

# بررسی اثر شار گاز استیلن در ترکیب پلاسما بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک سیلیکای آلاینده با کربن

مرضیه عباسی فیروزجاه

دانشکده مهندسی، دانشگاه فناوری‌های نوین سبزوار، سبزوار

هادی محمودی

پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

بابک شکری

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

(دریافت مقاله: ۹۸/۱۰/۰۲ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۲/۲۰)

## چکیده

در این تحقیق لایه‌های نازک سیلیکاتی و سیلیکای آلاینده با کربن به روش پلیمریزاسیون پلاسمایی با استفاده از دستگاه کوپل خازنی در فرکانس رادیویی و روی زیرلایه‌های سیلیسیومی انباشت شدند. برای تولید لایه‌ها از ماده اولیه به صورت مایع آلی-سیلیکاتی TEOS استفاده شد و بخار آن با گازهای اکسیژن و استیلن با نسبت شارهای مشخص ترکیب شد. به منظور افزودن عنصر کربن به درون لایه‌های سیلیکاتی، گاز استیلن در ترکیب گازی پلاسما افزوده شد. تأثیر شار گاز استیلن بر ضخامت و ضریب شکست لایه‌ها با استفاده از آزمون بیضی‌سنجی طیفی مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این، به منظور بررسی میزان تغییر شفافیت لایه‌ها، جذب اپتیکی آنها نیز با همین روش آزمون تعیین شد. بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که افزایش شار گاز استیلن در ترکیب پلاسما، موجب افزایش زبری سطح لایه‌ها از ۰.۱ نانومتر تا ۵.۳ نانومتر شد. همچنین، نتایج مشخصه‌یابی اپتیکی نشان داد که افزایش شار گاز استیلن در ترکیب پلاسما موجب افزایش ضریب شکست لایه‌ها از ۱.۴۴۷ تا ۱.۴۸۵ و همچنین افزایش ضریب جذب اپتیکی آن‌ها از ۰.۸٪ تا ۹.۲٪ شده است. برای ترکیب شدن عناصر کربنی در لایه سیلیکاتی و تغییر خواص آن، اثر افزایش شار گاز استیلن با اثر کاهش اکسیژن در ترکیب پلاسما مقایسه شد.

واژه‌های کلیدی: سیلیکای آلاینده با کربن، پلیمریزاسیون پلاسمایی، ضریب شکست، PECVD، آلی سیلیکاتی.

## Investigation of the effect of Acetylene gas flow in plasma mixture on the structural and optical properties of carbon doped Silica thin film

Marzieh Abbasi-Firouzjah

Faculty of Engineering, Sabzevar University of New Technology, Sabzevar, Iran

Hadi Mahmoodi and Babak Shokri

Laser & Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, Tehran, Iran

(Received 23 December 2019, accepted 9 May 2020)

### Abstract

In this study, silica and carbon doped silica thin films were deposited on silicon substrates by plasma polymerization using capacitively coupled system in radio frequency. Organo-silicon TEOS vapor was used as a precursor for synthesizing the films which were mixed by specific flow rate of oxygen gas. In order to combine carbon elements into the silica films, acetylene gas was also added into the plasma gas mixture. The effect of acetylene gas flow rates on thickness and refractive index of the films was studied by spectroscopic ellipsometry. Furthermore, in order to investigate the films transparency, the optical absorption was also determined using the same analysis. Morphological investigation of the films using atomic force microscopy was shown that increasing acetylene into the plasma, causes to increase the surface roughness of the films from 0.1 nm to 5.3 nm. Furthermore, the results of optical analysis were shown that increasing acetylene concentration in the plasma led to increase the films refractive index from 1.447 to 1.485 as well as increase their optical absorption from 0.8% to 9.3%. Moreover, for adding carbon elements into the silica films and changing their properties, the effect of increasing acetylene flow rate was compared by decreasing oxygen flow rate.

**Key words:** Carbon doped silica, Plasma polymerization, Refractive index, PECVD, Organo-silicate.

**E-mail of Corresponding author:** abbasimarzieh@gmail.com.

## مقدمه

خود پی بردند که می‌توان با تزریق کربن به ترکیب لایه از جمله اکسید سیلیسیوم خواص مکانیکی و پایداری این لایه‌ها را تقویت کرد [۷ و ۸]. اغلب در روش‌های پوشش-دهی پلاسمایی برای تزریق کربن به ترکیب لایه، از ترکیبات آلی سیلیکاتی که علاوه بر داشتن عناصر سیلیکون و اکسیژن دارای عناصر کربنی هستند استفاده شده است [۹] ولی با این روش (پلیمریزاسیون پلاسمایی) عناصر کربن که در ترکیب لایه وجود دارند، اغلب به صورت گروه‌های آلكالی هستند و این گونه پیوندهای موجب کاهش سختی و پایداری لایه‌ها می‌گردند. اغلب این پوشش‌ها چنانچه دارای درصد بالایی پیوندهای کربن باشند دارای پیوندهای OH زیادی نیز هستند که منشأ هر دوی این پیوندها، همان پیش‌ماده آلی-سیلیکاتی است [۱۰]. پیوندهای OH در ترکیب لایه‌ها موجب کاهش پایداری و جذب رطوبت توسط لایه‌ها می‌گردد [۱۱].

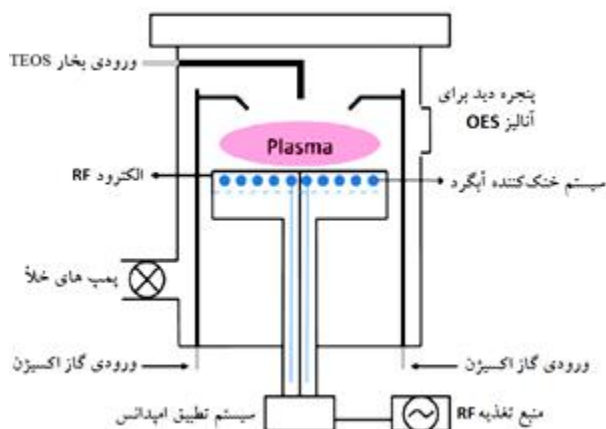
در این تحقیق از گاز کربن‌دار مجزایی به عنوان پیش‌ماده کربن استفاده شده است تا بتوان برای افزودن کربن در ترکیب آن، تنها شار ورودی این گاز را افزایش داد در شرایطی که پیش‌ماده آلی-سیلیکاتی با توان اعمالی و شار اکسیژن مناسب بتواند ساختار چگال سیلیکاتی را ایجاد کند. این مقاله در راستای کارهای پژوهشی قبلی می‌باشد که با بررسی متغیرهای مختلف روش مذکور، ساختار، خلوص و کیفیت لایه‌های پایه سیلیکاتی و کربن شبه-الماسی مورد مطالعه قرار گرفتند و شرایط بهینه به دست آمده است. [۱۷-۱۰] هدف این کار پژوهشی، بررسی میزان تغییرات ثوابت اپتیکی لایه‌های سیلیکاتی در شرایط بهینه با افزودن شار گاز استیلن در ترکیب گازی پلازما است.

