

بررسی پایداری و مکانیزم تخریب پوشش‌های ژرمانیوم-کربن در محیط مه نمکی

حسین جمالی، رضا مظفری‌نیا، اکبر اسحاقی، فاطمه سوسنی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۹۸/۰۵/۰۷ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۱/۱۶)

چکیده

در پژوهش حاضر، پوشش‌های ژرمانیوم-کربن ($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$) به وسیله فرایند رسوب‌دهی شیمیایی بخار به کمک پلاسما (PECVD) با استفاده از پیش‌ماده‌های گازی GeH_4 و CH_4 روی زیرلایه‌های سیلیسیومی و شیشه‌ای رسوب داده شدند. به منظور بررسی پایداری محیطی پوشش‌ها، از آزمون مه نمکی استفاده شد. به منظور مشخصه‌یابی ریزساختاری و پیوندی پوشش‌ها به ترتیب از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) و طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شد. بررسی کیفیت فیزیکی نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ ساعت قرارگیری در معرض مه نمکی، پایداری بسیار مناسب تمام پوشش‌های ژرمانیوم-کربن رسوب داده شده در شرایط مختلف را نشان داد؛ به گونه‌ای که هیچ اثری از کنده شدن، پوسته شدن، ترک برداشتن و تاول زدن روی نمونه‌ها مشاهده نشد. ارزیابی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی پوشش‌ها نیز این موضوع را اثبات کرد. تنها برای پوشش $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ غنی از کربن، بخش‌هایی از لبه‌های پوشش تخریب شد. سازوکار تخریب پوشش به صورت تاول زدن و توسعه ترک به واسطه نفوذ مولکول‌های آب به فصل مشترک آزاد پوشش/زیرلایه تشخیص داده شد.

واژه‌های کلیدی: ژرمانیوم-کربن، رسوب‌دهی شیمیایی بخار به کمک پلاسما، آزمون مه نمکی، پایداری محیطی.

Investigation of Stability and Degradation Mechanism of the Germanium-Carbon Coatings in Salt Fog Environment

Hossein Jamali, Reza Mozafarinia, Akbar Eshaghi, Fatemeh Sousani
Materials Engineering Department, Malek-Ashtar University of Technology

(Received 29 July 2019, accepted 4 April 2020)

Abstract

In the current study, the $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ coatings were deposited on silicon and glass substrates by a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process with a gas mixture of GeH_4 and CH_4 as the precursors. In order to evaluate the environmental stability of the coatings, the salt fog test was used. Microstructural investigation and bonding characterization of coatings were performed using a field emission scanning electron microscope (FESEM) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS), respectively. After 24 hours exposure to the salt fog, all of the germanium-carbon coatings are deposited under different conditions shows a very good stability; So that, there was no trace of detachment, peeling, cracking and blistering on the specimens. Scanning electron microscopic evaluations from the surface of the coatings also confirmed this. Only for the carbon-rich $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ coatings, some parts of the edges of the coating were degraded. The mechanism of degradation of the coatings was described as blistering and crack development due to the influence of water molecules on the interface of the coating/substrate.

Keywords: Germanium-carbon, Plasma enhanced chemical vapor deposition, Salt fog test, Environmental stability.

E-mail of Corresponding author: h.jamali@mut-es.ac.ir.

مقدمه

Ge:C، بین ۱/۶ تا ۴ متغیر باشد [۱۱]. اهمیت امکان تولید لایه‌هایی با ضرایب شکست متغیر از این نظر است که تولید یک پوشش با ضریب شکست مدرج پیوسته می‌تواند بازتاب را در محدوده گسترده‌ای از طول موج کاهش دهد. جدای از این، دسترسی به مواد فرسوخ مناسب با هر ضریب شکست دلخواهی امکان‌پذیر نیست. از این‌رو، استفاده از ماده $Ge_{1-x}C_x$ با امکان ارایه ضرایب شکست متغیر، یک رویکرد امیدبخش در زمینه طراحی و تولید پوشش‌های چندلایه نابازتابنده فرسوخ به شمار می‌رود [۱۲]. علاوه بر این، با تغییر ترکیب شیمیایی، شکاف نوار این پوشش‌ها می‌تواند در یک محدوده گسترده تغییر کند. این امر پوشش‌های $Ge_{1-x}C_x$ را به عنوان یک گزینه مناسب در حوزه تولید سلول‌های فتوولتائیک مطرح می‌سازد [۱۳-۱۵].

این پژوهش در ادامه فعالیت‌های تحقیقاتی پیشین نویسندگان با موضوع‌های بررسی پارامترهای رسوب‌دهی روی ترکیب ساختاری، شیمیایی و فازی [۱۶-۱۸]، خواص اپتیکی و نابازتابندگی [۱۹ و ۲۰]، پایداری حرارتی [۲۱] و نیز سازوکار رشد پوشش‌های ژرمانیوم-کربن به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار به کمک پلاسما (PECVD) [۱۲] می‌باشد. نتایج تحقیقات گذشته نشان داد که پوشش‌های ژرمانیوم-کربن به صورت یک ماده مرکب شامل کسر متفاوتی از ژرمانیوم آمورف و نانوبلوری و کربن آمورف، با تنوعی از پیوندهای Ge-Ge، Ge-C، C-C، Ge-H و C-H هستند. با توجه به کارایی و اهمیت استفاده از پوشش‌های ژرمانیوم-کربن، پایداری محیطی این پوشش‌ها یک موضوع حائز اهمیت برای عملکرد طولانی مدت و قابل اطمینان آن‌ها است. از این‌رو، مطالعه پایداری محیطی پوشش‌های $Ge_{1-x}C_x$ یک امر مهم برای گسترش کاربردهای آن‌ها است. بنابراین، هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی پایداری محیطی پوشش‌های ژرمانیوم-کربن در محیط مه نمکی و نیز بررسی سازوکار تخریب آن‌ها است.

