UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE FILMES FINOS DE LIGAS
METÁLICAS DEPOSITADOS POR ARCO CATÓDICO FILTRADO EM VÁCUO
UTILIZANDO RBS E EDS QUANTITATIVO

RAISSA LIMA DE OBLITAS

Orientadora: **Prof^ª Dra. Maria Cecilia B. S. Salvadori**

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof^ª Dra. Maria Cecilia B. S. Salvadori - Orientadora (IF - USP)

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin (EP - USP)

Prof. Dr. Antonio Carlos da Cunha Migliano (IEAv / CTA)

São Paulo
2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Oblitas, Raissa Lima de

Avaliação da composição elementar de filmes finos de ligas metálicas depositados por arco catódico filtrado em vácuo utilizando RBS e EDS quantitativo. São Paulo, 2016.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Aplicada.

Orientador: Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori

Área de Concentração: Física Aplicada

Unitermos: 1. Filmes finos; 2. Física de plasmas; 3. Microscópio eletrônico de varredura; 4. Microanálise; 5. Espectroscopia de Raio-X.

USP/IF/SBI-076/2016

UNIVERSITY OF SÃO PAULO
PHYSICS INSTITUTE

EVALUATION OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF ALLOY THIN FILMS
DEPOSITED BY FILTERED CATHODIC VACUUM ARC USING RBS AND
QUANTITATIVE EDS ANALYSIS

RAISSA LIMA DE OBLITAS

Supervisor: **Prof^a Dra. Maria Cecilia B. S. Salvadori**

Dissertation submitted to the Physics Institute of
the University of São Paulo in partial fulfillment of
the requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof^a Dra. Maria Cecilia B. S. Salvadori - Supervisor (IF - USP)

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin (EP - USP)

Prof. Dr. Antonio Carlos da Cunha Migliano (IEAv / CTA)

São Paulo
2016

*Este trabalho é dedicado àqueles que lhes possa ser útil,
que sonharam ou sonham em trabalhar com algo que apaixone e que exerça uma função
social.*

Agradecimentos

Aos meus pais, Teresinha e Adolfo. Vocês me deram o tempo da vida e a alegria de vivê-lo. Fizeram também ser possível meus estudos e me apoiaram, sempre. Obrigada!

Ao meu irmão, Yuri. Obrigada pelo infindável companheirismo. À irmã, que adotei pra mim, Mariana.

À toda equipe do Laboratório de Filmes Finos (LFF-IFUSP), em especial à Prof^a Cecília Salvadori, que não só foi orientadora, mas que de fato me orientou neste trabalho. Aos companheiros de laboratório: Roman, Fernanda, Léo e Wagner. Vocês me ajudaram muito sanando as minhas muitas dúvidas e problemas e também tornaram os dias de trabalho muito mais agradáveis. Obrigada! Ao amigo Dennis, pelas longas conversas e discussões. Obrigada pela sua amizade. Sérgio, obrigada por oferecer sua experiência e ótimos conselhos.

À agência de fomento CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - pelo financiamento de diversos equipamentos utilizados.

Aos amigos que fizeram da graduação e estudo da física uma caminhada mais tranquila e prazerosa. Principalmente ao Baldi, um ser humano incrível. Obrigada pela oportunidade de sua amizade. Andre, meu eterno parceiro de lab (que inclusive esteve coincidentemente - ou não - no último dia de cansáveis medições deste trabalho). Muito obrigada! Ao CEFISMA, onde aprendi muito e também conheci pessoas maravilhosas, em especial: Xavinho e Adolfo.

Finalmente, aos que me acolheram no meu próprio país, pela sincera amizade, nos dias difíceis e de alegria que permearam esta jornada. Hugo, *muchacho* demasiado simpático, você merece o melhor dessa vida. Obrigada pelo carinho e apoio de sempre. Lu, obrigada pela confiança e carinho. Andres, obrigada também pela sua ajuda no L^AT_EX . Diana, obrigada por sua contagiante empolgação e valiosos conselhos, você tem sido uma prof. para a vida.

Muito obrigada!

*“ ... Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe?
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei,
ou nada sei.
Conhecer as manhas e as manhãs,
o sabor das massas e das maçãs ... ”*
(Almir Sater e Renato Teixeira, Tocando em Frente)

Resumo

Devido à relevância de filmes finos, as técnicas que são utilizadas para produzi-los e também para caracteriza-los tem se tornado importante. Neste contexto, foram analisados filmes finos de até 100 nm, de duas ligas metálicas (cromel e alumel), obtidos a partir da deposição por plasma de Arco Catódico Filtrado em Vácuo (*Filtered Cathodic Vacuum Arc* - FCVA). O objetivo deste projeto foi avaliar a similaridade em composição elementar entre os materiais utilizados para deposição, que operam como cátodos, e os filmes finos depositados, a partir de medições obtidas pela técnica de microanálise quantitativa *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). Para comparação entre resultados e apreciação de compatibilidade, foi realizada avaliação estatística considerando o Teste *t*, no qual a estatística do teste é dada pela Distribuição *t* de *Student*, adotando nível de significância de 5%. Os valores obtidos por EDS Quantitativo para os cátodos foram de (em wt%) $(90,3 \pm 0,5)\%$ de Ni e $(9,72 \pm 0,19)\%$ de Cr para o cromel e $(95,1 \pm 0,8)\%$ de Ni, $(2,02 \pm 0,14)\%$ de Mn, $(1,65 \pm 0,04)\%$ de Si e $(1,15 \pm 0,05)\%$ de Al para o alumel. Já para os filmes finos, foram de $(90,2 \pm 0,5)\%$ de Ni e $(9,8 \pm 0,5)\%$ de Cr para o cromel e $(95,2 \pm 0,4)\%$ de Ni, $(2,8 \pm 0,4)\%$ de Mn, $(0,77 \pm 0,17)\%$ de Si e $(1,08 \pm 0,09)\%$ de Al para o Alumel, ambos apresentando compatibilidade com as medidas por *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS) - técnica comumente utilizada para este tipo de espécime. Verificou-se que a composição elementar do filme fino de cromel não apresentou diferença significativa com o cátodo da mesma liga. Entretanto, para o filme fino de alumel, houve evidências de diferença significativa com relação ao cátodo, apontada pelo elemento silício.

Palavras-chaves: filmes finos. arco catódico. EDS.

Abstract

Due the relevance of thin films, the techniques used to produce and also to characterize them has become important. In this context, it was analyzed thin films up to 100 nm of two alloys (Chromel and Alumel) obtained by plasma deposition using Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA). The objective of this project was to evaluate the similarity in elemental concentration of the materials used for deposition, which act as cathodes, and the deposited thin films, through measurements obtained by quantitative microanalysis technique Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). In order to compare results and compatibility assessment was performed statistical analysis considering the *t*-test in which the test statistic is given by the Student's *t* - distribution, adopting a significance level of 5%. The values obtained by Quantitative EDS for the cathodes were (in wt%) $(90.3 \pm 0.5)\%$ of Ni and $(9.72 \pm 0.19)\%$ of Cr for the Chromel and $(95.1 \pm 0.8)\%$ of Ni, $(2.02 \pm 0.14)\%$ of Mn, $(1.65 \pm 0.04)\%$ of Si and $(1.15 \pm 0.05)\%$ of Al for the Alumel. As for the thin films, they were $(90.2 \pm 0.5)\%$ of Ni and $(9.8 \pm 0.5)\%$ of Cr for the Chromel and $(95.2 \pm 0.4)\%$ of Ni, $(2.8 \pm 0.4)\%$ of Mn, $(0.77 \pm 0.17)\%$ of Si and $(1.08 \pm 0.09)\%$ for Al Alumel, both featuring compatibility with the measures by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) - technique commonly used for this type of specimen. It was verified that the elemental concentration of the thin film of Chromel presented no significant difference with the cathode of the same alloy. However, for the Alumel thin film, there was evidence of a significant difference with respect to the cathode, appointed by element Silicon.

Key-words: thin films. filtered cathodic vacuum arc. EDS analysis.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Desenho esquemático de produção de macropartículas no <i>cathode spot</i> .	21
Figura 2 – Desenho esquemático de uma configuração básica de arco catódico filtrado, utilizando um solenóide de um quarto de toróide.	22
Figura 3 – Regimes de interação entre ponta e amostra em AFM.	23
Figura 4 – Desenho esquemático do AFM.	24
Figura 5 – Desenho esquemático do SEM.	24
Figura 6 – Difusão de elétrons incidentes.	25
Figura 7 – Volume de interação do feixe primário com a amostra.	25
Figura 8 – Emissão de fóton Raio-X característico.	26
Figura 9 – Ilustração esquemática dos efeitos de topografia local.	27
Figura 10 – Exemplo de curvas mostrando distribuição de intensidade de Raios-X gerados na amostra em profundidade $\phi(\rho z)$ e emitidos após efeito da absorção $\phi(\rho z) \exp(-\chi \cdot \rho z)$,	30
Figura 11 – Desenho esquemático de uma configuração típica de RBS.	32
Figura 12 – Representação esquemática da colisão elástica.	32
Figura 13 – Exemplo de distribuição de alturas e medida de rugosidade R_{pp}	34
Figura 14 – Imagens de AFM e rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de cromel, para posterior análises por RBS e EDS.	35
Figura 15 – Imagens de AFM e rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de alumel, para posterior análises por RBS e EDS.	37
Figura 16 – Espectros EDS dos substratos a serem utilizados para deposição de filmes de cromel e de alumel. Esses espectros foram obtidos com tensão aceleradora do feixe eletrônico de 20 kV, estando as linhas com identificação dos elementos detectados.	40
Figura 17 – Posicionamento da amostra de controle e dos substratos para deposição.	41
Figura 18 – Desenho esquemático da amostra de controle para medição de sua espessura.	42
Figura 19 – Degrau obtido por AFM de amostras de controle dos filmes de cromel e alumel.	42
Figura 20 – Espectros EDS de padrões de cada elemento de interesse, em dias consecutivos. Cada figura contem 9 espectros , sendo 3 espectros em 3 diferentes tensões de aceleração do feixe: 11, 15 e 20 kV.	46
Figura 21 – Sinais de RBS das amostras usadas para a calibração de energia do equipamento.	47

Figura 22 – Curva de calibração para as medidas feitas com energia de 1,50 MeV.	48
Figura 23 – Regiões de rejeição e de não rejeição de H_0	50
Figura 24 – Valores de k para cada elemento do filme fino de cromel, experimental e por simulação Monte Carlo, em função da tensão aceleradora do feixe. A simulação foi realizada com uma camada de cromel de 46,0 nm sobre substrato de elemento puro, com incidência normal (90°) de 20000 elétrons e $\Psi = 39,962^\circ$	53
Figura 25 – Valores de k para cada elemento do filme fino de alumel, experimental e por simulação Monte Carlo, em função da tensão aceleradora do feixe. A simulação foi realizada com uma camada de alumel de 38,5 nm sobre substrato de elemento puro, com incidência normal (90°) de 20000 elétrons e $\Psi = 39,962^\circ$	55
Figura 26 – Concentrações elementares e espessuras obtidas para o filme fino de cromel.	57
Figura 27 – Concentrações elementares e espessuras obtidas para o filme fino de alumel.	57
Figura 28 – Espectros por RBS dos filmes finos cromel e alumel, obtidos pelo Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.	59
Figura 29 – Ajuste entre os espectros experimental (linha preta) e simulado (linha vermelha) para a amostra com filme fino de cromel. Medidas feitas com feixe de He^{++} a 3,00 MeV, no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.	60
Figura 30 – Ajuste entre os espectros experimental (linha preta) e simulado (linha vermelha) para a amostra com filme fino de alumel. Medidas feitas com feixe de He^{++} a 1,50 MeV, no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.	60
Figura 31 – Simulação Monte Carlo do volume de interação entre o feixe e amostra, através do programa <i>Casino</i> v.28, mostrando a trajetória dos elétrons primários. As simulações foram realizadas com uma camada de cromel de 46,0 nm (parte superior cinza) sobre substrato de elemento puro, com incidência normal (90°) de 1000 elétrons e $\Psi = 39,962^\circ$	65
Figura 32 – Correção de espessura em SPM - AFM.	75
Figura 33 – Execução do <i>GMR Film</i> - etapa 1.	76
Figura 34 – Execução do <i>GMR Film</i> - etapa 2.	77
Figura 35 – Execução do <i>GMR Film</i> - etapa 3.	77
Figura 36 – Exemplo de valores de saída do <i>GMR Film</i>	78

Lista de tabelas

Tabela 1 – Rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de cromel.	37
Tabela 2 – Rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de alumel.	37
Tabela 3 – Espessura dos filmes das amostras de controle obtidos por AFM de contato.	43
Tabela 4 – Desvio padrão relativo $\sigma(\%)$ da <i>Electron Probe Dose</i> d_p dos espectros dos padrões utilizados para análise quantitativa por EDS em 11, 15 e 20 kV.	46
Tabela 5 – Concentrações (wt%) obtidas por EDS Quantitativo e nominais dos <i>bulks</i> de cromel e alumel e Teste t para comparação.	52
Tabela 6 – Concentrações elementares e espessuras e obtidas para o filme fino de cromel.	58
Tabela 7 – Concentrações elementares e espessuras e obtidas para o filme fino de alumel.	58
Tabela 8 – Concentrações elementares obtidas por EDS e RBS para a amostra com filme fino de cromel e Teste t entre as duas técnicas.	61
Tabela 9 – Concentrações elementares obtidas por EDS e RBS para a amostra com filme fino de alumel e Teste t entre as duas técnicas.	62
Tabela 10 – Concentrações elementares obtidos por EDS do <i>bulk</i> e filme fino de cromel, sobre substrato de Cu, e Teste t entre estas medidas.	63
Tabela 11 – Concentrações elementares obtidos por EDS do <i>bulk</i> e filme fino de alumel, sobre substrato de Cu, e Teste t entre estas medidas.	63
Tabela 12 – Espessuras obtidas por EDS e RBS para as amostras com filme fino de cromel e Teste t entre as duas técnicas.	64
Tabela 13 – Espessuras obtidas por EDS e RBS para as amostras com filme fino de alumel e Teste t entre as duas técnicas.	64
Tabela 14 – Valores de k da linha K_α para as amostras com filmes finos de cromel sobre os vários substratos, tomados à $\Psi = 40^\circ$	80
Tabela 15 – Valores de k da linha K_α para as amostras de filmes finos de alumel sobre os vários substratos, tomados à $\Psi = 40^\circ$	80

Lista de abreviaturas e siglas

PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> - Deposição Física de Vapor
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> - Deposição Química de Vapor
FCVA	<i>Filtered Cathodic Vacuum Arc</i> - Arco Catódico Filtrado em Vácuo
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> - Espectroscopia por Dispersão em Energia
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy / Microscope</i> - Microscopia / Microscópio Eletrônico de Varredura
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i> - Espectrometria de Espalhamento Rutherford
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy / Microscope</i> - Microscopia / Microscópio de Varredura por Sonda
AFM	<i>Atomic Force Microscopy / Microscope</i> - Microscopia / Microscópio de Força Atômica
MC	Método de Monte Carlo
PAP	<i>Pouchou and Pichoir</i>
MePIIID	<i>Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition</i> - Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma de Metal
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> - Largura à meia altura

