

## بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر ویژگی‌های لایه‌های نازک کربن شبه‌الماسی ساخته شده توسط لیزر

### پالسی (PLD)

مدبراصل، علی؛ کاملی، پرویز؛ رنجبر، مهدی؛ سلامتی، هادی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

### چکیده

در این تحقیق لایه‌های نازک کربن شبه‌الماسی (DLC) با استفاده از لایه‌نشانی لیزر پالسی لایه‌نشانی و تاثیر دمای زیر لایه بر ویژگی‌های ساختاری، توپوگرافی و مورفولوژی آنها با استفاده از طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) بررسی شد. طیف رامان افزایش نظم و رفتار گرافیتی لایه‌ها را با افزایش دمای لایه‌نشانی نشان می‌دهد. یک گذار ساختاری از فاز آمورف به فاز گرافیتی نظم‌یافته در دمای لایه‌نشانی  $200^{\circ}\text{C}$  مشاهده شد. تصاویر AFM و FESEM نشان می‌دهد که دمای زیر لایه روی زبری و مورفولوژی لایه تاثیر گذار است و با افزایش دمای زیر لایه زبری نیز افزایش می‌یابد.

## The investigation of substrate temperature effect on the properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon thin films

Modabberasl, Ali; Kameli, Parviz; Ranjbar, Mehdi; salamati, hadi

Physics Department, Isfahan University of Technology, Isfahan.

### Abstract

In this investigation diamond-like carbon (DLC) thin films has been deposited by pulsed laser deposition and substrate temperature effect has been studied on the structural, topography and morphology properties of the DLC films by Raman spectroscopy, AFM and FESEM. The Raman spectra show an increase in graphitic behavior and ordering of the films with increasing deposition temperature. A structural transition from amorphous phase to graphitic ordering phase was observed for deposition temperature of  $200^{\circ}\text{C}$ . AFM and FESEM image indicated that the surface morphology and roughness was influenced by the substrate temperature and surface roughness increased with increasing deposition temperature.

### مقدمه

توجه، مطالعه و تحقیق هستند و به عنوان پوشش‌های محافظتی روی وسایل برشی و سایشی، دیسک‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی، پنجره‌های اپتیکی و ایمپلنت‌های پزشکی به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. ویژگی‌های لایه‌های DLC به کسر پیوندهای  $\text{sp}^3$  بسیار وابسته است. این پارامتر توسط مکانیسم لایه-نشانی یعنی بمباران یونی لایه‌های در حال رشد توسط یون‌های کربنی پراثری کنترل می‌شود. مطابق مدل کشت زیرسطحی [۱] یون‌های کم انرژی قادر به نفوذ درون سطح نخواهند بود. بنابراین

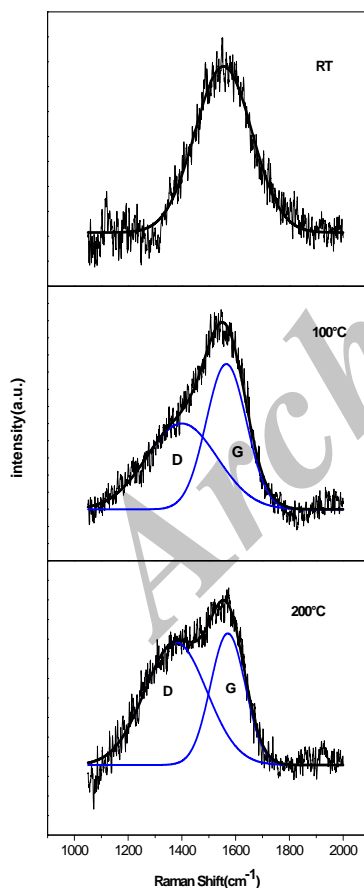
لایه‌های کربن شبه‌الماسی (DLC) یک نوع کربن آمورف با بخش زیادی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $\text{sp}^3$  هستند. بطور کلی ساختار آنها شامل ترکیبی از اتم‌های کربن پیوندیافته با هیبریداسیون‌های  $\text{sp}^3$  و  $\text{sp}^2$  می‌باشد که البته نظم بلند بردی در آن وجود ندارد [۱]. با توجه به ویژگی‌های جالب و نزدیک به الماس آنها همچون سختی بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی، شفافیت اپتیکی، ضریب اصطکاک پایین و زیست‌سازگاری، بسیار مورد

تحریک  $532\text{nm}$  مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ویژگی‌های توپوگرافی و مورفولوژی لایه‌های سنتز شده با استفاده از تصاویر AFM و FESEM مورد مطالعه قرار گرفت.

