167,257	72,7969	2,29758
Cr-K-LIII	Cr ₂ O ₃	291,322	81,8100	3,56096
Mn-K-LIII	MnO ₂	334,391	81,4714	4,10440
Fe-K-LIII	Fe ₂ O ₃	648,000	86,3124	7,50940
Co-K-LIII	Co ₃ O ₄	806,349	88,8224	9,07821
Ni-K-LIII	NiO	1125,513	91,5488	12,29413
Cu-K-LIII	CuO	1250,137	92,3755	13,53321
Zn-K-LIII	ZnO	1643,146	93,4902	17,57560
Ga-K-LIII	GaO ₂	1801,254	91,4487	19,69688
As-K-LIII	As ₂ O ₃	2299,607	94,2842	24,39016
Y-K-LIII	Y ₂ O ₃	3476,393	97,0341	35,82653
Zr-K-LIII	ZrO ₂	3198,418	96,8511	33,02409
Nb-K-LIII	Nb ₂ O ₃	3321,257	97,4866	34,06887
Mo-K-LIII	MoO ₃	3321,031	96,7322	34,33222
Ru-K-LIII	Estimado	24,432	1,0000	24,43204
Rh-K-LIII	Estimado	22,219	1,0000	22,21865
Cd-K-LIII	CdO	620,332	98,0330	6,32778
In-K-LIII	In ₂ O ₃	545,311	97,7621	5,57793
Sn-K-LIII	SnO ₂	433,311	97,5650	4,44125
I-K-LIII	Estimado	5,410	1,0000	5,41049
La-LIII-MV	LaO ₂	22,050	91,8282	0,24013
Pr-LIII-MV	Estimado	1,003	1,0000	1,00279
Tb-LIII-MV	Estimado	3,499	1,0000	3,49894
Hf-LIII-MV	HfO ₂	207,236	96,8346	2,14011
Ta-LIII-MV	Ta ₂ O ₃	243,637	97,2733	2,50466
Hg-LIII-MV	HgO	431,985	98,3142	4,39392
Pb-LII-MIV	PbO	393,360	98,4687	3,99477
Bi-LIII-MV	Bi ₂ O ₃	395,520	98,4112	4,01906
Th-LIII-MV	ThO ₂	383,867	98,7365	3,88779
U-LIII-MV	U ₃ O ₈	669,945	98,7785	6,78230

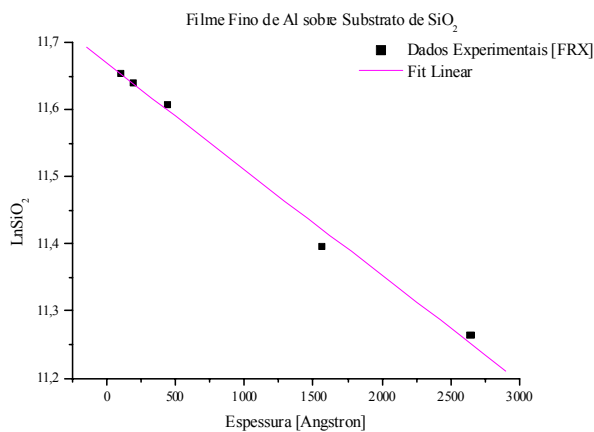
APÊNDICE D - Curvas de calibração, utilizadas para a determinação das espessuras pelo método de Absorção FRX-A



Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	13,6231	5,55E-04	
B	-1,74E-05	3,16E-07	
R	SD	N	P
-0,9995	8,11E-04	5	<0.0001

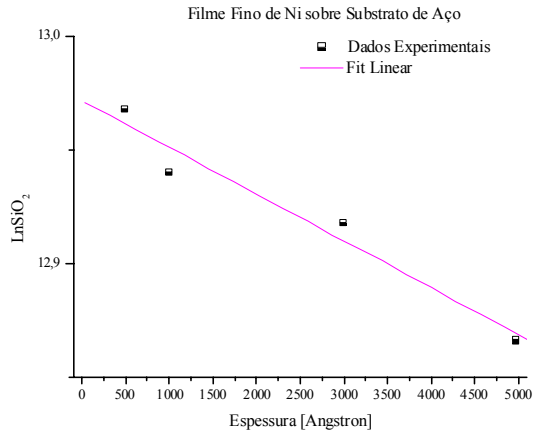


Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	11,64713	0,00807	
B	-1,06E-04	5,75E-06	
R	SD	N	P
-0,98696	0,01688	11	<0.0001

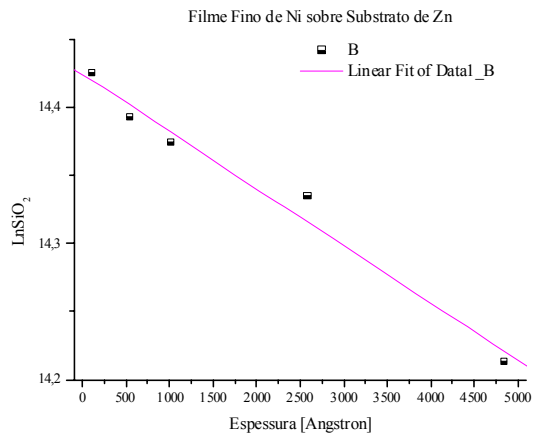


Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	11,6687	0,01109	
B	-1,58E-04	7,98E-06	
R	SD	N	P
-0,9962	0,01744	5	2,82E-04

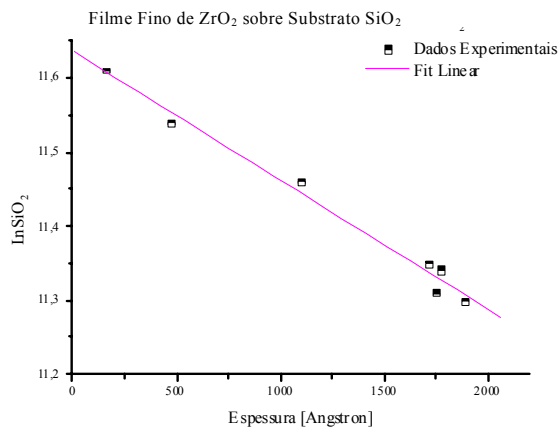
APÊNDICE D - Curvas de calibração, utilizadas para a determinação das espessuras pelo método de Absorção FRX-A



Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	12,97168	0,00921	
B	-2,06E-05	3,12E-06	
R	SD	N	P
-0,97788	0,01106	4	0,02212