پوشش‌های نابازتابنده در حوزه‌های مختلفی از جمله لیزرها، لنزها، سلول‌های خورشیدی، فیلترهای طیفی، پنجره‌های فرسوخ، شیشه‌های عینک و موارد دیگر کاربرد دارند [۱]. از جمله جنبه‌های مهم پوشش‌های نابازتابنده، ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی آن‌ها است. این ویژگی‌ها شامل استحکام مکانیکی، میزان عبور و بازتاب، خواص شیمیایی (انحلال‌پذیری) و نیز پایداری در برابر عوامل محیطی است. برای مثال، پوشش‌های Sb_2S_3 ، BaF_2 ، CaF_2 ، SrF_2 و PbF_2 در برابر شرایط جوی پایدار نبوده و استحکام مکانیکی ناکافی دارند [۲]. MgF_2 به طور گسترده‌ای به عنوان یک پوشش با ضریب شکست کم مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، لایه‌های MgF_2 دارای تنش‌های کششی شدیداً زیادی هستند. این امر، محدودیت‌هایی را در ضخامت پوشش ایجاد می‌کند [۳ و ۴]. ThF_4 در محدوده طول موج $0.2-15 \mu m$ شفاف، از نظر مکانیکی پایدار و از لحاظ شیمیایی مقاوم است. امکان تولید پوشش‌های بسیار ضخیم از این ماده بدون ایجاد ترک، آن را برای استفاده در محدوده فرسوخ مناسب

می‌سازد [۴]. با این حال، این ماده رادیواکتیو بوده و تنفس بخار آن به دلیل ایجاد اختلالات خونی، تومور کبد و سرطان استخوان، بسیار زیان‌آور است [۵ و ۶].

در سال‌های اخیر، پوشش‌های ژرمانیوم-کربن ($Ge_{1-x}C_x$) به دلیل خواص اپتیکی، الکتریکی و ساختاری منحصر به فرد به عنوان پوشش‌های نابازتابنده و محافظ مورد توجه قرار گرفته‌اند. ژرمانیوم-کربن که اغلب به طور نادرست به آن کاربرد ژرمانیوم گفته می‌شود، یک ماده سخت و حاوی عناصر ژرمانیوم، کربن و معمولاً هیدروژن است [۷]. پوشش‌های ژرمانیوم-کربن دارای خواص مطلوبی از قبیل تنش کم، جذب پایین و چسبندگی خوب روی بسیاری از زیرلایه‌های فرسوخ نظیر سولفید روی و ژرمانیوم هستند [۸-۱۰]. ضریب شکست این ماده می‌تواند با تغییر نسبت

مواد و روش تحقیق

بسیار مناسب برای تعیین حالت پیوندی ماده است. از طیف‌سنج فتوالکترون پرتو ایکس بستک^۳ مدل ۸۰۲۵ با تابش تهییج‌کننده پرتو ایکس تک‌فام شده (Al Kα eV) ۱۴۶۶/۶ استفاده شد. در طی آزمون، فشار محفظه در حدود 10^{-6} Pa حفظ شد. برای آنالیز داده‌ها و تطبیق مؤلفه‌های پیک‌های مربوط به روبش باریک XPS از نرم‌افزار CasaXPS استفاده شد. به منظور بررسی پایداری محیطی پوشش‌ها، از آزمون مه نمکی مطابق با استاندارد ASTM-B117-11 [۲۳] استفاده شد. برای اجرای این آزمون از دستگاه گوتک^۴ مدل GT-7004 استفاده شد. در این آزمون، نمونه‌ها تحت مه پاشی محلول نمک کلرید سدیم ۵ wt.% (pH=۶٫۵-۷٫۲) در دمای 20 ± 35 °C و رطوبت ۹۸٪ قرار گرفتند. در ادامه، نمونه‌ها از محفظه مه‌پاشی خارج و پس از شستشو و خشک کردن، کیفیت فیزیکی آن‌ها به صورت چشمی بررسی شد. مطابق استاندارد MIL-F-48616، پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در معرض محیط مه نمکی نباید هیچ اثری از کنده شدن، پوسته شدن، ترک برداشتن و تاول زدن در پوشش مشاهده شود. جهت بررسی دقیق‌تر تأثیر محیط مه نمکی روی پایداری پوشش‌ها، از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تسکن^۵ مدل MIRA3 مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی استفاده شد.

جدول ۱. شرایط فرایند اچ پلاسمایی

پارامتر	واحد	مقدار
توان RF	W	۱۰۰
نرخ شارش گاز آرگون	scm	۳۰
خلأ اولیه	Torr	9×10^{-5}
فشار کاری	Torr	۰٫۱
زمان	min	۱۵

در این پژوهش، لایه‌نشانی پوشش‌های ژرمانیوم-کربن توسط دستگاه رسوب‌دهی شیمیایی بخار تقویت شده با پلاسمای منبع تغذیه فرکانس رادیویی (RF-PECVD) با فرکانس ۱۳/۵۶ Hz انجام گرفت. از سیلیسیوم و شیشه به عنوان زیرلایه و از گازهای متان^۱ (CH₄) با خلوص ۹۹/۹۹۵٪ به عنوان منبع تأمین کربن و گاز تترایدیدید ژرمانیوم یا ژرمان^۲ (GeH₄) با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ به عنوان منبع تأمین ژرمانیوم استفاده شد. پیش از فرایند لایه‌نشانی، زیرلایه‌ها تحت عملیات تمیزکاری قرار گرفتند. برای این منظور، زیرلایه‌ها در ابتدا در محلول آب مقطر دیونیزه و Deconex OP-120 (یک محلول نسبتاً قلیایی برای تمیز کردن قطعات اپتیکی حساس از آلودگی‌هایی نظیر گردوغبار، چربی و اثر انگشت) با نسبت ۱:۲۵۰ به مدت ۱۰ دقیقه و سپس در دو مرحله در آب مقطر دیونیزه به مدت ۱۰ دقیقه تحت عملیات فراصوت قرار گرفتند؛ در نهایت، نمونه‌ها با جریان هوای گرم خشک شدند. پس از قرار دادن نمونه‌ها در محفظه لایه‌نشانی، فرایند اچ پلاسمایی، به عنوان یک فرایند تکمیلی، به منظور رفع آلودگی‌های سطحی، فعال‌سازی سطح و در نتیجه، بهبود چسبندگی پوشش به سطح زیرلایه انجام گرفت. شرایط فرایند اچ پلاسمایی در جدول ۱ آورده شده است. در نهایت، فرایند لایه‌نشانی بر اساس پارامترهای ارائه شده در جدول ۲ انجام گرفت.