لایه‌های نازک بر پایه اکسید سیلیسیوم، کاربردهای بسیار متعددی در صنایع مختلف دارند. این پوشش‌ها به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فردی از قبیل جذب اپتیکی کم و همچنین ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک کم کاربردهای وسیعی به ویژه در صنعت اپتیک و اپتوالکترونیک دارند [۴-۱]. ضریب شکست و ثابت دی-الکتریک لایه‌ی اکسید سیلیسیوم خالص و چگال به ترتیب برابر ۱/۴۵ و ۴.۰ است. پوشش‌های مورد نیاز صنعت اپتیک و اپتوالکترونیک، به عنوان مثال در ابزارهای اپتیکی از قبیل فیلترها، تشدید کننده‌ها، موجبرها، بلورهای فتونیک، سلول‌های خورشیدی، سنسورهای نوری و دیودهای نوری، باید دارای کیفیت بسیار بالا و سطحی بسیار یکنواخت، همگن و با زبری بسیار پایین باشند. روشی که به منظور تولید چنین پوشش‌هایی انتخاب می‌گردد، علاوه بر قابلیت تولید پوشش با کیفیت لازم اپتیکی، باید بتواند ویژگی‌های اپتیکی کاملاً مشخصی را با خطای بسیار کمی برای این پوشش‌ها ایجاد کند. از جمله این ویژگی‌ها ضریب شکست، میزان جذب اپتیکی و ضخامت است.

تا کنون مطالعات زیادی در رابطه با بهبود خواص لایه‌های کربنی با تزریق اکسیژن و سیلیسیوم صورت گرفته است [۵]. لایه‌های نازک کربنی شبه‌الماسی (DLC) به علت دارا بودن سختی بالا و همچنین به علت مقاومت به سایش و خوردگی بالایی که دارند خواص مکانیکی مطلوبی برای بسیاری از کاربردهای صنعتی ایجاد می‌کنند. همچنین، نشان داده شده است که افزودن ترکیبات سیلیکاتی به لایه‌های کربن شبه‌الماسی موجب افزایش چسبندگی، کاهش تنش، کاهش ضریب شکست و افزایش شفافیت این لایه‌ها می‌گردد [۵-۷]. از طرفی تعدادی از محققین در تحقیقات

## مواد و روش آزمایش

(Nanosurf) در مد تماسی استفاده شد. تصویربرداری‌های AFM در ابعاد  $3\mu m \times 3\mu m$  انجام شد. در هر تصویر ۲۵۶ خط و در هر خط ۲۵۶ نقطه اسکن شده است. نیروی اعمالی به مقدار ثابت به اندازه‌ی ۲۰ nN تنظیم شده است. دقت این دستگاه در راستای محور Z در حدود ۰/۰۵ نانومتر و در راستای xy در حدود ۰/۱ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱. شماتیک از چیدمان آزمایش.

## نتایج و بحث

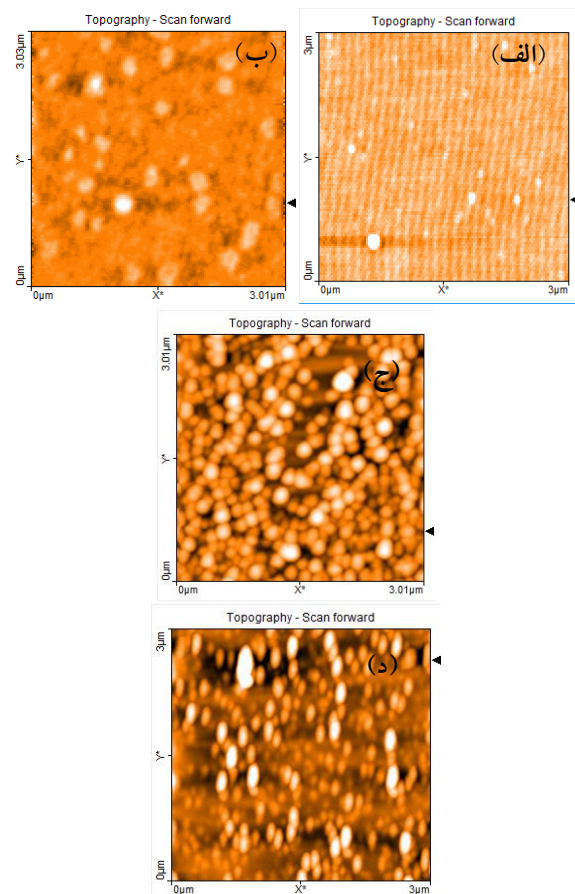
ریخت شناسی سطحی لایه‌های تولید شده با شارهای مختلف گاز استیلن در شکل‌های ۲(الف) تا ۲(د) با تصاویر دو بعدی مشخصه‌یابی AFM نشان داده شده است. همچنین به منظور مقایسه، ریخت‌شناسی سطح لایه‌های آلی-سیلیکاتی تولید شده بدون حضور گاز استیلن و با شار ۲۰۰ sccm و ۵۰ sccm گاز اکسیژن در شکل‌های ۳(الف) و ۳(ب) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۲ پیدا است، با افزایش شار استیلن در ترکیب گازی پلاسما، مقدار توده‌های انباشت شده روی سطح افزایش یافته، ولی ابعاد این توده‌ها تقریباً ثابت است. در حالی که در شکل ۳ به وضوح دیده می‌شود که با کاهش شار اکسیژن، اندازه

لایه‌های سیلیکای آلاینده با کربن ( $C-SiO_x$ ) به روش پلیمریزاسیون پلاسمایی با به کارگیری از دستگاه پلاسمایی کوپل خازنی در فرکانس رادیویی ۱۳.۵۶ مگاهرتز، روی زیرلایه‌های سیلیسیوم نوع P پوشش‌دهی شدند. شماتیک از چیدمان آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است. زیرلایه‌ها درون محفظه خلأ روی الکتروود توان شده که به دستگاه آب‌گرد مجهز است، قرار داده شدند. روی این الکتروود یک ولتاژ بایاس منفی خودبه-خودی القا می‌شود. محفظه توسط دستگاه‌های تخلیه مکانیکی دورانی خلأ شد. سپس ترکیب گازی مورد استفاده برای تشکیل پلاسما،  $TEOS-O_2-C_2H_2$  وارد محفظه شد که در آن  $O_2$ ، گاز اکسیژن، یک گاز اکسید کننده است. گاز TEOS، بخار یک مایع آلی-سیلیکاتی است که به عنوان پیش‌ماده سیلیسیوم با شار ثابت ۵ sccm استفاده شد.  $C_2H_2$ ، گاز استیلن، نیز به عنوان پیش‌ماده کربن به کار گرفته شد که شار آن از مقدار ۰ تا ۴۰ sccm تغییر داده شده است. شار گازها توسط دستگاه‌های کنترل کننده شار جرمی (MKS) تنظیم شدند. شار بخار TEOS توسط دستگاه تبخیر کنترل شد. همچنین، فشار پایه محفظه حدود ۰.۵ mtorr، توان اعمال شده‌ی RF به اندازه ۱۵۰ وات و فشار کاری فرآیند ۶۰ mtorr تنظیم شد. مدت زمان فرآیند پوشش‌دهی در همه آزمایش‌ها، ۵ دقیقه ثابت بود. ضخامت، ضریب شکست و ضریب جذب لایه‌ها با استفاده از دستگاه بیضی‌سنجی طیفی (مدل SE800) مشخصه‌یابی شدند. خواص اپتیکی لایه‌ها به صورت طیفی و در محدوده ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر اندازه-گیری شدند. همچنین، به منظور مطالعه‌ی ریخت‌شناسی و بررسی زبری سطح لایه‌ها از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (مدل Easyscan2 Flex-AFM، شرکت

