

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسلي:.....

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء إشعاعات، كاشف و بصريات إلكترونية

من إعداد : عشور أم الخير

بعنوان:

دراسة التفاعل بين طبقات رقيقة من معدن انتقالي
مرسبة على مساند فولاذية بانعراج الأشعة السينية

نوقشت يوم: 2015/05/28

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

| | | | |
|-------------|--------|-----------------------|---------------|
| جامعة ورقلة | رئيسا | أستاذ مساعد | بن طويلة عمر |
| جامعة ورقلة | مناقشا | أستاذ محاضر (أ) | بلعكروم كريمة |
| جامعة ورقلة | | أستاذ محاضر (أ) مشرفا | غرياني رشيد |

الموسم الجامعي: 2015/2014

اهداء

إلى من زرع في قلبي حب العطاء وتحمل لأجلي درب الشقاء

إلى أبي الغالي

إلى من مسحت دمعتي عند العناء ورسمت فرحتي يوم الهناء

إلى أمي الحبيبة

إلى من كانوا لي رمزا للأخوة والصدقة والوفاء

إلى إخوتي الأعزاء

تشكرات

بعد حمد الله والثناء عليه والسلاة على خير خلقه ومصلحته لا يسعني إلا أن أتقدم بشكري وامتناني إلى من أفاض علي

من بحر علمه الفياض إلى من تحمل مشاق ومتاعب هذه الرسالة النبيلة إلى من أهدى بكلمة تفتان

ومواظبة على هذه المذكرة إلى أستاذي الفاضل خرياني ربهيد

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى رئيس لجنة المناقشة الأستاذ بن طويلة عمر على قبوله ترأس اللجنة والأستاذة باعزوه حرمة لقبول

المناقشة أهدر أيضا جميع أستاذة قسم الفيزياء وأخص بالذكر الأستاذ محمدي لزهر و الأستاذ ذواحي على في قسم

الكيمياء على ما احدثوه من جهد لأجل إنرائي بالعلم الوفي من التوجيهات والتعليمات المأذنة

كما لن أنسى شكر إدارة وطلبة و مسؤولي و باحثي مخبر الإشعاع والبلازما وفيزياء السطح L.R.P.P

أشكر كل من شاركني فرحتي وامتنس فطلي من داخلي

أشكر صديقاتي

أشكر كل من زرغ في عيني دموع الفرح

أشكر والدي وأملي وإخوتي

أخص بالشكر أختي الغالية فميمة على مساعدتي طوال انجازي لهذه المذكرة

أشكر كل من أحالك في هفتي بسمه الأمل والتفاؤل والنجاح

أشكر أستاذتي في كل أطوار دراستي

كما أتقدم بجزيل شكري إلى كل من ساهم في إنشاء هذه المذكرة قريبا كان أو بعيدا وزملاء دفتي راجية من المولى عز وجل

التوفيق والسداد للجميع وأن يجعلنا ذخرا لهذه الأمة.

فهرس المحتويات

| | |
|--|---|
| | اهداء |
| | شكرات |
| | الفهرس |
| | فهرس الأشكال |
| | فهرس الجداول |
| 01 | المقدمة العامة |
| الفصل الأول: المعادن الانتقالية | |
| 02 | 1.I العناصر الانتقالية |
| 02 | 1.1.I تعريف |
| 03 | 1.1.I.2. الحجم |
| 03 | 1.1.I.3. الكثافة |
| 03 | 1.1.I.4. درجات الانصهار والغليان |
| 03 | 1.1.I.5. نشاط العناصر |
| 04 | 1.1.I.6. طاقة التأين |
| 04 | 1.1.I.7. اللون |
| 04 | 1.1.I.8. الخواص المغناطيسية |
| 05 | 2.I التيتان Ti |
| 05 | 3.I كبريدات العناصر الانتقالية |
| 05 | 1.3.I تعريف |
| 06 | 2.3.I بعض خصائص كبريدات و نيتريدات العناصر الانتقالية |
| 06 | 3.3.I بنية كبريدات و نيتريدات العناصر الانتقالية |
| 07 | 4.3.I الخواص الايجابية للكبريدات والنيتريدات |
| 10 | 5.3.I منحني اتران الأطوار Ti - C |

الفصل الثاني :عموميات حول الفولاذ

- 12.....1.II مقدمة
- 12.....2.II تعريف الفولاذ
- 13.....3.II الخواص العامة للفولاذ
- 14.....4.II منحنى ائزان الاطوار (حديد -كربون)
- 15.....5.II أنواع الحديد الصلب

الفصل الثالث :الطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها

- 18.....1.III مقدمة
- 18.....2.III طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
- 18.....1.2.III طرق الترسيب الكيميائي في الطور البخاري : (CVD)
- 18.....❖ درجة الالتصاقية
- 19.....1.2.2 III أنواع الترسيب الكيميائي للبخار
- 20.....2.2.III طرق الترسيب الفيزيائي (PVD)
- 21.....1.2.2. III أنواع الترسيب الفيزيائي للبخار

الفصل الرابع :التقنيات المستعملة في الدراسة

- 22.....1.IV الأشعة السينية
- 22.....1.1. IV مقدمة
- 22.....2.1.IV إنتاج الأشعة السينية
- 23.....3.1.IV مردود (كفاءة) انبوبة الاشعة السينية
- 24.....4.1.IV انعراج الاشعة السينية
- 24.....5.1.IV قانون براغ
- 26.....2.IV مطيافية اصطفاء الطاقة (EDS)
- 26.....3.IV الرش المهبطي
- 26.....1.3.IV الرش (الاقتلاع) بواسطة حزمة ايونات

- 28..... 2.3. IV الرش المهبطي المستمر والمتناوب ذو تردد المذيع.
- 28..... 3.3.IV خصائص ظاهرة الرش.
- 30..... 4.3. IV آليات الرش.
- 30..... 4. IV المجهر الإلكتروني الماسح.
- 30..... 1.4.IV مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح.
- 30..... 2.4.IV مكونات المجهر الإلكتروني الماسح.

الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

- 32..... 1.V الفولاذ المستعمل.
- 32..... 2.V تحضير العينات.
- 32..... 1. 2.V. التقطيع و الصقل الميكانيكي.
- 32..... 2. 2.V. التنظيف الكيميائي.
- 32..... 3. 2.V. التنظيف الأيوني.
- 33..... 4. 2.V. ترسيب الطبقات الرقيقة.
- 33..... ❖ درجة حرارة المسند.
- 34..... 3.V المعالجة الحرارية.
- 34..... 4.V قياس سمك الطبقة الرقيقة.
- 35..... 5.V التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية.
- 40..... 6.V التحليل الكيفي والكمي بواسطة مطيافية الأشعة السينية.
- 40..... 1.6.V التحليل الكيفي.
- 42..... 2.6.V التحليل الكمي.
- 43..... 7.V المناقشة.
- 45..... ❖ جدول مقارنة بين العينات المحصل عليها من مخططات الانعراج.
- 46..... ❖ جدول مقارنة بين العينات المحصل عليها من التحليل الكيفي والكمي بمطيافية الأشعة X.
- 47..... الخلاصة العامة.

فهرس المصطلحات

قائمة المراجع

الأشكال

فهرس الأشكال

| الصفحة | الرقم | العنوان |
|--------|-------|--|
| 11 | 1-I | منحنى اتزان الأطوار (تيتان - كربون) |
| 14 | 1-II | منحنى اتزان الأطوار (حديد - كربون) |
| 14 | 2-II | البنية المجهرية لفولاذ البرليت |
| 18 | 1-III | رسم تخطيطي لترسيب كيميائي حراري للبخار ذو الجدار الساخن |
| 18 | 2-III | رسم تخطيطي لترسيب كيميائي مدعم بالبلازما للبخار |
| 20 | 3-III | تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة |
| 23 | IV 1- | صورة ضوئية لجهاز حيود الأشعة السينية |
| 24 | 2-IV | مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر شبكة بلورية (انعراج براغ) |
| 27 | 3-IV | رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز الرش المهبطي |
| 30 | 4-IV | صورة توضح غرفة العينة وملحقها . |
| 31 | 5-IV | رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح |
| 33 | 1-V | البنية المجهرية المرجعية للفولاذ المستعمل (tS60). |
| 35 | 2-V | الأثر المحصل عليه باستعمال الشاهد الميلانيكي. |
| 36 | -V3 | مخططات DRX للعينات: St60/Ti و St60 بدون معالجة حرارية . |
| 37 | -V4 | مخططات DRX للعينات: St60/Ti معالجة حراريا عند 400 °C ولمدة 1سا |
| 38 | -V5 | مخططات DRX للعينات: St60/Ti معالجة حراريا عند 700 °C ولمدة 1سا |
| 39 | -V6 | مخططات DRX للعينات: St60/Ti معالجة حراريا عند 900 °C ولمدة 1سا |
| 40 | -V7 | مخططات التحليل الكيفي والكمي للعينات: St60/Ti و St60 بدون معالجة حرارية |
| 41 | -V8 | مخططات التحليل الكيفي والكمي للعينات: St60/Ti معالجة حراريا عند 400 °C و 900 °C لمدة 1سا |
| 42 | -V9 | مخططات التحليل الكيفي والكمي للعينات: St60/Ti معالجة حراريا عند 1000 °C لمدة 1سا |
| 42 | -V10 | منحنيات تغير التركيز الكتلي بدلالة درجة حرارة التلدين للعينات St60/Ti معالجة حراريا |

فهرس الجداول

| الصفحة | الرقم | العنوان |
|--------|-------|---|
| 02 | 1-I | أهم العناصر الانتقالية عناصر المجموعة d . |
| 06 | 2-I | جدول يمثل بعض خصائص كربيدات ونيتريدات العناصر الانتقالية. |
| 09 | 3-I | النسبة بين نصف القطر الذري للكربون إلى نصف القطر الذري للعناصر الانتقالية. |
| 61 | 1-II | تصنيف الفولاذ حسب نسبة الكربون. |
| 52 | IV1- | الخصائص الأساسية لنظام (EDS). |
| 33 | 1-V | التركيب الكيميائي للمساند المستعملة. |
| 43 | 2-V | الشروط التجريبية لعمليتي التنظيف الأيوني والترسيب . |
| 43 | 3-V | الخصائص الفيزيائية الميكانيكية لTiC بدلالة تركيز الكربون |
| 44 | 4-V | متغيرات الانتشار |
| 45 | 5-V | جدول يلخص أهم العناصر الظاهرة في مخططات الانعراج لمختلف العينات |
| 46 | 6-V | جدول يلخص أهم العناصر الظاهرة في مخططات التحليل الكمي والكيفي بمطيافية الأشعة X لمختلف العينات. |

العلماء العلماء

المقدمة العامة

عرفت تكنولوجيا الطبقات الرقيقة تطورا سريعا في السنوات الأخيرة وهي مستعملة في كثير من التطبيقات العملية: في معدات القطع و الحفر لتحسين الخواص الميكانيكية لإطالة مدة حياتها و على القطع العاملة تحت اجهادات حرارية كالمزدوجات الحرارية و في تحسين الخواص الضوئية للخلايا الشمسية كما استخدمت في الميكروالكترونيك كطبقات واقية من التأكسد و التآكل.

لكربيدات و نتريدات العناصر الانتقالية خواص مميزة كالصلادة و المقاومة الحرارية الجيدة و الناقلية الكهربائية القريبة من ناقلية المعادن النقية ودرجة حرارة انصهارها أعلى من 3000 كلفن و ذات استقرار كيميائي و مقاومة كبيرة للصدأ. تتميز كربيدات العناصر الانتقالية بكونها تعد مجموعة مميزة تصنف بين المركبات المعدنية و التكافئية و كذا بنيتها الالكترونية المشابهة لبنية بعض المحفزات و بفضل هذه الميزات فقد كانت موضوع الكثير من الدراسات لخواصها المميزة .

رسبت أفلام TiC بطريقتي PVD وCVD وقد كان لطريقة PVD الحظ الأوفق من الدراسات التي قام بها Bunchah و رفقائه [1].

تناول دراسة هذا الموضوع العديد من الباحثين و في موضوعنا نتعرض للتفاعل بين طبقات رقيقة من معدن انتقالي (التيتان) و مساند من الفولاذ بعد معالجتها حراريا في درجات حرارة مختلفة , هدف العمل هو الحصول على كربيدات التيتانيوم على السطح الخارجي لعينات الفولاذ بطريقة غير مباشرة بعد تفاعل المساند مع الطبقات المرسبة مما ينتج عنه التصاقية جيدة. ينطوي هذا العمل على خمسة فصول أول هذه الفصول حول المعادن الانتقالية وخصائصها المختلفة أما الفصل الثاني فيشمل عموميات حول الفولاذ وتصنيفاته و ثالث فصل نقدم فيه طرق ترسيب الطبقات الرقيقة و أنواعها أما الفصل الرابع فيتضمن مختلف التقنيات المستعملة في الدراسة فيما خصص الفصل الأخير للجانب التطبيقي والذي يتناول ترسيب طبقات رقيقة من التيتان على مساند من الفولاذ ثم مراقبة تطور التفاعل بين المساند و الطبقات المرسبة بدلالة درجة حرارة التلدين باستعمال مخططات انعراج الأشعة السينية (DRX) و كذلك بالتحليل العنصري الكيفي و الكمي باستخدام مطيافية الأشعة السينية EDS في المجهر الالكتروني الماسح (MEB) .

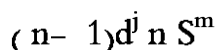


1.1 العناصر الانتقالية

1.1.1 تعريف

هي عناصر المجموعة d تسمى بالانتقالية نظرا لموقعها المتوسط في الجدول الدوري بين عناصر المجموعة (S) وعناصر المجموعة

(P) وكذلك لأن خواصها تعتبر انتقالية بين عناصر المجموعة S الفلزية وذات النشاط العالي والتي تكون من مركبات من الطراز الأيوني و بين عناصر المجموعة P والتي تكون غالبيتها تساهمية . وفي المجموعة d فلأن الأغلفة الالكترونية الداخلية تتمدد مما يؤدي إلى التنبؤ بأن كثير من خواصها الفيزيائية والكيميائية تكون متشابهة وهكذا فإن جميع العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات وهي جيدة التوصيل للحرارة والكهرباء وسهلة الطرق وتكون سبائك مع الفلزات الأخرى [2] ونموذجيا فان هذه العناصر توزيعها الالكتروني ينتهي بالشكل التالي : [3]



$$j=1;2,\dots,10$$

$$n=4;5;6;7$$

$$m=1;2$$

| | | | | | | | | | |
|-----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|------------|---------------|
| Sc اسكانديوم | Ti تيتانيوم | V فاناديوم | Cr كروم | Mn منجنيز | Fe حديد | Co كوبلت | Ni نيكل | Cu نحاس | Zn خارصين |
| Y يوتريوم | Zr زركونيوم | Nb نيوبيوم | Mo مولبدنيم | Te تكنيتيوم | Ru روتينيوم | Rh روديوم | Pd بلاديوم | Ag فضة | Cd كادميوم |
| La لانثانوم | Hf هافنيوم | Ta تنتال | W تنجستين | Re رينوم | Os اوزميوم | Ir ايريديوم | Pt بلاتين | Au ذهب | Hg زئبق |
| Ac اكتينيوم | | | | | | | | | |

الجدول (I-1): أهم العناصر الانتقالية عناصر المجموعة d

2.1.I. الحجم

يتناقص نصف القطر التساهمي للعناصر من اليسار إلى اليمين وفي سلسلة العناصر الانتقالية حتى قرب النهاية فإن الحجم يزداد قليلا و الشحنات الموجبة المضافة توضع في النواة وأيضا تضاف مدارات الكترونية إضافية وتحتج المدارات الالكترونية بصورة غير كاملة شحنة النواة. حجب الكترونات d أقل كفاءة عن الكترونات P والتي بالتالي أقل من الكترونات S ولذا فإن شحنة النواة تجذب الكترونات الخارجية أكثر ويحدث تقلص في الحجم.

3.1.I. الكثافة

الأحجام الذرية للعناصر الانتقالية صغيرة بالمقارنة بعناصر المجموعة الأولى والثانية المجاورة نظرا لأن المدارات الداخلية تصبح ممتلئة وأن الزيادة في شحنة النواة تجذب الكترونات إلى الداخل. وبالتالي فإن كثافة العناصر الانتقالية تكون كبيرة. و في الحقيقة فإن كثافة السكندنيوم تبلغ 3.5 Cm/ Kg^3 في حين تبلغ 4.5 Cm/ Kg^3 لكل من Y و Ti وهذه العناصر هي الوحيدة التي لها كثافة أقل من 5 Cm/ Kg^3 .

4.1.I. درجات الانصهار والغليان

درجات الانصهار والغليان للعناصر الانتقالية عموما عالية جدا وتعتبر العناصر Cd و Zn و Hg مستثناة نظرا لامتلاء المدار d بصرف النظر عن هذه العناصر و عنصر الانثانوم والفضة والتي لها درجات انصهار تبلغ 920°C و 961°C على التوالي وجميع العناصر الأخرى تنصهر فوق 1000°C وهذا على نقيض عناصر المجموعة S والتي فيها ينصهر الليثيوم عند 0° و 181°C والسيزيوم عند 29°C .

5.1.I. نشاط العناصر

الفصل الأول: المعادن الانتقالية

تظهر العناصر ميلا زائدا لكي تبقى غير نشطة أو خاملة وهذا يتبين من درجات التسامي العالية وطاقات التأين العالية وتوضح درجات الانصهار العالية وارتفاع حرارة التسامي و الذرات الصغيرة أن لها طاقات تأين عالية ولكن هذا يعارض بطاقات الذوبان العالية . وهذا الميل نحو الصفات النبيلة يتضح جيد في عنصري البلاتين والذهب ولكنه يعارض بطاقات الذوبان العالية.

6.1.I. طاقة التأين

إن سهولة انتزاع الكترون من ذرات العناصر الانتقالية (بمعنى جهد التأين) تكون وسيطة بين طاقات التأين لعناصر المجموعتين S و P, وتختلف قيم طاقات التأين الأولى على مدى واسع من 541 KJ/mol لعنصر اللانثانيوم إلى 1007 KJ/mol في عنصر الزئبق وهذه القيم يمكن مقارنتها مع قيم الليثيوم والكربون على التوالي. وهذا قد يوحي ب أن العناصر الانتقالية أقل خاصية موجبة من عناصر المجموعة الأولى والثانية وقد تكون إما روابط أيونية أو تساهمية معتمدة على الظروف. وعموما فإن حالة التأكسد المنخفضة تكون أيونية وحالات التأكسد المرتفعة تكون تساهمية ويقل الميل لكي تكون ذات صفة أيونية كلما زادت أحجام الذرات

7.1.I. اللون

المركبات الايونية و التساهمية للعناصر الانتقالية عادة ما تكون مميزة بألوانها وعلى نقيض مركبات عناصر المجموعات S و P والتي تكون غالبيتها بيضاء ويرتبط اللون بمقدرة الالكترون على الانتقال من مستوى طاقة إلى آخر ويحصل على كمية الطاقة الصحيحة والملائمة لذلك من امتصاص ضوء ذا طول موجي مميز .

في حالة العناصر الانتقالية ذات المدار d ممتليء جزئيا فإن الضوء سوف يمتص في المنطقة المرئية ولو امتص الضوء الأحمر مثلا فإن الضوء المشع يحتوي على ألوان الطيف الأخرى بالأخص الأزرق وعلى هذا يظهر المركب ذا لون أزرق مثل Cu^{+2} , وتظهر بعض المركبات بيضاء اللون مثل TiO_2 و $ZnSO_4$.

8.1.I. الخواص المغناطيسية

أغلب العناصر الانتقالية بارامغناطيسية باستثناء Fe, Co, Ni فهي فيرومغناطيسية أي لها القدرة على المغنطة . و يقاس العزم المغناطيسي باستخدام الميزان المغناطيسي (ميزان جوى) الذي يعطي معلومات مهمة عن عدد الالكترونات المفردة في الذرة والمدارات المشغولة وأحيانا يوضح تركيب الجزيء أو المتراكب وتعد الالكترونات المفردة هي المسببة للمجال المغناطيسي

الفصل الأول: المعادن الانتقالية

نتيجة لمغزلية الاكترون ولعزم المدار الزاوي والمعادلة العامة للعزم المغناطيسية للصف الأول لا يونات العناصر الانتقالية هي كالتالي : [2]

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4s(s+1) + L(L+1)}$$

S : مجموعة الأعداد الكمية المغزلية.

L : مجموعة الأعداد الكمية لعزم المدارات الزاوية .

$$S = M_s \cdot n$$

n: عدد الالكترونات المفردة .

2.1. التيتان Ti

التيتان عنصر كيميائي رمزه Ti رقمه الذري 22, وكتلته المولية 47.86g/mol, درجة انصهاره $1668^{\circ}C$ وهو من العناصر الانتقالية لونه رمادي وهو فلز انتقالي خفيف الوزن ذو لمعان مقاوم للتآكل [4] و أعلى صلادة من الصلب وأقل منه كثافة يفوق الالمنيوم في متانته عند درجات الحرارة العالية وهذه الميزات جعلته يستخدم في الكثير من الصناعات كصناعة الصواريخ والطائرات النفاثة [3].

هو العنصر التاسع من حيث انتشار العناصر في القشرة الأرضية بنسبة 0.4% واهم خاماته الروتيل وقد سمي التيتانيوم بالعنصر العجيب لأنه فريد وله خواص مفيدة فهو شديد الصلابة وذو درجة انصهار عالية وموصل جيد للحرارة والكهرباء كما يستخدم في صناعة الطائرات النفاثة والمحركات وتضاف كمية منه إلى الصلب مكونة سبيكة محسنة وينتج 10.000 طن من التيتان سنويا وتوجد صعوبة في استخلاصه نظرا لدرجة انصهاره العالية وتفاعله المباشر مع الهواء و الأكسجين والنروجين والكربون والهيدروجين. [3].

