

Preparation and Study of TiN Nanostructured Thin Films by DC Reactive Magnetron Sputtering with Different Mixing Ratios of Ar:N₂

Dr. Adnan Mini^{*}
Dr. Mohammad Karman^{**}
Rahaf Daoun^{***}

(Received 29 / 3 / 2022. Accepted 28 / 7 / 2022)

□ ABSTRACT □

Titanium nitride nanostructured thin films TiN were deposited at three different nitrogen ratio (10, 25, 50) % on unheated glass substrates using direct current DC reactive magnetron sputtering. These films were obtained with thicknesses (90,171,264) nm respectively. The structural, morphological, optical and electrical properties of these thin films were studied. X-ray diffraction (XRD) patterns showed an amorphous phase. Atomic Force Microscopy (AFM) measurements showed that the deposited thin films have a nanostructure, according to heights of their grains. An increase in roughness of the films was also observed with the increase in the nitrogen content. Spectroscopic analysis shows that the transmittance of films decrease with the increase of both nitrogen content and thickness of films. The values of the direct energy gap ranged between (3.57-3.33) eV. Photoluminescence emission of maximum intensity was obtained for the film deposited at 25% N₂. Impedance measurements showed that films resistance did not change with the change of nitrogen content.

Keywords: magnetron sputtering, titanium nitride, X-ray diffraction, transmittance spectra, Atomic force microscopy, photoluminescence, impedance.

* Professor, Department of physics, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria. adnanjunior33@gmail.com

** Professor, Department of physics, Faculty of Sciences, Aleppo University, Aleppo, Syria. mbkarman@yahoo.com

*** Postgraduate student (MSc), Department of physics, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria. daounr93@gmail.com

تحضير ودراسة أفلام رقيقة نانوية البنية من TiN بطريقة التريذ المغنطوني الفعال DC بنسب مزج مختلفة من Ar:N₂

د. عدنان ميني*

د. محمد بشير كرمان**

رهف تاج الدين ضعون***

(تاريخ الإيداع 29 / 3 / 2022. قُبِلَ للنشر في 28 / 7 / 2022)

□ ملخص □

تم ترسيب أفلام رقيقة نانوية البنية من نتريد التيتانيوم TiN عند ثلاث نسب مختلفة من النتروجين % (10,25,50) على ركائز زجاجية غير مسخنة باستخدام طريقة التريذ المغنطوني الفعال بالتيار المستمر DC. تم الحصول على الأفلام بالسماكات (90، 171، 264) nm على الترتيب. تمت دراسة الخصائص البنيوية والمورفولوجية والضوئية والكهربائية للأفلام الرقيقة المرسبة. تظهر أنماط انعراج الأشعة السينية أن العينات تبدي طوراً غير متبلور. بينت قياسات مجهر القوة الذرية أن الأفلام الرقيقة المرسبة ذات بنية نانوية وفقاً لارتفاعات حبيباتها، كما لوحظت زيادة في خشونة الأفلام بازدياد نسبة النتروجين. يظهر التحليل الطيفي أن نفاذية الأفلام تناقصت بازدياد كل من محتوى النتروجين والسماكة. تراوحت قيم فجوة الطاقة المباشرة بين eV (3.33-3.57). تم الحصول على إصدار التآلق الضوئي ذو الشدة الأعلى من أجل الفيلم المرسب عند نسبة نتروجين 25%. كما أظهرت الممانعة العقدية أن مقاومة الأفلام لا تتغير بتغير محتوى النتروجين.

الكلمات المفتاحية: التريذ المغنطوني، نتريد التيتانيوم، انعراج الأشعة السينية، طيف النفاذية، مجهر القوة الذرية، التآلق الضوئي، الممانعة العقدية.

*أستاذ -قسم الفيزياء- كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. adnanjunior33@gmail.com

**أستاذ -قسم الفيزياء- كلية العلوم - جامعة حلب - حلب - سورية. mbkarman@yahoo.com

***طالبة دراسات عليا (ماجستير) -قسم الفيزياء- كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. daour93@gmail.com

مقدمة:

تحظى نتريدات المعادن الانتقالية مثل TiN، GaN، VN، WN باهتمام كبير، بسبب خصائصها وميزاتها التي تجعلها مناسبة للاستخدام في التطبيقات التكنولوجية المتقدمة [1]. يستخدم نتريد التيتانيوم TiN في طلاءات الحماية والطلاءات الزخرفية بسبب لونه الذهبي [2,3]، لذا فإن الأدوات والسطوح التي تُطلى به تبدو جذابة للغاية [4]. تتسع استخداماته لتشمل المجالات الطبية [5]، والأنظمة الإلكترونية الدقيقة [6]، وأدوات القطع [7]، والخلايا الشمسية [8]، وأجهزة أنصاف النواقل من بطاريات وترانزستورات [9]، وكأقطاب في المكثفات عالية السعة [10]. يعتبر نتريد التيتانيوم نصف ناقل من النوع n ذو فجوة طاقة عريضة مباشرة [11]. يتبلور TiN في شبكة مكعبية مركزية الوجوه FCC تشبه بنية NaCl [12]. يبدي نتريد التيتانيوم مميزات جذابة للغاية، بسبب كل من: استقراره الكيميائي العالي [13]، ومقاومته الجيدة للتآكل [14]، وثباته الحراري [15]، وقساوته [12]، وخواصه الضوئية المميزة [16]. يمكن ترسيب الأفلام الرقيقة TiN بطرائق مختلفة، مثل الترسيب بالتبخير الكيميائي CVD [17]، والترسيب بالتبخير الفيزيائي PVD [18]، والتريذ المغنطوني بالترددات الراديوية RF [4]، وبالتيار المستمر DC [19,20]. توفر طريقة التريذ المغنطوني أفلاماً رقيقة متجانسة، يمكن التحكم بتركيبها [1,21]، وذات نقاوة عالية عند درجات حرارة منخفضة أثناء الترسيب [22]، والتصاق جيد بين الفيلم والركيزة، وقابلية استنساخ عالية [23]، وهي تقنية رخيصة ومتطورة بشكل جيد [24]. تتأثر بنية الأفلام الرقيقة وخصائصها ببارامترات الترسيب [13]، مثل نسبة الغاز الفعال [25-27]، ونوع الركيزة [23]، والمسافة بين الهدف والركيزة [28] ودرجة الحرارة أثناء الترسيب [29,30] وزمن وطاقة الترسيب [31].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا العمل في إمكانية الحصول على أفلام رقيقة نانوية البنية من TiN ذات خصائص فيزيائية مطلوبة، دون إجراء تسخين للركيزة أثناء الترسيب مع تغيير نسب غاز النتروجين الفعال، وذلك باستخدام طريقة التريذ المغنطوني الفعال DC. يهدف هذا البحث إلى دراسة الخصائص البنيوية والمورفولوجية والضوئية والكهربائية لأفلام نتريد التيتانيوم وتأثير نسبة مزج Ar:N₂ عليها.