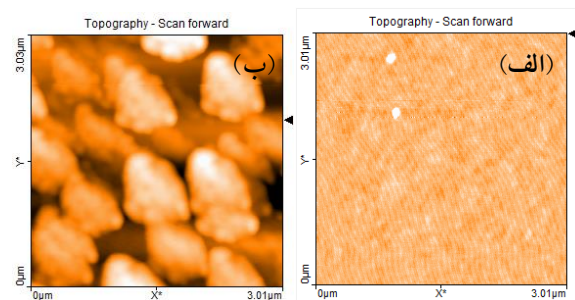
TEOS، یک ترکیب آلی-سیلیکاتی است که از ۴ طرف با اتم‌های اکسیژن پیوند داشته و هر کدام از این اتم‌های اکسیژن نیز با گروه‌های آلی آلکالی ( $C_2H_5$ ) پیوند دارد. نمایی از ساختار این مولکول در شکل ۴ نشان داده شده است.

مولکول‌های TEOS در فضای میانی پلاسما (حجم پلاسما) تجزیه می‌شود. هر چه درجه یونیزاسیون پلاسما بیشتر باشد، پیوندهای آلی بیشتری شکسته شده و مولکول‌های TEOS به فرگمت‌های کوچک‌تر تجزیه می‌شوند. مولکول‌های TEOS در فضای میانی پلاسما از طریق دو فرآیند می‌توانند تجزیه شوند: (۱) فرآیند برخورد الکترونی و (۲) فرآیند اکسیداسیون [۱۸]. الکترون‌های پر انرژی با برخورد با مولکول‌های خنثی شامل مولکول‌های استیلن، اکسیژن و همچنین TEOS آن‌ها را تجزیه کرده و به گونه‌های مختلفی از قبیل مولکول‌ها و اتم‌های برانگیخته و یون‌های مثبت و منفی تبدیل می‌کند. از طرفی گونه‌های فعال اتمی و یونی اکسیژن نیز با واکنش دادن با مولکول‌ها و فرگمت‌های TEOS می‌توانند آن‌ها را به فرگمت‌های کوچک‌تر تجزیه کنند [۱۸ و ۱۹]. در منطقه غلاف پلاسمایی که بین ناحیه حجمی پلاسما و سطح زیرلایه قرار می‌گیرد، گونه‌های فعال اتمی و یون‌های مثبت به سمت سطح زیرلایه هدایت می‌شوند که در این میان یون‌های مثبت به دلیل وجود یک میدان در ناحیه غلاف به سمت سطح زیرلایه شتاب گرفته و در واقع این سطح را بمباران می‌کنند. فرگمت‌های مولکول‌های TEOS و استیلن که جذب سطح زیرلایه شدند با یکدیگر نیز پیوند برقرار کرده و با ادامه‌ی این روند، لایه آلی-سیلیکاتی  $C-SiOx$  رشد می‌کند.

توده‌های انباشت شده روی سطح افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است.



شکل ۲. تصویر دو بعدی AFM از سطح لایه‌های کربن-سیلیکاتی تولید شده با شارهای مختلف گاز استیلن، (الف) ۱۰ sccm، (ب) ۲۰ sccm، (ج) ۳۰ sccm و (د) ۴۰ sccm

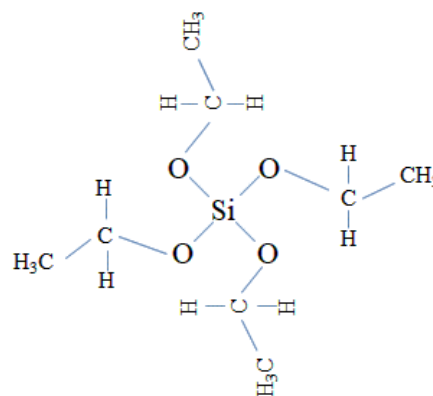


شکل ۳. تصویر دو بعدی AFM از سطح لایه‌های سیلیکاتی تولید شده با شارهای اکسیژن، (الف) ۲۰۰ sccm و (ب) ۵۰ sccm

به منظور شرح این نتایج ابتدا فرآیند تشکیل و رشد لایه را در پلاسمای  $TEOS-O_2-C_2H_2$  بررسی می‌کنیم. مولکول

و در نتیجه لایه آلی-سیلیکاتی از پیوند برقرار کردن فرگمت‌های بزرگتر با شاخه‌های آلی بیشتر تولید می‌شود. از آنجا که این فرگمت‌های جذب شده دارای پیوندهای ناخالصی ارگانیکی هستند، در اثر تجمع این فرگمت‌ها و ایجاد زنجیره‌های آلی، لایه با ساختاری پلیمری تشکیل می‌شود. با به هم پیوستن این زنجیره‌های پلیمری، ساختارهای توده‌ای متمرکز در کنار یکدیگر ایجاد می‌گردد. در حالی که در شار ۲۰۰ sccm اکسیژن، لایه سیلیکاتی در اثر پیوند برقرار کردن فرگمت‌هایی تولید می‌گردد که تا حد زیادی شاخه‌های آلکالی و پیوندهای ناخالصی آن کاهش یافته است و تنها دارای پیوندهای سیلیسیوم با اکسیژن هستند. به این ترتیب در این حالت لایه سیلیکا با ناخالصی کمتر و نظم ساختاری بیشتر رشد می‌کند. به طوری که توده‌های متمرکز ناشی از زنجیره‌های پلیمری در تصویر AFM در این نمونه مشاهده نمی‌گردد.