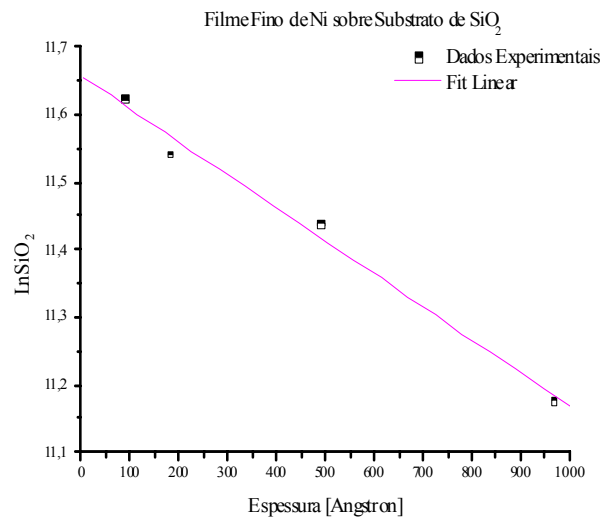


Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	14,42442	0,0091	
B	-4,20E-05	3,62E-06	
R	SD	N	P
-0,98903	0,01403	5	0,00138

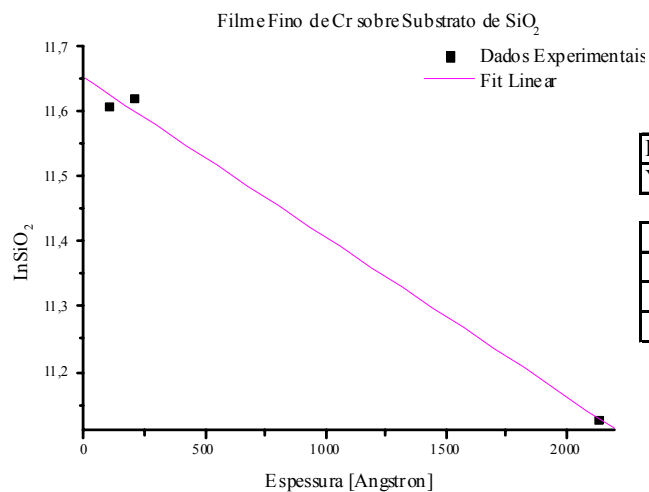


Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	11,63529	0,01363	
B	-1,73E-04	9,56E-06	
R	SD	N	P
-0,99246	0,01643	7	<0.0001

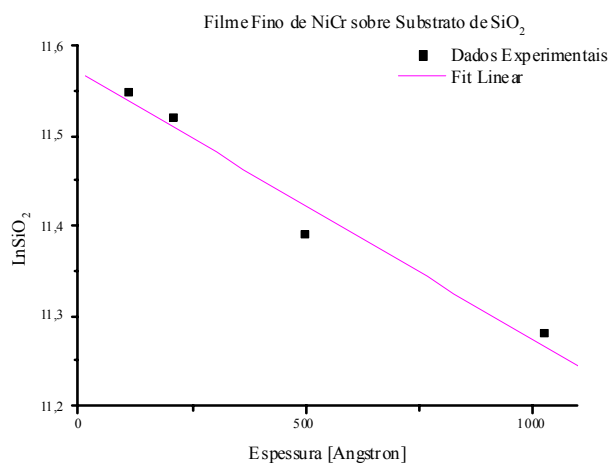
APÊNDICE D - Curvas de calibração, utilizadas para a determinação das espessuras pelo método de Absorção FRX-A



Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	11,65617	0,02107	
B	-4,88E-04	3,81E-05	
R	SD	N	P
-0,99395	0,02613	4	0,00605

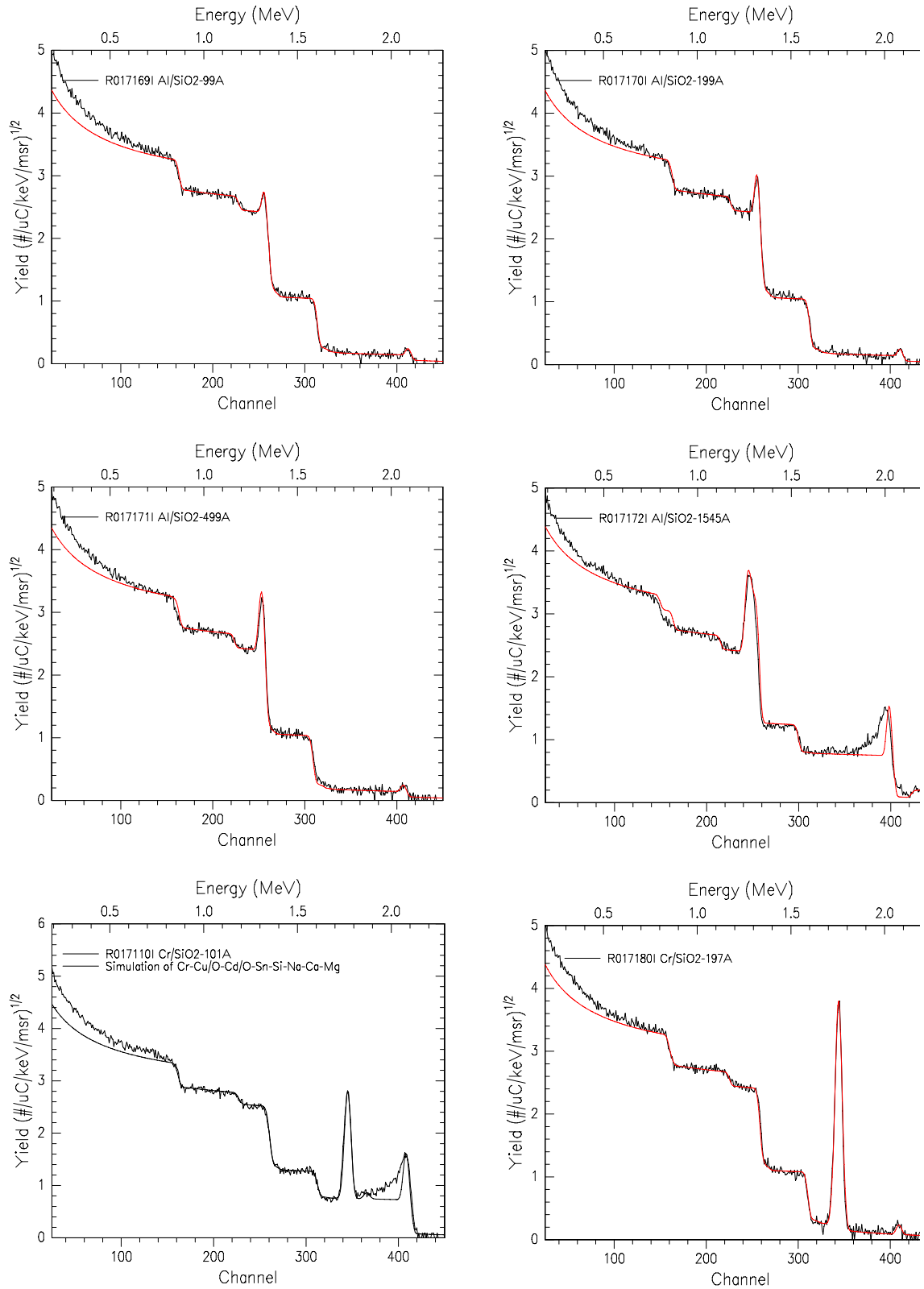


Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	11,65167	0,01953	
B	-2,44E-04	1,57E-05	
R	SD	N	P
-0,99794	0,02545	3	0,04089

