

تحضير أغشية رقيقة من نتريد النيوبيوم بطريقة الرشاشة المغنطونية ودراسة تأثير الاستطاعة في الخواص البنيوية والميكانيكية والكيميائية لهذه الأغشية

د.م. جلاء اليونس

دكتورة في قسم هندسة التصميم الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة دمشق.

الملخص

جرى توضع أغشية رقيقة من نتريد النيوبيوم (NbN) على ركائز من السيلكون (100) Si والفولاذ المقاوم للصدأ (AISI 304) باستخدام تقنية الرشاشة المغنطونية المولدة بتيار مستمر (DC magnetron sputtering) عند قيم متغيرة للاستطاعة من 100 watt إلى 150 watt، حيث كانت المسافة بين الهدف والركيزة 5 Cm ودرجة حرارة الركيزة 100°C، انطلاقاً من هدف من معدن النيوبيوم (Nb). أستخدم المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتحديد الثخانة، ووجدت أن معدل التوضع مع ازدياد الاستطاعة.

درست تأثير تغيير الاستطاعة في جودة التبلور والنسيج البنيوي باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، حيث أثبت وجود الطور البلوري FCC (δ -NbN) وحُسب حجم الحبيبات، والذي ينخفض مع ازدياد الاستطاعة. حُدد التركيب الكيميائي للأغشية المحضرة باستعمال مطيافية التبعثر الطاقوي للأشعة السينية (EDX). تُبين الدراسة بأن القساوة الميكروية للأغشية تعتمد بشكل كبير على حجم الحبيبات، وتزداد قساوة هذه الأغشية مع ازدياد الاستطاعة (بمقدار 12% تقريباً).

أشارت النتائج إلى أن الأغشية المحضرة بتقنية الرشاشة المغنطونية تتمتع بمقاومة تآكل أكبر للوسط الأكال (محلول السيروم الملحي ذي التركيز 0.9% NaCl التي تتعرض له الصواني المنقبة الموجودة في مرحلة التعقيم في خط صناعة السيرامات) مقارنةً مع الركائز لدى اختبارها بجهاز التآكل

ISSN:2789-6854 (online)

تاريخ الإيداع: 2022/6/30

تاريخ القبول: 2022/8/3



حقوق النشر: جامعة دمشق - سورية،

يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب

الترخيص CC BY-NC-SA 04

الكهروكيميائي وباستخدام تقنية الجهد الديناميكي (منحنيات تافل). لوحظ ازدياد في مقاومة التآكل لنتريد النيوبيوم الموضع على ركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ (AISI 304) مع ازدياد الاستطاعة، ويُعزى ذلك إلى انخفاض حجم الحبيبات بمقدار 8% تقريباً.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، نتريد النيوبيوم، الاستطاعة، القساوة الميكروية، مقاومة التآكل.

Preparation Of Niobium Nitride Thin Films By Magnetron Sputtering: Effect Of Power On Structural, Mechanical And Chemical Properties

Dr. Eng. Jalaa Fared Aleones

Doctor, Department of Mechanical Design Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Damascus University.

Abstract

Niobium nitride (NbN) thin films have been deposited on Si (100) and stainless steel (AISI 304) substrates using Dc magnetron sputtering technique at different values of power from 100 watt to 150 watt, during deposition process; target-substrate distance has been 5 cm and at substrate temperature 100⁰C.

The depositions were carried out from Nb metal target. Scanning electron microscope (SEM) used for determined the thickness of NbN thin films, where the deposition rate has been found to increase with increasing the power.

The power effect on the crystalline quality and texture has been investigated by means of X-ray Diffraction (XRD). FCC (δ -NbN) phase has been identified and the grain size has been found to decrease with increasing the power. The composition of the films has been determined by Energy Dispersive X-ray (EDX) technique. The study shows that the microhardness of films strongly depends on the grain size, the hardness of these films increased with the increasing of power (by approximately 12%).

The results obtained indicate that the NbN films by magnetron sputtering can inhibit the aggressive action of corrosion media (0.9% NaCl solution to which the perforated trays are exposed in the sterilization stage in the serum production line) more closely compared to the substrates using electrochemical corrosion device by potentiodynamic method (Tafel curves). It was noticed that the corrosion resistance, for film NbN/(AISI 304) stainless steel, increased with increasing power during deposition process, due to decreasing grain sizes by about 8%.

Received: 30/6/2022

Accepted: 3/8/2022



Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

Keywords: Thin Films, Niobium Nitride, Power, Microhardness, Corrosion Resistance.

1-المقدمة:

عالية ومقاومتها للتآكل (Alhajri, 2016, 8)، بالإضافة إلى امتلاكها لخواص كهربائية ومغناطيسية تجعلها بديلاً محتملاً للمعادن النبيلة في تطبيقات مختلفة في علم المواد (Zeghni, 2003, 21)، ويُعدُّ نتريد النيوبيوم مركباً من النيوبيوم والنتروجين ذي الصيغة الكيميائية NbN، ويتميز بموصلية الفائقة (Chockalingam et al., 2008, 3)، (Leith et al., 2021, 1) ويستخدم في أجهزة الكشف عن الأشعة تحت الحمراء، وفي الطلاءات الممتصة للضوء والمضادة للانعكاس (Kooi et al., 2007, 5)، (Shy et al., 1973, 5541) وفي السنوات الأخيرة استخدمت هذه المادة كأغشية رقيقة بسبب قساوتها العالية ونقطة انصهارها المرتفعة ومقاومتها للتآكل (Singer et al., 1983, 210)، واستقرارها في درجات الحرارة المرتفعة؛ مما يجعلها مناسبة للاستخدام في الإلكترونيات الدقيقة والمستشعرات والأفلام الضوئية (Hotový et al., 1998, 46). يمكن إنتاج هذه الأغشية باستخدام تقنيات PVD وCVD، حيث المبدأ الأساس لعملية CVD هو حدوث تفاعل كيميائي بين غازات الهدف ليتشكل مواد صلبة تتكاثف على سطوح الركائز داخل حجرة التوضيع (Sánchez et al., 2009, 6125)، في حين يتم توليد أبخرة الأغشية في عملية PVD إما عن طريق تبخر هدف منصهر أو عن طريق اقتلاع ذرات بالصدمة الأيوني لهدف صلب، وتُعدُّ تقنيات CVD غير شائعة لأن جميع المواد المتوفرة تكون بالحالة الصلبة بالإضافة إلى أنها غير فعالة بسبب صعوبة المعالجة والتحكم في التدفق، ومن تقنيات التوضيع الفيزيائي: التوضيع المهبطي HCD وبالقوس المهبطي بالخلاء FCVA و بالحزمة الأيونية والرشاشة المغنترونية بتيار مستمر (DC) أو بترددات راديوية (RF) (Montesano et al., 2013, 3). تُستخدم تقنيّة الرشاشة المغنترونية

