بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

لایه نشانی کربن الماس-گون به روش انباشت بخار فیزیکی

حمید نظام‌دوست[۱*]، محمد جان نثاری[۲] و سلیمه کیمیاگر[۱]

[۱]دانشکده فیزیک،دانشگاه آزاد اسلامی تهران مرکز

[۲]دانشکده 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 آنگستروم برثانیه 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. Janesari[2] and S. Kimiagar[1]

[1]Central 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°/s carbon deposition rate and substrate temperature of 100 ^{0}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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]

۱- مقدمه

کربن یک عنصر بسیار انعطاف پذیراست، که در هر دو حالت بی‌شکل و کریستالی یافت می‌شود. الماس خالص (حالت‌هایsp^3) و گرافیت (حالت‌هایsp^2) مثالهایی از شکل‌های مختلف کربن هستند. کربن بی‌شکل معمولا ترکیبی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون‌های sp^2 ،sp^3 و sp^1 می‌باشد. کربن بی‌شکل با کسر زیادی ازپیوندهای الماس-گونِ sp^3 ، کربن الماس-گون نامیده می‌شود. عنوان(Diamond-like carbon) DLC 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 می‌باشد، لایه‌های DLC کاربردهای بسیار متنوعی به عنوان لایه-های محافظ در دریچه‌های اپتیکی، دیسک‌های ذخیره-سازی مغناطیسی، قطعات‌اتومبیل، پوشش‌های‌زیستی و سیستم‌های‌میکروالکترومکانیکی (MEMS) دارند[۲,۱]. لایه‌های DLC اساسا متشکل از ترکیبی از حالت‌های چهارتاییsp^3، مانندالماس، سه‌تاییsp^2 ،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 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 ناحیه۷ 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 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 نشان‌می‌دهد که DLC چسبندگی‌خوبی 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 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 $۵۰۰cm^{-1}$ تا cm^{-1} ۴۵۰۰ 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 بعدY_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 پیش‌گرمایش 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.

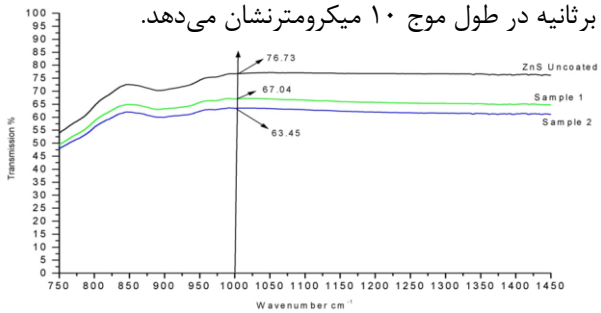
در تمامی مراحل لایه نشانی فشار محفظه لایه نشانی-۸×۱۰^{-۶}میلی‌بار و دمای زیرلایه‌ها۱۰۰درجه‌بود، همچنین کنترل ضخامت لایه‌نشانی با ضخامت سنج کریستالی کنترل شد. با انجام مراحل بیان شده در بالا ۲ نمونه از کربن الماس-گون با ضخامت‌های یکسان و در دمای یکسان و با نرخ های متفاوت ۳۰و۱۰ آنگسترم برثانیه تولید شد. طیف FTIR دو نمونه در محدوده ۷۵۰ تا ۱۴۵۰ برسانتی‌متر گرفته‌شد 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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]

لیزرND:YLF و طول موج ۵۳۲ نانومترانجام 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(۷تا۱۳/۳۰ میکرومتر) گرفته‌شد. نمودار(۱) طیف عبور زیرلایه سولفیدروی بدون انباشت و همچنین دونمونه انباشت شده در نرخ‌های۳۰ و۱۰ آنگسترم برثانیه را نشان می‌دهد. اگرچه انباشت کربن باعث جذب طیف فروسرخ در محدوده مورد نظر می شود در عین حال مشاهده می‌شود که نمونه۱ در نرخ انباشت ۳۰ آنگسترم برثانیه به مقدار ۴٪عبوربیشتری‌نسبت‌به‌نمونه۲ با نرخ انباشت۱۰آنگسترم-برثانیه در طول موج ۱۰ میکرومترنشان می‌دهد.



نمودار ۱ : طیف عبور نمونه های ۱و ۲ و زیرلایه بدون انباشت در بازه ۱-۷۵۰cm تا۱-۱۴۵۰cmرا 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 cm^{-1} ۱۳۳۲ دارد که به مرکز منطقه بریلوئن مربوط است و از ارتعاشات‌کششی جفت‌های C-C بوجود آمده‌است. گرافیت تک بلوری باند رامان فعال cm^{-1}۱۵۸۰ به نام G دارد. قله‌ایG ، به دلیل ارتعاشات کششی پیوند درون-صفحه‌ای می‌باشد که می‌تواند درخوشه‌های آروماتیکی یا ساختارهای زنجیری وجود داشته باشد. گرافیت نامنظم شده یک مد دوم درcm^{-1}۱۳۵۰دارد کهD نامگذاری شده است. و به ارتعاشات تنفسی در مرز خوشه‌گرافیتی مربوط می‌شود این قله‌های D,G درطیف رامان بیشتر موادکربنی 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 ساختارحلقوی می‌توانند وجود داشته باشند و بنابراین در لایه‌های نازک‌کربنِ کاملا بی‌شکل دیده نمی‌شوند. به دلیل ساختار بی‌شکل لایه‌های نازک‌کربن، قله‌های بسیارپهن و نمودارها با هم همپوشانی دارند بنابراین طیف رامان الماس-گون معمولا با یک قله D لورنتزی متقارن و یک قله G نامتقارنBWF (Breit-Wigner-Fano) اندازه می شوند[۵].

