

THIAGO LOPES BERALDO

Crescimento e caracterização de filmes finos metálicos amorfos

Thiago Lopes Beraldo

Crescimento e caracterização de filmes finos metálicos amorfos

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos

Coorientador (a): Dr. Jefferson Bettini

B483c	Beraldo, Thiago Lopes Crescimento e caracterização de filmes finos metálicos amorfos / Thiago Lopes Beraldo – Guaratinguetá, 2021. 49 f. : il. Bibliografia: f. 42-46 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021. Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Bettini 1. Filmes finos. 2. Microscopia eletrônica. 3. Metais Oxidação anódica. I. Título.
-------	---

CDU 620.1

THIAGO LOPES BERALDO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. José Vitor Cândido de Souza
Coordenador

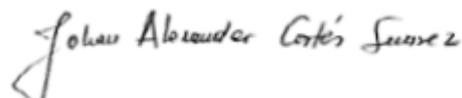
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. SÉRGIO FRANCISCO DOS SANTOS
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
UNESP-FEG



Prof. Dr. JOHAN ALEXANDER CORTÉS SUÁREZ
UNESP-FEG

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, *André e Léia*, ao meu irmão, *Lucas*, e a *Isabelle*, por todo apoio, suporte e conselhos, não apenas neste trabalho, mas durante todo o período de graduação;

ao meu orientador, *Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos* que me acompanhou durante esta jornada e o com o qual pude aprender muito e devo grande parte do meu desenvolvimento durante a graduação;

ao meu coorientador, *Dr. Jefferson Bettini*, e todos os funcionários do CNPEM que me auxiliaram imensamente e tornaram possível a realização deste trabalho;

aos meus amigos de turma e de república, por toda a ajuda, conselhos e aprendizados durante este período;

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e capacidade no atendimento.

RESUMO

Metais amorfos são materiais que têm sido intensivamente estudados por apresentarem interessantes propriedades físicas, entre elas principalmente resistência a corrosão e fadiga, possibilitando assim a sua aplicação em diferentes áreas. Neste trabalho, foram crescidos filmes finos amorfos de cobre-zircônio variando a composição de cada elemento e assim obtendo uma série de amostras para posterior análise. Os filmes finos foram crescidos através do método de *sputtering* com codeposição, visando um estudo do grau de amorfização, do grau de oxidação, da rugosidade e resistência elétrica dos filmes em função da composição. Entre os resultados obtidos têm-se que variando a composição de zircônio de 0 a 100% a taxa de crescimento varia linearmente de acordo com a potência aplicada no *sputtering*. A taxa de oxidação aumenta em função da composição de zircônio. Os filmes apresentaram estruturas amorfas para quase todas as composições, exceto para as composições mais ricas em cobre. Os filmes apresentaram rugosidade quadrática média em torno 0,5 nm, caracterizando uma superfície planar e regular, exceto para os filmes mais ricos em cobre. Os filmes ricos em cobre apresentaram um comportamento ôhmico enquanto os filmes mais ricos em zircônio apresentaram um comportamento não ôhmico. Esta análise abrangente de uma série de propriedades permite comparar as diferentes composições e entender como essas composições podem ser aplicadas de acordo com suas características.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes finos. Metais amorfos. Cobre-zircônio. Amorfização. Microscopia eletrônica.

ABSTRACT

Metallic glasses are materials that have been intensively studied for presenting interesting physical properties, among them mainly corrosion and fatigue resistance, which enable their application in different areas. In this work, amorphous copper-zirconium thin films were grown by varying the composition of each element and thus obtaining a series of samples for further analysis. The thin films were grown by the sputtering method with codeposition, aiming to study the amorphization degree, the oxidation degree, the roughness, and the electrical resistance of the films as a function of the composition. The results obtained shows that varying the zirconium composition from 0 to 100% the growth rate varies linearly according to the applied sputtering power. The oxidation rate increases as a function of zirconium composition. The films showed amorphous structures for almost all compositions except for the most copper-rich compositions. The films showed average quadratic roughness around 0.5 nm, characterizing a planar and regular surface, except for the most copper-rich films. The copper-rich films exhibited ohmic behavior while the zirconium-rich films exhibited non-ohmic behavior. This analysis of a range of properties allows to compare the different compositions and understand how these compositions can be applied according to their characteristics.

KEYWORDS: Thin films. Metallic glass. Copper-zirconium. Amorphization degree. Electron microscopy.

SUMÁRIO

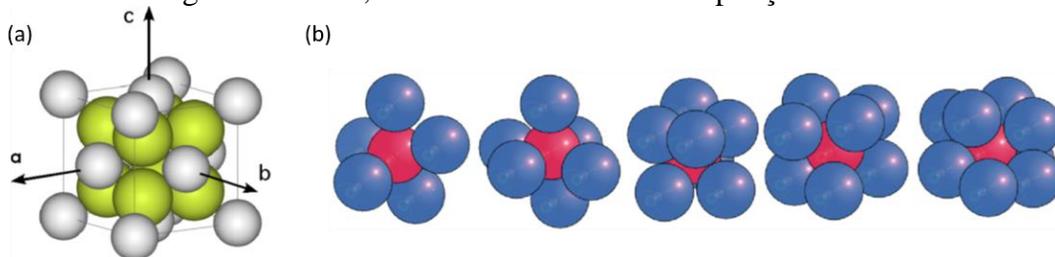
1	INTRODUÇÃO	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1	CRESCIMENTO DE FILMES FINOS	10
2.1.1	Sputtering	10
2.1.2	Diagrama de transformação de fases	12
2.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	13
2.2.1	Microscopia eletrônica de transmissão	13
2.2.2	Microscopia de força atômica	15
3	OBJETIVOS	17
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4	MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1	CRESCIMENTO DOS FILMES	18
4.2	CARACTERIZAÇÃO	20
4.2.1	Amorfização	21
4.2.2	Rugosidade quadrática média	23
4.2.3	Medida elétrica	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	CRESCIMENTO, COMPOSIÇÃO E OXIDAÇÃO	25
5.2	ANÁLISE DO GRAU DE AMORFIZAÇÃO	29
5.3	RUGOSIDADE	35
5.4	MEDIDA ELÉTRICA	38
6	CONCLUSÕES	40
	REFERÊNCIAS	42
	APÊNDICE A	47

1 INTRODUÇÃO

Materiais amorfos são uma classe de materiais que tem grande interesse tecnológico, estes materiais passaram a ser estudados de forma mais intensa a partir de meados de 1960, inicialmente com Scott estudando o empacotamento aleatório de esferas (SCOTT, 1962; SCOTT; KILGOUR, 1969), e o estudo teórico de Bernal (1959) com a estrutura dos líquidos. Neste mesmo período foram publicados os primeiros trabalhos descrevendo os metais amorfos, que são materiais geralmente obtidos através do resfriamento ultrarrápido de ligas metálicas, impedindo assim a organização dos átomos em estruturas cristalinas. Entre estes primeiros trabalhos pode ser destacado Klement, Willens e Duwez (1960), no qual foi sintetizado um metal amorfo de ouro e silício, na proporção específica de Au75%Si25%, assim como Chen e Turnbull (1969) e Chen (1974), que exploraram a formação e a estabilidade de metais amorfos.

Os materiais amorfos são definidos por não apresentarem uma ordem de longo alcance entre os átomos, sendo estes posicionados de uma forma aleatória na estrutura. Diferentemente dos materiais cristalinos, através dos quais a posição dos átomos pode ser determinada baseando-se nas simetrias das redes de Bravais, grupos pontuais e grupos espaciais, no caso dos materiais amorfos existe outro modelo matemático de arranjo atômico que descreve a posição dos átomos, devido a essa aleatoriedade (CULLITY; STOCK, 2001; STACHURSKI, 2011). Essa diferença fica representada na Figura 1, na qual uma estrutura cristalina genérica está ilustrada (Figura 1(a)), junto de exemplos de clusters com diferentes números de átomos ligando-se entre si e sem uma ordem de repetição (Figura 1(b)).

Figura 1 - (a) Exemplo de estrutura cristalina genérica e (b) exemplos de clusters com átomos se ligando entre si, mas sem uma ordem de repetição definida.



Fonte: Stachurski (2011)

Nas estruturas amorfas, apesar de não existir uma ordem de longo alcance, ordens de médio e curto alcance podem estar presentes, assim como nas nanopartículas, como mostrado por Sheng (2006) e Gammer (2017). Entre os materiais que possuem estruturas amorfas podem ser citados os vidros, diversos polímeros e os metais amorfos. Desta forma o estudo destes

materiais ainda é desafiador e de grande interesse tecnológico, uma vez que uma grande variedade de propriedades pode ser obtida de acordo com o processamento e microestrutura de cada material (STACHURSKI, 2011; INOUE, 1998).

Para a obtenção de materiais amorfos existem alguns fatores que definem e facilitam a formação desse tipo de estrutura. Essa capacidade de formação de um metal com estrutura amorfa é definida como habilidade de formação de vidros (HFV) e entre os fatores que refletem diretamente nesta definição estão a quantidade de elementos presentes na liga, de forma que quanto maior o número de elementos a probabilidade de se obter uma estrutura amorfa aumenta, a taxa crítica de resfriamento (geralmente em torno de 10^6 K/s para obtenção de metais amorfos), a diferença entre os tamanhos atômicos dos elementos, a quantidade de ligações entre esses elementos, entre outros. Estes fatores já foram citados e analisados em diversos estudos, entre eles Suryanarayana e Inoue (2018) e Johnson (1999), possibilitando assim tomar como base para que novas ligas de metais amorfos possam ser obtidas a partir do conhecimento dos seus elementos constituintes.

Além dos metais amorfos na forma de *bulk*, uma alternativa para obtenção destes materiais é na forma de filmes finos, neste caso as principais formas de obtenção são através do crescimento destes filmes pela técnica de *sputtering* ou da evaporação térmica, podendo ser obtidos filmes com poucos nanômetros de espessura e que atualmente se mostram com potenciais aplicações de grande interesse tecnológico, modificando a superfície dos materiais bases, como por exemplo dispositivos biomédicos, dispositivos micro eletro mecânicos (MEMS), aplicações estruturais, entre outros (INOUE; TAKEUCHI, 2010; EGAMI *et al*, 2003).

Entre algumas das propriedades que geralmente podem ser encontradas nos filmes finos metálicos amorfos estão boas resistência a corrosão e ao desgaste, estabilidade térmica, elevada resistência mecânica e hidrofobicidade (EGAMI *et al*, 2003; YIU *et al*, 2020; ZITEK *et al*, (2018). Estas propriedades variam de acordo com os elementos que compõe o filme, além disso a porcentagem em composição de cada elemento de um filme é de extrema importância para o controle e adaptação de propriedades, sendo esta inclusive uma vantagem dos filmes com relação aos materiais na forma de *bulk*, pois essa variação composicional pode ser controlada de forma precisa podendo maximizar as propriedades desejadas.

Os materiais amorfos por apresentarem uma estrutura sem periodicidade conseqüentemente não apresentam defeitos típicos de materiais cristalinos, tais como a presença de contornos de grão e discordâncias. Com isso, a formação de trincas é dificultada e há um aumento da resistência a fadiga, por exemplo. No caso dos metais amorfos geralmente a

falha acontece por cisalhamento. À temperatura ambiente, os comportamentos de deformação dos vidros metálicos são controlados por bandas de cisalhamento, que são tipos de fluxo viscoso localizado. As bandas de cisalhamento são muito diferentes das bandas de deslizamento formadas via discordâncias em ligas cristalinas, e resultam em comportamentos mecânicos especiais de vidros metálicos (ZHOU, 2018).

Na literatura existem estudos que mostram a formação de metais amorfos para diversas ligas metálicas, grande parte desses estudos tratam de materiais obtidos na forma de *bulk*, enquanto os estudos envolvendo filmes finos, com espessuras na ordem de 1 a 100 nm, desses metais são relativamente recentes. Entre as ligas presentes na literatura e que formam metais amorfos podem ser citados os sistemas Pd–Cu–Si, Zr–Al–Ni–C, Cu–Zr–Al, Zr–Ti–Ni (WANGA; DONGB; SHE, 2004; LOFFLER, 2003).

Se tratando do sistema Cu–Zr, Cheung e Shek (2007) mostraram que para *bulks* nas composições como Cu50%Zr50% pode ser obtida a fase amorfa, desta forma foi decidido estudar as diferentes composições do sistema Cu–Zr na forma de filmes finos. Assim, o foco deste trabalho é o crescimento por *sputtering* de filmes finos do sistema Cu–Zr, a caracterização por diversas técnicas e consequente análises visando-se entender suas propriedades físicas para diferentes composições.

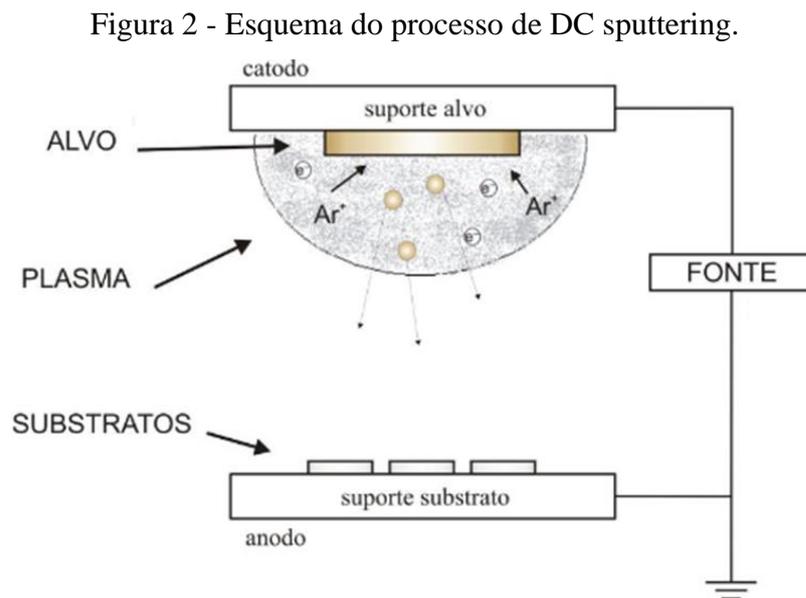
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

2.1.1 *Sputtering*

O processo de *sputtering* é um método de deposição física de vapor no qual o material a ser depositado é bombardeado por partículas de tamanho atômico (normalmente íons de argônio) que fazem os átomos superficiais do alvo serem ejetados e estes átomos se posicionam sobre um substrato caracterizando o crescimento do filme (OHRING, 1992).