يتميز الفولاذ المقاوم للصدأ بمقاومة تآكل عالية في معظم الأوساط الحامضية المؤكسدة، ويعود ذلك إلى تشكل طبقة أكسيد، وتمنع هذه الطبقة اختراق التآكل الناتج عن المحلول أو الغاز إلى الطبقة السطحية للمادة. ومع ذلك فإن مقاومة التآكل له غير فعالة في محاليل الحموض غير المؤكسدة والكلوريدات وهو العيب الرئيس لهذا النوع من الفولاذ. ويُعد من أبرز المشاكل التي تعاني منها الكثير من المنشآت النفطية (كخطوط النفط والغاز والخزانات وأبراج التقطير)، كما يظهر في الكثير من القطاعات الأخرى الهامة كقطاعات الصناعة (الغذائية والدوائية) والنقل البحري والمنشآت العسكرية والمصانع الكيميائية، مما ينجم عنه تكاليف ضخمة تُضمُّ التكاليف المباشرة التي تصرف لإعادة تصنيع القطع التالفة والتكاليف غير المباشرة التي تتضمن أضرار في الإنتاج، وبالتالي انخفاض في الكفاءة والأداء إضافةً إلى تلوث المنتجات وخسائر أخرى يصعب تحديدها بدقة (Bardal, 2003, 61-132). إن تآكل المعادن لا يمكن تفاديه بالكامل، لكن يمكن تقليل كثافته من خلال اختيار المواد المناسبة للتطبيقات، واستخدام خلاط جديدة وطبقات حماية وطلاءات مترسبة على سطح المعدن بشكل خاص في البيئات الأكالة. لذلك قامت المخابر البحثية وشركات الإنتاج باستخدام الأغشية الرقيقة والتي هي عبارة عن طبقة من المادة تتراوح ثخانتها من جزء من النانومتر (أحادي الطبقة) إلى حوالي (1) ميكرومتر، على سطوح المعادن بهدف خفض تكاليف الإنتاج من جهة وتحسين الخواص السطحية للمنتج وتعزيزها من جهة أخرى (Kennedy et al., 2005, 2). من أكثر المواد المستخدمة كأغشية رقيقة في الصناعات هي نتريدات معادن المجموعات (IV-VI) بسبب خصائصها الكيميائية والفيزيائية المميزة، وتمتعها بدرجات انصهار

والميكانيكية لطبقات من نتريدات الزركونيوم (ZrN_x) من خلال (Ar/N₂ Vacuum Arc discharge)، وتبين أنه بازياد ضغط (N₂) تزداد النسبة (N/Zr) ويزداد كل من خشونة السطح لطبقة النتريد ومقاومتها الكهربائية وحجم حبيباتها (Abdallah *et al.*, 2013, 3). جرى توضيح الأغشية الرقيقة من TaN باستخدام (PVD) (Zaman *et al.*, 2014, 39)، ودرسوا تأثير شروط التوضيح في الخواص الميكانيكية لهذه الأغشية، حيث لاحظوا ازدياداً في قساوة الأغشية مع انخفاض محتوى النتروجين.

توصل (Liu *et al.*, 2003, 1270) إلى أن قساوة الأغشية من CrN تنخفض مع ازدياد درجة الحرارة، وتتراوح القساوة لهذه الأغشية بين 10 GPa إلى 21 GPa مع ارتفاع درجة الحرارة من 25 إلى 500 درجة مئوية.

جرى في هذا العمل استعمال تقنية الرشاشة المغنطرونية بتيار مستمر (DC) لتوضيح أغشية رقيقة من NbN عند استطاعات مختلفة وعند درجة حرارة الركازة 100⁰C، تم استخدام ركائز من السيليكون (100) Si والفولاذ المقاوم للصدأ (AISI 304). دُرس وحلّل التركيب الكيميائي والنخانة والتوصيف البنيوي للأغشية المُحضرة باستعمال مطيافية التبعثر الطاقى للأشعة السينية (EDX) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وانعراج الأشعة السينية (XRD)، ووصفت الخصائص الميكانيكية مثل القساوة الميكروية للأغشية الرقيقة ل NbN المُوضعة على ركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ. أجريت دراسة تآكل هذه الأغشية باستخدام تقنية الجهد الديناميكي (طريقة استقراء تافل)، وستمكنا النتائج من تحديد مدى تأثير الاستطاعة في الخواص البنيوية والميكانيكية وسلوك التآكل للأغشية المُحضرة.

2- هدف البحث Aims of research:

في الوقت الحاضر هناك تركيز كبير على تطوير الأغشية الرقيقة (النانوية) وذلك للحماية من التآكل في

(Magnetron Sputtering) لتوضيح أغشية رقيقة بخواص بنيوية وميكانيكية ومورفولوجية مرغوب بها عن طريق التحكم في متغيرات العملية، وهذه المتغيرات هي درجة حرارة الركازة وضغط المزيج الغازي داخل حجرة التوضيح والمسافة بين الهدف والركازة واستطاعة الهدف وزمن التوضيح (Jazmati *et al.*, 2018, 2)، ومن مزايا هذه التقنية أن معدل التوضيح (قسمة ثخانة الغشاء الرقيق إلى زمن التوضيح) عالي والتجانس جيد ودرجة حرارة الركازة منخفضة أثناء عملية التوضيح. توصل (Choe *et al.*, 2006, 366) إلى أن الغشاء من TiN يمنع سطح الزرعة من التحطم بسبب الحمل التعبي، وأن خليطة Ti-40Nb المطلية ب TiN تتمتع بمقاومة جيدة للتآكل لزرعات الأسنان مقارنةً مع غيرها من الخلائط غير المطلية ب TiN. درس (Shah *et al.*, 2010, 1-2) تأثير شروط التوضيح مثل درجة حرارة الركازة والضغط والاستطاعة في الخواص البنيوية للأغشية الرقيقة من نتريد الكروم المتوضعة على ركائز من السيليكون ذي المستوي البلوري (100)، حيث وجدوا انخفاض حجم الحبيبات مع ازدياد الضغط من (1.33 Pa) إلى (2.66 Pa) وذلك عند استطاعة (75 Watt) ودرجة حرارة (200⁰C)، في حين ازداد حجم الحبيبات مع ازدياد الضغط عند استطاعة (100 Watt) ودرجتي حرارة (300⁰C) و(400⁰C). جرى توضيح أغشية رقيقة من التيتانيوم (Ti) على ركائز من السيلكون (Si) عند ظروف تحضير مختلفة مثل الاستطاعة والضغط، وتم دراسة تأثير تغيير هذه الشروط في معدل التوضيح والبنية المجهرية، وأظهرت النتائج أن الاستطاعة تؤثر بشكل كبير في معدل التوضيح والتبلور، وعليه سوف تؤثر في الخواص الميكانيكية، حيث يزداد معدل التوضيح مع ازدياد الاستطاعة (Wu *et al.*, 2016, 518). تم دراسة تأثير الضغط الجزئي للنتروجين في الخواص الكهربائية

