

اکسیداسیون حرارتی فیلم های غیرمتبلور و نازک فلزی Zr-Cu-Al-Ni

چکیده

مراحل ابتدایی اکسیداسیون حرارتی فیلم های نازک و غیرمتبلور فلزی Zr-CuAl-Ni با استفاده از اسپکتروسکوپی فوتوالکترونی اشعه X، میکروسکوپ الکترونی و اسپکتروسکوپی پراش اشعه X مورد بررسی قرار گرفت. فیلم های به وجود آمده دارای اکسیژن پیوندی است که به پایداری فاز غیر متبلور کمک می کند. این اکسیژن پس از حرارت دیدن تا 300 درجه در مدت زمان های کوتاه (5 دقیقه) از سطح فصل مشترک جدا می شود. حرارت دهی تا 300 درجه در مدت زمان طولانی تر موجب تجزیه افقی و عمودی و تشکیل یک لایه سطحی اکسید شامل اکسیدهای Zr و Al می شود. تشکیل اکسید سطحی در ابتدا با نفوذ معکوس Cu و Ni و (>30 دقیقه) و سپس با نفوذ بیرونی Zr (<30 دقیقه) محدود می شود. خواص اکسیداسیون تطابق بسیاری با مشاهدات قبلی شیشه های فلزی Zr-Cu-Al-Ni داشت البته اختلافاتی مشاهده شد که می توان آن ها را با شکل هندسی منحصر به فرد فیلم های نازک و غیرمتبلور فلزی توجیه کرد.

کلید واژه: فیلم نازک فلزی آمورف. Zr-Cu-Al-Ni. اکسیداسیون حرارتی

1. مقدمه

فلزات غیرمتبلور حجمی (شیشه فلزات حجمی، BMGها) در 50 ساله اخیر به طور وسیع مورد بررسی قرار گرفته اند [1]. به ویژه از بین این فلزات شیشه فلزات حجمی برپایه Zr-Cu مانند Zr-Cu-Al-Ni(ZCAN) به علت قابلیت تشکیل شیشه، قدرت مکانیکی بالا و مقاومت در برابر خوردگی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [1و2]. اخیراً

پتانسیل فیلم های نازک و نامتبلور فلزی (AMTFS) به عنوان جایگزینی برای فیلم های نازک پلی کریستالی در بسیاری از کاربردها کشف شده است [3]. از بین AMFT ها، ZCAN برای کاربردهایی مثل الگوسازی نانو [4و5]، پوشش دهی مکانیکی [6]، نانو ورقه ها [7و8] و دستگاه های فلز- جداکننده- فلز [9و10] مورد بررسی کامل قرار گرفته است.

شناخت اکسیداسیون حرارتی این فلزات برای کاربردهای ذکر شده و سایر کاربردهای بالقوه اساسی است. به عنوان مثال ته نشینی لایه های دی الکتریک برای دستگاه های فلز- جداکننده- فلز و بسیاری از کاربردهای مشابه به دماهایی بالاتر از 300 درجه نیاز دارد [9]. اکسیداسیون AMTF ها می تواند هم منجر به تخریب و هم منجر به بهبود خواص مواد گردد. به عنوان مثال در عین حال که اکسیداسیون برای کاربردهای میکروالکترونیک مناسب نیست چون به مقاومت کم و تعریف شده ای نیاز است، اما در وسایل بیودرمانی به عنوان لایه ای غیرفعال مناسب است و این کاربرد هم برای فیلم نازک و نامنظم [12] و هم برای فلزات حجمی [11] مناسب می باشد. با وجود اینکه مطالعات چشمگیری برای درک بهتر اکسیداسیون ZCAN به عنوان یک BMG انجام شده اما این مطالعات به شدت به زمان های طولانی مدت حرارت دهی محدود شده که منجر به نفوذ چشمگیر همه گونه های فلزی می گردد. درک اکسیداسیون ابتدایی (و به دنبال آن تغییر ترکیب) AMTF هایی مثل ZCAN [13] چندان مورد توجه قرار نگرفته و انتظار می رود بسیار مورد علاقه مجامع علمی باشد.

علاوه بر اکسیداسیون حرارتی نقش مقادیر اندک اکسیژن که در حین سنتز مواد ترکیب می شود برای بسیاری از فلزات نامنظم شامل ZCAN در هر دو شکل فیلم نازک [14] و حجمی [14] مورد مطالعه قرار گرفته و نشان داده شده که ترکیب اکسیژن تاثیرات بسیاری بر خواص فیزیکی و ساختاری دارد [16]. در نتیجه پایداری حرارتی اکسیژن در این فیلم ها برای بسیاری از کاربردها جزء ملزومات فرایند است.