### نتایج و بحث

طیف رامان لایه‌های DLC معمولاً دارای دو قله (باند) به نام‌های G و D در محدوده فرکانسی  $1100\text{cm}^{-1}$  الی  $1800\text{cm}^{-1}$  می‌باشد. قله‌ی D مربوط به مد تنفسی اتم‌های  $sp^2$  در حلقه‌ها می‌باشد و شدت آن به حضور و تعداد خوشه‌های شبه‌گرافیتی متشکل از حلقه‌های آروماتیک شش ضلعی وابسته است. این در حالی است که قله‌ی G مربوط به مدهای تنفسی و کششی همه زوجهای اتمی  $sp^2$  هم در حلقه‌ها و هم در زنجیره‌ها می‌باشد [۴].

شکل ۱: طیف رامان لایه‌های DLC در دماهای مختلف زیرلایه



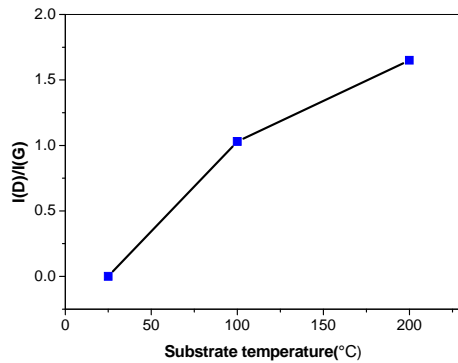
شکل ۱ طیف رامان لایه‌های DLC ایجاد شده در دماهای زیرلایه‌ی مختلف را نشان می‌دهد. وجود باندهای مشخصه‌ی D و G در

در کمترین سطح انرژی خود یعنی حالت  $sp^2$  روی سطح می‌چسبند. با افزایش انرژی به یک مقدار معین (انرژی آستانه)، یون‌ها می‌توانند داخل سطح نفوذ و به موقعیت زیر سطحی مورد نظر وارد شوند. این باعث افزایش چگالی موضعی می‌شود و پیوندهای موضعی حول اتم نفوذ کرده مطابق با چگالی جدید اصلاح خواهند شد. در طول فرایند لایه‌نشانی و در شرایط بمباران یونی لایه‌های در حال رشد توسط یون‌های پراثری، هیبریداسیون اتمی برای تغییر در چگالی موضعی تنظیم می‌شود، بطوریکه اگر چگالی کم باشد بیشتر به حالت  $sp^2$  و اگر چگالی زیاد باشد، بیشتر به حالت  $sp^3$  تبدیل می‌شود. لذا با توجه به نقش بسیار مهم انرژی گونه‌های کربنی در تعیین نسبت  $sp^3/sp^2$ ، ویژگی‌های لایه‌های DLC به شدت به روش و شرایط لایه‌نشانی بستگی دارد. روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) با توجه به مزیت‌هایی همچون توانایی تولید گونه‌های پراثری کربنی و سنتز لایه‌های DLC با درصد بالایی از هیبریداسیون  $sp^3$ ، توانایی لایه‌نشانی در دماهای پایین و قابلیت کنترل شرایط لایه‌نشانی یکی از روشهای موفق سنتز لایه‌های نازک DLC می‌باشد [۳]. در این پژوهش لایه‌های DLC را با استفاده از روش PLD در دماهای زیرلایه اتاق،  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  لایه‌نشانی کرده و تاثیر دمای لایه‌نشانی را روی ویژگی‌های ساختاری، توپوگرافی و مورفولوژی آنها بررسی کردیم.