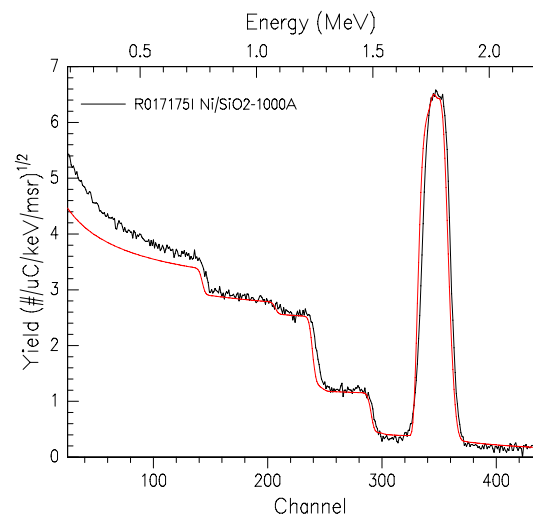
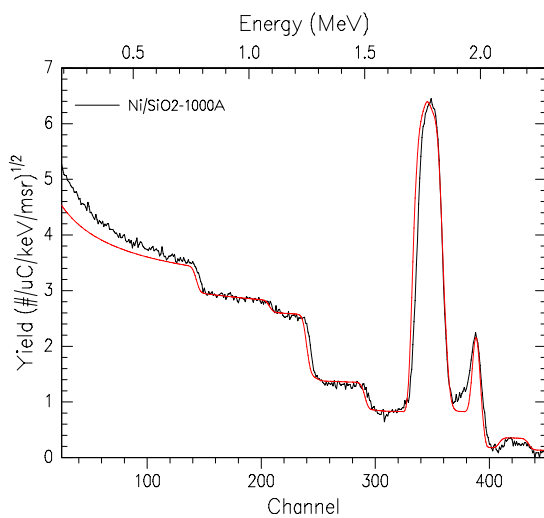
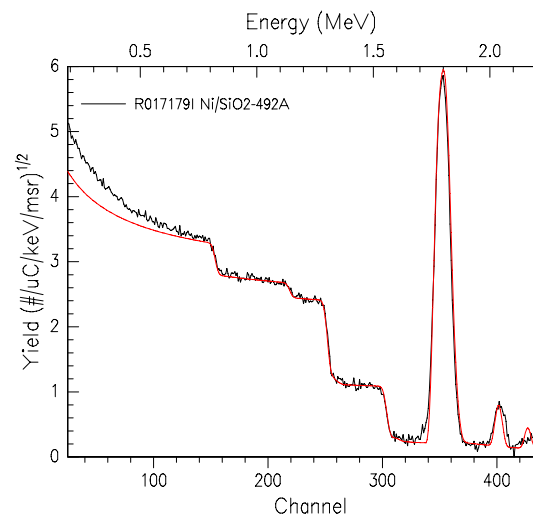
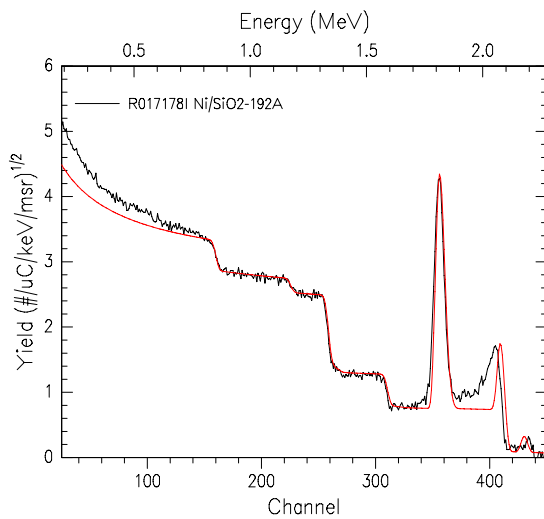
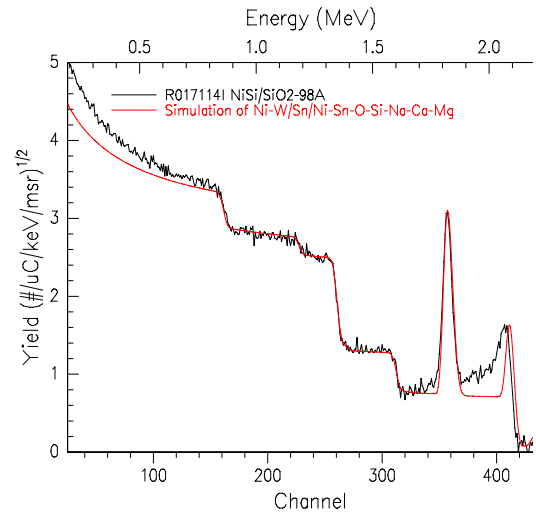
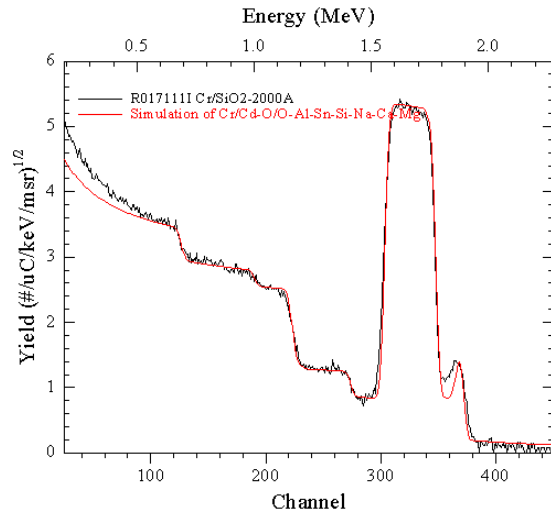


Regressão Linear			
Y = A + B * X			
Parameter	Value	Error	
A	11,57195	0,02271	
B	-2,98E-04	3,90E-05	
R	SD	N	P
-0,98324	0,0278	4	0,01676