3.1. كبريدات العناصر الانتقالية

1.3.1. تعريف

كربيد أي معدن هو مركب يتكون نتيجة ارتباط ذرات هذا المعدن مع ذرات الكربون . [3]

2.3.I. بعض خصائص كربيدات و نيتريدات العناصر الانتقالية

| الصلادة (mm/Kg ²) | درجة الانصهار (°C) | المجموعة | |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|----|
| | 1910 | Ti | IV |
| 1000-5000 | 3220 | TiC | |
| 2900 | 2170 | V | V |
| | 2970 | VC | |
| 1800 | 3260 | Ta | |
| | 4070 | TaC | |
| | 3160 | Cr | VI |
| 1400 | 2070 | Cr ₃ C ₂ | |
| | 2800 | Mo | |
| 1100 | 2770 | Mo ₂ C | |
| | 3670 | W | |
| 2200 | | WC | |

الجدول (I-2): جدول يمثل بعض خصائص كربيدات و نيتريدات العناصر الانتقالية. [5] [2].

- الخواص الفيزيائية للمعادن (طاقة الربط, الكثافة, الصلادة....) تعتمد عموماً على طبيعة الروابط البينية بين الذرات , تشكل كربيدات و نيتريدات العناصر الانتقالية مجموعة مميزة لكونها تصنف بين المركبات المعدنية والتكافئية وبنيتها الالكترونية تشبه بنية بعض المحفزات . وقد كانت هذه المركبات موضوع الكثير من الدراسات لخواصها المميزة [6] بفعل صلابتها العالية ومدة حياتها (قوة التحمل) فهي مستعملة بكثرة على رؤوس الصواريخ ورؤوس أدوات الحفر.

3.3.I. بنية كربيدات و نيتريدات العناصر الانتقالية

الفصل الأول: المعادن الانتقالية

تتحكم في بنية المركبات الانغراسية قاعدة ggā H تتعلق البنية بالنسبة بين نصف القطر الذري للمادة غير المعدنية إلى نصف القطر الذري للمادة المعدنية فإذا كانت النسبة أقل من 0.59 تشكل المعادن الانتقالية البنى (cfc) المكعبة الممركزة الأوجه, (hcp) المتراسة , (hex) البسيطة حيث تحتل الذرات غير المعدنية المواقع الانغراسية الثمانية والمكعبة المشورية, عندما تكون البنية أكبر من 0.59 تعاني البنية الأصلية تشوها لتسمح بتموقع الذرات غير المعدنية .

تتعلق البنى البلورية للكربيدات والنيتريدات بالخواص الالكترونية وفق نظرية Engel-Brewer تتعلق ببنية المعدن (المركب) بعدد الالكترونات لكل ذرة (a/e) من أجل القيم (a/e) محصورة بين 1 و1.5 البنية مكعبة ممركرة (Bcc), من أجل القيم (a/e) محصورة بين 1.7 و2.1 البنية سداسية متراسة ومن أجل (a/e) محصورة 2.5 و3 البنية (cfc) إضافة الكربون أو الازوت للشبكة المعدنية يؤدي إلى زيادة متوسط عدد الالكترونات لكل ذرة .

4.3.I. الخواص الايجابية للكربيدات والنيتريدات

تنقسم الروابط في الكربيدات والنيتريدات إلى قسمين رابطة معدن- معدن ورابطة معدن - غير معدن تتميز الذرات المعدنية بجميع خواص الروابط المعدنية الكلاسيكية (ناقلية كهربائية و حرارية ,رابطة غير موجهة) الرابطة معدن -غير معدن تشبه الرابطة التكافؤية المميزة بالصلادة وانعدام الناقلية تشير إلى أن الاختلاف في الكهروسلبية ولو بنسبة ضعيفة تحدث نسبة معينة من خواص الرابطة الايونية بين الذرات ,الخواص الناتجة عن هذه الروابط تؤدي إلى تواجد الخواص الايجابية للمعادن والمركبات التكافؤية مثلا الكربيدات ناقلة للكهرباء والحرارة مثل المعادن وصلدة ولها درجة حرارة انصهار عالية مثل المركبات التكافؤية .

- كربيدات العناصر الانتقالية من المجموعة IV (Zr, Hf, Ti, C) هي الأكثر استخداما , بالإضافة إلى ذلك تم إجراء العديد من الدراسات على كربيدات عناصر المجموعة V (V, Nb, Ta, C) والمجموعة VI (Cr, Mo, W, C) (

كل الكربيدات أحادية الطور من المجموعة IV و V لديها بنية NaCl نوع B1 في حين كربيدات المجموعة VI لها بنية أكثر تعقيدا [7], عموما الكربيدات أكثر صلابة من النيتريدات يعود ذلك للمساهمة القوية للرابطة التكافؤية وتؤكدت هذه الدراسة من خلال دراسة كربيد التيتان TiC ونيتريد التيتان TiN [8].

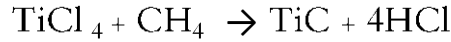
* كربيدات المجموعة IV

الكربيد TiC المرسب بتقنيتي PVD او CVD مدروسة بشكل كبير وتطبيقها كطبقة رقيقة مرسبة ب CVD

ظهرت منذ 1950 [9]. لكن تأخر تطبيقها كطبقة واقية ضد التآكل إلى 1960. [10] [11]

الفصل الأول: المعادن الانتقالية

في تقنية CVD يستخلص الكربون من الميثان وفق التفاعل التالي :



ولكن في حالة الركازة (المسند) التي تحتوي على الكربون فان معظم كمية الكربون اللازمة في التفاعل تنتج من هذه المساند وهذا ما يحدث منطقة هشّة بين الطبقة الرقيقة والمادة الحاملة

قام Vourinen و Herswell [12] [13] بدراسة بنيوية مفصلة على طبقات من TiC باستعمال المجهر الالكتروني النافذ (TEM) فوجدوا بأن البنية المجهرية تتغير مع سمك الطبقة المرسبة حيث من اجل طبقات بسمك $6 \mu\text{m}$ إلى $2 \mu\text{m}$ من الطبقة المرسبة البنية عبارة عن حبيبات صغيرة متمحورة بأبعاد تتراوح من 10 إلى 100 nm, في الأجزاء الداخلية تكون الحبيبات بحجم أكبر وبحدود واضحة, عموما فطبقات أفلام TiC المرسبة ب CVD تنمو وفق اتجاهات مفضلة. لاحظ Lee و Chun [14] تغير النمو من المستويات (111) إلى (110) عند تغير درجة حرارة المسند من 1000 و 1050 و 1100°C من أجل نفس الأفلام وجد أن الصلادة العظمى من رتبة 2800 mm/Kg^2 إلى 3000 mm/Kg^2 عند درجة حرارة ترسيب 1050 و وجد Chun [15] بان الصلادة تتعلق أيضا بسرعة تدفق CH_4 .

أفلام كربيد التيتان TiC الموضوعة ب PVD درست على نطاق واسع وقد كان Bunchah وفريقه [1] من بين الكثيرين الذين اجروا دراسات على بنية وخصائص أفلام TiC المرسبة بطريقتي التبخير المحفز (ARE) والمباشر لأهداف متراصة ل TiC كما استخدمت تقنية الرش المهبطي لترسيب أفلام TiC [16] [17].

كما في حالة TiN ونيتريدات أخرى القيم المحسوبة للصلادة متفاوتة جدا وتتغير من أقل من 1000 إلى أكثر من 5000 mm/Kg^2 لكن آلية نمو الكريبيدات أكثر تعقيدا من النيتريدات خاصة من أجل النسب الذرية $\text{C} \% > 1$ و $\text{M} \% > 1$ حجم حبيبات أفلام TiC ذات البنية المنتظمة كحالة النيتريدات صغيرة نسبيا أقل من 100nm من اجل درجات حرارة أقل من 600°C لكن من أجل درجات حرارة عالية فهي تنمو بشكل سريع عند درجة حرارة 1000°C يكون حجم الحبيبات من رتبة $4 \mu\text{m}$ [18].

أفلام TiC تتميز بكثافة عالية من العيوب البلورية الناتجة عن الاجهادات الذاتية الضاغطة التي تتراوح ما بين 10^7 و 10^9 [19] [20].

* كربيديتات المجموعة V

بالرغم من أن لها خواص مشابهة لكربيديتات المجموعة 4 فكربيديتات Vc و NbC و TaC المستعملة كطبقات واقية ضد التآكل إلا أنها أقل دراسة بينما أفلام NbC هي الأكثر دراسة بسبب درجة حرارة انتقالها العالية إلى مواد فوق ناقلة.

الفصل الأول: المعادن الانتقالية

رسبت كربيدات الفاناديوم على مساند فولاذية بطريقة CVD وقد بين Horvath و Perry تشكل بنى كثيفة و متمحورة بصلادة 2600mm/Kg^2 , لما يتجاوز تركيز الكربون في المسند 1.4% فتتشكل طبقة بنية من السيمونتين Fe_3C بين الفيلم والمسند [21].

يحتفظ كربيد التنغستين Wc بصلادة عند درجات الحرارة العالية وقد تمت دراسته كطبقة رقيقة بالصيغة Wc و W_3C و W_2C [22] [23]. ولقد رسبت كذلك على شكل طبقات رقيقة المركبات WC-Co [24] تبين أن وجود الكوبلت Co في الجملة C-W أساسي لتخفيض شدة الاحتكاك و التآكل [24].

نمو الطبقات الرقيقة Wc هي آلية معقدة حيث تتعلق البنية والتركيب الكيميائي بشكل حرج بمتغيرات آلية الترسيب (درجة حرارة المسند , فرق الكمون).

بين Srivastavu ومساعديه [23] أن كربيدات التنغستين المرسبة على المساند عند درجة حرارة 200°C متعددة الاطوار (تشمل الكربيدات الاحادية , الثنائية , الثلاثية) بينما في المجال 400°C الى 500°C الطبقات الرقيقة تكون أحادية الطور (تشمل Wc)

في الجملة CrC توجد ثلاث أطوار: الكربيدات Cr_{23}C_6 ذو بنية مكعبة ممركرة الأوجه (cfc) , كربيد Cr_7C_3 ذو بنية سداسية. و كربيد Cr_3C_2 ذو بنية معينة قائمة (orthorhombiqu).

| المعدن | Ti | V | Cr | Zr | Nb | Mo | Hf | Ta | W |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| النسبة | 0.526 | 0.576 | 0.609 | 0.483 | 0.530 | 0.556 | 0.486 | 0.529 | 0.553 |

الجدول (3-I) النسبة بين نصف القطر الذري للكربون إلى نصف القطر الذري للعناصر الانتقالية.

* كربيدات المجموعة VI

رسبت كربيدات Cr بطريقة CVD [25] كما قام القليل من الباحثين بتحضير هذه الأفلام بألية PVD [26] [27] . وقد تمكن kamiya ومساعديه [28] من الحصول على أفلام ثنائية الطور تحوي الكروم Cr و كربيد Cr_7C_3 بصلادة تتراوح من 1300mm/Kg^2 و 2100mm/Kg^2 .

* كربيدات أخرى

الفصل الأول: المعادن الانتقالية

للطبقات SiC أهمية تكنولوجية كبيرة لاستعمالها الواسعة في الإلكترونيك والمركبات نصف ناقلة بدرجات حرارة عالية [29] كما تتميز أيضا بمقاومتها العالية للتآكل [30] حضرت هذه الأفلام بتقنيتي CVD و PVD

لكربيد SiC بنيتين بنية مكعبة (β -SiC) و بنية سداسية (α -SiC) وبينت عدة أعمال تشكل أفلام غير بلورية عند درجات حرارة المسند أعلى من 600°C إلى 700°C [29] [31] [32].

صلادة العينات الكتلية ل SiC تتغير ما بين 2250 mm/Kg^2 و 2500 mm/Kg^2 وتعلق بالبنية والاتجاه البلوريين للبلورة [33].

- وقد تحصل Wasa و Nagai و Hayakawa [29] على قيم لصلادة الأفلام (β -SiC) و (α -SiC) من رتبة 4000 mm/Kg^2 وبعدها قدم Brüttsch [34] قيم تتراوح من حوالي 2000 إلى أكثر من 6000 mm/Kg^2 من أجل أفلام (β -SiC) المرسبة بالية CVD و القيمة العظمى 6000 mm/Kg^2 تم الحصول عليها من أجل أفلام ستيكيومترية مرسبة عند درجات حرارة أكبر من 1000°C , وعند درجات حرارة الترسيب المنخفضة تكون الصلادة أقل من 3000 mm/Kg^2 .

5.3.I. منحني ائزان الأطوار Ti - C

للتيتان تحول طورى عند درجة الحرارة 882°C وأقل من هذه الدرجة لديه بنية سداسية كثيفة تسمى α -Ti و فوق هذه الدرجة لديه بنية مكعبة ممركرة تسمى β -Ti, درجة انصهاره 1668°C .

- للتيتان كربيد واحد هو TiC_x بنية cfc حيث (X نسبة تركيز الكربون) [3].

- في المجال acbe يظهر محلول انغراسي من التيتان في المواقع الأصلية للشبكة α -Ti والكربون في المواقع البينية أقصى نسبة المحلال للكربون تحول حوالي 2%.

- في المجال cfdg يظهر محلول انغراسي من Ti في المواقع الأصلية للشبكة β -Ti والكربون في المواقع البنية وأقصى نسبة المحلال للكربون تكون حوالي 1.8%.

- في المجال ebmn خليط من الطور α و TiC الذي تكون به نسبة الكربون من حوالي 38 إلى 43% حسب درجة الحرارة

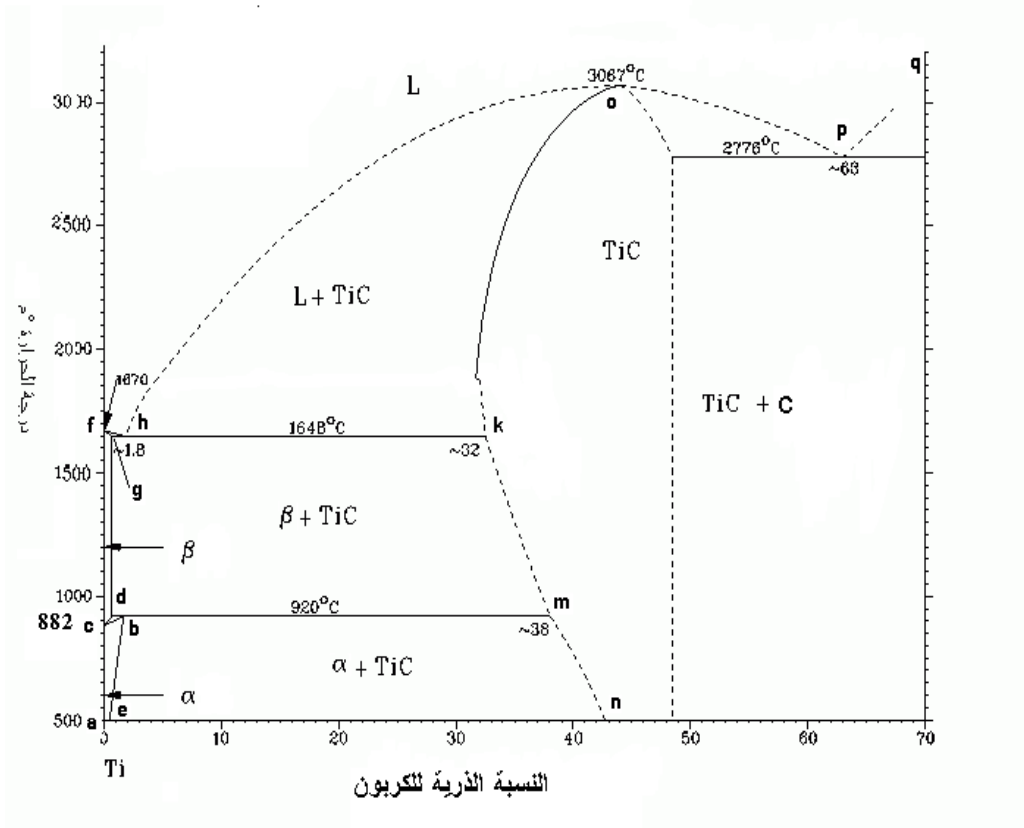
- في المجال dgkm خليط من الطور β و TiC الذي تكون به نسبة الكربون من حوالي 32 إلى 38% حسب درجة الحرارة

الفصل الأول: المعادن الانتقالية

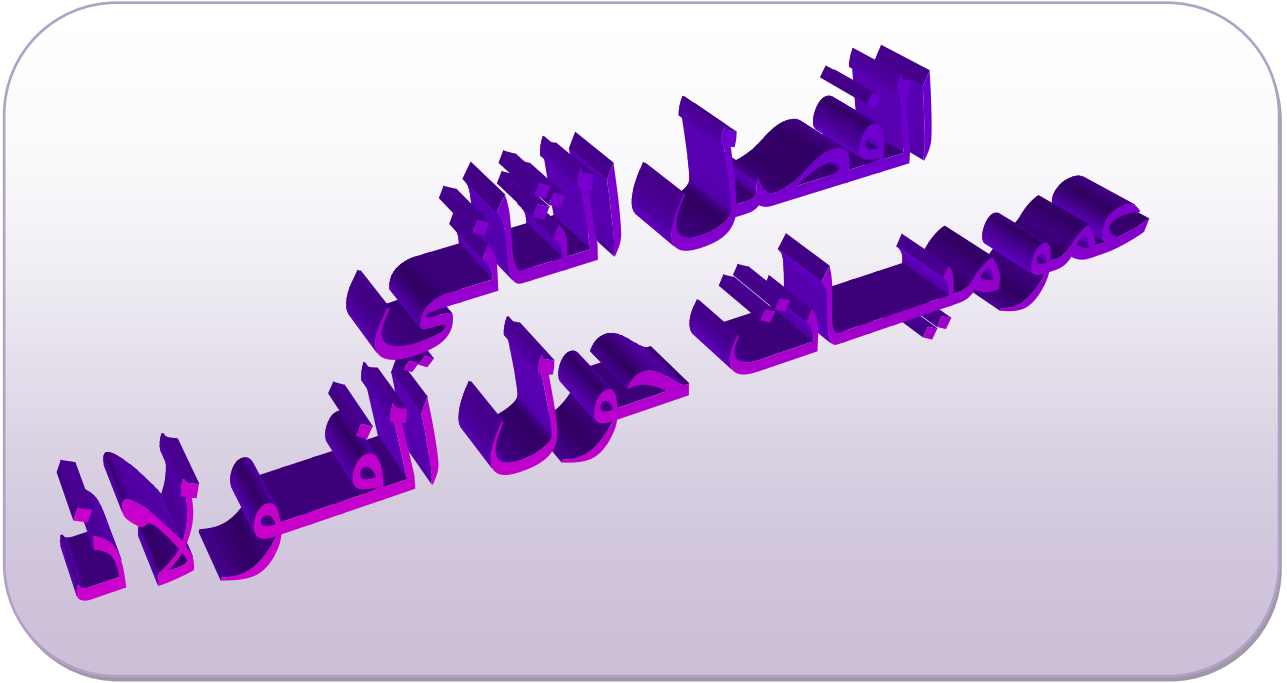
- في المجال hok يكون خليط من الطور السائل و TiC الذي تتغير به نسبة الكربون من حوالي 32 إلى 44% حسب درجة الحرارة .

- أعلى من fhopk عبارة عن طور سائل من الكربون و التيتان .

- في حالة درجة الحرارة اقل من 2776°C يكون خليطاً من الغرافيت و TiC بنسبة كربون 48.5% .



الشكل (1-1): منحنى اتزان الاطوار (التيتان - الكربون) [3].



1.II مقدمة

أصبح استخدام الصلب أكثر شيوعاً بعد تطوير طرق إنتاجه في القرن السابع عشر. بعد اختراع طريقة بسمر في منتصف القرن التاسع عشر، أصبحت عملية إنتاج الصلب بكميات ضخمة غير مكلفة. بعد إضافة بعض التعديلات على هذه الطريقة، ظهرت طرق أخرى مثل فرن أكسجين قاعدي، التي خفضت تكلفة الإنتاج وحسنت جودة المعدن. [35]

2.II تعريف الفولاذ

الصلب أو الفولاذ هو سبيكة من الحديد تحتوي على إضافات من الكربون تتراوح بين (0.2% - 2.0%) من وزن السبيكة ، وهو يعتبر العنصر المضاف الأساسي في سبائك الصلب. إذا زادت نسبة الكربون في الحديد عن 1.2% يصبح هشاً يطلق على هذه السبيكة اسم الحديد الزهر والتي تتميز بانخفاض درجة انصهارها وقابليتها للتسبك.

تحتوي سبائك الصلب على نسب من معادن أخرى مثل النيكل والكروم والفاناديوم والسيليكون والموليبدنيوم والفسفور والكبريت وغيرها من العناصر الأخرى. يقوم الكربون وعناصر أخرى بتقسية الصلب، ومنع طبقات الحديد في البنية البلورية من الانزلاق فوق بعضها البعض (الانحلال). باختلاف العناصر المضافة لسبائك الصلب وشكل وجودها في الصلب (كعناصر ذائبة في المعدن أو كترسبات في المعدن)، تختلف خواص السبائك مثل الصلادة والمرونة ومقاومة السبيكة للشد في سبيكة الصلب الناتجة عن تلك الإضافات [35].

بعض المقادير الأساسية للخواص الفيزيائية للفولاذ

- الكثافة $7.7 \rightarrow 8.1 \text{ [kg/dm}^3\text{]}$
- وحدة المرونة $E=190 \rightarrow 210 \text{ GPa}$
- التوصيل الحراري $11.2 \rightarrow 48.3 \text{ [W/mK]}$
- التمدد الحراري $9 \rightarrow 27 \text{ [} 10^{-6} / \text{K]}$

3.II الخواص العامة للفولاذ

الحديد كمعظم المعادن، يوجد في القشرة الأرضية فقط في شكل خام، أي مرتبطاً بعناصر أخرى مثل الأوكسجين في صورة أكاسيد مثل Fe_2O_3 في خام الهيماتيت أو مع الكبريت في صورة كبريتيدات مثل Fe_2S في خام البيريت (الذهب الكاذب). [36] [37] يتم استخلاص الحديد من خاماته من خلال إزالة الأوكسجين من أكاسيد الحديد وإضافة عناصر مثل الكربون. هذه العملية تعرف باسم الصهر، من المهم أن تتم عملية الصهر في وسط فقير بالأوكسجين حيث أن معدل تأكسد الحديد يتزايد بسرعة فوق $800^{\circ}C$. يذوب الحديد السائل الكربون بسهولة، مكوناً سبائك تسمى تجارياً تماسيح الحديد التي تحتوي على نسب من الكربون تتجاوز 4%، فلا يمكن تصنيفها على أنها "صلب" [38] تتم إزالة الكربون الزائد والشوائب الأخرى في عمليات لاحقة.