Lista de símbolos

$\text{wt}\%$	Fração/porcentagem em massa
I_{cm}	Intensidade da radiação contínua (<i>Bremsstrahlung</i>)
i_p	Corrente eletrônica
$\bar{Z}$	Número atômico médio
E_0	Energia do feixe incidente/primário
E_ν	Energia do fóton de frequência μ
P	Intensidade do pico do espectro
N_B	Intensidade da radiação contínua (<i>background</i>)
k	Razão ou Valor $k = \frac{I_{spec}}{I_{std}}$ ($k - ratio$ ou $k - value$)
I_{spec}	Intensidade no espectro da amostra
I_{std}	Intensidade no espectro do padrão
Ψ	<i>Take-off angle</i> - Ângulo entre o plano da superfície da amostra e o detector
d_p	<i>Electron Probe Dose</i> - Dose eletrônica do feixe
LT	<i>Live Time</i>
C_i^*	Composição em porcentagem em massa do elemento i na amostra
C_i	Composição em porcentagem em massa do elemento i no padrão
I_i^*	Intensidade do elemento i na amostra
I_i	Intensidade do elemento i no padrão
Z	Número atômico ou referência à correção/efeito devido ao número atômico
A	Correção/efeito devido a absorção
F	Correção/efeito devido a fluorescência pela absorção fotoelétrica
R	Retroespalhamento (<i>Backscattering</i>)

S	Poder de Freamento (<i>Stopping Power</i>)
E	Energia
ρz	Profundidade em massa
E_c	Energia crítica de ionização
Q	Seção de choque de ionização
χ	Parâmetro de absorção
$\phi(\rho z)$	Função excitação de Raios-X ao longo de (ρz)
K_α	Radiação característica emitida devido a transição eletrônica da camada L para a K
μ_f	Espessura em massa (<i>thickness</i>)
K_M	Fator cinemático
C	Carbono
Si	Silício
Cu	Cobre
Sn	Estanho
R_{RMS}	Rugosidade RMS (<i>Root Mean Squared</i>)
R_{pp}	Rugosidade pico a pico
ρ	Densidade volumétrica
Chr	Cromel
Alm	Alumel
P_b	Pressão de base - pressão anterior ao disparo do canhão de plasma
I	Corrente do arco de plasma
t_{dep}	Tempo de deposição
e	Espessura
τ	Taxa de deposição
Ni	Níquel

Mn	Manganês
Cr	Cromo
Al	Alumínio
M	Magnificação
$\sigma(\%)$	Desvio padrão relativo
Ti	Titânio
Au	Ouro
InP	Fosfeto de Índio
$erf(x)$	Função Erro
C	Canal
H_0	Hipótese nula
H_1	Hipótese alternativa
α	Nível de significância
$(1 - \alpha)$	Nível de confiança
μ	Média da população
$\bar{X}$	Média da amostra
n	Tamanho amostral
s	Desvio padrão da amostra
σ	Desvio padrão
T	Estatística do Teste t (<i>Distribuição t de student</i>)
<i>valor p</i>	Probabilidade de se obter o resultado em questão ($\bar{X}$), ou mais extremo, supondo H_0 verdadeira.

Sumário

Introdução	17
I Materiais e Métodos	20
1 Princípios das técnicas e modelos utilizados	21
1.1 Quanto à preparação das amostras por FCVA	21
1.2 Quanto à caracterização da espessura por SPM - AFM de contato	22
1.3 Quanto à caracterização da composição elementar por SEM/EDS	24
1.3.1 EDS	26
1.3.1.1 EDS Quantitativo	27
1.3.1.1.1 Método PAP	30
1.4 Quanto à caracterização da composição elementar por RBS	31
2 Procedimentos e parâmetros experimentais	33
2.1 Preparação e avaliação dos substratos	33
2.1.1 Limpeza e Polimento	33
2.1.2 Rugosidade R_{pp} por SPM - AFM e análise de contaminação por SEM/EDS dos substratos	34
2.2 Deposição dos filmes	40
2.3 Avaliação das amostras	42
2.3.1 Espessura	42
2.3.2 EDS Quantitativo	43
2.3.3 RBS	47
2.4 Avaliação estatística	48
II Resultados	51
3 Resultados e Discussão	52
3.1 EDS Quantitativo	52
3.2 RBS	58
3.3 Comparações entre resultados obtidos por EDS e RBS	61
3.3.1 Composição elementar	61
3.3.2 Espessura	63
Conclusão	67
Sugestão de continuidade do trabalho	69
Referências	70

Apêndices	74
APÊNDICE A SPM - AFM: Correção para medida de espessura . . .	75
APÊNDICE B Software utilizado: GMR Film	76
 Anexos	 79
ANEXO A Dados das amostras: k dos elementos dos filmes finos . . .	80

Introdução

Películas de material de espessura de frações de nanômetros até frações de micrometros, chamadas de filmes finos, tem um papel importante nos avanços na indústria de alta tecnologia. Uma expressiva exploração se dá em microeletrônica, mas filmes finos também tem aplicações diversas, como em comunicações, óptica eletrônica, recobrimento de superfícies e geração e estratégias de conservação de energia [1]. Assim, a importância de técnicas que são utilizadas para produzi-los e também para caracterizá-los têm se tornado relevante. Neste trabalho, é proposto o estudo de filmes finos com espessuras de até 100 nm.

Há diversas técnicas que podem produzir essas películas, podendo se utilizar, por exemplo, de deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition* - PVD) ou deposição química de vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD) [2], assim como diversas técnicas que podem caracterizá-las [3]. Neste trabalho, é utilizada a técnica denominada *Filtered Cathodic Vacuum Arc* (FCVA), da família PVD, embora a condensação energética dos íons do plasma seja distinta da condensação de átomos da fase de vapor neutro [4]. FCVA é um método simples que pode ser utilizado para modificação e síntese de materiais, pois produz alta densidade de plasma de diversos materiais, viabilizando a deposição de filmes finos de metais [5], carbetos, nitretos, óxidos e *diamond-like carbon* [6]. Para obtenção dos filmes finos, são utilizados materiais sólidos massivos, que operam como cátodos. Os átomos do cátodo são arrancados na forma de plasma e depositados no substrato. Embora a pressão na câmara onde é feita a deposição seja da ordem de 10^{-6} Torr, a presença de oxigênio é inevitável, o que deve levar a uma incorporação desse elemento ao filme [7], além de outras possíveis contaminações [8]. O questionamento quanto à identidade entre a composição dos filmes e os cátodos usados para sua deposição é de grande importância para a aplicação tecnológica desta técnica.

Os cátodos utilizados para deposição neste trabalho são as ligas metálicas cromel e alumel. O cromel é basicamente uma liga com 90wt%(porcentagem em massa) de níquel e 10wt% de cromo e o alumel com 95wt% de níquel e uma porcentagem variável de alumínio e outros elementos. Essas ligas são muito utilizadas para a fabricação de termopares, incluindo termopares formados por filmes finos. Neste contexto, também é de grande importância o conhecimento da composição elementar dos filmes, pois é uma característica que pode alterar a resposta termoelétrica do termopar, por exemplo [9].

Para a caracterização da composição elementar do cátodo e do filme fino, será utilizada a técnica de microanálise quantitativa EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). No seu modo convencional, tem a vantagem de ter um pequeno volume analítico, capacidade

de análise não destrutiva, precisão e acurácia analítica de até $\pm 1 - 2\%$. Uma microanálise quantitativa EDS, no seu modo convencional, onde Raios-X são emitidos da amostra devido ao bombardeamento de um feixe de elétrons focalizado por um *Scanning Electron Microscope* (SEM), analisados por EDS, requer seguir procedimentos. Seguidos estes procedimentos, é possível obter a precisão e acurácia analítica mencionada, com limite de detecção em materiais no estado massivo (*bulk*) de cerca de 0,1 wt% [10]. A avaliação e análise dos dados pode ser abordada de diversas maneiras [11] e também com diferentes métodos de correção [12], necessária para uma quantificação acurada.

Espécimes que não apresentam homogeneidade no volume de interação do feixe (da ordem de alguns μm^3) não satisfazem o protocolo de uma análise convencional por EDS, o que exige a busca de métodos de análise e correções específicas. Em [13] (veja também [14, 15]) é dado um panorama geral de limitações, melhoras e recentes abordagens em *Electron Probe Microanalysis* (EPMA). Procedimentos de correção baseados na distribuição em profundidade dos Raios-X produzidos na amostra permitiram a extensão da análise para o caso tratado neste projeto: avaliação quantitativa da composição elementar de filme fino sobre substrato, como apresentado em [16]. Assim, *softwares* têm sido desenvolvidos para investigação de filmes finos, proporcionando inclusive informações adicionais por parte do EPMA à caracterizações realizadas por técnicas convencionais de análise de superfície, como por exemplo *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS). Na literatura, são reportadas comparações com dados experimentais, principalmente para filmes de um único elemento sobre diversos substratos, como em [17]. Neste projeto, foi possível medir, por exemplo, 0,8 wt% (Si) de um dos quatro elementos constituintes do filme fino (≈ 48 nm) da liga metálica alumel.

O objetivo deste projeto é a avaliação da similaridade em composição elementar de duas ligas metálicas (cromel e alumel), entre suas formas massivas (cátodos) e os filmes finos depositados por FCVA, através da técnica de microanálise quantitativa EDS (SEM - EDS Quantitativo), implementada no Laboratório de Filmes Finos (LFF - IFUSP) neste trabalho, fazendo uso de diversos substratos. Para avaliação dos resultados obtidos por EDS quanto a composição elementar dos filmes finos, é utilizada a técnica RBS para comparação, por ser uma técnica convencionalmente utilizada para análise de filmes finos.

A apresentação deste trabalho está dividida em duas partes. Na [Parte I](#), consta os princípios teóricos das técnicas e modelos utilizados, onde é dada uma descrição mais detalhada para SEM - EDS, parte do escopo deste trabalho. A [Parte I](#) também inclui os procedimentos e parâmetros experimentais empregados para preparação e caracterização das amostras, assim como o método utilizado para comparação dos dados obtidos. Na [Parte II](#), são apresentados os resultados obtidos a partir dos procedimentos e técnicas descritas. Dados os resultados encontrados, apresentam-se as conclusões, assim como sugestões de continuidade deste trabalho. No [Apêndice](#), são encontradas descrições

detalhadas de alguns procedimentos realizados e no [Anexo](#), os dados experimentais deste trabalho.

Parte I

Materiais e Métodos

1 Princípios das técnicas e modelos utilizados

1.1 Quanto à preparação das amostras por FCVA

Para deposição dos filmes finos, foi utilizado um feixe filtrado formado por plasma de metal, produzido por um arco catódico em vácuo (FCVA - *Filtered Cathodic Vacuum Arc*).

O plasma gerado a partir do material de um cátodo utilizando arco catódico consiste em uma descarga em arco que ocorre entre dois eletrodos em vácuo. A formação do plasma se dá através dos *cathode spots*, que advém de um pequeno elemento de volume sólido do material do cátodo dentro de uma microprotusão que, quando aplicado tensão, flui uma corrente preferencialmente através da microprotusão devido a emissão por campo. A temperatura da microprotusão aumenta por efeito Joule, tornando a resistividade maior, intensificando ainda mais seu aquecimento e também por outros efeitos [18]. Como a pressão em um *cathode spot* é extremamente alta, o plasma se expande rapidamente no ambiente de vácuo devido ao intenso gradiente de pressão. Quanto ao ânodo, este coleta elétrons passivamente, ou seja, não contribui para a produção do plasma enquanto se tem baixos valores de corrente (menores que 1kA). Neste processo, também são formadas microgotículas do material do cátodo, que também são lançadas juntamente com o plasma. Essas microgotículas, são formadas devido a pressão de plasma sobre o material fundido do cátodo, que está entre o plasma denso e sua parte relativamente fria, e que rapidamente são solidificadas, com tamanhos típicos entre 0.1 a 10 μm de diâmetro, frequentemente chamadas de "macropartículas" [Fig. 1] [19].

Figura 1 – Desenho esquemático de produção de macropartículas no *cathode spot*.

Para que as macropartículas sejam eliminadas do plasma, este é guiado até o

substrato utilizando um filtro de duto magnético curvado em 90° , chamado de filtro de Aksenov, que consiste em um quarto de toróide com um campo magnético axial [20–22]. Neste duto, as macropartículas se movem praticamente em uma trajetória retilínea devido a sua alta inércia, enquanto o plasma é guiado até o substrato. A condução do plasma através desse filtro de partículas se dá quando os elétrons são magnetizados, possuindo raio ciclotrônico muito menor que o duto e frequência de colisão menor que a frequência ciclotrônica. Os elétrons do plasma são ditos magnetizados quando realizam uma trajetória helicoidal [23], devido ao campo magnético axial presente no filtro de partículas. Apesar da intensidade do campo magnético não ser alta suficiente para também magnetizar os íons do plasma, eles acompanham os elétrons devido ao campo elétrico interno ao plasma. Então, o plasma como um todo segue as linhas do campo magnético [24] e o mesmo deixa o duto livre de macropartículas e átomos neutros, sendo então totalmente ionizado quando atinge o substrato. Assim, a deposição ocorre pela condensação do plasma na superfície do substrato [Fig. 2] [25].

Figura 2 – Desenho esquemático de uma configuração básica de arco catódico filtrado, utilizando um solenóide de um quarto de toróide.

1.2 Quanto à caracterização da espessura por SPM - AFM de contato

Scanning Probe Microscopy (SPM) é um tipo de microscopia na qual uma sonda varre a superfície da amostra e através do monitoramento de algum tipo de interação física, gera imagens tridimensionais. No caso de *Atomic Force Microscopy* (AFM) [26, 27], capaz de investigar superfícies condutoras e isolantes, a força entre os átomos da ponta e da amostra é monitorada e pode operar em três regimes desta interação: força repulsiva, atrativa ou no regime intermediário. Cada regime corresponde a um modo de operação do microscópio, sendo o regime de força repulsiva chamado de modo de contato, o qual foi utilizado neste projeto; força atrativa o modo de não contato; e o regime intermediário o

modo de contato intermitente [Fig. 3]. O nível de sensibilidade dessa microscopia é capaz de detectar deslocamentos da ordem de frações de nm.

Figura 3 – Regimes de interação entre ponta e amostra em AFM.

No caso específico de AFM de contato, a sonda consiste em um cantiléver que possui uma ponta muito afiada em sua extremidade, mantendo contato constante com a superfície, varrendo a amostra através do deslocamento em seu plano (x,y) por um *scanner* de material piezoelétrico, material no qual tem-se uma expansão ou contração controlada devido à aplicação de uma tensão [Fig. 4]. Um sistema óptico, onde um feixe de laser é refletido na extremidade do cantiléver e chega a um fotodetector, permite o monitoramento da deflexão do cantiléver, que é mantida constante neste modo de operação. Assim, durante a varredura, quando a ponta encontra uma altura diferente, a deflexão do cantiléver é alterada e, então, o microscópio realiza uma correção vertical através do *scanner* até a deflexão voltar a ser a anteriormente definida. Com a informação desta correção em altura e das coordenadas (x,y) de cada ponto da varredura, a imagem topográfica é obtida.

Figura 4 – Desenho esquemático do AFM.