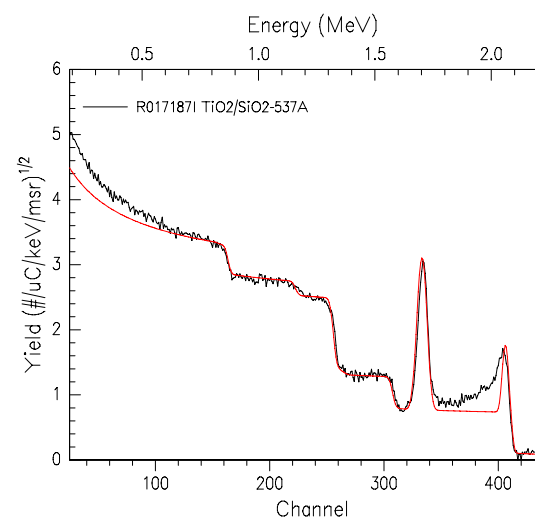
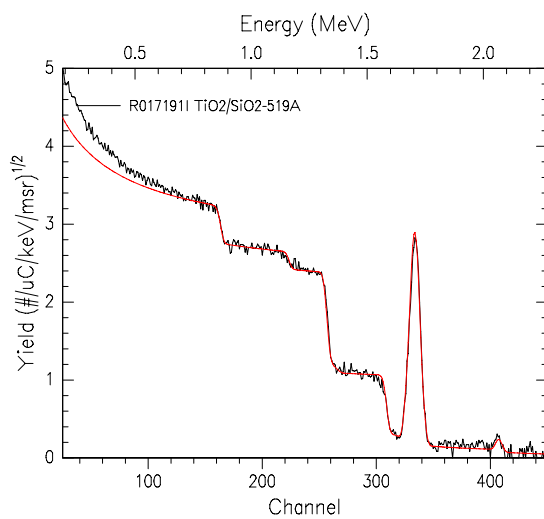
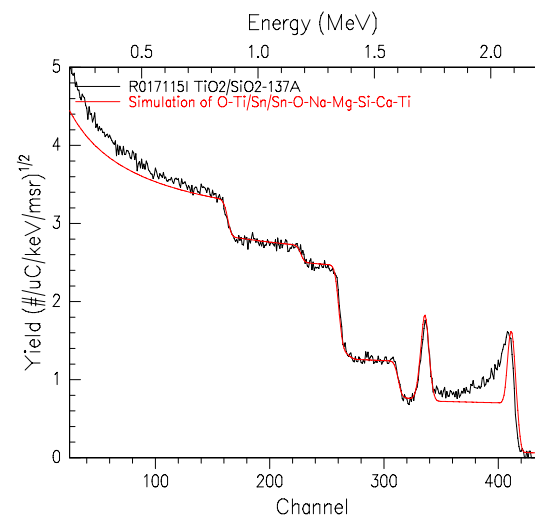
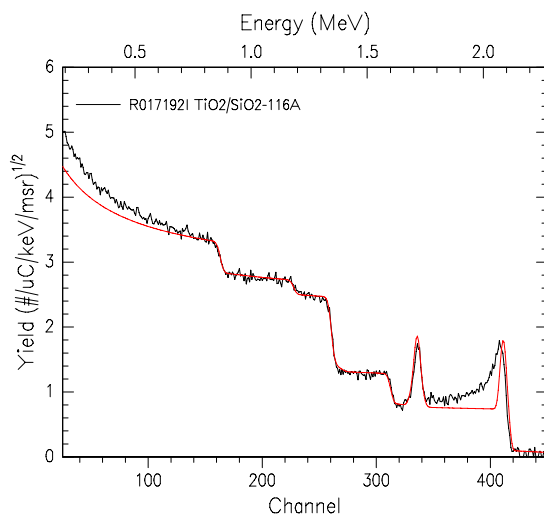
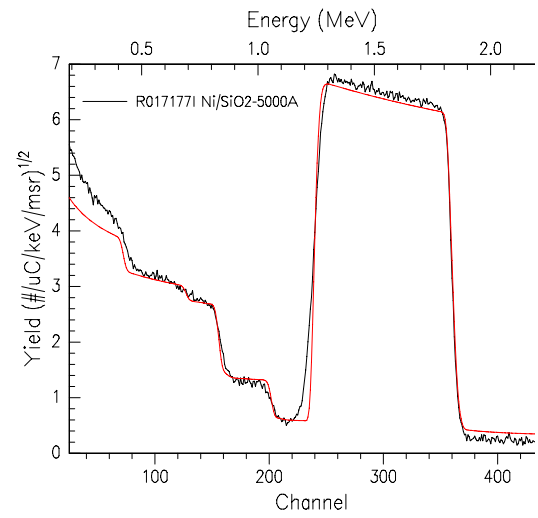
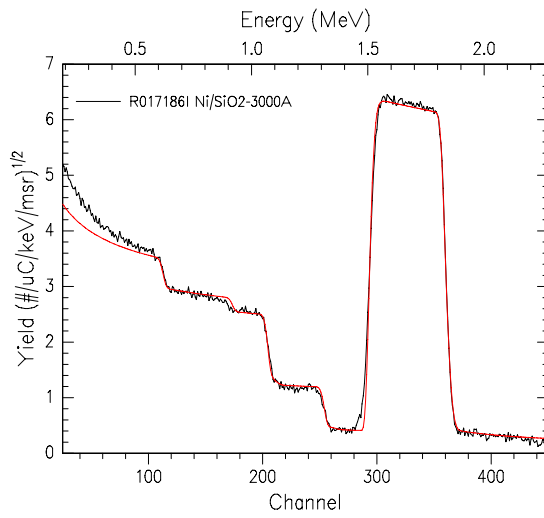
APÊNDICE E - Espectros simulados de RBS para as amostras de monocamada depositadas sobre substrato de vidro



