



لایه نشانی کربن الماس-گون به روش انباشت بخار فیزیکی

حمید نظامدوست^{۱*}، محمد جان نشاری^۲ و سلیمه کیمیاگر^۱

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی تهران مرکز

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

در این پژوهش کربن به روش بخار فیزیکی بر روی زیرلایه سولفیدیروی 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 آنگستروم بر ثانیه و دماز ۱۰۰ درجه سانتی-گراد، عبور و مقدار هیبریداسیون sp^3 بیشتری دارند که ۲۲ درصد اندازه‌گیری شد. این نمونه‌ها همچنین از کیفیت مکانیکی بهتری براساس استاندارد MIL-48616 برخوردار بودند.

کلید واژه- کربن الماس-گون، لایه نشانی، محدوده ۷-۱۳ میکرومتر، PVD

Deposition of Diamond-like carbon utilizing Physical vapor deposition

H. Nezamdoost^{۱*}, M. Janesari^۲ and S. Kimiagar^۱

^۱Central Tehran Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran

^۲Yazd 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% carbon deposition rate and substrate temperature of 100 °C have more optical transmission and sp^3 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

لایه‌نشانی برای دو بوته پرتوی الکترونی که مخازن آنها با دوماده گرافیت و Y_2O_3 پرشدن تنظیم شد.

بررسی‌های انجام شده با چند اجرای آزمایشی و تحقیقاتی که مولفان متعددی به آن اشاره داشته‌اند نشان می‌دهد که DLC چسبندگی خوبی به زیرلایه‌ها ندارد لذا جهت تقویت چسبندگی DLC به زیرلایه از ماده واسط Y_2O_3 استفاده شد. همچنین درهنگام انباست Y_2O_3 گاز اکسیژن به منظور جلوگیری از نقص بلوری درهنگام رشد آن، به درون چمبه تزریق می‌شود.

چند قطعه سولفیدروی با قطر ۲۵ میلیمتر و ضخامت ۳ میلیمتر پس از شستشو با آب مقطر و استون به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. قبل از عمل لایه‌نشانی از دوقطعه طیف FTIR در باره 500 cm^{-1} تا 4500 cm^{-1} گرفته شد.

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 انباست لایه‌ها بمباران شد. در مرحله بعد Y_2O_3 به میزان ۵ نانومتر روی زیرلایه سولفیدروی رشد داده شد و در حین عمل لایه‌نشانی گاز اکسیژن وارد چمبه شد. در مرحله آخر با تنظیم زمان مراحل پیش‌گرمایش و گرمایش گرافیت که در چندین اجرای آزمایشی به تجربه بدست آمده بود 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 $10 \times 10\text{ میلیبار}$ و دمای زیرلایه‌ها 100°C درجه بود، 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 نرخ‌های متفاوت $30 \times 10\text{ آنگستروم بر ثانیه}$ تولید شد. طیف FTIR دو نمونه در محدوده ۷۵۰ تا ۱۴۵۰ برسانانی متر گرفته شد همچنین طیفسنجی رaman 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

۱- مقدمه

کربن یک عنصر بسیار انعطاف پذیر است، که در هر دو حالت بی‌شکل و کریستالی یافت می‌شود. الماس خالص (حالت‌های sp^3) و گرافیت (حالت‌های sp^2) مثالهایی از شکل‌های مختلف کربن هستند. کربن بی‌شکل معمولاً ترکیبی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون‌های sp^2 ، sp^3 و sp^1 می‌باشد. کربن بی‌شکل با کسر زیادی از پیوندهای الماس-گون sp^3 ، کربن الماس-گون نامیده می‌شود. 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 پهنه‌ای باند عریض می‌باشد، لایه‌های DLC کاربردهای بسیار متنوعی به عنوان لایه‌های محافظ در دریچه‌های اپتیکی، دیسک‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی، قطعات اتومبیل، پوشش‌های زیستی و سیستم‌های میکروالکترومکانیکی (MEMS) دارند [۲, ۱]. لایه‌های DLC اساساً متشکل از ترکیبی از حالت‌های چهارتایی sp^3 ، مانند الماس، سه‌تایی sp^2 ، درگرافیت، هستند. همانطور که می‌دانیم طیفسنجی رامان که یک روش غیرمخرب و سریع در مشخصه‌یابی مواد کربنی است، نشان می‌دهد روش‌های انباست و شرایط رشد، مقدار حالت‌های sp^3 و sp^2 در لایه‌های تشکیل شده را تعیین می‌کند [۱]. روش‌های بسیاری مانند کندوپاش، انباست لیزرن، انباست بخار شیمیایی به روش پلاسمای (PECVD) و انباست به کمک پرتوی یونی (IBAD) برای تولید لایه‌های DLC مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴, ۳]. در تحقیق حاضر لایه کربن الماس-گون به روش PVD بر روی بستره سولفید روی انباست شده و خصوصیات ساختاری و اپتیکی لایه تشکیل شده در ناحیه ۷ تا ۱۳ میکرومتر مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تهیه نمونه‌ها