### ساخت و آزمایش

لایه‌های DLC بر روی زیرلایه سیلیکون با کندوسوز لیزری از یک تارگت گرافیتی درون محفظه خلأ توسط سیستم لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) با لیزر اگزایمر KrF با طول موج  $248\text{nm}$  لایه‌نشانی شد. زیرلایه‌های سیلیکون را به ترتیب با آب دیونیزه، استون و اتانول با استفاده از دستگاه پاک‌کننده‌ی اولتراسونیک شستشو داده و سپس با گاز آرگون خشک کردیم. فشار پایه محفظه‌ی خلأ هنگام لایه‌نشانی  $1 \times 10^{-6}\text{mTorr}$  بود. انرژی هر پالس لیزر، تعداد پالس‌های لیزر، مدت زمان تابش پالس لیزر، فرکانس تکرار پالس‌های لیزر و فاصله‌ی تارگت تا زیرلایه طی فرایند لایه‌نشانی به ترتیب  $200\text{mJ}$ ،  $10000$ ،  $20\text{ns}$ ،  $10\text{Hz}$  و تقریباً حدود  $7\text{cm}$  بود. ویژگی‌های ساختاری توسط طیف‌سنجی رامان با طول موج

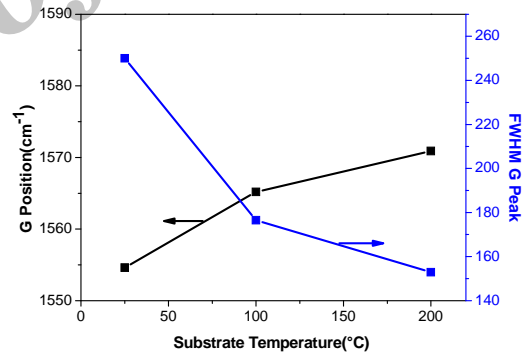
صفر به ترتیب به مقادیر یک و ۱/۶۵ افزایش می‌یابد، که حکایت از ازدیاد تعداد حلقه‌های آروماتیک شش ضلعی در خوشه‌های نانوگرافیتی و بدنبال آن افزایش اندازه‌ی خوشه‌ها دارد [۴].



شکل ۳: نسبت  $I(D)/I(G)$  برحسب دمای زیرلایه

مطابق شکل ۲ پهنا در نصف بیشینه باند  $G$  با افزایش دما از دمای اتاق به  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  به ترتیب از  $250$  به  $176/6$  و  $153$  کاهش می‌یابد. این رفتار بدلیل کاهش درجه‌ی آمورف لایه‌ها، افزایش اندازه‌ی خوشه‌ها و نظم گرافیتی می‌باشد [۸]. بنابراین جابجایی موقعیت قله‌ی  $G$  به عدد موج‌های بزرگتر، ظهور باند  $D$  و افزایش شدت آن در دماهای بالاتر، افزایش نسبت  $I(D)/I(G)$  و کاهش  $FWHM$  قله‌ی  $G$  با افزایش دمای زیرلایه نشانگر تبدیل سایت‌های  $sp^3$  به  $sp^2$ ، خوشه‌ای شدن سایت‌های  $sp^2$  بانظم گرافیتی و بزرگتر شدن اندازه‌ی این خوشه‌ها می‌باشد، بطوریکه یک تغییر فاز از حالت آمورف به نانوکریستالی گرافیتی در دمای  $200^\circ\text{C}$  کاملاً محسوس است. گذار ساختاری در دماهای بالاتر زیرلایه را می‌توان به تحرک‌پذیری اتم‌های برگشتی نسبت داد. طی فرایند لایه‌نشانی، در دماهای بالاتر اتم‌های کربن انرژی کافی برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی در جهت آرایش‌بندی برای ساختار شبه‌گرافیتی را به دست می‌آورند. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تصاویر  $AFM$  و  $FESEM$  را برحسب دمای زیرلایه نشان می‌دهد. با آنالیز تصاویر  $AFM$  زبری سطح لایه‌ها در دمای اتاق،  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  به ترتیب  $0/24$ ،  $0/68$  و  $0/95$  به دست آمد رفتار افزایشی میزان زبری سطح با دما آنگونه که در شکل ۶ پیداست، به خوشه‌ای شدن فاز  $sp^2$  و بزرگتر شدن اندازه‌ی این