1- الجزء التجريبي:**1-1- طريقة الترسيب والمواد المستخدمة:**

تم ترسيب أفلام رقيقة من TiN على ركائز زجاجية دون تسخين، باستخدام جهاز التريذ المغنطوني الفعال بالتيار المستمر HHV Lab Coater Auto 500 الموجود في مخبر أبحاث 10، قسم الفيزياء جامعة حلب. يتألف هذا النظام من حجرة تريذ مصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ مع مضختين ميكانيكية وانتشارية. تحتوي حجرة التريذ على قطبين (مصعد ومهبط) يتصلان بمزود طاقة مستمر لتوليد البلازما. تم استخدام هدف نقي من التيتانيوم (بنقاوة 99.99%) قطره 76.2mm، لإجراء عملية الترسيب. تم تنظيف الركائز الزجاجية بالإيثانول والماء المقطر، ثم جرى تجفيفها جيداً. تم إدخال بارامترات الترسيب من خلال لوحة تحكم رقمية، كما في الجدول 1. أجريت عملية الترسيب في جو من الأرجون مع استخدام النتروجين كغاز فعال عند ثلاث نسب مختلفة % (10, 25, 50) من غاز التريذ Ar. تم إجراء تريذ مسبق لسطح الهدف قبل إدخال الغاز الفعال N₂، وذلك لإزالة كل من الملوثات وطبقة الأوكسيد السطحية عن الهدف. تظهر الأفلام المرسيبة في الشكل (1).



الشكل (1): أفلام نتريد التيتانيوم TiN الرقيقة

الجدول 1: بارامترات الترسيب:

13 cm	المسافة بين الهدف والركيزة d_{s-t}
5×10^{-6} mbar	الضغط الأساسي
900 W	طاقة الترسيب
80 V	الجهد
1000 mA	التيار
0.0537-0.0758 mbar	ضغط الترسيب
8 min	زمن الترسيب D_t

2-1- سماكة الأفلام d ومعدل الترسيب D_R :

تم تحديد سماكة الأفلام بالطريقة الضوئية، وحساب معدل الترسيب من العلاقة [32]:

$$D_R = \frac{d}{D_t} \quad (1)$$

أدرجت قيم السماكة ومعدل الترسيب للأفلام الرقيقة من TiN في الجدول 2.

3-1- تقنيات التوصيف:

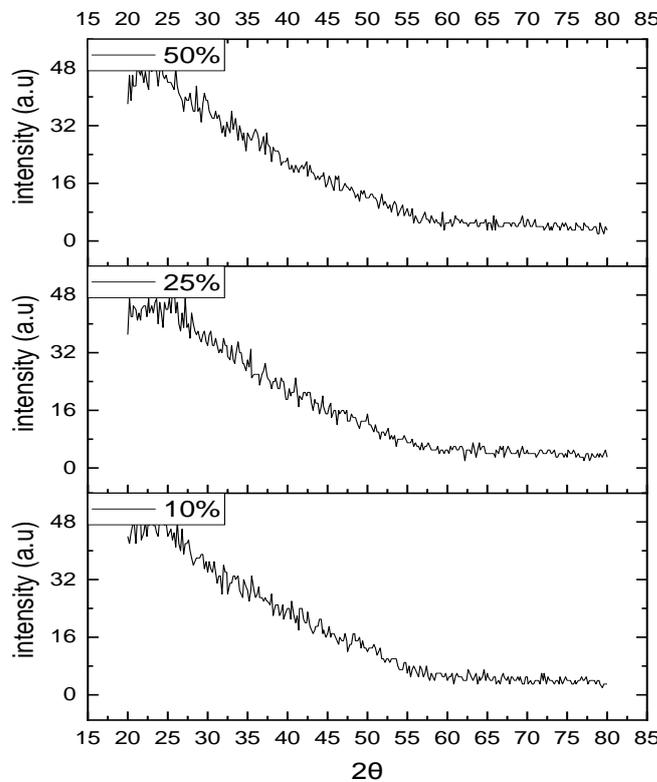
- 1- جهاز انعراج الأشعة السينية Lybold Didactic 554-81 ذو طول موجة إشعاع $Cu K\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) لتحديد الخصائص البنيوية للأفلام. تم الحصول على أنماط الانعراج في المجال ($20-80^\circ$) بخطوة زاوية 0.1° وزمن 10 s لكل خطوة.
- 2- مجهر القوة الذرية Nanosurf Naio AFM لفحص مورفولوجية السطح. تمت دراسة بارامترات الارتفاع والبارامترات المميزة باستخدام برنامج Mountains-Lab وفقاً لمعيار ISO-25178، بتطبيق فلتر Gaussian بطول موجة قطع $0.25 \mu\text{m}$.
- 3- جهاز التحليل الطيفي Jasco V-670 في مجال طول الموجة (300-2000) nm. تم الحصول على أطياف النفاذية والامتصاص للعينات المرسبة.

- 4- جهاز الفلورة الضوئية FS-2/SCINCO. تم تنفيذ قياسات الإثارة والإصدار في مجال طول الموجة (200-900)nm. وطبقت طاقة إثارة أكبر من فجوة الطاقة الضوئية للأفلام.
- 5- جهاز محلل ربح الطور Schlumberger-SI 1253 لرسم أطياف الممانعة العقدية في مجال الترددات (0.1Hz-20KHz).

النتائج والمناقشة:

1- الخصائص البنيوية:

يظهر الشكل (2) أنماط انعراج الأشعة السينية للأفلام الرقيقة من نتريد التيتانيوم TiN المرسبة على الزجاج عند نسب نتروجين مختلفة.