الرفيق، والفولاذ المقاوم للصدأ (AISI 304) لتوصيف القساوة الميكروية للأغشية الموضوعة عليه، بالإضافة إلى تقييم أداء التآكل لهذه الأغشية بعد أن تم وضعها في جهاز الأوتوكلاف (درجة حرارة 120°C وضغط 2 Bar) قبل إجراء اختبار التآكل الكهروكيميائي لمحاكاة ظروف التعقيم الموجودة في خطوط الإنتاج في الصناعات الدوائية مثل السيروم الملحي (0.9% NaCl). استخدم غازي النتروجين (N₂) والأرغون (Ar): وهي عبارة عن الغازات التي يتم إدخالها إلى حجرة التوضيع.

3-2- طرائق البحث:

3-2-1- منظومة الرشاشة المغنطرونية

المستعملة:



الشكل (1) جهاز الرشاشة المغنطرونية

جرى استخدام جهاز الرشاشة المغنطرونية بتيار مستمر DC محلي الصنع الشكل (1) لإنتاج أغشية نتريد النيوبيوم عند استطاعات مختلفة (100 W- 125 W- 150 W).

كان قطر هدف النيوبيوم 5 Cm والمسافة بين الهدف وحامل الركازة مساوية إلى 5 Cm، في حين كان الخلاء داخل حجرة التوضيع حوالي (10⁻⁶ Torr × 2)، تم اختيار ضغط المزيج الغازي داخل حجرة التوضيع (4 mTorr) ودرجة حرارة الركازة (100°C) بعد دراسة تفصيلية ومنظمة للضغط ودرجة الحرارة بهدف الحصول على الشروط المثالية للتوضيع، كما هو واضح في الجدول (1).

التطبيقات التقانية المختلفة، وعليه هناك حاجة للاستجابة إلى متطلبات العديد من التطبيقات التقانية الجديدة لحماية المواد المعدنية من التآكل عند تعرضها للبيئات الأكالة؛ وبالتالي توسيع استخدامها في قطاعات الصناعة المختلفة. وعليه يكمن الهدف من هذا البحث في:

- إطالة عمر الخدمة للفولاذ المستخدم في صناعة الصواني المتقبة الموجودة في مرحلة التعقيم في خط إنتاج السيروم الملحي في معمل الأدوية بالديماس لصناعة السيرومات وتقليل التكاليف الناتجة عن تآكله من خلال تحضير أغشية رقيقة من نتريدات النيوبيوم (NbN).

- دراسة تأثير الاستطاعة في الخواص البنيوية والميكانيكية والكيميائية للأغشية الرقيقة المحضرة.

- تحسين قساوة ومقاومة التآكل للفولاذ المقاوم للصدأ المستخدم في مراحل تصنيع السيروم وتعقيمه في الصناعات الدوائية.

- التوصل إلى الاستطاعة المثلى لتوضيع الأغشية الرقيقة والتي تؤمن أعلى قساوة وأكبر مقاومة تآكل في وسط أكال من السيروم الملحي (0.9% NaCl).

3- مواد وطرائق البحث Materials and Methods

Methods:

تم إجراء هذا البحث في مخابر هيئة الطاقة الذرية السورية ومخابر كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية (جامعة دمشق).

3-1- مواد البحث:

مادة الهدف المستخدم: النيوبيوم (Niobium) ونقاوته 99.99% من شركة (American Elements) وهي مُختصة بإنتاج (sputtering targets)، والركائز (المواد الأساسية): السيليكون وحيد البلورة (100) Si وقد استخدم لقياس الثخانة ولمعرفة التركيب الكيميائي للغشاء

الجدول (1) الشروط التجريبية للأغشية المحضرة من نتريد

النيوبيوم

Power (watt)	100	125	150
Temperature (°C)	100		
Pressure (mTorr)	4		
Distance (cm) (Substrate- Target)	5		
N ₂ /Ar	60:40		
Deposition Time (min)	35		

3-2-2- تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة:

أستعمل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) نوع (TSCAN Vega II XMU (Czech Republic) الثخانة ومعدل التوضيح ومزود بمطيافية التبعثر الطاقى للأشعة السينية (EDX) لمعرفة التركيب الكيميائي للأغشية الرقيقة المحضرة، وجرى دراسة حجم الحبيبات باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية الألماني الصنع (XRD Stoe transmission X-ray diffractometer (Stadi P (Germany))، وباستعمال النمط المنعكس للمسح وإصدار أشعة CuK_{α1} بطول موجة ($\lambda = 0.154$ nm) وباستعمال كاشف خطي حساس للموضع ونمط مسح (θ-2θ). أجريت قياسات القساوة الميكروية باستخدام جهاز اختبار القساوة الميكروية (HX-1000 (micro-hardness tester مع رأس انغماس فيكرز وعند قوة تحميل 10 غرام مع زمن انغماس ثابت 15 ثانية. أستخدم جهاز التآكل الكهروكيميائي Voltalab PGZ (France) 301 وبتقنية الجهد الديناميكي (طريقة استقرار تافل) لتقييم أداء التآكل للأغشية المحضرة. يُعد الجهاز عبارة عن خلية ثلاثية الأقطاب وبسعة 50 mm، قطب عامل (Work Electrode) وهو عينة الاختبار وقطب كالوميل مشبع (SCE) كقطب مرجعي (Reference Electrode) والبلاتين كقطب عداد (Counter Electrode). أجريت الدراسات في محلول السيروم الملحي (0.9% NaCl) للأغشية الموضوعة على الفولاذ المقاوم للصدأ (AISI 304) وبدرجة حرارة (50°C)، مع

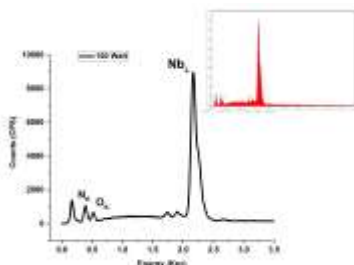
العلم أنه تم وضع العينات في جهاز الأوتوكلاف (درجة حرارة 120°C وضغط 2 Bar) قبل إجراء اختبار التآكل الكهروكيميائي لمحاكاة ظروف تعقيم السيروم الملحي. في تقنية الجهد الديناميكي: جرى رفع جهد الإلكترود من -1000 mV إلى +300 mV، مع معدل مسح 1 mV/s وُحددت الشروط الحرجة مثل E_{corr} و i_{corr} من منحنيات استقرار تافل (Tafel)، وجرى دراسة مورفولوجية السطح للركازة وللأغشية الرقيقة المحضرة قبل التآكل وبعده من خلال المجهر الضوئي.