Neste trabalho será abordada a técnica de *DC sputtering*. O princípio de funcionamento desta técnica está ilustrado na Figura 3.



Fonte: Scheidt (2014)

O processo todo acontece em uma câmara submetida ao vácuo onde ficam posicionados o(s) alvo(s) e o(s) substrato(s). Nesta câmara é inserido um gás (normalmente argônio) e aplicado um campo elétrico de corrente contínua (DC) entre dois eletrodos (o alvo, catodo e o substrato, anodo). Este campo elétrico gera um plasma do gás de trabalho onde estão presentes íons que são acelerados em direção ao alvo e através da transferência de energia cinética na colisão entre estes íons e o alvo são ejetados átomos do alvo que são depositados no substrato.

Como resultado da colisão, elétrons secundários são gerados e estes auxiliam na manutenção do plasma dando continuidade ao processo (OHRING, 1992).

Como forma de otimizar o processo, pode ser aplicado um campo magnético próximo ao alvo, isto faz com que os elétrons secundários fiquem confinados próximos ao alvo e assim a probabilidade destes elétrons colidirem com os átomos de gás ocasionando sua ionização é maior, conseqüentemente resultando em um plasma mais denso e uma deposição mais eficiente. Este processo é denominado “*Magnetron Sputtering*” (SAFI, 2000).

O *sputtering* é uma técnica bastante utilizada para o crescimento de filmes finos pela sua relativa simplicidade e por permitir a otimização das propriedades físicas a serem obtidas através do controle dos parâmetros utilizados durante a deposição. Entre os parâmetros principais que podem ser controlados e influenciam diretamente nas propriedades obtidas podem ser citados a pressão da câmara, a potência aplicada em cada alvo (controlando assim a taxa de deposição), o tempo de deposição e a distância entre o alvo e o substrato (MATTOX, 2010).

Ao ser utilizado mais de um alvo, pode ser realizada a codeposição, fator que será bastante explorado neste trabalho. A codeposição permite obter um filme com estrutura homogênea, sem a divisão em várias camadas como ocorre ao se depositar com um alvo por vez. Além disso, alterando a potência aplicada em cada alvo, a composição do filme pode ser variada apenas controlando este fator (MATTOX, 2010; GLOCKER; SHAH, 2002). Quando se trata da codeposição, quanto maior a potência aplicada, uma maior taxa de deposição está presente e a tendência de se obter um filme com estrutura amorfa aumenta, pelo fato do tempo disponível para os átomos se organizarem ser menor (GLOCKER; SHAH, 2002).

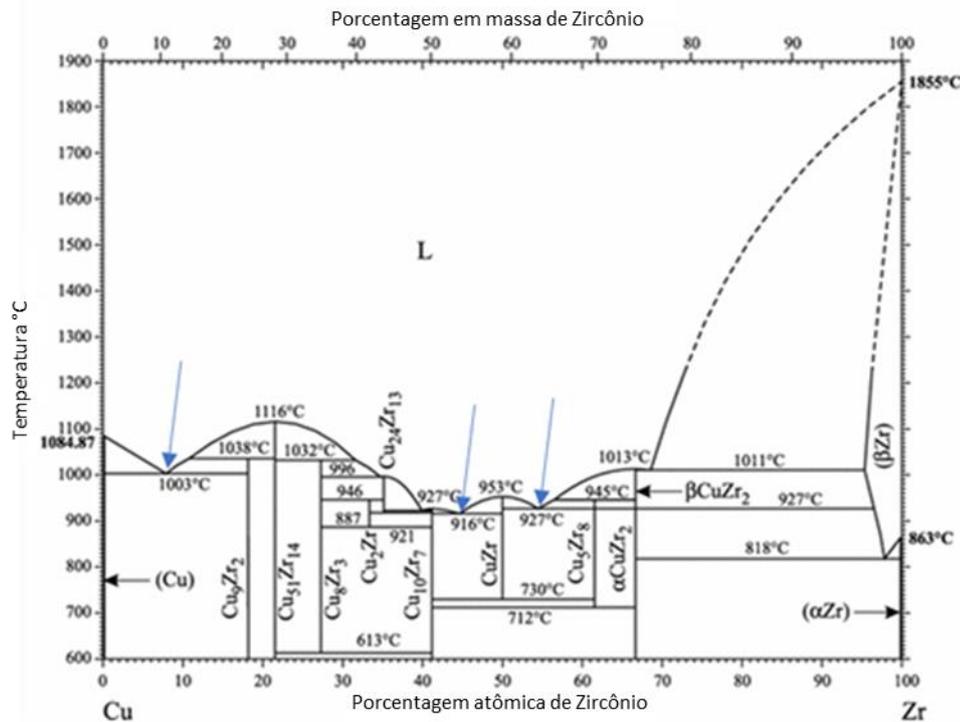
Os átomos direcionados ao substrato onde se depositam possuem uma energia cinética, este fator pode fazer com que os átomos sejam aderidos e penetrem no substrato, nestes casos uma posterior remoção entre o filme e o substrato é dificultada. Para resolver este problema uma alternativa é utilizar uma camada de sacrifício, que atua inibindo essa adesão filme/substrato e pode ser removida após o processo.

Ao se tratar do sistema Cu-Zr, o calor de mistura entre os dois elementos é negativo (-23kJ/mol), fator que influencia diretamente na formação de estruturas amorfas através da codeposição (CHEN *et al*, 2009). Desta forma, mesmo com o sistema apresentando apenas dois elementos, estruturas amorfas podem ser obtidas em diferentes composições, algumas destas composições já foram relatadas na literatura por Chen *et al* (2009), Xu *et al* (2018) e Xu *et al* (2020), sendo a mais estudada até o momento a composição de Cu50%Zr50%.

2.1.2 Diagrama de transformação de fases

O diagrama de transformação de fases é uma ferramenta que pode auxiliar na escolha da composição mesmo se tratando de metais amorfos, apesar de não poder ser aplicado diretamente no caso de filmes amorfos. O diagrama de fases representa as transformações em condições de equilíbrio, enquanto para se obter os metais amorfos essas condições não estão presentes.

Figura 3 - Diagrama de transformação de fases sistema Cu-Zr, as setas azuis indicam os pontos eutéticos.



Fonte: Adaptado de Okamoto (2012)

Um fator interessante a se observar são os pontos eutéticos, nestes pontos a transformação da fase líquida para a fase sólida acontece em uma temperatura menor do que os respectivos elementos químicos da composição separadamente (Figura 3). A solidificação é mais rápida do que outras composições fora destes pontos, assim a estrutura tem um tempo menor para se organizar, ou seja, com resfriamento ultrarrápido aumenta a probabilidade de formar uma estrutura amorfa (CHEN, 2011). Neste sentido, filmes com composições eutéticas assim como com a composição de Cu50%Zr50% (já foi identificado como amorfo na forma de bulk) são composições que se mostram com potencial para apresentar estrutura amorfa.

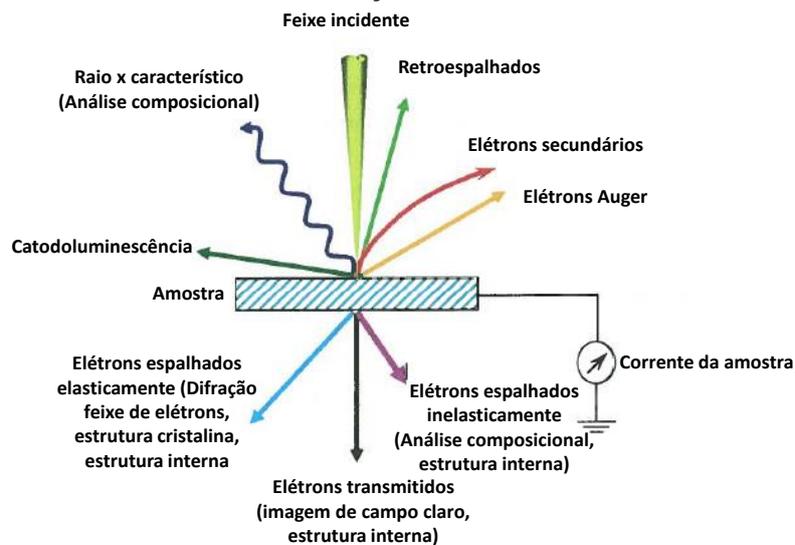
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica versátil que possibilita a obtenção de informações como estrutura cristalina, organização atômica, defeitos e composição química, com resolução espacial podendo chegar à escala atômica (WILLIAMS; CARTER, 2009).

O princípio de funcionamento da técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons acelerado e altamente coerente sobre a amostra em uma coluna de vácuo, e a partir da interação entre este feixe e a amostra são extraídas as informações e formadas as imagens. Na Figura 4 estão ilustrados os sinais emitidos a partir da interação feixe/amostra.

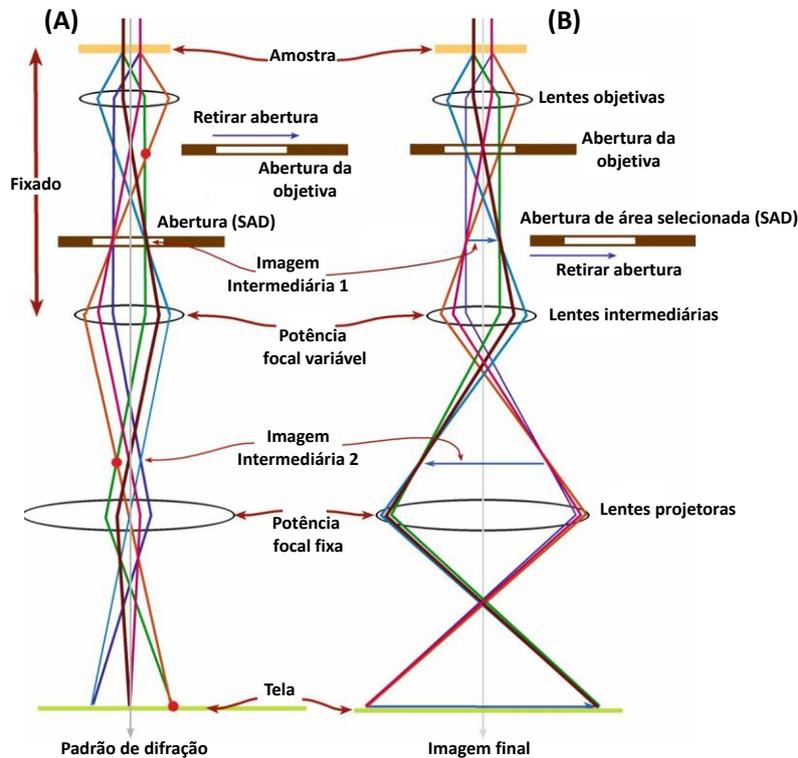
Figura 4 - Resultado das diferentes interações entre o feixe de elétrons incidido e a amostra.



Fonte: Hitachi technologies (2009)

As imagens obtidas através da TEM são uma projeção bidimensional da amostra, resultante dos elétrons que são transmitidos após a interação feixe/amostra. Os dois modos de operação básicos no qual um microscópio eletrônico de transmissão pode ser utilizado para análises são o modo difração e o modo imagem. A imagem de difração de elétrons é resultado da projeção dos pontos do plano focal (espaço recíproco) da lente objetiva, e a imagem referente ao modo imagem é a projeção do plano imagem da lente objetiva (espaço real) (KUMAR; PAVITHRA; NAUSHAD, 2019). Um esquema da formação da imagem para cada um dos dois casos está representado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema de formação das imagens (A) modo difração de elétrons e (B) modo imagem.



Fonte: Williams; Carter (2009)

Além da obtenção de imagens existem outras técnicas que estão associadas à TEM e permitem obter informações referente a amostra analisada, entre estas técnicas estão a espectroscopia dispersiva em energia (EDS) e a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS).

O EDS se baseia na detecção dos raios X característicos emitidos da interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Esses raios X chegam ao detector com uma determinada energia e então é transformado em uma voltagem, esta voltagem é proporcional a energia e como cada elemento químico possui uma energia de raios X característica fica possível identificar a composição química da amostra (HODOROABA, 2020).

O EELS é uma técnica que se baseia na detecção da perda de energia cinética dos elétrons espalhados inelasticamente. Por definição estes elétrons perderam energia na interação com a amostra e assim como no caso dos raios X, cada elemento químico tem uma perda de energia definida, portanto esta técnica também permite a identificação da composição, assim como o grau de oxidação (EGERTON, 1996).

Se comparadas as duas técnicas, O EELS se menos eficiente para amostras mais espessas, pois se o material analisado tiver uma espessura elevada pode ocorrer o fenômeno de dupla

perda que influencia no resultado. Outro fator a ser levado em conta é o peso dos elementos, de forma que o EDS tem resultados melhores com elementos mais pesados e o EELS com elementos mais leves (EGERTON, 1996). Ao se considerar filmes finos de CuZr com espessura entre 10 e 60 nm as duas técnicas se mostram pertinentes e podem ser utilizadas.

Um dos pontos críticos para a utilização da TEM está na preparação das amostras. Pelo fato de trabalhar com elétrons transmitidos, a amostra não pode ser muito espessa (geralmente são utilizadas amostras com espessura inferior a 100 nm) (KALIVA; VAMVAKAKI, 2020). Ao se trabalhar com filmes nanométricos com tamanho entre 10 e 60 nm este fator é atendido e a análise utilizando a TEM se torna bastante indicada.

