

لایه نشانی کربن الماس-گون به روش انباشت بخار فیزیکی

حمید نظامدوست^{(*}، محمد جان نثاری^۲ و سلیمه کیمیاگر^۱ ^۱دانشکده فیزیک،دانشگاه آزاد اسلامی تهران مرکز ۲دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

دراین پژوهش کربن به روش بخارفیزیکی بر روی زیرلایه سولفیدروی انباشت شد، تأثیر نرخ انباشت در عبور امواج فروسرخ نمونههای تولید شده با طیف سنجی FTIR و رامان مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که تغییر مقدار نرخ انباشت، لایههای کربن الماس–گون با ساختارهای گوناگونی را پدید میآورد. نمونههای تولید شده با نرخ انباشت کربن ۳۰ آنگسترم برثانیه و دمای زیرلایه ۱۰۰ درجه سانتی-گراد، عبور و مقدار هیبریداسیون ³ sp بیشتری دارند که ۳۲ درصد اندازهگیری شد. این نمونهها همچنین از کیفیت مکانیکی بهتری براساس استاندارد MIL-48616 برخوردار بودند.

كليد واژه- كربن الماس-گون، لايه نشاني، محدوده ۷-۱۳ ميكرومتر، PVD

Deposition of Diamond-like carbon utilizing Physical vapor deposition

H. Nezamdoost*1, M. Janesari² and S. Kimiagar¹

¹Central Tehran Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran ² Yazd university, Yazd, Iran

In this research, carbon deposited on ZnS substrate by Physical vapor deposition method. The effect of deposition rate on optical transparency in infrared range for produced samples were investigated by FTIR and Raman spectroscopy. It was observed that produced Diamond-Like Carbon films have different structural characteristics using various deposition rates. Samples produced with $30A^{\circ}$ /s carbon deposition rate and substrate temperature of $100^{\circ}C$ have more optical transmission and sp³ sites that were calculated 32%. These samples showed better mechanical quality according to MIL-48616 standard.

Keywords: diamond-like carbon, deposition, 7-13 µm range, PVD

۱– مقدمه

کربن یک عنصر بسیار انعطاف پذیراست، که در هر دو حالت بی شکل و کریستالی یافت می شود. الماس خالص (حالتهای ${}^{\mathrm{sp}^{2}}$) و گرافیت (حالتهای ${}^{\mathrm{sp}^{2}}$) مثالهایی از شکلهای مختلف کربن هستند. کربن بیشکل معمولا ترکیبی از اتمهای کربن با هیبریداسیونهای sp³، sp² و میباشد. کربن بیشکل با کسر زیادی ازپیوندهای sp^1 الماس-گون sp³ ، كربن الماس-گون ناميده مىشود. عنوان(DLC (Diamond-like carbon اولین بار توسط آیزنبرگ و چابوت استفاده شد[۱]. کربن الماس-گون دارای سختی مکانیکی بسیار قابل توجه و شفافیت اپتیکی بسیار بالا بوده و از نظر شیمیایی تمایل به واکنش نداشته و همچنین یک نیمه هادی با پهنای باند عریض می باشد، لایههای DLC کاربردهای بسیار متنوعی به عنوان لایه-های محافظ در دریچههای اپتیکی، دیسکهای ذخیره-سازی مغناطیسی، قطعات اتومبیل، پوشش های زیستی و سیستمهایمیکروالکترومکانیکی (MEMS) دارند[۲,۱]. لایههای DLC اساسا متشکل از ترکیبی از حالتهای چهارتایی³sp، مانندالماس، سهتایی²sp، درگرافیت، هستند. همانطورکه میدانیم طیفسنجی رامان که یک روش غیرمخرب و سریع در مشخصهیابی مواد کربنی است، نشان میدهد روشهای انباشت و شرایط رشد، مقدار حالتهای ${}^{3}p^{2}$ و ${}^{3}p^{2}$ در لایههای تشکیل شده را تعیین می کند[۱].روش های بسیاری مانند کندوپاش، انباشت ليزرى، انباشت بخار شيميايي به روش پلاسما(PECVD) و انباشت به کمک پرتوی یونی(IBAD) برای تولید لایه-های DLC مورد استفاده قرار می گیرد [۴,۳]. در تحقیق حاضر لايه كربن الماس-گون به روش PVD بر روى بستره سولفید روی انباشت شده و خصوصیات ساختاری و ایتیکی لایه تشکیل شده در ناحیه ۷ تا ۱۳ میکرومتر مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تهیه نمونه ها