با توجه به جدول ۱ در رابطه با نمونه‌های Silica-200 تا C-SiO<sub>x</sub>-40، لایه‌ها با شارهای مختلف استیلن از ۰ تا ۴۰ sccm تولید شدند که در آن توان اعمالی و شار اکسیژن ثابت بوده است. بنابراین طبق فرآیند رشد که توضیح داده شد، نرخ فرآیندهای برخورد الکترونی و اکسیداسیون برای تجزیه مولکول‌های TEOS ثابت است و افزایش شار استیلن موجب افزایش نرخ برقراری پیوندهای کربنی و همچنین پیوندهای آلی در ترکیب لایه می‌گردد. با توجه به اینکه با افزایش شار استیلن ابعاد توده‌ها رشد زیادی نداشته است و فقط چگالی توزیع آن در سطح افزایش می‌یابد می‌توان گفت برخلاف شرایطی که در آن شار اکسیژن کمتر است، در این وضعیت زنجیره‌های پلیمری بلندی ایجاد نشده و لایه ساختار پلیمری پیدا نمی‌کند. شایان ذکر است، با توجه به اینکه گاز استیلن در شرایط بهینه به ترکیب گازی پلازما افزوده شده است، به ویژه به دلیل چگالی توان کافی در فضای میانی پلازما



شکل ۴. شماتیکی از ساختار شیمیایی مولکول TEOS.

با ثابت بودن توان اعمالی، درجه یونیزاسیون تقریباً ثابت است. بنابراین چگالی تعداد الکترون‌ها نیز ثابت بوده و آهنگ فرآیند برخورد الکترونی نیز تغییر نخواهد کرد [۱۸]. منظور از درجه یونیزاسیون، مرتبه بزرگی ضریب یونیزاسیون است که به شدت تحت تأثیر توزیع انرژی الکترون‌ها (یا دمای الکترون‌ها،  $T_e$ ) است. رابطه ضریب یونیزاسیون با معادله زیر داده می‌شود [۱۹]:

$$k_i(T_e) = \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m}} \sigma_0 \exp\left(-\frac{1}{T_e}\right)$$

که در آن  $T_e$  دمای الکترون،  $m$  جرم الکترون و  $\sigma_0$  سطح مقطع اتمی هندسی است که به نوع یا ترکیب گازی وابسته است. در پلازما، پتانسیل لازم برای یونیزاسیون کمتر از میانگین انرژی الکترون‌ها است. میدان یا توان اعمالی تعیین کننده میزان انرژی یا دمای الکترون‌ها است و تغییر نسبت شار گازها در ترکیب گازی پلازما تأثیر بسیار کمتری در مرتبه یونیزاسیون خواهد داشت. [۱۹] به همین دلیل می‌توان گفت در این آزمایش‌ها با ثابت بودن توان اعمالی، درجه یونیزاسیون تقریباً ثابت است.

از طرفی با کاهش شار اکسیژن، چگالی تعداد گونه‌های فعال اکسیژنی کاهش می‌یابد و در نتیجه آهنگ تجزیه مولکول‌های TEOS با فرآیند اکسیداسیون کاهش می‌یابد

جدول ۱. شرایط آزمایش و مقادیر زبری سطح لایه‌های سیلیکاتی و

لایه‌های C-SiO<sub>x</sub>

کد نمونه	توان اعمالی (وات)	شار استیلن (sccm)	اکسیژن شار (sccm)	زبری سطح (نانومتر)	خطای زبری (نانومتر)
Silica-50	۱۵۰	۰	۵۰	۸.۳	۰.۱
Silica-200	۱۵۰	۰	۲۰۰	۰.۱۰	۰.۰۱
C-SiO <sub>x</sub> -10	۱۵۰	۱۰	۲۰۰	۰.۱۳	۰.۰۳
C-SiO <sub>x</sub> -20	۱۵۰	۲۰	۲۰۰	۰.۱۵	۰.۰۲
C-SiO <sub>x</sub> -30	۱۵۰	۳۰	۲۰۰	۲.۳	۰.۰۵
C-SiO <sub>x</sub> -40	۱۵۰	۴۰	۲۰۰	۵.۳	۰.۰۵

نتایج زبری لایه‌ها در این کار پژوهشی برخلاف نتایج تحقیقات مرجع [۲۱] است که در آن لایه‌های ترکیبی سیلیکا-کربن به روش مشابه با کار حاضر یعنی پلیمریزاسیون پلاسمایی با استفاده از دستگاه PECVD تولید شدند. در تحقیق مذکور نتایج بررسی زبری لایه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت گاز هیدروکربنی (متان) در ترکیب گازی پلاسما، زبری لایه‌ها کاهش می‌یابد. علت این امر به دلیل تفاوت در اندازه مونومرهای بخار ماده آلی-سیلیکاتی و گاز هیدروکربنی در این دو تحقیق است. در تحقیق مذکور از ماده آلی-سیلیکاتی HMDSO (O[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) استفاده شد که اندازه مونومر آن بزرگتر از مونومر TEOS (Si[OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>) است و دارای شاخه-های آلكالی بیشتری است. در این تحقیق، افزایش غلظت متان با کاهش غلظت بخار ماده آلی-سیلیکاتی همراه است و این امر موجب تضعیف فرآیند تجزیه مونومرهای آلی-سیلیکاتی و در نتیجه افزایش بی‌نظمی ساختاری لایه و افزایش زبری لایه می‌گردد.

شکل ۶ نمودار تغییرات آهنگ رشد لایه را بر حسب شار گاز استیلن در ترکیب گازی پلاسما نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار می‌توان دید با افزایش شار گاز استیلن،

برای شکسته شدن پیوندهای آلكالی، بنابراین همراه با تجزیه کامل مونومرهای TEOS، مونومرهای استیلن نیز به خوبی تجزیه شده و پیوندهای C-H آن شکسته می‌شوند و می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای ناخالصی در لایه سیلیکاتی تنها می‌تواند به دلیل پیوندهای C=C باشد. به این ترتیب، افزایش شار استیلن موجب می‌شود تا پیوندهای کربن با کربن (C=C) بیشتری در ترکیب لایه شرکت کند. در نتیجه لایه سیلیکاتی با ساختار نسبتاً منظم با ترکیب‌های کربنی ایجاد می‌گردد. این شرایط می‌تواند موجب تمایل به گرافیتی شدن لایه و در نتیجه تغییر خواص اپتیکی و همچنین بهبود خواص مکانیکی لایه سیلیکاتی گردد [۸ و ۹]. در بخش‌های بعدی تغییر خواص اپتیکی این لایه‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

به منظور بررسی زبری سطح لایه‌ها، تصاویر مربوط به مشخصه‌یابی ریخت‌شناسی خطی از نمونه‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همچنین مقادیر زبری لایه‌ها از جذر میانگین مربع پستی‌ها و بلندی‌ها (S<sub>q</sub>) برگرفته از داده‌های AFM مربوط به سطح 3 μm × 3 μm در جدول ۱ آورده شده است.