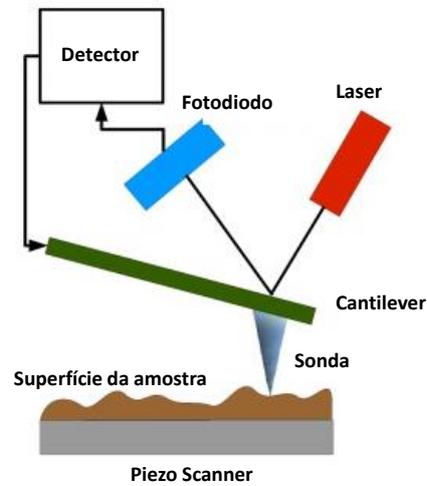
Se for comparado a TEM com a microscopia eletrônica de varredura (SEM) por exemplo, a voltagem de aceleração do feixe de elétrons é superior (entre 60-300 kV para TEM e 1-30kV para SEM), esta superioridade resulta em um feixe com menor comprimento de onda e consequentemente uma maior resolução é alcançada (KALIVA; VAMVAKAKI, 2020). Outra vantagem de se utilizar a TEM nestes casos é conseguir obter informações da estrutura interna da amostra, não apenas superficial, e como neste trabalho o intuito é analisar a estrutura dos filmes finos nanométricos, a TEM se mostra a técnica mais pertinente.

2.2.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica utilizada para obter informações topológicas da amostra analisada, estas informações são dispostas através de uma imagem em três dimensões da superfície varrida durante o experimento (MEYER, 1992).

O princípio de funcionamento da técnica se dá através da interação de uma sonda com a superfície da amostra. Durante a varredura os átomos da ponta da sonda interagem com a superfície através de forças de atração e repulsão, esta sonda fica acoplada a um *cantilever* que deflete de acordo com a interação, esta deflexão é medida pela reflexão de um raio laser e o sinal é transformado em uma imagem tridimensional que ilustra a topografia da superfície. Este princípio está representado no esquema da Figura 6.

Figura 6 - Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.



Fonte: Fernando (2008)

A resolução alcançada com esta técnica pode chegar à ordem de escala atômica, podendo medir informações como a presença de nanopartículas, a rugosidade da amostra e a espessura (ASMATULU; KHAN, 2019). Se tratando de filmes crescidos por *sputtering*, esta técnica serve como uma forma de avaliar a uniformidade do filme, se a espessura ao longo da área analisada se mostra constante.

Considerando a análise de filmes finos metálicos amorfos, como no caso deste trabalho, os dados de AFM se complementam com os dados de TEM, dessa forma a caracterização se torna mais abrangente, com informações da estrutura interna e superficiais.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é realizar o crescimento de filmes finos metálicos amorfos de cobre e zircônio via *sputtering* com diferentes composições, e realizar a caracterização destes filmes para avaliar a diferença entre as propriedades físicas obtidas.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência de parâmetros utilizados no *sputtering*, como a taxa de crescimento e a potência aplicada em cada alvo, nas propriedades físicas obtidas para cada filme.

Identificar dentre as composições crescidas e utilizando técnicas relacionadas a microscopia eletrônica de transmissão (difração de elétrons, função de distribuição de pares, comprimento de coerência estrutural) o filme com maior grau de amorfização.

Avaliar propriedades como rugosidade e resistência elétrica de cada filme.

Relacionar os dados de crescimento e as propriedades obtidas para comparar as composições e identificar uma possível composição ótima na relação estrutura/propriedades.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho, todos os procedimentos que serão descritos nesta seção foram realizados nas dependências do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), dentro do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

4.1 CRESCIMENTO DOS FILMES

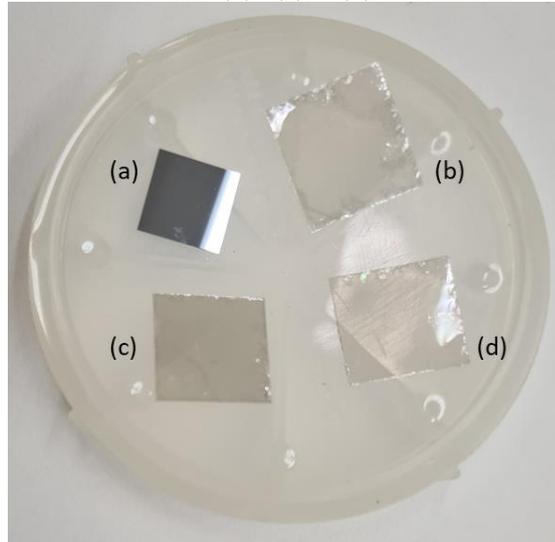
Para o crescimento dos filmes finos de CuZr foi utilizado o processo de *DC sputtering*, utilizando o equipamento Orion 8 phase 2J da Aja International. No caso desse trabalho foi utilizado argônio parcialmente ionizado como fonte energética após a aplicação de uma corrente DC. O crescimento foi realizado em uma câmara de vácuo com pressão na ordem de $1,33 \times 10^{-6}$ Pa, sendo o processo realizado através da codeposição dos elementos, para isso foram utilizados dois alvos, um de cobre puro e o outro de zircônio puro. Por meio do controle da potência aplicada em cada alvo foi realizado o controle da taxa de crescimento e da composição final desejada para cada filme.

Antes de se realizar a deposição dos filmes finos para caracterização de fato, foram testados dois materiais como camada de sacrifício, o óxido de germânio e o carbono (camadas crescidas por *sputtering* com espessura em torno de 3 nm sobre a superfície do substrato), permitindo que o filme pudesse ser separado do substrato após o crescimento, para análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Como substrato foram utilizados a mica e o silício policristalino, ambos foram escolhidos por apresentar baixa rugosidade, visando facilitar a remoção filme/substrato e a menor adesão possível dos átomos ejetados no *sputtering* com o substrato. O material que se mostrou mais adequado para aplicação como camada de sacrifício foi o carbono uma vez que utilizando o óxido de germânio não foi possível separar o filme fino de CuZr do substrato.

O processo de deposição para cada composição foi realizado utilizando pequenos pedaços de aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Para as análises de TEM, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM) cada composição dos filmes finos metálicos foram depositados com espessura de 10 nm em 4 configurações diferentes de substrato (Figura 7), sendo estas: mica sem carbono, silício sem carbono e mica com filme fino de carbono sobre a superfície (2 amostras nessa configuração). Para as medidas elétricas os filmes foram depositados com espessura de 60 e 80 nm, pois para realizar estas medidas é necessário que os

filmes possuem no mínimo 50 nm devido a depleção de camada para o contato ôhmico do metal utilizado para a medida elétrica, nestes casos o substrato utilizado foi a mica.

Figura 7 - Exemplo dos substratos nos quais os filmes foram depositados e crescidos (a) silício, (b), (c) e (d) mica.



Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 1 estão listadas as potências aplicadas em cada alvo para a obtenção das amostras, estas potências foram definidas através do controle da composição, visando abordar de forma completa o espectro de 0 a 100%.

Tabela 1 - Potência aplicada em cada alvo para crescimento de filmes com diferentes composições.

Amostra	Potência Cu (W)	Potência Zr (W)	Espessura (nm)	Amostra	Potência Cu (W)	Potência Zr (W)	Espessura (nm)
A1	-	30	10	B1	-	50	80
A2	30	180	10	B2	30	180	60
A3	30	150	10	B3	30	100	60
A4	30	100	10	B4	30	70	60
A5	30	55	10	B5	30	45	60
A6	30	45	10	B6	35	30	60
A7	50	50	10	B7	50	-	80
A8	35	30	10				
A9	40	30	10				
A10	30	-	10				

Fonte: Produção do próprio autor

Para a maioria dos crescimentos a potência utilizada para o alvo de cobre foi mantida em 30 W. Considerando as amostras denominadas com a letra “A”, para os crescimentos em que foi utilizado uma potência para o alvo de cobre diferente de 30 W foi recalculado o valor para

ambos os alvos mas fixando o cobre em 30 W, mantendo a proporção, para efeito de comparação. Dessa forma estes valores ficaram como listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Potência ajustada para os filmes com potência inicial de Cu diferente de 30 W.

Amostra	Real		Ajustado	
	Potência Cu (W)	Potência Zr (W)	Potência Cu (W)	Potência Zr (W)
A7	50	50	30	30
A8	35	30	30	25,7
A9	40	30	30	22,5

Fonte: Produção do próprio autor

Este ajuste foi feito para que todas as amostras pudessem ser traçadas em um único gráfico, a fim de comparar o resultado de todos os crescimentos, os gráficos envolvendo estes valores são discutidos e ilustrados na seção de resultados. Para estes casos, será usada a nomenclatura de “mantidos” para as amostras na qual o valor da potência não foi recalculado e “ajustados” para os casos em que foi necessário realizar o cálculo para ajuste dos valores.

Após o crescimento dos filmes a espessura efetiva obtida para cada caso foi medida utilizando o perfilômetro Veeco Dektak-150 para verificar a taxa de crescimento. Para este cálculo, a espessura foi dividida pelo tempo de deposição.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

A composição dos filmes foi medida de duas formas, utilizando a técnica de espectroscopia dispersiva em energia (EDS) e por espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), para a análise dos resultados foi realizada a média entre essas duas medidas.

A medida de EDS foi realizada utilizando o detector Oxford SDD X-Max 80 mm² acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 650 FEG). Para obtenção do espectrômetro para cada composição foram utilizadas as amostras crescidas sobre o substrato de silício e uma energia de aceleração de 5 kV.

A medida de EELS foi realizada utilizando o detector Gatan GIF Tridiem 863 ligado a um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM 2100F). Para a medida de EELS e as outras análises no microscópio eletrônico de transmissão, as amostras precisaram ser preparadas, ou seja, o filme fino depositado precisa ser removido da mica. A camada de carbono

(com o filme depositado) se desprende da mica (substrato) quando inserida em um ângulo de 45° em água deionizada, com isso o filme fino mais a camada de carbono fica sobre a superfície da água e é colocado em uma grade de microscopia (Cu 300 mesh) para realizar as análises. Esta técnica também foi usada para medir a oxidação dos filmes através do espectro obtido.

Para um filme específico (amostra A6, composição de Zr37%) no qual foi observado um comportamento particular (presença de nanopartículas cristalinas por toda a estrutura), foi realizado o mapeamento de uma região utilizando a técnica de EDS com o detector Oxford SDD X-Max 80 mm² acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM 2100F) para observação da composição das nanopartículas que foram formadas.

4.2.1 Amorfização

Para a avaliação do grau de amorfização dos filmes, foi seguido um procedimento no qual as etapas estão citadas no fluxograma representado na Figura 8.

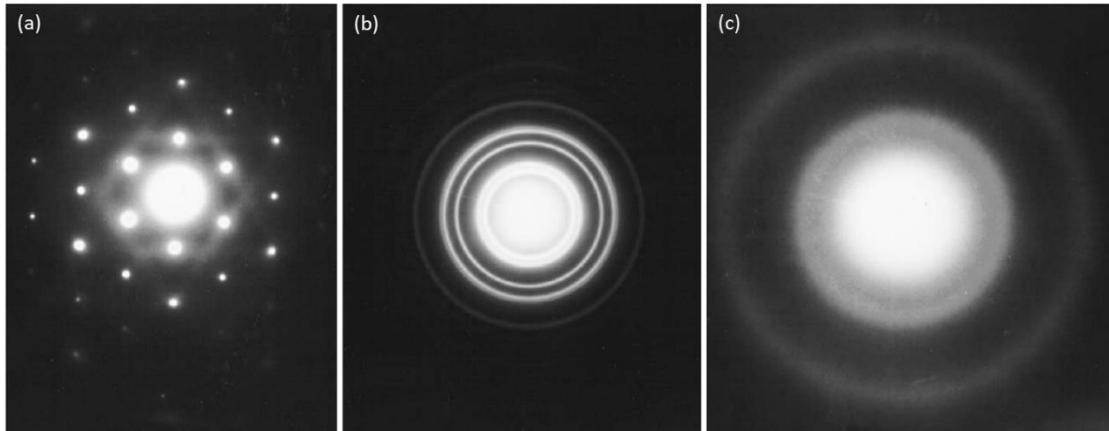
Figura 8 - Fluxograma das etapas para a medida do grau de amorfização dos filmes.



Fonte: Produção do próprio autor

Como primeira etapa foi utilizada a difração de elétrons por microscopia eletrônica de transmissão. Dentro desta técnica, a difração de elétrons (projeção do plano focal do microscópio) mostra características referente a amorfização do material, de forma que existem padrões típicos para as diferentes estruturas, sejam elas amorfas ou cristalinas. Na Figura 9 estão representados padrões típicos para materiais monocristalinos, policristalinos e amorfos obtidos com microscopia eletrônica de transmissão. Quando o material apresenta uma periodicidade de longo alcance na sua estrutura, as distâncias interatômicas se repetem e resultam nos chamados “spots” (pontos), para uma amostra com periodicidade de médio alcance (nanopartículas > 5 nm) resulta em anéis bem definidos, enquanto para um material amorfo (periodicidade de curto alcance) são observados anéis difusos e uma largura de linha maior destes anéis quando comparado ao padrão de médio alcance (MORNIROLI, 2011).

Figura 9. Padrão de difração (a) monocristal de Al, (b) ouro policristalino e (c) carbono amorfo.



Fonte: Williams; Carter (2009)

Aliado a difração de elétrons, a função de distribuição de pares (PDF) é uma técnica que permite obter informações quantitativas sobre a cristalinidade do material. Se tratando de materiais amorfos no qual a extração de informações diretamente do padrão de difração é dificultada devido aos anéis difusos e nem sempre bem definidos, a função PDF é bastante indicativa. Esta função indica a probabilidade de se encontrar átomos em uma determinada distância (r) a partir de um átomo de referência, de forma que quanto maior essa probabilidade mais cristalina é a estrutura (YOUNG; GOODWIN, 2011). Esta função é obtida a partir da transformada de Fourier do padrão de difração, onde primeiro é obtida uma função de estrutura reduzida (Equação 1), e através da integração posterior desta função é obtida a função PDF ($G(r)$) (Equação 2) (SHI; LUO; WANG, 2019).

$$S(Q) = 1 + \frac{N \cdot I_c(Q) - \langle f_e^2(Q) \rangle + c}{\langle f_e^2(Q) \rangle} \quad (1)$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

Nestas funções, N é um fator de normalização, I_c é a intensidade de difração e f_e são fatores de forma eletrônica.

As análises foram realizadas em duas situações, com o filme de carbono e depois sem o filme de carbono, ele foi removido através do processo de *plasma cleaner*, neste processo a amostra fica exposta a um fluxo de plasma de argônio e oxigênio e o oxigênio se liga com o carbono fazendo com que ele seja removido do filme.