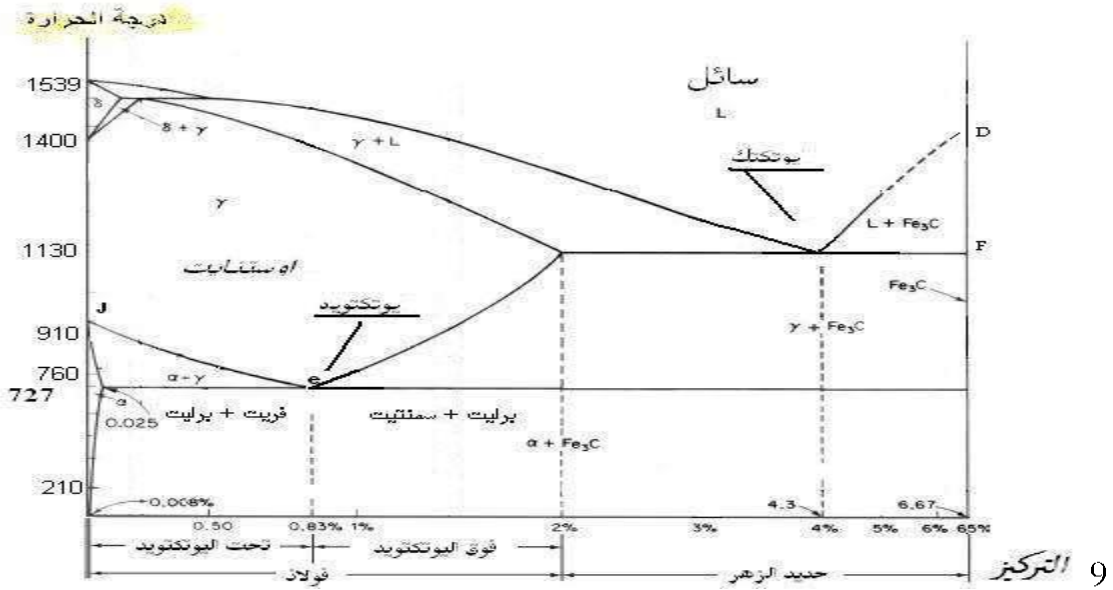
غالباً ما يتم إضافة عناصر أخرى لسبائك الصلب لتحسين الخصائص المطلوبة. فعلى سبيل المثال، يضاف النيكل والمنجنيز للصلب لتحسين قوة الشد وتثبيت طور الأوستينيت في درجة حرارة الغرفة، والكروم يزيد صلادة الصلب ويرفع درجة حرارة انصهاره، أما الفاناديوم أيضاً يزيد الصلادة مع تقليل آثار الكلال. لمنع تآكل الصلب، يضاف الكروم بنسبة لا تقل عن 12٪ لتكوين طبقة غير نافذة من أكسيد الكروم Cr_2O_3 على سطح المعدن، وهو ما يعرف بالصلب الذي لا يصدأ. يتحد التنغستن مع السمنتيت، مما يسمح بتشكيل طور المارتنيسيت حتى مع معدلات تبريد بطيئة، في صلب التشغيل أما الكبريت والنيتروجين والفوسفور فهي تجعل الصلب أكثر هشاشة، وبالتالي يجب إزالة هذه العناصر من الخام أثناء عملية الصهر [39]. تتغير كثافة الصلب حسب نسب العناصر المضافة إليه وتتراوح بين 7.75 و 8 kg / Cm^3 [40]

يمكن خلط الحديد والكربون أن يتواجد على عدة هيئات، تختلف عن بعضها تماماً في الخصائص. ففي درجة حرارة الغرفة، يكون الشكل الأكثر استقراراً من خليط الحديد والكربون هو نظام بلوري مكعب مركزي الجسم (الفريت) وهي مادة لينة نوعاً ما يمكن أن تحتوي على تركيزات صغيرة من الكربون لا تزيد عن 0.021% عند $723^{\circ}C$ ، و فقط 0.005% عند الصفر المئوي. أما إذا احتوى الخليط على كربون أكثر من 0.021% فإن تشكيل الخليط يتحول إلى المكعب مركزي الوجه (الأوستينيت)، وهي أيضاً مادة لينة ولكن أقل من الفريت ويمكنها أن تحتوي على كربون حتى 2.1% عند $1148^{\circ}C$ والتي تمثل أكثر كمية كربون يمكن تواجدها في الصلب [41].

الفصل الثاني : عموميات حول الفولاذ

يسمى الصلب الذي يحتوي على الكربون أقل من 0.8% باسم الصلب الهيبو-إيوتكتودي عندما يبرد هذا الصلب من طور الأوستنيت، ينفصل عن الأوستنيت طور الفريت (الفقر بالكربون)، مما يؤدي إلى وجود فائض من الكربون، فيسمح ذلك بتكون طور جديد وهو السمنتيت، فيتكون خليط جديد من الفريت والسمنتيت، ولن يغلب عليه الفريت كلما قلت نسبة الكربون في الصلب. هذا السمنتيت هو مركب معدني صلب وهش رمزه الكيميائي هو Fe_3C .

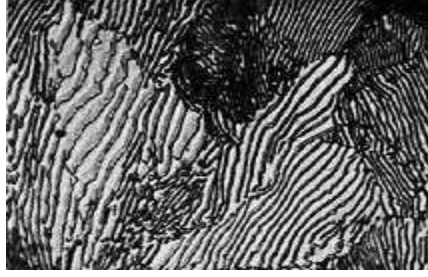
4.II منحنى اتزان الأطوار (حديد - كربون)



الشكل (II-1): منحنى اتزان الأطوار (حديد - كربون)

في نقطة الإيوتكتويد (0.8% كربون)، يسمى الخليط الناتج عن تبريد الصلب من طور الأوستنيت بالبرليت، وهو خليط متناسق من الفريت والسمنتيت. وكلما زادت نسبة الكربون يصبح الخليط الناتج من البرليت والسمنتيت، ويغلب عليه السمنتيت كلما اقتربت نسبة الكربون من 2.1% كربون.

الفصل الثاني : عموميات حول الفولاذ



الشكل (2.II): البنية المجهرية لفولاذ للبرليت [3]

ولعل أهم الأطوار التي يتواجد عليها الصلب هو المارتنسييت، وهو طور شبه مستقر لكنه أقوى بكثير من أطوار الصلب الأخرى. يتكون المارتنسييت عند تبريد الصلب تبريداً مفاجئاً وهو في طور الأوستنيت فلا يتحول من النظام البلوري الذي تتوسطه كل وجه فيه ذرة (FCC) إلى النظام البلوري الذي تتوسطه ذرة (BCC)، وذلك لأن الذرات "تتجمد" في مكانها عند تغير البنية الداخلية للصلب، لكن ذلك لا يحدث سوى عندما تكون نسبة الكربون أكثر من 0.2%، فيتكون نظام بلوري جديد وهو النظام البلوري الرباعي أما دون تلك النسبة فيتكون الفريت [41]

كثافة المارتنسييت أقل من كثافة الأوستنيت الذي تكون منه، أي أنه أثناء التحول حدث تغير في الحجم عن طريق التمدد و الاجهادات الداخلية التي تكونت من هذا التحول، إذا لم يتم التبريد المفاجئ بطريقة صحيحة، قد ينتج عنه كسر في الصلب بسبب زيادة تركيز الاجهادات الداخلية في منطقة دون الأخرى، أو قد تتكون شروخ ناتجة عن التبريد المفاجئ والعديد من العيوب الأخرى التي قد لا ترى بالعين المجردة [42].

5.II أنواع الحديد الصلب

➤ يتبع تصنيف الحديد الصلب طبقاً لطرق استخدامه وإمكانات استغلاله إلى:

- الصلب البنائي - يستخدم في بناء الآلات وهو سهل التشكيل، يمكن لحامه بسهولة ويسهل صهره وصبه، وهو في نفس الوقت زهيد السعر
- الصلب الآلي - وهو يحتوي على نسبة أعلى من سابقه من الكبريت ليتحمل التشغيل، وهو يستخدم في آلات إنتاج الأدوات آلياً بدون الحاجة إلى رقابة العامل.
- صلب التقوية - وهو المستخدم مع خرسانة البناء، يتميز بقدرة عالية على تحمل الأثقال والحمولات، كما يتحمل الشد

الفصل الثاني : عموميات حول الفولاذ

- صلب الأدوات - وهو يستخدم لإنتاج القطع الصغيرة التي تتحمل الأجواء الرطبة، وتستخدم أيضا في الأجزاء المتحركة.
 - صلب اللولب - هذا النوع يحتوي على نسبة عالية من السيليكون تزيد من مرونته، كما يخلط به أحيانا عنصر الكروم (Cr).
 - صلب غير قابل للصدأ - يوجد كنوع فيرومغناطيسي وأوستيني ومارتنسيي ودوبلكس. ويحضر الفيررومغناطيسي عن طريق خلطه مع 5 إلى 10% من عنصر الكروم. أما النوع الأوستيني فهو سبيكة الحديد والكروم والنيكل، وذلك النوع الأوستيني لا تظهر له مغناطيسية في درجة حرارة الغرفة.
 - صلب نتروجيني - يحتوي على نسبة من النتروجين تصنع منه أجزاء تتعرض للحركة الدائمة، مثل المكابس و أذرعها.
 - صلب مقاوم للأحماض - يتصف الصلب المحتوي على نسبة 17% من الكروم على الأقل على خاصية مقاومة الأحماض، وهو يقاوم أيضا المحاليل القلوية، ويستخدم في صناعة الزجاجات الحديدية التي تحتوي على مواد التنظيف وغيرها.
 - صلب الإنشاءات - يتميز بقدرة عالية على التحمل.
 - صلب الأدوات الصناعية وهو الصلب الذي تصنع منه أدوات التصنيع وكذلك قوالب الصب ومنه نوع HSS 10-4-3-10 يحتوي على 10% تنجستن، 4% موليبدنوم، 3% فاناديوم، 10% الكوبلت.
- أما إذا أخذنا نسبة الكربون في سبيكة الفولاذ بعين الاعتبار فهو يصنف كما في الجدول الموالي :

| نوع الفولاذ | نسبة الكربون | الصلابة | الاستخدامات |
|-------------------------|--------------|---------------------|--|
| الفولاذ منخفض الكربون | 0.2 % | قابل للتشكيل بسهولة | أجسام السيارات، الأسلاك، الأنابيب، الدراجات. |
| الفولاذ المتوسط الكربون | 0.3 - 0.6 % | صلب | النوابض، الجسور. |
| الفولاذ عالي الكربون | 0.6 - 1.5 % | صلب جداً | المقارح، المطارق. |

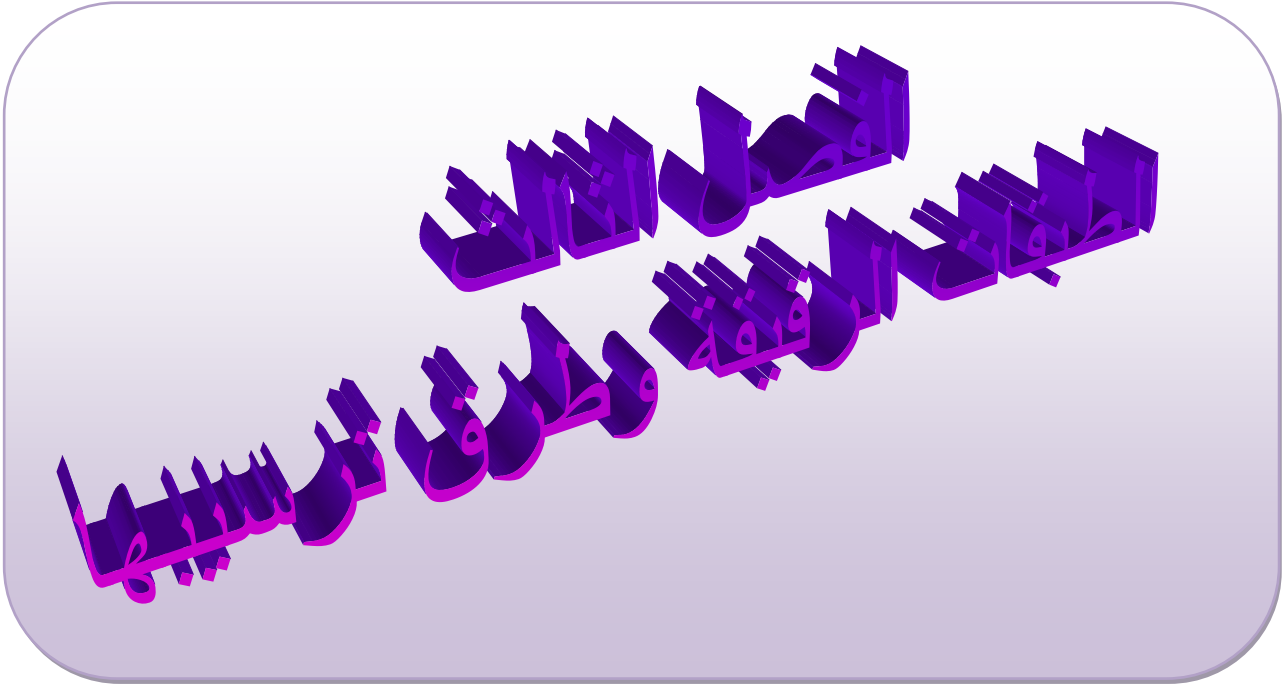
الجدول (II-1): تصنيف الفولاذ حسب نسبة الكربون

➤ كما يمكن تصنيف الفولاذ حسب نسبة تركيز العناصر المضافة إلى الصنفين التاليين :

الفصل الثاني : عموميات حول الفولاذ

1 - سبائكي

2 - غير سبائكي



III. مقدمة

عرفت تكنولوجيا الأفلام الرقيقة تطورا سريعا في الميكرو الإلكترونيك للوقاية من التآكسد والتآكل ولهذا تعددت استعمالاتها وطرق ترسيبها ولكل استعمال خصائص وطريقة توضع تختار بعناية وآلية نمو هذه الشرائح الرقيقة تعتمد أساسا على التفاعلات الكيميائية التي تحدث عند سطح المسند [43].

2.III طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

1.2.III طرق الترسيب الكيميائي في الطور البخاري : (CVD)

هي طريقة تتفاعل فيها مكونات الغاز لتكوين شريحة صلبة فوق المسند درجة حرارة هذا المسند تعطي تنشيط كافي لكي توفد التفاعلات الكيميائية, لذلك فإن تركيبة الشرائح الرقيقة العازلة تراقب بدرجة حرارة المسند ونسبة تدفق الغازات, عندما يكون ضغط العمل هو الضغط الجوي(DAPCV)فإن معدل التبادل بين مكونات الغازات والتفاعلات عند السطح تكون متقاربة أما إذا اختزل الضغط من 0.5 pa حتى 100pa (LPCVD) فإن معدل تبادل مكونات الغازات نحو المسند ومنتجات التفاعلات انطلقا من المسند يصبح كبيرا والتفاعلات محدودة بسرعة التفاعلات عند السطح هذا يسمح بإعفاء الغاز الناقل ومراقبة جيدة للتفاعلات ومنه التركيبية لأن التفاعلات تصبح أقل ارتباطا بشكل حجرة التوضع ومنه السمك أكثر انتظاما ومعدل تغليف جيد للعينة ولهذا الخصائص فان طريقة LPCVD أفضل من طريقة APCVD رغم ضعف سرعة النمو .

هناك عدة معادن وأنصاف نواقل وعوازل ترسب بهتين الطريقتين التين تكونان أقل تكلفة وتسمحان بمعالجة عدد كبير من الوسائط في لحظة واحدة مع تجانس كبير للتركيبية والسمك, هذا لا ينفي وجود بعض العيوب التي تتمثل في الغازات السامة وصعوبة وضع مناهج لها بسبب حساسية هندسة المفاعل وشكل النظام في استقبال الغاز أما العيب الرئيسي فهو درجة الحرارة العالية اللازمة لإنتاج التفاعلات الكيميائية [43].

❖ درجة الالتصاقية

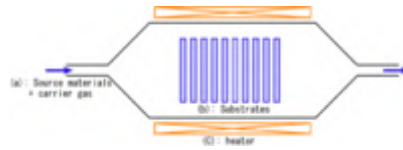
إنتاج طلاء جيد التماسك هو الهدف الأساسي لجميع عمليات الترسيب الكيميائي للبخار. مع وجود العديد من العوامل التي

الفصل الثالث: الطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها

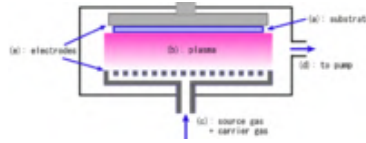
تقلل من الالتصاق بين الطبقة الرقيقة والمسند كالأجهادات الحرارية لعدم التطابق في معاملات التمدد الحراري بين الركيزة والطبقة المرسبة.

III.1.1.2. أنواع الترسيب الكيميائي للبخار

❖ تختلف أنواع الترسيب الكيميائي للبخار عن بعضها في كيفية تحريض (حث) التفاعل الكيميائي على الحدوث وفي شروط العملية



الشكل (III - 1): رسم تخطيطي لترسيب كيميائي حراري للبخار ذو الجدار الساخن



الشكل (III - 2): رسم تخطيطي لترسيب كيميائي مدعم بالبلازما للبخار

❖ مصنفة حسب الضغط المطبق

- ترسيب كيميائي للبخار عند الضغط الجوي.
- ترسيب كيميائي للبخار عند ضغوط منخفضة [44] مما يقلل من التفاعلات الجانبية الغازية غير المرغوبة، ويحسن من انتظام توزيع الطبقة على الرقاقة.
- ترسيب كيميائي للبخار عند ضغوط فائقة الانخفاض (UHVCVD) والتي تطبق عند ضغوط أقل من 10^{-6} باسكال.

❖ مصنفة حسب الخصائص الفيزيائية المميزة للبخار

- ترسيب كيميائي للبخار مدعم بالرياح: حيث تنقل المادة المرسبة إلى الركيزة بواسطة رذاذ (سائل/غاز)، والذي يمكن توليده بالأمواج فوق الصوتية. هذه التقنية ملائمة للمواد غير المتطايرة.

الفصل الثالث: الطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها

- ترسيب كيميائي للبخار بالحقن المباشر للسائل: حيث تكون المادة المرسبة في حالة سائلة أو بحالة منحلة (على شكل محلول إذا كانت صلبة) وتحقن إلى حجرة التبخير، بعد ذلك تنقل أبخرة الطلائع إلى الركازة كما في حالة الترسيب الكيميائي للبخار التقليدية.

❖ طرق البلازما

- ترسيب كيميائي للبخار مدعم ببلازما الأمواج الصغيرة (أمواج الميكروويف)
- ترسيب كيميائي للبخار مدعم بالبلازما: والتي تستعمل البلازما لتحسين معدل سرعة التفاعل الكيميائي للمواد المرسبة [45]. تمكن هذه الطريقة من إجراء العملية عند درجات حرارة منخفضة نسبياً. والذي يكون أمراً بالغ الأهمية في صناعة أشباه الموصلات.