4- النتائج والمناقشة:

4-1- تحديد التركيب الكيميائي ومعدل التوضيح

لأغشية (NbN) المحضرة:

تم فحص التركيب الكيميائي للأغشية الرقيقة باستعمال EDX، وتبين من خلاله أن نسبة النيوبيوم توافق 39.17% والأكسجين 10.69% والنيتروجين 50.13% كنسب ذرية (At) عند 150 Watt، وبين الشكل (2) طيف EDX للغشاء المحضر عند 150 Watt مع صورة حقيقة مُقحمة للطيف.

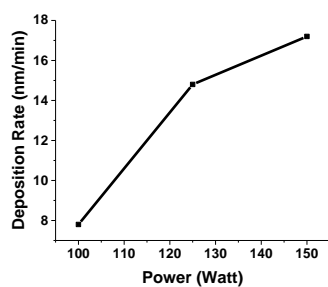
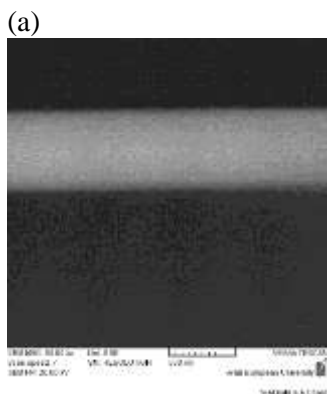


الشكل (2) طيف EDX لغشاء من نتريد النيوبيوم عند 150

Watt، مع صورة حقيقة مُقحمة للطيف.

ويؤكد بأن الأغشية تقترب من الستيكومتريّة حيث لوحظ وجود تلوّث منخفض للأكسجين، ونسبة N/Nb تفاوتت بين 1.3 و 2.2 في العينات المحضرة عند استطاعات مختلفة. يُعرف مصطلح معدل أو سرعة التوضيح (sputtered rate) على أنه عدد الذرات أو

توصل (4, Glowacka *et al.*, 2014) إلى ثخانة وقدرها 190 nm للأغشية من نتريد النيوبيوم عند استطاعة 100 Watt ونسبة غازات N₂/Ar تساوي 60/40. علماً أنه لا يمكن قياس الثخانة على عينات الفولاذ، وبناءً على ذلك تم تحضير الأغشية الرقيقة على كل من السيليكون والفولاذ معاً وفي الشروط نفسها، وجرى قياس ثخانة هذه الأغشية على السيليكون والتي تساوي ثخانتها على الفولاذ.



الشكل (3) (a) صورة المقطع العرضي SEM للغشاء الموضوعة عند 150 watt، (b) معدل التوضيع بدلالة الاستطاعة لأغشية رقيقة من NbN الموضوعة على ركائز من السيليكون

الجزئيات المتوضعة على الركازة خلال واحدة الزمن، وتقدر بوحدة النانومتر في الثانية. ويؤثر في هذا المعدل عوامل كثيرة منها: عوامل تتعلق بطبيعة المادة المقطعة (الكتلة الجزيئية)، وعوامل تتعلق بشروط وبارامترات عملية التوضيع (على سبيل المثال: نوع الغاز المستخدم، حالة الهدف صلب أو سائل، حجم الأيون الصادم، طاقة الجسيم الصادم، المسافة بين الهدف والركازة وضغط الغاز). تجدر الإشارة إلى أنّ معدل التوضيع يتأثر بشكل كبير بمعدل الاقتلاع، فمعدل التوضيع يتناسب طردياً مع معدل الاقتلاع، ولمعرفة معدل التوضيع للأغشية المحضرة عند استطاعات مختلفة جرى قياس ثخانة الأغشية الموضوعة على Si (100) بواسطة SEM، ويبين الشكل (3-a) صورة المقطع العرضي للغشاء الموضوعة عند استطاعة (150 W) وثخانتها تساوي إلى (600 nm) ويظهر المقطع أن الأغشية المحضرة كثيفة (غير مسامية). يوضح الشكل (3-b) علاقة معدل التوضيع بدلالة الاستطاعة، ووجد أنه يتراوح بين 8-17 nm/min، لوحظ ازدياد الثخانة ومعدل التوضيع مع ازدياد الاستطاعة ويعود ذلك إلى ازدياد معدل الاقتلاع بسبب ازدياد طاقة الأيونات (Energy Ion)، وبالتالي تقتلع الأيونات الذرات من معدن الهدف بطاقة عالية، فتزداد الذرات المقطعة وعليه يزداد كل من الثخانة ومعدل التوضيع. تتفق هذه النتيجة مع نتائج (Rahmane *et al.*, 2010, 6) حيث وجدوا ازدياد معدل التوضيع لأغشية أكسيد الزنك الموضوعة على السيليكون (100) مع ازدياد الاستطاعة من (100 Watt) إلى (200 Watt)، وكذلك تتفق هذه النتيجة مع نتائج (Kavitha *et al.*, 2017, 176) حيث توصلوا إلى ازدياد ثخانة الأغشية الرقيقة من 200 nm إلى 500 nm مع ازدياد الاستطاعة من 60 Watt إلى 120 Watt.