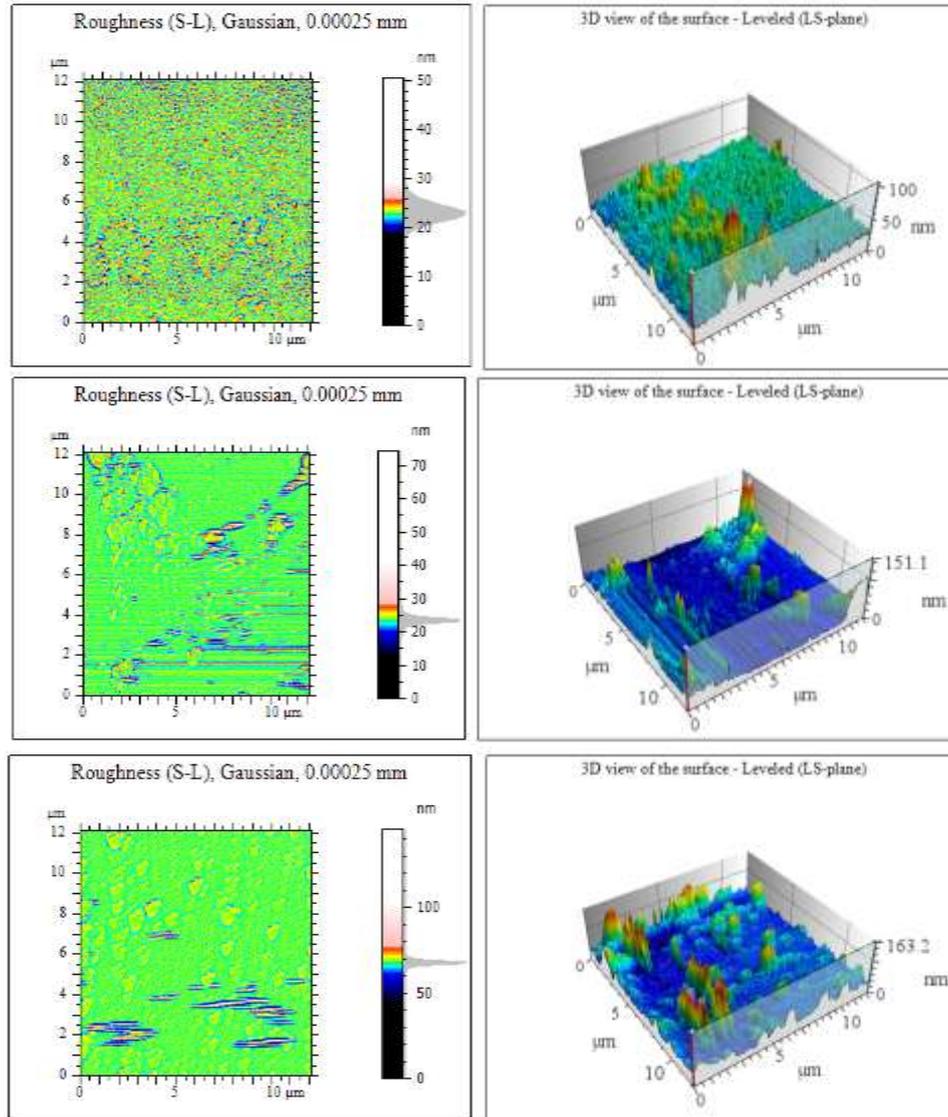
الشكل (2): أنماط XRD لأفلام TiN الرقيقة

لوحظ أن لجميع الأفلام طور غير متبلور. يمكن أن نعزو ذلك إلى إجراء الترسيب على ركائز غير متبلورة دون إجراء تسخين لها، بالإضافة إلى المسافة الكبيرة بين الهدف والركيزة. يتفق هذا مع Kavitha وزملاؤه [22]، حيث قاموا بترسيب أفلام رقيقة من TiN على كل من السيلكون والزجاج بتقنية التريذ المغنطوني DC عند ضغوط جزئية مختلفة للنتروجين، ووجدوا أن جميع الأفلام المرسبة دون تسخين للركيزة ذات طبيعة غير متبلورة. قام Dhanaraj وزملاؤه [4]، بترسيب أفلام رقيقة من TiN بنسب نتروجين مختلفة على ركائز من SiO₂ بتقنية التريذ المغنطوني RF عند درجة حرارة الغرفة وحصلوا على أفلام غير متبلورة. عزوا ذلك إلى انخفاض درجة حرارة الركيزة، وانخفاض سماكة

الأفلام (14-18)nm. تؤثر بارامترات الترسيب على طبيعة تبلور الأفلام، حيث أن انخفاض الطاقة الحرارية المقدمة من خلال تسخين الركيزة، وانخفاض طاقة الجسيمات المترسبة على الركيزة يؤدي إلى تشكل أفلام ذات بنية غير متبلورة خلال عملية الترسيب [33,34].

2- مورفولوجية السطح:

تظهر في الشكل (3) صور الخشونة ثنائية الأبعاد 2D والصور ثلاثية الأبعاد 3D للأفلام الرقيقة المترسبة TiN عند نسب نتروجين مختلفة، بمساحة $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$. يظهر الجدول (2) بارامترات الارتفاع والبارامترات المميزة، وفقاً لمعيار ISO-25178 [35-37].



الشكل (3): الصور ثنائية وثلاثية الأبعاد لأفلام TiN المترسبة

يمكن من قيم الجذر التربيعي لمتوسط الخشونة ومن الصور ثلاثية الأبعاد، التأكد من أن قيم الخشونة ترتبط بسماكة الأفلام، وتختلف من نقطة إلى أخرى على سطح الفيلم نفسه. تظهر صور مجهر القوة الذرية ثلاثية الأبعاد في الشكل (3) تغيراً في تضاريس السطح وارتفاعات القمم. تتراوح قيم الجذر التربيعي لمتوسط الخشونة بين (Sq=1.933-5.09)

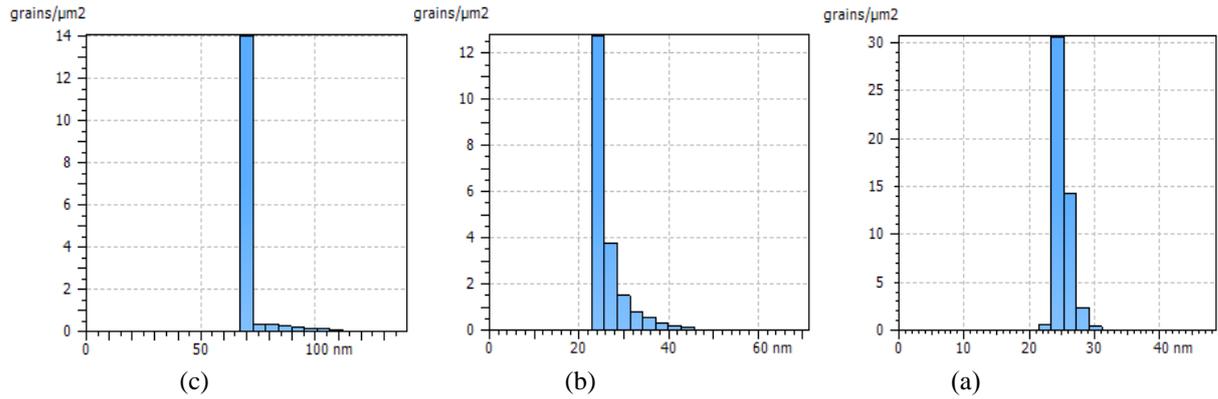
nm. يدل هذا على أنه بازياد كل من محتوى النتروجين وسماكة الأفلام تزداد خشونة السطح بشكل طفيف. عندما تكون نسبة النتروجين منخفضة، نحصل على سطح بحبيبات أقل، وهذا قد يعود إلى توافر نتروجين أقل مقارنة بذرات التيتانيوم، فيما يزداد عدد الحبيبات بازياد محتوى النتروجين.