○ ترسيب كيميائي للبخار مدعم بالبلازما البعيدة: تختلف هذه الطريقة عن سابقتها لأن الركازة لا تكون في منطقة تفريغ شحنة البلازما، مما يمكن من العمل عند درجات حرارة تصل إلى درجة حرارة الغرفة

❖ طرق أخرى

- ترسيب كيميائي للبخار بالاشتعال
- تنضيد الطبقة الذرية
- ترسيب كيميائي - فيزيائي مهجن للبخار

III.2.2. طرق الترسيب الفيزيائي (PVD)

هي طرق الترسيب التي تشترك في الطاقة المرتفعة (أكبر من بضعة إلكترون فولط) للجسيمات المستعملة تتم في حالة عدم التوازن الترمو ديناميكي الذي يظهر أطوار بلورية شبه مستقرة مع خصائص فريدة، ولتحسين كثافة والتحام وشفافية الشرائح المبخرة يتم قذفها بايونات. وهناك عدة طرق للحصول على هذا القذف نذكر منها:

- نقوم باستقطاب المسند حيث جزء من المكونات المبخرة تلتصق

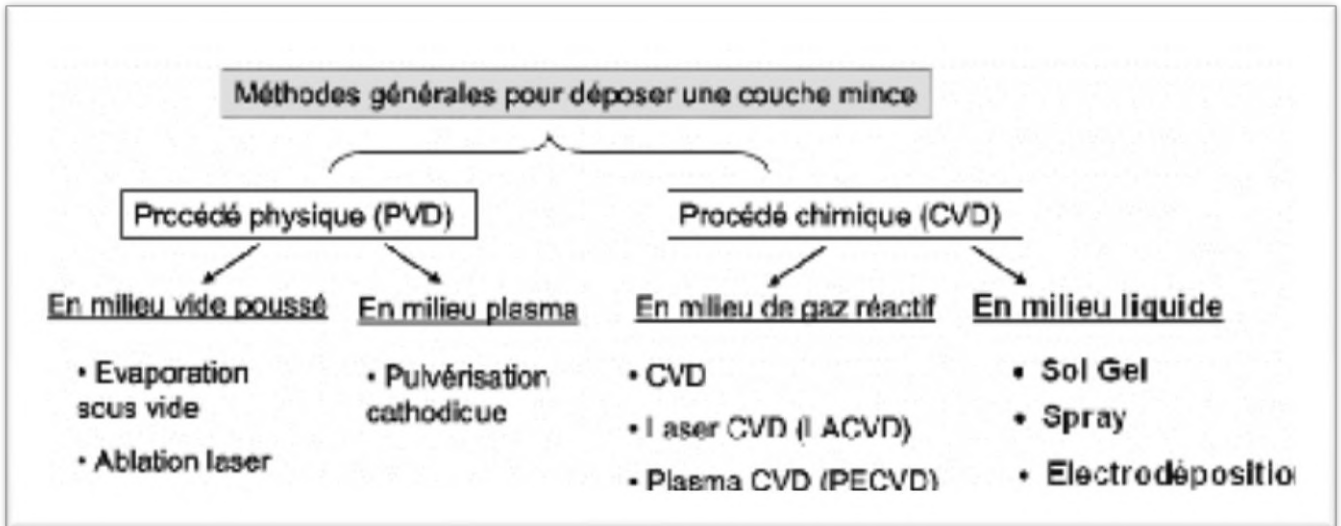
- إحداث بلازما داخل المادة المبخرة والغاز المتفاعل وتعرف بطريقة التبخير المتفاعل بمساعدة البلازما

الفصل الثالث: الطبقات الرقيقة وطرق ترسيبها

- قذف السطح بحزمة أيونات الازوت أو الاكسيجين اثناء عملية النمو وتعرف بطريقة النمو

III.1.2.2 أنواع الترسيب الفيزيائي للبخار

- ترسيب القوس المهبطي، حيث تحدث عملية تفرغ قوس كهربائي عالي الشدة على المادة الهدف الموجودة على المهبط، مما يؤدي إلى تشكل أيونات في الحالة الغازية (بخار)، والذي يتم ترسيبه وتكثيفه على المادة الهدف.
- ترسيب فيزيائي للبخار بالحزمة الإلكترونية، حيث تسخن المادة المراد ترسيبها إلى درجات حرارة عالية لتصبح بالحالة الغازية وذلك بواسطة تسليط حزمة إلكترونية تحت التفرغ العالي، ومن ثم القيام بعملية انتشار للبخار يترسب بالتكثيف على سطح الهدف.
- ترسيب بالتبخير، حيث تسخن المادة المراد ترسيبها إلى درجات حرارة عالية لتصبح بالحالة الغازية وذلك بواسطة وشيعة كهربائية تحت التفرغ المنخفض [46] [47].
- ترسيب الليزر النبضي، حيث يستخدم ليزر نبضي عالي الشدة من أجل تدرية المواد إلى بخار.
- ترسيب بالرش المهبطي، حيث تلفظ الذرات من مادة صلبة لدى تعريضها إلى قذف من جسيمات عالية الطاقة.



الشكل (III.3) : تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [4].

مجلس
العلماء
الاسلاميين
العلماء
الاسلاميين

1.IV الأشعة السينية

1.1.IV مقدمة

اكتشف العالم الألماني رونتنجن عن طريق الصدفة عام 1895 أشعة أطلق عليها اسم الأشعة السينية وهي أشعة كهرومغناطيسية بطول موجي قصير يتراوح بين 10^{-9} و 10^{-11} [48] ذات قدرة كبيرة على اختراق المواد وكان لهذا الاكتشاف أهمية عظيمة في تطور العلوم الحديثة [49].

2.1.IV إنتاج الأشعة السينية

بين رونتنجن من خلال تجاربه أن الأشعة السينية تنتج عند تصادم الإلكترونات السريعة وتفاعلها مع المواد الصلبة و يكون ذلك من خلال جهاز إنتاج الأشعة السينية ويسمى أنبوبة كوليديج وهي تتكون من العناصر الأساسية التالية :

- 1 - غلاف زجاجي مفرغ من الهواء محاط بواق سميك من الرصاص لامتناس معظم الأشعة السينية الصادرة باتجاهات مختلفة و يسمح فقط بخروج الأشعة السينية من نافذة معينة في جدار الرصاص
- 2 - مدفع الإلكترونات : هو سلك من التنغستين يسخن بالطاقة الكهربائية لدرجة حرارة عالية حيث تنطلق منه الإلكترونات حسب معادلة ريتشاردسون .

$$J = A_0 T^2 e^{\left(-\frac{e\phi}{kT}\right)}$$

J : كثافة التيار الصادر من السلك

ϕ : دالة العمل لمادة السلك (فولط).

T : درجة حرارة السلك المطلقة.

K : ثابت بولتزمان.

الفصل الرابع : التقنيات المستعملة في الدراسة

$$A_0 = 1.2 \times 10^6 \text{ A/m}^2 \cdot \text{deg}^2$$

A_0 : ثابت تعطي قيمته ب:

3- مهبط (كاثود) يحيط بمصدر الإلكترونات ويصمم شكله الهندسي حتى تنطلق الإلكترونات من المصدر نحو الهدف على شكل حزمة ضيقة ويمنع تشتتها و تبعثرها خلال الأنبوبة ويمكن التحكم في عدد الإلكترونات الصادرة (شدة تيار الأنبوبة) من خلال درجة حرارة المصدر ويمكن تحقيق ذلك بتغيير شدة تيار التسخين المار في قاذف الإلكترونات .

4- الهدف : مصنوع من مادة درجة انصهارها عالية وعددها الذري كبير حيث عند درجة حرارة معينة ثابتة فإن شدة التيار تعتمد على فرق الجهد المستخدم لتشغيل الأنبوبة كما يلي :

شدة التيار عند قيمة محددة لفرق الجهد V_0 يسمى تيار التشبع ويمكن تفسير العلاقة بين شدة التيار وفرق الجهد بما يلي :

عندما يكون فرق الجهد صغيرا فإن طاقة حركة الإلكترونات تكون أيضا صغيرة وغير كافية لوصول جميع الإلكترونات إلى الهدف ومع زيادة فرق الجهد تزداد طاقة حركة الإلكترونات فيزداد عددها وتزداد شدة التيار وعند القيمة V_0 تصبح طاقة حركة الإلكترونات كبيرة لدرجة أن جميع الإلكترونات المنطلقة من المصدر تتمكن من الوصول للهدف وبذلك فإن زيادة فرق الجهد لن تؤثر على شدة التيار وتصل الأنبوبة بالتالي لحالة التشبع.

3.1.IV مردود (كفاءة) أنبوبة الأشعة السينية

تعرف الكفاءة بالنسبة بين طاقة الأشعة السينية الصادرة من الهدف وطاقة حركة الإلكترونات الساقطة عليه .

$$\epsilon = \frac{\text{طاقة الأشعة الصادرة}}{\text{طاقة حركة الإلكترونات الساقطة}} = \frac{\text{تدفق الأشعة السينية}}{\text{القدرة الإلكترونية}} = \frac{\phi}{P}$$

ϕ : التدفق أو الطاقة التي ينقلها شعاع الفوتونات في ثانية واحدة ويعطى بالعلاق :

$$\phi = VK^2IZ$$

K: ثابت تناسب تتراوح قيمته في نظام (SI) بين $1.1 \times 10^{-9} \rightarrow 1.4 \times 10^{-9}$

$$P = VI$$

الفصل الرابع : التقنيات المستعملة في الدراسة

$$\epsilon = ZKV$$

المردو إذن يعطى بالشكل

4.1.IV انعراج الأشعة السينية

رغم الجهود المبذولة من طرف العالم رونتنجن وغيره من العلماء في أوائل القرن التاسع عشر إلا أن الطبيعة الكهرومغناطيسية للأشعة السينية لم تعرف إلا بعد 1912 إذ اقترح فون لاو استخدام بلورة مفردة كمحززة حيود (انعراج) للأشعة السينية وكان ذلك بعد أن تبين له بـأن أبعاد البلورة المفردة لا تختلف كثيرا عن الطول الموجي المتوقع للأشعة السينية (في حدود الانجستروم) وقام فريدرش وينينج تحت إشراف لاو نفسه بتسليط حزمة من الأشعة اكس على بلورة مفردة ثم اسقطت الأشعة بعد مرورها خلال البلورة على لوح تصوير وتم الحصول ولأول مرة على نموذج حيود مميز يتكون من مجموعة من النقاط المضيئة المترتبة بصورة منتظمة ويعرف بنموذج لاوي وقد تمكن براغ من تطوير وتبسيط هذه الطريقة فيما بعد [49]

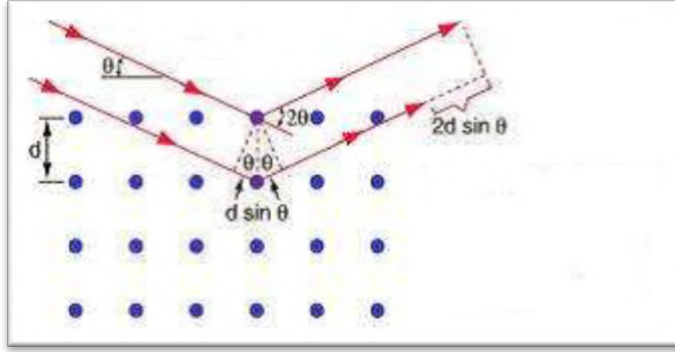


الشكل(1.IV): صورة ضوئية لجهاز حيود الأشعة السينية المستعمل [3]

5.1.IV قانون براغ

يعتمد قانون براغ على مبدأ النظرية الحركية، حيث عندما تسقط حزمة من الموجات السينية ذات طول موجي معين λ على مستويات بلورية متوازية (مستويات براغ) فإن جزءا منها ينعكس لمجرد اصطدامها المرن بذرات مستو معين والجزء الآخر يتمكن من النفوذ لينعكس على المستوي الذي يليه وهكذا، إن هذه الأشعة المنعكسة سوف تتداخل وينتج عنها إما تداخلا بناء إذا كانت متفقة في الطور أو تداخلا هداما إذا كانت متعاكسة فيه، حيث يوضح الشكل الآتي انعراج براغ :

الفصل الرابع : التقنيات المستعملة في الدراسة



الشكل (IV. 2): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر شبكة بلورية (انعراج براغ)

إن جزءاً من الشعاع الساقط ينعكس على مستوى براغ الأول بزاوية مقدارها θ مع المستوي، والجزء الآخر من الشعاع ينفذ من المستوى الأول وينعكس جزءاً منه على المستوى الثاني بزاوية θ أيضاً، إذا كان التداخل بين الشعاعين المنعكسين بناءً، فإن فرق المسار الناتج عنهما يساوي إلى عدد صحيح من الطول الموجي λ [50].

ومن خلال هذه الظاهرة المدروسة، استنتج العالم "وليام لورانتس براغ" معادلته الشهيرة من أجل إيجاد أبعاد الخلية الأولية للشبكة البلورية وفق العلاقة الآتية :

n : عدد صحيح يرمز إلى رتبة التداخل.

λ : الطول الموجي للأشعة.

d_{hkl} : المسافة البينية لمجموعة المستويات (hkl) وقد تكون مساوية لثابت الشبكة البلورية كحد أقصى.

θ : هي الزاوية بين منحى الأشعة الساقطة والمستويات البلورية (hkl) التي يحدث عليها الانعكاس.

وتجدر الإشارة إلى أن براغ استنتج هذه المعادلة على أساس الترتيب الدوري للتركيب البلوري، دون اعتبار لنوع الذرات أو ترتيبها في المستويات العاكسة، وهما العاملان المؤثران فقط في شدة الانعكاسات المناظرة لقيم n المختلفة.

2.IV مطيافية اصطفاء الطاقة (EDS)

الشعاع السيني المنبعث من مادة مقذوفة بحزمة الكترونية يمكن تحليله بطريقتين أحدهما مطيافية تشتيت الطول الموجي (WDS)

الفصل الرابع : التقنيات المستعملة في الدراسة

والأخرى مطيافية اصطفاء الطاقة (EDS) . هذه التقنية تسمح بدراسة غير هدامة وعنصرية في نفس الوقت وفي أغلب الأحيان تكون هذه الدراسة كمية للعناصر المكونة للمادة ففي ما يخص مطيافية اصطفاء الطاقة فتتكون من صمام كاشف من مادة نصف ناقلة وهو الذي يستقبل كل الأشعة السينية ثم يحولها بعد المعالجة إلى محلل متعدد القنوات الذي يرب مختلف جزوز (خطوط) الطيف بدلالة طاقة كل منها ومن الوهلة الأولى يعطي المطياف في لحظة صغيرة نظرة شاملة على العناصر التي قابلها بعد مطابقتها مع القمم ومن الميزات المهمة للصمام النصف ناقل السابق الذكر هي سرعة استقبال وتحليل الأطياف بدرجة عالية من مردودية الكشف كما يمكن القيام بتحليل الأشعة السينية المنبعثة من المادة في ظروف عمل منسجمة مع رؤية جيدة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB).

أيضا هذا الصمام الكاشف لا يحلل الإشعاعات الضعيفة الطاقة (أقل من 1000 eV) أما الخصائص الأساسية لنظام (EDS) فملخصة في الجدول التالي [51]

| حساسية الكاشف | التيار الإلكتروني (A) | زمن إحراز الطيف (S) | العناصر القابلة للتحليل | قدرة التحليل (e v) | حدود الكشف (Ppm) | الصورة العظمى (X) |
|---------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| 10000 | $10^{-11} \rightarrow 5.10^{-10}$ | 100 | Na → U | 150 | 1000 | بضعة ميليترات |

الجدول (1-IV) : الخصائص الأساسية لنظام (EDS) [51] .

3.IV الرش المهبطي

1.3.IV الرش (الاقتلاع) بواسطة حزمة ايونات

اقترحت هذه الطريقة من طرف ويسمانتال وفريقه [52] وهي تشمل قذف الهدف بحزمة ايونات أحادية الطاقة تخرج من منبع ايونات تابع لمكونات المادة (المقتلعة) نتيجة التصادم مع الهدف ترسل في نصف الزاوية المقابلة لهذا الهدف ويمكن لها أن تتكاثف فوق مسند لتشكيل شرائح رقيقة , و على العموم تكون طاقة الايونات الساقطة من رتبة الكيلو إلكترون فولط [52] ويمكن أن تكون ما بين 250eV و 20KeV كما أن الحزمة تكون متعادلة وهذا شيء مرغوب فيه للتخلص من التباعد وعدم التجانس الراجع لشحنات الفضاء ويسهل التعادل أيضا نقل حزمة الايونات , هذا الشرط أكثر حرجا من طاقة الايونات

الفصل الرابع : التقنيات المستعملة في الدراسة

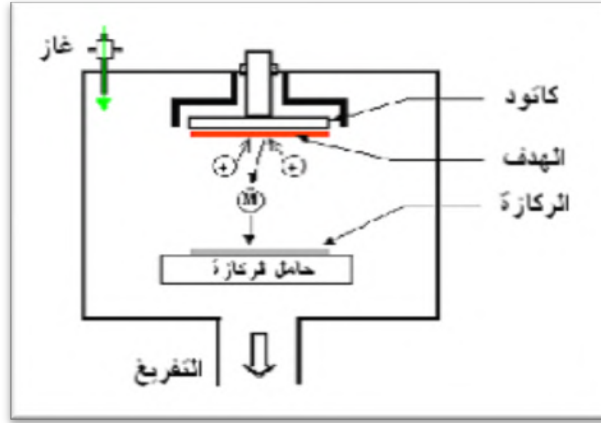
المنخفضة وشدة الحزمة المرتفعة كما أن الحزمة المتعادلة مفضلة عندما يكون الهدف ناقل جزئيا أو عازل تماما للتخلص من الشحن على سطح الهدف ويتحقق ذلك بواسطة سلك باعث للحرارة أو بلازما مساعدة تتموقع قريبا من الحزمة , حامل المسند والهدف يحافظان على نفس الجهد تقريبا , أما الضغط أثناء الترسيب يتراوح بين 10^{-1} pa و 10^{-5} pa حسب الجهاز , وكتيجة فإذ متوسط مجموعة الذرات أو الجزيئات المقتلعة λ يكون أكبر من المسافة الفاصلة بين الهدف والمسند مع الاحتفاظ بالطاقة المكتسبة أثناء تفاعل الحزمة مع الهدف حيث .

$$\lambda = \frac{KT}{Pd^2 P\sqrt{2}} = \frac{5.5 \cdot 10^{-3}}{P(en.Pa)} m$$

وهذا عند درجة حرارة 300^0k وقطر الجزيئة $d = 0.4 \text{ mm}$, كما تتعلق سرعة النهمو بطبيعة وطاقة وشدة الحزمة الايونية وكذلك مادة الهدف وهي المسرفة وهي عموما تكون صغيرة أقل من $20\text{nm}/\text{min}$ كما أن منابع التلوث الممكنة تتلخص في النقاوة الغير كافية للغازات المستعملة ومادة الهدف والغازات المنبعثة من جدران الغرفة ومن داخل المنبع وترسيب شرائح رقيقة من النيتريدات ($A_x N_y$) و الاكسيدات ($A_x O_y$) او الاكسينيتريدات ($N_y O_z$) (A_x) توجد عدة أنماط نذكر منها

- رش الهدف الذي يكون على هيئة جسم أحادي أو متعدد بواسطة حزمة ايونات خاملة مثل الارغون أو النيون الخ.
- رش الهدف المتكون من العنصر A بواسطة حزمة ايونات متفاعلة تحتوي على الآزوت او الاكسجين او كلاهما معا .
- رش الهدف المتكون من العنصر A بواسطة حزمة ايونات غير متفاعلة وبوجود ضغط جزئي لغاز يحتوي على الآزوت أو الاكسجين.

- حقن غاز متفاعل في غرفة إحدى الطريقتين الأولى .



الشكل: (3.IV) رسم تخطيطي لمبدأ عمل جهاز الرش المهبطي

IV. 2.3. الرش المهبطي المستمر والمتناوب ذو تردد المذيع

عرفت طريقة الرش المهبطي منذ مدة طويلة وهي تصنف ضمن الطرق الفيزيائية لأنها تعتمد على اقتلاع الذرات من الهدف عن طريق تحول كمية الحركة هذه الظاهرة تتم بواسطة ايونات طاقة ناتجة عن تفريغ ضوئي داخل ضغط منخفض يتراوح بين 100pa و 10^{-1} pa عملية التفريغ تتم داخل غاز أو خليط غازي بواسطة لبوسين احدهما يرتبط بالهدف ويسمى المهبط والثاني بالمسند ويسمى المصعد أما الغرفة التي تتم فيها عملية التفريغ فمربوطة إلى مجموعة ضخ تستخدم في تفريغ الغرفة إلى ضغط يتراوح بين 10^{-5} pa و 10^{-3} pa و دور هذه المجموعة هو تثبيت غاز التفريغ أثناء عملية الترسيب .عند استقطاب المهبط سلبي بواسطة مجموعة من الكيلو فولط عن طريق مولد جهد عال ومستمر فإنه من الممكن حدوث قذف ايوني لهذا الهدف وتعرف هذه العملية بالرش المستمر , كما أن هذه الظاهرة لا تصلح لما يكون الهدف عبارة عن مادة عازلة لأن الشحنات القادمة مع الايونات لا يمكن لها الانفصال لذلك فإنه عند ترسيب مواد عازلة يمكن استخدام هدف نصف ناقل أو ناقل مع غاز فعال كيميائيا وتعرف هذه العملية بظاهرة الرش المتفاعل .

IV. 3.3. خصائص ظاهرة الرش

تبدأ عملية الرش عند حد أدنى من طاقة الايونات الصادمة , ويسمى هذا الحد بعتبة الرش فإذا كانت طاقة الايون أكبر من طاقة العتبة فإنه من المحتمل أن تحدث عملية اقتلاع الذرات , وبصيغة الاحتمال فإن طاقة الايون الصادم يمكن أن تفقد على شكل

الفصل الرابع : التقنيات المستعملة في الدراسة

حرارة داخل الهدف ولا تقلع منه أي ذرة كما أن الاقتلاع يعتمد على زاوية الصدم التي ليست دائما عمودية . وعموما طاقة العتبة تتراوح بين $10 \text{ eV} - 30 \text{ eV}$ [53]. يعتبر مردود الرش أهم متغير يمكن أن نستخلص به هذه العملية وهو يعرف بالنسبة بين عدد الذرات المقتلعة إلى عدد الايونات الصادمة أو بعبارة أوضح هو عدد الذرات المقتلعة لكل ايون صادم ويتأثر المردود (S) بكتلة الايون الصادم فكلما كانت الكتلة أكبر كان المردود كذلك وعادة يستعمل الأرجون (Ar^+) كغاز رش كما أن المردود يتأثر بعوامل أخرى كالجهد المطبق على المهبط لأنه المسؤول عن طاقة الايون الصادم فكلما زاد الجهد المطبق زادت طاقة الايون وبالتالي زيادة المردود , ويتعلق أيضا بطبيعة المادة المراد رشها حيث كلما كانت طاقة ربط ذرات الهدف أقل كان المردود أفضل كما يرتبط ارتباطا ضعيفا بالحرارة . وانطلاقا من نظرية التصادم للمواد الصلبة أعطى Sigmund [54]. العبارة التحليلية لمردود الرش في حالة مادة الهدف غير بلورية أو ميكروبلورية ذات حبيبات دقيقة جدا وأحادية كما يلي :

$$s(E) = 3.56\alpha \frac{Z_i Z_c}{Z_i^{2/3} Z_c^{2/3}} X \frac{M_i}{M_i + M_c} X \frac{S_n(\epsilon)}{\mu_0}$$

$Z_c; M_c ; Z_i ; M_i$: تمثل على التوالي العدد الذري والكتلي للايون الساقط ومادة الهدف .

μ_0 : طاقة الربط لذرات الهدف.