5007-89. جرى تحديد الأطوار والتوجه المفضل لأغشية نتريد النيوبيوم بواسطة XRD ووجد أنه مكعب متمركز وجهياً ذو الطور δ-NbN، حيث جرى تحديد العرض الكامل لمنتصف القمة (FWHM)، ومن هذه القيمة تم حساب حجم الحبيبات للأغشية الرقيقة باستخدام معادلة شيرر:

$$D = \frac{0.95 \lambda}{FWHM \cos \Theta} \quad (1)$$

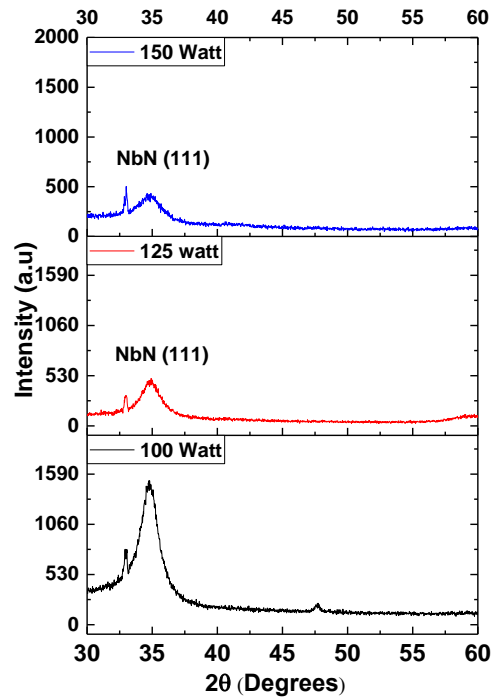
حيث D: حجم الحبيبات، λ: طول موجة الأشعة السينية، Θ: زاوية براغ، FWHM: عرض منتصف القمة (3, 2017, Abdallah et al.).

يظهر الشكل (4-b) حجم الحبيبات المحسوبة بدلالة الاستطاعة، حيث نلاحظ انخفاض حجم الحبيبات للتوجه (111) لأغشية NbN الموضّعة على السيليكون (100) مع ازدياد الاستطاعة، وتتراوح قيم حجم الحبيبات بين 7 nm إلى 3 nm. وقد توصل (Du et al., 2007, 142) إلى نوعية الطور نفسه عند توضع أغشية رقيقة من نتريد النيوبيوم عند درجات حرارة مختلفة (25, 375, 600 °C)، لكن قيم حجم الحبيبات كانت أعلى من قيم حجم الحبيبات التي توصلنا إليها، ويعود ذلك إلى انخفاض نسبة النتروجين المستخدمة من قبلهم. تؤثر عوامل كثيرة على التبلور والبنية منها ضغط المزيج الغازي ودرجة الحرارة (105, 2012, Ismail et al.) بالإضافة إلى الاستطاعة، ويعود السبب في ذلك إلى أنه مع ازدياد الاستطاعة تزداد طاقة صدم الذرات والجزيئات للركازة، وبالتالي يتغير حجم الهيكل الشبكي ويتشوه فتتغير معه حجم الحبيبات وشدة الأطوار المتشكلة في الأغشية المُنحَرة.

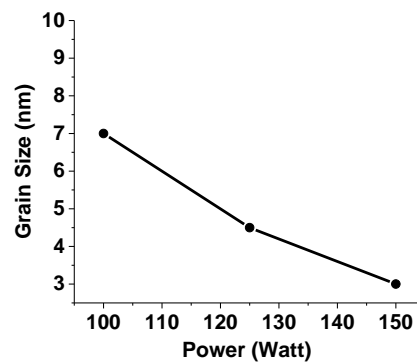
4-2- الخواص البنيوية:

تبين أطياف الغشاء الموضّع قمة عند 34.70° التي تدل على المستوي البلوري (111) في NbN/Si كما في الشكل (4-a)؛ وفقاً لمكتبة البيانات

(a)



(b)



الشكل (4): (a) نموذج XRD لأغشية NbN و (b) حجم

الحبيبات لـ NbN/Si بدلالة الاستطاعة

The Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF Number:

وهي أعلى من القساوة التي توصلنا إليها، ويعود ذلك إلى أن نسبة النتروجين في دراستنا أعلى من نسبة النتروجين في دراستهم، ومن المعروف أنه مع ازدياد نسبة النتروجين تنخفض قيمة القساوة ومعدل التوضيع (Han *et al.*, 2004, 190).

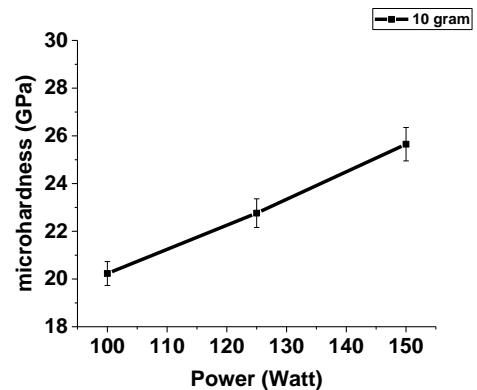
4-4- قياسات التآكل الكهروكيميائي:

جرى اختبار التآكل للفولاذ المقاوم للصدأ المطلي وغير المطلي في محلول السيروم الملحي (0.9% NaCl) وعند درجة حرارة 50°C، تم إجراء اختبار التآكل بعد وضع العينات في الأوتوكلاف (حيث يتم رفع درجة الحرارة إلى 120°C، وضغط 2 Bar) لمحاكاة ظروف التعقيم خلال خط إنتاج السيروم الملحي في شركة الأدوية لإنتاج السيروم الملحي.

4-4-1- تقنية الجهد الديناميكي (تافل):

يوضح الشكل (6) منحنى الاستقطاب وملائمة ذلك المنحني باستخدام طريقة تافل (النتيجة التجريبية في اللون الأزرق وتافل باللون الأحمر) للعيينة غير المطلية والأغشية الرقيقة من NbN الموضوعة عند استطاعات مختلفة. تم شرح البارامترات الكهروكيميائية المميزة في طريقة تافل من قبل (Frankel, 2016, 24)، حيث يعبر المحور X عن جهد التآكل (E_{corr}) والمحور Y عن كثافة تيار التآكل (i_{corr}) في مقياس لوغاريتمي. تتناسب كثافة تيار التآكل المأخوذة من منحنيات الاستقطاب مع سرعة التآكل (Wang *et al.*, 2006, 2799). لوحظ أن العينات المحضرة جميعها تتمتع بقيم أخفض لكثافة التيار ومقاومة تآكل أعلى، وسرعة تآكل أقل من الفولاذ المقاوم للصدأ غير المطلي (قيمه ظاهرة في الجدول (2)) وهذا يدل على مقاومة تآكل جيدة للعينات التي وضع عليها أغشية رقيقة. بُين انخفاض قيم كثافة تيار التآكل من 17.45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ إلى 6.313 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ مع ازدياد الاستطاعة من 100 W إلى 150 W. نستنتج أن الغشاء

4-3- الخواص الميكانيكية (القساوة الميكروية):