Para realização das medidas foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2100F e com ele foram obtidas imagens de alta resolução e de difração de elétrons para todas as amostras com espessura de 10 nm antes e depois do *plasma cleaner*. A partir dos padrões de difração foram obtidos os perfis de difração realizando uma integração radial a partir do centro da difração utilizando o programa Gatan Digital Micrograph, então foram obtidos os gráficos de PDF seguindo as equações (1) e (2) e o comprimento de coerência estrutural para a medida quantitativa do teor de amorficidade em cada filme (o procedimento de obtenção do gráfico de PDF e comprimento de coerência estrutural está elucidado no Apêndice A).

Após obtenção dos resultados para os filmes de 10 nm em diferentes composições, foram obtidas imagens de alta resolução e difração de elétrons para 2 composições específicas crescidas com 60 nm para efeito de comparação da cristalinidade e grau de oxidação.

4.2.2 Rugosidade quadrática média

As medidas de rugosidade foram realizadas utilizando a técnica de microscopia de força atômica, para isso foi utilizado o equipamento *Bruker Multimode 8*, no método de força pulsada com uma ponteira *bruker scan assist air* e haste de nitreto de silício (constante de mola 0,4 N/m).

O procedimento utilizado para obtenção das medidas com reprodutibilidade foi obter duas imagens em regiões diferentes da amostra, e caso os valores de rugosidade se apresentassem discrepantes uma terceira área era registrada. Em cada região foram obtidas imagens com área de varredura de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ e $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, e todas as imagens foram obtidas com 512×512 pixels.

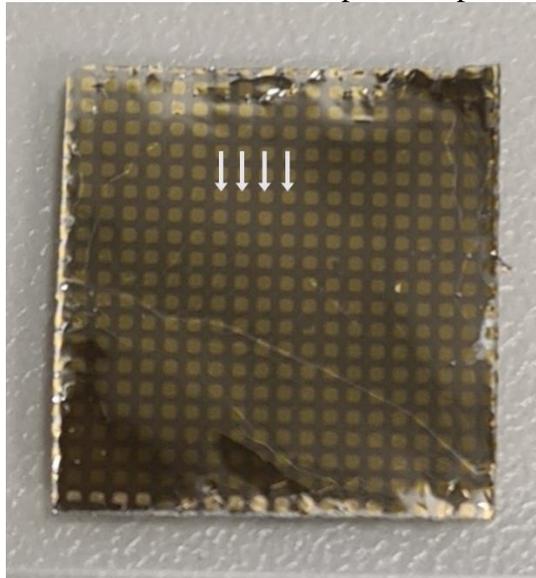
Para efeito de comparação entre os filmes, o programa *Gwyddion* foi utilizado para tratar as imagens e através dele foi obtida a rugosidade quadrática média, este parâmetro permite avaliar a uniformidade por toda a superfície analisada e assim como a rugosidade varia de acordo com as composições dos filmes.

4.2.3 Medida elétrica

Para a medição da resistência elétrica dos filmes foram utilizadas as amostras denominadas como “B” na Tabela 1. Como comentado, estas amostras eram mais espessas para minimizar o problema de depleção da camada. Este procedimento foi realizado utilizando a medida de duas pontas. Nesta técnica dois eletrodos são fixados na amostra com uma distância definida e é aplicada uma corrente elétrica (I), como resposta a esta corrente é medida a

diferença de potencial (V). Com estes dois fatores, a tangente da curva $I \times V$ é equivalente a resistência elétrica da amostra seguindo a lei de Ohm (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016), pois sendo o eletrodo (confeccionado de ouro) muito mais condutor que a amostra, a resistência dele não é significativa com relação a amostra. Na Figura 10 está representado um filme após a realização do experimento, e as setas indicam as distâncias na qual o contato elétrico foi realizado.

Figura 10. Filme após a realização da medida elétrica, as setas indicam as distâncias padrões na qual os contatos elétricos são aplicados para a medida.



Fonte: Produção do próprio autor

Para cada amostra foram realizadas 6 medidas em áreas diferentes, e foi calculado o valor médio e desvio padrão. Com as medidas foi plotado o gráfico $I \times V$ para as amostras analisadas e assim obtida a resistência elétrica para as diferentes composições do filme de CuZr.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CRESCIMENTO, COMPOSIÇÃO E OXIDAÇÃO

As amostras denominadas com a letra “A” foram crescidas visando 10 nm (100 Å) de espessura nominal. A espessura real foi medida para todas as amostras após o crescimento. A partir da espessura real e conhecendo o tempo de deposição pôde ser calculada a taxa de crescimento para cada filme. Os dados de espessura real, tempo de deposição e taxa de crescimento estão dispostos na Tabela 3.

Os valores listados na Tabela 3 foram utilizados para plotar o gráfico da taxa de crescimento versus potência Zr (Figura 11(a)).

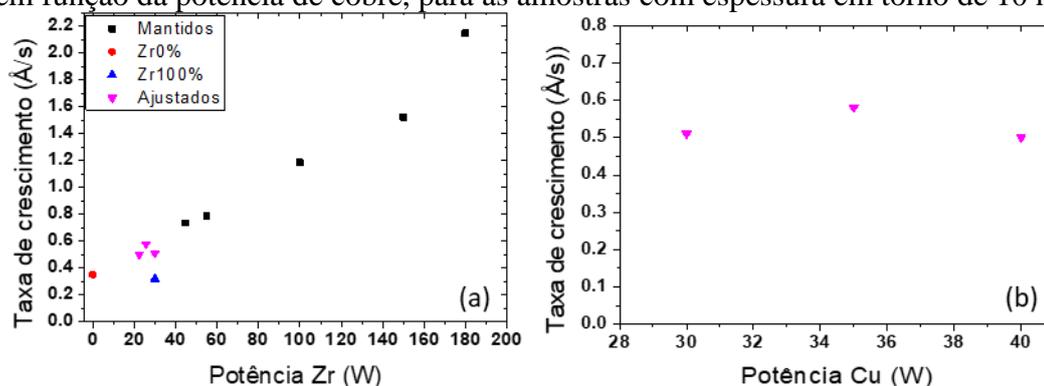
Tabela 3 - Potência proporcional para o zircônio relativo ao cobre, espessura, tempo de deposição e taxa de crescimento.

Amostra	Potência proporcional Zr (W)	Espessura (Å)	Tempo de deposição (s)	Taxa de crescimento (Å/s)
A1	30	117	370	0,32
A2	180	125	58	2,14
A3	150	101	65	1,52
A4	100	113	95	1,18
A5	55	110	140	0,78
A6	45	118	160	0,73
A7	30 (ajust.)	102	120	0,51
A8	25,7 (ajust.)	116	201	0,58
A9	22,5 (ajust.)	114	228	0,50
A10	0	126	360	0,35

Fonte: Produção do próprio autor

Na Figura 11(a) estão indicados os valores de taxa de crescimento em que a potência do alvo de Zr não foi alterada (“mantidos”) e em que ela teve de ser ajustada com a potência de cobre fixada em 30W (“ajustados”), e para as duas composições puras. Na Figura 11(b) estão destacadas as amostras denominadas “ajustadas” mas com seu valor real da potência, de forma que neste caso a taxa de crescimento está em função da potência de Cu. Assim, na Figura 11(a) da esquerda para a direita os valores “ajustados” são referentes as amostras “A9”, “A8” e “A7”, respectivamente, enquanto na Figura 11(b) a ordem é “A7”, “A8” e “A9”, conforme a notação usada na Tabela 3.

Figura 11. (a) Taxa de crescimento em função da potência de zircônio (b) taxa de crescimento em função da potência de cobre, para as amostras com espessura em torno de 10 nm.



Fonte: Produção do próprio autor

Foi observado na Figura 11(a) que a taxa de crescimento do zircônio varia linearmente em função da potência utilizada no alvo de zircônio. Desta forma, através de uma equação de regressão linear utilizando o *software Origin* foi possível calcular de forma reprodutível a potência necessária para gerar cada composição. Para o caso da amostra A9 indicada na Tabela 3, que é referente ao primeiro ponto “ajustados” na Figura 11(a) e último ponto da Figura 11(b), ela deveria apresentar uma taxa de crescimento maior que os outros dois, uma vez que sua potência aplicada foi proporcionalmente maior que nos outros dois casos (amostras A7 e A8), isso sugere que durante o crescimento neste caso um problema deve ter ocorrido com relação a potência de deposição do zircônio, com o alvo não chegando na potência que foi inserida, e assim ficando inferior ao esperado. Ao analisar a composição dessa amostra (A9) essa suposição fica reforçada, pois para esta amostra a porcentagem de cobre é relativamente maior do que seria esperado (Zr8%).

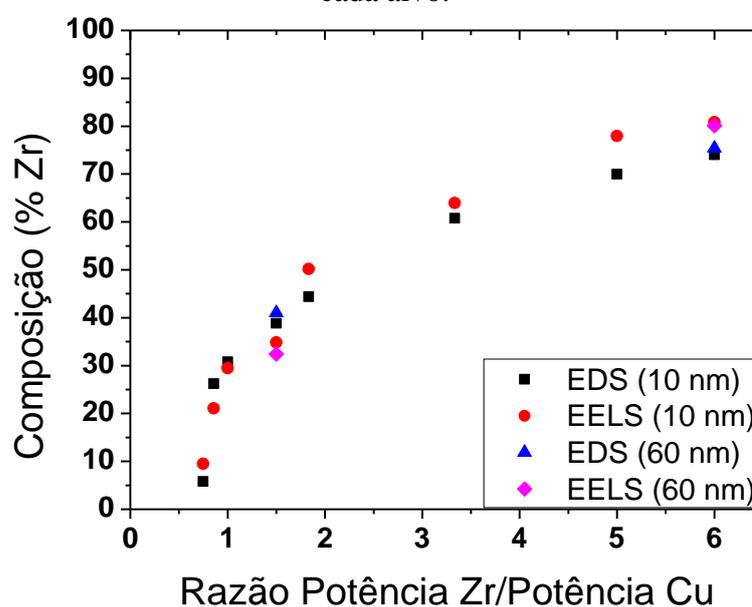
A medida da composição em porcentagem atômica de cada elemento foi realizada utilizando a técnica de EDS e EELS. Os resultados obtidos estão plotados no gráfico (Figura 12). Para facilitar a comparação e padronizar as análises, a composição de um filme será identificada como ZrX%, o que significa o teor X% de Zr e, conseqüentemente, (100-X)% de Cu.

Analisando-se os gráficos das Figuras 11(a) e 12, notou-se que aumentando a potência do alvo de zircônio aumenta o elemento na composição, mas não na proporção 1:1. No cálculo como sugerido por Berg *et al* (1988), dividindo o peso atômico de cada elemento por sua densidade, e comparando o valor obtido para cada elemento, é previsto que o cobre se deposita na proporção de 2 átomos para 1 em relação ao zircônio, nas potências utilizadas neste trabalho

esta proporção de forma geral se reproduziu, com uma tendência linear como observado na Figura 11.

A variação proporcional da potência para cada elemento (taxa de crescimento) não deve alterar a composição, modificando-se a taxa de crescimento e, eventualmente, a estrutura do filme. No caso deste trabalho um filme foi depositado e crescido com potência de 50W Cu-50W Zr, sendo comparado com filme preliminar em que foi crescido com potência de 30W Cu-30W Zr (taxa de crescimento menor) a composição química obtida foi a mesma.

Figura 12 - Composição das amostras em função da razão entre as potências aplicadas em cada alvo.



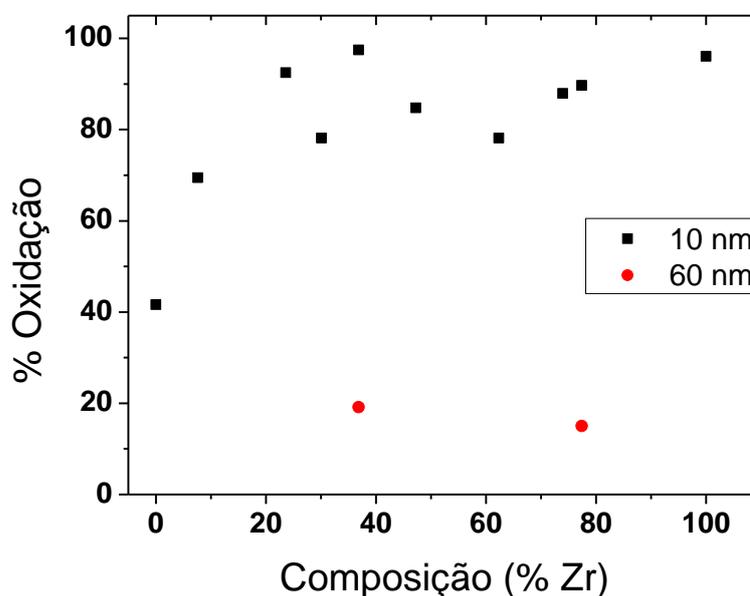
Fonte: Produção do próprio autor

A composição caracterizada por meio das duas técnicas (EELS e EDS) são bem similares (Figura 12). Dessa forma, para as próximas análises será usada a composição média determinada pelas duas técnicas. Adicionalmente, foram medidas as composições para duas das amostras com espessura de 60 nm e comparada com a de 10 nm. Mesmo usando a técnica de EELS, que é mais sensível a espessura, pois em uma maior espessura os elétrons podem interagir em mais de uma camada sofrendo a perda de energia, os teores de zircônio e de cobre da composição são próximos.

A partir da técnica de EELS, também foi possível calcular a porcentagem de oxidação dos filmes. A Figura 13 refere-se ao gráfico com percentual oxidado dos filmes em função da composição média, antes das amostras serem submetidas ao *plasma cleaner*. Após o plasma a porcentagem também foi calculada, mas para todas as amostras após este procedimento foi

observado 100% de oxidação. Este fato indica que as amostras estavam parcialmente oxidadas antes do *plasma cleaner*, ou seja, que o ambiente influencia o processo de oxidação. Na literatura é mostrado que os dois óxidos mais prováveis de se formar no sistema Cu-Zr são ZrO_2 e CuO , com preferência para o ZrO_2 se formar primeiro (XU *et al*, 2018). Desta forma, foram considerados estes dois óxidos para o cálculo da oxidação. Foram relacionados os valores obtidos através do EELS com a relação estequiométrica do valor limite de oxigênio para cada óxido (66,6% de O no caso de ZrO_2 e 50% de O no caso de CuO) e dividindo o valor real com o valor limite foi obtida a porcentagem de oxidação.