برای تعیین و ارزیابی کیفیت استحکام چسبندگی پوشش‌ها، از آزمون چسبندگی مطابق با استاندارد MIL-C-675C استفاده شد. در این آزمون، با چسباندن بخشی از نوار سلفون ۱۲٫۷ میلی‌متری به سطح پوشش و کشیدن سریع آن در زاویه عمودی، نباید هیچ‌گونه نشانه واضحی از کنده شدن پوشش از سطح زیرلایه مشاهده شود [۲۲].
 طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) یک روش

³ BesTec, Germany

⁴ Gotech, Tiwan

⁵ Tescan, Czech Republic

¹ Technical gas services, China

² Voltaix, USA

جدول ۲. پارامترهای لایه‌نشانی پوشش‌های ژرمانیوم-کربن با نسبت‌های متفاوت نرخ شارش پیش‌ماده‌های گازی

پارامتر	واحد	کد نمونه			
		S4	S3	S2	S1
توان RF	W	۱۲۰	۱۲۰	۱۲۰	۱۲۰
فشار زمینه	Torr	9×10^{-5}	9×10^{-5}	9×10^{-5}	9×10^{-5}
فشار کاری	Torr	۰٫۱۵	۰٫۰۸	۰٫۰۵	۰٫۰۵
نرخ شارش GeH ₄	sccm	۰٫۰۷	۰٫۰۷	۰٫۰۶	۰٫۰۸
نرخ شارش CH ₄	sccm	۹٫۱	۴٫۲	۱٫۲	۰٫۸
نسبت نرخ شارش GeH ₄ :CH ₄	-	۱:۱۳۰	۱:۶۰	۱:۲۰	۱:۱۰
زمان لایه‌نشانی	min	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰

با استفاده از پیش‌ماده‌های ژرمان و متان تولید کرده‌اند. نتایج آن‌ها رسوب پوشش‌هایی با مقادیر قابل توجهی از تخلخل و ناپیوستگی را نشان داد. همچنین، ارزیابی میکروسکوپی رسوب ژرمانیوم-کربن آمورف حاوی هیدروژن تولید شده با استفاده از فرایند CVD و پیش‌ماده‌های گازی ژرمان و اتان توسط بنزی^۲ و همکارانش [۲۶]، یک ساختار متخلخل و زبر شامل توده‌ای از ذرات کروی را نشان داد. علاوه بر این، تحقیقات انجام شده توسط اسمیت^۳ و همکارانش [۲۷] روی لایه‌های ژرمانیوم-کربن آمورف تولید شده با استفاده از فرایند PECVD و پیش‌ماده TMGe، حضور تخلخل و ناپیوستگی زیادی را در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه نشان داد.

شکل ۳، نمودار نرخ لایه‌نشانی برحسب نسبت نرخ شارش پیش‌ماده‌های گازی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با کاهش نسبت نرخ شارش ژرمان به متان، نرخ لایه‌نشانی در ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. انرژی شکست پیوند C-H ($\sim 397.6 \text{ kCal/mol}$) در متان نسبت به پیوند Ge-H ($\sim 276.7 \text{ kCal/mol}$) در ژرمان بیش‌تر است [۲۸]. بنابراین، در محیط پلاسما شکست و تولید رادیکال‌های ژرمان نسبت به رادیکال‌های متان بسیار راحت‌تر است. از این‌رو، اجزای ژرمانیومی در مقایسه با اجزای کربنی از نرخ لایه‌نشانی بسیار بالاتری برخوردار هستند. این موضوع توسط هرولد^۴ [۲۹] نیز گزارش شده است. علاوه بر این، شعاع اتمی ژرمانیوم (1.22 \AA) نسبت به کربن (0.77 \AA) بزرگ‌تر است [۳۰]. بنابراین، انتظار می‌رود که برای پوشش‌های تولید شده با نسبت نرخ شارش بالاتر ژرمان به متان، به دلیل همکاری بیش‌تر ژرمانیوم در تشکیل پوشش، ضخامت افزایش یابد. در مجموع، مشارکت این عوامل سبب می‌شود که با کاهش نسبت نرخ شارش ژرمان به متان در فشار ثابت (S1 به S2)، نرخ لایه‌نشانی کاهش یابد.

نتایج و بحث

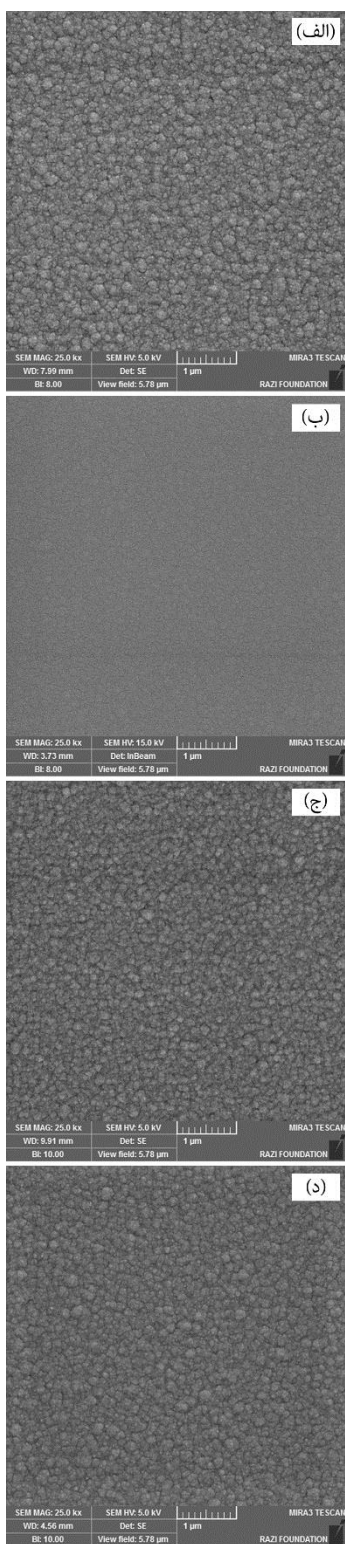
شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع شکست و سطح رویی پوشش‌های Ge_{1-x}C_x رسوب داده شده با نسبت‌های مختلف نرخ شارش پیش‌ماده‌های گازی را نشان می‌دهد. بررسی سطح مقطع نمونه نشان می‌دهد که پوشش Ge_{1-x}C_x دارای یک ساختار بسیار متراکم عاری از هرگونه تخلخل، ترک و ناپیوستگی همراه با ضخامت یکنواخت است. همچنین، بررسی سطح رویی پوشش، وجود یک سطح صاف و کاملاً یکنواخت را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج آزمون چسبندگی، هیچ‌گونه نشانه واضحی از کنده شدن پوشش از سطح زیرلایه برای هیچ‌یک از نمونه‌ها مشاهده نشد. این موضوع نشان دهنده چسبندگی مناسب تمام پوشش‌ها است. بر اساس منابع علمی در دسترس، تولید پوشش‌های Ge_{1-x}C_x با چنین کیفیت ریزساختاری به کمک فرایندهای رسوب شیمیایی بخار گزارش نشده است. به عنوان مثال، محققان مرکز فیزیک و شیمی مواد دانشگاه بیهانگ^۱ [۲۴ و ۲۵] یکی از معدود گروه‌های تحقیقاتی هستند که پوشش‌های Ge_{1-x}C_x را به کمک فرایند PECVD