لایه‌های الماس-گون اساسا متشکل از حالت‌های چهارتاییsp^3، مانند الماس و حالت‌های سه‌تایی sp^2 ، گرافیت است. روش‌های لایه‌نشانی و شرایط رشد تعیین-کننده مقدار sp^2 وsp^3 در لایه مورد استفاده در طیف-سنجی رامان است، همچنین اطلاعات غنی برای تأیید تشکیل پیوندهایsp^3 را می‌توان از مساحتِ‌کل‌عرض‌نصف-بیشینه (FWHM) و شدت‌نسبی قله‌های D,G بدست آورد. لایه های 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 طیف‌رامان مشخصه‌یابی شوند[۱].

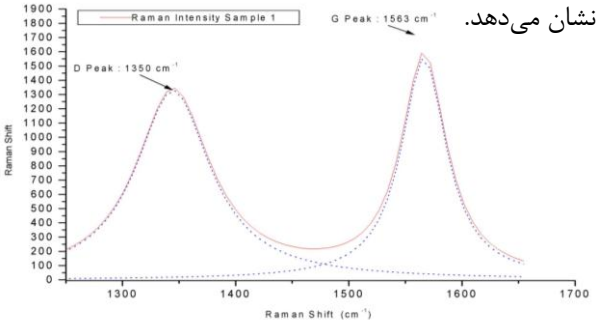
تغییر در شکل خط طیف رامان برای مواد کربنی زمانی که از حالت گرافیت به کربن غیرکریستالی (مرحله‌اول) به کربن بی‌شکل (مرحله‌دوم) و سپس به کربن بی‌شکل تتر-اهدرال ،ta-C، با حدود ۸۵٪ تا ۹۰٪ پیوندsp^3 ، تبدیل می شوند، به شکل بسیار واضحی توسط فراری درمقاله سال ۲۰۰۰ آنها توضیح داده شده است(مرحله۳). در طول مرحله اول با یک افزایش در میزانsp^3 در مواد نسبت شدت قله‌های D (I_D) به قله‌های G (I_G) از صفر به۲ - افزایش می‌یابد و درحین آن مکان قله‌های G از cm^{-1} ۱۵۸۰به cm^{-1} ۱۶۰۰ افزایش‌می‌یابد. اگرچه در مرحله‌دوم یک روند معکوس برای هر دو پارامتر با افزایش میزان sp3 مشاهده می‌شود. نسبت I_D/I_G از ۲ به ۲۵/. کاهش‌می یابد، درعین حال مقدار ωG از cm^{-1} ۱۶۰۰ بهcm^{-1} ۱۵۱۰کاهش می‌یابد و میزان sp^3 می‌تواند با رابطه زیر محاسبه شود[۱].

$$sp^3 \text{ content}=0.24-48.9(\omega_G-0.1580) \qquad (۱)$$

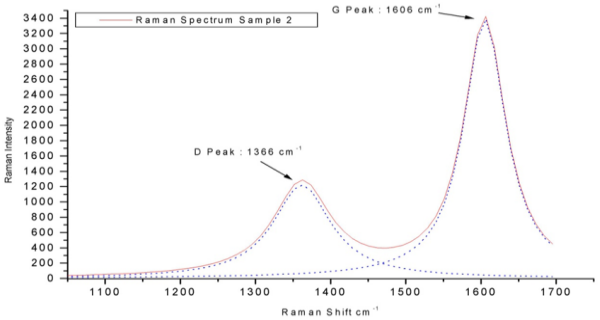
در این معادله، ω_G در واحد عکس واحد میکرومتر در نظر

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]

گرفته شده است. علاوه برω_G ، شدت نسبی قله های G,D می‌تواند برای تخمین پارامترهای لایه های‌الماس-گون بالا مورداستفاده قرار گیرد، اندازه خوشه‌های کربنی و مقدارsp^3 از جمله عوامل موثر درشکل قله‌ها هستند[۱].
نمودارهای (۲)و(۳) طیف های رامان دو نمونه ۱ و ۲ را نشان می‌دهد.



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



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

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

جدول۱ : نتایج آنالیز رامان ومحاسبه مقدار Sp3 و مقایسه مکان پیک G و شدت پیک های D,G را نسبت به هم نشان می دهد.

نمونه	نرخ انباشت A°/s	دما °C	I (D)	I (G)	مکان قله G (μm)	FWHM	مقدار Sp^3	I_D/I_G
۱	۳۰	۷۰	۱۳۱۶	۱۷۰۱	۰/۱۵۶۳	۴۸	۰/۳۲	۰/۷۷
۲	۱۰	۷۰	۱۲۴۱	۳۲۰۸	۰/۱۶۰۶	۶۸	۰/۱۱	۰/۳۸

همانطورکه از اطلاعات جدول مشخص است با افزایش نرخ از نمونه ۲ به ۱ در عین حالی که دما ثابت نگه داشته‌شده میزان sp3 از ۱۱٪ به ۳۲٪ افزایش می‌یابد جابجایی قله های G با افزایش میزان sp3 به سمت خط $۱۵۶۰cm^{-1}$ 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 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 برثانیه و ۳۰ آنگسترم برثانیه انباشت شد و با استفاده از آنالیزهای رامان و FTIR مشخص شد که با افزایش نرخ انباشت مقدارsp^3 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 مقدارsp^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 حالت‌هایsp^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 می تواند تأثیر منفی در تولید حالت های sp^3 داشته و به گرافیته 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 (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.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]