در این مطالعه اکسیداسیون حرارتی فیلم های نازک و غیرمتبلور فلزی ZCAN با استفاده از اسپکتروسکوپی فوتوالکترونی اشعه X (XPS)، میکروسکوپ الکترونی (TEM) و اسپکتروسکوپی پراش اشعه X (EDS) مورد بررسی قرار

گرفت. نتایج ما چشم اندازی از مراحل ابتدایی اکسیداسیون فیلم های نازک ACAN در طول دوره حرارت دهی تا 300 درجه در هوا را به دست می دهد.

2. جزییات آزمایشی

فیلم های نازک ZCAN (با ضخامت 50 نانومتر) روی قطعه های اکسید شده Si (SiO_2 با ضخامت 140 نانومتر) و پنجره های SiN (برای آنالیز TEM) قرار داده شد. برای نشان دادن فیلم های ZCAN از کندوپاش مگنترون با استفاده از $\text{Zr}_{40}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{10}$ به ضخامت 3 اینچ، فشار 3 میلی تور و دبی جریان آرگون برابر 20 sccm و فاصله هدف گیری 4 اینچ استفاده شد. نمونه های بازنشانی شده با استفاده از کوره تونلی در حضور هوا اکسید شدند. نمونه ها در یک کوره تونلی که در دمای محیط نگه داشته شده بود قرار داده شد. بعد از اکسیداسیون در شرایط دلخواه (5، 15، 30، 60 و 120 دقیقه در دمای 300 درجه و 60 دقیقه در دمای 400 درجه) نمونه ها در دمای محیط سرد شد.

برای آنالیز TEM از یک میکروسکوپ الکترونی FEI 80-200 kV Titan که در 200kV کار می کند و اسپکتروسکوپی پراش اشعه ایکس (EDS)ChemSTEM استفاده شد. نمونه ها با مستقیم قراردادن فیلم ها بر روی شبکه های TEM با پنجره های نازک 200 نانومتری SiN و یا به صورت فیلم های نازکی که با استفاده از پرتو متمرکز یونی (FIB) در میکروسکوپ الکترونی FEI 3D ایجاد می شود، آماده گردید. خطوط اسکن EDS، باطول گام بین 1 و 2 نانومتر جمع آوری شد و برای کاهش خطا، داده ها حول 5 داده میانگین گرفته شد.

اندازه گیری های XPS با سیستم پویش PHI و با استفاده از پرتوتابی تک رنگ $\text{AlK}\alpha$ با اندازه 100 میکرومتر انجام شد. داده ها با زاویه انحراف 45 درجه و انرژی عبور 140eV برای پروفایل کندوپاش به دست آمد. مقیاس انرژی اسپکترومتر بر اساس $\text{Au } 4f_{7/2}$ در 84 eV و $\text{Cu } 2p_{3/2}$ در 932/7 eV تنظیم شده است. پروفایل عمق کندوپاش با کندوپاش متناوب نمونه و سپس به دست آوردن داده ها با دقت بالا در هر چرخه کندوپاش حاصل شد. زمان های کندوپاش XPS برای تخمین عمق ها با ارتباط دادن عکس های TEM فیلم هایی که به مدت 60 دقیقه تا 300 درجه حرارت دهی شده بود، تنظیم گردید. در این مورد نرخ کندوپاش به صورت جداگانه برای فیلم فلزی و اکسید

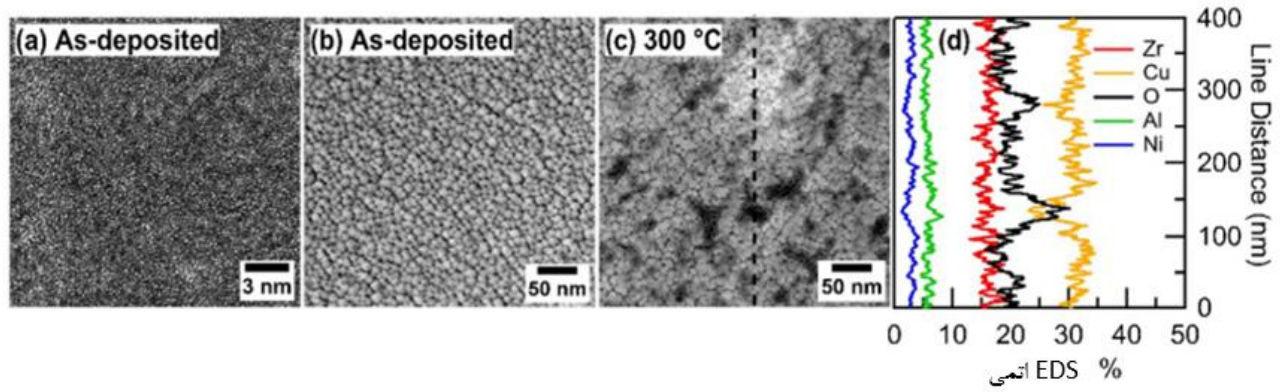
سطحی تعیین شد. محاسبات کمی سازی که با استفاده از PHI Multipak که فاکتورهای حساسیت تابع انتقال آنالیزور و مقادیر گزارش شده را به هم پیوند می‌دهد بایستی شبه کمی در نظر گرفته شود. بررسی های عمق پروفایل حالت شیمیایی در هر چرخه کندوپاش با تطبیق طیف سه بعدی Zr در اجزاء فلزی (فلز Zr) و اکسیدی (اکسید Zr) انجام شد. کمی سازی پروفایل های عمق کندوپاش در اثرات کندوپاش حرفه ای به حساب نیامد.