Figura 13 - Porcentagem do filme oxidado em função da composição média dos filmes.



Fonte: Produção do próprio autor

Ao comparar as amostras com espessura de 10 nm entre si, três amostras apresentaram o percentual de oxidação maior que 90%, estas foram os filmes com composições Zr24%, Zr37% e Zr100%, sendo que estas duas primeiras amostras que apresentaram nanopartículas cristalinas por toda a estrutura do filme. Tal fenômeno será melhor explicado mais adiante neste relatório.

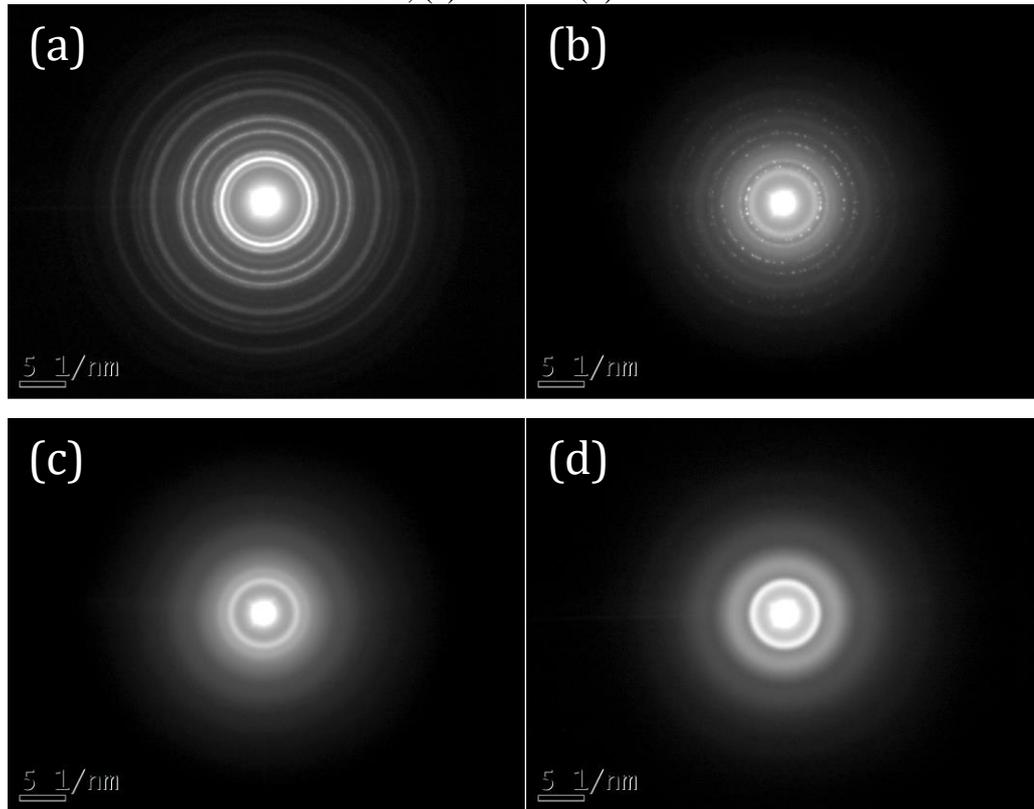
Nos outros casos, as amostras com maior teor de zircônio se mostraram mais oxidadas, isto sugere que o zircônio tem um alto grau de oxidação, mesmo antes do *plasma cleaner*, fator que pode ser explicado pelo maior potencial de oxidação de zircônio se comparado ao do cobre (-2,186 para Zr e +0,34 para Cu). De forma geral, todas as amostras com espessura de 10 nm se apresentaram bastante oxidadas, exceto a amostra de cobre puro (oxidação de 41%) todas as outras estão superiores ou iguais a 70% com uma tendência de apresentar um comportamento exponencial.

Se forem comparados os filmes de espessura de 10 nm com composições Zr37% e Zr77% com as de 60 nm, observa-se que a porcentagem de oxigênio é reduzida drasticamente. Para o filme com composição Zr37% a redução é de 97% para 19% e para o filme Zr77%, é de 89% para 15%. Isto confirma que a oxidação é resultado principalmente da ação da atmosfera, e não do processo de *sputtering*, uma vez que as condições de crescimento foram as mesmas. Outro fator que pode influenciar nestes elevados valores de oxidação é o fato de os filmes serem amorfos, uma fase metaestável, que tem uma contribuição para que ele seja mais reativo com o oxigênio da atmosfera.

5.2 ANÁLISE DO GRAU DE AMORFIZAÇÃO

O foco inicial das medidas por microscopia eletrônica de transmissão foi analisar o grau de cristalinidade por meio dos padrões de difração de elétrons, para as diferentes composições dos filmes crescidos, ou seja, verificar se o padrão representava de fato um filme amorfo. Para isso, foram obtidas imagens de padrões de difração de elétrons para todos os filmes, antes e depois do “*plasma cleaner*”. Na Figura 14 estão representados alguns exemplos de padrões de difração obtidos para os filmes com diferentes composições (antes do *plasma cleaner*). As Figuras 14 (a) e (b) mostram padrões típicos de um filme com maior cristalinidade, devido a presença de pontos de difração (spots) evidenciados na Figura 14(b) e um maior número de círculos concêntricos bem definidos, Figura 14(a). No entanto, nas Figuras 14 (c) e (d) os círculos não são bem definidos, apresentando uma largura de linha maior do que quando comparado as duas primeiras imagens, assim como um número de círculos menor, o que indica um maior grau de amorfização nestas composições. Estes fatores podem ser correlacionados com as micrografias de alta resolução de cada filme, as quais serão analisadas mais adiante nesta seção.

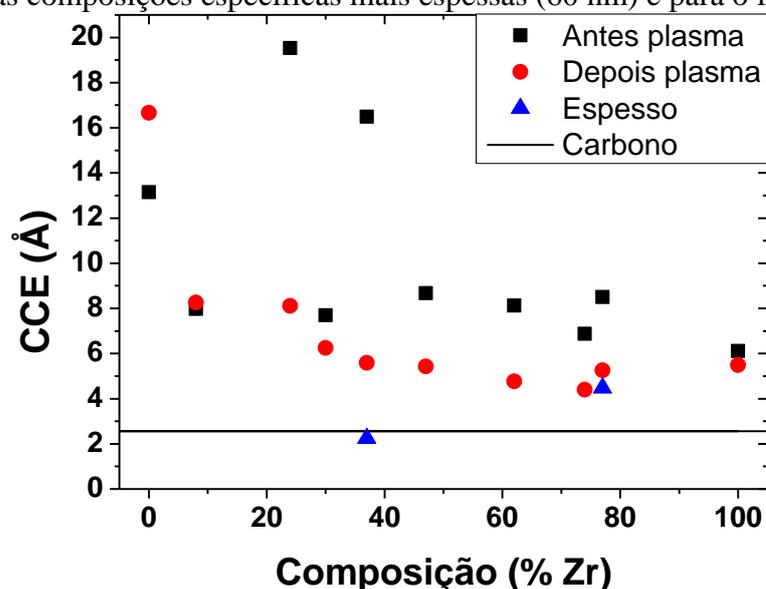
Figura 14 - Padrões de difração de elétrons de algumas composições de filmes (a) Zr0%, (b) Zr37%, (c)Zr62% e (d) Zr100%.



Fonte: Produção do próprio autor

Para uma medida quantitativa do grau de ordenamento dos padrões, a partir da difração de elétrons de cada amostra foi calculada a função de distribuição de pares e obtido o comprimento de coerência estrutural (CCE), este procedimento está descrito no Apêndice A. Resumidamente, o valor de CCE indica o alcance médio da ordem presente na amostra, podendo ser de curto, médio e longo alcance. A Figura 15 mostra o gráfico do CCE em função das composições dos filmes de CuZr antes e depois da amostra ser submetida ao *plasma cleaner*, também estão representados os valores de duas composições crescidas em uma espessura maior (60 nm). Além disso, o valor do CCE foi obtido por meio da mesma metodologia para o filme fino de carbono, considerado altamente amorfo, para efeito de comparação com os filmes CuZr.

Figura 15 - Valores de CCE obtido a partir da aproximação exponencial dos picos da função de distribuição de pares para os filmes de CuZr em diferentes composições com espessura de 10 nm, para duas composições específicas mais espessas (60 nm) e para o filme de carbono.



Fonte: Produção do próprio autor

Como dito, o valor do CCE indica o alcance médio dos primeiros vizinhos, portanto, nesta aproximação, um menor valor do CCE indica um maior grau de amorfização no filme. Foi mostrado por Apreutesei *et al* (2014) e Zeman *et al* (2017) que para filmes finos no sistema CuZr podem ser obtidos filmes amorfos em faixas de composição entre 12-88%Zr. Através da medida do CCE, além de identificar os filmes como amorfos, pôde ser identificada uma tendência de aumento do grau de amorfização conforme a composição de zircônio aumenta.

Outro fator a ser destacado é a diferença entre as amostras de mesma composição antes e depois de serem submetidas ao *plasma cleaner*. Novamente, o intuito de colocar a amostra no *plasma cleaner* é retirar o filme de carbono que foi crescido como camada de sacrifício, mas considerando que neste processo além de retirar o carbono a amostra sofre oxidação devido a composição do plasma utilizado ser de argônio e oxigênio, isto claramente afetou a estrutura dos filmes. A diferença ao aplicar *plasma cleaner* pode ser observada nos padrões de difração de elétrons e, conseqüentemente, no valor do CCE, ou seja, maior grau de amorfização após este procedimento (exceto no caso dos filmes com Zr0% e Zr8%).

Dentre todos os filmes crescidos, duas composições apresentaram o valor de CCE mais elevado, mas nas amostras Zr24% e Zr37% foi observada a presença de nanopartículas cristalinas ricas em cobre distribuídas por todo o filme, o que resultou em menor grau de amorfização, e depois do *plasma cleaner*, com o aumento da oxidação, este valor de CCE diminui para um valor próximo das outras composições (essa observação foi registrada e será

ilustrada por mapeamento de EDS e por micrografia de alta resolução à frente nesta seção). As amostras mais ricas em zircônio sofrem uma variação menor de CCE antes e depois do plasma, fator que pode ser explicado por elas já estarem praticamente 100% oxidadas antes de serem submetidas ao *plasma cleaner*, dessa forma a mudança de estrutura para amostras mais ricas em zircônio não é tão evidente depois da aplicação do plasma, por isso a variação é menor.

Os valores de CCE dos filmes para as amostras crescidas com espessura de 10nm são superiores ao do filme fino de carbono amorfo (material reconhecidamente com alto grau de amorfização), mas com esses dados e relacionando o aspecto da difração de elétrons os filmes podem de CuZr podem ser classificados como amorfos. A composição que apresentou maior grau de amorfização neste trabalho foi de Zr74%.

Notou-se que composições como a de Zr62% por exemplo, apresentam uma estrutura amorfa e estão bem próximas das composições eutéticas. Tal observação reforça a importância de consultar o diagrama de transformação de fases na preparação de filmes finos, como já citado na literatura para outros sistemas como Ni-Ta (WANG *et al*, 2010) e Mg-Cu (XI *et al*, 2005) composições próximas de pontos eutéticos para muitos sistemas de metais amorfos podem ser regiões de formação preferencial de estrutura amorfa.

As medidas das amostras espessas (60 nm) foram comparadas individualmente com a sua respectiva amostra fina (10 nm). Na amostra com Zr77%, o valor de CCE é de 8,5 Å para a amostra fina antes do *plasma cleaner* (89,7% oxidada), 5,2 Å para a amostra fina depois do *plasma cleaner* (100% oxidada) e de 4,5 Å para a amostra espessa (15,0% oxidada). Para o filme com Zr37%, o valor de CCE é 16,5 Å para a amostra fina antes do *plasma cleaner* (97,5% oxidada), 5,6 Å para a amostra fina depois do *plasma cleaner* (100% oxidada) e 2,2 Å para a amostra espessa (19,1% oxidada).

Para as amostras espessas (60 nm), nos dois casos comparados acima o valor do CCE foi inferior ao das amostras finas. Para as amostras finas (10 nm), uma maior a oxidação reflete em um menor valor de CCE, portanto o esperado seria que para as amostras espessas (consideravelmente menos oxidadas que ambas as amostras finas) o valor de CCE fosse superior, mas isto não foi observado. Para o filme com Zr37%, a amostra espessa não apresentou nanopartículas como as observadas na amostra fina, isso explica em parte o valor inferior de CCE. Para compreender e explicar esse fenômeno para amostras espessas será necessário um estudo mais aprofundado.