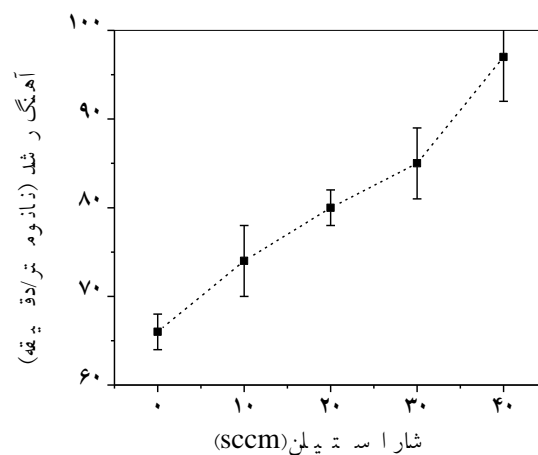
تغییرات پستی و بلندی‌های مربوط به سطح لایه‌های اکسید سیلیسیوم که بدون حضور گاز استیلن لایه‌نشانی شده‌اند و همین طور مقدار زبری آن‌ها به وضوح نشان‌دهنده این است که لایه تولید شده در شار اکسیژن کمتر، دارای زبری کمتر است. همچنین با افزایش شار استیلن در ترکیب گازی پلاسما زبری لایه‌ها افزایش یافته است. مقادیر زبری با فرآیند تجزیه مولکول‌ها و رشد لایه که در بخش قبل شرح داده شد، همخوانی دارد و در هر دو مورد، یعنی با کاهش اکسیژن و افزایش شار استیلن، نظم ساختاری سیلیکاتی به هم خورده و در نتیجه زبری سطح افزایش می‌یابد.



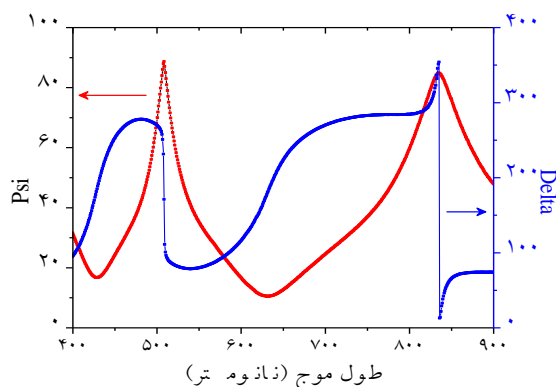
در حالی که در تحقیق حاضر آهنگ رسوب‌گذاری بیشتر و در محدوده ۶۶ تا ۹۷ نانومتر بر دقیقه است که از هر دو مورد فوق بیشتر است. این به ۲ دلیل می‌تواند باشد: (۱) گاز هیدروکربنی که در این پژوهش استفاده شده است یعنی استیلن دارای پیوند دوگانه کربن-کربن است که موجب افزایش آهنگ رسوب‌گذاری ترکیبات کربنی می‌گردد. به عنوان مثال Hassan و دیگران [۲۲] در تحقیق خود نشان دادند که در روش RF-PECVD آهنگ انباشت لایه DLC با استفاده از استیلن حدود ۳ تا ۴ برابر آهنگ انباشت لایه با استفاده از متان است. (۲) در مقایسه‌ی تحقیق حاضر با تحقیق اول، می‌توان گفت وجود اکسیژن در ترکیب گازی و همچنین بیشتر بودن عنصر اکسیژن در مونومر TEOS نسبت به HMDSO، موجب تقویت فرآیند تجزیه و فعال شدن مونومرها و در نتیجه افزایش آهنگ رسوب‌گذاری می‌شود.

داده‌های خام دستگاه بیضی‌سنجی، مقادیر طیفی Psi و Delta هستند که این مقادیر مربوط به بیضی‌گون اپتیکی لایه‌ها است و تحت زاویه ۷۰ درجه پرتو فرودی از لایه‌های انباشت شده روی بستر سیلیسیومی ثبت شده‌اند. برای اندازه‌گیری ثابت‌های اپتیکی لایه‌های تولید شده از قبیل ضریب شکست، ضریب جذب و همچنین ضخامت از مدل سه لایه‌ای هوا/لایه کوشی/سیلیسیوم برای مدل-ساز داده‌های خام دستگاه استفاده شده است. منظور از لایه کوشی، استفاده از رابطه کوشی برای لایه آلی-سیلیکاتی است. اغلب برای لایه‌های سیلیکاتی و به طور کل برای لایه‌های با شفافیت بالا از این رابطه برای برآزش استفاده می‌شود [۲۳ و ۲۴]. شکل ۷ مقادیر طیفی Psi و Delta مربوط به لایه کربن-سیلیکای تولید شده با ۳۰ sccm گاز استیلن را نشان می‌دهد. مقادیر طیفی ضریب شکست‌های مدل‌سازی شده مربوط به نمونه‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است.

آهنگ رشد لایه افزایش می‌یابد. از آنجا که گاز هیدروکربنی استیلن دارای اتم‌های کربن است و به ویژه اینکه در آن اتم‌های کربن با یکدیگر پیوند دارند، با افزایش شار آن، ماده اولیه برای تولید ترکیبات کربنی افزایش می‌یابد. نکته حایز اهمیت در اینجا این است که با توجه به ثابت بودن شار TEOS منبع تولید ترکیب اکسید سیلیسیوم ثابت است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت با افزایش شار گاز استیلن، علاوه بر افزایش آهنگ رسوب‌گذاری، میزان ترکیبات کربنی در ترکیب لایه نیز افزایش می‌یابد. نتایج آهنگ رسوب‌گذاری این تحقیق را با آهنگ رسوب‌گذاری لایه‌های ترکیبی کربن-سیلیکا در دو تحقیقی که در آن از همین روش ولی از ترکیب‌های گازی متفاوتی استفاده شده است، مقایسه می‌کنیم. در تحقیق اول از ترکیب HMDSO و متان استفاده شده است که محدوده تغییر آهنگ رسوب‌گذاری بین ۸ تا ۵۰ نانومتر بر دقیقه بود و در تحقیق دوم که از ترکیب گاز سایلن (SiH<sub>4</sub>)، اکسیژن و متان استفاده شد محدوده تغییرات مذکور بین ۰.۱ تا ۰.۵ نانومتر بر دقیقه بوده است.