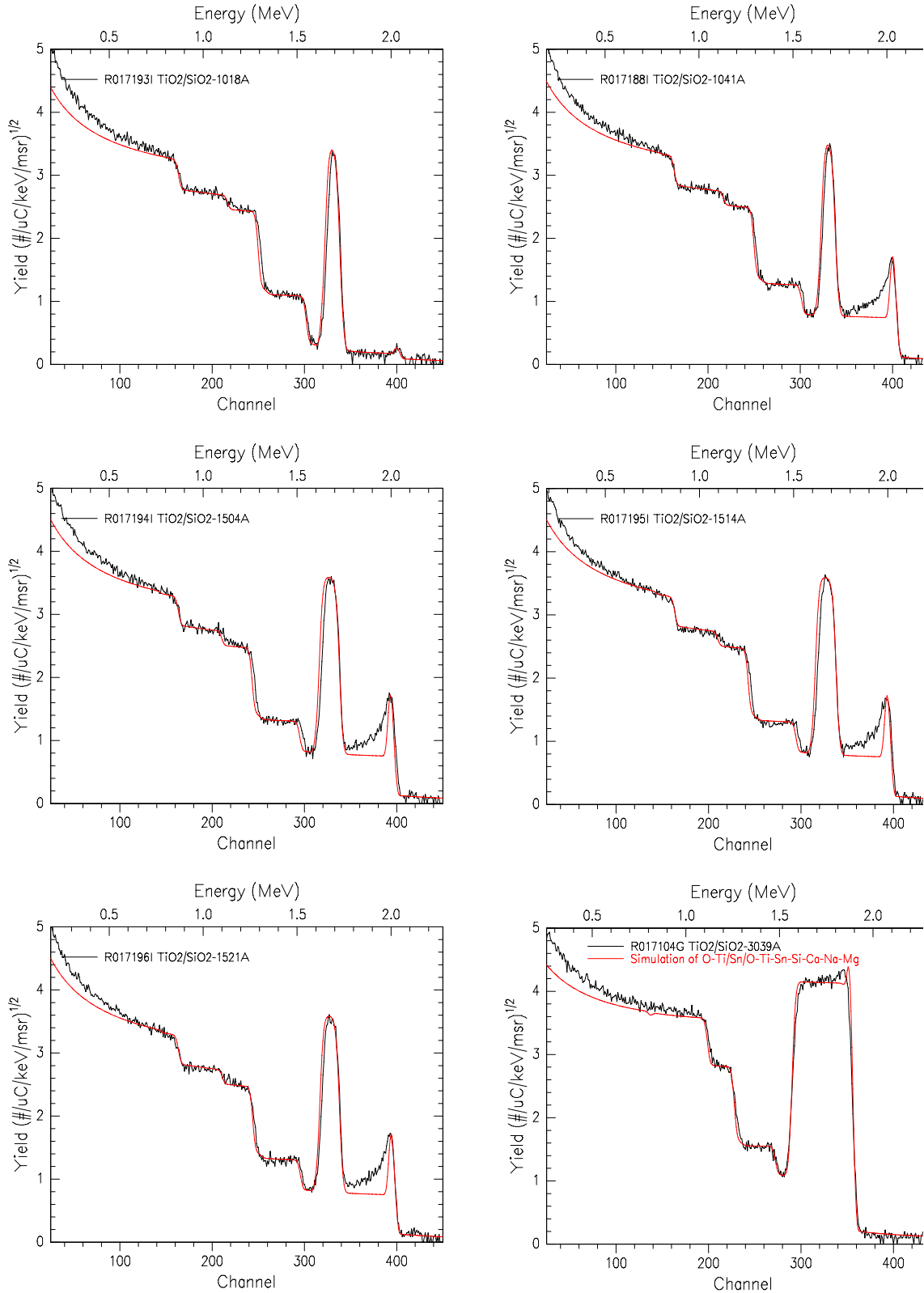
APÊNDICE E - Espectros simulados de RBS para as amostras de monocamada depositadas sobre substrato de vidro



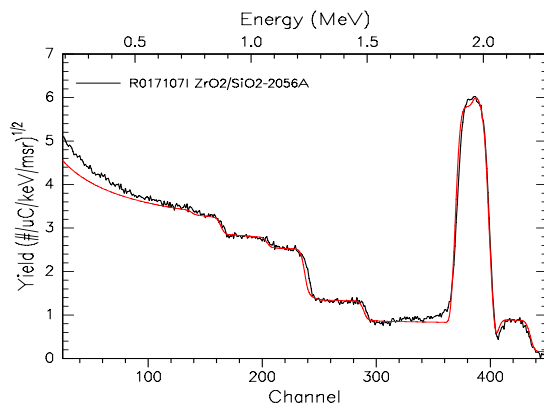
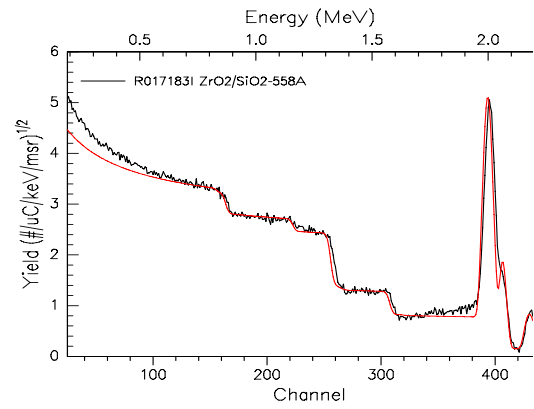
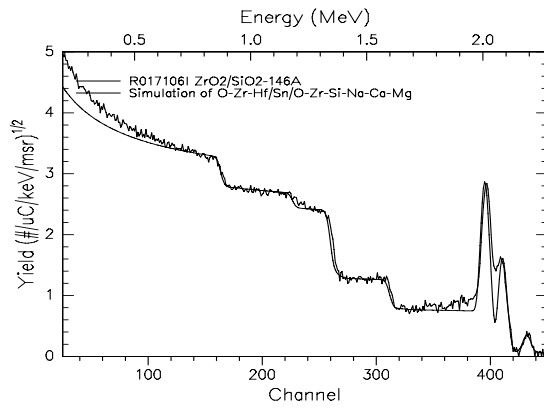
APÊNDICE E - Espectros simulados de RBS para as amostras de monocamada depositadas sobre substrato de vidro



APÊNDICE E - Espectros simulados de RBS para as amostras de monocamada depositadas sobre substrato de vidro