As micrografias de alta resolução para as amostras de mesma composição indicadas na Figura 14 estão representadas na Figura 16. Na Figura 16(a) contém a micrografia de alta resolução da amostra com Zr0%, em que foram observadas nanopartículas cristalinas

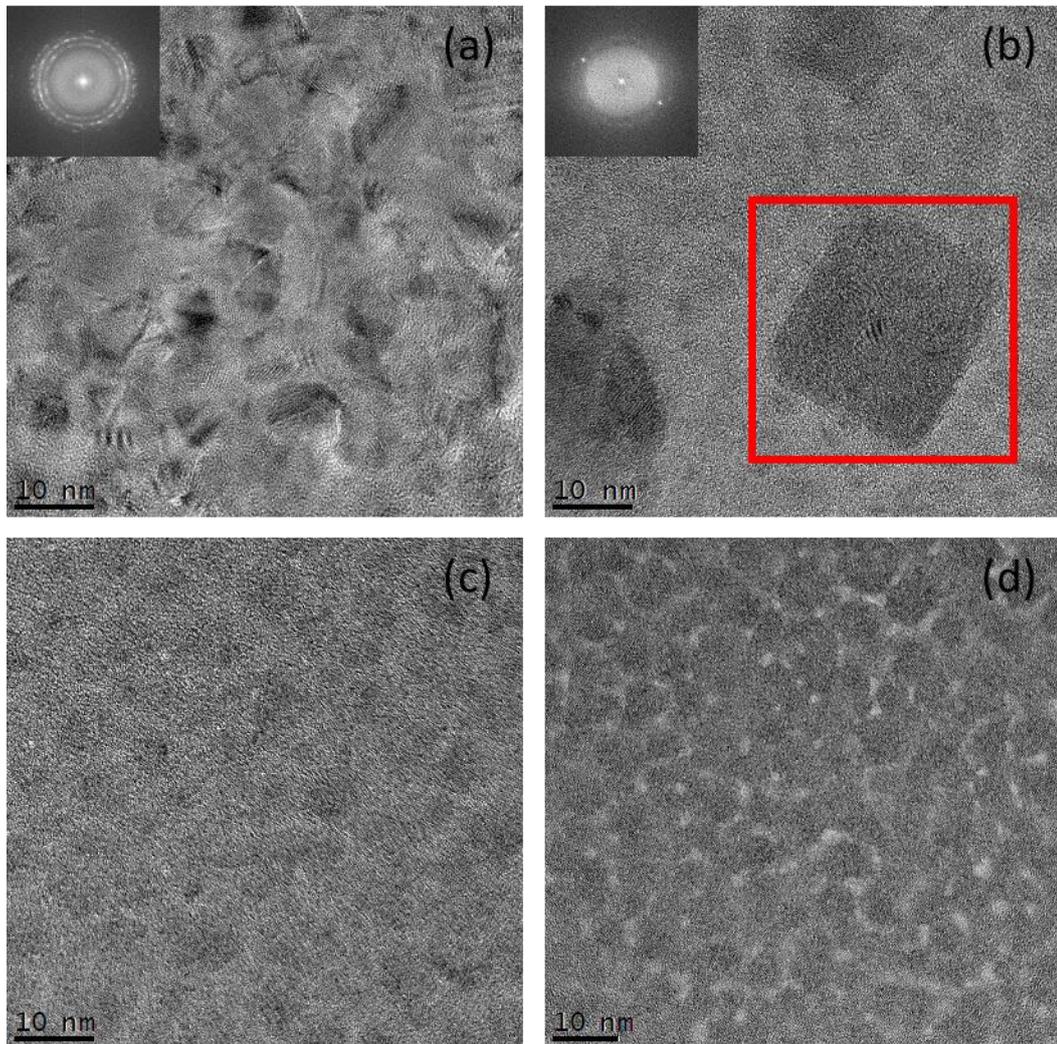
distribuídas ao longo do filme, com tamanho médio de 10 nm. A Figura 16(b) mostra a micrografia de alta resolução da amostra com Zr37%, em que também indicou a presença de nanopartículas distribuídas pela estrutura do filme, mas com tamanho médio de 30 nm.

Como mostrado no gráfico de CCE (Figura 15), no caso, tanto destas duas amostras mencionadas (Zr0% e Zr37%), como também na amostra com Zr24% (com nanopartículas cristalinas com tamanho médio de 30 nm), os filmes têm maior cristalinidade.

Para o filme com Zr62% (Figura 16(c)) não foram identificadas nanopartículas cristalinas, e esse comportamento se repetiu analisando a micrografia de alta resolução para o filme de zircônio puro (Figura 16(d)).

Diferentemente dos filmes com Zr24% e Zr37%, sobre a superfície do filme com composição de Zr30% foram observadas uma quantidade mínima de nanopartículas cristalinas com tamanho em torno de 5 nm, mas sem estarem distribuídas de forma uniforme (foi observado em média 3 nanopartículas por micrografia). Uma possível explicação para esta diferença na estrutura do filme entre a composição de Zr30% e as composições Zr24% e Zr37% está na taxa de crescimento. Uma taxa de crescimento maior implica em menos tempo para que as partículas se organizem e assim a probabilidade de uma estrutura amorfa estar presente é maior. Consequentemente, tal fenômeno interfere diretamente na formação ou não de nanopartículas cristalinas na superfície dos filmes. Vale ressaltar que esta possível explicação usando a taxa de crescimento deve ser ainda estudada.

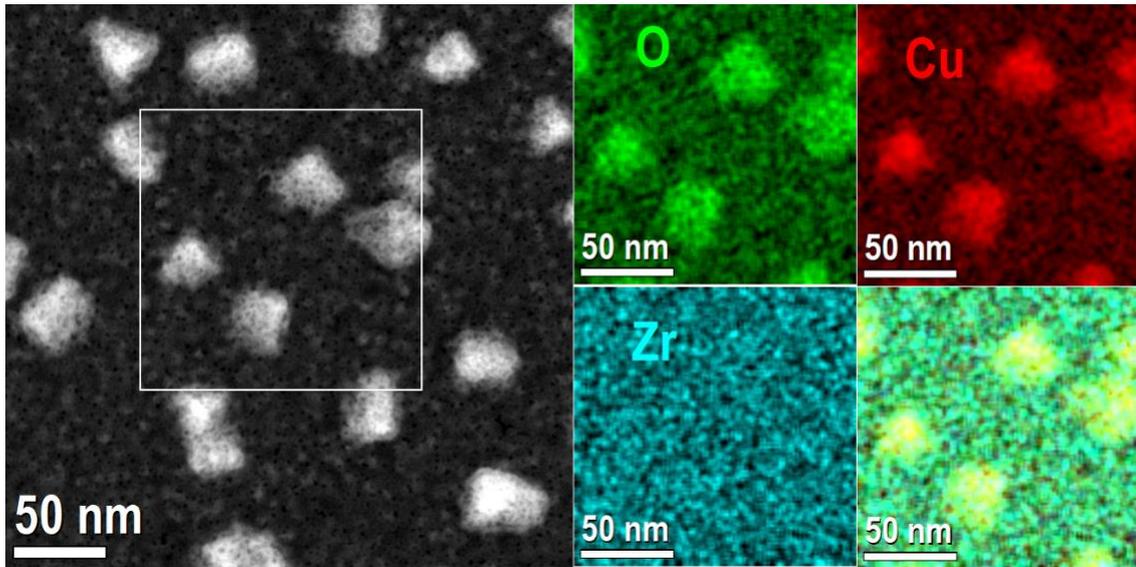
Figura 16 - Micrografias de alta resolução dos filmes (a) Zr0%, FFT da área total representada no canto superior esquerdo, (b) Zr37%, FFT da nanopartícula no interior da região vermelha representada no canto superior esquerdo, (c) Zr62% e (d) Zr100%.



Fonte: Produção do próprio autor

Como foi discutido anteriormente, por meio das micrografias de alta resolução, as composições de Zr24% e Zr37% apresentaram nanopartículas cristalinas distribuídas na estrutura do filme. Portanto, a fim de analisar a composição destas nanopartículas foi realizado um mapeamento de EDS de uma região da amostra com composição de Zr37% (Figura 17).

Figura 17 - Mapeamento de EDS de uma região da superfície do filme com composição Zr37%.



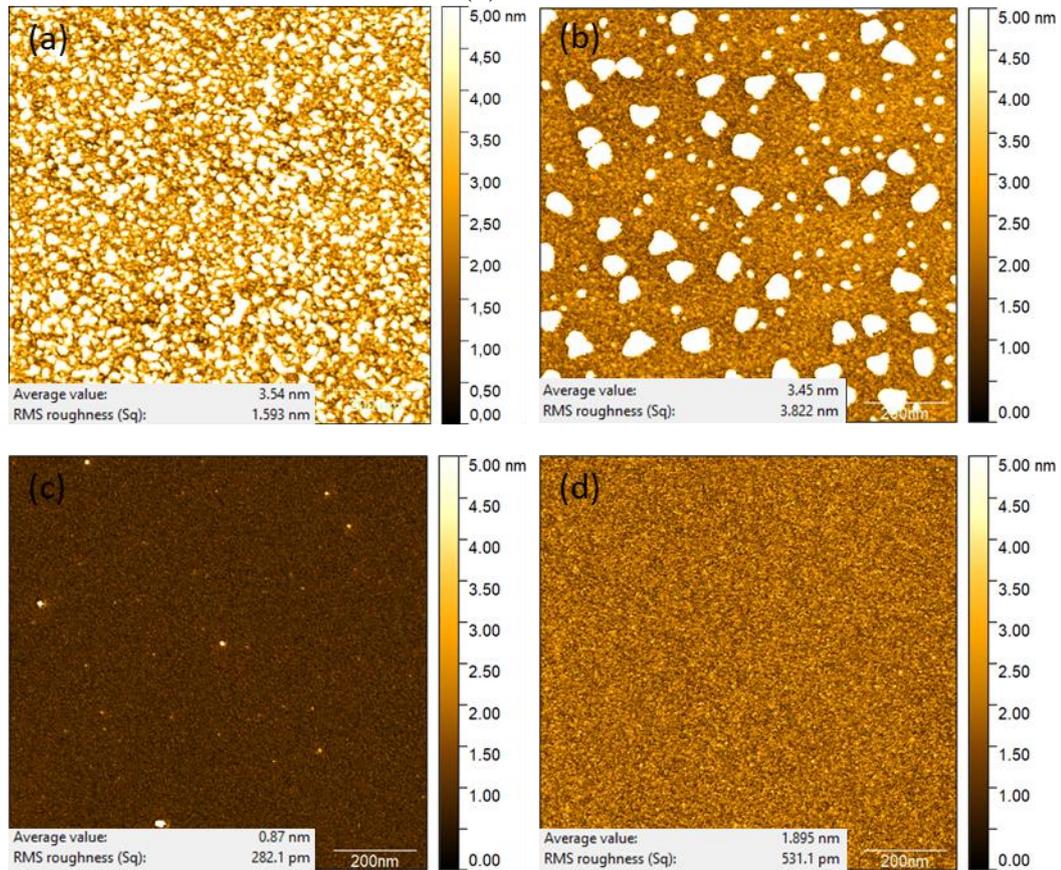
Fonte: Produção do próprio autor

O resultado do mapeamento indica que as nanopartículas são pobres em zircônio se comparado com a matriz. Os valores obtidos especificamente para as nanopartículas foram em torno de 25,8% de Zr, enquanto na matriz foi determinado em torno de 37,2% de Zr. Este comportamento indica que uma matriz amorfa mais rica em zircônio está presente, enquanto as partículas são mais ricas em cobre.

5.3 RUGOSIDADE

As medidas de rugosidade foram obtidas por meio da microscopia de força atômica (AFM). As micrografias são de amostras com espessura de 10 nm. Na Figura 18 estão ilustradas as micrografias obtidas por essa técnica a partir de uma varredura em uma área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para as mesmas amostras as quais já foram ilustradas as difrações e as imagens de alta resolução (Figuras 14 e 16, respectivamente).

Figura 18 - Imagens de AFM com área 1x1 μm das amostras (a) Zr0%, (b) Zr37%, (c) Zr62% e (d) Zr100%.

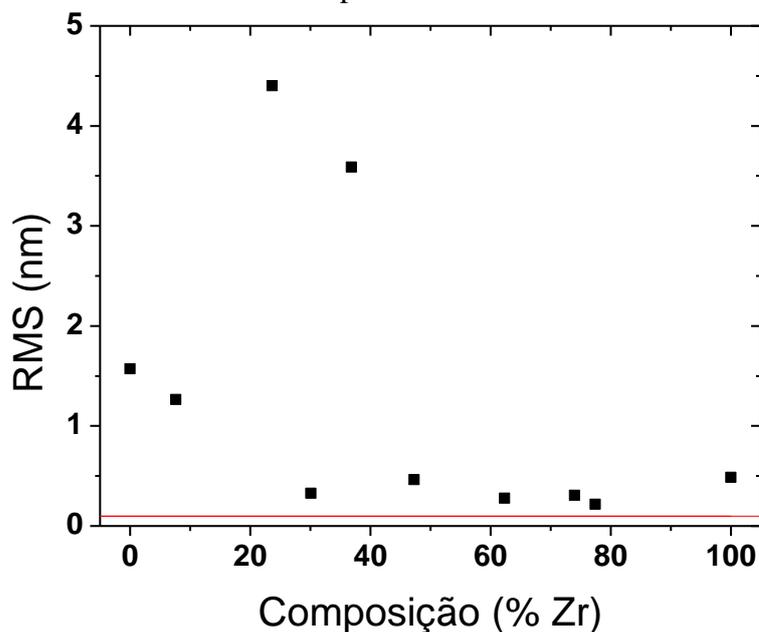


Fonte: Produção do próprio autor

Nas Figuras 18(a) e (b), são destacadas regiões mais elevadas ao se observar a escala lateral das micrografias. Tais regiões são onde estão localizadas as nanopartículas. Este resultado está de acordo com aquele observado nas micrografias de alta resolução das mesmas composições. Nas Figuras 18(c) e (d) nota-se uma maior uniformidade nas superfícies dos filmes, visto que estes não apresentaram nanopartículas, ou seja, a rugosidade destes filmes, conseqüentemente, apresentou um menor valor, comparativamente.

A Figura 19 indica o gráfico com os valores de rugosidade quadrática média (RMS) obtido para cada composição. A linha horizontal representa a RMS da mica que é 0,097 nm.

Figura 19 - Gráfico da rugosidade quadrática média (RMS) em função da composição do filme. A linha horizontal representa o valor de RMS da mica.