1.3 Quanto à caracterização da composição elementar por SEM/EDS

Nesta seção, o texto foi baseado eminentemente na referência [10], embora outras fontes também tenham sido utilizadas e mencionadas. Inicialmente será descrito o *Scanning Electron Microscope* (SEM), desde que o EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), que será aqui abordado, é uma técnica associada a este equipamento. Dessa forma, denominamos a técnica como SEM/EDS.

No SEM, tem-se um feixe de elétrons que pode ser formado através de emissão termoiônica de um filamento de tungstênio (cátodo), que é acelerado em direção as lentes eletromagnéticas, devido à diferença de tensão aplicada entre o cátodo e ânodo. O feixe passa pelas lentes condensadoras e objetiva, que tem como principais funções de controlar a demagnificação do diâmetro e focalização do feixe que incide sobre a amostra, que está em alto vácuo, assim como a coluna eletrônica [Fig. 5].

Para obtenção dos sinais, pode-se variar parâmetros de controle do feixe, como *spotsize* (densidade de corrente) e sua tensão de aceleração, que define a energia dos elétrons que incidem na amostra. No caso de EDS, é necessário alta *spotsize* para que seja possível coletar intensidade de sinal de Raios-X suficiente para a análise. Em relação à tensão aceleradora, quanto maior ela for, melhor será a focalização do feixe e portanto maior resolução lateral. Porém, se for desejável sinais mais superficiais, é necessário uma tensão menor para que haja menor penetração do feixe [Fig. 6] [28].

Figura 6 – Difusão de elétrons incidentes.

Os elétrons do feixe primário, quando interagem com a amostra, geram diferentes tipos de sinais [Fig. 7] [28]. Os sinais que são utilizados para EDS são os Raios-X.

Figura 7 – Volume de interação do feixe primário com a amostra.

Há dois tipos principais de processos de emissão de fótons Raios-X pela interação do feixe eletrônico com a amostra.

Um tipo de processo produz radiação de energia contínua e forma o *background* do espectro, chamada de *Bremsstrahlung*, que é devido a desaceleração de elétrons pelo campo coulombiano dos átomos da amostra. Apesar deste sinal não fornecer informações sobre os constituintes da amostra, é importante conhecer a intensidade desta radiação no espectro, pois ocorre também na mesma energia que o Raio-X característico, estabelecendo um limite para a quantidade mínima de um elemento que pode ser detectado [29]. A intensidade da radiação contínua I_{cm} em uma dada energia é:

$$I_{cm} \approx i_p \bar{Z} \frac{E_0 - E_\nu}{E_\nu} \quad (1.1)$$

onde i_p é a corrente eletrônica, $\bar{Z}$ o número atômico médio da amostra (baseado na porcentagem em massa - wt% - dos seus constituintes), E_0 a energia do feixe incidente e E_ν a energia do fóton no mesmo ponto do espectro.

Para a emissão de Raio-X característico, é necessário incidir um feixe suficientemente energético para arrancar um elétron de uma camada interna de um átomo constituinte da amostra, para que o elétron de camada mais externa decaia para a camada mais interna que ficou vazia (para que o átomo fique em estado de menor energia e portanto mais estável), assim emitindo um fóton de Raio-X. Este fóton tem uma energia de transição específica e é característica de cada átomo [Fig. 8].

Figura 8 – Emissão de fóton Raio-X característico.

1.3.1 EDS

A análise química no SEM é realizada pela medida de energia e distribuição de intensidade de sinal de Raio-X gerado pelo feixe focalizado. Os fótons de Raio-X, gerados na amostra através de processos de espalhamento inelástico, são coletados por um detector e convertidos em sinais de tensão proporcional à sua energia, produzindo uma distribuição de intensidade (número de fótons detectados) em função de tensão, que corresponde a canais. Realizada a calibração através de uma amostra de elementos conhecidos, obtém-se um espectro de contagens em função da energia dos fótons, composto tanto pela radiação contínua (*background*), quanto pela radiação característica de Raio-X.

Para distinguir um sinal de Raio-X característico do *background* e assim determinar a presença de um elemento, é necessário que a altura mínima do pico (contagem) P após subtração do *background* N_B seja três vezes o seu desvio padrão na posição do pico, isto é, $P > 3N_B^{1/2}$. A posição do pico identifica o elemento, através de um banco de dados, onde constam as energias das transições eletrônicas para cada elemento.

1.3.1.1 EDS Quantitativo

A técnica EDS também pode ser feita de maneira semi-quantitativa, ou também chamada de *Standardless*. Como o próprio nome diz, a quantificação é feita sem padrões, através de ajuste matemático ou através de banco de dados inseridos no *software*. É realizada em condições específicas, quando, por exemplo, é difícil obter um padrão adequado para a amostra [30–32]. A técnica passa a ter caráter quantitativo com a utilização de padrões, que são substâncias que possuem uma composição conhecida e homogênea a nível microscópico. Desses padrões são obtidos espectros, a fim de obter a razão/valor k (k -ratio ou k -value), que relaciona a intensidade (número de contagens) obtida no espectro

da amostra I_{spec} com a do padrão I_{std} , após subtração do *background*. Em uma análise quantitativa convencional, é possível obter a precisão e acurácia analítica de $\pm 1 - 2\%$ com limite de detecção em materiais no estado massivo (*bulk*) de cerca de 0,1 wt%, se seguidos os procedimentos a seguir:

1. Definição dos parâmetros experimentais, como corrente e tensão aceleradora, que deve ser apropriada para as transições eletrônicas dos elementos a serem analisadas;
2. Realização de análise qualitativa com o intuito de verificar os elementos que estão presentes na amostra;
3. Seleção dos padrões apropriados às amostras a serem analisadas;
4. As amostras devem ser planas/polidas, com ranhuras menores que 100 nm (20 nm, se linhas características de energia menores que 1 keV são utilizados na análise) para minimizar os efeitos de topografia [Fig. 9] [33];

Figura 9 – Ilustração esquemática dos efeitos de topografia local.

5. Obtenção dos valores $k = \frac{I_{spec}}{I_{std}}$ de maneira apropriada e realização de correções para obtenção das concentrações de cada elemento, como será discutido a seguir.

Como o cerne da análise quantitativa está na relação entre os espectros dos padrões (normalmente *bulks* de elementos puros) e da amostra a ser quantificada, é necessário que as condições de aquisição dos espectros sejam as mesmas. Isso envolve os parâmetros de tensão do feixe, ângulo entre o plano da superfície da amostra e o detector Ψ (chamado de *take-off angle*) e dose eletrônica do feixe d_p (*Electron Probe Dose*), que é o produto da corrente do feixe i_p pelo *Live Time* (*LT* - tempo de coleta dos dados durante o qual os componentes eletrônicos estão disponíveis para coletar e processar os pulsos do detector).

Outros fatores do detector também devem ser considerados, como eficiência, calibração e resolução. A primeira aproximação para análise quantitativa é dada por:

$$\frac{C_i^*}{C_i} \approx \frac{I_i^*}{I_i} = k_i \quad (1.2)$$

onde C_i^* e C_i são a composição em porcentagem em massa (wt%) do elemento i na amostra desconhecida e no padrão, respectivamente. O foco que permeia toda a microanálise quantitativa por Raio-X é a medida da razão k . Por simplicidade, neste texto é utilizado a notação onde os parâmetros da amostra são denotados por asterisco (*) e os parâmetros do padrão são deixados sem marcação.

Devido à desvios sistemáticos significativos da razão das concentrações entre medidas realizadas em substâncias homogêneas de composição multielementar e padrões de elementos puros, considerando a Eq. 1.2, necessita-se de correções. Essas correções devem ser aplicadas em virtude das diferenças em espalhamento eletrônico, densidade, seção de choque de Raio-X, perda de energia e absorção dentro do sólido. Muitos destes efeitos, chamados de efeitos de matriz, são dependentes das espécies atômicas envolvidas, que da mistura de elementos, surge a diferença de processos de espalhamento elástico e inelástico e a propagação de Raios-X através da amostra até chegar ao detector. Há diferentes formas para abordar as correções, que se utilizam [34]: (1) Modelos empíricos, que são mais simples, baseados em dados binários experimentais; (2) Modelo de Monte Carlo, (3) Modelo Phi-Rho-Z e; (4) Modelo ZAF. O Modelo de Monte Carlo (MC) constrói a trajetória individual dos elétrons na amostra através de simulação, onde os eventos em qualquer ponto de suas trajetórias são determinados por números randômicos, ponderados pela probabilidade de ocorrência destes eventos. O Modelo Phi-Rho-Z ($\phi(\rho z)$) considera a correção da absorção A de Raios-X, baseando-se exclusivamente em informações obtidas experimentalmente, sendo que sua importância reside principalmente em casos de forte absorção, na medida de elementos leves (elementos do Berílio ao Flúor). Já o Modelo ZAF é a forma mais comum de correção, dada por:

$$\frac{C_i^*}{C_i} = [ZAF]_i \frac{I_i^*}{I_i} = [ZAF]_i k_i \quad (1.3)$$

onde $[ZAF]_i$ é a matriz de correção, que contempla e divide explicitamente os efeitos por número atômico Z , por absorção A e fluorescência F . O efeito por Z trata da geração de Raio-X na amostra pelo impacto dos elétrons, enquanto que A e F tratam dos processos que ocorrem com os Raios-X gerados, que percorrem a amostra antes que cheguem na superfície e sejam detectados.

A correção pelo efeito do número atômico Z considera a diferença no Retroespalhamento (*Backscattering*) R e no Poder de Freamento (*Stopping Power*) S . R se refere ao espalhamento elástico e resulta em fração de perda do total poder de ionização dos elétrons dentro da amostra, enquanto que $S = -dE/d(\rho z)$ se refere a perda de energia E

dos elétrons devido ao espalhamento inelástico na profundidade em massa (ρz) (densidade da camada superficial da substância a partir da superfície até a profundidade z). A formulação mais acurada da correção por número atômico Z para cada elemento i , é dada por Duncumb e Reed (1968):

$$Z_i = \frac{R_i \int_{E_c}^{E_0} (Q/S) dE}{R_i^* \int_{E_c}^{E_0} (Q/S^*) dE} \quad (1.4)$$

onde E_0 é a energia do feixe primário, E_c é a energia crítica de ionização do elemento i de uma camada eletrônica específica e Q é a seção de choque de ionização. Q é definido como a probabilidade por unidade de comprimento de caminho de um elétron, com uma dada energia, ionizar uma particular camada eletrônica interna de um átomo.

O efeito de absorção A considera a diminuição do número de fótons que chegam ao detector devido ao processo de absorção fotoelétrica pela amostra. Nesta correção, é utilizada a função $\phi(\rho z)$, que pode ser dada pelo Modelo Phi-Rho-Z ou por outros modelos, como o Método PAP, apresentado na [subseção 1.3.1.1.1](#). A correção por absorção para o elemento i é $A_i = f(\chi)/f(\chi)^*$, com $f(\chi)$:

$$f(\chi) = \frac{\int_0^\infty \phi_i(\rho z) \exp(-\chi_i \cdot \rho z) d(\rho z)}{\int_0^\infty \phi_i(\rho z) d(\rho z)} \quad (1.5)$$

onde $\chi = (\mu/\rho)\text{cosec}(\Psi)$ é o parâmetro de absorção, sendo (μ/ρ) o *mass absorption coefficient* dado para átomos de uma amostra (absorvedor) e para uma energia de Raio-X específica de interesse. $\phi(\rho z)$ é uma função que descreve a variação da excitação de Raios-X ao longo de (ρz) do alvo [Fig. 10], proposta por Castaing (1951). A área sob a curva $\phi(\rho z)$, dada por $\int_0^\infty \phi(\rho z) d(\rho z)$, representa a intensidade total dos Raios-X gerados em profundidade pelo impacto dos elétrons, e portanto relacionada à correção por número atômico. Já a $\int_0^\infty \phi(\rho z) \exp(-\chi_i \cdot \rho z)$, indica a emissão de Raios-X total da amostra, que está relacionada à correção por absorção. Portanto, sendo determinada a função $\phi(\rho z)$, tem-se a informação necessária para a quantificação utilizando a correção ZAF [Eq. 1.3], pois

$$C_i^* = \frac{I_i^*}{I_i} C_i \frac{\int_0^\infty \phi_i(\rho z) \exp(-\chi_i \cdot \rho z) \cdot d(\rho z)}{\int_0^\infty \phi_i^*(\rho z) \exp(-\chi_i^* \cdot \rho z) \cdot d(\rho z)} = k_i C_i \frac{\int_0^\infty \phi_i(\rho z) \cdot d(\rho z)}{\int_0^\infty \phi_i^*(\rho z) \cdot d(\rho z)} \frac{f(\chi)}{f(\chi)^*} \quad (1.6)$$

onde na primeira igualdade, mostra-se explicitamente a correção por absorção. Na segunda igualdade, na primeira fração, mostra-se explicitamente a correção Z em termos da razão entre as áreas sob a curva $\phi(\rho z)$ e, na segunda fração, a correção por absorção A . Na Eq. 1.6, a correção por fluorescência F é omitida.

Figura 10 – Exemplo de curvas mostrando distribuição de intensidade de Raios-X gerados na amostra em profundidade $\phi(\rho z)$ e emitidos após efeito da absorção $\phi(\rho z) \exp(-\chi \cdot \rho z)$.

O efeito de fluorescência F de Raio-X ocorre devido a absorção fotoelétrica por um átomo que tem um elétron ligado com energia E_c sendo atingido por um fóton de energia E_ν . Isso resulta na ionização de camadas atômicas internas, que pode causar a emissão de um fóton secundário de Raio-X característico. A fração adicional de fótons secundários característicos produzidos por fluorescência representa a correção. Usualmente, o efeito de fluorescência pode ser ignorado se $(E_\nu - E_c)$ é maior que 5keV.

1.3.1.1.1 Método PAP

A extensão da microanálise quantitativa SEM/EDS para filmes finos envolve a obtenção da função $\phi(\rho z)$ de maneira acurada [14]. Para isso, foi utilizado o Método PAP.

O Método PAP (Pouchou and Pichoir) [16], devido aos autores que levam o nome do método, se destaca devido à sua frequente utilização e reconhecimento por usuários da técnica de EDS quantitativo, por ter sido aplicado com sucesso em um *software* logo após sua proposição, na década de 1980. Somado a isso, apresenta boa correção por número atômico e foi o primeiro método que utilizou a integral definida $\int_0^\infty \phi(\rho z) \cdot d(\rho z)$ como um parâmetro de entrada [34], sendo que para a obtenção da curva $\phi(\rho z)$ é considerado :

- Distribuições $\phi(\rho z)$ obtidas experimentalmente;
- Medidas de profundidade de penetração dos elétrons em função das suas energias;
- Simulações por Monte Carlo;
- Medidas de espécimes binárias de composição conhecida em um amplo intervalo de tensões de aceleração e também de espécimes estratificadas, de composição e espessura das camadas e dos substratos conhecidas;

- Medidas em tensões variáveis de amostras conhecidas.

Este método é especialmente importante porque permite a análise quantitativa de filmes finos sobre substrato. Neste caso, é utilizado a Eq. 1.6, porém, como o filme não representa todo o volume de interação, a integral do numerador é limitada superiormente por μ_f , tendo-se:

$$k_i = \frac{I_i^*}{I_i} = \frac{C_i^*}{C_i} \frac{\int_0^{\mu_f} \phi_i^*(\rho z) \exp(-\chi_i^* \cdot \rho z) \cdot d(\rho z)}{\int_0^{\infty} \phi_i(\rho z) \exp(-\chi_i \cdot \rho z) \cdot d(\rho z)} \quad (1.7)$$

sendo μ_f a espessura em massa (*thickness*) do filme fino.