دستگاه لایه‌نشانی مورد استفاده دارای یک چمبه به ارتفاع $1/5\text{ متر}$ 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 می‌شود. در ادامه پارامترهای

ها نیز نسبت به قلهای G ، کاهش می‌باید آنها فقط در ساختار حلقوی می‌توانند وجود داشته باشند و بنابراین در لایه‌های نازک کربن کاملاً بی‌شکل دیده نمی‌شوند. به دلیل ساختار بی‌شکل لایه‌های نازک کربن، قلهای بسیار پهن و نمودارها با هم همپوشانی دارند بنابراین طیف رaman الماس-گون معمولاً با یک قله D لورنتزی متقارن و یک قله G نامتقارن BWF (Breit-Wigner-Fano) اندازه می‌شوند [۱۵].

لایه‌های الماس-گون اساساً متشکل از حالت‌های چهارتایی³ sp³، مانند الماس و حالت‌های سه‌تایی sp²، گرافیت است. روش‌های لایه‌نشانی و شرایط رشد تعیین-کننده مقدار sp² و sp³ در لایه مورد استفاده در طیف-سنجدی رaman است، همچنین اطلاعات غنی برای تأیید تشکیل پیوندهای sp³ را می‌توان از مساحت‌کل عرض نصف-بیشینه (FWHM) و شدت نسبی قلهای D,G بدست آورد. لایه‌های الماس-گون بجای اینکه با اندازه‌گیری مستقیم شدت‌ها مشخصه‌یابی شوند می‌توانند با اندازه-گیری موقعیت و عرض قلهای G و نسبت شدت قلهای G,D در طیف رaman مشخصه‌یابی شوند [۱].

تغییر در شکل خط طیف رaman برای مواد کربنی زمانی که از حالت گرافیت به کربن غیرکریستالی (مرحله‌اول) به کربن بی‌شکل (مرحله‌دوم) و سپس به کربن بی‌شکل تتر-اهدرآل، ta-C، با حدود ۸۵٪ تا ۹۰٪ پیوند³ sp³، تبدیل می‌شوند، به شکل بسیار واضحی توسط فراری در مقاله سال ۲۰۰۰ آنها توضیح داده شده است (مرحله ۳). در طول مرحله اول با یک افزایش در میزان sp³ در مواد نسبت شدت قلهای D (I_D) به قلهای G (I_G) از صفر به ۲- افزایش می‌باید و در حین آن مکان قلهای G از cm⁻¹ ۱۵۸۰ به ۱۶۰۰ cm⁻¹ افزایش می‌باید. اگرچه در مرحله‌دوم یک روند معکوس برای هر دو پارامتر با افزایش میزان sp³ مشاهده می‌شود. نسبت I_D/I_G از ۲ به ۰.۲۵ کاهش می‌باید، در عین حال مقدار G از cm⁻¹ ۱۶۰۰ به ۱۵۸۰ کاهش می‌باید و میزان sp³ می‌تواند با رابطه زیر محاسبه شود [۱].