3. بحث و نتیجه گیری

تصویر آنالیز TEM فیلم های ZCAN قبل از 60 دقیقه حرارت دهی در 300 درجه در شکل 1 نشان داده شده است. در شکل 1a یک تصویر زمینه سفید با رزولوشن بالا (HRTEM) از فیلم لایه نشانی شده نشان داده شده است. همان طور که در مطالعات پیشین هم تایید شده بود تصاویر نشان می دهد که فیلم ها ساختاری غیر بلوری و نامنظم دارند [9]. در شکل 1b تصویر HAADF فیلم نشان داده شده است. در این تصویر دیده می شود که مناطق با دانسیته الکترونی بالا (مناطق روشن) با درجه بزرگی 10 نانومتر توسط مناطق با دانسیته الکترونی پایین (مناطق پررنگ) محاصره شده است. ناهمگونی های کوچکی که در تصویر HAADF دیده می شود می تواند به علت وجود تخلخل در ساختار فیلم و یا جدایی عناصر با دانسیته الکترونی پایین (مثل اکسیژن) از مرزهای فلزی باشد. شکل 1c تصویر HAADF فیلم ZCAN را پس از 60 دقیقه حرارت دهی در 300 درجه در هوا نشان می دهد. این شرایط حرارت دهی باعث کاهش خوشه ای شدن نمونه ها و توسعه ناهمگونی ها می شود. ای ناهمگونی ها به صورت نقاط روشن و تیره با اندازه 10 تا 100 نانومتر به صورت پخش شده روی فیلم ZCAN دیده می شود. برای دستیابی به چشم اندازی درمورد اختلاف ترکیبی ممکن بین مناطق تیره و روشن داده های EDS خط چین روی شکل C را در شکل 1d نشان داده ایم. خط اسکن نشان می‌دهد که مناطق تیره در فیلم نشان دهنده مناطق غنی از اکسیژن منطبق بر پیک غلظت O در فاصله 40، 135، 280 و 390 نانومتر از خط است. همچنین در این نواحی کاهش چشمگیر در محتوی Cu و کاهش تقریبی در محتوی Ni دیده می شود که نشان می دهد این نواحی از اکسیدهای Zr و Al تشکیل شده است. خط اسکن EDS همچنین ناحیه روشنی را در فاصله 300 نانومتری خط نشان می

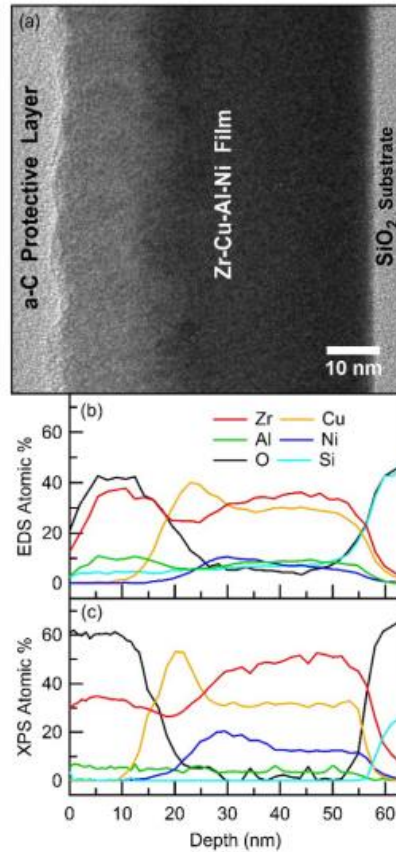
دهد. اختلاف چشمگیری در ترکیب این رژیم دیده نمی شود بنابراین روشن بودن این ناحیه به علت افزایش ضخامت فیلم است. بنابراین در طول گرمادهی در 300 درجه ضخامت تغییر می کند.