1.4 Quanto à caracterização da composição elementar por RBS

RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) é uma técnica que consiste da detecção de partículas retroespalhadas por uma amostra, de um feixe monoenergético de partículas (tipicamente partículas alfa, como o núcleo 4He).

As partículas são geradas por uma fonte de íons e suas energia acrescidas até MeVs por um acelerador. O feixe formado por estas partículas de alta energia é colimado, focalizado e filtrado para que sejam selecionadas somente as partículas de energias específicas. Assim, o feixe incide sobre a amostra e algumas das partículas que são retroespalhadas incidem sobre o detector, produzindo um sinal elétrico, que é amplificado, gerando um espectro [Fig. 11] [35].

Figura 11 – Desenho esquemático de uma configuração típica de RBS.

A energia da partícula sofre uma diminuição devido a interação da força coulombiana, onde ocorre um espalhamento por colisão elástica entre a partícula alfa e o

núcleo do átomo da amostra [Fig. 12]. Assim, através da medida de energia da partícula retroespalhada, que sofre a diminuição por um fator, chamado fator cinemático K_M [Eq. 1.8], é possível reconhecer o átomo devido o qual sofreu o espalhamento, sendo possível então obter a composição elementar da amostra. A Eq. 1.8 é obtida através de conservação de energia cinética e momento linear, considerando a incidência de uma esfera rígida de massa M_1 , com energia E_0 e velocidade v_0 , que colide elasticamente com uma esfera rígida de massa M_2 a velocidade nula, sendo retroespalhada a um ângulo θ com E_1 e v_1 .

Figura 12 – Representação esquemática da colisão elástica.

$$K_M = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (1.8)$$

Nesta técnica, dado um espectro, também é possível identificar a espessura de camadas, devido ao freamento das partículas em sua trajetória nos filmes [36, 37].

2 Procedimentos e parâmetros experimentais

2.1 Preparação e avaliação dos substratos

A fim de obter substratos adequados à deposição dos filmes e posterior quantificação da composição elementar por SEM/EDS e RBS, foram realizados procedimentos de limpeza e polimento (devido à influência da rugosidade [10,36]), assim como análise de rugosidade por SPM - AFM e contaminação, por SEM/EDS. Foram utilizados como substratos substâncias de elementos puros, sendo eles: carbono ¹ (C), silício ² (Si), cobre ³ (Cu) e estanho ⁴ (Sn). Vale ressaltar que não foi realizado polimento nos substratos de silício devido a sua aquisição com elevado nível de polimento (rugosidade RMS (R_{RMS}) < 1nm). Como não foi submetido ao polimento, a análise por EDS para verificação de contaminantes também não foi necessária.

2.1.1 Limpeza e Polimento

No procedimento de limpeza, foi realizado:

1. Esfregamento mecânico com algodão embebido em acetona e, posteriormente, em álcool isopropílico para remoção de gordura;
2. Imersão em acetona e álcool isopropílico com banho ultra-sônico (40 Hz), que se utiliza dos fenômenos de cavitação (efervescência) e transferência de momento para remoção de possíveis contaminantes [38], por 5 minutos;
3. Esguicho com jato de nitrogênio para remoção de excessos de acetona e álcool isopropílico.

Para o procedimento de polimento, com o intuito de minimizar efeitos de topografia nas análises quantitativas, foi realizado fricção manual das superfícies em tecido para polimento (*Micropolish*) com suspensão diamantada de granulometrias de 30, 9, 3-6 e 1µm.

¹ Documentação disponível em <<https://www.alfa.com/pt/content/msds/SouthAmerican/45004.pdf>> (último acesso em 20 de junho de 2016)

² Documentação disponível em <<http://www.siliconsense.com/products.html>> (último acesso em 20 de junho de 2016)

³ Documentação disponível em <<https://www.alfa.com/pt/content/msds/SouthAmerican/14126.pdf>> (último acesso em 20 de junho de 2016)

⁴ Documentação disponível em <<https://www.alfa.com/pt/content/msds/SouthAmerican/14148.pdf>> (último acesso em 20 de junho de 2016)

2.1.2 Rugosidade R_{pp} por SPM - AFM e análise de contaminação por SEM/EDS dos substratos

Após o procedimento de limpeza e polimento, foram adquiridas imagens topográficas por SPM - AFM de contato (SPM DIGITAL INSTRUMENTS Nanoscope IIIA) para análise da superfície, realizada através do *software* WSxM [39]. Para cada substrato, foi adquirida imagem com *scan size* de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ [Fig. 14 e Fig. 15 à esquerda] para cálculo de Rugosidade R_{pp} (distância pico a pico [Fig. 13]). Esta medida foi obtida através do ajuste gaussiano na distribuição das alturas [Fig. 14 e Fig. 15 à direita], dada pela diferença entre o menor pico e maior pico, em 3 desvios padrões.

Figura 13 – Exemplo de distribuição de alturas e medida de rugosidade R_{pp} .

(a) Substrato de carbono a ser utilizado para análise (b) Rugosidade $R_{pp} = 35,7 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 14a.

(c) Substrato de carbono a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de cromel.

(d) Rugosidade $R_{pp} = 56.9 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 14c

(e) Substrato de cobre a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de cromel.

(f) Rugosidade $R_{pp} = 59,7 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 14e.

(g) Substrato de estanho a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de cromel.

(h) Rugosidade $R_{pp} = 79,8 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 14g.

Figura 14 – Imagens de AFM e rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de cromel, para posterior análises por RBS e EDS.

(a) Substrato de carbono a ser utilizado para análise por RBS após depósito de filme de alumel.

(b) Rugosidade $R_{pp} = 38,3 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 15a.

(c) Substrato de carbono a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de alumel.

(d) Rugosidade $R_{pp} = 35,0 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 15c.

(e) Substrato de cobre a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de alumel.

(f) Rugosidade $R_{pp} = 60,5 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 15e.

(g) Substrato de estanho a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de alumel. (h) Rugosidade $R_{pp} = 96,1 \text{ nm}$, referente ao substrato apresentado na Fig. 15g.

Figura 15 – Imagens de AFM e rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de alumel, para posterior análises por RBS e EDS.

Tabela 1 – Rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de cromel.

Substrato	Análise a ser realizada	Scan size	R_{pp}
Carbono	RBS	15 μm	35,7 nm
Carbono	EDS	15 μm	56,9 nm
Cobre	EDS	15 μm	59,7 nm
Estanho	EDS	15 μm	79,8 nm

Tabela 2 – Rugosidade R_{pp} dos substratos a serem utilizados para deposição de filme de alumel.

Substrato	Análise a ser realizada	Scan size	R_{pp}
Carbono	RBS	15 μm	38,3 nm
Carbono	EDS	15 μm	35,0 nm
Cobre	EDS	15 μm	60,5 nm
Estanho	EDS	15 μm	96,1 nm

Observando as Tabs. 1 e 2, verifica-se que todas as R_{pp} ficaram abaixo de 100 nm, o que está de acordo com os procedimentos mencionados na subseção 1.3.1.1, onde as amostras devem ser polidas, com ranhuras menores que 100 nm.

A fim de certificar-se que a composição elementar obtida nas análises quantitativas fossem advindas somente da composição do filme fino e do elemento do substrato, foi realizada análise por SEM/EDS (JEOL JSM6460LV / Thermo Scientific NORAN System

6 - resolução nominal de 132eV). Os espectros EDS dos substratos a serem utilizados para deposição de filmes de cromel e de alumel são apresentados na Fig. 16.

(a) EDS de substrato de carbono a ser utilizado para análise por RBS após depósito de filme de cromel.

(b) EDS de substrato de carbono a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de cromel.

(c) EDS de substrato de cobre a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de cromel.

(d) EDS de substrato de estanho a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de cromel.

(e) EDS de substrato de carbono a ser utilizado para análise por RBS após depósito de filme de alumel.

(f) EDS de substrato de carbono a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de alumel.

(g) EDS de substrato de cobre a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de alumel.

(h) EDS de substrato de estanho a ser utilizado para análise por EDS após depósito de filme de alumel.

Figura 16 – Espectros EDS dos substratos a serem utilizados para deposição de filmes de cromel e de alumel. Esses espectros foram obtidos com tensão aceleradora do feixe eletrônico de 20 kV, estando as linhas com identificação dos elementos detectados.

De acordo com os resultados apresentados na Fig. 16, não foram encontrados contaminantes nos substratos avaliados.

2.2 Deposição dos filmes

Após a análise de rugosidade R_{pp} e análise elementar qualitativa dos substratos por EDS, foram produzidos dois conjuntos de amostras, um com a deposição de filme fino da liga metálica cromel (composição nominal em wt%: Ni 90 - Cr 10 e densidade $\rho_{Chr} = 8,73 \text{ g/cm}^3$) e outro com alumel (Ni 95,4 - Mn 1,8 - Si 1,6 - Al 1,2 e $\rho_{Alm} = 8,60 \text{ g/cm}^3$)⁵.

⁵ Tarugos de diâmetro de 8,0mm. <<http://www.salcas.com.br/>> (último acesso em 21 de julho de 2016)

A deposição foi feita em um sistema de *Metal Plasma Immersion Ion Implantation* (MePIID), técnica que tem como ideia principal utilizar pulsos de alta voltagem negativa aplicados a um substrato condutor, que é imerso em um plasma gasoso [24]. Porém, como a finalidade deste projeto consistiu somente na deposição dos filmes finos (sem a fase de implantação), a instrumentação foi utilizada sem aplicação de tensão no substrato. A deposição então foi feita em substrato aterrado, conforme Fig. 2, por canhão de plasma de arco catódico em vácuo. Os parâmetros utilizados para a deposição foram: pressão de base na câmara (pressão anterior ao disparo do canhão de plasma) $P_b < 8.10^{-6} \text{ mbar}$, corrente do arco de plasma $I = 180 - 190 \text{ A}$, com substratos posicionados a 7 cm da saída do filtro de partículas, onde a duração dos pulsos do arco catódico foi de 5 ms e a taxa de repetição dos pulsos de 1 Hz.

Para que fosse realizada deposição do filme com espessura e de até 100 nm, como foi proposto neste trabalho, anteriormente a deposição nos substratos, uma deposição prévia foi realizada para calibração da taxa de deposição. Para isso, um substrato de silício foi posicionado no centro da região de deposição e um depósito com tempo t_{dep} de 10 minutos foi realizada. Então, a espessura e do filme foi obtida, como será descrito na subseção 2.3.1, e a taxa de deposição $\tau = \frac{e}{t_{dep}}$ foi obtida. Para o filme de cromel, foi encontrada uma taxa de deposição $\tau_{Chr} = 4.9 \text{ nm/min}$ e para o de alumel, $\tau_{Alm} = 3.8 \text{ nm/min}$.

Figura 17 – Posicionamento da amostra de controle e dos substratos para deposição.

2.3 Avaliação das amostras

2.3.1 Espessura

Para controle da espessura do filme depositado nos diversos substratos, foi adicionada uma amostra de controle de substrato de silício posicionada no campo de deposição, juntamente com os demais substratos [Fig. 17]. Nesta amostra, foi feito um traço com caneta de retroprojeto [Fig. 18a] e após a deposição [Fig. 18b], removida a tinta com

algodão embebido em álcool isopropílico [Fig. 18c]. Assim, forma-se um degrau, cuja medida em altura foi obtida por AFM de contato.

Figura 18 – Desenho esquemático da amostra de controle para medição de sua espessura.

As imagens para medição de espessura foram obtidas com *scan size* de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, sendo o valor de espessura medida através da curva de perfil [Fig. 19]. No Apêndice A, há a descrição detalhada de como foram obtidos os valores de espessura, devido a necessidade de correção pelo efeito de inclinação do perfil do degrau.

Figura 19 – Degrau obtido por AFM de amostras de controle dos filmes de cromel e alumel.

Vale ressaltar que as espessuras obtidas das amostras de controle, por estarem sempre localizadas onde se tem o máximo de deposição, terão espessuras equivalentes ou maiores que os filmes depositados nos substratos.

Tabela 3 – Espessura dos filmes das amostras de controle obtidos por AFM de contato.

Filme depositado	Espessura
Cromel	$64,8 \pm 0,7 \text{ nm}$
Alumel	$48,3 \pm 0,8 \text{ nm}$

2.3.2 EDS Quantitativo

Para realização de EDS Quantitativo, foram utilizados padrões de elementos puros, sendo eles ⁶: Níquel (Ni), Manganês (Mn), Cromo (Cr), Silício (Si) e Alumínio (Al), que são os elementos de composição nominal dos cátodos utilizados para deposição.

Os espectros foram obtidos com tensões aceleradoras de feixe de 11, 15 e 20kV, magnificação $M = 10.000\times$, que representa uma área de varredura de $10,16 \times 12,7 \mu\text{m}^2$, como indicado pelo fabricante [40] e *Take-Off Angle* $\Psi = 40^\circ$, com corrente eletrônica i_p mantida constante durante a aquisição dos espectros dos padrões e das amostras, medida por um *Faraday Cup*. Note que, a escolha de uma área de varredura de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ para a avaliação da rugosidade R_{pp} dos substratos foi baseada na área de análise por EDS.

Para obtenção dos valores de $k = \frac{I_{spec}}{I_{std}}$, a partir dos espectros dos padrões e das amostras, foi utilizado o programa NIST DTSA-II [41], onde foram consideradas as linhas K_α (emissão de fóton devido a transição eletrônica da camada L para a K) de cada elemento, já que estas são bem resolvidas (separadas) nos espectros e mais energéticas que 1keV, o que faz com que a exigência quanto à rugosidade seja menor, conforme descrito na subseção 1.3.1.1. Para calibração, foram inseridos os espectros de Mn tomados do padrão. Para obtenção de amostragem estatística, foram feitas 3 séries de aquisições de dados.

O programa GMR Film [42–44] (veja Apêndice B), que utiliza o modelo $\phi(\rho z)$, dado pelo Método PAP, foi usado para obtenção da composição elementar dos filmes finos. Os dados de entrada são basicamente a tensão aceleradora do feixe, Ψ e os valores de k das linhas dos elementos que compõe as camadas; esses valores de k são previamente obtidos a partir do programa NIST DTSA-II, como mencionado anteriormente. Como dados de saída, são fornecidas basicamente a composição elementar e espessura em massa em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. As espessuras em unidade de comprimento (em nm), foram obtidas levando-se em conta densidades nominais tabeladas de cada elemento, ponderada pela estequiometria obtida do filme.

A fim de verificar a reprodutibilidade dos espectros dos padrões utilizados, foram obtidos espectros de cada elemento de interesse, em dias consecutivos. De cada elemento considerado, foram obtidos 3 espectros em 3 diferentes tensões de aceleração do feixe. Esses espectros são apresentados na Fig. 20. Foram avaliados os desvios padrão relativos $\sigma(\%)$ da *Electron Probe Dose* $d_p = i_p \cdot LT$ (*Live Time*), necessária para atingir 10.000 contagens da linha mais intensa. Foram utilizadas 10.000 contagens para que o erro resultante fosse menor que 1% [45].