² B.P. Benzi

³ J. Szmidi

⁴ J.T. Herrold

¹ Beihang, China

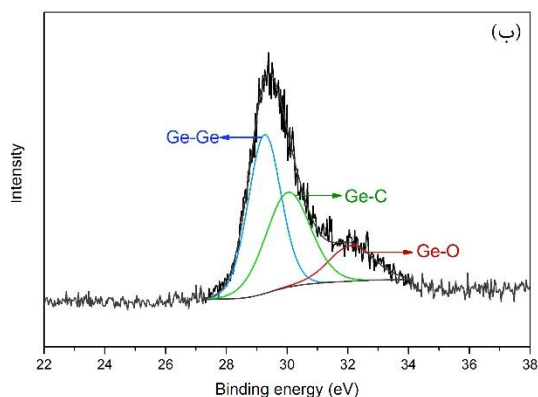
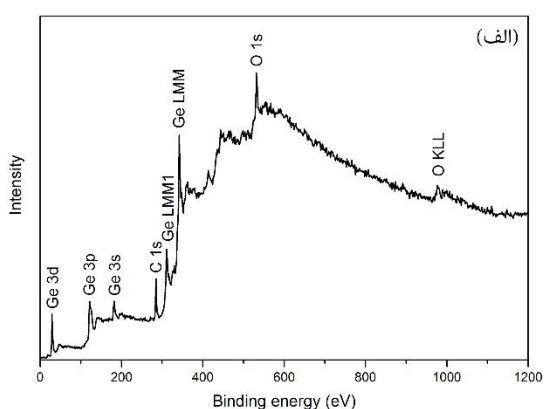


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح رویی نمونه‌های مختلف: الف) S1، ب) S2، ج) S3 و د) S4.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع شکست نمونه‌های مختلف: الف) S1، ب) S2، ج) S3 و د) S4.

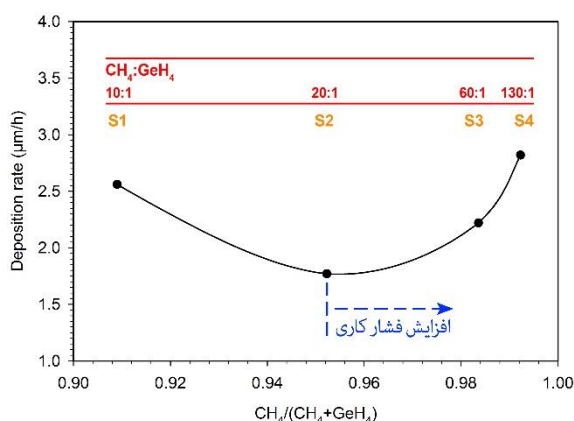
لایه‌نشانی باشد. بر اساس شکل ۴-ب، هر طیف Ge 3d می‌تواند به واسطه تطبیق گاوسی به سه مؤلفه با انرژی پیوند قرار گرفته در ۲۹/۲، ۳۰/۱ و ۳۲/۲ eV به ترتیب مربوط به پیوندهای Ge-Ge، Ge-C و Ge-O تجزیه شود [۳۵ و ۳۶]. پیوندهای Ge-C می‌تواند به واسطه ورود اتم‌های کربن به شبکه ژرمانیوم شکل بگیرند. بر این اساس، اتم‌های کربن به صورت تصادفی با اتم‌های ژرمانیوم با هیبریداسیون sp^3 پیوند برقرار می‌کنند [۳۷].



شکل ۴. طیف XPS نمونه S3؛ الف) روبش محدوده کامل و ب) روبش باریک طیف Ge 3d

به منظور بررسی پایداری محیطی پوشش‌ها، از آزمون مه نمکی استفاده شد. بررسی کیفیت فیزیکی نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ ساعت قرارگیری در معرض مه نمکی، پایداری کامل تمام پوشش‌های $Ge_{1-x}C_x$ رسوب داده شده با نسبت‌های مختلف نرخ شارش پیش‌ماده‌های گازی را نشان داد؛ به گونه‌ای که هیچ اثری از کنده شدن، پوسته

دلیل افزایش نرخ لایه‌نشانی از نمونه S2 به S4، افزایش نرخ شارش پیش‌ماده‌های گازی و در نتیجه، افزایش نرخ عرضه واکنش‌دهنده‌ها است. در حقیقت، با افزایش نرخ شارش کل گاز ورودی و در نتیجه، افزایش فشار کاری، نرخ واکنش‌های منجر به تولید اجزای تشکیل دهنده پوشش افزایش و به دنبال آن، نرخ لایه‌نشانی افزایش می‌یابد. در تحقیقات دیگر [۳۱ و ۳۲] نیز به رابطه مستقیم نرخ لایه‌نشانی و فشار کاری اشاره شده است.



شکل ۳. نرخ لایه‌نشانی برحسب نسبت شارش پیش‌ماده‌های گازی.