تبين صور AFM وقيم Sq بشكل عام أن الأفلام ذات سطوح ناعمة، ويعود هذا إلى طريقة التريذ المغنروني المستخدمة في ترسيب العينات [7]، وإلى إجراء الترسيب دون تسخين. تتفق قيم الخشونة التي تم الحصول عليها مع المراجع [7,22,29]. قام Reza Bavadi وزميله [24]، بتلدين عينات من TiN وبين أن قيم الخشونة تزداد وذلك بسبب ازياد قياس الحبيبات. حصل D.Sosnin وزملاؤه [8] على أفلام نانوية من TiN ذات سطوح ناعمة عند ترسيبها على كل من الزجاج والسيلكون بطريقة التريذ المغنروني. وفقاً لـ Azadeh Jafari وزملاؤه [38]، كان سطح فيلم TiN المرسب دون إجراء تسخين ناعماً فيما ازدادت الخشونة وقياس الحبيبات بازياد درجة حرارة التلدين. تم التوصل إلى أن كلاً من قيم انحراف توزع الارتفاع Ssk والتفرطح السطحي Sku تزداد بازياد محتوى النتروجين في أفلام TiN، مما يشير إلى تشكل قمم حادة وذبول عريضة على سطوح جميع الأفلام. يكون للفيلم ذو السماكة 264nm قمم أكثر استدارة من قمم العينة ذات السماكة 90nm، يعود هذا إلى كل من ارتفاع قيمة المتوسط الحسابي لانحناءات القمم Spc وعرض التوزع للعينة الأولى. يتفق هذا مع تعاريف هذه البارامترات [37,39].

الجدول 2: قيم السماكة ومعدل الترسيب وبارامترات الارتفاع والبارامترات المميزة لأفلام TiN:

25	10		N ₂ %
		50	
171	90		(nm) d
		264	
21.375	11.25		(nm/min) D _R
		33	
بارامترات الارتفاع			
2.804	1.933		الجزر التربيعي لمتوسط الخشونة Sq (nm)
		5.09	
1.337	1.482		متوسط الخشونة Sa (nm)
		1.892	
3.352	0.4829		انحراف توزع الارتفاع Ssk
		3.040	
48.66	7.566		التفرطح السطحي Sku
		58.06	
البارامترات المميزة			
2.092	2.671		كثافة القمم Spd (1/μm ²)
		0.4294	
6.603	2.965		المتوسط الحسابي لانحناءات القمم Spc (1/μm)
		23.15	

يظهر الشكل (4) توزيعات قياس ارتفاع الحبيبات على سطوح الأفلام. يمثل المحور الشاقولي عدد الحبيبات لكل وحدة مساحة، ويمثل المحور الأفقي قياس متوسط ارتفاع الحبيبات. يتراوح قياس ارتفاع الحبيبات بين (22–70) nm لعينات TiN المرسبة، مما يشير هذا إلى أن الأفلام ذات بنية نانوية. يمكن أن يعزى التغير في متوسط قياس ارتفاع الحبيبات مع تغير كل من السماكة ونسبة النتروجين إلى التغير في معدل الترسيب، وهذا متوافق مع Ghobadi وزملاؤه [40].

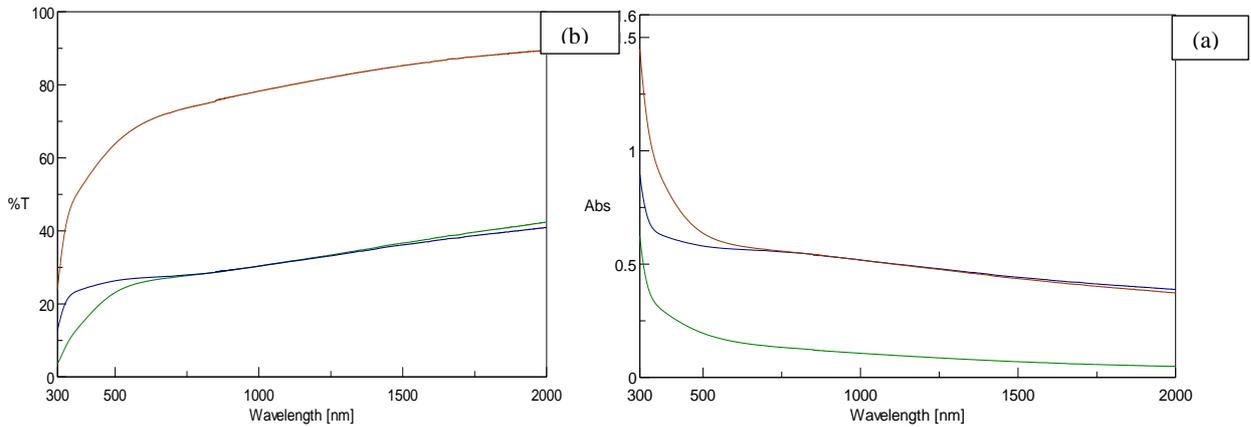


الشكل (4): توزيعات قياس ارتفاع الحبيبات لكل وحدة مساحة لعينات TiN المرسبة عند السماكات (a) 90nm (b) 171nm (c) 264nm

3- الخصائص الضوئية:

3-1- التحليل الطيفي:

تمت دراسة أطيايف الامتصاص والنفاذية للأفلام الرقيقة من TiN المرسبة عند نسب نتروجين مختلفة. يظهر الشكل (5-a) والشكل (5-b) أطيايف الامتصاص والنفاذية على الترتيب، كتابع لطول الموجة في المجال (2000-300) nm. يلاحظ من الشكل (5-a) أن الامتصاص يتناقص بازدياد طول الموجة، فيما يزداد بازدياد محتوى النتروجين في الأفلام، وذلك على عكس أطيايف النفاذية في الشكل (5-b). يعود انخفاض قيم الامتصاص مع تزايد الطول الموجي إلى أن الفوتون الساقط لم يستطع أن يهيج الإلكترون وينقله إلى عصابة الناقلية. تصل نفاذية فيلم TiN المرسب عند نسبة 10% نتروجين إلى حوالي 70% في المجال المرئي، لذا يكون هذا الفيلم شفافاً. يلاحظ أن النفاذية تتناقص مع ازدياد كل من محتوى النتروجين وسماكة الفيلم، بينما تزداد بشكل حاد عند المجال القريب من 400 nm. يعني هذا أن الأفلام المرسبة نصف ناقلة وذات فجوة طاقة كبيرة.