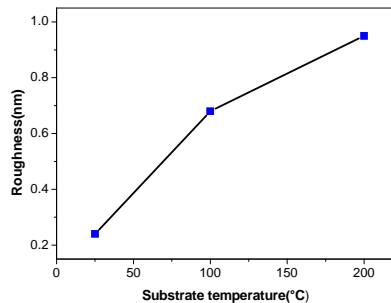
لایه‌ها (برآزش شده با قله‌های گاوسی) نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز  $DLC$  می‌باشد. اختلاف میان طیف‌های رامان لایه‌ها در دماهای مختلف زیرلایه کاملاً واضح است. همانطور که در شکل ۱ پیداست طیف رامان مربوط به دمای اتاق توسط یک قله‌ی گاوسی متمرکز در  $1554/6\text{cm}^{-1}$  برآزش شده که نشان‌دهنده‌ی آمورف بودن این لایه با بخش مهمی از پیوندهای  $sp^3$ ، زنجیره‌ای بودن سایت‌های  $sp^2$  و عدم تشکیل خوشه‌های  $sp^2$  در آن می‌باشد [۵]. با افزایش دمای زیر لایه به  $100^\circ\text{C}$ ، در طیف رامان یک شانه‌ی گسترده بوجود می‌آید که می‌توان آن را با دو قله‌ی گاوسی برآزش کرد. یعنی علاوه بر باند  $G$ ، باند  $D$  نیز ظاهر می‌شود که حکایت از افزایش تعداد سایت‌های  $sp^2$  و شکل‌گیری خوشه‌های گرافیتی متشکل از حلقه‌های آروماتیک شش ضلعی دارد [۴]. با تغییر دما به  $200^\circ\text{C}$  باندهای  $D$  و  $G$  به طور کاملاً مجزا از هم تفکیک و شدت باند  $D$  افزایش می‌یابد. این پدیده به کریستالیزه شدن فاز آمورف یعنی افزایش خوشه‌های نانوگرافیتی نسبت داده می‌شود [۶].



شکل ۴: تغییر موقعیت و  $FWHM$  قله‌ی  $G$  برحسب دمای زیرلایه

شکل ۲ تغییر موقعیت و پهنا در نصف بیشینه (FWHM) باند  $G$  را برحسب دمای زیرلایه نشان می‌دهد. موقعیت قله‌ی  $G$  با افزایش دما به  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  به ترتیب به مقادیر بزرگتر  $1565/2\text{cm}^{-1}$  و  $1570/9\text{cm}^{-1}$  جابجا می‌شود، که به دلیل تبدیل سایت‌های  $sp^3$  به  $sp^2$  و گذار ساختاری از فاز آمورف به حالت نانوکریستالی با نظم گرافیتی می‌باشد [۷]. ظاهر شدن باند  $D$  در دمای  $100^\circ\text{C}$  و افزایش شدت آن در دمای  $200^\circ\text{C}$  ناشی از خوشه‌ای شدن سایت‌های  $sp^2$  و افزایش تعداد این خوشه‌ها می‌باشد [۴]. مطابق شکل ۳ با تغییر دمای لایه‌نشانی از دمای اتاق به  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  نسبت  $I(D)/I(G)$  از

رسند و با افزایش دما میزان ناهمواری بیشتر می شود. دلیل این رفتار به کاهش کسر  $sp^3$  و افزایش رفتار گرافیتی مربوط می شود.