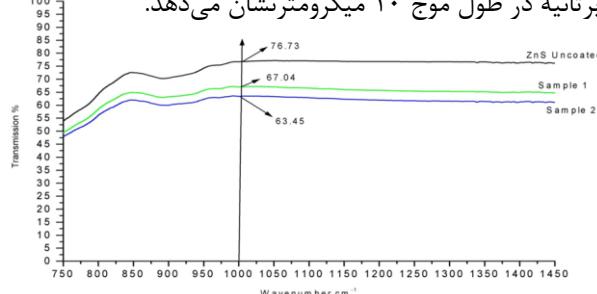
$$\text{sp}^3 \text{ content} = 0.24 - 48.9(\omega_G - 0.1580) \quad (1)$$

در این معادله، G در واحد عکس واحد میکرومتر در نظر

لیزر ND:YLF و طول موج ۵۳۲ نانومتر انجام شد. همچنین تست‌های محیطی بر اساس استاندارد MIL-48616 انجام شد.

۳- نتایج بحث

نمونه‌های ساخته شده با استون تمیز شدند و طیف عبور آنها در بازه ۷۵۰ تا ۱۴۵۰ بر سانتی‌متر (۷۳۰-۷۷۰ میکرومتر) گرفته شد. نمودار (۱) طیف عبور زیرلایه سولفیدی روی بدون انباشت و همچنین دونمونه انباشت شده در نرخ‌های ۳۰ و ۱۰ آنگسترم برثانیه را نشان می‌دهد. اگرچه انباشت کربن باعث جذب طیف فروسرخ در محدوده مورد نظر می‌شود در عین حال مشاهده می‌شود که نمونه ۱ در نرخ انباشت ۳۰ آنگسترم برثانیه به مقدار ۴٪ عبور بیشتری نسبت به نمونه ۲ با نرخ انباشت ۱۰ آنگسترم-برثانیه در طول موج ۱۰ میکرومتر نشان می‌دهد.



نمودار ۱: طیف عبور نمونه های ۱ و ۲ و زیرلایه بدون انباشت در بازه ۱۰-۱۴۵۰ cm⁻¹ تا ۷۵۰ cm⁻۱ را نشان می‌دهد.

طیفسنجی رaman ابزاری قدرتمند برای مشخصه‌یابی پیوندهای کربن-کربن در الماس، گرافیت، کربن بی‌شکل والماس-گون‌ها است. الماس یک تک مد فعل رaman در ۱۳۳۲ cm⁻¹ دارد که به مرکز منطقه بریلوئن مربوط است و از ارتعاشات کششی جفت‌های C-C بوجود آمده است. گرافیت تک بلوری باند رaman فعل ۱۵۸۰ cm⁻¹ به نام G دارد. قلهای G، به دلیل ارتعاشات کششی پیوند درون-صفحه‌ای می‌باشد که می‌تواند در خوش‌های آروماتیکی یا ساختارهای زنجیری وجود داشته باشد. گرافیت نامنظم شده یک مد دوم در ۱۳۵۰ cm⁻¹ دارد که Nامگذاری شده است. و به ارتعاشات تنفسی در مرز خوش‌گرافیتی مربوط می‌شود این قلهای G در طیف رaman بیشتر مواد کربنی حتی ساختارهایی که نیتروژن و یا هیدروژن در آنها کاشت شده‌اند نیز وجود دارند. شدت قلهای D به اندازه خوش‌های حساس است و با کاهش اندازه خوش‌های قله-