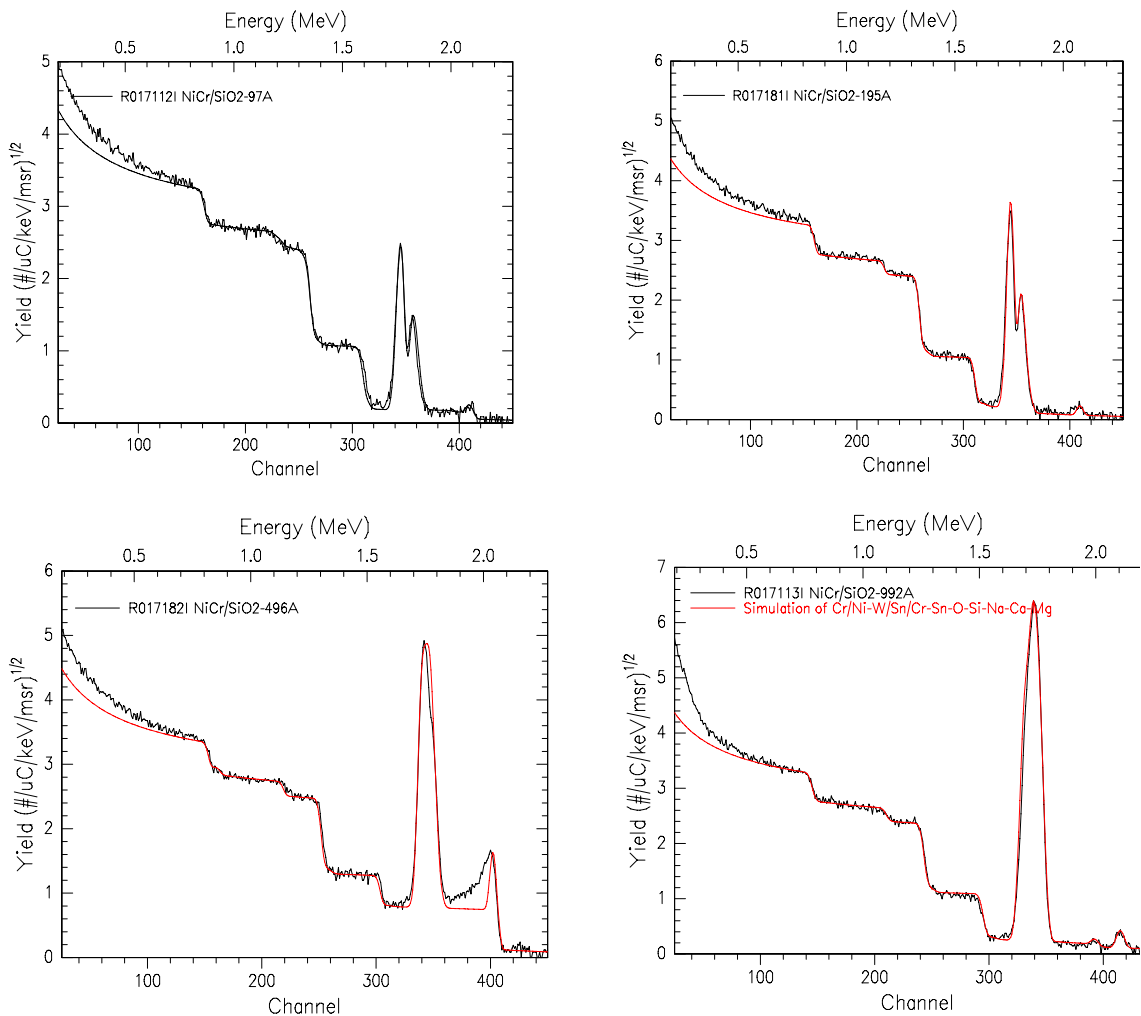
APÊNDICE E - Espectros simulados de RBS para as amostras de monocamada depositadas sobre substrato de vidro



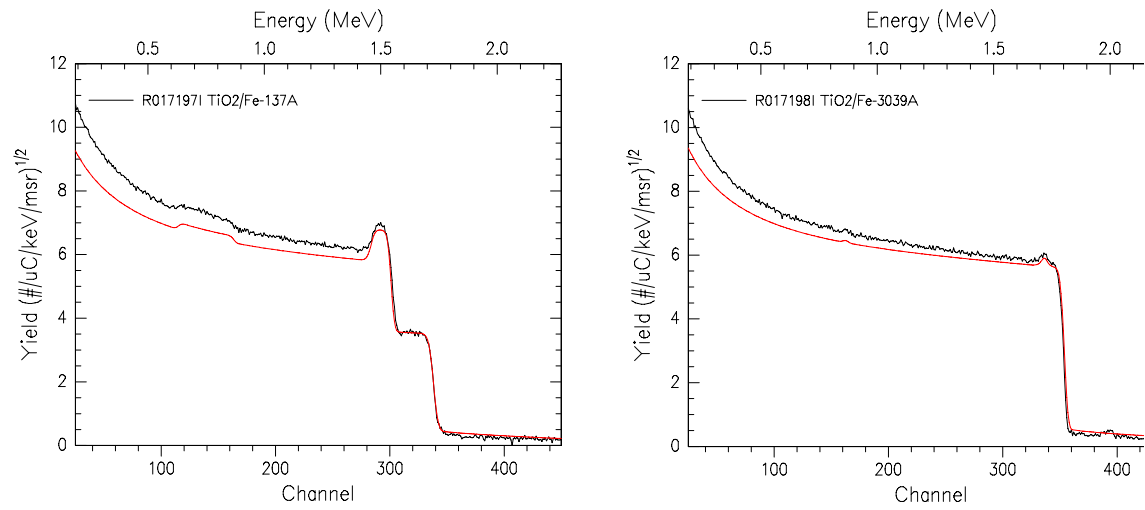
APÊNDICE F - Concentrações dos macro constituintes do substrato de vidro, determinados semi-quantitativamente por amostragem

Elemento	Teores [%]					
SiO ₂	64,4	66,0	64,2	66,2	63,6	65,1
MgO	16,0	13,0	14,1	13,5	14,3	13,1
Na ₂ O	9,8	10,9	10,6	10,4	10,6	10,9
CaO	9,8	9,1	11,0	9,8	10,1	9,0
Al ₂ O ₃	0,06	0,58	0,06	0,06	1,10	1,67
Fe ₂ O ₃	0,009	0,160	0,010	0,010	0,010	0,014
TiO ₂	0,009	0,100	0,009	0,009	0,170	0,011
ZrO ₂	0,002	0,025	0,002	0,001	0,002	0,028
NiO	0,001	0,098	0,001	0,001	0,120	0,140

APÊNDICE G - Espectro simulado de RBS para as amostras de duplacamada de Ni e Cr, depositadas sobre substrato de vidro.

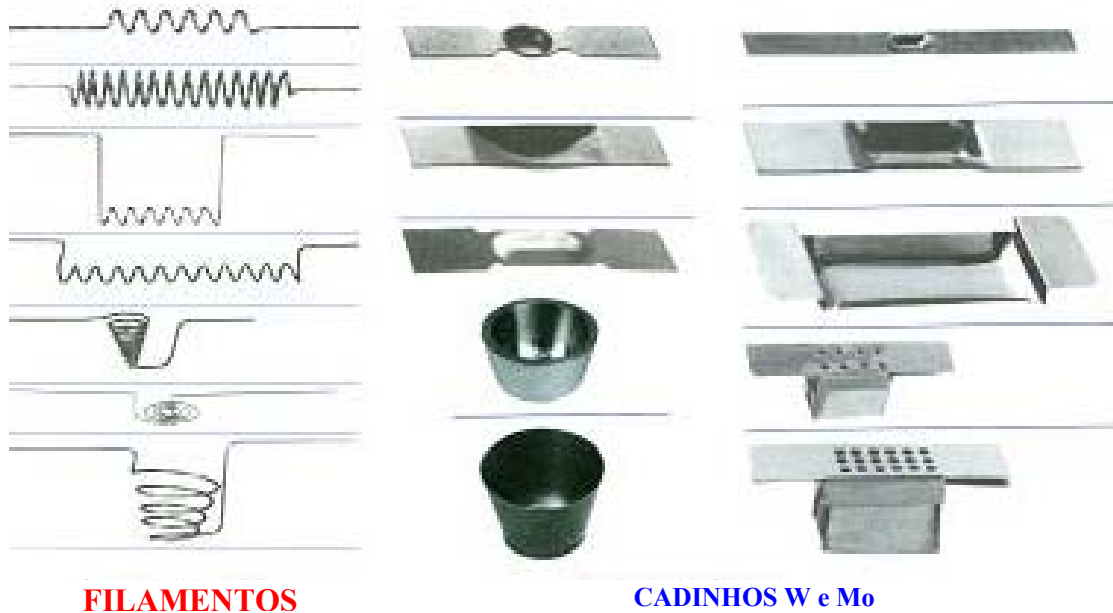


APÊNDICE H - Espectro simulado de RBS para as amostras de monocamada de TiO_2 , depositadas sobre substrato de ferro.