به منظور بررسی تغییرات سطح مقطع ساختار و ترکیب فیلم های حرارت دهی شده، سطح مقطع عالی TEM، خطوط اسکن EDS و پروفایل های عمق کندوپاش XPS به ترتیب در شکل های 2a، b و c نشان داده شده است. در تصویر 2a از راست به چپ SiO_2 اکسید شده روی Si، فیلم ZCAN حرارت دهی شده به مدت 60 دقیقه در 300 درجه و لایه های نامنظم کربنی که برای جلوگیری از آسیب نمونه در حین فرایند FIB استفاده می شود نشان داده شده است. همان طور که در شکل 2a نشان داده شده فیلم ZCAN فاقد نواحی بلوری است و این نشان می دهد که فیلم پس از حرارت دهی 300 درجه در هوا، غیربلوری باقی می ماند. به نظر می رسد فیلم دارای یک لایه سطح یکنواخت با دانسیته الکترونی پایین و ضخامت 20 نانومتر است. درجه هایی از زبری سطح که منجر به تغییر ضخامت می گردد مشاهده شده است (شکل 1c). یک خط اسکن EDS از شکل 2a در شکل 2b نشان داده شده است. این خط اسکن که لایه سطحی دیده شده را تایید می کند می تواند به تشکیل اکسید نسبت داده شود. در لایه سطحی اکسید نیز غلظت Zr و Al افزایش و غلظت Cu و Ni کاهش می یابد که به تغییر مشاهده شده در شکل 1d مربوط می شود. این نتایج دلالت بر این موضوع دارد که لایه ای حاوی اکسیدهای Zr و Al در حین حرارت دهی بر روی سطح فیلم ایجاد می شود. افزایش اکسیدهای Zr و Al بعد از حرارت دهی در 300 درجه، مطالعات قبلی اکسیداسیون ZCAN BMG را تایید می کند اما فقدان اکسید Cu روی سطح با برخی از مطالعات قبلی تطابق دارد [17] و با برخی مغایرت دارد [18]. به علاوه در نزدیکی فصل مشترک لایه اکسید و فیلم ZCAN به ترتیب در عمق 23 و 30 نانومتر دو ناحیه غنی از Cu و Vi دیده می شود. یک پروفایل عمق XPS از همان نمونه نیز در شکل 2c نشان داده شده و روند مشابهی از نظر ترکیب و ضخامت فیلم دارد.



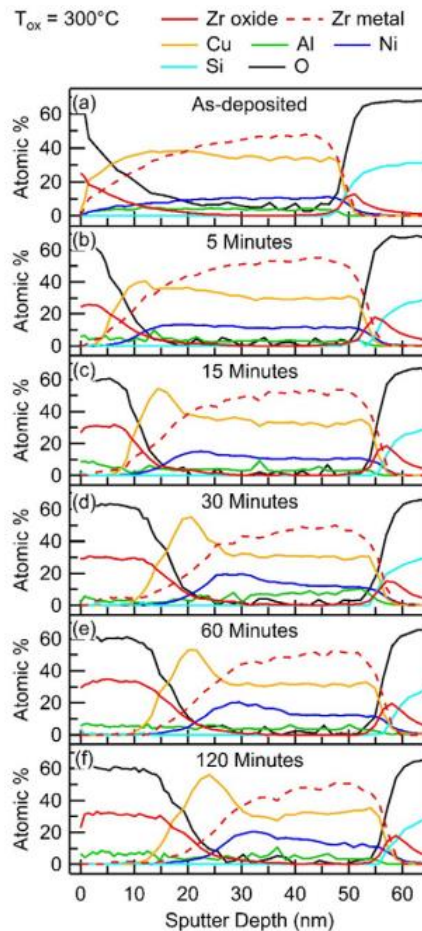
شکل 1 آنالیز TEM فیلم های نازک Zr-Cu-Al-Ni (a) تصویر HRTEM فیلم (b) تصویر HAADF فیلم (c) تصویر

HAADF فیلم حرارت دهی شده به مدت 60 دقیقه در 300 درجه (d) خط اسکن EDS براساس خط چین شکل c



شکل 2 بررسی فیلم Zr-Cu-Al-Ni حرارت دهی شده به مدت 60 دقیقه در 300 درجه. (a) تصویر BFTEM (b) EDS

خط اسکن با توجه به تصویر نشان داده شده در (a). (c) پروفایل عمق XPS با توجه به (a)



شکل 3 پروفایل عمق XPS فیلم های نازک

یک لایه نازک روشن تر که در تصویر BFTEM (شکل 2a) در فصل مشترک SiO_2 دیده می شود و سیگنال انتهایی Zr در فصل مشترک SiO_2 نشان دهنده این است که یک لایه اکسید در فصل مشترک بین فیلم ZCAN و لایه SiO_2 تشکیل می شود که با گزارشات قبلی تطبیق دارد [13].