الشكل (5) القساوة الميكروية لأغشية نتريد النيوبيوم الموضوعة على SS304 بدلالة الاستطاعة

يتم حساب قساوة فيكرز باستخدام المعادلة رقم (2) مع إدخال قيمة حمل الانغماس ومساحة السطح الفعال للانطباع

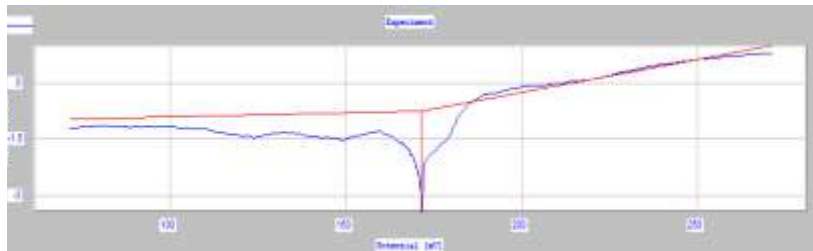
$$VDH = 1.8544 \frac{P}{a^2} \quad (2)$$

كانت قيمة الحمل المطبق مساوي إلى 10 gram مع زمن تطبيق الحمل 15 sec، وتم أخذ أربع قراءات للعيينة الواحدة وبعد ذلك حساب المتوسط الحسابي. يبين الشكل (5) قساوة فيكرز للأغشية NbN/SS304 بدلالة الاستطاعة، ووجد أن قيمة القساوة الميكروية تزداد مع ازدياد الاستطاعة من القيمة 20.23 GPa إلى القيمة 25.65 GPa ويعود ذلك إلى ازدياد نعومة الحبيبات، مما يدل على أن الأغشية المحضرة عند استطاعة عالية تكون أكثر كثافة وأقل مسامية وبالتالي تتمتع بأكثر قساوة، توصل (Sandu *et al.*, 2006, 6545) إلى قيمة قساوة مساوية إلى 35 GPa و 40 GPa لنتريد النيوبيوم عند تشكل الطور السداسي الكثيف بالذرات β و δ' على الترتيب، في حين كانت قيمة القساوة مساوية إلى 25 GPa عند تشكل الطور المكعب المتمركز وجهياً δ وهذا يتفق مع دراستنا، وكانت القساوة التي توصل إليها (Han *et al.*, 2004, 188) لنتريد النيوبيوم

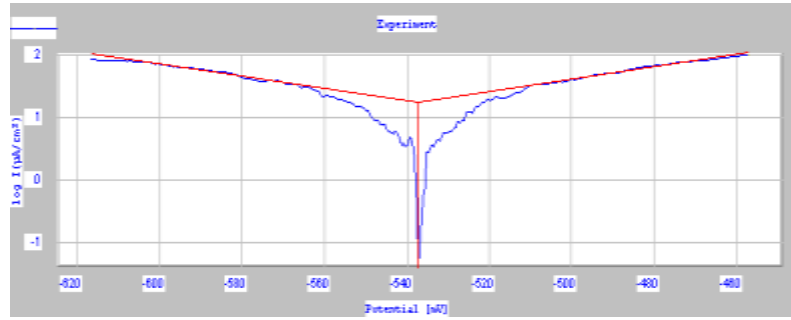
الضوئي لأسطح الغشاء المُوضع عند استطاعة 150 watt، (a) NbN/SS304 قبل التآكل، (b) NbN/SS304 بعد التآكل مع تكبير 250X ولُوحظ أن الغشاء يحتوي على تآكل نقري أقل بكثير من حيث حجم النقر وعددها من الركازة بعد قياسات التآكل، أكدت هذه الصور أن البنية ناعمة، في النهاية فإن سطح الغشاء أقل خشونة (أكثر نعومة) من العينات غير المطلية، وبالتالي فإن غشاء NbN يقاوم الفعل العدائي للوسط الأكال (البيئة المحيطة). توصل (Benmoussat *et al.*, 2005, 151) إلى أن كثافة تيار التآكل تزداد وتنخفض معها مقاومة التآكل للفولاذ منخفض نسبة الكربون مع ازدياد درجة الحرارة للمحلول الإلكتروليتي الذي يكون على تماس مباشر مع الفولاذ، فضلاً عن انخفاض كثافة تيار التآكل من القيمة $26.686 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ إلى القيمة $3.137 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ عند ازدياد ال PH من 6.7 إلى 8 وذلك عند درجة الحرارة 25°C . تم توضيح أغشية رقيقة من نتريد التنتاليوم (TaN) على ركائز من الفولاذ منخفض نسبة الكربون من قبل (Flores *et al.*, 2006, 175)، ودرّس سلوك التآكل للفولاذ قبل توضيح الأغشية الرقيقة وبعده في محلول NaCl 3% (تركيز ماء البحر) وزمن غمر 2 hours

المُوضَّع عند استطاعة (150 watt) يتمتع بقيمة أخفض من غيره، وبالتالي مقاومة تآكل أعلى وسرعة تآكل أقل وتصل إلى 2.45 Kohm.cm^2 ويمكن رد ذلك لكونه يتمتع ببنية ذات حبيبات صغيرة مقارنة بالأغشية المُحضرة عند استطاعات أقل وقساوة عالية تصل إلى 25.65 GPa ، وعادة ما يرتبط سلوك التآكل الكهروكيميائي بتغير العمليات المسيطرة في تفاعل الأكسدة والإرجاع من خلال نعومة الحبيبات، وكان لـ (Abdallah *et al.*, 2018, 8) وجهة نظر مماثلة، ووجدوا أن الغشاء $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ يُحسن من مقاومة التآكل لـ 304SS في 0.9% كلوريد الصوديوم عند 37 درجة مئوية باستخدام منحنيات الاستقطاب الديناميكي. 4-5- مورفولوجية السطح:

تم فحص مورفولوجية السطح للركازة قبل اختبار التآكل وبعده بواسطة المجهر الضوئي مع تكبير 250x، كما هو موضح في الشكل (7) للركازة عند استطاعة 150 watt. تظهر الخطوط (حواف حادة) ناتجة عن أوراق التلميع للركازة الشكل (7-a)، ويظهر التآكل النقري بشكل واضح بالإضافة إلى الحواف غير الحادة بعد اختبار التآكل في الشكل (7-b)، وهذا يعود إلى الفعل العدائي للوسط الأكال. يوضح الشكل (8) صور المجهر



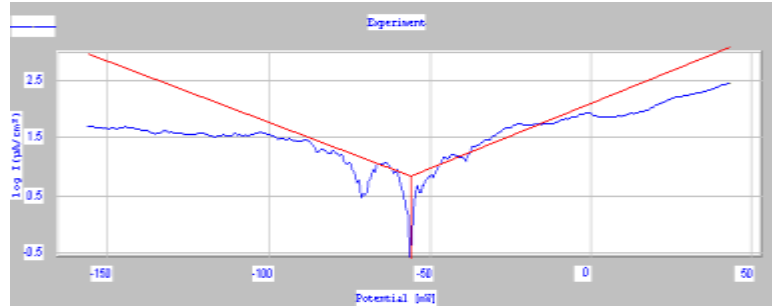
304 SS



100 Watt



125 Watt



150 Watt

الشكل (6) منحنيات جهد- تيار للعينات الموضَّع عليها أغشية رقيقة من NbN على ركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ عند قيم متغيرة للاستطاعة.