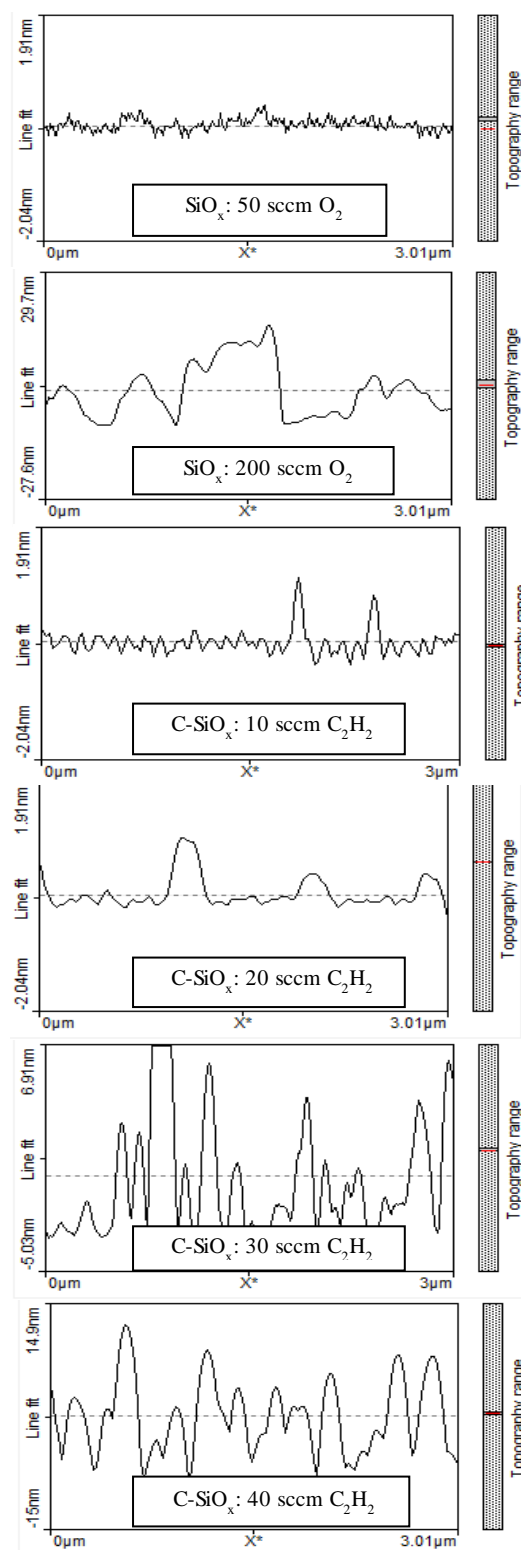


شکل ۵: تصاویر مربوط به مشخصه‌یابی ریخت‌شناسی خطی از لایه‌های سیلیکایی تولید شده در ۲۰۰ sccm و ۵۰ sccm و لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> تولید شده با شار استیلن ۱۰ تا ۴۰ sccm



شکل ۷. مقادیر طیفی Psi و Delta مربوط به لایه C-SiO<sub>x</sub> تولید شده با ۳۰ sccm گاز استیلن.

شکل ۹، نمودار تغییرات ضریب شکست مربوط به طول موج ۶۳۳ نانومتر برای لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> بر حسب شار گاز استیلن و مقایسه آن‌ها با ضریب شکست لایه SiO<sub>x</sub> تولید شده با ۵۰ sccm اکسیژن نشان داده شده است. با توجه به این نمودار با افزایش شار گاز استیلن ضریب شکست لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> افزایش می‌یابد. با توجه به نتیجه آهنگ رسوب گذاری، در مقادیر بیشتر گاز استیلن لایه سیلیکاتی به لایه با ترکیب سیلیکای آلاینده با کربن متمایل می‌گردد که میزان کربن در آن افزایش می‌یابد و از آنجا که پیوندهای کربن-کربن، C=C، دارای قطبش‌پذیری بیشتری نسبت به پیوندهای ساختاری اکسید سیلیسیوم (یعنی سیلیسیوم با اکسیژن، Si-O) است [۲۵]، دلیل افزایش ضریب شکست با افزایش شار استیلن، افزایش پیوندهای کربنی و به ویژه پیوندهای دوگانه کربن-کربن در ترکیب لایه است. از طرفی با توجه به فرآیند توضیح داده شده در بخش‌های قبل با کاهش شار اکسیژن، مقادیر ناخالصی‌های آلی و از آن جمله کربن، در ترکیب لایه افزایش می‌یابد و این رخداد موجب افزایش ضریب شکست لایه سیلیکای تولید شده با ۵۰ sccm اکسیژن نسبت به لایه سیلیکای تولید شده با ۲۰۰ sccm اکسیژن می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که لایه‌های کربنی که به



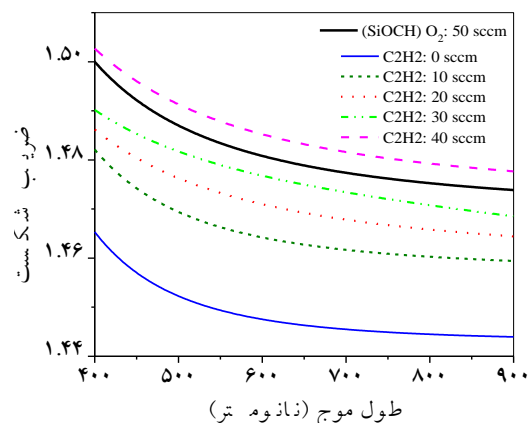
شکل ۶. تغییرات آهنگ رشد لایه‌های C-SiO<sub>x</sub>.



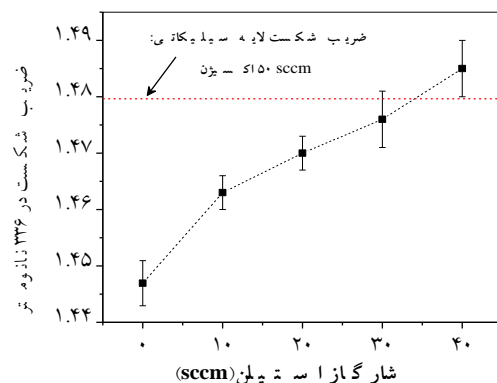
در تحقیق حاضر، از آنجا که ضریب شکست لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> تغییر بسیار کمی نسبت به لایه سیلیکای خالص و چگال داشتند می‌توان پیش بینی کرد که درصد کربن در لایه‌ها بسیار کم است و برای تخمین کمی این مقدار می‌توان ضریب شکست لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> را با لایه سیلیکاتی تولید شده با ۵۰ sccm شار اکسیژن مقایسه کرد. در مورد لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> عامل افزایش ضریب شکست لایه‌ها با افزودن شار استیلن، زیاد شدن پیوندهای کربنی است. در حالی که عامل افزایش ضریب شکست در لایه سیلیکای رشد یافته با ۵۰ sccm شار اکسیژن (در مقایسه با لایه سیلیکای چگال، رشد یافته با ۲۰۰ sccm اکسیژن) به دلیل مجموع پیوندهایی است که قطبش‌پذیری بیشتری نسبت به پیوندهای ساختاری سیلیکا (یعنی Si-O) دارند. در این بین به جز پیوندهای کربنی، پیوندهای O-H نیز سهم دارند [۲۹ و ۳۰]. بنابراین با مقایسه طیف ضریب شکست لایه C-SiO<sub>x</sub> رشد یافته با ۴۰ sccm استیلن با لایه سیلیکای رشد یافته با ۵۰ sccm اکسیژن می‌توان دید که این دو مقدار ضریب شکست تقریباً یکسان است و می‌توان نتیجه گرفت درصد کربن در لایه C-SiO<sub>x</sub> رشد یافته با ۴۰ sccm استیلن حداکثر ۵٪ است و برای بقیه لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> کمتر از ۵٪ است.