برای دستیابی به چشم اندازه درمورد تغییراتی که در حین فرایند حرارت دهی رخ می دهد پروفایل های عمق کندوپاش XPS حالت شیمیایی در شکل 3 برای نمونه های لایه نشانی شده و نمونه های حرارت دهی شده در بازه های مختلف نشان داده شده است. مشاهده شده که (شکل 3a) فیلم، دارای توزیع نسبتا یکنواختی از فلزات است و محتوی Zr و Ni به آرامی افزایش و در مقابل Cu و Ni در همان مناطق کاهش می یابد [19]. مقدار کمی اکسیژن، که در طول لایه نشانی پیوند می دهد، در طول ضخامت فیلم دیده می شود. ترکیب اتمی توده فیلم ها با

استفاده از مقدار غلظت متوسط در منطقه تخمین زده شد. ترکیب اتمی فیلم حدود 32 at% Cu، 47 at% Zr، 5 at% Al، 11 at% Ni و 5 at% O است. نمونه های قبلی که در شرایط مشابه لایه نشانی شدند تطابق بهتری با ترکیب هدف داشتند و این امر نشان می دهد کندوپاش حرفه ای ممکن است منجر به کاهش محتوی Al شود [8]. تخمین زده شده غلظت اکسیژن در فیلم 5 at% است در صورتی که بعد از حرارت دهی در 300 درجه به مدت 5 دقیقه (شکل 3b) سیگنال اکسیژن در ضخامت فیلم تا 2 at% کاهش یافت. این داده ها نشان می دهد اکسیژن پیوندی در طی مراحل ابتدایی حرارت دهی از داخل فیلم نفوذ می کند. تغییرات اندک محتوی اکسیژن (1.6+0.6 at%) در فیلم نازک ZCAN با حرارت دهی اضافی از 15 تا 120 دقیقه مشاهده گردید.

علاوه بر نفوذ اکسیژن از توده فیلم، در فصل مشترک لایه اکسید و فیلم فلزی ZCAN جدایی Cu و Ni نیز اتفاق می افتد که منجر به ایجاد مناطق غنی از Cu و Ni می گردد. این موضوع در پروفایل های عمق کندوپاش XPS حرارت دهی 60 دقیقه ای (شکل 2) نیز دیده می شود. نفوذ فلز Ni و Cu در مرز اکسید نیز در حین اکسیداسیون ZCAN BMG مشاهده شد [20]. در مطالعه فعلی، پدیده مشابهی مشاهده گردید اما هندسه فیلم نازک منجر به غنی شدن این گونه ها در فصل مشترک اکسید می شود. این روند با افزایش زمان حرارت دهی افزایش می یابد (شکل 3c-f) و تا جایی که مناطق غنی از Cu و Ni در طول رشد سطح لایه اکسید Zr و Al از هم جدا می شود. این فرایند در شکل 4 خلاصه شده است. همان طور که در شکل 4a دیده می شود ماکسیمم غلظت Cu از 5 تا 15 دقیقه از مقدار 38 تا 54/3 افزایش می یابد و با افزایش زمان حرارت دهی تغییرات اندکی می کند (53 تا 56%). افزایش ماکسیمم غلظت Ni به صورت تدریجی رخ می دهد به صورتی که ماکسیمم از 11/1 تا 19/5 درصد در 5 تا 30 دقیقه با افزایش مینیمم کمتر از 1 at% بین 30 تا 120 دقیقه زمان حرارت دهی اتفاق می افتد. همان طور که در شکل 4b نشان داده شده مکان نواحی غنی از Cu و غنی از Ni حتی با رشد سطح اکسید با افزایش زمان حرارت دهی نسبتاً ثابت باقی می ماند. در نواحی غنی از Cu که در حین حرارت دهی ایجاد می شود (شکل 3c-f) محتوی Zr کاهش می یابد این امر با مشاهدات قبلی در مورد جدایی این گونه ها در حین حرارت دهی دمای پایین در فیلم نازک [13] و توده ZCAN [21] تطابق دارد.