⁶ Documentação disponível em: <<http://www.2spi.com/item/02751-ab/standards-off-the-shelf/>> A pureza de todos os elementos utilizados são $\geq 99.97\%$. (último acesso em 21 de julho de 2016)

Figura 20 – Espectros EDS de padrões de cada elemento de interesse, em dias consecutivos. Cada figura contém 9 espectros, sendo 3 espectros em 3 diferentes tensões de aceleração do feixe: 11, 15 e 20 kV.

Tabela 4 – Desvio padrão relativo $\sigma(\%)$ da *Electron Probe Dose* d_p dos espectros dos padrões utilizados para análise quantitativa por EDS em 11, 15 e 20 kV.

		d_p (nA.s)	σ (%)			d_p (nA.s)	σ (%)			d_p (nA.s)	σ (%)
Ni	Série 1	149,6	5,6			149,3	5,1			149,0	5,3
	Série 2	161,2				142,8				160,5	
	Série 3	167,1				158,0				165,4	
Mn	Série 1	514,3	7,9			257,2	5,6			114,1	4,7
	Série 2	581,1				237,6				121,1	
	Série 3	598,8				265,0				125,2	
Cr	Série 1	462,3	8,8			211,6	3,6			96,1	4,3
	Série 2	535,3				197,2				101,0	
	Série 3	544,5				206,0				104,7	
Si	Série 1	50,3	8,8			36,8	3,2			23,2	4,0
	Série 2	55,8				34,6				24,0	
	Série 3	60,1				36,1				25,1	
Al	Série 1	43,7	9,7			33,6	4,2			21,5	3,9
	Série 2	50,6				30,9				22,9	
	Série 3	52,9				32,9				23,1	

Observando a Tab. 4, nota-se que os desvios relativos da d_p chegaram em até $\approx 10\%$, com coletas de dados feitas com parâmetros iguais em dias diferentes. Para obtenção dos valores de k , a razão $\frac{I_{spec}}{I_{std}}$ é calculada com os espectros (da amostra e do padrão) normalizados com d_p . Portanto, através da Tab. 4, verifica-se a importância da obtenção do espectro do padrão na análise quantitativa, para cada novo espectro da amostra a ser analisada.

Vale ressaltar que não foram avaliadas as concentrações de elementos que não compõe nominalmente as ligas metálicas cromel e alumel. Aqui pode-se citar o oxigênio, que é de difícil determinação de composição para esta técnica. Isso se deve a baixa energia de sua radiação característica, levando principalmente a alta absorção na amostra e no espectrômetro.

2.3.3 RBS

Quanto a caracterização por RBS, foi realizada pelo Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), através do serviço oferecido pelo Prof. Leandro Langie Araujo. Os espectros foram tomados pelo acelerador Tandetron de 3,0MV do LII-UFRGS, com feixe de íons de He^{++} , detector com resolução de 16,5 keV (FWHM) - posicionado no ângulo de espalhamento 165° . As medidas foram realizadas em 1,50 MeV e 3,00 MeV, no período de abril/maio de 2016.

Para calibração, na Fig. 21 são mostrados os espectros reunidos em um mesmo gráfico, tomados de filmes de Al, Cr, Ti Au e InP em *bulk* para calibração, a partir do sinal da borda frontal. A posição, em canal, da borda frontal de cada elemento, foi obtida através do ajuste de $\text{erf}(x)$ (função erro, com x sendo o número do canal) para cada borda.

Figura 21 – Sinais de RBS das amostras usadas para a calibração de energia do equipamento.

Para determinação da calibração com feixe de 1,50 MeV, foi feito um ajuste linear,

que relaciona a energia de espalhamento E com o valor do canal C correspondente, apresentado na Fig. 22.

Figura 22 – Curva de calibração para as medidas feitas com energia de 1,50 MeV.

Através do ajuste linear, constante na Fig. 22, foi obtido $E = 72,1[\text{keV}] + 2,80[\text{keV}] \cdot C$ para as medidas feitas com He^{++} a 1,50 MeV. O mesmo procedimento foi feito para as medidas a 3,00 MeV, obtendo $E = 15,0[\text{keV}] + 5,81[\text{keV}] \cdot C$.

Para análise dos espectros das amostras, foi utilizado o programa RUMP (disponível para *download* gratuito em <http://www.genplot.com/doc/rump.htm> - último acesso em 01 de agosto de 2016), que tem como dado de entrada as calibrações em energia, assim como a posição do detector com relação ao espalhamento do feixe, a energia do feixe e um parâmetro proporcional ao número total de íons de He^{++} que atingiu a amostra. O programa RUMP gera um espectro teórico a partir de uma descrição inicial das camadas da amostra, que deve ser ajustado ao experimental através de um processo iterativo, variando a espessura (dada em $\text{átomos}/\text{cm}^2$) dessas camadas. Para conversão das espessuras para unidade de comprimento (em nm), levou-se em conta densidades nominais tabeladas de cada elemento, ponderada pela estequiometria obtida do filme.

2.4 Avaliação estatística

Para verificar se houve diferença estatisticamente significativa, foi utilizado o Teste de Hipóteses [46].

Para realização do teste, são enunciadas duas hipóteses: a principal, chamada de hipótese nula H_0 , e uma hipótese alternativa H_1 , que deve ser necessariamente verdadeira caso H_0 seja falsa. A metodologia do teste consiste em determinar a possibilidade de que a hipótese nula seja verdadeira, ao se considerar as informações coletadas em uma amostra. Para rejeitar H_0 , é escolhido o nível de significância α , que representa a probabilidade de

rejeitar H_0 mesmo sendo verdadeira. Assim, o nível de confiança, $(1 - \alpha)$, corresponde à probabilidade de que não seja rejeitada H_0 quando é efetivamente verdadeira.

Para o Teste de Hipóteses, enunciamos:

- $H_0: \mu = \bar{X}$
- $H_1: \mu \neq \bar{X}$

onde μ é a média da população e $\bar{X}$ é a média da amostra.

A fim de determinar a rejeição ou não de H_0 , é calculado o *valor p*, que indica a probabilidade de se obter o resultado em questão ($\bar{X}$), ou mais extremo, supondo H_0 verdadeira. Portanto, se o *valor p* $\geq \alpha$, não rejeita-se H_0 , ou se *valor p* $< \alpha$, rejeita-se H_0 .

Para testar as hipóteses, foi utilizado um valor tradicional de $\alpha = 0,05$, o que significa que resultados que possuam 5%, ou menos, de chance de serem obtidos, atestam a hipótese alternativa. Foi calculada a estatística do teste considerando a denominada *distribuição t de student*, também chamada de *distribuição t*, com $n - 1$ graus de liberdade, onde n corresponde ao tamanho amostral. Referimo-nos ao Teste de Hipóteses considerando esta distribuição como Teste t. A *distribuição t* é bastante similar à distribuição normal padronizada, porém a *distribuição t* possui maior área nas caudas, devido ao desvio-padrão da amostra s ser utilizado para estimar o desvio-padrão σ desconhecido.

No caso específico deste trabalho, ao compararmos duas concentrações elementares, foi adotado um valor de referência (μ), como por exemplo, valores nominais das ligas, e foi tomada a média aritmética dos resultados das amostras ($\bar{X}$). O critério usado para a comparação foi o parâmetro T , que consiste da estatística do teste, dado por:

$$T = \frac{\bar{X} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (2.1)$$

o que corresponde a dizer que $\bar{X} = \mu + T\sigma$. Conforme mostrado na Fig. 23, se T está entre os valores críticos $-T_{\alpha/2}$ e $T_{\alpha/2}$, então T encontra-se na região de probabilidade $(1 - \alpha)$, que corresponde a região de não rejeição de H_0 , e vice-versa, o que corresponde a dizer *valor p* $\geq \alpha$ e *valor p* $< \alpha$, respectivamente.

Figura 23 – Regiões de rejeição e de não rejeição de H_0 .

Para comparação entre os valores obtidos por EDS, foi considerado o teste para a diferença entre duas médias $\bar{X}_1$ e $\bar{X}_2$, pressupondo variâncias s^2 diferentes [Eq. 2.2]. $s_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}$ corresponde ao desvio padrão amostral da diferença entre $\bar{X}_1$ e $\bar{X}_2$.

$$T = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}}, \text{ sendo } s_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2} = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{(s_1^2/n_1)^2/(n_1 - 1) + (s_2^2/n_2)^2/(n_2 - 1)} \quad (2.2)$$

Parte II

Resultados

3 Resultados e Discussão

3.1 EDS Quantitativo

Foram realizadas quantificações por EDS Quantitativo das ligas metálicas cromel e alumel em suas formas massivas (*bulks*) para serem comparadas com as quantidades nominais. Na Tab. 5, apresentam-se os valores das concentrações elementares (wt%) obtidos através dos valores de k das linhas K_α para todos os elementos e os valores nominais, assim como o *valor p* do Teste t para avaliar a compatibilidade entre as composições elementares nominais e as obtidas por EDS Quantitativo. Verificou-se que, tanto as concentrações dos elementos obtidos para o cromel, quanto para o alumel, o Teste t apresentou para todos os elementos $\text{valor } p \geq \alpha$, portanto concluiu-se que não houve evidências de diferença significativa entre os valores nominais e os valores obtidos por EDS para os cátodos, com nível de significância $\alpha = 0,05$. Portanto, concluímos que houve compatibilidade entre os valores nominais e obtidos por EDS Quantitativo para os cátodos.

Tabela 5 – Concentrações (wt%) obtidas por EDS Quantitativo e nominais dos *bulks* de cromel e alumel e Teste t para comparação.

	Elemento	Concentrações (wt%)		Teste t <i>valor p</i>
		SEM - EDS	Nominal	
Cromel	Ni	$90,3 \pm 0,5$	90	0,4
	Cr	$9,72 \pm 0,19$	10	0,13
Alumel	Ni	$95,2 \pm 0,8$	95,4	0,7
	Mn	$2,02 \pm 0,14$	1,8	0,10
	Si	$1,65 \pm 0,04$	1,6	0,19
	Al	$1,15 \pm 0,05$	1,2	0,27

Para análise da composição elementar por EDS Quantitativo, foram utilizados diferentes substratos, sendo escolhidos considerando seu número atômico. Utilizou-se elementos de baixo, próximo e alto número atômico com respeito ao número atômico médio nominal do cromel ($\bar{Z}_{Cromel} = 27,6$) e do alumel ($\bar{Z}_{Alumel} = 27,1$). Assim, os substratos utilizados foram de carbono ($Z = 6$), silício ($Z = 14$), cobre ($Z = 29$) e estanho ($Z = 50$) para o filme de cromel e também para o alumel, exceto o substrato de silício para o alumel, já que esta liga utilizada também possui o elemento silício, tornando-se indistinguível o sinal do substrato e do filme.

Nas Figs. 24 e 25 são apresentados os valores experimentais e simulados de k em função da energia do feixe para cada elemento nos diversos substratos. A simulação foi feita pelo método de Monte Carlo (MC), através do programa *Casino* v.28 [47], que

tem como dados de entrada, basicamente, a energia e o número de elétrons do feixe, Ψ , assim como a descrição das camadas e substrato (composição e espessura). Através dos parâmetros de entrada, é simulada a função $\phi(\rho z)$ para cada elemento da amostra. Assim, através da simulação de $\phi(\rho z)$ para cada amostra e respectivos padrões, calculou-se k [48] para cada energia de feixe, utilizando a Equação 1.6. As simulações foram feitas com as composições nominais das ligas cromel e alumel e espessuras obtidas das amostras por RBS e os substratos com as densidades nominais, disponíveis nas documentações dos materiais utilizados. Os valores de k experimental são obtidos conforme descrito na subseção 2.3.2.

(a) k experimental e simulado para o elemento Ni.

(b) k experimental e simulado para o elemento Cr.

Figura 24 – Valores de k para cada elemento do filme fino de cromel, experimental e por simulação Monte Carlo, em função da tensão aceleradora do feixe. A simulação foi realizada com uma camada de cromel de $46,0\text{ nm}$ sobre substrato de elemento puro, com incidência normal (90°) de 20000 elétrons e $\Psi = 39,962^\circ$.

(a) k experimental e simulado para o elemento Ni.

(b) k experimental e simulado para o elemento Mn. (c) k experimental e simulado para o elemento Si. (d) k experimental e simulado para o elemento Al.

Figura 25 – Valores de k para cada elemento do filme fino de alumel, experimental e por simulação Monte Carlo, em função da tensão aceleradora do feixe. A simulação foi realizada com uma camada de alumel de $38,5\text{ nm}$ sobre substrato de elemento puro, com incidência normal (90°) de 20000 elétrons e $\Psi = 39,962^\circ$.

Observando os dados experimentais e simulados das Figs. 24 e 25, pode-se avaliar a variação dos valores de k em função da energia do feixe. O comportamento de decaimento dos valores de k com o aumento da tensão aceleradora ocorre principalmente devido às amostras consistirem de um filme fino sobre um substrato e portanto não serem homogêneas no volume de interação entre o feixe e a amostra. Assim como apresentada na Fig. 6, o volume de interação do feixe aumenta com sua energia, fazendo com que os valores de k dos elementos do filme diminuam, pois o filme passa a representar menor fração deste volume e portanto obtêm-se menor sinal. Houve exceção à este comportamento

para os valores de k dos elementos alumínio e silício na amostra de alumel de substrato de estanho, que se apresentaram constantes na variação de tensão, considerando suas incertezas. Quanto a diferença de k entre os substratos, ocorre principalmente devido ao maior retroespalhamento de elétrons em elementos mais pesados, favorecendo o sinal advindo do filme, como mostrado através das simulações. Quanto aos valores experimentais, não foi possível observar comportamento claro entre os valores de k considerando o número atômico de seus substratos. Isso provavelmente ocorreu devido às incertezas experimentais, principalmente na tensão aceleradora do feixe mais baixa. Observou-se também que os valores de k_{Ni} no substrato de estanho para a liga de cromel mostrou um valor médio abaixo do esperado, já que devido ao maior retroespalhamento no substrato de estanho, deveria apresentar valores maiores que os demais substratos.

Nas Figs. 26 e 27 são mostradas as concentrações e espessuras calculadas através do Método PAP, com o programa *GMR Film*, para os filmes finos de cromel e alumel, respectivamente, nas diferentes tensões aceleradoras. Note que para cada conjunto de concentrações elementares obtidas para cada substrato (representado no eixo-X pelo correspondente número atômico Z), há um valor de espessura calculado, para a correspondente tensão aceleradora, na qual foram coletados os valores de k , embora a amostra seja única. Vale notar também que estes gráficos são apresentados com escala de espessura em nm à direita e escala de composição em wt% à esquerda, que possui um corte para que os dados sejam melhor visualizados devido à grande diferença de concentração entre os elementos.

Figura 26 – Concentrações elementares e espessuras obtidas para o filme fino de cromel.

Figura 27 – Concentrações elementares e espessuras obtidas para o filme fino de alumel.

Nas Tabs. 6 e 7 são apresentados os resultados também exibidos nas Figs. 26 e 27, os quais serão avaliados conjuntamente com os valores obtidos por RBS. É importante observar que as espessuras apresentadas nas Tabs. 6 e 7 são calculadas a partir das espessuras em massa (em unidades de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) dada pelo programa GMR Film, levando-se em conta densidades nominais tabeladas de cada elemento, ponderada pela estequiometria obtida do filme, assim como foi feito para a obtenção das espessuras por RBS (conforme descrito nas subseção 2.3.2 e subseção 2.3.3).