دستگاه لایهنشانی مورد استفاده دارای یک چمبره به ارتفاع ۱/۵متر و عمق یکمتر میباشد که مجهز به دستگاه پرتوی یونی با قابلیت وارد کردن گازهای اکسیژن و آرگون است که برای تمیزکاری و همچنین بمباران سطوح لایهنشانی استفاده می شود. در ادامه پارامترهای

لایهنشانی برای دو بوته پرتوی الکترونی که مخازن آنها با دوماده گرافیت و Y₂O₃ پرشدند تنظیم شد.

بررسیهای انجام شده با چند اجرای آزمایشی و تحقیقاتی که مولفان متعددی به آن اشاره داشتهاند نشانمیدهد که DLC چسبندگیخوبی به زیرلایهها ندارد لذا جهت تقویت چسبندگی DLC به زیرلایه از ماده واسط Y₂O₃ استفاده شد. همچنین درهنگام انباشت Y₂O₃ گاز اکسیژن به منظور جلوگیری از نقص بلوری درهنگام رشد آن، به درون چمبره تزریق می شود.

چند قطعه سولفیدروی با قطر ۲۵ میلیمتر و ضخامت ۳ میلیمتر پس از شستشو با آب مقطر و استون به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرارگرفتند. قبل از عمل لایهنشانی از دوقطعه طیف FTIR دربازه ¹⁻۵۰۰ cm تا ¹⁻۴۵۰۰ تا گرفتهشد.

در ابتدای عمل لایهنشانی به مدت ۳۰ ثانیه گاز آرگون با انرژی ۲۰۰ الکترون ولت و جریان اتمی یک آمپر جهت تمیز کاری سولفیدروی و آمادهسازی آن جهت انباشت لایه ها بمباران شد. درمرحله بعد Y_2O_3 به میزان ۵ نانومتر روی زیرلایه سولفیدروی رشد دادهشد و در حین عمل لایهنشانی گاز اکسیژن وارد چمبره شد.در مرحله آخر با تنظیم زمان مراحل پیش گرمایش و گرمایش گرافیت که در چندین اجرای آزمایشی به تجربه بدست آمدهبود و تبخیر گرافیت با دستگاه پرتوی الکترونی، لایه کربن الماس-گون به مقدار ۴۰ نانومتر روی لایه Y_2O_3 رشد داده شد گرافیت استفاده شده دارای ۹۹/۹۹ درصد خلوص از شرکت مرک آلمان میباشد.

در تمامی مراحل لایه نشانی فشار محفظه لایه نشانی-^{۲۰} ۲۰×۸میلیبار و دمای زیرلایهها ۱۰۰ درجهبود، همچنین کنترل ضخامت لایهنشانی با ضخامت سنج کریستالی کنترل شد. با انجام مراحل بیان شده در بالا ۲ نمونه از کربن الماس-گون با ضخامتهای یکسان و در دمای یکسان و با نرخ های متفاوت ۳۰و۱۰ آنگسترم برثانیه تولید شد. طیف FTIR دو نمونه در محدوده ۲۵۰ تا با استفاده از دستگاه شرکت ترمونیکولت برای بررسی ساختار فیلمهای کربن تولید شده مورد استفاده قرار-گرفت، طیف رامان در دمای اتاق و با استفاده از

لیزرND:YLF و طول موج ۵۳۲ نانومترانجام شد. همچنین تستهای محیطی بر اساس استاندارد -MIL 48616 انجام شد.

۳- نتایج بحث

750 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 1200 1250 1300 1350 1400 1450 Wavenumbercm⁻¹

نمودار ۱ : طیف عبور نمونه های ۱ و ۲ و زیرلایه بدون انباشت در بازه ۱-۲۷۵۰ تا۱-۱۴۵۰cm را نشان می دهد.