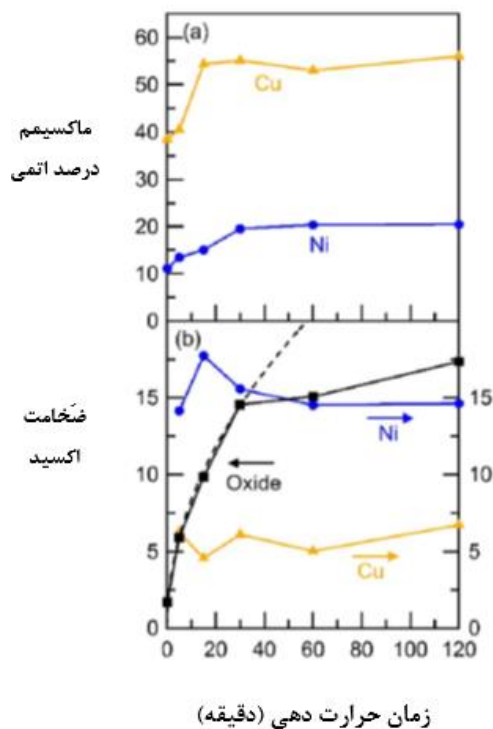
همان طور که در شکل 4b دیده می شود غلظت اکسید پس از 5 تا 30 دقیقه حرارت دهی به ترتیب به طور چشمگیری 2 تا 15 نانومتر افزایش می یابد و سپس بعد از 120 دقیقه به آرامی تا 17 نانومتر افزایش می یابد. بررسی های قبلی ZCAN BMG نشان می دهد اکسیداسیون سطحی در شرایط مورد مطالعه، از یک الگوی سهموی پیروی می کند [23]. یک خطچین در شکل 4b نشان داده شده که طول نفوذی سهموی $d = \sqrt{4Dt}$ را تعیین می کند به طوریکه D ضریب نفوذ و t زمان نفوذ است. با تقریب مناسبی $D=2.9e-20 \text{ m}^2/\text{s}$ داده های تجربی زمان حرارت دهی بین 0 تا 30 دقیقه را نوجیه می کند. این مقدار یک درجه بزرگی مقداری است که برای نفوذ Ni در ZCAN BMG به دست آمد [24]. ارتباط نزدیک بین رشد اکسید و نفوذهای تجربی به دست آمده نشان می دهد همان طور که تحقیقات قبلی تایید کرده بود، اکسیداسیون سطحی در ابتدا به وسیله نفوذ معکوس Ni و یا Cu در ZCAN BMG محدود می شود. باید دقت شود که طول نفوذ متناظر $D=2.9e-20$ در زمان 60 دقیقه برای گستره وسیعی از منطقه اکسید شده (تاریک) که در آنالیز HAADF در بالا وجود دارد (شکل 1C) سازگار است و نشان می دهد اکسیداسیون جانبی نیز ممکن است با نفوذ Ni و یا Cu در فیلم کنترل شود.

در زمان های حرارت دهی بین 30 تا 120 دقیقه رشد ضخامت اکسید از حالت سهموی منحرف می شود که نشان دهنده این است که اکسیداسیون ممکن است به وسیله نفوذ یک ماده دیگر مانند Zr محدود شده باشد. رشد اکسید بین 30 تا 120 دقیقه را می توان به خوبی با رابطه خطی تقریب زد و در نتیجه یک نرخ رشد اکسید برابر 0.032 nm/min به دست می دهد. این نرخ رشد با مطالعات قبلی اکسیداسیون فلز Zr تطابق دارد [25]. در مطالعات قبلی اکسیداسیون Zr را می توان به دو رژیم سریع ابتدایی و به دنبال آن یک رژیم آرام تر نسبتاً خطی تقسیم کرد. برای 30 درجه این انتقال در نزدیکی 40 دقیقه رخ داد و نرخ رشد برای زمان بیشتر از 40 دقیقه حدود 0.03 nm/min بود [25]. هم زمان انتقال و هم نرخ رشد با مطالعه حاضر تطابق دارد و نشان می دهد رشد اکسید در زمان های حرارت دهی بیشتر (30 تا 120 دقیقه) ممکن است با نفوذ بیشتر Zr کنترل شود.

بر اساس تئوری های رشد اکسید کنترل شده میدان الکتریکی می توان رفتار اکسیداسیون دده شده را بیشتر توصیف کرد [26]. می توان گفت اختلاف پتانسیلی در لایه بین اکسیژن سطحی جذب شده و فلز ایجاد می شود و این

میدان الکتریکی به وجود آمده موجب نفوذ کاتیون (در این مورد Zr) در اکسید در حال رشد می گردد. نیروی محرکه این رشد موجب حفره الکترونی در طول لایه اکسید می شود که تا رسیدن به یک ضخامت بحرانی مه در آن افت رشد اکسید رخ می دهد، به صورت نمایی با فاصله کاهش می یابد. بزرگ تر بودن ضخامت اکسید در این مطالعه (15 نانومتر) در مقایسه با مطالعه قبلی فلز Zr (2.5 نانومتر) را می توان با کمتر بودن فشار اکسیژن در مطالعه قبلی ($PO_2=2e-6$ pa) و یا تفاوت ترکیب فلز توجیه کرد [25]