α : الدالة الخطية للنسبة الكتلية حيث تقدر ب 0.17 من اجل $\frac{M_c}{M_i} = 0.1$ و 1.4 من اجل $\frac{M_c}{M_i} = 10$

$S_n(\epsilon)$: تمثل مقدار كبح الايونات من طرف مادة الهدف وهي تتعلق بالتفاعلات الكولومبية بين الذرات المتصادمة وتتغير

بدلالة الطاقة المختزلة ϵ التي تعطى بالعلاقة

$$\epsilon = \frac{M_c}{M_i + M_c} X \frac{\alpha E}{Z_i Z_c e^2}$$

$$\alpha = 0.885 \left(Z_i^{2/3} + Z_c^{2/3} \right)^{-1/2}$$

$$\alpha_0 = 0.529$$

IV. 4.3 آليات الرش

* يتبادل الايون الموجب كهربائيا باكتسابه الكترون ثم ينعكس وهذا ما يعرف بالتصادم المرن

* يمكن للايون أن يتعرض لتصادمات متتالية مع شبكة الهدف مما يسمح باقتلاع ذرات منه وهذا أيضا تصادم مرن

* اصطدام الايون بالهدف يمكن أن يتسبب في انبعاث فوتونات أشعة سينية والكترونات ثانوية عالية الطاقة تعزز استمرارية البلازما وتأمين الغاز ويعرف هذا بالتصادم الغير مرن .

* يمكن للايون أن ينغرز في الهدف عندما تكون طاقته عالية جدا هذه الظاهرة تعرف بالثرز الايوني وهي تستعمل لتطعيم إصاف النواقل ومعالجة السطوح [55].

IV. 4 المجهر الإلكتروني الماسح

إن أول استخدام للمجهر الإلكتروني كان في بداية السبعينيات وتطور في سنة 1986م، هذا التطور السريع سمح بتطور طرق تحضير العينات له وبالتالي كشف الكثير من الأشياء، وحقق اكتشافه زيادة في الوضوح وبالتالي تغلبت المجاهر الإلكترونية على الضوئية في قوة الإظهار، إضافة إلى التكبير العالي عند تمرير الشعاع الإلكتروني خلال العينة المراد فحصها [56].

IV. 1.4 مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح

عند استخدام المجهر الإلكتروني الماسح لا ضرورة لتقطع العينة لرؤيتها إنما ترسل حزمة من الإلكترونات فوق سطح العينة مما يؤدي إلى إطلاق سيل من الإلكترونات نحو شاشة أو لوح تصوير فتعطي صورة لسطح العينة حيث تستطيع المجاهر الإلكترونية الماسحة بتكبير العينات 600000 مرة فهي لا تقوم بتصوير العينة مرة واحدة، وإنما تقوم بتركيز حزمة ضيقة من الإلكترونات ماسحة للعينة من الأمام والخلف، فالمجهر الماسح لا يحصل على صورة العينة بأكملها وإنما يلتقطها نقطة تلو الأخرى فتقوم العينة بإصدار إلكترونات (الإلكترونات الثانوية) يمكن استخدام هذه الإلكترونات لتكوين الصورة النهائية الكاملة للعينة على شاشة الحاسوب وذلك عن طريق برنامج حاسوبي يتم فيه جمع النقاط المصورة لتكوين الصورة النهائية للعينة وبفضل هذه الميزات أصبح المجهر الإلكتروني الماسح يستخدم على نطاق واسع وله دور بارز في الأبحاث العلمية [57].

IV. 2.4. مكونات المجهر الإلكتروني الماسح

* المدفع الإلكتروني Electron Gun

وهو نوعان :

الفصل الرابع : التقنيات المستعملة في الدراسة

1- المدفع الحراري: وهو الأكثر شيوعا يعمل باستخدام الطاقة الحرارية في فتيلة وغالبا ما تكون من التنغستين لأنه يمتلك نقطة انصهار عالية وهي تعمل على إرسال فيض من الالكترونات إلى العينة المراد فحصها وذلك عند ارتفاع درجة حرارتها نتيجة مرور تيار كهربائي .

2- مدفع المجال الكهربائي : يعمل من خلال إنتاج مجال كهربائي كبير يعمل على سحب الالكترونات من ذرات المادة التي ستنتج الالكترونات .

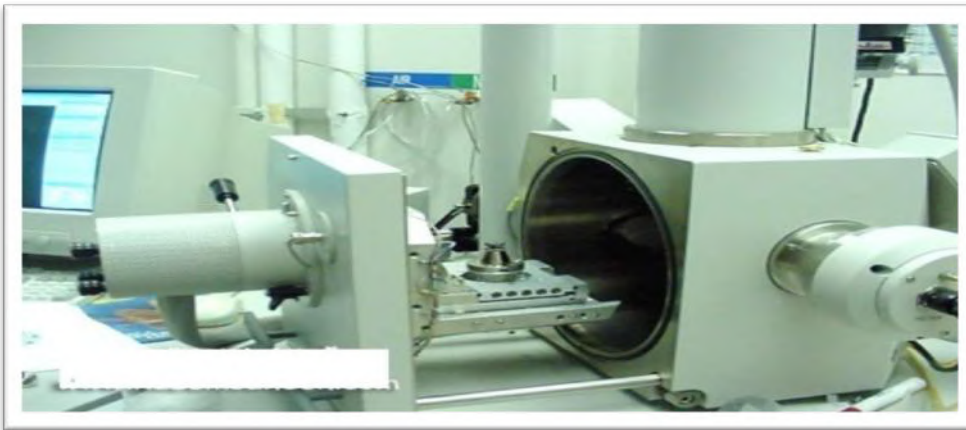
- المدفع الالكتروني بنوعيه يوضع إما في أعلى الجهاز أو في أسفله وهو يقوم بإطلاق سيل من الالكترونات على العينة هذه الالكترونات تحتاج إلى توجيهها من طرف العدسات

* العدسات Lenses

تستخدم لإظهار صورة دقيقة ومفصلة. ليست مصنوعة من الزجاج كما في الميكروسكوب الضوئي فهي مصنوعة من مغناطيسيات قادرة على توجيه مسار الالكترونات والتحكم في مسارها مما يضمن وصول الالكترونات إلى المكان المطلوب بدقة.

* غرفة العينة Sample chamber

مكان وضع العينة المراد فحصها وملحقاتها من أجهزة إمالة وغيرها موجودة في قاعدة العمود من الجهر الالكتروني الماسح . ولأن العينة يجب أن تكون ثابتة تماما ولا تتعرض لأي حركة وحتى تظهر الصورة دقيقة وواضحة , فإن غرفة العينة يجب أن تكون قوية و معزولة عن أي اهتزازات ،بالإضافة إلى وظيفة غرفة العينة في الحفاظ على العينة ثابتة فإنها أيضا تلعب دور أساسيا في تحريك العينة بزوايا محددة لفحص أجزاء مختلفة فيها دون الحاجة إلى إعادة تثبيتها في كل مرة يراد النظر إلى جزء أو زاوية مختلفة من العينة.



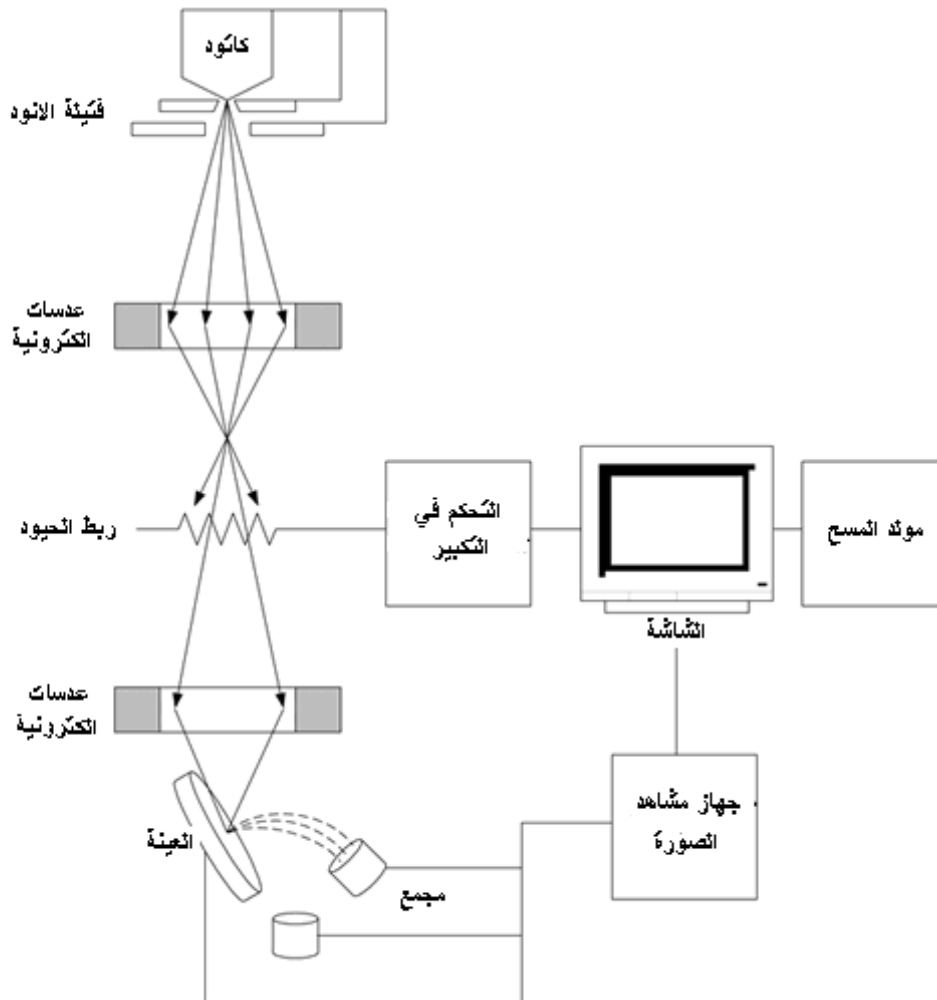
الشكل (4.IV) :صورة توضح غرفة العينة وملحقاتها .

*الكواشف: Detectors

الكواشف المستخدمة في المجهر الإلكتروني الماسح ترصد تفاعل الإلكترونات مع العينة بعدة طرق حيث توجد كواشف لرصد الإلكترونات الثانوية (المتحررة من السطح الخارجي للعينة) وكواشف الإلكترونات ذات الاستطارة الخلفية وكواشف الأشعة X التي تمكن من تحليل العينة ومعرفة المركبات الكيميائية الموحدة فيها

*نظام التفريغ: Vacuum system

يتطلب تشغيل جهاز MEB العمل في الفراغ حيث أن تصطدم بجزيئات الهواء ولا تصل للعينة وقد تدفع هذه الإلكترونات جزيئات الهواء للتفاعل مع سطح العينة فتتغير ملامح العينة [58].



الشكل (5.IV): رسم تخطيطي للمجهر الإلكتروني الماسح.

مجلس
العلماء
والمهنيين
بمصر

1.V الفولاذ المستعمل

رسمت الشرائح الرقيقة على مساند من الفولاذ من نوع St60 المكون من المركبات الكيميائية الموضحة في الجدول (1.V) وهو متواجد في حالة فيريتو - بيرليتيك الشكل (1.V).

2.V تحضير العينات

1. 2.V. التقطيع و الصقل الميكانيكي

بعد تقطيع العينات إلى أقراص ذات سمك 0.5 سم وقطر 1 سم قمنا بعملية الصقل الميكانيكي الأولي بسلسلة من الأوراق الكاشطة المكونة أساسا من كربيد السيليسيوم Si (100, 240, 500, 800, 1000) ثم الصقل الأخير بواسطة محلول الألمين في مراحل مختلفة (3 سا, 12 سا, 24 سا, 48 سا) لنزع الآثار الدقيقة للصقل الأولي. هذه العملية تسمح بالحصول على سطح أملس للمساند.

2. 2.V. التنظيف الكيميائي

- بعد الصقل الميكانيكي نتخلص من آثاره بالتنظيف الكيميائي لمدة 10 دقائق في حمام فوق صوتي بإتباع الخطوات التالية:

a- التنظيف بالماء المقطر ثم التجفيف بالهواء الساخن.

b- التنظيف بثلاثي كلور الايثيلين لإزالة المواد اللدنة والشحوم الناجمة عن العمليات السابقة من صقل وتقطيع.

c- تنظيف العينات بالأستون لإزالة آثار ثلاثي كلور الإيثيلين.

d- التنظيف بالميثانول.

3. 2.V. التنظيف الأيوني

- قبيل عملية الترسيب نعرض المساند لثدف أيوني لمدة 4 دقائق بأيونات الأرجون (Ar^+) داخل حجرة الترسيب لنزع آثار

عمليات التنظيف السابقة والشوائب المتراكمة على السطح

الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

4.2.V. ترسيب الطبقات الرقيقة

بواسطة طريقة الرش المهبطي رسبت طبقات رقيقة من التيتان ذات نقاوة 99.99% على مساند من الفولاذ بعدما تعرضت

المساند لتنظيف ايوني داخل حجرة جهاز الترسيب. شروط العمليتين موضحة في الجدول (2.V)

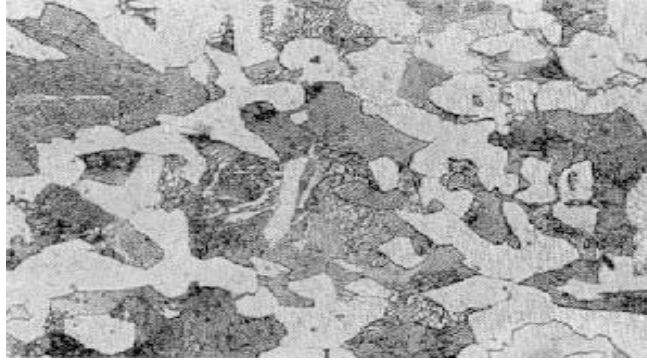
❖ درجة حرارة المسند

درجة حرارة المسند هي عامل من العوامل المؤثرة على خواص الشرائح الرقيقة الواقية. درجة الحرارة المرتفعة أثناء عملية

الترسيب تحد بقوة اختيار المواد المستعملة كمساند. هناك عدة معادن وبعض من أنواع الفولاذ تفقد صلابتها وخواصها

الميكانيكية عند معالجتها بدرجة حرارة فوق 500°C . كل من العالمين Demichishin و Movchan [59] درسا

تأثير درجة حرارة المسند أثناء الترسيب T_s ودرجة حرارة الانصهار للمادة المرسبة T_f على البنية المجهرية للمادة المرسبة



الشكل (1.V): البنية المجهرية المرجعية للفولاذ المستعمل (St60)

| العناصر | %C | %Si | %Mn | %P | %S |
|---------|------|----------|---------|------|------|
| الفولاذ | | | | | |
| St60 | 0.57 | 0.03-0.3 | 0.3-0.5 | 0.08 | 0.05 |

الجدول (1-V): التركيب الكيميائي للمسند المستعمل

الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

| العملية | الزمن(min) | الشدة(A) | التوتر(V) | الضغط(mbar) | درجة حرارة المسند (°C) |
|-----------------|------------|----------|-----------|----------------------|---------------------------|
| التنظيف الأيوني | 4 | 1 | 320 | 3.4×10^{-3} | 25 |
| الترسيب | 30 | 0.5 | 298 | 3.4×10^{-3} | 200 |

الجدول (V-2): الشروط التجريبية لعمليتي التنظيف الأيوني والترسيب .

درجة حرارة المسند عند الترسيب لها تأثير أيضا على الخصائص الميكانيكية للطبقات المرسبة.

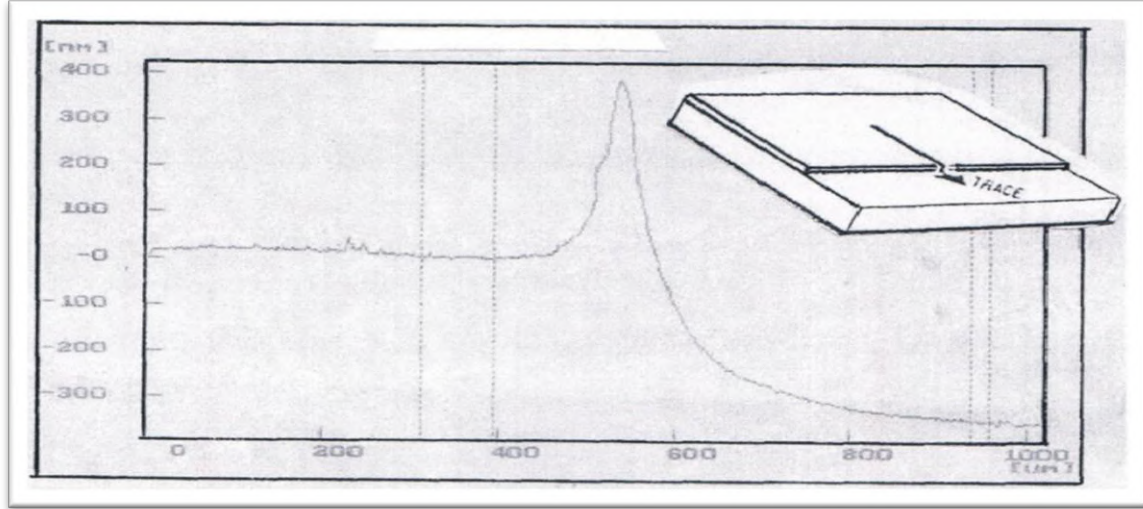
Westbrook [60] بإنجاز عدد كبير من قياسات الصلادة على مختلف كبريدات العناصر بدلالة درجة حرارة قام الترسيب فوجدا بأنه من أجل درجات الحرارة المنخفضة فإن TiC هو الكبريد الأكثر صلادة لكنه يفقد Stover و صلادته سريعا بارتفاع درجة الحرارة .

3.V. المعالجة الحرارية

من أجل تنشيط التفاعل بين المسند والطبقة الرقيقة ل Ti المترسب قمنا بتلدين العينات في مجال درجات الحرارة من 400 إلى 1000 °C لمدة ساعة في الفراغ (10^{-5} mbr) داخل أنبوب من الكوارتز لتفادي التأكسد , قمنا أيضا بالقيام بنفس المعالجات الحرارية على مساند بدون طبقات رقيقة.

4.V. قياس سمك الطبقة الرقيقة

هناك طريقتان لقياس السمك الأولى قياس السمك خارج حجرة الترسيب مثل الطريقة الضوئية الالكترونية, الميكانيكية والطرق المستعملة للإشعاع والطريقة الثانية داخل حجرة الترسيب في هذا العمل تم قياس السمك بطريقة الشاهد الميكانيكي , حيث يتم نزع جزء من الطبقة المرسبة على المسند أو يتم وضع شريحة زجاجية نصف مغطاة بجانب المساند , عموما نستعمل الطريقة الثانية لأنها الأسلم, الانتقال الأفقي يحول إلى إشارة كهربائية ثم تضخم بواسطة محول يبين الشكل (2.V) الأثر المحصل عليه باستعمال الشاهد الميكانيكي فوجد إن السمك المتوسط ل5 قياسات هو من رتبة $0.3 \mu\text{m}$

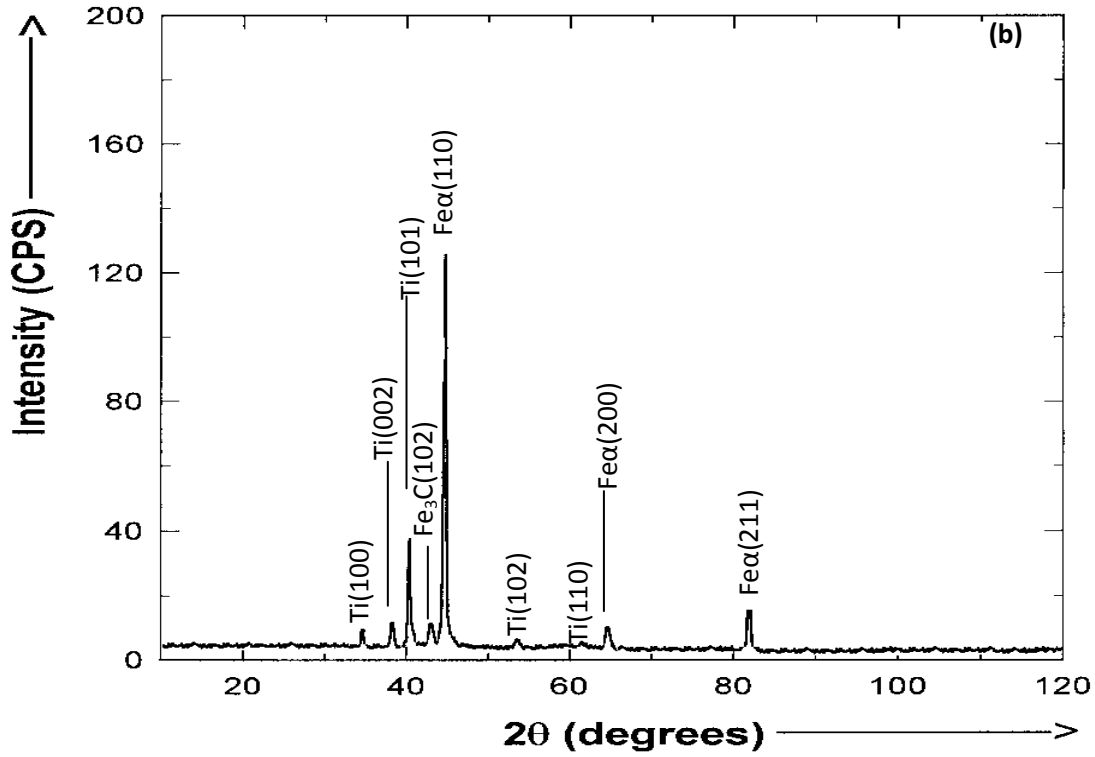
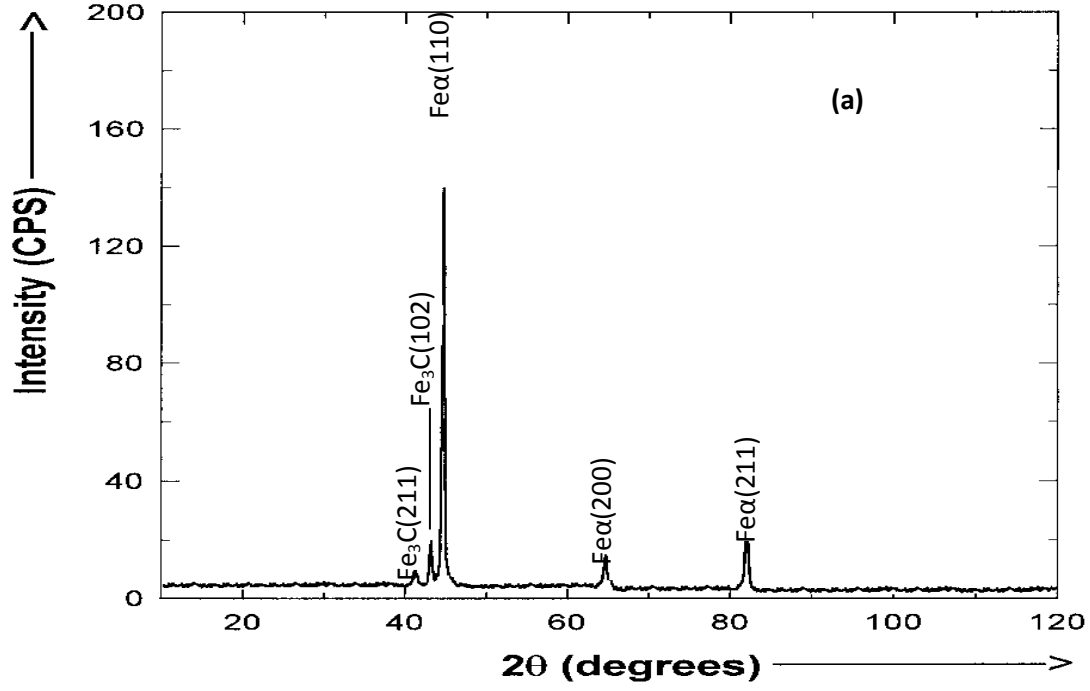


الشكل (2-V): الأثر المحصل عليه باستعمال الشاهد الميكانيكي.