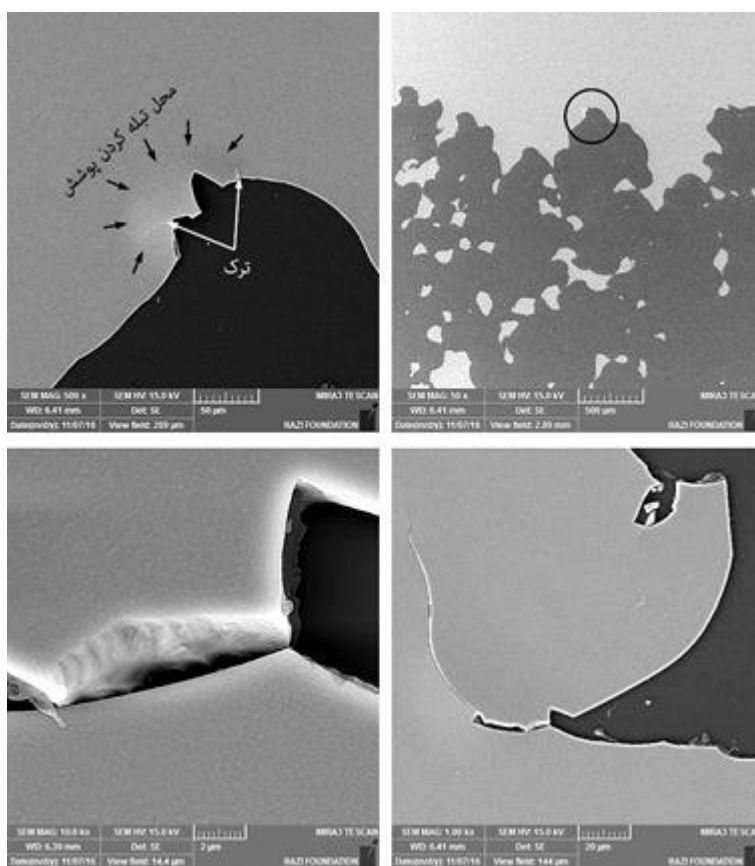
شکل ۴، طیف XPS روبش محدوده کامل و روبش باریک تراز هسته Ge 3d نمونه S3 را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۴، الف، پیک‌های مربوط به هسته C 1s، Ge 3d، Ge 3p، Ge 3s، Ge LMM1، Ge LMM، O 1s و O KLL به وضوح قابل تشخیص است. کربن و ژرمانیوم عناصر اصلی پوشش‌های $Ge_{1-x}C_x$ هستند، در حالی که اکسیژن به عنوان یک آلودگی مطرح است. تحقیقات نشان می‌دهد که حضور پیک‌های مربوط به اکسیژن در طیف غالباً منسوب به اکسیدهای سطحی و حضور گازهای جذب سطحی شده نظیر CO و CO_2 است [۳۳ و ۳۴]؛ به نحوی که پس از بمباران سطح پوشش به کمک یون‌های آرگون این پیک از بین رفته است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که حضور پیک اکسیژن در طیف XPS عمدتاً منسوب به قرار گرفتن نمونه در معرض اتمسفر محیط و حضور اکسید ژرمانیوم روی سطح پوشش پس از فرایند

بخش‌هایی از لبه‌های نمونه مشاهده شد. شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب تصاویر ماکروسکوپی و میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نواحی تخریب شده این نمونه را نشان می‌دهد. این در شرایطی است که بررسی کیفی سایر نمونه‌ها، پایداری کامل آن‌ها را نشان داد.

شدن، ترک برداشتن و تاول زدن روی نمونه‌ها مشاهده نشد. این موضوع را ارزیابی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی پوشش‌ها نیز اثبات کرد. پس از ۹۶ ساعت آزمون مه نمکی، برای نمونه رسوب داده شده با نسبت نرخ شارش بسیار بالای متان (S4) تخریب



شکل ۵. تصویر ماکروسکوپی از نمونه رسوب داده شده با نرخ شارش $1:130 = \text{GeH}_4:\text{CH}_4$ (S4) پس از ۹۶ ساعت قرارگیری در معرض مه نمکی.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی قسمت تخریب شده نمونه S4 پس از ۹۶ ساعت قرارگیری در معرض مه نمکی در بزرگنمایی‌های متفاوت.

متفاوت نرخ شارش پیش‌ماده‌های گازی پس از ۹۶ ساعت آزمون مه نمکی در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح رویی پوشش‌های رسوب داده شده با نسبت‌های

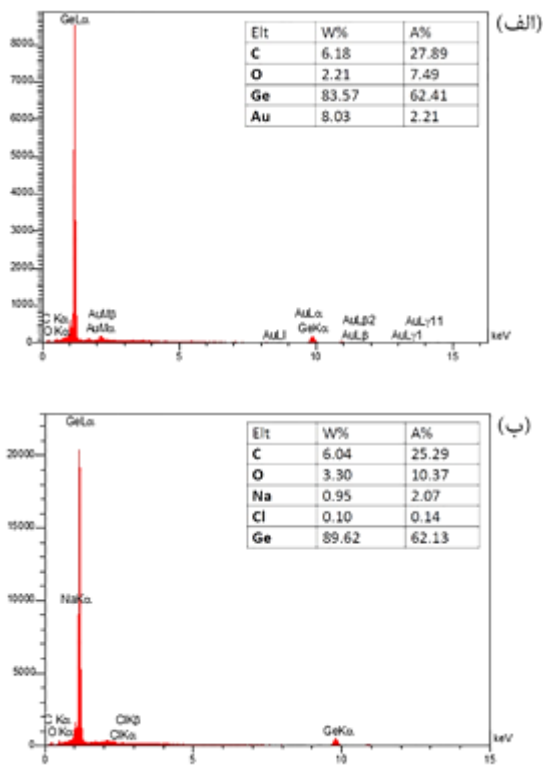
پوشش مطرح باشد. با کاهش استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه، سهم این مسیر برای نفوذ محلول پرننگ‌تر می‌شود. اگرچه پوشش ژرمانیوم-کربن از لحاظ شیمیایی در برابر محلول آبی کلرید سدیم خنثی است، اما در زمان‌های طولانی آزمایش، چسبندگی نسبتاً ضعیف پوشش به زیرلایه در برخی از قسمت‌های لبه نمونه می‌تواند به عنوان مسیر نفوذ رطوبت و یا محلول آبی به فصل مشترک پوشش/ زیرلایه ایفای نقش کند. نفوذ تدریجی محلول آبی به فصل مشترک پوشش/ زیرلایه سبب تجمع محلول زیر سطح پوشش و به دنبال آن، سبب اعمال فشار به پوشش می‌شود. در شرایطی که این فشار از حد چسبندگی پوشش بیش‌تر باشد، جدایش پوشش از زیرلایه به شکل تاول زدن اتفاق می‌افتد. اگر فشار اعمالی بزرگ‌تر از استحکام کششی پوشش شود، تاول دچار شکست می‌شود.

