



لایه نشانی کربن الماس-گون به روش انباشت بخار فیزیکی

حمید نظام دوست^{۱*}، محمد جان نثاری^۲ و سلیمه کیمیاگر^۱

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی تهران مرکز

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

در این پژوهش کربن به روش بخار فیزیکی 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 بر ثانیه و دمای زیرلایه ۱۰۰ درجه سانتی-گراد، عبور و مقدار هیبریداسیون sp^3 بیشتری دارند که ۳۲ 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^{*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 30 Å/s 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

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^3 ، sp^2 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 چاپوت 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 می‌باشد، لایه‌های DLC کاربردهای بسیار متنوعی به عنوان لایه-های محافظ در دریاچه‌های اپتیکی، دیسک‌های ذخیره-سازی 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 انباشت و شرایط رشد، مقدار حالت‌های sp^3 و sp^2 در لایه‌های تشکیل شده را تعیین می‌کند [۱]. روش‌های بسیاری مانند کندوپاش، انباشت لیزری، انباشت بخار شیمیایی به روش پلاسما (PECVD) و انباشت به کمک پرتوی یونی (IBAD) برای تولید لایه-های DLC مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴، ۳]. در تحقیق حاضر لایه کربن الماس-گون به روش PVD بر روی بستره سولفید روی انباشت 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 چمبره به ارتفاع ۱/۵ 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

لایه‌نشانی برای دو بوته پرتوی الکترونی که مخازن آنها با دوماده گرافیت و Y_2O_3 پرشدند 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 انباشت Y_2O_3 گاز اکسیژن به منظور جلوگیری از نقص بلوری درهنگام رشد آن، به درون چمبره 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 بازه 500 cm^{-1} تا 4500 cm^{-1} گرفته شد.

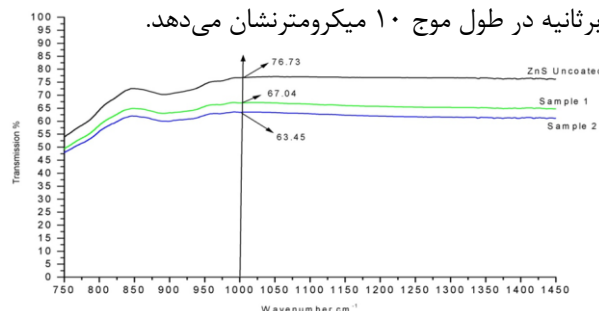
در ابتدای عمل لایه‌نشانی به مدت ۳۰ ثانیه گاز آرگون با انرژی ۲۰۰ الکترون ولت و جریان اتمی یک آمپر جهت تمیز کاری سولفیدروی و آماده‌سازی آن جهت انباشت لایه‌ها بمباران شد. در مرحله بعد Y_2O_3 به میزان ۵ نانومتر روی زیرلایه سولفیدروی رشد داده شد و در حین عمل لایه‌نشانی گاز اکسیژن وارد چمبره شد. در مرحله آخر 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 لایه‌نشانی فشار محفظه لایه‌نشانی- 10^{-6} میلی‌بار و دمای زیرلایه‌ها ۱۰۰ 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 ۱۰ و ۳۰ آنگسترم بر ثانیه تولید شد. طیف FTIR دو نمونه در محدوده ۷۵۰ تا ۱۴۵۰ برسانتی‌متر گرفته شد همچنین طیف‌سنجی رامان 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

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 (۷ تا ۱۳/۳۰ میکرومتر) گرفته شد. نمودار (۱) طیف عبور زیرلایه سولفیدروی بدون انباشت و همچنین دونمونه انباشت شده در نرخ‌های ۳۰ و ۱۰ آنگسترم بر ثانیه 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 بر ثانیه به مقدار ۴٪ عبور بیشتری نسبت به نمونه ۲ با نرخ انباشت ۱۰ آنگسترم-بر ثانیه در طول موج ۱۰ میکرومتر نشان می‌دهد.



نمودار ۱: طیف عبور نمونه‌های ۱ و ۲ و زیرلایه بدون انباشت در بازه ۷۵۰ cm-۱ تا ۱۴۵۰ cm-۱ را نشان می‌دهد.

طیف‌سنجی رامان ابزاری قدرتمند برای مشخصه‌یابی پیوندهای کربن-کربن در الماس، گرافیت، کربن بی‌شکل و الماس-گون‌ها است. الماس یک تک مد فعال رامان در 1332 cm^{-1} دارد که به مرکز منطقه بریلون مربوط است و از ارتعاشات کششی جفت‌های C-C بوجود آمده است. گرافیت تک بلوری باند رامان فعال 1580 cm^{-1} به نام G دارد. قله‌های G، به دلیل ارتعاشات کششی پیوند درون-صفحه‌ای می‌باشد که می‌تواند درخوشه‌های آروماتیکی یا ساختارهای زنجیری وجود داشته باشد. گرافیت نامنظم شده یک مد دوم در 1350 cm^{-1} دارد که D نامگذاری شده است. و به ارتعاشات تنفسی در مرز خوشه‌گرافیتی مربوط می‌شود این قله‌های D, G در طیف رامان بیشتر مواد کربنی حتی ساختارهایی که نیتروژن و یا هیدروژن در آنها کاشت شده‌اند نیز وجود دارند. شدت قله‌های D به اندازه خوشه‌ها حساس است و با کاهش اندازه خوشه اندازه قله-

ها نیز نسبت به قله‌های G، کاهش می‌یابد 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، قله‌های بسیار پهن و نمودارها با هم همپوشانی دارند بنابراین طیف رامان الماس-گون معمولاً با یک قله D لورنتزی متقارن و یک قله G نامتقارن BWF (Breit-Wigner-Fano) اندازه می‌شوند [۵].