Tabela 6 – Concentrações elementares e espessuras e obtidas para o filme fino de cromel.

Z _{Substrato}	Tensão aceleradora	Concentração (wt%)		e (nm)
		Ni	Cr	
6	11 kV	91,1 ± 0,5	9,0 ± 0,5	50,4 ± 1,4
	15 kV	89,7 ± 0,6	10,3 ± 0,6	46,0 ± 1,5
	20 kV	90,7 ± 0,4	9,3 ± 0,3	49,7 ± 1,1
14	11 kV	91,2 ± 0,9	8,8 ± 0,9	40,5 ± 1,9
	15 kV	90,1 ± 0,9	9,9 ± 0,9	37,9 ± 2,4
	20 kV	90,3 ± 1,4	9,7 ± 1,4	38,7 ± 1,4
29	11 kV	90,3 ± 1,1	9,7 ± 1,1	41,1 ± 2,7
	15 kV	89,5 ± 1,1	10,5 ± 1,1	38,1 ± 1,5
	20 kV	90,4 ± 0,6	9,6 ± 0,6	43,3 ± 2,4
50	11 kV	66 ± 12	34 ± 12	14 ± 5
	15 kV	66 ± 13	34 ± 13	15 ± 5
	20 kV	57 ± 8	43 ± 8	11,4 ± 2,4

Tabela 7 – Concentrações elementares e espessuras e obtidas para o filme fino de alumel.

$Z_{\text{Substrato}}$	Tensão aceleradora	Concentração (wt%)				e (nm)
		Ni	Mn	Si	Al	
6	11 kV	$94,9 \pm 1,4$	$3,1 \pm 0,9$	$0,9 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	$26,1 \pm 1,8$
	15 kV	$94,1 \pm 1,1$	$3,4 \pm 0,9$	$1,2 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,5$	$26,1 \pm 0,7$
	20 kV	$95,2 \pm 1,1$	$2,4 \pm 1,0$	$1,1 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,3$	$27,8 \pm 1,7$
29	11 kV	$95,9 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	33 ± 4
	15 kV	$94,6 \pm 0,9$	$3,0 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,2$	34 ± 3
	20 kV	$93,8 \pm 1,0$	$3,5 \pm 1,0$	$0,9 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$	$38,5 \pm 2,5$
50	11 kV	$94,4 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	30 ± 3
	15 kV	$92,9 \pm 1,6$	$3 \pm 1,3$	$2,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$30,4 \pm 1,9$
	20 kV	$91,9 \pm 0,7$	$2,0 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	$35,5 \pm 1,6$

3.2 RBS

Para caracterização da composição elementar, também foi utilizada a técnica RBS. Na Fig. 28, apresentam-se os espectros obtidos por RBS para as amostras de filme fino de cromel e alumel, ambas sobre substrato de carbono (vítreo), assim como o espectro do substrato sem filme depositado, para comparação.

Na Fig. 28a, é mostrada a região do espectro correspondente ao sinal do substrato e do elemento oxigênio. Verifica-se que a espessura do filme fino de cromel é maior que a do alumel devido ao deslocamento do sinal de borda do canal frontal, como indicado na seta com o símbolo do carbono, para valores maiores, concordando com as medidas obtidas por SPM - AFM, apresentadas na subseção 2.3.1.

(a) Região do espectro correspondente ao sinal do substrato e do elemento oxigênio. Medidas RBS feitas com feixe de He^{++} a 1,50 MeV.

(b) Região do espectro correspondente ao sinal dos elementos oxigênio, alumínio e silício. Medidas RBS feitas com feixe de He^{++} a 1,50 MeV.

(c) Região do espectro correspondente ao sinal dos elementos Cr, Mn e Ni. Medidas RBS feitas com feixe de He^{++} a 1,50 MeV.

(d) Região do espectro correspondente ao sinal dos elementos Cr, Mn e Ni. Medidas RBS feitas com feixe de He^{++} a 3,00 MeV.

Figura 28 – Espectros por RBS dos filmes finos cromel e alumel, obtidos pelo Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Na Fig. 28b, apresenta-se a região do espectro correspondente aos sinais dos elementos oxigênio, alumínio e silício e nas Figs. 28c e 28d, aos sinais de níquel, manganês e cromo. Na Fig. 28b observa-se sobreposição dos picos de Al e Si para o espectro da amostra de alumel, assim como ocorre para os picos de Ni e Cr (amostra de cromel), e Ni e Mn (amostra de alumel), mostrada na Fig. 28c. Na Fig. 28d, mostram-se as medidas feitas com energia de feixe de 3,00 MeV, na qual foi possível resolver os picos de Ni e Cr, o que não foi possível para os picos de Ni e Mn, assim como para os picos de Al e Si.

Figura 29 – Ajuste entre os espectros experimental (linha preta) e simulado (linha vermelha) para a amostra com filme fino de cromel. Medidas feitas com feixe de He^{++} a 3,00 MeV, no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Nas Figs. 29 e 30, apresentam-se os ajustes realizados para obtenção das composi-

ções e espessuras das amostras de cromel e alumel, respectivamente. Os valores numéricos são apresentados na próxima seção.

Figura 30 – Ajuste entre os espectros experimental (linha preta) e simulado (linha vermelha) para a amostra com filme fino de alumel. Medidas feitas com feixe de He^{++} a 1,50 MeV, no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

3.3 Comparações entre resultados obtidos por EDS e RBS

Nesta seção, são comparados os valores de composição elementar e espessura, obtidos pelas técnicas EDS e RBS.

3.3.1 Composição elementar

Nas Tabs. 8 e 9, apresentam-se os resultados de composição elementar obtidos pela técnica EDS, nos diversos substratos, e pela técnica RBS. Para comparação, é realizado o Teste t entre as medidas. Os valores apresentados de EDS correspondem a média ponderada pelo inverso do desvio padrão quadrático dos valores [49] obtidos para as tensões aceleradoras de 11, 15 e 20 kV. Vale ressaltar que os valores que são apresentados de RBS para a amostra de alumel são as somas das concentrações elementares do Ni e Mn ($\text{Ni} + \text{Mn}$) e a soma das concentrações elementares dos elementos Al e Si ($\text{Al} + \text{Si}$), pois mesmo sendo obtido um espectro com energia de feixe de 3,00 MeV, não possível quantificar individualmente os elementos, devido à sobreposição de seus picos.

Tabela 8 – Concentrações elementares obtidas por EDS e RBS para a amostra com filme fino de cromel e Teste t entre as duas técnicas.

	Substrato	Concentração (wt %)	
	Z	Ni	Cr
EDS	6	90,6 ± 0,3	9,39 ± 0,24
	14	90,6 ± 0,6	9,4 ± 0,6
	29	90,2 ± 0,5	9,8 ± 0,5
	50	61 ± 6	39 ± 6
RBS	-	Ni	Cr
		90 ± 6	10,3 ± 0,7
Teste t <i>valor p</i>	Substrato Z (EDS)	Ni	Cr
	6	0,03	0,022
	14	0,12	0,12
	29	0,20	0,20
	50	0,015	0,015

Tabela 9 – Concentrações elementares obtidas por EDS e RBS para a amostra com filme fino de alumel e Teste t entre as duas técnicas.

	Substrato	Concentração (wt %)			
	Z	Ni	Mn	Si	Al
EDS	6	94,7 ± 0,7	3,0 ± 0,5	1,00 ± 0,16	1,17 ± 0,20
	29	95,2 ± 0,4	2,8 ± 0,4	0,77 ± 0,17	1,08 ± 0,09
	50	93,3 ± 0,4	2,5 ± 0,3	2,23 ± 0,15	1,35 ± 0,09
RBS	-	Ni + Mn		Si + Al	
		99 ± 7		1,40 ± 0,07	
Teste t <i>valor p</i>	Substrato Z (EDS)	Ni + Mn		Si + Al	
	6	0,22		0,03	
	29	0,19		0,05	
	50	0,013		0,0020	

Para avaliação das Tabs. 8 e 9, são utilizados os critérios estatísticos, conforme seção 2.4, onde o $valor\ p \geq \alpha$ identifica a compatibilidade dos valores que estão sendo comparados. Note que está sendo utilizado nível de significância $\alpha = 0,05$. Observando as Tabs. 8 e 9, verifica-se que os substratos do elemento Cu ($Z = 29$) utilizados para análise por EDS, mostraram-se compatíveis com as medidas realizadas por RBS quanto à concentração, pois apresentaram $valor\ p \geq \alpha$ para todos os elementos presentes nos filmes cromel e alumel, assim como o substrato de Si ($Z = 14$) usado para análise de amostras com filme fino de alumel. Não verificou-se compatibilidade entre as análises por EDS e RBS para os substratos dos elementos C ($Z = 6$) e Sn ($Z = 50$). Verificou-se também que as amostras avaliadas por EDS que apresentaram maior compatibilidade (maiores $valor\ p$) com RBS com relação ao substrato foi o cobre, que possui número atômico mais

próximo aos números atômicos médios das ligas metálicas cromel ($\bar{Z}_{\text{Chr}} = 27,6$) e alumel ($\bar{Z}_{\text{Alm}} = 27,1$), utilizadas para deposição do filme fino. Isto pode ter ocorrido devido ao fato de que quão mais próximo é o número atômico médio, menor é a correção por número atômico sofrida para se obter os valores de concentração, levando a menores incertezas, provavelmente gerando valores mais acurados para este caso.

Nas Tabs. 10 e 11, apresentam-se a comparação entre as concentrações elementares obtidas por EDS do *bulk* e filme fino depositado por plasma de arco catódico. Os valores dos filmes finos tomados para comparação referem-se as amostras com substrato de cobre, que mostraram maior compatibilidade com a técnica RBS.

Tabela 10 – Concentrações elementares obtidos por EDS do *bulk* e filme fino de cromel, sobre substrato de Cu, e Teste t entre estas medidas.

Cromel			
Elemento	<i>Bulk</i>	Filme Fino	Teste t valor p
Ni	90,3 ± 0,5	90,2 ± 0,5	0,9
Cr	9,72 ± 0,19	9,8 ± 0,5	0,8

Tabela 11 – Concentrações elementares obtidos por EDS do *bulk* e filme fino de alumel, sobre substrato de Cu, e Teste t entre estas medidas.

Alumel			
Elemento	<i>Bulk</i>	Filme Fino	Teste t valor p
Ni	95,1 ± 0,8	95,2 ± 0,4	1,0
Mn	2,02 ± 0,14	2,8 ± 0,4	0,09
Si	1,65 ± 0,04	0,77 ± 0,17	0,013
Al	1,15 ± 0,05	1,08 ± 0,09	0,27

Observando o Teste t na Tab. 10, verificou-se que a composição elementar do filme fino de cromel mostrou não haver diferença significativa com *bulk* da mesma liga, com nível de significância de $\alpha = 0,05$. Para o filme fino de alumel, como apresentado na Tab. 11, o elemento silício mostrou ter diferença significativa em relação à composição no *bulk*, com nível de significância de $\alpha = 0,05$ (5%). Portanto, resultou em valores incompatíveis, o que pode significar que o filme de fato tenha uma composição diferente do cátodo, utilizado para sua deposição.

Na literatura, é relatado que a composição elementar do filme depositado por FCVA reflete a composição do cátodo, embora pequenos desvios possam ser encontrados [4, 25]. Na referência [50], é descrita uma diferença mais significativa entre a composição elementar do cátodo e a concentração no plasma, no caso da presença de elementos não metálicos. Os resultados encontrados neste trabalho se mostram compatíveis com o que é reportado

na referência [50], pois o silício, elemento não metálico, presente na composição do filme de alumel, apresentou diferença significativa com relação ao cátodo, utilizado para sua deposição.

3.3.2 Espessura

As técnicas de EDS e RBS geram como dados de saída, além das concentrações, as espessuras. Assim, é feita a seguir uma breve discussão à respeito das espessuras.

Nas Tabs. 12 e 13, apresentam-se as espessuras obtidas pela técnica EDS, nos diversos substratos, e pela técnica RBS. Para comparação, é realizado o Teste t entre as medidas. Os valores apresentados de EDS correspondem a média ponderada pelo inverso do desvio padrão quadrático dos valores [49] obtidos para as tensões aceleradoras de 11, 15 e 20 kV.

Tabela 12 – Espessuras obtidas por EDS e RBS para as amostras com filme fino de cromel e Teste t entre as duas técnicas.

	$Z_{\text{Substrato}}$	Espessura (nm)
EDS	6	$49,0 \pm 0,7$
	14	$39,1 \pm 1,0$
	29	$39,8 \pm 1,2$
	50	$12,3 \pm 2,0$
RBS	-	46 ± 5
Teste t <i>valor p</i>	$Z_{\text{Substrato}}$ (EDS)	Espessura
	6	0,020
	14	0,007
	29	0,011
	50	0,0012

Tabela 13 – Espessuras obtidas por EDS e RBS para as amostras com filme fino de alumel e Teste t entre as duas técnicas.

	$Z_{\text{Substrato}}$	Espessura (nm)
EDS	6	$26,3 \pm 0,6$
	29	$36,0 \pm 1,8$
	50	$32,9 \pm 1,2$
RBS	-	39 ± 4
Teste t <i>valor p</i>	$Z_{\text{Substrato}}$ (EDS)	Espessura
	6	0,0008
	29	0,13
	50	0,014

Para avaliação das Tabs. 12 e 13, são utilizados os critérios estatísticos, conforme seção 2.4, onde o $\text{valor } p \geq \alpha$ identifica a compatibilidade dos valores que estão sendo

comparados. Note que está sendo utilizado nível de significância $\alpha = 0,05$. Observando as Tabs. 12 e 13, verifica-se que somente o EDS da amostra de substrato de Cu ($Z = 29$) com filme de alumel mostrou compatibilidade com a técnica RBS com relação à espessura.

Na Fig. 31, são apresentadas simulações por Método de Monte Carlo do volume de interação entre o feixe primário do SEM e amostra, feita através do programa *Casino* v.28, mostrando a trajetória dos elétrons primários, para o substrato de C ($Z = 6$) e Sn ($Z = 50$), nas tensões aceleradoras 11 e 20 kV.

(a) Amostra de cromel sobre substrato de C ($Z = 6$) em tensão aceleradora de 11 kV.

(b) Amostra de cromel sobre substrato de Sn ($Z = 50$) em tensão aceleradora de 11 kV.

(c) Amostra de cromel sobre substrato de C ($Z = 6$) em tensão aceleradora de 20 kV.

(d) Amostra de cromel sobre substrato de Sn ($Z = 50$) em tensão aceleradora de 20 kV.

Figura 31 – Simulação Monte Carlo do volume de interação entre o feixe e amostra, através do programa *Casino* v.28, mostrando a trajetória dos elétrons primários. As simulações foram realizadas com uma camada de cromel de 46,0 nm (parte superior cinza) sobre substrato de elemento puro, com incidência normal (90°) de 1000 elétrons e $\Psi = 39,962^\circ$.