الجدول (2) بيانات استقطاب الجهد الديناميكي بطريقة استقراء نافل للأغشية الموضوعة

على ركائز من فولاذ المقاوم للصدأ AISI 304 في محلول السيروم الملحي (0.9%NaCl):

Sample	E (i=0) mV جهد التآكل	i_{corr} $\mu A/cm^2$ كثافة تيار التآكل	Rp kohm.cm ² مقاومة التآكل	β_a mV مماس منحني نافل المصعدي	β_c mV مماس منحني نافل المهبطي	Corrosion Rate mm/Y سرعة التآكل
AISI 304	171.2	174.0	0.265	55.9	-145.7	1.985
100 Watt	-537.1	17.45	0.824	101.9	-101.5	0.240
125 Watt	-286.7	7.31	1.54	68.4	-113.6	0.101
150 Watt	-55.7	6.313	2.45	45.0	-42.4	0.087

فوجد أن كثافة تيار التآكل تنخفض بشكل كبير من القيمة $1.34 \mu A/cm^2$ بعد توزيع أغشية رقيقة من نتريد النيوبيوم على المعدن عليه. القيمة $20 \mu A/cm^2$ للفولاذ منخفض نسبة الكربون إلى المعدن عليه.



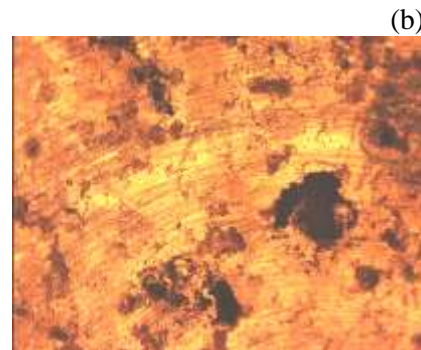
الشكل (8) صور المجهر الضوئي لـ
NbN/SS304) الموضع عند 150 watt (a) قبل
التآكل و (b) بعد التآكل بنسبة تكبير 250X

5-الاستنتاجات:

تم إعداد أغشية NbN بنجاح باستخدام تقنية الرشاشة المغنترونية DC عند استطاعات مختلفة (100-150 watt). تم دراسة أثر الاستطاعة على البنية والقساوة الميكروية ومقاومة التآكل في محلول (0.9% NaCl). جرى تحديد التركيب الكيميائي للأغشية بواسطة تقنية EDX، وقد وُجد أنها تقترب من الستيكومترية. تبين من خلال استخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) أن حجم الحبيبات للتوجه (111) للأغشية الموضوعة على السيليكون تنخفض مع زيادة الاستطاعة. أكبر قيمة للقساوة الميكروية كانت 25.65 GPa، وذلك من أجل غشاء NbN الموضع عند استطاعة 150 watt. كانت قيم القساوة الميكروية متوافقة مع سلوك التآكل لأغشية NbN/SS304، وكان السلوك معاكساً لحجم الحبيبات. جرى دراسة سلوك التآكل من خلال تقنية الاستقطاب الديناميكي (طريقة تافل) وأظهرت الدراسات أن مقاومة

وُجد (Pohrelyuk *et al.*, 2013,1) لدى دراسة تآكل نتريد خليطة Ti_6Al_4V أن الغشاء الرقيق يتمتع بمقاومة تآكل أقل من الغشاء الأثخن في وسط من السيروم الملحي 0.9% NaCl، وربطت الدراسات التالية مقاومة التآكل بالخواص الميكانيكية والبنوية للأغشية المحضرة (Unal *et al.*, 2014, 206)، حيث يبدي الغشاء ذو الحبيبات

الأصغر مقاومة تآكل أفضل من غيره. تم فحص أداء التآكل للأغشية من TiN الموضوعة على الفولاذ المقاوم للصدأ في محلول فيزيولوجي اصطناعي بواسطة (Braic *et al.*, 2003, 509) حيث أظهرت اختبارات التآكل أن أداء التآكل للطلاء يعتمد على شروط التوضيع التي بدورها تؤثر في مورفولوجية السطح والتركيب الكيميائي.



الشكل (7) صور المجهر الضوئي للركيزة المختبرة من (SS304) (a) قبل التآكل و (b) بعد التآكل بنسبة تكبير 250X .

وعددها يقل للعينات المطلوبة، وعليه تشير النتائج إلى أن الأغشية المُحضرة تقاوم الفعل العدائي لوسط التآكل، وعليه فإن غشاء NbN هو طريقة فعالة لتحسين مقاومة التآكل لـ SS304.

التمويل: هذا البحث ممول من جامعة دمشق وفق رقم التمويل (501100020595).

التآكل تزداد للأغشية المُحضرة مع زيادة الاستطاعة، ويتمتع الغشاء NbN الموضع عند استطاعة 150 watt أفضل مقاومة للتآكل، لأن هذا الغشاء يتمتع بأقل حجم للحبيبات وأعلى قيم للقساوة، وعليه تعتبر هذه الاستطاعة هي الاستطاعة المثلى لتوضيع الأغشية الرقيقة. تم فحص مورفولوجية السطح قبل اختبار التآكل وبعده بواسطة المجهر الضوئي، وتبين من خلاله أن حجم النقر