5.V التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية

يمثل الشكل (3.V) a مخطط انعراج الأشعة السينية لمساند الفولاذ بدون طبقة رقيقة وبدون معالجة حرارية. يبين الشكل خطوط طيفية مميزة للفريت ($Fe\alpha$) وللسيمونتيت Fe_3C حيث شدة خطوط Fe_3C أقل شدة (بشدة ضعيفة) هذا راجع لنسبة الكربون الذي يحتويه. يوضح الشكل (3.V) b مخطط انعراج الأشعة السينية لمساند الفولاذ المرسبة وبدون معالجة حرارية. بالإضافة للخطوط الطيفية المميزة للمسند لاحظنا ظهور سلسلة من الخطوط المميزة للتيتان دلالة على ترسيب طبقة نقية من التيتان.

الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

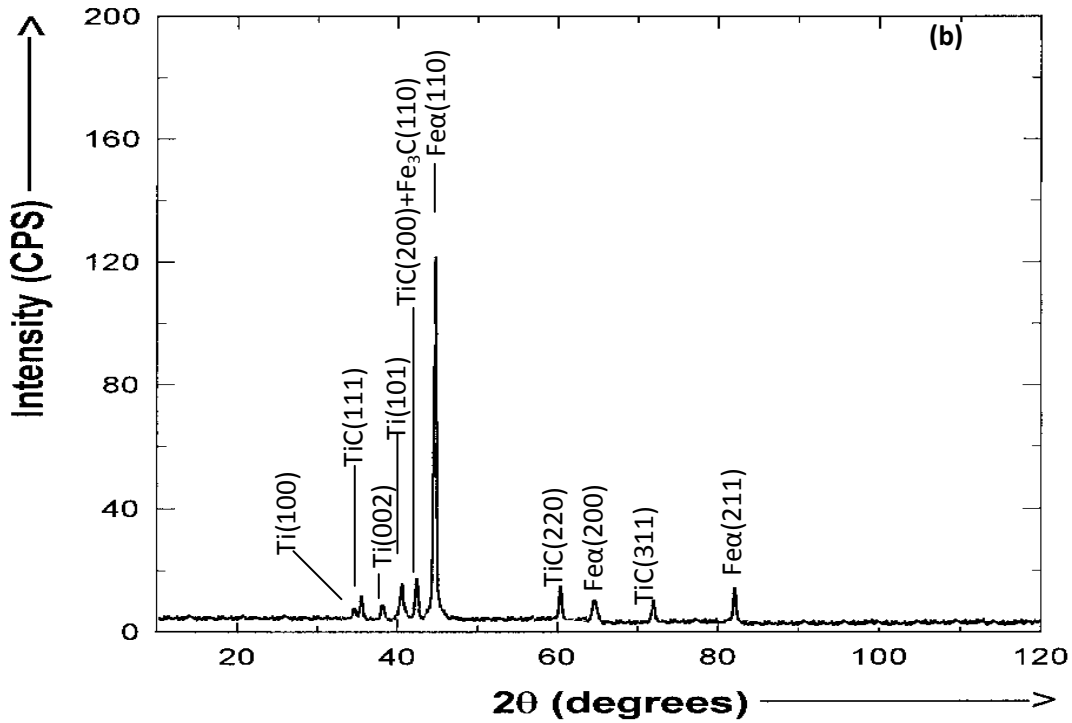
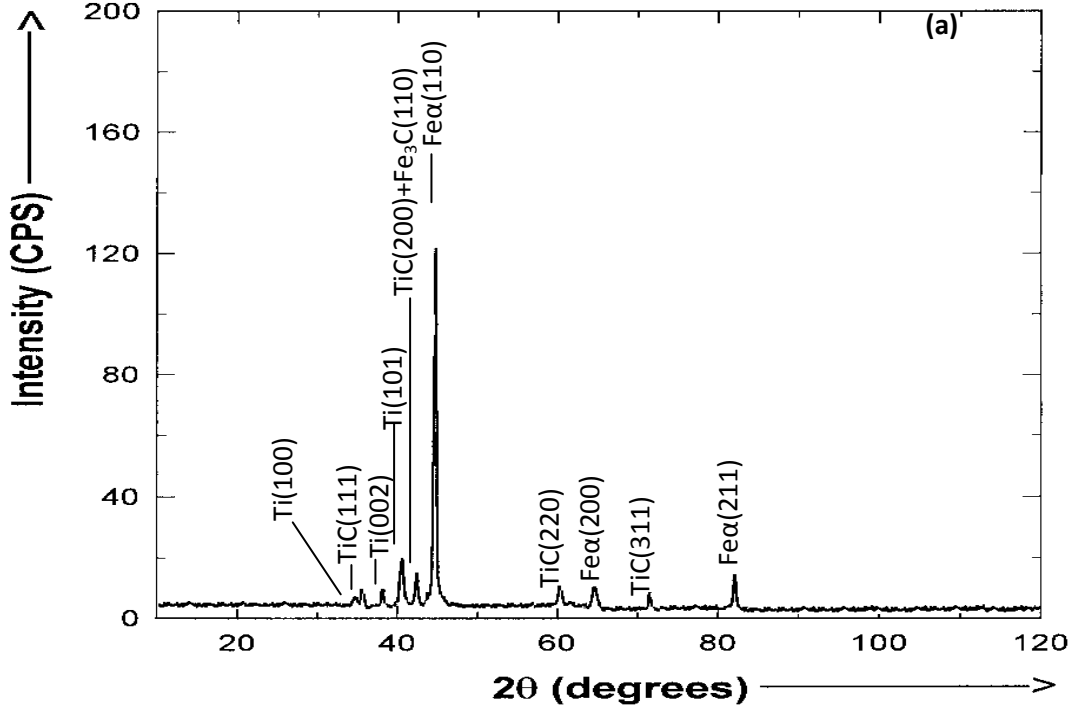


الشكل (3.V): مخططات انعراج الأشعة السينية DRX للعينات :

(a) مساند من الفولاذ St60 بدون معالجة حرارية / (b) مساند من الفولاذ مرسب عليها طبقة من التيتان St60/Ti وبدون معالجة حرارية

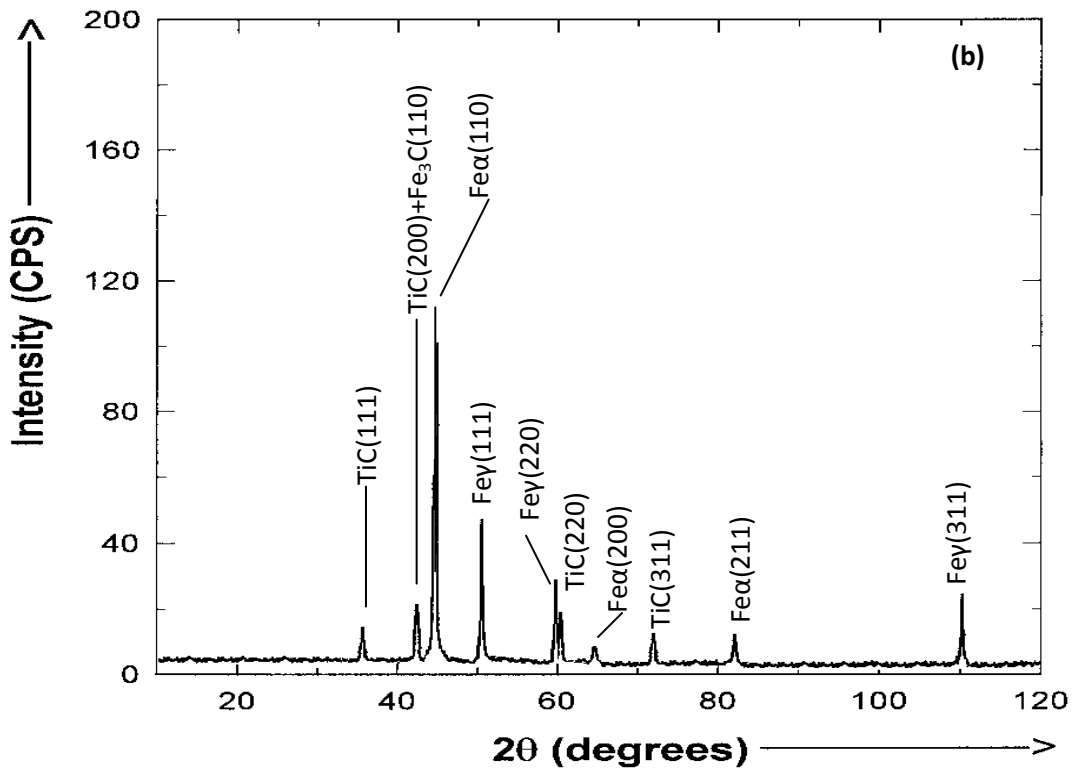
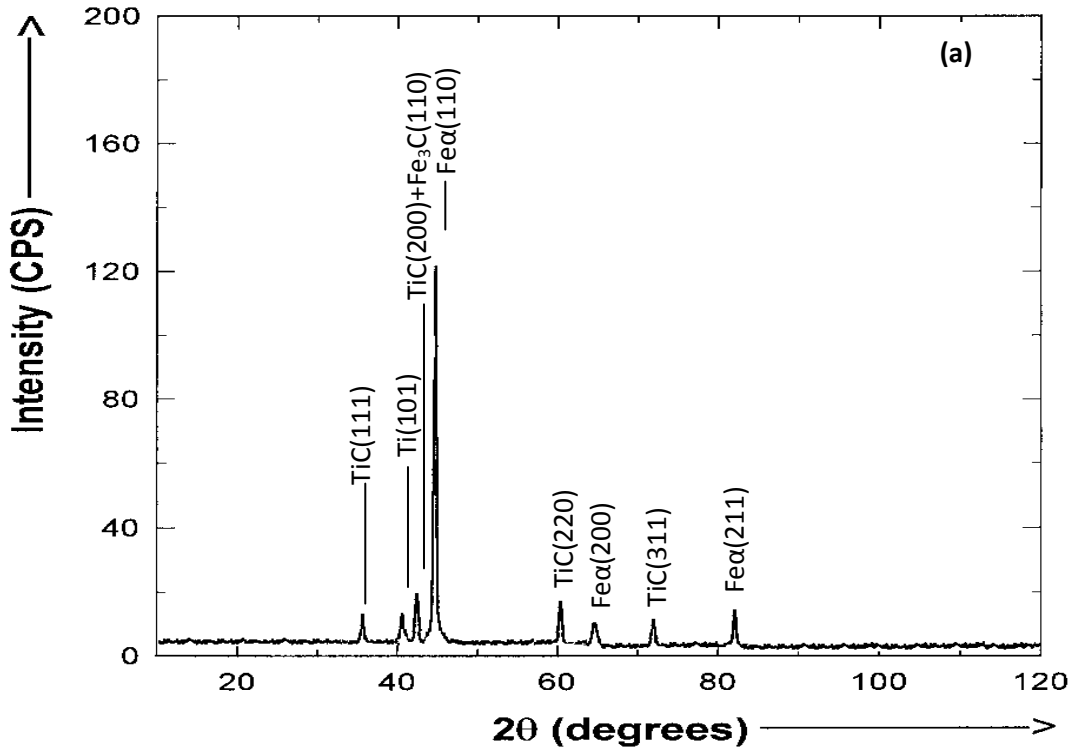
الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

بعد المعالجة الحرارية للعينات في مجال درجة الحرارة المختارة ولمدة ساعة سجلنا مخططات انعراج الأشعة السينية الموافقة والمسجلة في الأشكال (4.V), (5.V), (6.V) لاحظنا الاختفاء التدريجي لخطوط التيتان وظهور خطوط كربيد التيتان TiC إضافة إلى ظهور خطوط TiO_2 وكذلك الحديد من أجل درجات حرارة التلدين العالية .



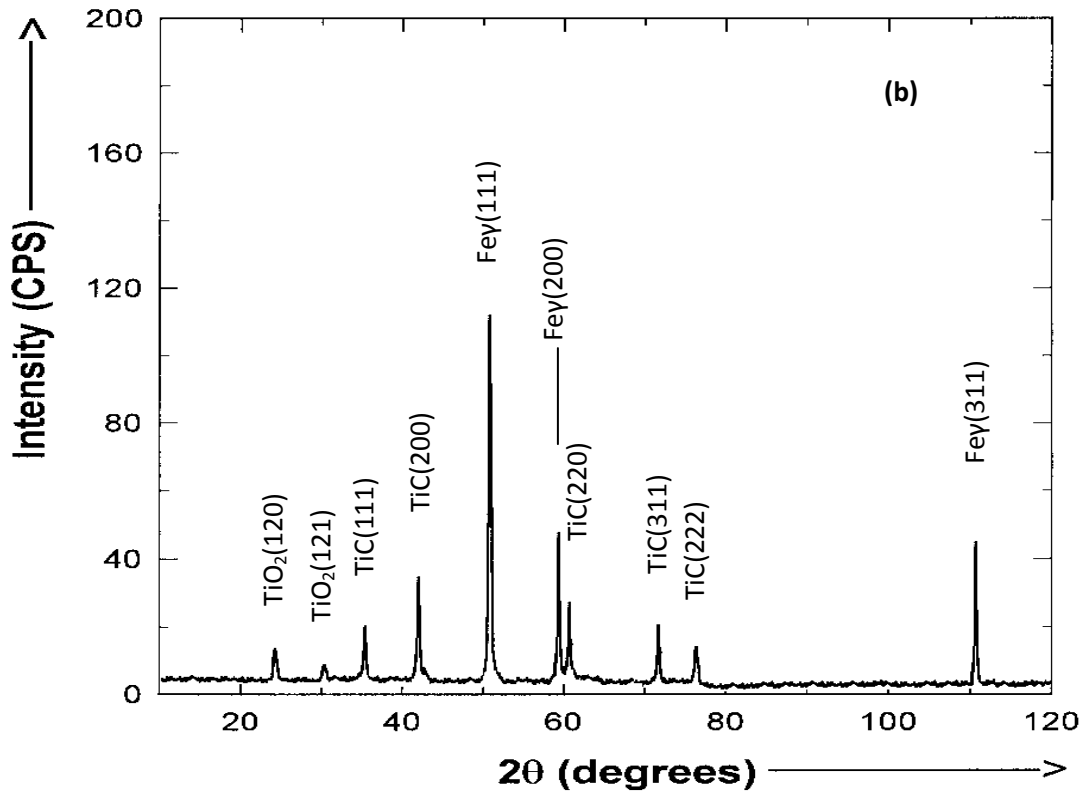
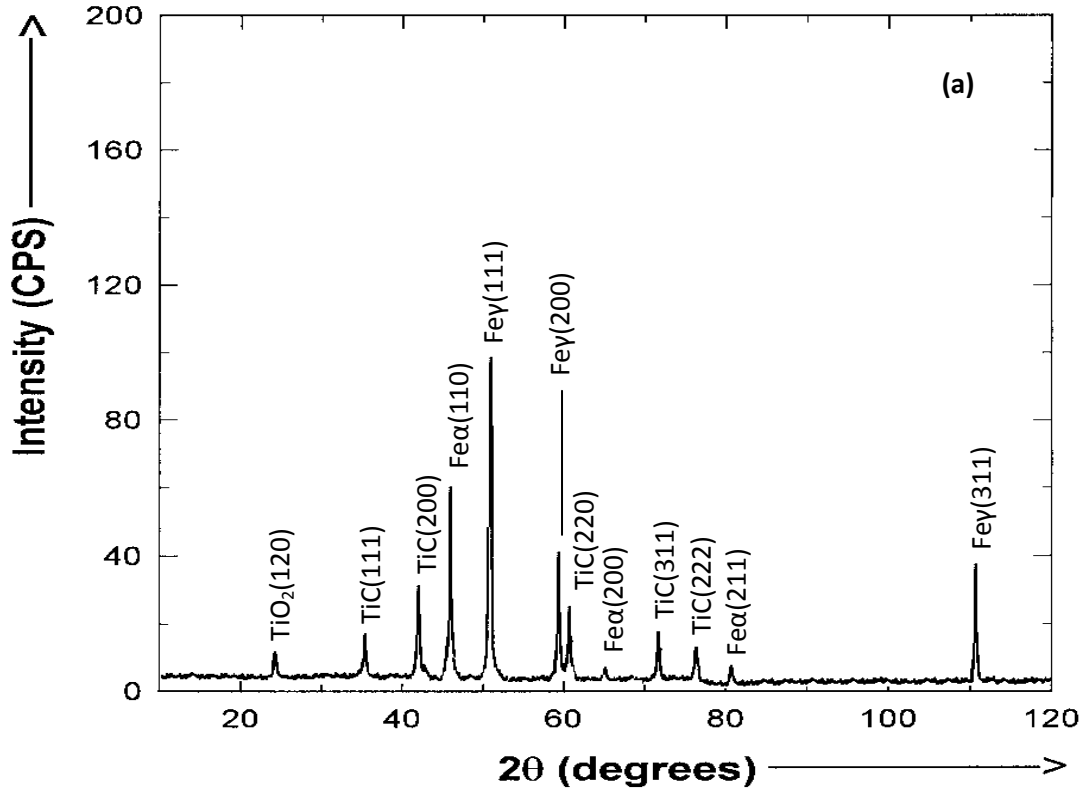
الشكل (4.V): مخططات انعراج الأشعة السينية DRX للعينات .

(a): معالجة حراريا عند $400^{\circ}C$ لمدة 1 سا St60/Ti: معالجة حراريا عند $600^{\circ}C$ لمدة 1 سا St60/Ti: (b)



الشكل (5.V): مخططات انعراج الأشعة السينية DRX للعينات .

(a) St60/Ti: معالجة حراريا عند 700 °C لمدة 1 سا / (b) St60/Ti: معالجة حراريا عند 800 °C لمدة 1 سا



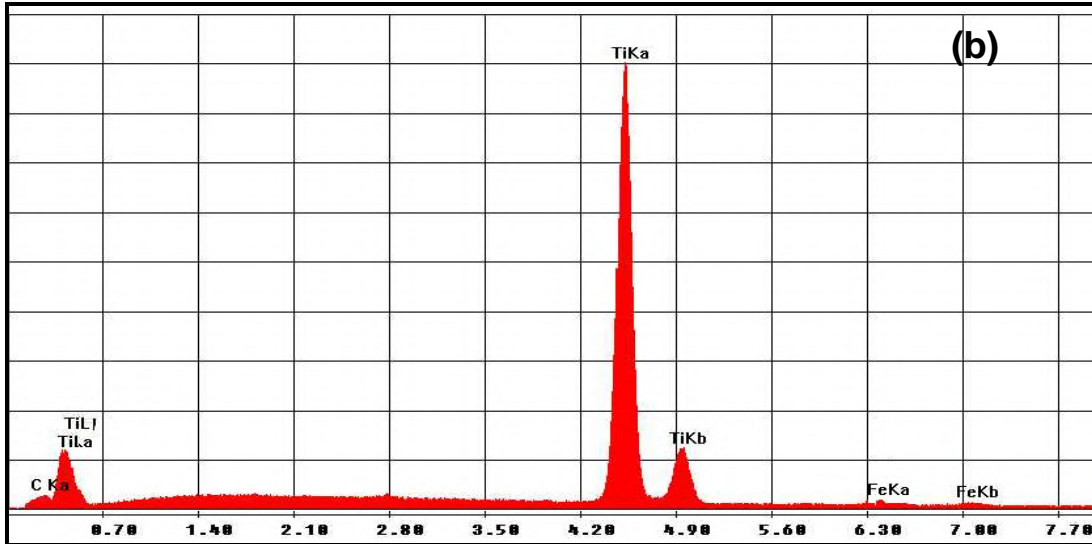
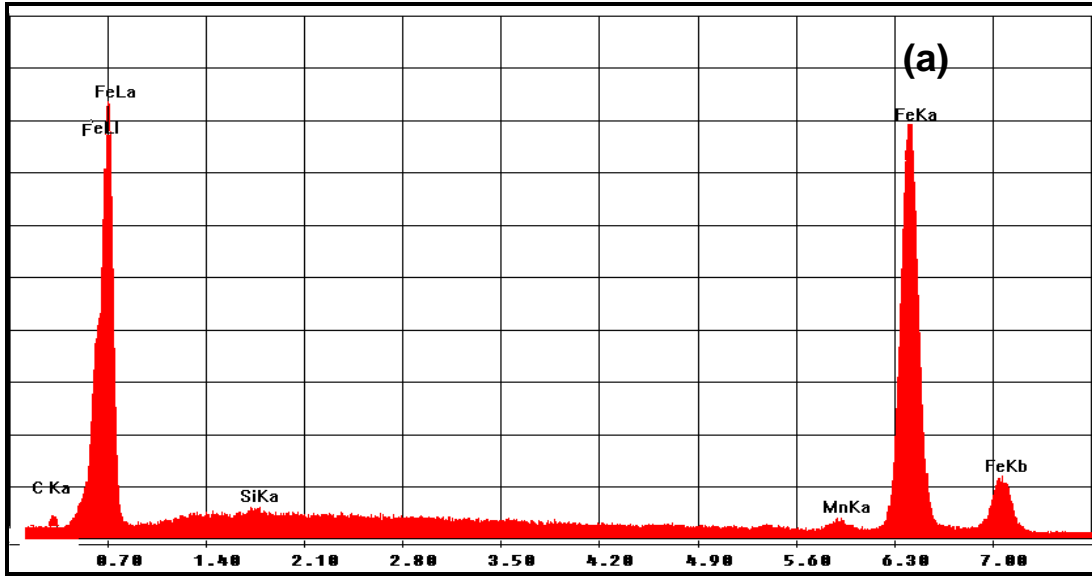
الشكل (6. V): مخططات انعراج الأشعة السينية DRX للعينات .