Através da Fig. 31, é possível comparar de maneira qualitativa a escala em profundidade do volume de interação em relação às espessuras dos filmes finos. Na Fig. 31b, onde apresenta-se a simulação da amostra de cromel com substrato de mais alto valor atômico, o Sn ($Z = 50$), e na tensão aceleradora mais baixa utilizada, 11kV, a espessura deste filme representa um pouco mais de 10% da profundidade de interação. Para o filme sobre o substrato de mais baixo número atômico utilizado, o C ($Z = 6$), apresentado na Fig. 31a, este valor chega a menos que 3%. Para a tensão aceleradora de 20 kV, apresentada nas Figs. 31d e 31c, a espessura representa cerca de 4% e 1%, respectivamente. Assim, percebe-se a dificuldade da técnica EDS para avaliação das espessuras, utilizando um SEM, considerando o intervalo de tensão aceleradora no qual é frequentemente operado. Portanto, apesar de ter sido encontrado somente um valor de espessura compatível com a técnica RBS, com nível de significância $\alpha = 0,05$, vê-se que é possível, por EDS, ao menos obter a ordem de grandeza da espessura dos casos tratados, quando depositados em substratos de número atômico médio próximo aos dos filmes.

Quanto à espessura e encontrada por AFM, para a amostra de controle de cromel e alumel, obteve-se $e_{Chr} = 64,8 \pm 0,7 \text{ nm}$ e $e_{Alm} = 48,3 \pm 0,8 \text{ nm}$, respectivamente. Conforme discutido na subseção 2.3.1, a amostra de controle é sempre colocada no centro do campo de deposição. Para se ter noção, na deposição do cromel, o campo de deposição foi um círculo com raio de aproximadamente 5,2 cm, já para o alumel, 5,9 cm. Assim, considerando que o plasma, guiado pelo filtro de partículas até o substrato, tenha uma distribuição de intensidade que decaia radialmente [51], espera-se que os valores de espessura obtidos para as amostras de controle sejam apenas máximos, portanto não podendo ser comparadas diretamente aos valores de espessuras obtidos para as amostras avaliadas por RBS e EDS. Esta não uniformidade no campo de deposição também pode levar à diferenças nas medições obtidas por EDS e RBS, já que pode ser relevante o posicionamento radial das amostras no campo de deposição.

Conclusão

Com o intuito de avaliar a identidade em composição elementar de duas ligas metálicas (cromel e alumel), entre os materiais em forma de *bulk* (cátodos) e os respectivos filmes finos depositados por *Filtered Cathodic Vacuum Arc* (FCVA), foram realizadas medidas através da técnica EDS Quantitativo, implementada no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LFF - IFUSP) neste trabalho. Para avaliação dos resultados obtidos por EDS Quantitativo quanto à composição elementar, foi realizado Teste de Hipóteses dado pelo Teste t . Esse procedimento permitiu avaliar a compatibilidade: 1) entre os valores nominais dos cátodos e a respectiva medida por EDS Quantitativo; 2) entre os valores dos filmes finos por RBS e EDS Quantitativo; 3) entre os valores dos cátodos (*bulks*) e seus respectivos filmes finos, ambos por EDS Quantitativo.

Para verificar a reprodutibilidade dos espectros das amostras padrões utilizadas para tomada de dados por EDS, foram obtidos espectros de cada elemento de interesse em 3 dias consecutivos. Verificou-se, nesta inspeção, a necessidade da realização da técnica com a obtenção dos espectros dos padrões (quantitativa) para cada análise, pois obteve-se desvios relativos da d_p que chegaram em até $\approx 10\%$, com coletas de dados feitas com os mesmos parâmetros em diferente dias.

Para análise da composição elementar por EDS Quantitativo dos filmes finos, foram utilizados diferentes substratos, com número atômico baixo (carbono e silício - somente para cromel -), alto (estanho) e próximo (cobre) ao número atômico médio nominal das ligas metálicas cromel e alumel. Para que fossem feitas as análises de modo a obter resultados precisos e acurados, foi realizado polimento dos substratos, assim como análise por EDS Qualitativo para verificar suas composições. Foram realizadas também medidas de Rugosidade R_{pp} (distância pico a pico) e todos os substratos apresentaram valores R_{pp} menores que 100 nm, de acordo com a exigência para EDS Quantitativo, e as análises qualitativas não mostraram presença de contaminantes.

Como proposto neste trabalho, os filmes finos depositados tiveram espessuras e inferior a 100 nm, mais especificamente $e_{Chr} = 64,8 \pm 0,7 \text{ nm}$ para o cromel e $e_{Alm} = 48,3 \pm 0,8 \text{ nm}$ para o alumel.

Na comparação das concentrações elementares dos cátodos (*bulks*) de cromel e alumel entre os valores nominais e obtidos por EDS Quantitativo, verificou-se que não houve evidências de diferença significativa, considerando nível de significância de $\alpha = 0,05$ (5%).

Na comparação entre as concentrações elementares dos filmes finos por RBS e EDS Quantitativos, verificou-se que o substrato mais adequado para análise por EDS

Quantitativo dos filmes cromel e alumel, foi o cobre. Isto pode ter ocorrido devido ao fato de que quão mais próximo é o número atômico médio do substrato com relação ao filme, menor é a correção por número atômico sofrida para se obter os valores de concentração, levando a menores erros, provavelmente gerando valores mais acurados e precisos no caso tratado.

Na comparação entre as concentrações elementares do cátodo (*bulk*) de cromel com o seu respectivo filme fino depositado por FCVA, verificou-se compatibilidade entre os valores de composição elementar obtidos por EDS Quantitativo, com nível de significância de $\alpha = 0,05$ (5%).

Na comparação entre as concentrações elementares do cátodo (*bulk*) de alumel, com o seu respectivo filme fino depositado por FCVA, obtidas por EDS Quantitativo, o elemento silício mostrou haver evidências de diferença significativa, com nível de significância de $\alpha = 0,05$ (5%). Na literatura, é relatado que a composição elementar do filme depositado por FCVA reflete a composição do cátodo, embora pequenos desvios possam ser encontrados [4, 25]. Na referência [50], é descrita uma diferença mais significativa entre a composição elementar do cátodo e a concentração no plasma, no caso da presença de elementos não metálicos. Os resultados encontrados neste trabalho se mostram compatíveis com o que é reportado na referência [50], pois o silício, elemento não metálico, presente na composição do filme de alumel, apresentou diferença significativa com relação ao cátodo, utilizado para sua deposição.

Sugestão de continuidade do trabalho

Uma outra abordagem que pode ser considerada para obtenção das concentrações elementares de filmes finos por EDS Quantitativo pode ser através de ajuste entre curvas experimentais e teóricas de valores de k em função da tensão aceleradora. Essa abordagem pode produzir resultados mais acurados em relação aos que são produtos de análise em uma tensão específica ou de uma média de tensões específicas. Há atualmente programas que são utilizados para este fim, como por exemplo o STRATAGem (<http://www.samx.com/microanalysis/products/stratagem_us.html> - último acesso em 02 de agosto de 2016) ou X-FILM [17], porém não são softwares livres. Assim, vê-se interessante a implementação de um programa capaz de realizar tal tipo de análise.

Com respeito à escolha do substrato para análise de filmes finos por EDS Quantitativo, neste trabalho foi encontrada uma maior compatibilidade com as medidas obtidas por RBS para o substrato de cobre, cujo o número atômico é mais próximo aos valores médios das ligas metálicas utilizadas (cromel e alumel). Devido à ausência de estudos sistemáticos na literatura, deve-se verificar a relevância do número atômico do substrato com relação ao material do filme fino.

Um dos temas centrais deste trabalho se referiu a avaliação da identidade entre as concentrações elementares do filme fino em relação ao cátodo utilizado para sua deposição por FCVA. Na literatura, foi encontrado relatos de desvios nas concentrações dos elementos entre o plasma e o cátodo [50]. Outros aspectos devem ser abordados para melhor entendimento do processo, como por exemplo, o próprio processo de deposição. Durante a deposição, diversos processos podem ocorrer, incluindo remoção do material (*sputtering*) [25], o que pode vir a ser seletivo. Assim, uma melhor investigação deve ser feita com relação a possíveis justificativas de diferenças de concentrações elementares entre filme e o cátodo utilizado para deposição.

Referências

- [1] OHRING, M. *Materials Science of Thin Films*. San Diego: Academic Press, 2001. Citado na página 17.
- [2] FREY, H.; KHAN, H. R. (Ed.). *Handbook of Thin-Film Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Science, 2015. Citado na página 17.
- [3] BUBERT, H. et al. *Surface and Thin-Film Analysis*. Weinheim: Wiley Online Library, 2002. Citado na página 17.
- [4] ANDERS, A. *Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation*. New York, NY: Springer New York, 2008. v. 50. (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, v. 50). Citado 3 vezes nas páginas 17, 63 e 68.
- [5] BROWN, I. Vacuum arc metal plasma production and the transition of processing mode from metal ion beam to dc metal plasma immersion. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 136, n. 1, p. 16–22, 2001. Citado na página 17.
- [6] ANDERS, A. et al. *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. New York, NY: Wiley New York, 2000. v. 8. Citado na página 17.
- [7] WALKOWICZ, J.; BUJAK, J.; ZAVALEYEV, V. The effect of unintentional oxygen incorporation into cr-crn-dlc coatings deposited by mepi method using filtered cathodic vacuum arc carbon and metal plasma. *Problems of Atomic Science and Technology*, v. 6, p. 179–181, 2010. Citado na página 17.
- [8] MARTINS, D. R. et al. Contamination due to memory effects in filtered vacuum arc plasma deposition systems. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 11, p. 1969–1971, 2002. Citado na página 17.
- [9] SINHA, N. et al. Packaging of surface micromachined thin film thermocouples comparison of the resistance arc microwelding technique with wire bonding. *IEEE Transactions on components and packaging technologies*, v. 32, n. 2, p. 252–260, 2009. Citado na página 17.
- [10] GOLDSTEIN, J. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. New York, NY: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 18, 24 e 33.
- [11] HEINRICH, K. F.; NEWBURY, D. *Electron probe quantitation*. New York, NY: Springer Science & Business Media, 1991. Citado na página 18.
- [12] LAVRENT'EV, Y. G.; KOROLYUK, V.; USOVA, L. Second generation of correction methods in electron probe x-ray microanalysis: approximation models for emission depth distribution functions. *Journal of Analytical Chemistry*, Springer, v. 59, n. 7, p. 600–616, 2004. Citado na página 18.
- [13] RINALDI, R.; LLOVET, X. Electron probe microanalysis: A review of the past, present, and future. *Microscopy and Microanalysis*, Cambridge Univ Press, v. 21, n. 05, p. 1053–1069, 2015. Citado na página 18.

- [14] POUCHOU, J.-L. X-ray microanalysis of thin surface films and coatings. *Microchimica Acta*, Springer, v. 138, n. 3-4, p. 133–152, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 30.
- [15] WILLICH, P.; BETHKE, R. Performance and limitations of electron probe microanalysis applied to the characterization of coatings and layered structures. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, Springer, v. 353, n. 3-4, p. 389–392, 1995. Citado na página 18.
- [16] POUCHOU, J.-L.; PICHOT, F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model “PAP”. In: *Electron probe quantitation*. New York, NY: Springer Science & Business Media, 1991. p. 31–75. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 30.
- [17] LLOVET, X.; MERLET, C. Electron probe microanalysis of thin films and multilayers using the computer program xfilm. *Microscopy and Microanalysis*, Cambridge Univ Press, v. 16, n. 01, p. 21–32, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 69.
- [18] ANDERS, A. et al. Pressure ionization: its role in metal vapour vacuum arc plasmas and ion sources. *Plasma Sources Science and Technology*, IOP Publishing, v. 1, n. 4, p. 263, 1992. Citado na página 21.
- [19] ANDERS, A. Cathodic arc plasma deposition. *Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California*, 2005. Citado na página 21.
- [20] AKSENOV, I. et al. Plasma flux motion in a toroidal plasma guide. *Plasma physics and controlled fusion*, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 761, 1986. Citado na página 22.
- [21] ALTERKOP, B. A. et al. Propagation of vacuum arc plasma beam in a toroidal filter. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, IEEE, v. 24, n. 6, p. 1371–1377, 1996. Citado na página 22.
- [22] SANDERS, D. M.; BOERCKER, D. B.; FALABELLA, S. Coating technology based on the vacuum arc—a review. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, IEEE, v. 18, n. 6, p. 883–894, 1990. Citado na página 22.
- [23] BROWN, I. G. *The physics and technology of ion sources*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2004. Citado na página 22.
- [24] ANDERS, A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 93, n. 2, p. 158–167, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 41.
- [25] BROWN, I. G. Cathodic arc deposition of films. *Annual review of materials science*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 28, n. 1, p. 243–269, 1998. Citado 4 vezes nas páginas 22, 63, 68 e 69.
- [26] WIESENDANGER, R. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. Citado na página 22.
- [27] SALVADORI, M. C. *Apostila da 1 Aula do curso PGF5205 - Microscopia de Força Atômica e Tunelamento*. São Paulo, SP, 2012. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/Lotus/PGF5205/>>. Acesso em: 08 de janeiro de 2014. Citado na página 22.

- [28] JEOL USA, Inc. *A Guide to Scanning Microscope Observation*. USA, 2015. Disponível em: <http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=1&Command=Core_Download&language=en-US&PortalId=2&TabId=320>. Acesso em: 07 de Abril de 2016. Citado na página 25.
- [29] JERCINOVIC, M. J. et al. Trace analysis in EPMA. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, v. 32, p. 012012, mar 2012. Citado na página 25.
- [30] NEWBURY, D. E. Standardless quantitative electron-excited x-ray microanalysis by energy-dispersive spectrometry: What is its proper role? *Microscopy and Microanalysis*, v. 4, n. 6, p. 585–597, 1998. Citado na página 27.
- [31] TRINCAVELLI, J.; LIMANDRI, S.; BONETTO, R. Standardless quantification methods in electron probe microanalysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 101, p. 76–85, 2014. Citado na página 27.
- [32] LIMANDRI, S. P. et al. Standardless quantification by parameter optimization in electron probe microanalysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 77, p. 44–51, 2012. Citado na página 27.
- [33] NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning*, v. 35, n. 3, p. 141–168, 2013. ISSN 01610457. Citado na página 27.
- [34] HEINRICH, K. F. J. Strategies of electron probe data reduction. In: *Electron probe quantitation*. New York, NY: Springer Science & Business Media, 1991. p. 09–18. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 31.
- [35] CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. [S.l.]: Academic Press, 1978. 378–384 p. Citado na página 31.
- [36] MAYER, M. Ion beam analysis of rough thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 194, n. 2, p. 177–186, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- [37] TABANICKS, M. H. *Análise de filmes finos por PIXE e RBS*. São Paulo, SP, 1997. Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/pixe&rbs.pdf>>. Acesso em: 16 de Junho de 2016. Citado na página 32.
- [38] PEREIRA, A. H. A. *RT-ATCP-02 Limpeza Ultra-Sônica overview e estado da arte*. São Carlos, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.atcp.com.br/imagens/produtos/ceramicas/artigos/RT-ATCP-02.pdf>>. Citado na página 33.
- [39] HORCAS, I. et al. Wsxm: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, v. 78, n. 013705, 2007. Citado na página 34.
- [40] JEOL USA, Inc. *What is Magnification?* USA, 2015. Disponível em: <http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=1027&Command=Core_Download&language=en-US&PortalId=2&TabId=320>. Acesso em: 04 de Maio de 2016. Citado na página 43.