حال مشاهدات خود در مورد ناهمگونی ترکیبی که در طول مراحل ابتدایی اکسیداسیون حرارتی فیلم های نازک ZCAN مشاهده شد را به طور خلاصه بیان می کنیم. حرارت دهی در دمای 300 درجه موجب مهاجرت اکسیژن پیوندی در طول لایه نشانی توده فیلم ZCAN حتی در زمان های کوتاه می شود. به طور مشابه ضخامت لایه اکسید زیاد می شود. در ابتدا Zr و Al در سطح فیلم در دسترس است در نتیجه تشکیل اکسید توسط نفوذ معکوس Cu و Ni محدود شده و منجر به رشد سریع اکسید در زمان کمتر از 30 دقیقه می شود. رشد در این رژیم ممکن است با مهاجرت کاتیون های Zr به سطح اکسید از طریق میدان الکتریکی لایه اکسید بیشتر شود. جابجایی Cu و Ni منجر به افزایش این گونه ها در سطح مشترک اکسید- فیلم می شود. Ni به علت نفوذ بهتر نسبت به Cu راحت تر جابجا می شود [27] و این امر موجب ایجاد لایه اکسید مجاور می شود. در زمان های بیشتر از 30 دقیقه مقدار بیشتری از فلز Zr در نزدیکی سطح فیلم اکسید می شود و رشد توسط نفوذ Zr محدود می شود که در نتیجه نرخ رشد با اکسیداسیون فلز Zr کنترل می شود [25]. پیشنهاد شده با اکسیداسیون که لایه چگالی از ZrO_2 تشکیل می شود و همان طور که فلز Zr در اکسیداسیون مصرف می شود لایه ای غنی از مس در زیر تشکیل می شود. از آن جا که این مطالعات در دمای اتاق انجام شد رشد چشمگیری در لایه ZrO_2 دیده شد.



شکل 4 پروفایل عمق آنالیز XPS برای فیلم های حرارت دهی شده در 300 درجه. (a) ماکسیمم غلظت اتمی نسبی Ni و Cu (b) ضخامت سطح اکسید و فاصله ماکسیمم غلظت از سطح اکسید. خط چین ها نشان دهنده طول نفوذ است.

4. نتیجه گیری

اکسیداسیون حرارتی فیلم نامتبلور فلزی ZCAN برای زمان های کوتاه (کمتر از 60 دقیقه) و دماهای پایین (300 درجه) منجر به ناهمگونی های چشمگیری در دو جهت عمودی و افقی می گردد. ما دریافتیم که بدون توجه به شرایط اکسیداسیون مورد مطالعه فیلم ها نامتبلور باقی می ماند. پیوند اکسیداسیون حین لایه نشانی می تواند به پایداری فاز نامتبلور کمک کند اما ما دریافتیم که حتی در مراحل ابتدایی حرارت دهی، اکسیژن بسیار متحرک است. نفوذ سریع اکسیژن در فیلم ZCAN ممکن است منجر به ناپایداری خواص ماده و دستگاه شود. مراحل ابتدایی اکسیداسیون سطحی با مطالعات قبلی تطابق دارد اما ما مشاهده کردیم که شرایط مرزی منحصر به فرد فیلم های نازک منجر به تفاوت هایی در خواص اکسیداسیون فیلم های ZCAN می شود. این بررسی جزئی نقش نفوذ

هرگونه فلزی، چشم اندازی درمرد مراحل ابتدایی فرایند اکسیداسیون سطحی به دست می دهد که انتظار می رود در تعیین پایداری فیلم های نازک ZCAAN برای بسیاری از کاربردها مفید واقع شود.