تحقیقات نشان داده است که در فرایند رسوب‌دهی شیمیایی بخار و در فوق‌اشباع‌های بالا، واکنش‌های همگن در فاز گازی منجر به تولید ذرات پودری خواهد شد [۳۸]. در مورد پوشش رسوب داده شده در فشار بسیار بالا (S4)، احتمال انجام واکنش‌های مبتنی بر جوانه‌زنی فاز گازی و در نتیجه، تولید برخی ذرات پودری در طی فرایند لایه‌نشانی افزایش می‌یابد. در طی فرایند رشد پوشش، رسوب این ذرات پودری در برخی از نواحی سطح زیرلایه می‌تواند کاهش چسبندگی پوشش به زیرلایه را در برخی از نواحی در پی داشته باشد. برای این پوشش به نظر می‌رسد که به واسطه چسبندگی نسبتاً ضعیف پوشش در بخشی از لبه نمونه، نفوذ محلول آبی از فصل مشترک آزاد پوشش/ زیرلایه به زیر سطح پوشش، عامل جدایش بخش‌هایی از پوشش از زیرلایه در لبه‌ها باشد. با نفوذ محلول آبی به بخش‌هایی از فصل مشترک پوشش/ زیرلایه، تاول زدن و در پی آن، جوانه‌زنی و توسعه ترک در پوشش رخ می‌دهد. با گذشت زمان و رشد ترک‌ها در پوشش، مسیرهای نفوذ محلول آبی افزایش می‌یابد. بنابراین، سازوکار تبله کردن

نتایج، با قرارگیری نمونه‌ها در معرض مه نمکی، ریخت سطحی پوشش‌ها دست‌خوش هیچ تغییری نشده است. این موضوع را مقایسه تصاویر میکروسکپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌ها قبل و بعد از آزمون مه نمکی (شکل‌های ۲ و ۷) به وضوح نشان می‌دهد. علاوه بر این، هیچ نشانه‌ای مبنی بر تشکیل محصولات خوردگی روی سطح مشاهده نمی‌شود. همچنین، نتایج آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) از سطح رویی پوشش‌ها تغییر ترکیب شیمیایی را نشان نداد. نمونه‌ای از آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی از سطح رویی پوشش ژرمانیوم-کربن قبل و بعد از آزمون مه نمکی در شکل ۸ نشان داده شده است. حضور عنصر طلا در الگوی EDS، به دلیل پوشیده شدن سطح نمونه با لایه نازکی از طلا قبل از انجام آنالیز است. همچنین، حضور عنصر اکسیژن می‌تواند منسوب به خلاء ضعیف محفظه آنالیز و نیز وجود لایه اکسیدی سطحی روی پوشش باشد. حضور مقادیر بسیار کم عناصر کلر و سدیم در الگوی طیف‌سنجی تفکیک انرژی مربوط به نمونه پس از آزمون مه نمکی ناشی از وجود نمک باقیمانده در سطح است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که پوشش‌های ژرمانیوم-کربن از نظر شیمیایی در برابر محلول آبی کلرید سدیم خنثی و پایدار هستند. بر همین اساس است که پس از ۲۴ ساعت آزمون مه نمکی، تمام پوشش‌های رسوب داده شده در شرایط مختلف پایداری کاملی نشان دادند و هیچ اثری از کندگی، پوسته شدن، ترک برداشتن و تاول زدن برای آن‌ها مشاهده نشد. این پایداری تا ۹۶ ساعت برای تمام نمونه‌ها به جز نمونه رسوب داده شده با نسبت نرخ شارش بسیار بالای متان (S4) نیز اثبات شد. بررسی‌های میکروسکپی الکترونی روبشی از سطح رویی پوشش رسوب داده شده با نسبت نرخ شارش بسیار بالای متان (شکل ۶)، سازوکار تخریب پوشش را به صورت تاول زدن و توسعه ترک در لبه‌های نمونه‌ها اثبات می‌کند.

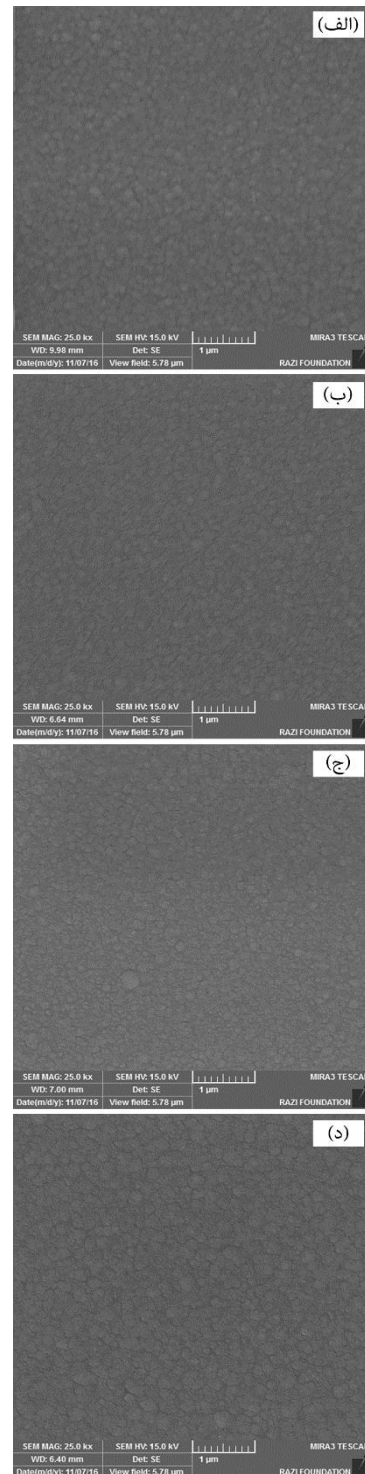
فصل مشترک آزاد پوشش/ زیرلایه در لبه‌های نمونه می‌تواند به عنوان مسیر نفوذ محلول آبی به زیر سطح

پوشش توسعه یافته و به تدریج بخش‌هایی از پوشش از زیرلایه جدا می‌شود.



شکل ۸. آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی از سطح رویی پوشش ژرمانیوم-کربن (الف) قبل و (ب) پس از ۹۶ ساعت آزمون مه نمکی.