Fonte: Produção do próprio autor

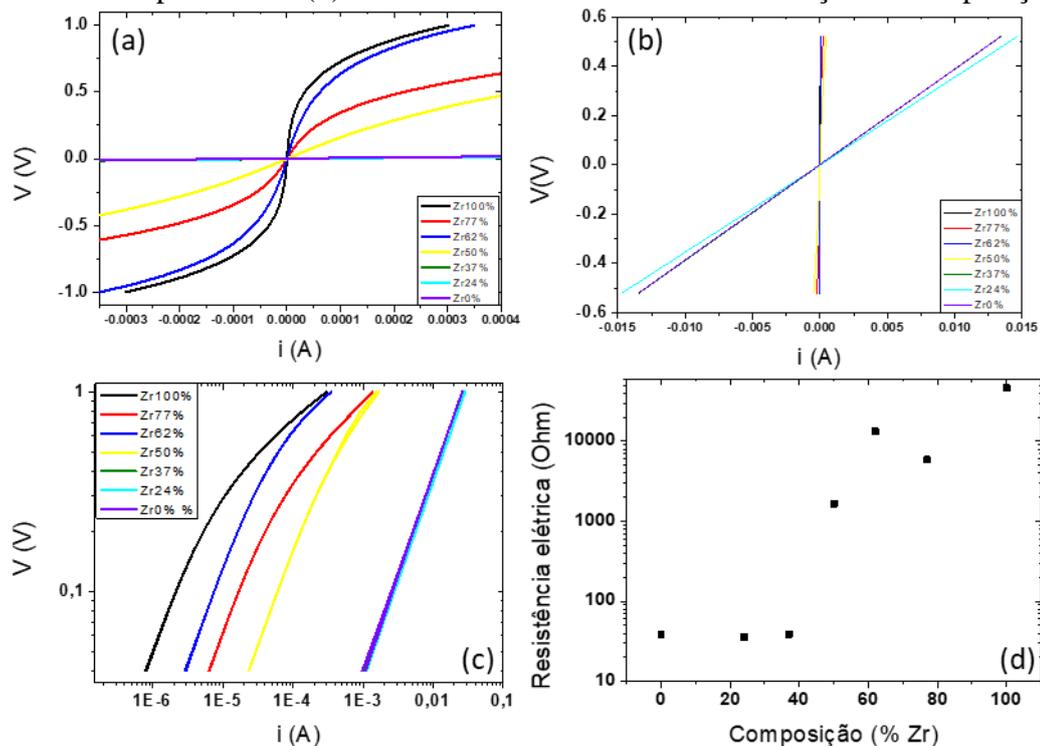
Ao observar os valores de rugosidade dos filmes, pode-se determinar três tendências distintas. Duas amostras com RMS mais elevada (Zr24% e Zr37%), seis amostras (Zr30%, Zr47%, Zr62%, Zr74%, Zr77%) com valor de RMS consideravelmente baixo e duas amostras (Zr0% e Zr8%) com valor intermediário de RMS entre os dois comportamentos citados anteriormente. As duas amostras com valor mais elevado, como discutido anteriormente, são as amostras que apresentaram as nanopartículas distribuídas ao longo de toda a estrutura do filme, e as amostras com valores intermediários apresentaram poucas nanopartículas menores (em torno de 5 nm), aumentando a rugosidade dos filmes. Para o conjunto de amostras com menor valor de RMS, o valor está entre 0,2 e 0,5 nm, indicando uma superfície praticamente plana.

Para estes filmes o fator que se mostra mais influente para o aumento da rugosidade é a presença de nanopartículas cristalinas na estrutura e o seu tamanho, de forma que os filmes que não apresentaram nanopartículas têm uma rugosidade menor e mesmo variando a composição a rugosidade se mantém em uma faixa de valor próximo a mica, independente da taxa de crescimento utilizada.

5.4 MEDIDA ELÉTRICA

Com as medidas elétricas, pode-se calcular a resistência elétrica dos filmes finos. As Figuras 20 (a), (b) e (c) mostram a variação dos valores obtidos de corrente em função do potencial, com diferentes escalas, linear e logarítmica e a Figura 20(d) mostra variação dos valores de resistência elétrica obtidos para cada composição de filme. A resistência elétrica foi calculada utilizando o *Excel* e foi definida uma faixa na qual todas as amostras apresentaram o comportamento linear (-0,12 a 0,12V), esta região foi definida com base nos resultados de todas as amostras para efeito de comparação de medidas.

Figura 20 - (a) Gráfico I x V, (b) Gráfico I x V em diferente escala para ressaltar as regiões com tendência linear, (c) gráfico I x V com valores absolutos e escala logarítmica para a corrente e o potencial e (d) resistência elétrica calculada em função da composição.



Fonte: Produção do próprio autor

De forma geral, notou-se que a resistência dos filmes aumenta em função da porcentagem de zircônio. Além disso, foram observadas duas tendências, as amostras com composições Zr0%, Zr24% e Zr37% o comportamento é ôhmico. Para a amostras com Zr50%, Zr62%, Zr77% e Zr100% o comportamento é não ôhmico, ou seja, não linear. As medidas elétricas podem ser correlacionadas diretamente com as medidas de oxidação obtidas por espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), vide a Figura 13. Sabe-se que a oxidação aumenta em

função da composição de zircônio (devido ao maior potencial redox do zircônio), ou seja, o material está mudando de metálico para óxido conforme aumenta a porcentagem de Zr. Este fato pode explicar o aumento da resistência elétrica quando a composição de zircônio no filme é mais elevada.

Uma possível explicação para este comportamento se dá relacionando a região mais oxidada e a região menos oxidada dentro do filme. Observamos que próximo da região de zero na curva $I \times V$ (Figura 20(a) e (b)) pequenas variações na corrente aumentam significativamente o valor do potencial (o que significa uma alta resistência), conforme a corrente aumenta a variação do potencial em função da corrente diminui o que implica que a resistência está diminuindo em função do aumento da corrente, ou seja, o aumento da corrente está rompendo a camada oxidada transformando o material de não ôhmico para ôhmico, ou de não metálico para metálico.

Tomando como base a Figura 20(d), os filmes com composição Zr77% e Zr62% apresentaram um comportamento diferente da tendência mostrada pelas outras composições. Neste caso o esperado seria que o filme Zr77% apresentasse uma resistência elétrica maior que o filme Zr62% para manter a tendência linear de aumento no gráfico de acordo o aumento da composição. Este é um fator que necessita ser revisado para verificar se este comportamento se repete.

Outro comportamento fora do esperado é que o filme Zr0% deveria apresentar o menor valor de resistência elétrica, uma vez que o cobre puro é extremamente condutor e mesmo o filme Zr24% sendo rico em cobre deveria ser inferior ao valor do filme puro. Neste caso, por se tratar de filmes com um certo grau de amorfização esta diferença pode ser em parte minimizada, como mostrado por Chu (2009), a amorfização tem um papel fundamental na resistência elétrica e pode ocasionar grandes variações. Seria interessante realizar estas medidas novamente para verificar se o comportamento se repete e tentar entender essa variação.

6 CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível controlar a composição, a qual foi medida por EDS e EELS, de forma reprodutível a partir da tendência linear da taxa de crescimento em função da variação da potência de *sputtering* para os elementos. Este fato foi verificado tanto para amostras que foram crescidas baseadas na equação de linearização da composição obtida após as primeiras amostras, quanto para as amostras espessas que foram crescidas com a mesma potência e resultaram na mesma composição.

Baseado nas caracterizações (difração, PDF e CCE) foi confirmada a obtenção de filmes amorfos para quase todas as composições estudadas, para as amostras com 10nm as exceções foram as amostras com Zr0%, Zr24% e Zr37% as quais apresentaram nanopartículas cristalinas conforme mostrado nos resultados de alta resolução. A análise por EELS apresentou que estes filmes estão oxidados e que a oxidação aumenta em função da porcentagem de Zr. O processo de *plasma cleaner* mostrou um aumento da oxidação e um aumento da amorfização dos filmes. Contudo, a análise das amostras espessas mostrou uma redução da oxidação e um aumento do grau de amorfização, sendo assim os resultados ficam sendo contraditórios, necessitando de futuras análises.

A taxa de crescimento se mostrou como um importante fator para controlar a amorfização, visto que uma maior taxa de crescimento resultou em filmes com maior amorfização. A estrutura pode ser modificada pela taxa de crescimento e pela espessura do filme, de forma que para a composição que estavam presentes nanopartículas (Zr37%) na amostra fina (10 nm), na amostra espessa (60 nm) não foi notado esse comportamento. Na região de composição próxima de onde se formaram nanopartículas, para a amostra que foi crescida com maior taxa de crescimento (Zr30%) as nanopartículas não foram observadas. Novamente, estas conclusões necessitam de mais estudos.

Os filmes apresentaram baixa rugosidade, conforme medidas de AFM, as exceções foram as amostras que apresentaram nanopartículas. A amostra com Zr30% deveria apresentar nanopartículas, mas não apresentou e a rugosidade medida foi baixa, ou seja, a taxa de crescimento pode minimizar o efeito da presença de nanopartículas e conseqüentemente reduzir a rugosidade.

Os resultados das medidas elétricas mostram que o controle da oxidação é essencial para se obter filmes metálicos (ôhmicos) amorfos. O alto teor de oxidação nas amostras mais finas indica uma maior oxidação na superfície, visto que para as amostras mais espessas a oxidação foi consideravelmente menor e o *plasma cleaner* aumentou a oxidação. Desta forma o estudo

da origem da oxidação e de como passivar os filmes finos de CuZr deve ser desenvolvido em trabalhos futuros. Como exemplo para passivação o uso de uma camada de carbono ou o aumento da porcentagem de cobre nas superfícies dos filmes finos podem ser utilizados.

Por fim, como sugestões para trabalhos futuros, testar diferentes processos de crescimento (*electron beam*, por exemplo), assim como crescer os filmes a partir de uma liga e não alvos separados podem ser alternativas para complementar e entender melhor o comportamento com relação a oxidação e amorfização.

REFERÊNCIAS

- APREUTESEI, M. *et al.* Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr–Cu thin film metallic glasses. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 561, n. 30, p. 53-59, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609013011577>. Acesso em: 11 jan. 2021.
- ASMATULU, R.; KHAN W. S. Characterization of electrospun nanofibers. *In*: ASMATULU, R.; KHAN W. S. **Synthesis and applications of electrospun nanofibers**. Amsterdam: Elsevier, 2018, cap. 13, p. 257-281.
- BERG, S. *et al.* Predicting thin-film stoichiometry in reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**, Maryland, v. 63, p. 887-891, 1988. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.340030>. Acesso em: 10 jan. 2021.
- BERNAL, J. D. A geometrical approach to the structure of liquids. **Nature**, London, v. 183, n. 4665, p. 141-147, 1959. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/183141a0>. Acesso em: 15 out. 2020.
- CHEN, C. J. *et al.* On the amorphous and nanocrystalline Zr–Cu and Zr–Ti co-sputtered thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 483, p. 337–340, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838808019658>. Acesso em: 26 nov. 2020.
- CHEN, H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. **Acta Metallica**, Amsterdam, v. 22, n. 12, p. 1505-1511, 1974. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0001616074901126>. Acesso em: 17 out. 2020.
- CHEN, H. S.; TURNBULL, D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. **Acta Metallica**, Amsterdam, v. 17, n. 8, p. 1021-1031, 1969. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0001616069900480>. Acesso em: 17 out. 2020.
- CHEN, M. A brief overview of bulk metallic glasses. **NPG Asia Materials**, Tokyo, v. 3, p. 82–90, 2011. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/am2011149>. Acesso em: 30 nov. 2020.
- CHEUNG, T. L.; SHEK, C. H. Thermal and mechanical properties of Cu–Zr–Al bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 434–435, p. 71–74, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838806011480>. Acesso em: 25 nov. 2020.
- CHU, J. P. Annealing-induced amorphization in a glass-forming thin film. **JOM**, Warrendale, v. 61, n. 1, p. 72-75, 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11837-009-0014-x>. Acesso em: 16 jan. 2021.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3rd ed. New York: Prentice-Hall, 2001.

EGAMI, T. *et al.* **Supercooled liquids, the glass transition and bulk metallic glasses**. Warrendale, PA: Materials Research Society, 2003.

EGERTON, R. **Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope**, 2nd ed. New York: Plenum Press, 1996.

ERGUN, S.; SCHEHL, R. R. Analysis of the structure of a glassy carbon using the fourier transform technique. **Carbon**, Amsterdam, v. 11, n. 2, p. 127-138, 1973. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008622373900638>. Acesso em: 27 nov. 2020.

FERNANDO, G. W. **Metallic multilayers and their applications: theory, experiments, and applications related to thin metallic multilayers**. Amsterdam: Elsevier, 2008. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/metallic-multilayers-and-their-applications/fernando/978-0-444-51703-6>. Acesso em: 30 nov. 2020.

GAMMER, C. *et al.* Influence of the Ag concentration on the medium-range order in a CuZrAlAg bulk metallic glass. **Scientific Reports**, London, v. 7, n. 44903, p.1-7, 2017.

GLOCKER, S.; SHAH, S. I. **Handbook of thin film process technology**. Bristol, U.K: Institute, 2002.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física volume 3: eletromagnetismo**. 10 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

HITACHI TECHNOLOGIES. **Easy to read textbook for TEM**. Japão: Hitachi, 2009, 57p.

HODOROABA, V. Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS). *In*: HODOROABA, V.; UNGER, W. E.S.; SHARD, A. G. **Characterization of nanoparticles: micro and nano technologies**. Amsterdam: Elsevier, 2020, cap. 4.4, p. 397-417. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/book/9780128141823/characterization-of-nanoparticles>. Acesso em: 17 nov. 2020.

INOUE, A. **Bulk amorphous alloys: preparation and fundamental characteristics**. Uetikon-Zuerich: Trans Tech Publications, 1998.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent development and applications of bulk glassy alloys. **International Journal of Applied Glass Science**, New Jersey, v. 1, n. 3, p. 273-295, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645410007822>. Acesso em: 15 nov. 2020.

JOHNSON, W. L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology. **MRS Bulletin**, Cambridge, v. 24, n. 10, p. 42-56, 1999. Disponível em: <http://doi.org/10.1557/S0883769400053252>. Acesso em: 15 nov. 2020.

KALIVA, M.; VAMVAKAKI, M. Nanomaterials characterization. *In*: NARAIN, R. **Polymer science and nanotechnology: fundamentals and applications**. Canada: Elsevier Inc, 2020, cap. 17, p. 401-433.

KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. O. L. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, London, v. 187, n. 4740, p. 869-870, 1960. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/187869b0>. Acesso em: 15 out. 2020.

KUMAR, P. S.; PAVITHRA, K. G.; NAUSHAD, M. Characterization techniques for nanomaterials. *In*: THOMAS, S. *et al.* **Nanomaterials for solar cell applications**. New York: Elsevier, 2019. cap. 4, p. 97-124. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/C2016-0-03432-0>. Acesso em: 30 nov. 2020.

LOFFLER, J. F. Bulk metallic glasses. **Intermetallics**, London, v. 11, p. 529–540, 2003. Disponível em: [http://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00046-3](http://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00046-3). Acesso em: 25 nov. 2020.

MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. 2nd ed. Oxford: Elsevier Science, 2010.

MEYER, E. Atomic force microscopy. **Progress in Surface Science**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 3-49, 1992.

MORNIROLI, J. P. Introduction to electron diffraction. *In*: WEIRICH, T. E.; LÁBÁR, J. L.; ZOU, X. **Electron crystallography**. Dordrecht: Springer, 2006. v. 211, cap. B.1, p. 61-72. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108767307060084>. Acesso em: 08 jan. 2021.

OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press Inc, 1992.

OKAMOTO, H. Cu-Zr (Copper-Zirconium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, Boston, v. 33, p. 417-418, 2012. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11669-008-9267-2>. Acesso em: 30 nov. 2020.

PETKOV, V. *et al.* Size, shape, and internal atomic ordering of nanocrystals by atomic pair distribution functions: A comparative study of γ -Fe₂O₃ nanosized spheres and tetrapods. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 131, n. 40, p. 14264-14266, 2019. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja9067589>. Acesso em: 27 nov. 2020.

SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 127, n. 2–3, p. 203-218, 2000. Disponível em: [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00566-1](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00566-1). Acesso em: 25 nov. 2020.

SCHEIDT, G. **Caracterização óptica de filmes finos de NbOx obtidos por sputtering reativo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-22012015-141307/pt-br.php>. Acesso em: 25 nov. 2020.

SCOTT, G. D. Radial distribution of the random close packing of equal spheres. **Nature**, London, v. 194, p. 956-957, 1962. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/194956a0>. Acesso em: 15 out. 2020.

SCOTT, G. D.; Kilgour, D. M. The density of random close packing of spheres. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S.l.], v. 2, n. 6, p. 863-869, 1969. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/2/6/311>. Acesso em: 15 out. 2020.

SHANMUGAM, J. *et al.* eRDF Analyser: An interactive GUI for electron reduced density function analysis. **SoftwareX**, Amsterdam, v. 6, p. 185-192, 2017. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.softx.2017.07.001>. Acesso em: 27 nov. 2020.

SHENG, H. *et al.* Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. **Nature**, London, v. 439, n. 7075, p. 419–425, 2006. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature04421>. Acesso em: 21 out. 2020.

SHI, H.; LUO, M.; WANG, W. ePDF tools, a processing and analysis package of the atomic pair distribution function for electron diffraction. **Computer Physics Communications**, Amsterdam, v. 238, p. 295–301, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010465518304119>. Acesso em: 10 jan. 2021.

STACHURSKI, Z. H. On structure and properties of amorphous materials. **Materials**, Basel, v. 4, p. 1564-1598, 2011. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5448858/>. Acesso em: 17 out. 2020.

SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk metallic glasses**. Boca Raton: CRC Press, 2018.

WANG, Y. *et al.* Ni–Ta binary bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, Amsterdam, v. 63, p. 178–180, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S135964621000182X>. Acesso em: 16 jan. 2021.

WANG, W. H.; DONG, C.; SHE, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering R**, Amsterdam, v. 44, p. 45–89, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927796X04000300>. Acesso em: 25 nov. 2020.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy a textbook for material science**. 2nd ed. New York: Springer, 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-76501-3>. Acesso em: 10 jan. 2021.

XI, X. K. *et al.* On the criteria of bulk metallic glass formation in MgCu-based alloys. **Intermetallics**, London, v. 13, p. 638–641, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0966979504003450>. Acesso em: 16 jan. 2021.

XU, Y. *et al.* Effect of atomic structure on preferential oxidation of alloys: amorphous versus crystalline Cu-Zr. **Journal of Materials Science & Technology**, Shenyang, v. 40, p. 128–134, 2020. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1005030219303974>. Acesso em: 30 nov. 2020.

XU, Z. *et al.* Oxidation of amorphous alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, Shenyang, v. 34, p. 1977–2005, 2018. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1005030218300380>. Acesso em: 30 nov. 2020.

YIU, P. *et al.* Thin film metallic glasses: properties, applications and future. **Journal of Applied Physics**, Maryland, v. 127, n. 030901, p. 1-16, 2020. Disponível em:

<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5122884>. Acesso em: 15 nov. 2020.

YOUNG, C. A.; GOODWIN, A. L. Applications of pair distribution function methods to contemporary problems in materials chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 21, n. 18, p. 6464-6476, 2011. Disponível em:

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c0jm04415f>. Acesso em: 08 jan. 2021.

ZEMAN, P. *et al.* Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 696, p. 1298-1306, 2017. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838816340166>. Acesso em: 11 jan. 2021.

ZHOU, D. *et al.* Rate-dependent shear banding and fracture behavior in a ductile bulk metallic glass. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v. 730, p. 270–279, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509318307251>. Acesso em: 15 nov. 2020.

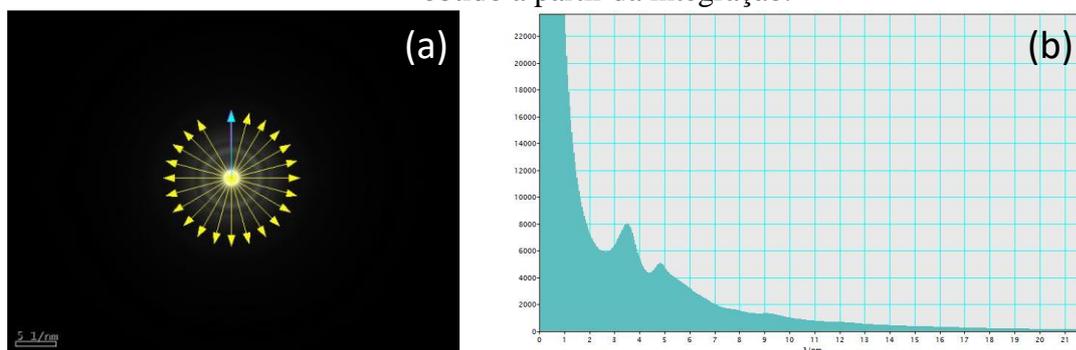
ZÍTEK, M. *et al.* Tuning properties and behavior of magnetron sputtered Zr-Hf-Cu metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 739, p. 848-855, 2018.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817344973>. Acesso em: 15 nov. 2020.

APÊNDICE A – METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DOS VALORES DE CCE

A partir do padrão de difração e utilizando o software Digital Micrograph, o ponto central do padrão é definido e então é realizada uma integração radial a partir deste ponto central de 0 a 360°, como resultado desta integração é obtido um perfil que relaciona a intensidade em função do espaço da frequência (Figura 1).

Figura 1 - (a) Padrão de difração com as setas indicando a área de integração e (b) Perfil obtido a partir da integração.



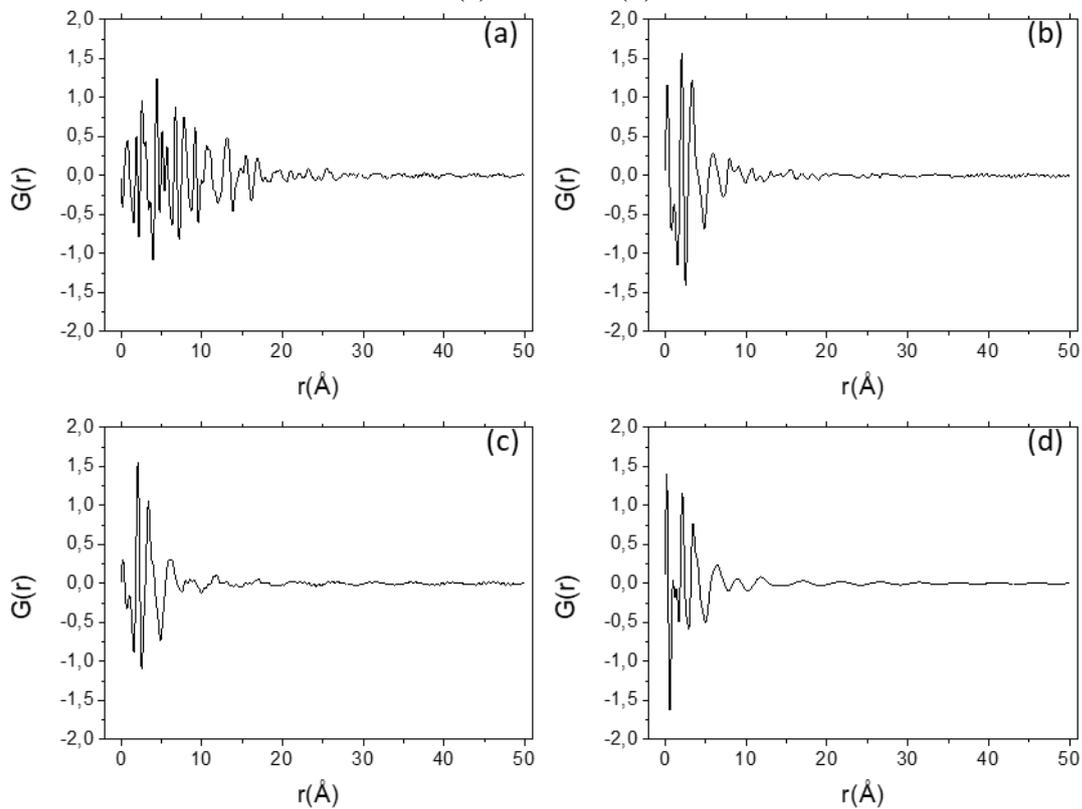
Fonte: Produção do próprio autor

O perfil da difração é utilizado para calcular a função de distribuição de pares (PDF). Neste trabalho foi utilizado o código proposto por Shanmugam *et al* (2017) para realizar estes cálculos. A Figura 2 mostra os gráficos de PDF para diferentes composições.

A partir do gráfico de PDF, são extraídos o valor máximo de cada pico e considerando estes valores é realizada uma regressão exponencial, esta regressão é baseada em uma equação exponencial na qual o comprimento de coerência estrutural pode ser obtido (PETKOV *et al*, 2019; ERGUN; SCHEHL, 1973). Existem picos que não possuem significado físico e estes pontos não são considerados no cálculo da regressão. A Figura 3 mostra o aspecto destes pontos e a linha de tendência obtida através da aproximação.

A forma geral da função usada para realizar a aproximação está representada na equação 1, sendo que o valor de CCE (comprimento de coerência estrutural) é o coeficiente que pode ser extraído diretamente desta função. A_1 e G_0 são constantes da equação de regressão utilizada.

Figura 2 - Gráficos PDF dos filmes depois do plasma com composição (a) Zr0%, (b) Zr37%, (c) Zr62% e (d) Zr100%.



Fonte: Produção do próprio autor

$$G(r) = A1 * \exp\left(-\frac{2}{CCE} * r\right) + G_0 \quad (1)$$

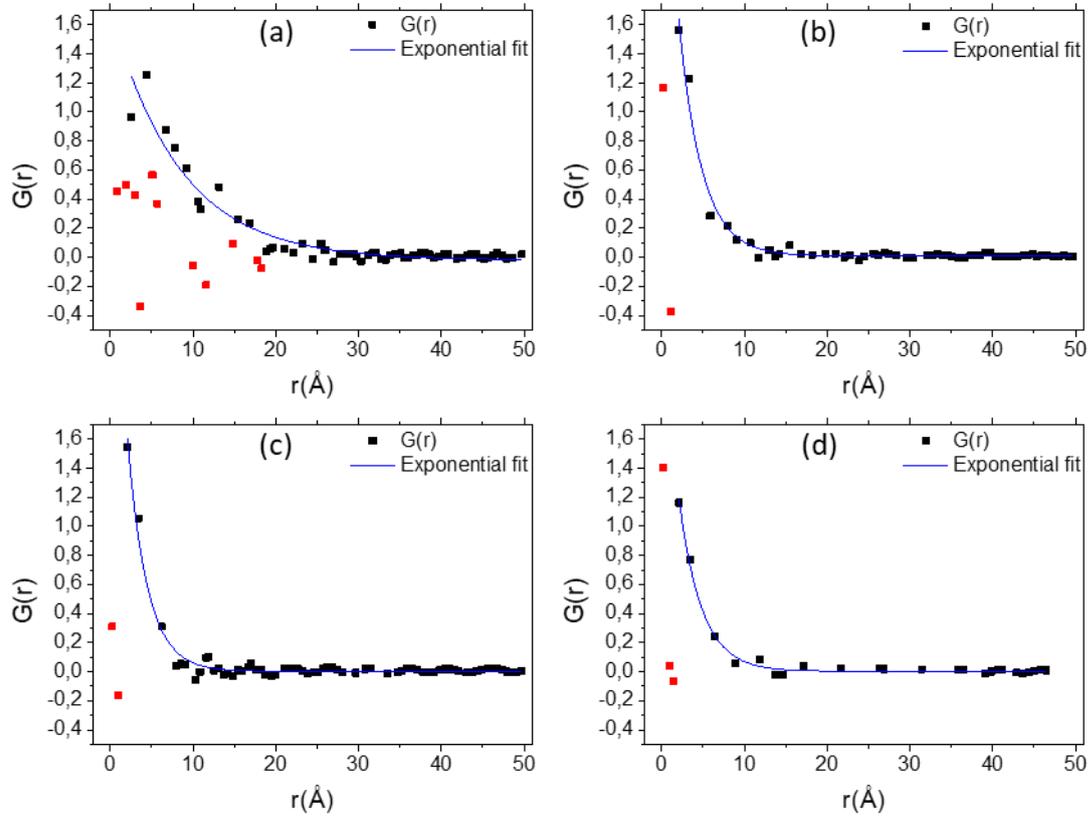
No caso das composições representadas nas Figuras 2 e 3, o valor de CCE obtido está disposto na Tabela 1.

Tabela 1 - Valor de comprimento de coerência estrutural (CCE) para diferentes composições.

Composição	Zr0%	Zr37%	Zr62%	Zr100%
CCE	16,7	5,6	4,8	5,5

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 3 - Aproximação exponencial dos picos da função PDF para as amostras de composição (a) Zr0%, (b) Zr37%, (c) Zr62% e (d) Zr100%. No gráfico os pontos em preto são os que foram considerados para o cálculo.



Fonte: Produção do próprio autor