الشكل (5): (a) طيف الامتصاص و (b) طيف النفاذية لأفلام TiN المحضرة عند نسب نتروجين مختلفة.

أبدت أفلام TiN المرسبة تغييراً في اللون من الأصفر الفاتح إلى البني الذهبي الداكن مع ازدياد محتوى النتروجين. يمكن أن نعزو هذا إلى وجود اختلاف في السماكة وتغير محتوى النتروجين فيها. يعود اللون الأصفر الفاتح إلى قلة محتوى النتروجين وتشكل فيلم معدني، بينما يتفق اللون البني الذهبي الداكن مع تشكل أفلام ذات محتوى نتروجين مرتفع. وفقاً للانحرافات عن قانون بيري لامبرت، يمكن أن تكون قيم الامتصاص بين 0.1 و 2 كما في العلاقة [41]:

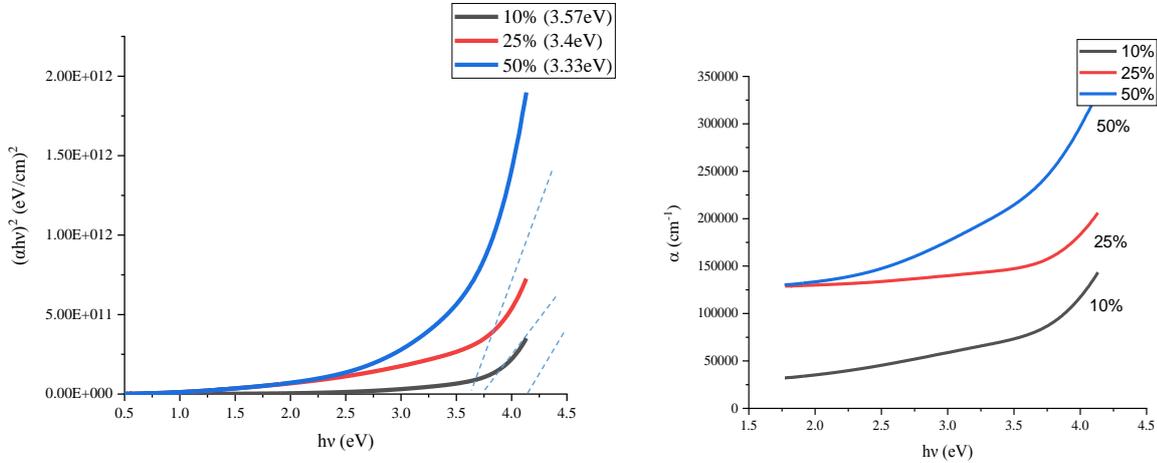
$$A=2-\log_{10}T\% \quad (2)$$

إن مقياس التحليل الطيفي المستخدم يصحح تأثير التركيز العالي، لذا يعطي منحنى بياني يصل إلى 2 وحدة امتصاص. عندما تكون قيمة $A > 1$ ، فإن هذا يعني أن 99% من الفوتونات قد تم امتصاصها وهذا ما يلاحظ بالنسبة لفيلم TiN المرسب عند نسبة نتروجين 50%.

تراوحت انعكاسية الفيلمين المرسيين عند نسبي نتروجين % (25 و 50) بين % (17-20) في المجال الأحمر والمرئي من الطيف، ولكن كان لهذين الفيلمين قيم امتصاص عالية. عزو نسبة الانعكاسية المنخفضة إلى أن الفيلمين غير متبلورين وذو خشونة منخفضة. وجد Kavitha وزملاؤه [14]، و N.Moustapha وزملاؤه [16] أن السبب الرئيسي لزيادة الانعكاسية هو خشونة السطح، ويمكن تحقيق ذلك من خلال إجراء تليدين للأفلام لإحداث تغير في البنية وزيادة خشونة السطح. وفقاً لـ Peng Gu وزملاؤه [23]، أبدت الأفلام المرسبة على السيلكون انعكاسية أفضل من تلك المرسبة على الزجاج، وذلك لأن الانعكاسية تعتمد بشدة على تبلور الفيلم وخشونة السطح. حصل Azadeh Jafar وزملاؤه [38]، على انعكاسية أكثر من 70% في المجال المرئي لأفلام TiN التي تم تليديتها. تم حساب معامل الامتصاص الخطي للأفلام المرسبة باستخدام المعادلة [42]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (3)$$

حيث d سماكة الفيلم، A امتصاصية الفيلم الرقيق. تم رسم معامل الامتصاص لأفلام TiN كتابع لطاقة الفوتون كما في الشكل (6). تزداد قيم معامل الامتصاص تدريجياً مع زيادة طاقة الفوتون، وتصل إلى قيمة أكبر من 10^4cm^{-1} مما يدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة. يكون لمعامل الامتصاص القيم الأخفض من أجل فيلم TiN المرسب عند نسبة نتروجين 10%. يعود ذلك إلى تناقص عدد حاملات الشحنة مع تناقص نسبة النتروجين في الأفلام [43].



الشكل (6): معامل الامتصاص كتابع لطاقة الفوتون لأفلام TiN. الشكل (7): قيم فجوة الطاقة الضوئية لأفلام TiN.

يمكن تحديد فجوة الطاقة المباشرة لأفلام TiN باستخدام علاقة Tauc [16]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B_0 (h\nu - E_g) \quad (4)$$

حيث B_0 ثابت و E_g فجوة الطاقة و $h\nu$ طاقة الفوتون. تم تحديد قيم فجوة الطاقة المباشرة من خلال الاستقراء الخطي لـ $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ ، كما هو موضح في الشكل (5). يظهر الجدول (3) قيم فجوة الطاقة المحسوبة للأفلام الرقيقة من TiN.