علاوه بر استحکام چسبندگی پوشش، نرخ انتقال بخار آب^۱ (WVTR) از میان فضاهای خالی پوشش، یکی از فاکتورهای مهم روی تجمع مایع یا گاز در زیر سطح پوشش است [۳۹]. به طور کلی، پوشش‌هایی با WVTR کم‌تر، یعنی مقاومت بیش‌تر در برابر انتقال مولکول آب از میان پوشش، پایداری بالاتری را در برابر محیط‌های آبی نشان می‌دهند. نتایج تحقیقات پیشین [۱۲] نشان داد که با افزایش نرخ شارش متان به ژرمان، میزان مشارکت هیدروژن در ساختار پوشش افزایش می‌یابد. پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای پایان‌دار هستند و افزایش آن‌ها میانگین کئوردیناسیون شبکه‌ای را کاهش و چگالی ریزحفره‌ها را افزایش می‌دهند [۴۰ و ۴۱]. بنابراین، افزایش هیدروژن در ساختار پوشش سبب کاهش چگالی پوشش خواهد شد [۱۲]. در شرایطی که این ریزحفره‌ها در لبه‌های نمونه حضور داشته باشند، شرایط برای انتقال مولکول آب



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی

پوشش‌های رسوب داده شده با نسبت نرخ شارش متفاوت $\text{GeH}_4:\text{CH}_4$ پس از ۹۶ ساعت آزمون مه نمکی: (الف) S1، (ب) S2، (ج) S3 و (د) S4.

¹ water vapor transmission rate

on glass substrate, Turkish Journal of Physics, 29(2005)43-53.

2. I.S. Gainutdinov, N.Y. Shuvalov, R.S. Sabirov, V.A. Ivanov, R.R. Gareev and N.G. Mirkhanov, *Antireflection coatings on germanium and silicon substrates in the 3-5 μ m and 8-12 μ m windows of IR transparency*, Journal of Optical Technology, 76(2009)302-305.

3. H.A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 4th ed., CRC Press, USA, (2010).

4. I.S. Gainutdinov, N.Y. Shuvalov, R.S. Sabirov, V.A. Ivanov, R.R. Gareev and N.G. Mirkhanov, *Antireflection coatings on germanium and silicon substrates in the 3-5 μ m and 8-12 μ m windows of IR transparency*, Journal of Optical Technology, 76(2009)302-305.

5. S. Wakeham, *Protective, antireflection coatings for multispectral zinc sulphide*, PhD Thesis, The university of Reading, 2003.

6. M.B. Kala, P.K. Bandyopadhyay and B.B. Nautiyal, *Thorium free antireflection coating in MWIR region on Silicon optics*, Infrared Physics & Technology, 55(2012)409-411.

7. D.C. Harris, *Materials for infrared windows and domes*, SPIE, Washington, 1999.

8. W.S. Choi and B. Hong, *The effect of annealing on the properties of diamond-like carbon protective antireflection coatings*, Renewable Energy, 33(2008)226-231.

9. C. Hu, W. Zheng, H. Tian, Le. Xu and Q. Jiang, *Effects of the chemical bonding on the optical and mechanical properties for germanium carbide films used as antireflection and protection coating of ZnS windows*, Journal of Physics, 18(2006)4231-4241.

10. C.Q. Hu, L. Xu, H. W. Tian, Z.S. Jin, X.Y. Lv and W.T. Zheng, *Effects of radio frequency power on the chemical bonding, optical and mechanical properties for radio frequency reactive sputtered germanium carbide films*, Journal of Physics, 39(2006) 5074-5079.

11. B. Liu, Y. Zou, D. Ren, L. Lin, and C. Zhan, *Components and performance of graded Ge_{1-x}C_x:H coatings deposited by magnetron co-sputtering for IR wideband antireflection*, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 206(2020)163366.

12. H. Jamali, R. Mozafarinia, F. Sousani and A. Eshagh, *The growth mechanism of Ge_{1-x}-C_x:H films deposited by PECVD method*,

از میان پوشش فراهم خواهد شد. بر این اساس، انتظار می‌رود که پوشش رسوب داده شده با نسبت بالای نرخ شارش متان به ژرمان (S4)، مقاومت کم‌تری در برابر انتقال مولکول آب از میان پوشش نشان دهند. این عامل می‌تواند شرایط را برای تخریب پوشش در محیط مه نمکی تشدید کند. با توجه به سازوکار تخریب پوشش‌ها در محیط مه نمکی، می‌توان نتیجه گرفت که چگالی و کیفیت چسبندگی پوشش به زیرلایه از جمله پارامترهای بسیار مهم روی پایداری پوشش به شمار می‌روند؛ به نحوی که افزایش چگالی و چسبندگی پوشش، بهبود پایداری محیطی را در پی خواهد داشت.

نتیجه‌گیری

۱- پوشش‌های ژرمانیوم-کربن توسط فرایند PECVD با استفاده از پیش‌ماده‌های گازی GeH₄ و CH₄ روی زیرلایه‌های سیلیسیومی و شیشه‌ای رسوب داده شدند.

۲- بررسی کیفیت فیزیکی نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ ساعت قرارگیری در معرض مه نمکی، پایداری کامل تمام پوشش‌های ژرمانیوم-کربن رسوب داده شده با نسبت‌های مختلف نرخ شارش پیش‌ماده‌های گازی را نشان داد؛ به گونه‌ای که هیچ اثری از کنده شدن، پوسته شدن، ترک برداشتن و تاول زدن روی نمونه‌ها مشاهده نشد.

۳- تنها برای پوشش Ge_{1-x}-C_x غنی از کربن پس از ۹۶ ساعت آزمون مه نمکی، تخریب بخش‌هایی از لایه‌های پوشش مشاهده شد. در این مورد، سازوکار تخریب پوشش به صورت تاول زدن و توسعه ترک به واسطه نفوذ مولکول‌های آب به فصل مشترک آزاد پوشش/ زیرلایه تشخیص داده شد.

تشکر و قدردانی

از آقای مهندس عباس آقایی قدردانی می‌شود.