ANEXOS

ANEXO A - Tipos de filamentos e cadinhos

**FILAMENTOS****CADINHOS W e Mo**

³ FONTE - VEB HOCHVAKUUM DRESDEN - Vacuum Deposition Equipment. Ag. 05-17-79

ANEXO B – Condições tabeladas para a evaporação de Al, Cr, Ni TiO₂ e ZrO₂

Material a ser evaporado	Símbolo	Densidade $\rho/g\text{ cm}^{-3}$	Coeficiente de expansão linear $\alpha/10^{-6}\text{ deg r}^{-1}$	Ponto de ebulição $T_s/^\circ\text{C}$	Temperatura $T/^\circ\text{C}$			
					Pressão de vapor pD/Pa			
					$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,33	$1,33 \cdot 10^2$
Alumínio	Al	2,7	25,5	659	764	920	1143	1447
Cromo	Cr	6,9	6,5	1920	980	1150	1390	1730
Níquel	Ni	8,9	14,4	1453	1060	1240	1470	1884
Óxido de Titânio	TiO ₂	4,24		1640	1300	1494	1740	2027
Óxido de Zircônio	ZrO ₂	5,6		2700	1515	1718	2014	2397

³FONTE - VEB HOCHVAKUUM DRESDEN - Vacuum Deposition Equipment. Ag. 05-17-79

³ FONTE - VEB HOCHVAKUUM DRESDEN - Vacuum Deposition Equipment. Ag. 05-17-79

ANEXO C – Propriedades e aplicações dos materiais depositados

Símbolo	Evaporante		Propriedades de Evaporação e Condições de Deposição	Propriedades da Camada	Solventes	Aplicações
Método de evaporação						
	Feixe de Elétrons	Resistivo				
Al	x	Filamento W TiB ₂ -BN; BN	Ligas W Boa evaporação	reflete UV-IR, “soft”, adesão com pré- tratamento.	NaOH HCL	óptica, espelhos de UV-IR, engenharia eletrônica, capacitores, condutores metálicos, proteção contra corrosão e decoração.
Cr	x	W;C	Alta taxa	reflete luz branca, muita adesão.	HCl+ H ₂ SO ₄	óptica, engenharia elétrica, e resistores NiCr.
Ni	x	W;C; Al ₂ O ₃ ; BeO	ligas W, Mo e Ta.	liso, “hard”, adesão, reflete luz acromática. Especificada.	HNO ₃ +HF	Engenharia eletrônica, resistores NiCr.
TiO ₂	crisol		dissocia. Pressão parcial de oxigênio é necessário.	n = 2,4, “hard”, baixa transmissão de absorção 0,32- 12µm.	H ₂ SO ₄	óptica, sistemas de multicamadas espelhos UV engenharia elétrica.
ZrO ₂	x	W	dissocia. aquecimento do substrato.	n = 2,05. “hard”, transmissão 0,35-7µm.	H ₂ SO ₄ HF	ópticas, sistemas de multicamadas.

⁴FONTE - COMPANIES BALZERS (Coatings Materials, Sputtering Targets e Evaporation sources).Edição 90/92.

ANEXO D- Critério de rejeição de Chauvenet (Holman, 1990)

Número de leituras n	$\frac{d_{\max.}}{\sigma}$	Número de leituras n	$\frac{d_{\max.}}{\sigma}$
3	1,38	25	2,33
4	1,54	50	2,57
5	1,65	100	2,81
6	1,73	300	3,14
7	1,80	500	3,29
10	1,96	1000	3,48
15	2,13	***	***

⁵FONTE – Instituto de Pesquisas tecnológicas

ANEXO E- Tabela estatística de Cochran

Controle Total da Qualidade em Metrologia

– Valores críticos para o teste de COCHRAN

P	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	–	–	0.995	0.975	0.979	0.939	0.959	0.906	0.937	0.877
3	0.993	0.967	0.942	0.871	0.883	0.798	0.834	0.746	0.793	0.707
4	0.968	0.906	0.864	0.768	0.781	0.684	0.721	0.629	0.676	0.590
5	0.928	0.841	0.788	0.684	0.696	0.598	0.633	0.544	0.588	0.506
6	0.883	0.781	0.722	0.616	0.626	0.532	0.564	0.480	0.520	0.445
7	0.838	0.727	0.664	0.561	0.568	0.480	0.508	0.431	0.466	0.397
8	0.794	0.680	0.615	0.516	0.521	0.438	0.463	0.391	0.423	0.360
9	0.754	0.638	0.573	0.478	0.481	0.403	0.425	0.358	0.387	0.329
10	0.718	0.602	0.536	0.445	0.447	0.373	0.393	0.331	0.357	0.303
11	0.684	0.570	0.504	0.417	0.418	0.348	0.366	0.308	0.332	0.281
12	0.653	0.541	0.475	0.392	0.392	0.326	0.343	0.288	0.310	0.262
13	0.624	0.515	0.450	0.371	0.369	0.307	0.322	0.271	0.291	0.246
14	0.599	0.482	0.427	0.352	0.349	0.291	0.304	0.255	0.274	0.232
15	0.575	0.471	0.407	0.335	0.332	0.276	0.288	0.242	0.259	0.220
16	0.553	0.452	0.388	0.319	0.316	0.262	0.274	0.230	0.246	0.208
17	0.532	0.434	0.372	0.305	0.301	0.250	0.261	0.219	0.234	0.198
18	0.514	0.418	0.356	0.293	0.288	0.240	0.249	0.209	0.223	0.189
19	0.496	0.403	0.343	0.281	0.276	0.230	0.238	0.200	0.214	0.181
20	0.480	0.389	0.330	0.270	0.265	0.220	0.229	0.192	0.205	0.174
21	0.465	0.377	0.318	0.261	0.255	0.212	0.220	0.185	0.197	0.167
22	0.450	0.365	0.307	0.252	0.246	0.204	0.212	0.178	0.189	0.160
23	0.437	0.354	0.297	0.243	0.238	0.197	0.204	0.172	0.182	0.155
24	0.425	0.343	0.287	0.235	0.230	0.191	0.197	0.166	0.176	0.149
25	0.413	0.334	0.278	0.228	0.222	0.185	0.190	0.160	0.170	0.144
26	0.402	0.325	0.270	0.221	0.215	0.179	0.184	0.155	0.164	0.140
27	0.391	0.316	0.262	0.215	0.209	0.173	0.179	0.150	0.159	0.135