به منظور بررسی شفافیت لایه‌ها، میزان ضریب جذب اپتیکی آن‌ها اندازه‌گیری شده است. تغییرات درصد جذب اپتیکی لایه‌های مربوط به نمونه‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مقادیر جذب در این نمودار مربوط به طول موج ۶۳۳ نانومتر است. با توجه به این نمودار با افزایش شار گاز استیلن، جذب اپتیکی لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> افزایش می‌یابد که علت آن گرافیتی شدن لایه سیلیکاتی در اثر پیوندهای کربن-کربن در ترکیب لایه با افزایش شار گاز استیلن در ترکیب پلازما است. در حالی که میزان افزایش جذب اپتیکی لایه SiO<sub>x</sub> که با ۵۰ sccm اکسیژن رشد داده شده

روش PECVD تولید می‌شوند دارای ضریب شکست بین ۱.۸ تا ۲.۷ است [۲۶]. از طرفی لایه سیلیکای چگال دارای ضریب شکست ۱.۴۵ است [۱۲]. در مورد لایه ترکیبی کربن-سیلیکا طبق گزارش دو مقاله [۲۷]، [۲۸] که از روش PECVD و به ترتیب از ترکیب گازی HMDSO/CH<sub>4</sub> و SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> استفاده کردند، ضریب شکست لایه‌های با ۵۰٪ کربن به ترتیب حدود ۲.۰ و ۱.۷ به دست آمده است.



شکل ۸. مقادیر طیفی ضریب شکست‌های مدل‌سازی شده مربوط به لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> تولید شده با شارهای مختلف گاز استیلن و لایه سیلیکا تولید شده با شار ۵۰ sccm و ۲۰۰ sccm اکسیژن.



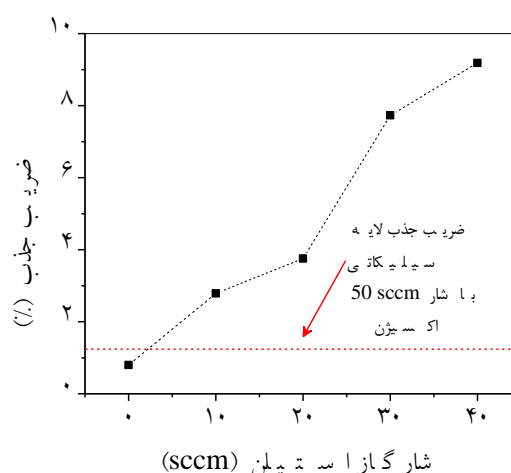
شکل ۹. نمودار تغییرات ضریب شکست مربوط به طول موج ۶۳۳ نانومتر برای لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> بر حسب شار گاز استیلن و مقایسه آن‌ها با ضریب شکست لایه SiO<sub>x</sub> تولید شده با ۵۰ sccm اکسیژن.

سیلیکا، اثر کاهش شار اکسیژن نیز در تولید لایه‌های سیلیکاتی مقایسه شده است. با بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها نشان داده شد با افزایش شار گاز استیلن و همچنین کاهش شار اکسیژن در ترکیب گازی پلاسما، زبری لایه‌ها از ۰.۱ نانومتر به ترتیب به مقادیر ۵.۳ nm و ۸.۳ nm افزایش یافته است. نتایج بررسی آهنگ رشد لایه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش شار استیلن، آهنگ رشد لایه از ۶۶ nm/min تا ۹۷ nm/min افزایش می‌یابد و چون غلظت پیش‌ماده کربنی افزایش یافته است می‌توان پیش‌بینی کرد که به طور هم‌زمان با افزایش آهنگ رشد، میزان ترکیبات کربنی در ساختار لایه سیلیکای آلاینده با کربن نیز افزایش می‌یابد. آزمون EDS نشان داد که درصد عناصر کربن برای لایه‌های تولید شده با شار اکسیژن به مقدارهای ۰ sccm و ۲۰۰ sccm به ترتیب حدود ۵٪ و ۱۰٪ می‌باشد. همچنین، نتایج مشخصه‌یابی بیضی‌سنجی نشان می‌دهد که افزایش غلظت گاز استیلن در ترکیب گازی پلاسما، موجب افزایش ضریب شکست لایه‌ها از ۱.۴۴۷ تا ۱.۴۸۵ شده است. که دلیل آن افزایش غلظت ترکیبات کربنی در لایه‌های سیلیکای آلاینده با کربن است و اینکه پیوندهای کربن-کربن (C=C) دارای قطبش‌پذیری بیشتری نسبت به پیوندهای ساختاری اکسید سیلیسیوم هستند. در نهایت بررسی ضریب جذب اپتیکی لایه‌ها نشان داد که با افزایش شار گاز استیلن، جذب اپتیکی لایه‌های کربن-سیلیکا از ۰.۸ تا ۹.۲ افزایش می‌یابد که علت آن گرافیتی شدن لایه سیلیکاتی است.

#### سپاسگزاری

این کار پژوهشی از طرف صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) مورد حمایت مالی قرار گرفته است.

است، نسبت به لایه‌های کربن-سیلیکا بسیار کم بوده است که احتمالاً دلیل این امر به این علت است که علی‌رغم اینکه در این مورد نیز پیوندهای ارگانیکی و کربنی وجود دارد ولی شانس وجود پیوندهای کربن-کربن در ترکیب لایه نسبت به لایه‌های کربن-سیلیکا کمتر است. چون برای تولید لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> منبع گازی هیدروکربنی استفاده می‌شود که در آن اتم‌های کربن با یکدیگر پیوند دارند و با تشکیل پلاسما درصدی از آنها بدون تجزیه جذب لایه در حال رشد می‌شوند.



شکل ۱۰. تغییرات درصد جذب اپتیکی لایه‌های C-SiO<sub>x</sub> بر حسب شار گاز استیلن و مقایسه آن‌ها با درصد جذب اپتیکی لایه SiO<sub>x</sub> تولید شده با ۵۰ sccm اکسیژن.

#### نتیجه‌گیری

لایه نازک سیلیکاتی و سیلیکای آلاینده با کربن به روش پلیمریزاسیون پلاسمایی و با به کارگیری دستگاه پلاسمایی کوپل خازنی در فرکانس رادیویی روی بسترهای سیلیسیومی تولید شدند. به منظور ترکیب لایه‌های سیلیکاتی با کربن از پیش‌ماده استیلن با مقادیر مختلف شار ۰ sccm تا ۴۰ sccm استفاده شده است. به منظور درک بهتر اثر تغییر شار گاز استیلن بر فرآیند رشد لایه‌های کربن

11. Marzieh Abbasi-Firouzjah, Babak Shokri, Characterization of Fluorinated Silica Thin Films with Ultra-Low Refractive Index Deposited at Low Temperature, *Thin Solid Films*, 577, 2015, 67-73.

12. M. Abbasi-Firouzjah, B. Shokri, Characteristics of ultra low-k nanoporous and fluorinated silica based films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 214102-7.