لایه‌های الماس-گون اساساً متشکل از حالت‌های چهارتایی sp^3 ، مانند الماس و حالت‌های سه‌تایی sp^2 ، گرافیت است. روش‌های لایه‌نشانی و شرایط رشد تعیین-کننده مقدار sp^2 و sp^3 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 شدت نسبی قله‌های D, G بدست آورد. لایه‌های الماس-گون بجای اینکه با اندازه‌گیری مستقیم شدت‌ها مشخصه‌یابی شوند می‌توانند با اندازه-گیری موقعیت و عرض قله‌های G و نسبت شدت قله‌های G, D در طیف رامان مشخصه‌یابی شوند [۱].

تغییر در شکل خط طیف رامان برای مواد کربنی زمانی که از حالت گرافیت به کربن غیر کریستالی (مرحله اول) به کربن بی‌شکل (مرحله دوم) و سپس به کربن بی‌شکل تتر-اهدال، ta-C، با حدود ۸۵٪ تا ۹۰٪ پیوند sp^3 ، 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 sp^3 در مواد نسبت شدت قله‌های D (I_D) به قله‌های G (I_G) از صفر به ۲-افزایش می‌یابد و درحین آن مکان قله‌های G از 1580 cm^{-1} به 1600 cm^{-1} افزایش می‌یابد. اگرچه در مرحله دوم یک روند معکوس برای هر دو پارامتر با افزایش میزان sp^3 مشاهده می‌شود. نسبت I_D/I_G از ۲ به ۰.۲۵، کاهش می‌یابد، درعین حال مقدار ω_G از 1600 cm^{-1} به 1510 cm^{-1} کاهش می‌یابد و میزان sp^3 می‌تواند با رابطه زیر محاسبه شود [۱].

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

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

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

۴- نتیجه گیری

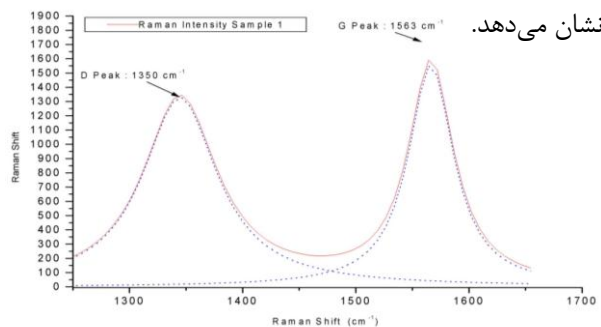
لایه کربن الماس-گون به روش PVD بر روی زیرلایه سولفید روی با نرخ‌های انباشت ۱۰ آنگسترم بر ثانیه و ۳۰ آنگسترم بر ثانیه انباشت شد و با استفاده از آنالیزهای رامان و FTIR مشخص شد که با افزایش نرخ انباشت مقدار sp^3 افزایش یافته و همچنین بر مقدار عبور نمونه‌ها در محدوده ۷ تا ۱۳ میکرومتر افزوده شده است، همچنین تست‌های محیطی براساس استاندارد MIL-48616 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 گرافیت شدن لایه انباشتی منجرشود.

مراجع

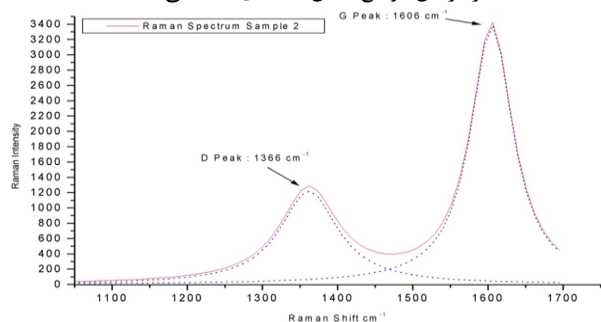
- [1]. Vikaram S Yadav, D.K.S., Manveer Singh, Kuldeep Kumar. Study Of Raman Spectra of Nano-Crystalline Diamond Like Carbon(DLC) films Composition ($sp^2:sp^3$) with substrate Temperature. in WECES World Congress on Engineering and Computer Science. 2009. San Francisco, USA.
- [2]. J. Robertson, Diamond-Like 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 sp^3 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 Engineering* 2009, Saskatchewan: Canada. p. 86.

گرفته شده است. علاوه بر ω_G ، شدت نسبی قله‌های G,D 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 رامان دو نمونه ۱ و ۲ را



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



نمودار ۳: طیف رامان از نمونه ۲ توسط دو تابع لورنتزی از هم باز شده است که مراکز این دوتابع همان قله‌های D,G می‌باشند.

با استفاده از فرمول (۱) مقدار sp^3 باتوجه به میزان جابجایی قله G بدست آمد، همچنین در جدول (۱) مقایسه‌ای میان شدت پیک‌های G,D، FWHM، نرخ انباشت و همچنین مکان قله‌های G آمده است.

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

I_D/I_G	مقدار Sp^3	FWHM	مکان قله G (μm)	$I(G)$	$I(D)$	λ_{exc}	نرخ انباشت $\text{\AA}/s$	نمونه
۰/۷۷	۰/۳۲	۴۸	۰/۱۵۶۳	۱۷۰۱	۱۳۱۶	۷۰	۳۰	۱
۰/۳۸	۰/۱۱	۶۸	۰/۱۶۰۶	۳۲۰۸	۱۲۴۱	۷۰	۱۰	۲

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