(a) : St60/Ti معاملة حراريا عند 900°C لمدة 1 سا / (b) : St60/Ti معاملة حراريا عند 1000°C لمدة 1 سا

6.V التحليل الكيفي والكمي بواسطة مطيافية الأشعة السينية

1.6.V التحليل الكيفي

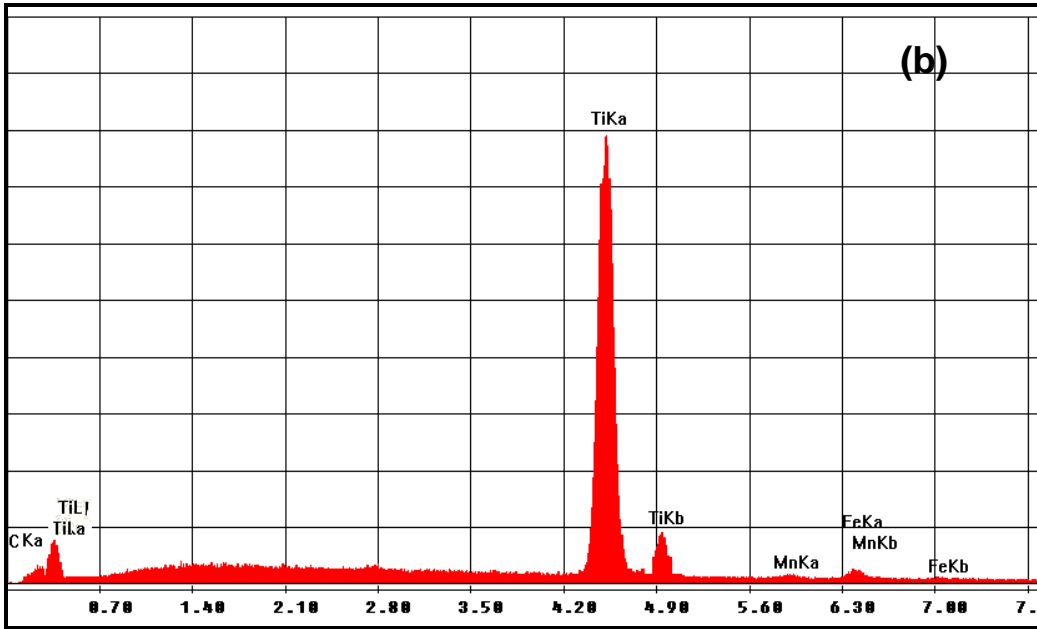
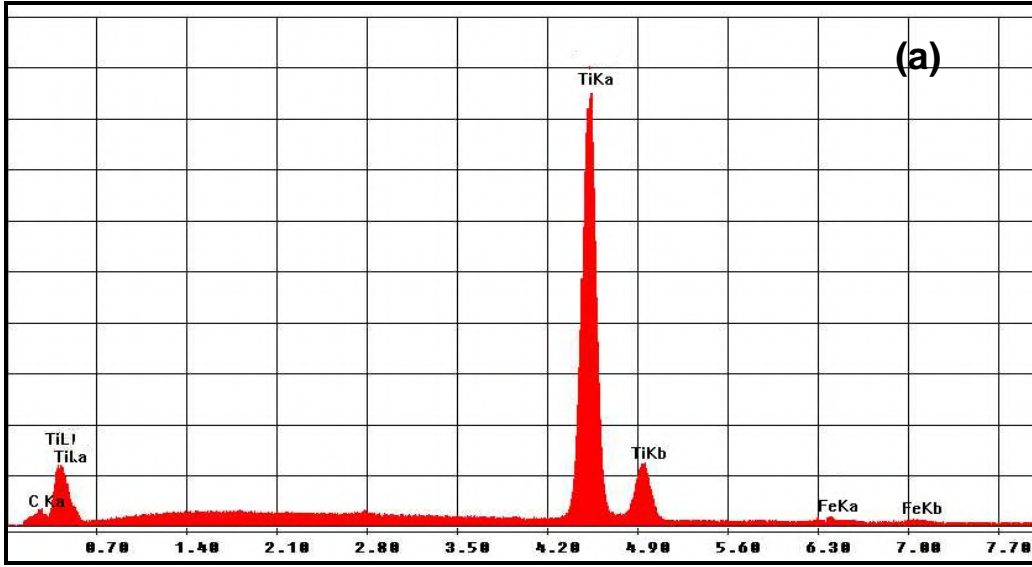
في حالة المساند St60 بدون طبقة الشكل (7.V) بين إشارات مختلف عناصر التركيب الكيميائي. ظهور الكثير من الخطوط المميزة للحديد يمكن أن يعود ذلك إلى التركيز الكبير للحديد في هذه المساند , . الأشكال (8.V) (9.V) . وفي حالة العينات المرسبة التحاليل تبين التناقص التدريجي لإشارات التيتان مع ارتفاع درجة حرارة التلدين و بالمقابل الظهور التدريجي لإشارات العناصر الإضافية للمسند مع زيادة درجة حرارة التلدين تبعاً لتركيزها ونلاحظ أيضاً ظهور إشارات الأكسجين في العينات المعالجة بدرجات حرارة مرتفعة.



الشكل (7.V) :مخططات التحليل الكيفي بمطيافية الأشعة X للعينات :

(a):مساند من الفولاذ St60 بدون معالجة حرارية. / (b) St60/Ti بدون معالجة حرارية.

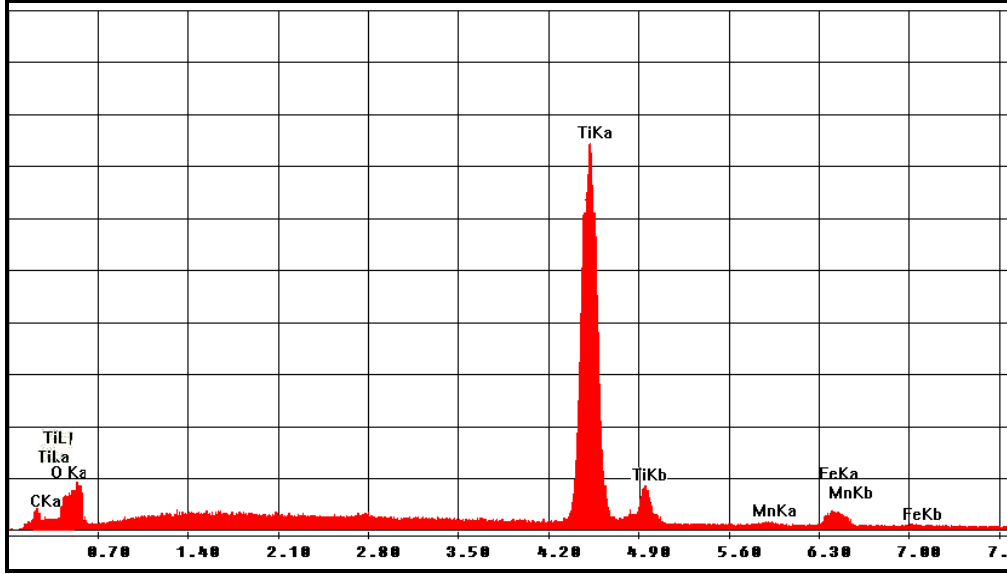
الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)



الشكل (8.V): مخططات التحليل الكيفي بمطيافية الأشعة X للعينات :

St60/Ti:(a) معالجة حراريا عند 400°C لمدة 1 سا / St60/Ti:(b) معالجة حراريا عند 900°C لمدة 1 سا

الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

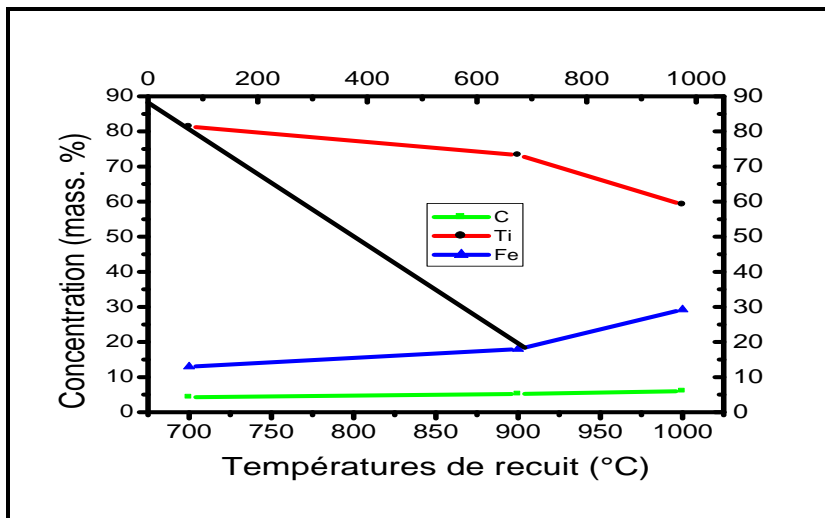


الشكل (9.V): مخططات التحليل الكيفي بمطيافية الأشعة X للعينات :

St60/Ti معالجة حراريا عند 1000°C لمدة 1 سا

2.6.V. التحليل الكمي

منحنيات تغير التركيز الكتلي بدلالة درجة حرارة التلدين للعينات المرسبة تظهر الارتفاع التدريجي لتركيز الكربون بدلالة درجة حرارة التلدين . كما تظهر هذه المنحنيات تركيزا مهما للحديد وعلى العكس لاحظنا نقصان تركيز التيتان تدريجيا مع ارتفاع درجة حرارة التلدين . الشكل (10.V) . لتغير تركيز الكربون في كربيد التيتان مع تغير درجة حرارة التلدين تأثير على الخواص الفيزيائية و الميكانيكية للكربيد كما هو موضح في الجدول : (3-V).



الشكل (10.V): منحنيات تغير التركيز الكتلي بدلالة درجة حرارة التلدين للعينات St60/Ti معالجة حراريا

الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

| $X = C/Ti$ | الصلادة (Kg/mm ²) [61] | معامل يونغ (GPa)[62] | الكثافة (g/cm ³) [63] | [64] متغيرات الشبكة |
|------------|--|-------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| 0.75 | 2400 | 410 | 4.74 | 0.43223 |
| 0.85 | 2800 | 440 | 4.84 | 0.43243 |
| 0.95 | 3100 | 470 | 4.92 | 0.43258 |
| 1 | 3200 | 490 | 4.93 | 0.43270 |

الجدول: (3-V) الخصائص الفيزيائية الميكانيكية ل TiC بدلالة تركيز الكربون.

7.V. المناقشة

نمو طور TiC يرجع إلى الاستهلاك التدريجي لطبقة التيتان والتي ترجمت بواسطة الانخفاض في عدد وفي شدة الخطوط الموافقة للتيتان , من جهة أخرى لاحظنا زيادة شدة الخطوط الطيفية لكربيد التيتان على حساب طبقة Ti .

ظهور الطور TiC ابتداء من درجة حرارة التلدين 400^oC يرجع إلى انتشار كربون المساند في اتجاه الطبقة الرقيقة للتيتان ثم تفاعله معها . ارتفاع عدد خطوط TiC مع ازدياد درجة حرارة التلدين يعود إلى زيادة تدفق انتشار الكربون نحو المسند وتشكل ونمو الطور TiC .

انتشار الكربون من المساند نحو الطبقات المرسبة لتشكيل ونمو كربيد التيتان هو الأكثر احتمالا وهذا مبني على أسس فيزيائية و ترموديناميكية , فللكربون أصغر نصف قطر ذري مقارنة بالحديد والتيتان كما أن طاقة تنشيط انتشار الكربون من المساند داخل التيتان مساوية ل 30.5 kcal/mol في مجال درجة حرارة من 600^oC إلى 800^oC بينما طاقة تنشيط انتشار التيتان داخل الحديد مساوية ل 60Kcal/mol ضعف القيمة السابقة تقريبا بالرغم من أنها مقاسة في مجال حراري أعلى (1075-1225^oC) المحفز لعملية الانتشار الجدول (4-V) .

ظهور أكاسيد الحديد و التيتان Fe₂ O₃, TiO₂ , يحتمل أن يعود إلى الشروط العملية غير الكافية خلال المعالجات الحرارية (فراغ غير كاف) في درجات الحرارة المرتفعة .

S.Uchidas,A.Mitsuo ورفقائهم وحدوا أن كربيد التيتان يبدأ في التأكسد عند درجة حرارة أكبر من K

[65] 723

الفصل الخامس: الجانب العملي (المناقشة والنتائج)

وهذا يمكن أن يوضح إن هذه الطبقات لها بنية مفتوحة مع فراغات على امتداد الحدود الحبيبية. البنية المفتوحة مع الفراغات على امتداد الحدود الحبيبية تمت ملاحظتها من أجل توريد التيتان (TiN) [66].

من خلال نتائج انعراج الأشعة السينية للعينات ذات الطبقة والمعالجة حرارياً فلين الطور Fe α يبقى في المساند حتى في درجة حرارة 1000 °C بينما في العادة وتبعاً لمخططات التوازن الحديد- سيمونيت و الحديد غرافيت ف إن التحول Fe α →Fe γ يتم بين 700°C و 800°C [67]. ارتفاع التحول Fe α →Fe γ يرجع إلى انتشار التيتان المرسب إلى داخل المساند، هذا العنصر هو من النوع α ويزيد في توسع المجال (Fe α) وعليه فمن خلال المعطيات السابقة فلين العناصر (Al ; Si ; Ti ; V ; W ; Mo ; Cr) تسمى من النوع α وتسبب عدم استقرار الاوستينيت وارتفاع نسبة هذه العناصر في المعدن تقلل المجال γ ، درجة حرارة التحول Fe γ →Fe α تنخفض ودرجة حرارة Fe α →Fe γ عادة تزداد .

ملاحظة خطوط المسند تعود إلى السمك النسبي الضعيف لطبقة التيتان مقارنة بعمق احتراق أشعة التحليل وكذلك إلى انتشار الحديد نحو الطبقات السطحية بالنسبة لدرجات الحرارة المرتفعة.

ظهور أكاسيد الحديد و التيتان Fe $_2$ O $_3$; TiO $_2$ يعود احتمالاً إلى فعل التخزين وامتصاص المساند للاكسجين قبل ترسيب الطبقة الرقيقة وبعدها ينتشر الأكسجين بسهولة خلال المعالجات الحرارية نحو الطبقات السطحية للعينات فيتفاعل مع التيتان والحديد المنتشر معطياً طبقات أكاسيد، كما يمكن أن يرجع ذلك إلى الفراغ الغير كافي أثناء عملية الترسيب وبعدها خلال المعالجات الحرارية . بسبب هذا فان تطبيقات كربيدات العناصر الانتقالية محدودة نظراً لضعف مقاومتها للتأكسد.

| العنصر المنتشر | معامل الانتشار D $_0$ (cm 2 /s) | طاقة الانتشار (kcal/mol) | مجال درجة الحرارة (°C) | المراجع |
|----------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------|
| داخل التيتان | | | | |
| 14 C | 7.9x10 $^{-4}$ | 30.5 | 600-800 | [68] |
| 55 Fe | 0.6 | 45.00 | 900-1300 | [69] |
| داخل الحديد | | | | |
| 14 C | Fe(α) 6.2x10 $^{-3}$ | 19.2 | 350-850 | [68] |
| | Fe(γ) 0.1 | 32.4 | 950-1060 | [68] |
| Ti | 0.15 | 60.00 | 1075-1225 | [70] |

الجدول (4-V) : متغيرات الانتشار

❖ جدول مقارنة بين العينات المحصل عليها من مخططات الانعراج .

| العينات | العناصر ذات التراكيز العالية | العناصر ذات التراكيز الأقل من 100(CPS) |
|---|------------------------------|---|
| St60 بدون معالجة حرارية | $Fe\alpha(110)$ | $Fe_3C(211); Fe_3C(102); Fe\alpha(200); Fe\alpha(211)$ |
| St60/Ti بدون معالجة حرارية | $Fe\alpha(110)$ | $Ti(100); Ti(002); Ti(101); Ti(102); Ti(110) Fe_3C(102); Fe\alpha(200); Fe\alpha(211).$ |
| St60/Ti معالجة حرارية عند $400^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ لمدة 1 سا | $Fe\alpha(110)$ | $Ti(100); Ti(002); Ti(101); TiC(111); TiC(311); TiC(220); TiC(200)+Fe_3C(110) Fe\alpha(200); Fe\alpha(211)$ |
| St60/Ti معالجة حرارية عند $700^{\circ}C$ لمدة 1 سا | $Fe\alpha(110)$ | $TiC(111); Ti(101); TiC(220); TiC(311) TiC(200)+Fe_3C(110); Fe\alpha(200); Fe\alpha(211)$ |
| St60/Ti معالجة حرارية عند $800^{\circ}C$ لمدة 1 سا | $Fe\alpha(110)$ | $TiC(111); TiC(200)+Fe_3C(110); Fe\gamma(111); Fe\gamma(220); Fe\gamma(311); TiC(220); TiC(311); Fe\alpha(200); Fe\alpha(211)$ |
| St60/Ti معالجة حرارية عند $900^{\circ}C$ لمدة 1 سا | $Fe\gamma(111)$ | $TiO_2(120); TiC(111); TiC(200); TiC(220) TiC(311); TiC(222); Fe\alpha(110); Fe\alpha(200) Fe\alpha(211); Fe\gamma(200); Fe\gamma(311)$ |
| St60/Ti معالجة حرارية عند $1000^{\circ}C$ لمدة 1 سا | $Fe\gamma(111)$ | $TiO_2(120); TiO_2(121); TiC(111); TiC(200) TiC(220); TiC(222); TiC(311); Fe\gamma(200) Fe\gamma(311)$ |

الجدول (5-V): جدول يلخص أهم العناصر الظاهرة في مخططات الانعراج لمختلف العينات

❖ جدول مقارنة بين العينات بعد التحليل الكيفي والكمي بمطيافية الأشعة X

| العينات | العناصر ذات التراكيز المرتفعة | العناصر ذات التراكيز المنخفضة |
|---|-------------------------------|--|
| St60 بدون معالجة حرارية | <i>FeLy; FeLa FeKa</i> | <i>CKα; FeKβ; MnKα; SiKα.</i> |
| St60/Ti بدون معالجة حرارية | <i>TiKα</i> | <i>CKα; TiLα; TiLy; TiKβ; FeKa FeKβ.</i> |
| St60/Ti معالجة حرارية عند 400 °C لمدة 1 سا | <i>TiKα</i> | <i>CKα; TiLα; TiLy; TiKβ; FeKa FeKβ.</i> |
| St60/Ti معالجة حرارية عند 900 °C لمدة 1 سا | <i>TiKα</i> | <i>CKα; TiLα; TiLy; TiKβ; MnKα MnKβ; FeKa; FeKβ.</i> |
| St60/Ti معالجة حرارية عند 1000 °C لمدة 1 سا | <i>TiKα</i> | <i>CKα; OKα; TiLα; TiLy; TiKβ; MnKα; MnKβ; FeKa; FeKβ.</i> |

X الجدول (6-V): جدول يلخص أهم العناصر الظاهرة في مخططات التحليل الكيفي والكمي بمطيافية الأشعة

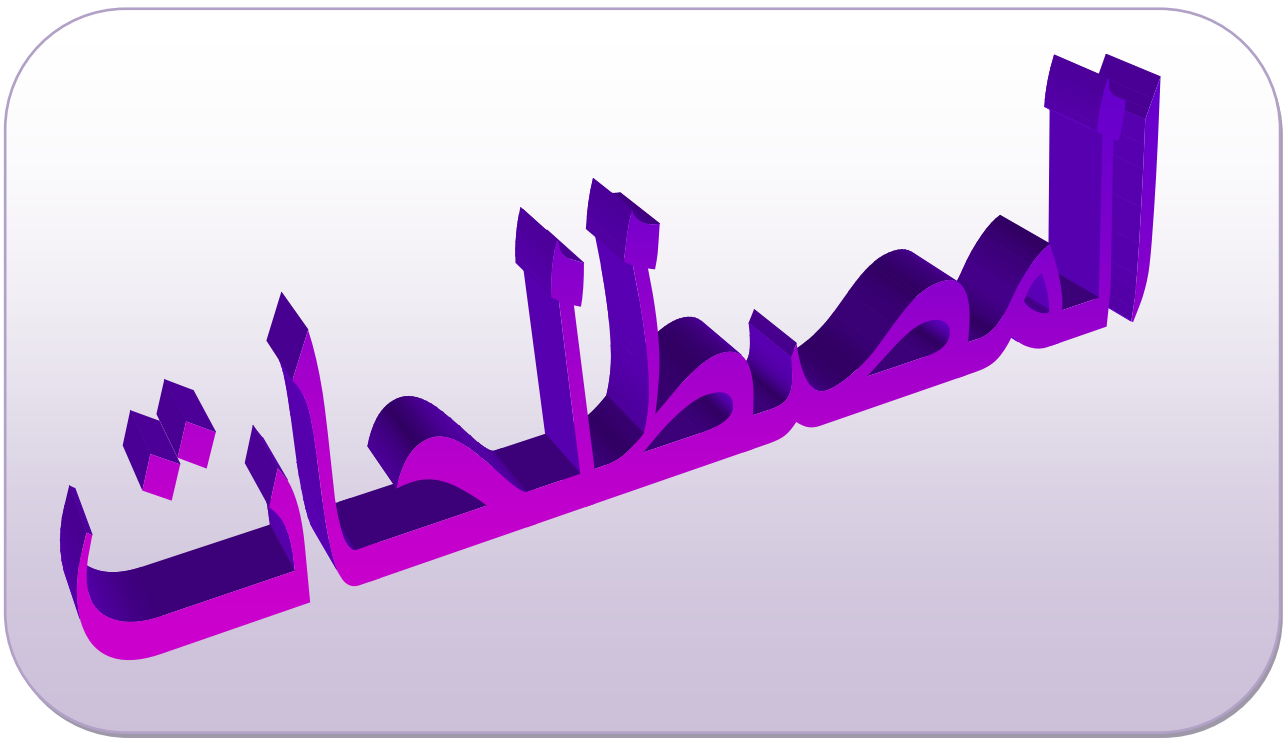
لمختلف العينات

الجامعة العالمية

الخلاصة العامة

الهدف من هذا العمل هو مناقشة ترسيب طبقات رقيقة من التيتان على مساند فولاذية ذات سمك متجانس والتصاقية جيدة للحصول على كريدات التيتان لتحسين الخواص السطحية بعد المعالجة الحرارية تبعاً للخطوات التالية

- 1- بطريقة الرش المهبطي رسبت طبقات رقيقة من التيتان ذات نقاوة 99.99% على مساند من الفولاذ من نوع St60 الذي يحتوي على 0.57% من الكربون .
- 2- لتحضير سطح العينات قبل عملية الترسيب قمنا بالصقل الميكانيكي ثم التنظيف الكيميائي والايوني فكان لهذه العمليات تأثير مهم على نوعية الطبقات الرقيقة المحصل عليها .
- 3- نمو وتشكل كريد التيتان TiC بفعل المعالجات الحرارية في المجال من 400°C الى 1000°C ناتج عن انتشار الكربون من المساند نحو الطبقات الرقيقة .
- 4- تتميز هذه الطريقة بالتصاقية الجيدة على عكس الترسيب المباشر لكريد التيتان حيث يتشكل حد فاصل بين الطبقة الرقيقة والمسند مما يؤدي الى عدم الالتصاق الجيد بينهما .
- 5- يتميز كريد التيتان الناتج بخواص ميكانيكية وحرارية جيدة فهو يستعمل كطبقات واقية على القطع العاملة تحت اجهادات حرارية وميكانيكية.
- 6- عند ارتفاع درجات حرارة التلدين تبدأ العناصر الاضافية للمساند بالانتشار نحو الطبقات الخارجية وهذا له دور سلبي على الخواص الميكانيكية للعينات .
- 7- تشكل الاكاسيد عند درجات الحرارة العالية ناتج عن انتشار الاكسجين من الطبقات الداخلية للمساند أو عن الفراغ الغير كاف , لهذا السبب فان تطبيقات كريدات التيتان محدودة نظراً لعدم مقاومتها للتأكسد .