References

1. 1-Bardal, E. (2003). **Corrosion and Protection**, the United States of America.
2. Kennedy, D. M., Xue, Y. & Mihaylova, E. (2005). **Current and Future Applications of Surface Engineering**. The Engineers Journal (Technical), 59, 287-292.
3. Alhajri, N. (2016). **Synthesis of IV-VI Transition Metal Carbide and Nitride Nanoparticles Using a Reactive Mesoporous Template for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: Science and Technology**. King Abdullah University.
4. Zeghni, A. (2003). **The Effect of Thin Film Coatings and Nitriding on The Mechanical Properties and Wear Resistance of Tool Steel: Materials Processing and Research Centre and The National Centre For Plasma Science and Technology**. Dublin City University.
5. Chockalingam, S. P., Chand, M., Jesudasan, J. and et al. (2008). **Superconducting properties and Hall effect of epitaxial NbN thin films**. Physical Review B, 77 (21).
6. Leith, S., Vogel, J., Fan, E. and et al. (2021). **Superconducting NbN thin films for use in superconducting radio frequency cavities**. Superconductor Science and Technology, 34(2), 1-5.
7. Shy, Y. M., Toth, L. E. & Somasundaram, R. (1973). **Superconducting properties, electrical resistivities, and structure of NbN thin films**. Journal of Applied Physics, 44(12), 5539-5545.
8. Kooi, J. W., Baselmans, J. J. A., Hajenius, M. and et al. (2007). **IF impedance and mixer gain of NbN hot electron bolometers**. Journal of Applied Physics, 101(4).
9. Singer, I. L., Bolster, R. N., Wolf, S. A. and et al. (1983). **Abrasion resistance, microhardness and microstructures of single-phase niobium nitride films**. Thin Solid Films, 107 (2), 207-215.
10. Hotový, I., Huran, J., Búc, D. and et al. (1998). **Thermal stability of NbN films deposited on GaAs substrates**. Vacuum, 50(1), 45-48.
11. Sánchez, G., Abdallah, B., Tristant, P. and et al. (2009). **Microstructure and mechanical properties of AlN films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition**. Journal of Materials Science, 44(22), 6125-6134.
12. Montesano, L., Gelfi, M., Pola, A. and et al. (2013). **Corrosion resistance of CrN PVD coatings: comparison among different deposition techniques**. La Metallurgia Italiana, 2, 3-11.

13. Jazmati, A. K. & Abdallah, B. (2018). **Optical and Structural Study of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Different Thicknesses: a Comparison with Single Crystal.** Materials Research, 21.
14. Choe, H.-C., Ko, Y.-M. & Park, H.-O. (2006). **Electrochemical Behavior of TiN Film Coated Ti-Nb Alloys for Dental Materials.** Metals and Materials International, 12(4), 365-369.
15. Shah, H. N., Jayaganthan, R. & Kaur, D. (2010). **Effect of sputtering pressure and temperature on DC magnetron sputtered CrN films.** Surface Engineering, 26 (8), 629-637.
16. Wu, S., Chen, H., Du, X. and et al. (2016). **Effect of deposition power and pressure on rate deposition and resistivity of titanium thin films grown by DC magnetron sputtering.** Spectroscopy Letters, 49(8), 514-519.
17. Abdallah, B., Naddaf, M. & A-Kharroub, M. (2013). **Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrN_x films deposited by Ar/N₂ vacuum arc discharge: Effect of nitrogen partial pressure.**
18. Zaman, A. (2014). **Characterization of Tantalum Nitride Thin Films Synthesized by Magnetron Sputtering.** The University of Texas at Arlington.
19. Liu, C., Bi, Q., Leyland, A. and et al. (2003). **An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behaviour of PVD Coated Steels in 0.5 N NaCl Aqueous Solution: Part II. EIS Interpretation of Corrosion Behaviour.**
20. Rahmane, S., Djouadi, M. A., Aida, M. S. and et al. (2010). **Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties.** Thin Solid Films, 519 (1), 5-10.
21. Kavitha, A., Kannan, R. & Rajashabala, S. (2017). **Effect of target power on the physical properties of Ti thin films prepared by DC magnetron sputtering with supported discharge.** Materials Science-Poland, 35(1), 173-180.
22. Glowacka, D. M., Goldie, D. J., Withington, S. and et al. (2014). **Development of a NbN Deposition Process for Superconducting Quantum Sensors.** Physics, 1-6.
23. Abdallah, B., Jazmati, A. K. & Refaai, R. (2017). **Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering.** Materials Research, 20(3), 607-612.
24. Du, X.-k., Wang, T.-m., Wang, C. and et al. (2007). **Microstructure and Optical Characterization of Magnetron Sputtered NbN Thin Films.** Chinese Journal of Aeronautics, 20(2), 140-144.
25. Ismail, I. M., Abdallah, B., Abou-Kharroub, M. and et al. (2012). **XPS and RBS investigation of TiN_xO_y films prepared by vacuum arc discharge.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 271, 102-106.

26. Sandu, C. s., Benkahoul, M., Parlinska-Wojtan, M. and et al. (2006). **Morphological, Structural and Mechanical Properties of NbN Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering.** 200, 6544-6548.
27. Han, Z., Hu, X., Tian, J. and et al. (2004). **Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties.** Surface and Coatings Technology, 179(3), 188-192.
28. Frankel, G. S. (2016). **Fundamentals of Corrosion Kinetics. Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals.** Hughes, A. E., Mol, J. M. C., Zheludkevich, M. L. and Buchheit, R. G. Dordrecht, Springer Netherlands. 17-32.
29. Wang, Z. B., Lu, J. & Lu, K. (2006). **Wear and corrosion properties of a low carbon steel processed by means of SMAT followed by lower temperature chromizing treatment.** Surface and Coatings Technology, 201(6), 2796-2801.
30. Abdallah, B., Kakhia, M., Alssadat, W. and et al. (2018). **Deposition of Ti6Al4V thin films by DC magnetron sputtering: effect of the current on structural, corrosion and mechanical properties.** Iranian Journal of Science and Technology.
31. Benmoussat, A. & Hadjel, M. (2005). **Corrosion Behavior of Low Carbon Line Pipe Steel in Soil Environment.** Eurasian ChemTech Journal, 7, 147-156.
32. Flores, J. F., Olaya, J. J., Cola's, R. and et al. (2006). **Corrosion behaviour of TaN thin PVD films on steels.** Corrosion Engineering, Science and Technology, 41(2), 168-177.
33. Pohrelyuk, I. M., Tkachuk, O. V. & Proskurnyak, R. V. (2013). **Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy with Nitride Coatings in Simulated Body Fluids at and.** ISRN Corrosion, 2013, ID 241830.
34. Unal, O., Cahit Karaoglanli, A., Varol, R. and et al. (2014). **Microstructure evolution and mechanical behavior of severe shot peened commercially pure titanium.** Vacuum, 110, 202-206.
35. Braic, M., Zamfira, S., Balaceanu, M. and et al. (2003). **Corrosion Resistance of TiN Coated 316L Stainless Steel in Artificial Physiological Solution.** Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5(2), 503-510.