References

- [1] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306.
- [2] J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch, M. Seidel, Crystallization behavior and phase formation in Zr–Al–Cu–Ni metallic glass containing oxygen, *Mater. Trans. JIM* 39 (1998) 623–632.
- [3] J.P. Chu, J.S.C. Jang, J.C. Huang, H.S. Chou, Y. Yang, J.C. Ye, Y.C. Wang, J.W. Lee, F.X. Liu, P.K. Liaw, Y.C. Chen, C.M. Lee, C.L. Li, C. Rullyani, Thin film metallic glasses: unique properties and potential applications, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5097–5122.
- [4] P. Sharma, W. Zhang, K. Amiya, H. Kimura, A. Inoue, Nanoscale patterning of Zr–Al–Cu–Ni metallic glass thin films deposited by magnetron sputtering, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 416–420.
- [5] P. Sharma, N. Kaushik, H. Kimura, Y. Saotome, A. Inoue, Nano-fabrication with metallic glass — an exotic material for nano-electromechanical systems, *Nanotechnology* 18 (2007) 6.
- [6] C.L. Chiang, J.P. Chu, F.X. Liu, P.K. Liaw, R.A. Buchanan, A 200 nm thick glass-forming metallic film for fatigue-property enhancements, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 3.
- [7] E.W. Cowell, C.C. Knutson, J.F. Wager, D.A. Keszler, Amorphous metal/oxide nanolaminate, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 1811–1813.
- [8] E.W. Cowell, C.C. Knutson, N.A. Kuhta, W. Stickle, D.A. Keszler, J.F. Wager, Engineering anisotropic dielectric response through amorphous laminate structures, *Phys. Status Solidi (a)* 209 (2012) 777–784.
- [9] E.W. Cowell, N. Alimardani, C.C. Knutson, J.F. Conley, D.A. Keszler, B.J. Gibbons, J.F. Wager, *Advancing MIM Electronics: Amorphous Metal Electrodes*, *Adv. Mater.* 23 (2011) 74-+.
- [10] B. Tulu, W.Z. Chang, J.P. Chu, S.F. Wang, Forming-free resistive switching characteristics of 15 nm-thick multicomponent oxide, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 5.
- [11] J. Schroers, G. Kumar, T.M. Hodges, S. Chan, T.R. Kyriakides, Bulk metallic glasses for biomedical applications, *JOM* 61 (2009) 21–29.
- [12] N. Kaushik, P. Sharma, S. Ahadian, A. Khademhosseini, M. Takahashi, A. Makino, S. Tanaka, M. Esashi, Metallic glass thin films for potential biomedical applications, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 102 (2014) 1544–1552.
- [13] L. He, J.P. Chu, C.L. Li, C.M. Lee, Y.C. Chen, P.K. Liaw, P.M. Voyles, Effects of annealing on the compositional heterogeneity and structure in zirconium-based bulk metallic glass thin films, *Thin Solid Films* 561 (2014) 87–92.
- [14] S.W. Muir, E.W. Cowell, W. Wang, J.F. Wager, D.A. Keszler, Effects of oxygen incorporation on the physical properties of amorphous metal thin films, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 9647–9651.
- [15] A. Gebert, J. Eckert, L. Schultz, Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{7.5}Ni₁₀ metallic glass, *Acta Mater.* 46 (1998) 5475–5482.
- [16] Z.P. Lu, C.T. Liu, Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: a review, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3965–3974.
- [17] A. Dhawan, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, S.K. Sharma, Study of air oxidation of amorphous Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9037–9044.
- [18] A. Dhawan, S.K. Sharma, Role of alloying elements during high temperature oxidation of bulk amorphous alloy Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} in air, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 41 (2003) 453–456.
- [19] K. Asami, M. Kikuchi, K. Hashimoto, An auger electron spectroscopic study of the corrosion behavior of an amorphous Zr₄₀Cu₆₀ alloy, *Corros. Sci.* 39 (1997) 12.

- [20] S.K. Sharma, T. Strunskus, H. Ladebusch, F. Faupel, Surface oxidation of amorphous Zr(65)Cu(17.5)Ni(10)Al(7.5) and Zr(46.75)Ti(8.25)Cu(7.5)Ni(10)Be(27.5), *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 304 (2001) 747–752.
- [21] N. Van Steenberge, A. Concustell, J. Sort, J. Das, N. Mattern, A. Gebert, S. Surinach, J. Eckert, M.D. Baro, Microstructural inhomogeneities introduced in a Zr-based bulk metallic glass upon low-temperature annealing, *Mater. Sci. and Eng. a-Struct. Mater. Properties Microstructure and Process.* 491 (2008) 124–130.
- [22] Y. Wu, G.M. Song, T. Nagase, Y. Umakoshi, Effect of Ni-addition on the crystallization behavior and the oxidation resistance of Zr-based metallic glasses below the crystallization temperature, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1136–1140.
- [23] A. Dhawan, K. Raetzke, F. Faupel, S.K. Sharma, Air oxidation of Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} its amorphous and supercooled liquid states, studied by thermogravimetric analysis, *Phy. Stat. Solidi A-Appl. Mater. Sci.* 199 (2003) 431–438.
- [24] K. Knorr, M.-P. Macht, H. Mehrer, Self-diffusion in bulk metallic glasses, *Materials Research Society* 1998, pp. 269–274.
- [25] A. Lyapin, L.P.H. Jeurgens, E.J. Mittemeijer, Effect of temperature on the initial, thermal oxidation of zirconium, *Acta Mater.* 53 (2005) 2925–2935.
- [26] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Rep. Prog. Phys.* 12 (1949) 22.
- [27] H. Hahn, R.S. Averback, H.M. Shyu, Diffusion studies in amorphous NiZr alloys and their relevance for solid-state amorphizing reactions, *J. Less-Common Met.* 140 (1988) 345–352.
- [28] K. Asami, M. Kikuchi, K. Hashimoto, An auger electron spectroscopic study of the corrosion behavior of an amorphous Zr₄₀Cu₆₀ alloy, *Corrosion* 39 (1997) 95–106.