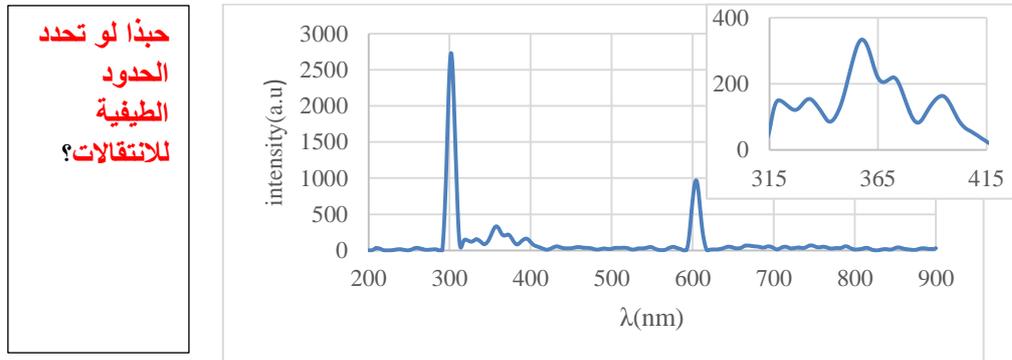
الجدول (3): قيم فجوة الطاقة المباشرة لأفلام TiN :

50	25	10	N ₂ %
3.33	3.4	3.57	E _g (eV)

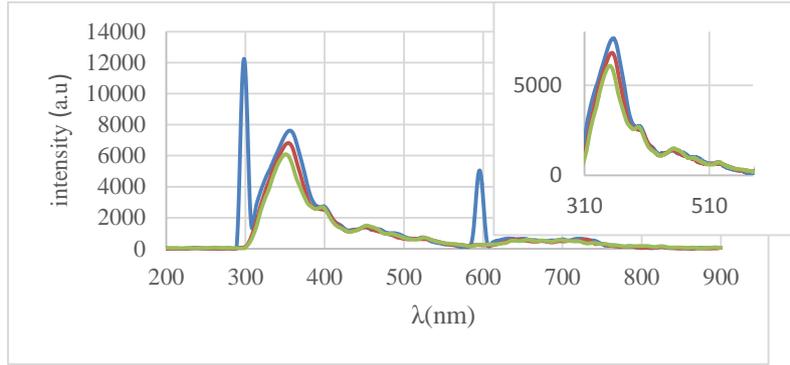
لوحظ تناقص في قيم فجوة الطاقة بازدياد نسبة النتروجين، يعود هذا إلى حدوث تغير في مورفولوجية السطح. فعند زيادة نسبة النتروجين يزداد حجم الحبيبات وتنقص قيمة فجوة الطاقة. يتفق هذا مع صور مجهر القوة الذرية لأفلام TiN. تتفق النتائج التي تم الحصول عليها مع المراجع [11,16,22].

3-2- التآلق الضوئي:

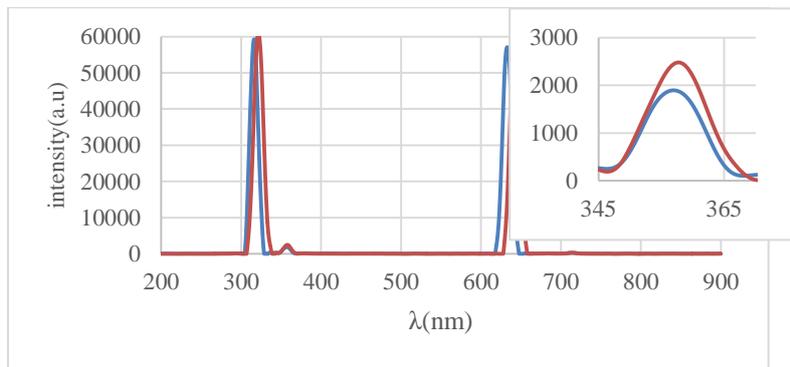
تعتبر دراسة التآلق الضوئي ذات أهمية كبيرة في توفير معلومات عن جودة ونقاء العينة، وكشف العيوب، والخصائص البنيوية للمادة [44]. تم إيجاد أطيف الفلورة باستخدام مقياس الفلورة الضوئية عند درجة حرارة الغرفة للأفلام الرقيقة من TiN في مجال الطول الموجي (200-900) nm، كما هو موضح في الأشكال (8) و (9) و (10). لوحظت قمم فلورة ضعيفة لفيلم TiN المرسب عند محتوى نتروجين قليل 10%، بينما تم الحصول على قمم فلورة ذات شدة عالية للفيلم المرسب عند وصول محتوى النتروجين إلى 25%. لوحظت عصابة إصدار واضحة في كل من المجال المرئي وفوق البنفسجي (310-580) nm لفيلم TiN المرسب عند نسبة نتروجين 25%. كانت القيمة العظمى للتآلق لهذا الفيلم عند 356nm، يليها قمتان عند 354nm و 350 nm، تعزى هذه القمم إلى عملية إعادة اتحاد (عصابة-عصابة) للنقوب المتولدة ضوئياً عبر السويات المانحة. يمكن لهذه العملية أن تحدث بسبب كل من العيوب النقطية و فراغات النتروجين [14]. إن الحصول على كثافة قمم إصدار بالقرب من حافة العصابة يدل على أن الفيلم ذات جودة عالية. تتناقص شدة قمم الإصدار في فيلم TiN المرسب عند وصول نسبة النتروجين إلى 50%، يعود هذا إلى احتواء الفيلم على النتروجين بشكل كبير مما يؤدي إلى إعادة اتحاد أقل لأزواج (الكترن-ثقب) [22].



الشكل (8): طيف الفلورة لفيلم TiN المرسب عند نسبة نتروجين 10% عند طول موجة إثارة 300nm (a) في المجال (200-900) nm (b) في المجال (315-415) nm



الشكل (9): طيف الفلورة لفيلم TiN المرسب عند نسبة نتروجين 25% عند طول موجة إثارة (285,290,295) nm (a) في المجال (200-900) nm (b) في المجال (310-580) nm



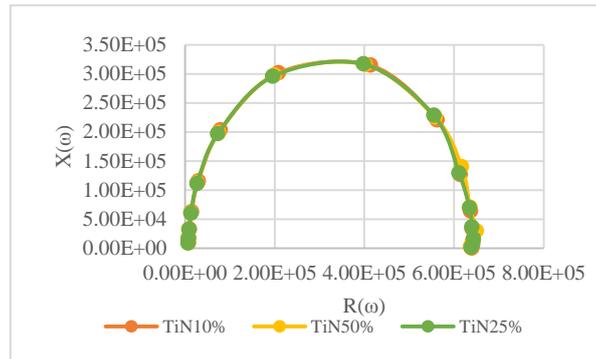
الشكل (10): طيف الفلورة لفيلم TiN المرسب عند نسبة نتروجين 50% عند طول موجة إثارة 315,320nm (a) في المجال (200-900) nm (b) في المجال (340-370) nm

تم التوصل من نتائج AFM على أنه مع زيادة نسبة النتروجين في أفلام TiN حتى 50% يزداد قياس الحبيبات وبالتالي تصبح إشارة PL أضعف. في حين أنه عند النسبة 25% من النتروجين تم الحصول على متوسط قياس ارتفاع الحبيبات حوالي 22nm وكثافة القمم قليلة جداً مما يجعل الفراغات السطحية والعيوب ترتبط بالالكترونات لتشكيل الأكسيتونات، ويتم الحصول على إشارة PL أقوى [45]. عند درجة حرارة الغرفة وبسبب الطبيعة غير المتبلورة للأفلام، تكون الأكسيتونات مرتفعة لذا تنشأ مصائد الشوائب [44,46].