⁵ FONTE – Apostila - Estatística básica aplicada à análise química. Divisão de química, 1996

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, V.A.; SILVA, L.A.; BOODTS, J.F.C. Análise por difração de raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. *Química Nova*. v. 23(5), p. 608-613, 2000.
- CHU, W.K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.A. **Backscattering Spectrometry**. Academic Press. New York. 1978.
- CIRONE, R; GIGANTE, G.E.; GUALTIERI, G.; PICOZZI, P.; SANTUCCI, S. Rapid and accurate measurement of the thickness of thin films by an z-ray fluorescence technique using a new background subtraction method. *Thin Solid Films*. v. 88, p. 81-85, 1982.
- COMPUTER GRAPHIC SERVICE. **Rutherford Universal Manipulation Program. RUMP**, 2002. Disponível em: <http://www.genplot.com>. Acesso em: 05 ago.2002.
- CRISS, J. W. and BIRKS, L.S. *Calculation Methods for Fluorescent X-ray Spectrometry*. *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 1080-1086.
- CRUZ, N.C. "*Propriedades Estruturais e Ópticas de Filme Fino de Óxido de Titânio Depositados por PECVD*". 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade de Campinas, São Paulo.
- EKINCI, N.; KURUCU, Y.; ÖZ, E.; SAHIN, Y. Determination of the coating thickness due to the scattered radiation in energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *Science@Direct*. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=...2067&md5=b376500247b6ccd2ba3614fb2d415f13>. Acesso em: 02.mar. 2002.
- FERREIRA, F.F.; HADDAD, P.S.; FANTINI, M.C.A.; BRITO, G.E.S. Composite Au-NiO films. *Solid State Ionics*. 2003.
- FRANKEN, P.E.C. The analysis of thin nickel-gold films by x-ray diffraction and non-dispersive x-ray fluorescence. *Thin Solid Films*. v. 31, p. 337-343, 1976.
- FRIEDRICH, C.; BERG, G.; BROZET, E.; KLOOS, K.H. X-ray diffractometry analysis of r.f.-sputtered hard coatings based on nitrides of Ti, Cr, Hf. *Surface and Coatings Technology*. v. 74-75, p. 279-285, 1995.
- GUERREIRO, S. **S Estudo e Caracterização de Filmes Finos de Nitreto de Titânio Obtidos por Evaporação a Arco Catódico e Deposição a Vácuo**. 1994. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- HARTLEY, R.H. An x-ray fluorescence method of analyzing thin films of indium antimonide. *Thin Solid Films*. v. 48, p. 105-116, 1978.
- HUANG, T.C.; PARRISH, W. X-ray fluorescence analysis of multi-layer thin films. *Thin Solid Films*. v. 29, p. 395-409, 1986.

KATAOKA, Y. Standardless X-ray Fluorescence Spectrometry-Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library, *The Rigaku Journal*, v.6, p. 33-39, 1989.

KAUSHIK, D.K.; SINGH, S.P.; BHAN, C.; CHATTOPADHYAYA, S.K.; NATH, N. Thickness determination of ultrathin metal films using the x-ray fluorescence technique. *Thin Solid Films*. v. 67, p. 353-356, 1980.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X ray Diffraction Procedures*; John Wiley&Sons, Inc., New York, 1974.

LI, B.; TAO, K.; LIU, X.; MIAO, W.; LUO, J. Direct structure depth profiling of polycrystalline thin films by x-ray diffraction and its application. *The Rigaku Journal*. v. 333, p. 56-61, 1999.

MAISSEL, L.I.; GLANG, R.; HILL, G. **Handbook of thin film Technology**. 1970.

OHNO, K.; YAMAZAKI, M. Accuracy evaluation of results obtained by fundamental parameter method in x-ray fluorescence spectrometry. *The Rigaku Journal*. v. 7, p. 16-21, 1990.

RITLEY, K.A., JUST, K-P., SCHREIBER, F., DOSCH, H., NIESEN, T.P. and ALDINGER F. X-ray reflectivity study of solution-deposited ZrO₂ thin films on self-assembled monolayers: Growth, interface properties, and thermal densification. *J. Mater. Res.* vol. 15, n. 12, 2000.

ROSNER, B.; NOTEA, A.; SEGAL, Y. Thickness gauging through the ratio of x-ray fluorescence. *Thin Solid Films*. v. 27, p. 141-147, 1975.

ROUSSEAU, R.M. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *The Rigaku Journal*. v. 18, p. 33-37, 2001.

ROUSSEAU, R.M.; BIVIN, J.A. The fundamental algorithm: a natural extension of the Sherman equation. Part I: theory. *The Rigaku Journal*. v. 15, p. 13-28, 1998.

SATO, I. M **Determinação dos produtos de fissão em rejeito líquido de atividade alta por fluorescência de raios X**. 1988. Dissertação (Doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SCAPIN, M. A **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaios em Argilominerais**. 2003. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SCAPIN, M. A Caracterização de Ligas de Monel pela Técnica de fluorescência de Raios X. *IPEN*, 270, 1989.

SHIRAIWA, T. and FUJINO, N., Theoretical Calculation of Fluorescent X-ray Intensities in Fluorescent X-ray Spectrochemical Analysis. *J. Appl. Phys*, 1966, p. 886-899, vol. 5.

TABACNIKS, M.H. Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS. *Publicação Instituto de Física*, 1469, 2000.

URBANO, A.; CASTRO, S.C.; LANDERS, R.; MORAIS, J.; SIERVO, A.D.; GORENSTEIN, A.; TABACKNIKS, M.H.; FANTINI, M.C.A. Electronic structure of Li_xNiO_y thin films. *Journal of Power Sources*. v. 97-98, p. 328-331, 2001.

VÁZQUEZ, C., LEYT, D.V. and RIVEROS, J.A. Absolute Method for Determination of Metallic Film Thickness by X-Ray Fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, v. 17, p. 43-46, 1988.

WHEELER, B.D. Chemical analysis of ferrous base alloys utilizing the fundamental parameters technique assisted by standards of similar and dissimilar materials. *The Rigaku Journal*. v. 16, n. 1, 1998.

WILLIS, J.E. Simultaneous determination of the thickness and composition of thin film samples using fundamental parameters. *X-Ray Anal.* v. 31, p. 175-180, 1988.

WÖLTGENS, H., FRIEDRICH I., NJOROGE, W.K., THEIB, W. and WUTTIG, M. Optical, electrical and structural properties of Al-Ti and Al-Cr Thin Films. *Thin Solid Films*, 388, 2001, p. 237-244.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)