المصطلحات

فهرس المصطلحات

| فرنسي | عربي |
|---------------------------|---------------|
| Acier | فولاذ |
| Activation de la réaction | تنشيط التفاعل |
| Acétone | أستون |
| Adhérence | التصاقية |
| Alliage | سبيكة |
| Alumine | المين |
| Amplification | تضخيم |
| Analyse | تحليل |
| Argon | أرغون |
| Anode | مصعد |
| Bain ultrason | حمام فوق صوتي |
| Bombardement ionique | قذف أيوني |
| Chrome (Cr) | كروم |
| Caractéristiques | خصائص |
| Carbone | كربون |
| Carbure | كربيد |
| Cathode | مهبط |

المصطلحات

| | |
|------------------------|----------------|
| Contamination | شوائب |
| Contraintes thermiques | اجهادات حرارية |
| Corrosion | تآكل |
| Cubique Centré | مكعب مركز |
| Diamètre | قطر |
| Diffraction | انعراج |
| Durcissement | تقسية |
| Décapage | انتزاع |
| Dégraissage | تنظيف |
| Dénivellation | إشارة |
| Déposition | ترسيب |
| Elément de transition | معدن انتقالي |
| Essai de dureté | اختبار الصلادة |
| Energie d'activation | طاقة التنشيط |
| Fer | حديد |
| Fonte | حديد الزهر |
| Fusion | انصهار |
| Graisse | لدائن |
| Gravimétriques | بيانية |
| Huiles | زيوت |

المصطلحات

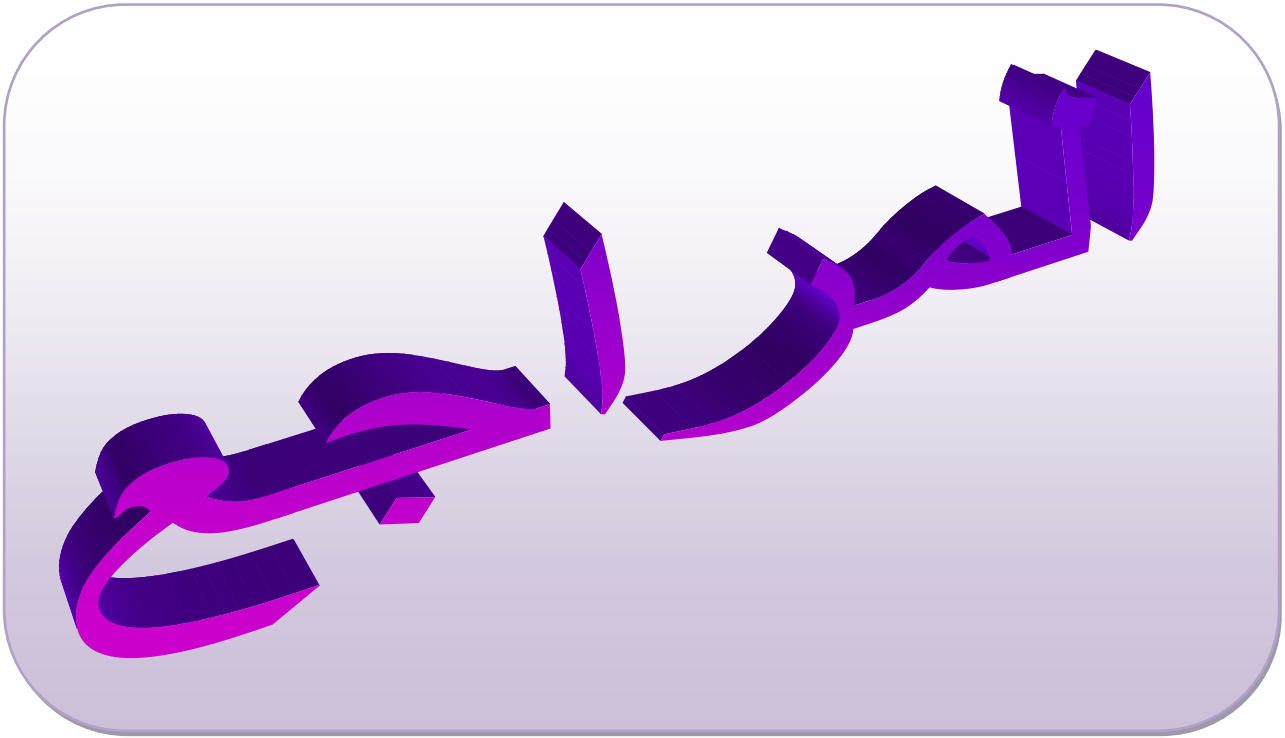
| | |
|-------------------------|------------------|
| Hexagonal | سداسي |
| Influence | تأثير |
| L'air chaud | الهواء الساخن |
| Manganèse (Mn) | منغنيز |
| Micro analyse | تحليل مجهري |
| Micro dureté | صلادة مجهرية |
| Microscope électronique | مجهر الكتروني |
| Microstructure | بنية مجهرية |
| Moniteurs | شواهد |
| Méthanol | ميثانول |
| Méthodes optiques | طرق ضوئية |
| Non revêtus | بدون طبقة |
| Nettoyage chimique | تنظيف كيميائي |
| Nuance | نوع |
| Oxydation | تأكسد |
| Orthorhombique | معيني قائم |
| Palpeur mécanique | شاهد ميكانيكي |
| Papiers abrasifs | أوراق كاشطة |
| Paramètres de diffusion | متغيرات الانتشار |
| Phase | طور |

المصطلحات

| | |
|---------------------------|-----------------|
| Polissage mécanique | صقل ميكانيكي |
| Pression | ضغط |
| Propriétés mécaniques | خصائص ميكانيكية |
| Préparation | تحضير |
| Pulvérisation cathodique | رش مهبطي |
| Pureté | نقاوة |
| Quantitative | كمي |
| Qualitative | كيفي |
| Quartz | كوارتز |
| Rayons x | أشعة اكس |
| Recuit | تلدين |
| Refroidissement | تبريد |
| Revêtement | تغطية |
| Rinçage | غمس |
| Résistance à la corrosion | مقاومة للصدأ |
| Silicium | سيلسيوم |
| Solution interstitielle | محلول انغراسي |
| Sous vide | في الفراغ |
| Spectre | خط طيف |
| Structure cristalline | بنية بلورية |

المصطلحات

| | |
|----------------------|------------------------|
| Substrat | مسند |
| Surface lisse | سطح أملس |
| Talystep | جهاز الشاهد الميكانيكي |
| Tingestain (w) | تنغستين |
| Titane (Ti) | تيتان |
| Traces | آثار |
| Traitement thermique | معالجة حرارية |
| Trichloréthylène | ثلاثي كلور الاثلين |
| Tronçonnage | تقطيع |
| Vertical | عمودي |
| Échantillons | عينات |
| Élément diffusant | عنصر منتشر |
| Épaisseur | سمك |



- [1]: R. F. Bunshah and A. C. Raghuram, J. Vac. Sci. Technol. 9, 1385 (1972).
- [2]: محمد الامين صابر, محمد بشير حسن, محمد محمود مصطفى " المختصر الجديد في الكيمياء غير العضوية " جامعة سبها ,ليبيا قسم الكيمياء
بجامعة التكنولوجيا ,دار الكتب الوطنية .بنغازي 2008/1995 ص376-373
- [3]: سليمان ادريس " مساهمة في دراسة طبقات رقيقة معدنية من التيتان مرسبة على مساند فولاذية"مذكرة ماجستير
- [4]: سماحي ايمان "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المرسبة على مساند من الزجاج"مذكرة ماستر اكايمي جامعة ورقلة
.2014
- [5]:Rachid GHERIANI " INFLUENCE DE LA PROPORTION DE PHASES DANS LE
DOMAINE DE TEMPERATURES(400°C–1000°C) SUR DES FILMS DE Ti ET DE Cr,
DEPOSES SUR DES SUBSTRATS EN ACIERS "UNIVERSITE DE CONSTANTINE
2005
- [6]: The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, edited by S. T. Oyama.
Chapman Hall, 1996.
- [7]: L. E. Murr, Interfacial Phenomena in Metals and Alloys (Addison Wesley, Reading,
(1975), p. 285.
- [8]: R. B. LEVY, M. BOUDART. Science, 181 (1973), 547.
- [9]: A. Münster and W. Ruppert, Z. Elektrochem. 57, 564 (1953).
- [10]: G. Persson, Met. Prog. 97, 81 (1970).
- [11]: P. O. Snell, Jernkontorets, Ann. 154, 564 (1953).
- [12]: S. Vourinen and A. Horsewell, in Proceedings of the 3rd European Conference on
Chemical Vapor Deposition (Laboratoire Suisse de recherché Hortogers, Neuchatel,
1980), p.
- [13]: S. Vourinen and A. Horsewell, in Science of hard Materials, edited by R. K.
Visswanadham, D. J. Roweliff (Plenum, New York, 1983), p. 433.
- [14]: C. W. Lee and J. S. Chun , in Proceedings of the 8th International Conference on
Chemical Vapor Deposition (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981), p. 563.
- [15]. J. S. Cho and J. S. Chun, in Ref. 170, p. 573..
- [16]. S. Komiya, N. Umezu, and T. Narusawa, Thin Solid Films 54, 51 (1978).
- [17]. H. M. Gabriel and K. H. Kloos, Thin Solid Films 105, 355 (1983).
- [18]. B. E. Jacobsson, R. F. Bunshah , and R. Nimmagadda, Thin Solid Films 54, 107(1978).
- [19]. A. Kinbara and S. Baba, Thin Solid Films 107, 359 (1983).
- [20]. M. Eizenberg and S. P. Muraka, J. Appl. Phys. 54, 3190 (1983).
- [21]. E. Horvath and A. J. Perry, Thin Solid Films 65, 309 (1980).

- [22]. N. J. Archer and K. K. Yee, *Wear* 48, 237 (1978).
- [23]. P. K. Srivastavu, T. V. Rao, U. D. Shankar, and K. L. Chopra, *J. Vac. Sci. Technol. A2*, 121 (1984).
- [24]. E. Eser, R. E. Ogilvie, and K. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 396 – 401 (1978).
- [25] : M. A. Nicholet, *Thin Solid Films* 52, 415 (1978).
- [26]: M. Wittmer and H. Melchior, *Thin Solid Films* 93, 397(1982).
- [27]: J. R. Petersson, *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 715 (1974).
- [28]: K. Wasa, T. nagai, and S. Hayakawa, *Thin Solid Films* 124, 101 (1985).
- [29]: J. Stiglich and D. G. Bhat, *Thin Solid Films* 72, 503 (1980).
- [30]: Y. Hirohata, M. Kobayashi, S. Maeda, and T. Yamashina, *Thin Solid Films* 63, 237 (1979).
- [31]: H. Yoshihara, H. Mori, and M. Kiuchi, *Thin solid Films* 76, 1 (1981).
- [32]: B. Lawn and R. Wilshaw, *J. Mater. Sci.* 10, 1049 (1975).
- [33]: R. Brütsh, *Thin Solid Films* 126, 313 (1985).
- [34]: R. L. Hatschek, *American Machinist*, Special Report 752, 129 (1983)
- [35]: Ashby ,Michael F ؁David R. H. Jones (1992 .(*Engineering Materials 2 الطبعة*) with corrections). Oxford: Pergamon Press .ISBN7-032532-08-0
- [36]:MarkWinter "Periodic Table: Iron" .The University of Sheffield .
- [37]: F. Brookins ؁Theo ("Common Minerals and Valuable Ores ." *Birds and All Nature*) A. W. Mumford. November 1899
- [38]:" Smelting ." *Britannica* .Encyclopedia Britannica. 2007
- [39]: Alloying of Steels .Metallurgical Consultants. 2006-06-28.
- [40] Elert ؁Glenn ;" Density of Steel" .
- [41] : Smith, William F.; Hashemi, Javad (2006). *Foundations of Materials Science and Engineering* (4th ed.). McGraw-Hill. ISBN 0-07-295358-6 .
- [42] : "Quench hardening of steel." Key to Metals AG Doldertal 32 8032 Zürich Switzerland <http://http://steel.keytometals.com>.
- [43] جوهري زوليخة "تفسير استجابة مطيافية اصطفاء الطاقة لطبقات رقيقة من التيتان مرسبة على مساند من الفولاذ" جامعة ورقلة 2012
- [44] : *Low Pressure Chemical Vapor Deposition – Technology and Equipment*
- [45] : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – Technology and Equipmen* .
- [46] : He , Zhenping , Kretschmar"Template-Assisted GLAD : Approach to Single and Multipatch Patchy Particles with Controlled Patch Shape 15761-15755 :(51)29

المراجع

Langmuir. Ilona (6 December 2013).

[47]: He, Zhenping ;Kretzschmar, "Template-Assisted Fabrication of Patchy Particles with Uniform Patches." *Langmuir*; Ilona (18 June 2012).

[48]:الدكتور سامي مظلوم صالح "فيزياء الجيود" الجامعة التكنولوجية, مركز التعريب والنشر, بغداد 1982

[49]:الدكتور فخري اسماعيل حسن "مقدمة في الفيزياء الحديثة" جامعة الخليل, فلسطين, دار المريح للنشر 1993 ص 399-399

[50]: مجلة العلوم الأساسية - المجلد 27 العدد الثاني - جامعة دمشق 2011.

[51]: عبد الله عطا ف "ترسيب وتشخيص شرائح نيتريد السيليسيوم المحضرة بطريقة الرش المهبطي" مقدمة لنيل شهادة دكتوراه دولة جامعة بسكرة 2005.

[52]: H.J.Erler ;G.Reisse ; C. Wissmantel. *Thin Solid Films* 65 p.233(1986)

[53]: "Glow Discharge processes" B.Chapman .Ed.J.Willey and Sons N.Y.(1980)

[54]: P.Sigmund. *Topic in Applied physics*.47.Ed.Berhrisch.Springer Verlag.(1981).

[55]: P. Sigmund. *Phys.Rev* 184 p383 (1969)

[56]: julien bortoluzzi ; benjamin malatrait ; ludvic re rebstein" Université de starasborg les microscopes électroniques"2éme année dut chimie2011-1012

[57]: pieface d'ALAIN GUI MIER , METALLOGRAPHIE et TECHNIQUES D'ANALYE, , EDUTIONPYCUVRES, PARIS.p92 -101(1998)

[58]:الدكتور حازم فلاح سكيك "كيف يعمل الميكروسكوب الالكتروني الماسح" موقع الفيزياء التعليمي www.hazemsakeek.com

[59]: B. A. Movchan, A. V. Denuchishin. *Fiz Metall Metallored*, 28653. Cité dans la référence 1 (1969)

[60]. J. H. Westbrook, K. R. Stover. *High Temperature Materials and Technology.*, Ed I. E. Compbell and E. M. Sherwood; Wiley, New York 312 (1967) .

[61]. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Tech. A*. 4 (6) 2661 (1996).

[62]. R. H. J. Hannink, M. I. Murry, *J. Mater. Sci.* 9 223(1980).

[63]. G. V. Samsonov, L. A. Klochkov, I. I. Tomofeeva, *Refractory Carbides Naukova Dumka, Kiev*, p. 46 (1975).

[64]. S. S. Kiparisov, Y. V; Levinsky, A. P; Petrov, *Titanium Carbide : Production, Properties and Applications*, Moscow. Metallurgia, p. 215 (1987).

[65]. A. Mitsuo, S. Uchidas. *Thin Solid Films*, 190265-277 (1990).

المراجع

- [66]. N. G. Odrey, L. Tongson, J. V. Biggers, Thin Solid Films 79, 83 (1981).
- [67]: H. D. Bhatt, R. Vedula, C. T. A. Suchicital; S. B. Desu, Rev. Sci. Instrum Submitted
- [68] : the M- L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York (1971).
- [69] : E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York (1967).
- [70]. M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego 547 (1992).

الملخص

لغرض تحسين الخواص السطحية الفيزيائية والميكانيكية للمواد أو للحصول على خواص معينة , ترسب عليها طبقات رقيقة من معادن مختلفة . يتناول هذا العمل دراسة التفاعل بين طبقات رقيقة من التيتان مرسبة بطريقة الرش المهبطي على مساند من الفولاذ من النوع St60 به 0.57% من الكربون , لتنشيط التفاعل بين الطبقات الرقيقة والمساند تمت معالجة العينات حراريا في مجال درجة الحرارة

(400⁰C – 1000⁰C) . بينت التحاليل لمخططات انعراج الأشعة السينية (DRX) ومطيافية اصطفاء الطاقة (EDS) تشكل ونمو كربيد التيتان نتيجة انتشار الكربون من المساند نحو الطبقات الرقيقة كما بينت نتائج الدراسة الكيفية والكمية بمطيافية اصطفاء الطاقة انتشار العناصر الإضافية للمساند نحو الطبقات الخارجية مع زيادة درجة حرارة التلدين تبعا لتراكيزها . لكمية الكربيد المتشكل وتركيز الكربون فيه له تأثير على الخواص السطحية للعينات , في درجات الحرارة العالية لوحظ تشكل اكاسيد التيتان والحديد Fe_2O_3 ; TiO_2 الذي يرجع إلى انتشار الأكسجين من المساند نحو الطبقات الخارجية أو للشروط التجريبية الغير كافية .

الكلمات المفتاحية : فولاذ , تيتان , طبقات رقيقة , ترسيب , رش مهبطي , انعراج أشعة X (DRX) , . مطيافية اصطفاء الطاقة (EDS)

Résumé

Pour améliorer les caractéristiques superficielles physiques et mécaniques des matériaux ou pour l'obtention des caractéristiques spécifiques, les échantillons seront revêtus avec des couches minces de différents métaux. Ce travail est dans le but d'étudier la réaction entre des Couches minces de titane déposées avec la méthode de pulvérisation Cathodique et des substrats en acier de type St60 de 0.57% en Carbone. Pour activer la réaction entre les couches minces et les substrats, les échantillons ont été traités thermiquement dans l'intervalle de température de 400 à 1000⁰C. Les analyses avec la diffraction des rayons x (DRX) et la microanalyse x (EDS) ont montré la formation et la croissance du carbure de titane après la diffusion de carbone de substrats vers les Couches minces. L'étude qualitative et quantitative avec microanalyse a montré la diffusion des éléments d'addition des substrats vers les couches extérieures avec l'augmentation de la température de recuit suivant leurs concentrations. La quantité de carbure formée et la concentration de carbone ont une influence sur les propriétés superficielles des échantillons. Aux températures de recuit élevées on a observé la formation des oxydes de titane et de fer TiO_2 ; Fe_2O_3 résultant de la diffusion d'oxygène de substrats vers les couches extérieures ou à cause des conditions opératoires insuffisantes.

Mots clés : Titane, Acier, Couches minces, Déposition, Pulvérisation cathodique, Diffraction des rayons x, Microanalyse x (EDS).