طیفسنجی رامان ابزاری قدرتمند برای مشخصهیابی پیوندهای کربن-کربن در الماس، گرافیت، کربن بیشکل والماس-گونها است. الماس یک تک مد فعال رامان در $^{1-}$ سریونها است. الماس یک تک مد فعال رامان در $^{1-}$ سریونها است. الماس یک تک مد فعال رامان در $^{1-}$ سریونها است. الماس یک تک مد فعال رامان در و از ارتعاشات کششی جفتهای C-C بوجود آمدهاست. گرافیت تک بلوری باند رامان فعال $^{1-}$ سریوند درون-گرافیت تک بلوری باند رامان فعال $^{1-}$ میوند درون-مفحهای میباشد که میتواند درخوشههای آروماتیکی یا ساختارهای زنجیری وجود داشته باشد. گرافیت نامنظم شده یک مد دوم در $^{1-}$ سریر خوشه گرافیت نامنظم میشود این قلههای D,G درطیف رامان بیشتر موادکربنی میشود این قلههای D,G درطیف رامان بیشتر موادکربنی حتی ساختارهایی که نیتروژن و یا هیدروژن در آنها میشود این قلههای D,G به اندازه خوشه اندازه قله-

ها نیز نسبت به قلههای G ، کاهش می یابد آنها فقط در ساختار حلقوی می توانند وجود داشته باشند و بنابراین در لایههای ناز ک کربن کاملا بی شکل دیده نمی شوند. به دلیل ساختار بی شکل لایههای ناز ک کربن، قلههای بسیار پهن و ساختار بی شکل لایههای ناز ک کربن، قلههای بسیار پهن و ساختار می شمودارها با هم همپوشانی دارند بنابراین طیف رامان نمودارها با هم همپوشانی دارند بنابراین طیف رامان قله G نامتقارنBreit-Wigner-Fano) اندازه می شوند [۵].

لایههای الماس-گون اساسا متشکل از حالتهای چهارتایی sp^2 ، مانند الماس و حالتهای سهتایی sp^2 ، گرافیت است. روشهای لایهنشانی و شرایط رشد تعیین-کننده مقدار sp^2 و sp^2 در لایه مورد استفاده در طیف-سنجی رامان است، همچنین اطلاعات غنی برای تأیید تشکیل پیوندهای sp^3 را میتوان از مساحت کل عرض نصف-بیشینه (FWHM) و شدتنسبی قلههای G, بدست مستقیم شدتها مشخصهیابی شوند میتوانند با اندازه-گیری موقعیت و عرض قلههای G و نسبت شدت قلههای G,D در طیفرامان مشخصهیابی شوند[۱].

تغییر در شکل خط طیف رامان برای مواد کربنی زمانی که از حالت گرافیت به کربن غیرکریستالی (مرحلهاول) به کربن بی شکل (مرحله دوم) و سپس به کربن بی شکل تتر-اهدرال ،C- نه با حدود ۸۵٪ تا ۹۰٪ پیوند sp^3 ، تبدیل می شوند، به شکل بسیار واضحی توسط فراری درمقاله سال شوند، به شکل بسیار واضحی توسط فراری درمقاله سال مرحله اول با یک افزایش در میزان sp^3 در مواد نسبت مرحله اول با یک افزایش در میزان sp^3 در مواد نسبت شدت قلههای D از D از صفر به ۲ -مرحله اول با یک افزایش در میزان قلههای G از IG) از مفر به ۲ شدت قلههای D از IG از I مشاهده می یابد و درحین آن مکان قلههای D از ¹ مفر به ۲ مشاهده می میابد و درحین آن مکان قلههای G از I یک روند معکوس برای هر دو پارامتر با افزایش میزان sp یابد، درعین حال مقدار Gس از I به ۲۰۰۰ رابه ا یابد، درعین حال مقدار Gس از I به ۱۶۰۰ رابه زیر یابد، درعین حال مقدار Gس از I می میواند با رابطه زیر محاسبه شود[۱].

 sp^{3} content=0.24-48.9(ω_{G} -0.1580) (1)

در این معادله، _G هر واحد عکس واحد میکرومتر در نظر



جدول ۱ : نتایج آنالیز رامان ومحاسبه مقدار Sp3 و مقایسه مکان پیک G و شدت پیک های D,d را نسبت به هم نشان می دهد.