4- دراسة أطياف الممانعة العقديّة:

تم رسم أطياف الممانعة العقديّة عند نسب النتروجين الثلاث لأفلام TiN الرقيقة كما في الشكل (11). يفيد طيف الممانعة العقديّة في التأكد من تجانس الفيلم، من خلال دراسة تغيرات الجزء التخيلي $X(\omega)$ للممانعة كتابع للجزء الحقيقي $R(\omega)$ لها. تعطى الممانعة العقديّة بالشكل:

$$Z(\omega) = R(\omega) + j X(\omega) \quad (5)$$



الشكل (11): أطيايف الممانعة العقدية لأفلام TiN المرسبة

تظهر أطيايف الممانعة أنصاف دوائر شبه منتظمة، يتفق هذا مع نموذج Cole-Cole [47]. يشير هذا إلى أن أفلام TiN الرقيقة ذات حبيبات شبه متجانسة، وأن الدارة المكافئة بين كل حبيبتين من الفيلم تتألف من مقاومة موصولة على التوازي مع مكثفة [48,49]. لم يلحظ أي تغير هام في القطر وأقواس أنصاف الدوائر العظمى مع تغير محتوى النتروجين. تم حساب قيم سعة المكثفة الموضحة في الجدول (4)، من العلاقة التالية:

$$X = \frac{1}{\omega C} \quad (6)$$

يشير هذا إلى أن تغير محتوى النتروجين لم يؤثر على المقاومة، وأن أفلام TiN غير المتبلورة المرسبة يمكن استخدامها كعوازل [14,22]. يعود هذا إلى عدم حدوث تغير في توزيع الحبيبات على سطوح الأفلام نظراً لعدم إجراء تلمدين لها. وجد MOHAMMED وزملاؤه [15]، أن قيم المقاومة تكون كبيرة عند درجة حرارة الغرفة بسبب وجود عدد كبير من العيوب، أما عند إجراء تلمدين للأفلام تناقصت قيم المقاومة بشكل كبير. مما يدل على أن الناقلية يمكن تنشيطها حرارياً في نصف الناقل [50].

الجدول (4): قيم الممانعة الحقيقية $R(\omega)$ وقيم الممانعة التخيلية $X(\omega)$ وسعة المكثفة C_p :

$N_2\%$	$f(\text{Hz})$	$R(\omega)(\Omega)$	$X(\omega)(\Omega)$	$C_p (F)$
10	424	2.09E+5	3.02E+5	1.24E-9
25	424	1.96E+5	2.96E+5	1.26E-9
50	424	2.00E+5	2.98E+5	1.25E-9

الاستنتاجات والتوصيات:

في هذا العمل، تم ترسيب أفلام رقيقة نانوية البنية من TiN غير المتبلور باستخدام التريز المغنطوني الفعال DC بوجود البلازما مع تغير محتوى النتروجين. ترتبط الخصائص البنيوية والمورفولوجية والضوئية للأفلام الرقيقة من TiN بنسبة النتروجين في الأفلام ودرجة حرارة الترسيب. وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها فإن استخدام تقنية التريز المغنطوني في الترسيب، يعطي أفلاماً ذات جودة عالية. أظهرت صور AFM حدوث تغير في مورفولوجية السطح للأفلام بتغير محتوى النتروجين. من بيانات AFM، وجد أن الأفلام ذات بنية نانوية، يتفق هذا مع قيم فجوة الطاقة المحسوبة. تناقصت قيم فجوة الطاقة الضوئية بازدياد محتوى النتروجين. أظهرت أطيايف PL لأفلام TiN الرقيقة أن الإصدارات تحدث في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للأفلام المرسبة من TiN، كان أفضلها عند محتوى نتروجين 25%. أظهرت قياسات الممانعة العقدية أن الأفلام ذات بنية شبه متجانسة وأن المقاومة لم تتأثر بتغير محتوى النتروجين.

References:

- 1- SHI, Jing, et al. Review of transition metal nitrides and transition metal nitrides/carbon nanocomposites for supercapacitor electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 245: 122533.
- 2- QI, Runze, et al. Evolution of chemical, structural, and mechanical properties of titanium nitride thin films deposited under different nitrogen partial pressure. *Results in Physics*, 2020, 19: 103416.
- 3- MASCARETTI, Luca, et al. Controlling the plasmonic properties of titanium nitride thin films by radiofrequency substrate biasing in magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2021, 554: 149543.
- 4- DHANARAJ, R., et al. Structural properties of TiN thin films prepared by RF reactive magnetron sputtering. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 36: 146-149.
- 5- LAWAND, N. S., et al. Thin titanium nitride films deposited using DC magnetron sputtering used for neural stimulation and sensing purposes. *Procedia Engineering*, 2012, 47: 726-729.
- 6- HANTEHZADEH, Mohammad R., et al. The effect of substrate temperature on the structure and morphology of titanium nitride compounds grown by DC magnetron sputtering. *Journal of fusion energy*, 2011, 30.4: 333-337.
- 7- GHASEMI, Saeed, et al. Structural and morphological properties of TiN deposited by magnetron sputtering. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2018, 6.4: 045003.
- 8- SOSNIN, D.; KUDRYASHOV, D.; MOZHAROV, A. Investigation of electrical and optical properties of low temperature titanium nitride grown by rf-magnetron sputtering. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2017. p. 052025.
- 9- KHOJIER, Kaykhosrow, et al. Influence of argon gas flow on mechanical and electrical properties of sputtered titanium nitride thin films. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2013, 7.1: 1-6.
- 10- WEI, Binbin, et al. Magnetron sputtered TiN thin films toward enhanced performance supercapacitor electrodes. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2018, 7.2: 1-9.
- 11- SOLOVAN, M. N., et al. Electrical and optical properties of TiN thin films. *Inorganic materials*, 2014, 50.1: 40-45.
- 12- ȚĂLU, Ștefan, et al. Surface morphology of titanium nitride thin films synthesized by DC reactive magnetron sputtering. *Materials Science-Poland*, 2015, 33.1: 137-143.
- 13- SUBRAMANIAN, B.; JAYACHANDRAN, M. Materials properties of nanostructured titanium nitride thin films synthesised by DC reactive magnetron sputtering. *Transactions of the IMF*, 2008, 86.1: 62-65.
- 14- KAVITHA, A., et al. The effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of Titanium Nitride (TiN) thin films prepared by DC magnetron sputtering with supported discharge. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27.10: 10427-10434.
- 15- MOHAMMED, W. M., et al. Electrical properties of titanium nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2017. p. 012036.
- 16- MUSTAPHA, N.; FEKKAI, Z. Impact of nitrogen reactive gas and substrate temperature on the optical, electrical and structural properties of sputtered TiN thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31.22: 20009-20021.