- [41] National Institute of Standards and Technology. *Material Measurement Laboratory: DTSA-II*. 2015. Disponível em: <http://www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/index.html>. Acesso em: 29 de maio de 2015. Citado na página 43.
- [42] WALDO, R. A. An iteration procedure to calculate film compositions and thicknesses in electron-probe microanalysis. In: MICROBEAM ANALYSIS SOCIETY. *Proceedings of the 23rd Annual Conference of the Microbeam Analysis Society*. [S.l.]: San Francisco Press, 1988. p. 310 – 314. Citado na página 43.
- [43] WALDO, R. A. *GMR Film*. 1995. Disponível em: <http://www.amc.anl.gov/anlsoftwarelibrary/02-MMSLib/XEDS/GMRFILM/>. Acesso em: 04 de Maio de 2016. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 76.
- [44] WALDO, R. A.; MILITELLO, M. C.; GAARENSTROOM, S. W. Quantitative thin-film analysis with an energy-dispersive x-ray detector. *Surface and interface analysis*, Wiley Online Library, v. 20, n. 2, p. 111–114, 1993. Citado na página 43.
- [45] Thermo Electro, Corp. *Noran System SIX*. USA, 2003. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/>. Acesso em: 22 de Julho de 2016. Citado na página 44.
- [46] LEVINE, D. M. et al. *Statistics for managers using MS Excel*. New Jersey: Prentice Hall, 2011. Citado na página 48.
- [47] DROUIN, D. et al. Casino v2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning*, Wiley Online Library, v. 29, n. 3, p. 92–101, 2007. Citado na página 52.
- [48] KYSER, D.; MURATA, K. Quantitative electron microprobe analysis of thin films on substrates. *IBM Journal of Research and Development*, IBM, v. 18, n. 4, p. 352–363, 1974. Citado na página 53.
- [49] VUOLO, J. H. *Fundamentos da Teoria de Erros*. São Paulo: Edgard Blucher, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 64.
- [50] SASAKI, J.; BROWN, I. G. Ion spectra of vacuum arc plasma with compound and alloy cathodes. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 66, n. 11, p. 5198–5203, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 63, 68 e 69.
- [51] ANDERS, S. et al. Plasma distribution of cathodic arc deposition systems. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 79, n. 9, p. 6785–6790, 1996. Citado na página 66.
- [52] Digital Instruments Veeco Metrology Group. *Command Reference Manual - Software Version 5.12 r3*. Santa Barbara, California, 2002. Citado na página 75.
- [53] FOURNELLE, J. *Geology 777 Software Files for Downloading from my site*. 2014. [Http://www.geology.wisc.edu/johnf/g777/777Software.html](http://www.geology.wisc.edu/johnf/g777/777Software.html). Acesso em: 28 de Junho de 2016. Citado na página 76.

Apêndices

APÊNDICE A – SPM - AFM:

Correção para medida de espessura

É de praxe aplicar uma correção em tempo real, enquanto é feito a varredura para corrigir a inclinação da amostra, chamada de *Real Time Planefit - Line*. No momento da varredura, a cada linha, é tomada a inclinação e a média do eixo-Z e subtraída de cada ponto na linha escaneada [52]. Esta correção gera perfis de imagem como mostrado na Fig. 32. Assim, mede-se H , V e θ nas curvas de perfil e calcula-se a espessura e através da Eq. A.1.

Figura 32 – Correção de espessura em SPM - AFM.

$$e = H \sin \theta + V \cos \theta \quad (\text{A.1})$$

APÊNDICE B – Software utilizado: GMR Film

Este apêndice é destinado à usuários do *software* GMR Film.

Para execução do *software* GMR Film [43], por ser um programa antigo, pode ser necessário um emulador de DOS [53]. A seguir, são descritos os procedimentos para seu uso.

Para análise de filmes, como ilustra a Fig. 33, deixe como está pré-definido em (1). Na inserção de parâmetros indicada por (2), é possível obter a composição elementar e espessura através da inserção dos valores de k experimentais ("c") ou inseri-la para cada elemento e obter os valores de k simulados ("k"). Optando pela primeira opção, prossegue-se inserindo em (3) o *Take-Off Angle* Ψ .

```

Main Cpu Video Sound Dos Capture Drive
Z:\>SET BLASTER=A220 17 D1 H5 T6
Z:\>mount c c:\gmrfilm
Drive C is mounted as local directory c:\gmrfilm\
Z:\>c:
C:\>gmrfilm

Type (H)elp for information on the program, otherwise hit Enter key:
Print primary and secondary x-ray intensity data (def=N)?
This is a film (F) or bulk (B) analysis (def.=F)? (1)

Include continuum fluorescence correction?
Note: Not recommended for Bastin Scanning'86 (B)
or Packwood (P) phi(z) models (def.=Y)-->

To calculate k-ratios enter 'K' or 'k';
To calculate compositions enter 'C' or 'c' (def=C): (2)

Observe or change mass absorption coefficients (n)?
Enter take-off angle (default=40 degrees) : (3)
  
```

Figura 33 – Execução do GMR Film - etapa 1.

Como ilustra a Fig. 34, optando pela análise por uma tensão de feixe para os dados inseridos, insere-se em (4) o valor de tensão. A partir de (5), está apresentado um exemplo de análise com um filme sobre um substrato (2 camadas), sendo que tanto na camada do filme, quanto do substrato, tem-se somente um elemento. Em (6), insere-se os símbolos de cada elemento junto a linha utilizada para análise. Se o elemento possui so-

```

Main Cpu Video Sound Dos Capture Drive
Enter take-off angle (default=40 degrees) :
Choices of phi(rz) models are :

    Bastin's    Scanning    (1986)    (b)
    "           Scanning    (1998)    (c)
Pouchou, Pichoir (PAP) Scanning (1998) (e)
or Packwood's MAS      (1986)    (p)
                        Choose (default=e) :

Is this a one condition (voltage) analysis (y)?

Enter the beam voltage (Eo) in kV (def.=15): (4)

Number of layers (count substrate as 1) : 2
Number of elements in layer 1 : 1 (5)
Number of elements in the substrate : 1

Enter elements, x-ray lines, options. (e.g. FeKa,c)

Type H(lp) anytime for detailed instructions on
entering element,xray data; otherwise hit Enter key now -->

Symbol, x-ray for layer 1 element 1 : NiKa (6)
Symbol, x-ray for substrate element 1 : C Ka
  
```

Figura 34 – Execução do GMR Film - etapa 2.

mente um caractere, o símbolo do elemento e sua linha devem ser espaçados.

Como ilustra a Fig. 35, em (7), insere-se a densidade do elemento da camada, que será utilizada para cálculo da espessura em unidades de comprimento, já que através dos valores de k , o valor de saída se dá em unidades de massa por área ($\rho \cdot t$). Em (8), ve-se que é possível fixar a composição e espessura das camadas e do substrato. Caso essa opção não seja utilizada, insere-se os valores de k para cada elemento em cada camada em (9).

```

Main Cpu Video Sound Dos Capture Drive
Number of layers (count substrate as 1) : 2
Number of elements in layer 1      : 1
Number of elements in the substrate : 1

Enter elements, x-ray lines, options. (e.g. FeKa,c)

Type He(lp) anytime for detailed instructions on
entering element,xray data; otherwise hit Enter key now -->

Symbol, x-ray for layer 1      element 1 : NiKa
Symbol, x-ray for substrate    element 1 : C Ka

Layer densities are used solely to convert thicknesses
in ug/cm^2 to Angstroms; they have no effect on the results.

Approximate layer 1 density (gm/cm^3): 8.91 (7)

Fix composition and thickness of layer 1? (n): (8)
Fix composition of substrate? (n) :

k-ratio for layer 1 element Ni = 0.00000 new value : 0.3 (9)
k-ratio for substrate element C = 0.00000 new value : 0.5

```

Figura 35 – Execução do GMR Film - etapa 3.

Na Fig. 36, é mostrado um exemplo de saída após inserção dos parâmetros no programa GMR Film.

Figura 36 – Exemplo de valores de saída do GMR Film.

Anexos

ANEXO A – Dados das amostras: k dos elementos dos filmes finos

Tabela 14 – Valores de k da linha K_α para as amostras com filmes finos de cromel sobre os vários substratos, tomados à $\Psi = 40^\circ$.

	11kV		15kV		20kV			11kV		15kV		20kV	
	Ni	Cr	Ni	Cr	Ni	Cr		Ni	Cr	Ni	Cr	Ni	Cr
Carbono	0.3663	0.0244	0.1252	0.0112	0.0641	0.0054	Silício	0.2938	0.0212	0.1167	0.0106	0.064	0.0058
	0.3532	0.0245	0.1247	0.0105	0.0636	0.0055		0.3059	0.0168	0.1216	0.0116	0.0573	0.0055
	0.3682	0.025	0.1267	0.0119	0.0626	0.0057		0.279	0.0196	0.1189	0.0103	0.059	0.0061
	0.3592	0.0242	0.125	0.0122	0.0621	0.0056		0.3093	0.0241	0.1059	0.0104	0.0592	0.0063
	0.3473	0.0249	0.1217	0.0117	0.0634	0.0055		0.3137	0.0202	0.1008	0.0069	0.0623	0.0067
	0.343	0.0267	0.1215	0.0118	0.0621	0.0055		0.3092	0.022	0.108	0.0091	0.0642	0.0038
	0.3433	0.0249	0.1358	0.0117	0.0658	0.0056		0.2916	0.0202	0.1067	0.0097	0.0646	0.0058
	0.3361	0.0256	0.1344	0.0112	0.0673	0.0057		0.277	0.0221	0.1161	0.0108	0.063	0.0057
Cobre	0.3528	0.0264	0.1324	0.0113	0.0656	0.0052	Estanho	0.3054	0.0202	0.1187	0.0093	0.0628	0.0053
	0.2968	0.0226	0.129	0.0125	0.0704	0.0064		0.0433	0.0235	0.0574	0.014	0.0061	0.0071
	0.3004	0.0196	0.1319	0.0112	0.0716	0.0075		0.1286	0.0255	0.0371	0.0139	0.0088	0.0056
	0.2946	0.0238	0.1295	0.014	0.0706	0.0066		0.2054	0.0257	0.0895	0.015	0.0113	0.0072
	0.3079	0.0301	0.1173	0.0119	0.072	0.0075		0.0855	0.0285	0.0413	0.0135	0.0168	0.0076
	0.331	0.0265	0.1209	0.0116	0.0711	0.0069		0.0806	0.0265	0.0356	0.0132	0.0128	0.0085
	0.3189	0.0272	0.1268	0.0154	0.0741	0.0064		0.0419	0.0316	0.0358	0.0129	0.0159	0.0086
	0.3294	0.0308	0.134	0.0128	0.0756	0.0069		0.0929	0.0276	0.0279	0.0151	0.018	0.0087
	0.3273	0.0267	0.1301	0.0122	0.0823	0.008		0.047	0.0278	0.0164	0.013	0.0131	0.0087
	0.3436	0.0237	0.1343	0.0114	0.0796	0.008		0.1095	0.0289	0.0125	0.0144	0.0072	0.0086

Tabela 15 – Valores de k da linha K_α para as amostras de filmes finos de alumel sobre os vários substratos, tomados à $\Psi = 40^\circ$.

	11kV				15kV				20kV			
	Ni	Mn	Si	Al	Ni	Mn	Si	Al	Ni	Mn	Si	Al
Carbono	0.2042	0.0036	0.0006	0.0008	0.07	0.002	0.0006	0.0002	0.0345	0.0008	0.0004	0.0003
	0.17	0.0025	0.0004	0.0004	0.0687	0.0026	0.0006	0.0004	0.0336	0.0013	0.0003	0.0004
	0.1909	0.003	0.0006	0.0008	0.0644	0.0027	0.0003	0.0007				
	0.197	0.0056	0.0009	0.001	0.0691	0.0015	0.0004	0.0004	0.0315	0.0006	0.0004	0.0004
	0.2003	0.0053	0.0007	0.0007	0.0625	0.0021	0.0005	0.0007	0.0318	0.0007	0.0001	0.0003
	0.1824	0.0061	0.0006	0.0005	0.0697	0.0024	0.0003	0.0006	0.0305	0.0002	0.0004	0.0002
	0.1996	0.0045	0.0009	0.0005	0.0657	0.0011	0.0005	0.0004	0.0374	0.0006	0.0002	0.0004
	0.1952	0.0031	0.0008	0.0008	0.0668	0.0017	0.0006	0.0005	0.0337	0.0009	0.0001	0.0002
Cobre	0.1884	0.0054	0.0006	0.001	0.0677	0.0016	0.0004	0.0006	0.0352	0.0008	0.0002	0.0003
	0.231	0.0052	0.0011	0.0014	0.1109	0.0024	0.0009	0.0013	0.0615	0.0022	0.0005	0.0009
	0.2171	0.004	0.0008	0.0011	0.1129	0.0023	0.001	0.0012	0.0611	0.0017	0.0008	0.0009
	0.2498	0.0036	0.0007	0.0011	0.1092	0.0033	0.0013	0.0011	0.0626	0.001	0.0002	0.0009
	0.2945	0.0069	0.0005	0.0012	0.1035	0.003	0.0007	0.001	0.0634	0.0032	0.0005	0.0008
	0.3034	0.0048	0.0009	0.0014	0.1039	0.0036	0.0004	0.001	0.0592	0.0022	0.0007	0.001
	0.3153	0.0051	0.0015	0.0013	0.0995	0.002	0.0011	0.001	0.0621	0.0017	0.0006	0.0012
	0.2857	0.0053	0.0012	0.0016	0.1286	0.0022	0.0007	0.0009	0.071	0.0029	0.0005	0.001
Estanho	0.2956	0.0075	0.0014	0.0013	0.1314	0.0059	0.0006	0.001	0.0707	0.0025	0.0002	0.0011
	0.2738	0.006	0.0007	0.0013	0.1284	0.0031	0.0003	0.0014	0.0709	0.0024	0.0004	0.001
	0.2331	0.0046	0.0018	0.0014	0.1027	0.0029	0.0017	0.0012	0.0609	0.0009	0.0019	0.001
	0.2253	0.0043	0.0021	0.0013	0.1044	0.0022	0.0023	0.0011	0.0609	0.0011	0.0019	0.0012
	0.2211	0.0051	0.0016	0.0016	0.1035	0.0045	0.0025	0.0016	0.0554	0.001	0.0021	0.0013
	0.2859	0.0071	0.0021	0.0019	0.1002	0.0047	0.002	0.0012	0.0573	0.0014	0.0016	0.0012
	0.2903	0.007	0.0025	0.0017	0.1037	0.0011	0.0017	0.001	0.06	0.0009	0.0021	0.0013
	0.2839	0.0086	0.0022	0.0015	0.1022	0.0027	0.0018	0.0013	0.0594	0.0011	0.0019	0.0015
	0.2527	0.0083	0.0025	0.0018	0.1147	0.0032	0.0018	0.0011	0.0631	0.0018	0.002	0.0016
	0.2449	0.0064	0.0024	0.0014	0.1172	0.0031	0.002	0.0015	0.0628	0.0014	0.0022	0.0014
	0.251	0.0062	0.0024	0.0016	0.1228	0.0017	0.0023	0.0011	0.0647	0.0011	0.0019	0.0015