نمونه	نرخ ^ا نباشت A°/s	D0 تما	I (D)	I (G)	مکان ^{قله} G (µµŋ)	FWHM	مقدار ³ Sp	$\mathbf{I}_{\mathbf{D}}/\mathbf{I}_{\mathrm{G}}$
١	۳.	۷.	1816	18.1	•/1098	47	۰/۳۲	۰/VV
۲	۱.	۷.	1741	۳۲.۸	•/19•9	ŕ٨	٠/١١	• /٣٨

همانطور که از اطلاعات جدول مشخص است با افزایش نرخ از نمونه ۲ به ۱ در عین حالی که دما ثابت نگه داشته شده میزان sp3 از ۱۱٪ به ۲۲٪ افزایش می یابد جابجایی قله های G با افزایش میزان sp3 به سمت خط ماتجایی قله های G با افزایش میزان sp3 به سمت در اماتی که بیشترین sp³ را داریم کمترین عرض را دارا باشد. همچنین نسبت شدت قله ها در حالتی که کمترین

مقدار ³sp وجود دارد از ۳۸٪ در نمونه ۲ به ۷۷٪ در نمونه ۱ افزایش می یابد.

۴- نتیجه گیری

لايه كربن الماس-گون به روش PVD بر روى زيرلايه سولفید روی با نرخهای انباشت ۱۰ آنگسترم برثانیه و ۳۰ آنگسترم برثانیه انباشت شد و با استفاده از آنالیزهای رامان و FTIR مشخص شد که با افزایش نرخ انباشت مقدار^sp³ افزایش یافته و همچنین بر مقدار عبور نمونهها در محدوده۷تا۱۳میکرومتر افزوده شده است، همچنین تستهای محیطی براساس استاندارد MIL-۴۸۶۱۶ بهبود بسیار قابل ملاحظهای را برای نمونه با مقدار^sp³ بیشتر نشان دادند. افزایش خصوصیات فیزیکی براساس نرخ انباشت میتواند از افزایش مقدار پیوندههای sp³ در ساختار DLC تشکیل شده ناشی شود. افزایش میزان نرخ انباشت در روش PVD با استفاده از توان بیشتر در تبخیر گرافیت بوجود آمد که این بدان معنی است که اتمهای کربن با انرژی بیشتری به سطح زیرلایه برخورد کردهاند و این باعث تولید لایههای با چگالی بیشتر و با چگالی انرژی بیشتر شده است که خود می تواند به تولید حالتهای³ sp³ -بیشتر کمک کند. همچنین پیشنهاد می گردد در مورد تأثیر نرخهای بالاتر بررسیهای بیشتری صورت گیرد که آیا نرخهای بالاتر از ۳۰ آنگسترم بر ثانیه میتواند تأثیر مثبت داشته باشد و آیا نرخ انباشت خاصی می تواند تأثیر منفی در تولید حالت های sp³ داشته و به گرافیته شدن لايه انباشتي منجرشود.

مراجع

[1]. Vikaram S Yadav, D.K.S., Manveer Singh, Kuldeep Kumar. Study Of Raman Spectra of Nano-Crystalline Diamond Like Carbon(DLC) films Composition (sp2:sp3) with substrate Temperature. in WECES World Congress on Engineering and Computer Science. 2009. San Francisco, USA.

[2].J.Robertson, *Diamond-Like amorphous Carbon*. Materials science and engineering, 2002(37): p. 129-281.

[3]. Qi Juna, et al., *Mechanical and tribological properties of non-hydrogenated DLC films synthesized by IBAD*. Surface and Coatings Technology, 2000: p. 324-328.

[4]. W.G. Cui, Q.B.L., L. Zhang, F.M. Wang, *Quantitative* measurments of sp3 contents in DLC films with Raman Spectroscopy Surface and Coatings Technology, 2010(205): p. 1995-1999.

[5]. Sethuraman, S., Ion Beam deposition of nitrogen doped diamond-like carbon thin films for enhanced biological properties, in Department of Mechanical Engineering2009, Saskatchewan: Canada. p. 86.