شکل ۶: زبری سطح لایه های DLC بر حسب دمای زیرلایه

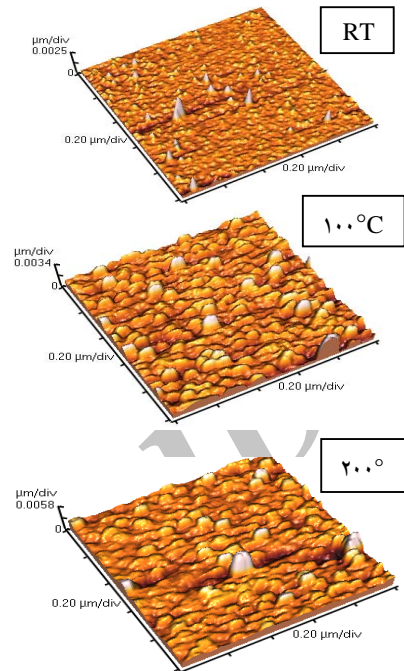
### نتیجه گیری

لایه های DLC با استفاده از روش PLD در دماهای زیرلایه اتاق،  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  لایه نشانی شد. لایه های ساخته شده در دمای اتاق دارای ساختار آمورف و حاوی کسر مهمی از اتم های کربن  $sp^3$  می باشند. در صورتیکه لایه های ساخته شده در دمای  $200^\circ\text{C}$  شامل نانوکریستالهای با نظم گرافیتی می باشند. یعنی با افزایش دمای زیرلایه شاهد افزایش رفتار گرافیتی هستیم که تصاویر FESEM و AFM هم بیانگر این موضوع می باشد.

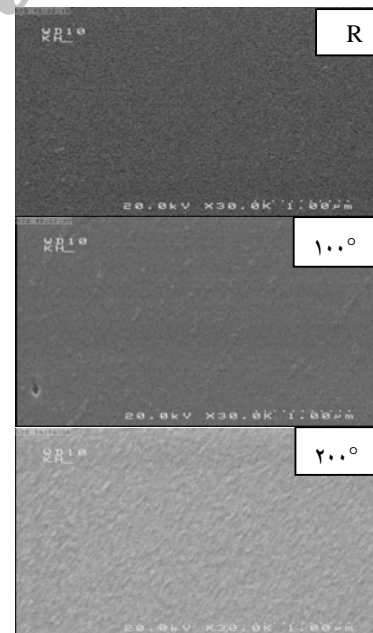
### مرجع ها

- [۱] J. Robertson; "diamond-like amorphous carbon"; Mater. Sci. Eng. R **37**(2002) 129-279.
- [۲] G. Xili et al; "Temperature-dependent resistive switching of amorphous carbon/silicon heterojunctions"; Diamond and Related Materials, No. **22** (2012) 37-41.
- [۳] S. Kataria et al; "Resistive switching behavior in diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition for resistance switching random access memory application"; J. Appl. Phys, No. **111** (2012) 084501.
- [۴] A. C. Ferrari and J. Robertson; "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon"; Phys. Rev. B, No. **61** (2000) 14095
- [۵] N. Xu et al; "Electrical properties of textured carbon film formed by pulsed laser annealing"; Diamond and Related Materials, No. **23** (2012) 135-139.
- [۶] S. Takabayashi et al; "Annealing effect on the chemical structure of diamondlike carbon"; J. Appl. Phys, No. **104**, (2008) 043512.
- [۷] N. Xu et al; "Effect of initial  $sp^3$  content on bonding structure evolution of amorphous carbon upon pulsed laser annealing"; Diamond and Related Materials, No. **30** (2012) 48-52.
- [۸] S. Kataria et al; "Evolution of coefficient of friction with deposition temperature in diamond like carbon thin films"; J. Appl. Phys, No. **112** (2012) 023525.

خوشه ها نسبت داده می شود [۸] که با نتایج رامان در توافق می باشد.



شکل ۴: تصاویر AFM لایه های DLC در دماهای مختلف زیرلایه



شکل ۵: تصاویر FESEM لایه های DLC در دماهای مختلف زیرلایه

تصاویر FESEM نیز سطوحی یکنواخت، صاف و بدون خلل و فرج را نشان می دهد. این در حالی است که لایه های ایجاد شده در دمای اتاق نسبت به دماهای بالاتر چگال تر و هموارتر به نظر می -