مراجع

1. M.H. Asghar, M.B. Khan and S. Naseem, *Design and preparation of antireflection films*

- Infrared Physics and Technology, 93(2018)255–259.
22. MIL-C-00675C Standard (MU), *Coating of glass optical elements (anti-reflection)*, 1964.
23. ASTM-B117-11 Standard, *Standard practice for operating salt spray (Fog) Apparatus*, 2011.
24. X. Wu, W. Zhang, L. Yan and R. Luo, *The deposition and optical properties of Ge_{1-x}C_x thin film and infrared multilayer antireflection coatings*, Thin Solid Films, 516 (2008)3189–3195.
25. X. Wu, W. Zhang, R. Luo and L. Yan, *Mechanical and environmental properties of Ge_{1-x}C_x thin film*, Vacuum, 82(2008)448–454.
26. B.P. Benzi, E. Bottizzo and C. Demaria, *Characterization and properties of Ge_{1-x}C_xH Compounds obtained by x-ray CVD of germane/ethyne systems: effect of the irradiation dose*, Chemical Vapor Deposition, 12(2006)25–32.
27. J. Szmidt, M. Gazicki-lipman, H. Szymanowski, R. Mazurczyk, A. Werbowy and A. Kudla, *Electrophysical properties of thin germanium/carbon layers produced on silicon using organometallic radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition process*, Thin Solid Films, 441(2003)192–199.
28. R.T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Second Edition, Academic Press, New York, 1976.
29. J.T. Herrold, *Growth and characterization of crystalline Ge_{1-x}C_x thin films and devices*, PhD Thesis, Iowa State University, 2000.
30. C.Q. Hu, J.Q. Zhu, W.T. Zheng and J.C. Han, *Annealing effects on the bonding structures, optical and mechanical properties for radio frequency reactive sputtered germanium carbide films*, Applied Surface Science, 255(2009)3552–3557.
31. T. Goto, R. Banal and T. Kimura, *Morphology and preferred orientation of Y₂O₃ film prepared by high-speed laser CVD*, Surface & Coatings Technology, 201(2007)5776–5781.
32. T. Mezziani, P. Colpo and F. Rossi, *PECVD of diamond-like Carbon (a-C:H) from the decomposition of methane in a high-density inductively coupled discharge*, Journal of Superhard Materials, 29(2007)153–157.
33. N. Gupta, B.P. Veetil, H. Xia, S.K. Karuturi, G. Conibeer and S. Shrestha, *Diamond & Related Materials*, 103(2020)107709.
13. X.S. Che, Z.T. Liu, Y.P. Li and N. Wang, *Effects of hydrogen and substrate temperature on the chemical bonding and optical properties of germanium carbon films deposited by reactive sputtering*, Applied Surface Science, 258(2012)6212- 6216.
14. J.Q. Zhu, C.Z. Jiang, J.C. Han, H.L. Yu, J.Z. Wang, Z.C. Ji and R.R. Chen, *Optical and electrical properties of nonstoichiometric a-Ge_{1-x}C_x films prepared by magnetron co-sputtering*, Applied Surface Science, 258(2012)3877-3881.
15. A. Mahmood, A. Shah, F.F. Castillon, L.C. Araiza, J. Heiras, M. Yasin and M. Khizar, *Surface analysis of GeC prepared by reactive pulsed laser deposition technique*, Current Applied Physics, 11(2011)547-550.
16. H. Jamali, R. Mozafarinia, and A. Eshagh, *Evaluation of chemical and structural properties of germanium-carbon coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Alloys and Compounds, 646(2015)360-367.
17. H. Jamali, R. Mozafarinia, and A. Eshagh, *Effect of deposition parameters on the microstructure and deposition rate of germanium-carbon coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Surface & Coatings Technology, 302(2016)107–116.
18. H. Jamali, R. Mozafarinia, and A. Eshagh, *The effect of carbon content on the phase structure of amorphous/nanocrystalline Ge_{1-x}-C_x films prepared by PECVD*, Surface & Coatings Technology, 310(2017)1–7.
19. F. Sousani, A. Eshagh, R. Mozafarinia and H. Jamali, *Antireflection properties of germanium-carbon coating on zinc supplied substrate*, Optical and Quantum Electronics, 49:324(2017)1-10.
20. F. Sousani, A. Eshagh, R. Mozafarinia and H. Jamali, *Determination of optical properties in germanium-carbon coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 15(1)(2018)24-30.
21. F. Sousani, H. Jamali, R. Mozafarinia, and A. Eshagh, *Thermal stability of germanium-carbon coatings prepared by a RF plasma enhanced chemical vapor deposition method*,

Synthesis of nano-crystalline germanium carbide using radio frequency magnetron sputtering, Thin Solid Films, 592(2015)162–166.

34. N. Gupta, B.P. Veetill, G. Conibeer and S. Shrestha, *Effect of substrate temperature and radio frequency power on compositional, structural and optical properties of amorphous germanium carbide films deposited using sputtering*, Journal of Non-Crystalline Solids, 443(2016)97–102.

35. C.Y. Zhan, L.W. Wang and N.K. Huang, *Analysis of the $Ge_{1-x}C_x$ films deposited by MFMST*, Applied Surface Science, 253(2007)7478–7482.

36. C.Y. Zhan, L.W. Wang and N.K. Huang, *Effect of Bias on Content of GeC in $Ge_{1-x}C_x$ Films*, China Physics Letter, 24(2007)803–806.

37. K. Fu, Y. Jin, C. Zu, K. He, B. Xu, H. Zhao, Y. Liu, and W. Chen, *The structure and properties of low temperature deposited durable infrared $Ge_{1-x}C_x$ films on As40Se60 chalcogenide glass*, Journal of Non-Crystalline Solids 519(2019)119453.

38. J.M. Blocher, *Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD*, Journal of Vacuum Science & Technology, 11(1974)680–686

39. M. Schmid, S. Sangerlaub, O. Miesbauer, V. Jost, J. Werthan, C. Stinga, D. Samain, C. Stramm, K. Noller and K. Muller, *Water repellence and oxygen and water vapor barrier of PVOH-coated substrates before and after surface esterification*, Polymers, 6(2014) 2764-2783.

40. J. Vilcarrromero and F.C. Marques, *Hardness and elastic modulus of carbon-germanium alloys*, Thin Solid Films, 398-399(2001)275–278.

41. C. Hu, L. Qiao, H. Tian, X. Lu, Q. Jiang and W. Zheng, *Role of carbon in the formation of hard $Ge_{1-x}C_x$ thin films by reactive magnetron sputtering*, Physica B, 406(2011)2658–2662.