13. M. Abbasi Firouzjah and B. Shokri "Deposition of high transparent and hard optical coating by tetraethylorthosilicate plasma polymerization" *Journal of Thin solid films*, 698, (2020) 137857.

14. S.I. Hosseini, B. Shokri, M. Abbasi Firouzjah, S. Kushki, and M. Sharifian, "Investigation of the properties of diamond-like carbon thin films deposited by single and dual-mode plasma enhanced chemical vapor deposition", *Journal of Thin Solid Film*, 519, 3090-3094 (2011).

15. S.I. Hosseini, Z.Javaherian, D. Minai-Tehrani, R. Ghasemi, Z. Ghaempanah, M. Abbasi Firouzjah, B. Shokri, "Antibacterial properties of flourinateddiamond-like carbon films deposited by direct and remote plasma", *Journal of Material letters*, 188, 84-87, (2017).

۱۶. نسیمه صابری، مرضیه عباسی فیروزجاه، سید ایمان حسینی، بابک شکری، بررسی اثر ضخامت بر مقاومت الکتریکی لایه‌های لایه‌نشانی شده با دو گاز استیلن و متان به روش رسوب‌گذاری بخار شیمیایی پلاسمایی، بیستمین همایش ملی مهندسی سطح، ۱۵ تا ۱۷ بهمن ۹۸.

۱۷. سید ایمان حسینی، سعید کوشکی، مرضیه عباسی فیروزجاه، بابک شکری، "بررسی تأثیر پارامترهای پلاسما بر روی فیلم‌های نازک کربنی شبه الماسی"، *کنفرانس فیزیک ایران*، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ۲۳-۲۰، ۱۳۸۹.

18. P.J. Stout, M.J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2562.

19. K. Takizawa, Y.Mori, N.Miyatake, K.Murata, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3605-3609.

20. A. Fridman, L.A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering* (second edition), CRC Press, Taylor & Francis, (2011).

21. D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Kaczorowski, W. Szymanski, L. Kolodziejczyk, M. Clapa, P. Niedzielski, Influence of the

## منابع

1. Y.C. Tsai, J. Shieh. Growing invisible silica nanowires on fused silica plates provides highly transparent and superwetting substrates, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 619-625.
۲. مظفری نیا رضا، ارزیابی ضریب شکست نور در لایه‌های نازک سیلیکا، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۵(۱۳۸۸) ۴۱-۴۸.
3. V. Hody-Le Caër, E. De Chambrier, S. Mertin, M. Joly, M. Schaer, J.L. Scartezini, A. Schüler, Optical and morphological characterisation of low refractive index materials for coatings on solar collector glazing, *Renew. Energ.* 53 (2013) 27-34.
۴. بهاری علی و فدایی سیده مژده، ویژگی‌های نانو ساختار نقره/اکسید سیلیکون، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۸(۱۳۸۸) ۴۱-۴۷.
۵. هاشم‌زاده یاسر، صالحی مهدی، پنجه‌پور مسعود، باقری روح‌اله، هاشم‌زاده فاطمه، بهبود خواص سایشی پوشش‌های شفاف خودرو با افزودن نانو سیلیکای رسوبی، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۱۰(۱۳۹۳) ۴۷-۵۳.
6. L.K. Randeniya, A. Bendavid, P.J. Martin, Md.S. Amin, E.W. Preston, F.S. Magdon, Ismail, S. Coe, Incorporation of Si and SiOx into diamond-like carbon films: impact on surface properties and osteoblast adhesion, *Acta. Biomater.* 5 (2009) 1791-1797.
7. A.S. Chau, X.H. Jiang, P. Pokorný, D.G.Piliptsov, A.V. Rogachev, Improving the mechanical property of amorphous carbon films by silicon doping, *Diam. Relat. Mater.* 82 (2018) 137-142.
۸. صالحی مژگان، اسحاقی اکبر، آقایی عباسعلی، ارزیابی پایداری شیمیایی نانو پوشش کربن شبه‌الماسی لایه‌نشانی شده بر زیرلایه پلیمری پلی‌کربنات در برابر استون و هیدروکسید سدیم، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۱۵(۱۳۹۸) ۱-۹.
9. M. Noborisaka, H. Kodama, S. Nagashima, A. Shirakura, T. Horiuchi, T. Suzuki, Synthesis of transparent and hard SiOC(-H) thin films on polycarbonate substrates by PECVD method, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2581-2584.
10. M. Abbasi-Firouzjah, S. I. Hosseini, M. Shariat, B. Shokri, The effect of TEOS plasma parameters on the silicon dioxide deposition mechanisms, *J. Non-Cryst. Solids* 368 (2013) 86-92.

enhanced chemical vapor deposition, Chin. Phys. Lett., 17 (2000) 912-914.

process parameters on the characteristics of silicon incorporated a-C:H:SiO<sub>x</sub> coatings, *Surface and Coatings Technology*, 271 (2015)112-118.

22. Hassan, Md Kamrul, Bimal Kumar Pramanik, and Akimitsu Hatta. "Electrical resistivities of the diamond-like carbon films fabricated from methane and acetylene using RF plasma." *New Diamond Front. Carbon Technol* 16.4 (2006): 211-219.

23. P. Uznanski, B. Glebocki, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, J. Zakrzewska, A.M. Wrobel, J. Balcerzak, J. Tyczkowski, Surface modification of silicon oxycarbide films produced by remote hydrogen microwave plasma chemical vapour deposition from tetramethyldisiloxane precursor, *Surf. Coat. Technol.* 350 (2018) 686–698.

24. H.G. Tompkins, J.N. Hilfiker, *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization*, Momentum Press, New York, 2015.

25. P.F. Wang, S.J. Ding, W. Zhang, J.Y. Zhang, J. T. Wang, W.L. Wei, FTIR characterization of fluorine doped silicon dioxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Chin. Phys. Lett.*, 17 (2000) 912-914.

26. G.F. Zhang, X. Zheng, L.J. Guo, Z.T. Liu and N.K. Xiu, Influence of deposition parameters on the refractive index and growth rate of diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology*, 64 (1994) 127-130.

27. L. Zajickova, V. Bursikova, V. Perinab, A. Mackova, J. Janca, Correlation between SiO<sub>x</sub> content and properties of DLC:SiO<sub>x</sub> films prepared by PECVD, *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 281–285.

28. J.C. Damasceno<sup>1</sup>, S.S. Camargo Jr., Plasma deposition and characterization of silicon oxide-containing diamond-like carbon films obtained from CH<sub>4</sub>:SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> gas mixtures, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1890–1897.

29. M.K. Bhan, J. Huang, D. Cheung, Deposition of stable, low k and high deposition rate SiF<sub>4</sub>-doped TEOS fluorinated silicon dioxide (SiOF) films, *Thin Solid Films* 308–309 (1997) 507-511.

30. P.F. Wang, S.J. Ding, W. Zhang, J.Y. Zhang, J. T. Wang, W.L. Wei, FTIR characterization of fluorine doped silicon dioxide thin films deposited by plasma