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

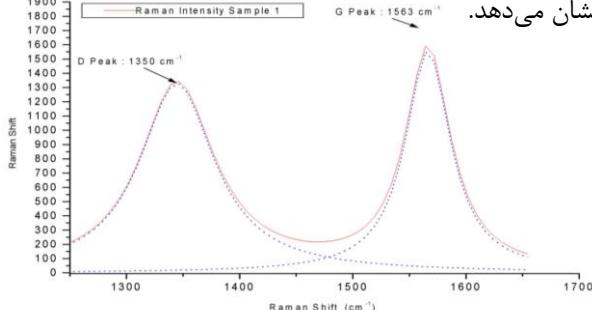
۴- نتیجه گیری

لایه کربن الماس-گون به روش PVD بر روی زیرلایه سولفید روی با نرخ‌های انباشت ۱۰ آنگسترم برتانیه و ۳۰ آنگسترم برتانیه انباشت شد و با استفاده از آنالیزهای رaman و FTIR مشخص شد که با افزایش نرخ انباشت مقدار sp^3 افزایش یافته و همچنین بر مقدار عبور نمونه‌ها در محدوده ۷۷تا ۱۳۱ میکرومتر افزوده شده است، همچنین تست‌های محیطی براساس استاندارد MIL-۴۸۶۱۶ بهبود بسیار قابل ملاحظه‌ای را برای نمونه با مقدار sp^3 بیشتر نشان دادند. افزایش خصوصیات فیزیکی براساس نرخ انباشت می‌تواند از افزایش مقدار پیوندهای sp^3 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 می‌تواند به تولید حالت‌های sp^3 -بیشتر کمک کند. همچنین پیشنهاد می‌گردد 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 می‌تواند تأثیر منفی در تولید حالت‌های sp^3 داشته و به گرافیته شدن لایه انباشتی منجر شود.

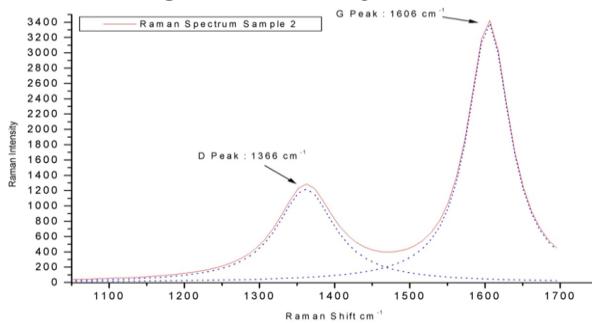
مراجع

- [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 measurements 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.

گرفته شده است. علاوه بر G ، شدت نسبی قله‌های D,G می‌تواند برای تخمین پارامترهای لایه‌های الماس-گون بالا مورد استفاده قرار گیرد، اندازه خوشه‌های کربنی و مقدار sp^3 از جمله عوامل موثر در شکل قله‌ها هستند [۱]. نمودارهای (۲) و (۳) طیف‌های رaman دو نمونه ۱ و ۲ را نشان می‌دهد.



نمودار ۲: طیف رامان از نمونه ۱ توسط دوتابع لورنتزی از هم باز شده است که مراکز این دوتابع همان قله‌های D,G می‌باشند.



نمودار ۳: طیف رامان از نمونه ۲ توسط دوتابع لورنتزی از هم باز شده است که مراکز این دوتابع همان قله‌های D,G می‌باشند. با استفاده از فرمول (۱) مقدار sp^3 با توجه به میزان جابجایی قله G بدست آمد، همچنین در جدول (۱) مقایسه ای میان شدت پیک‌های G,D ، FWHM، sp^3 ، نرخ انباشت و همچنین مکان قله‌های G آمده است.

جدول ۱: نتایج آنالیز رامان و محاسبه مقدار Sp^3 و مقایسه مکان پیک G و شدت پیک‌های D,G را نسبت به هم نشان می‌دهد.

ردیف	Δ	Σ	$I(D)$	$I(G)$	FWHM (nm)	sp^3 پیک	I_D/I_G
۱	۳۰	۷۰	۱۳۱۶	۱۷۰۱	۰/۱۵۶۳	۴۸	۰/۲۲
۲	۱۰	۷۰	۱۲۴۱	۳۲۰۸	۰/۱۶۰۶	۶۸	۰/۱۱

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 sp^3 از ۱۱٪ به ۳۲٪ افزایش می‌یابد جابجایی قله‌های G با افزایش میزان sp^3 به سمت خط 1560 cm^{-1} نزدیک می‌شود و به نظر می‌رسد FWHM در حالتی که بیشترین sp^3 را داریم کمترین عرض را دارا باشد. همچنین نسبت شدت قله‌ها در حالتی که کمترین