- 17- VON FIEANDT, Linus, et al. Chemical vapor deposition of TiN on transition metal substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 334: 373-383.
- 18- AZAR, Golnaz Taghavi Pourian; YELKARASI, Cagatay; ÜRGEN, Mustafa. The role of droplets on the cavitation erosion damage of TiN coatings produced with cathodic arc physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 322: 211-217.
- 19- MENG, Li-Jian; DOS SANTOS, M. P. Characterization of titanium nitride films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 90.1-2: 64-70.
- 20- KELLY, Peter J.; ARNELL, R. Derek. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 2000, 56.3: 159-172.
- 21- ODEH, Ibrahim; ELIAN, Rajaa. The influence of the ion beam on the structure and optical properties of titanium nitride nano-scale thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, 365: 175-181.
- 22- KAVITHA, A., et al. Effect of nitrogen content on physical and chemical properties of TiN thin films prepared by DC magnetron sputtering with supported discharge. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 4
- 23- GU, Peng, et al. Influence of substrates on the properties of titanium nitride films deposited by DC reaction magnetron sputtering. July 2018 *Applied Physics A* 124(8)
- 24- BAVADI, Reza; VALEDBAGI, Shahoo. Physical properties of titanium nitride thin film prepared by DC magnetron sputtering. *Materials Physics and Mechanics*, 2012, 15.2: 167-172.
- 25- BABINOVA, R. V., et al. Mechanical properties of titanium nitride films obtained by reactively sputtering with hot target. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2017. p. 012035.
- 26- VAZ, F., et al. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191.2-3: 317-323.
- 27- ZHANG, Shidong, et al. Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films. *Applied Surface Science*, 2019, 488: 61-69.
- 28- GU, Peng, et al. Influence of substrate and Ar/N₂ gas flow ratio on structural, optical and electrical properties of TiN thin films synthesized by DC magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29.12: 9893-9900.
- 29- SOLIS-POMAR, F., et al. Preparation and characterization of nanostructured titanium nitride thin films at room temperature. *Ceramics international*, 2016, 42.6: 7571-7575.
- 30- ELSTNER, F., et al. Structure and properties of titanium nitride thin films deposited at low temperatures using direct current magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1994, 12.2: 476-483.
- 31- WU, Jingbo; MURAKAMI, Ri Ichi; KONDO, Masaharu. Effects of nitrogen gas flow and film thickness on electric properties of TiN thin film deposited at room temperature. *International Journal of Modern Physics B*, 2003, 17.08n09: 1177-1182.
- 32- Triyana, Kuwat, and Pekik Nurwantoro. "Effect of oxygen ratio on the Electrical and optical properties of TiO₂ films deposited by DC reactive sputtering technique.", *research gate* 2021.
- 33- Sério, S., et al. "Influence of O₂ partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering." *Materials Chemistry and Physics* 126.1-2 (2011): 73-81.

- 34- Chandra Sekhar, M., et al. "Effect of Oxygen Partial Pressure on the Electrical and Optical Properties of DC Magnetron Sputtered Amorphous Films." *Journal of Spectroscopy* 2013 (2013).
- 35- Introduction of surface roughness measurements, www.keyence.com.
- 36- Siham, Trabishi, Samra Roula Abou, and Asaad Imad. "Height and Feature Parameters Study of thermally evaporated ZnS thin films By AFM." *Journal of New Technology and Materials* 3.1 (2013): 43-49.
- 37- Blateyron, François. "The areal field parameters." *Characterisation of areal surface texture*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. 15-43.
- 38- JAFARI, Azadeh, et al. Effects of annealing on TiN thin film growth by DC magnetron sputtering. *Advances in Mechanical Engineering*, 2014, 6: 373847.
- 39- Kumar, B. Rajesh, and T. Subba Rao. "AFM studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films." *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 7.4 (2012): 1881-1889.
- 40- Ghobadi, Nader, et al. "Effects of substrate temperature on the properties of sputtered TiN thin films." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27.3 (2016): 2800-2808.
- 41- MAYERHÖFER, Thomas G.; PAHLOW, Susanne; POPP, Jürgen. The Bouguer-Beer- Lambert law: Shining light on the obscure. *ChemPhysChem*, 2020, 21.18: 2029-2046.
- 42- F.N.Jimenez, B.Segura-Giraldo, E.Restrepo.Parra, G.A.Lopez-Lopez, *Synthesis of TiO2 thin films by the SILAR method and study of influence of annealing on its structural, morphological and optical properties*, Ingenire Revista chilena, V.23, No4, 2014, 622-629.
- 43- Al-Taher M., Determination of some properties of iron-doped nickel oxide films, Master thesis, Al Wadi University, Algeria, 2017.
- 44- PRAKASH, T., et al. Synthesis of ZnO nanostructures by microwave irradiation using albumen as a template. *Journal of Nanoparticles*, 2013, 2013.
- 45- TRIYANA, Kuwat; NURWANTORO, Pekik. *Effect of oxygen ratio on the Electrical and optical properties of TiO2 films deposited by DC reactive sputtering technique*, www.researchgate.net .
- 46- LU, Sheng- Guo, et al. Photoluminescence from Boron- Doped Titanium Nitride Nanocomposite Thin Films Prepared by the Magnetron Sputtering Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90.12: 4002-4004.
- 47- Evenij Barsoukor, J.Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy (theory, experiment and applications)*, third edition, USA, 2018, 1-20.
- 48- Kbetri A., Study of the structural and optical properties of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ thin films prepared by sol-gel technology. Master thesis, Tishreen University, 2016.
- 49- Hallak A., Study of the effect of doping manganese oxide with lithium with sol-gel technology on its electrical properties used in thin film batteries. Master thesis, Aleppo University, 2015.
- 50- JEMAA, I. Ben; CHAABOUNI, F.; RANGUIS, Alain. Cr doping effect on the structural, optoelectrical and photocatalytic properties of RF sputtered TiO2 thin films from a powder target. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 825: 153988.