



مقایسه ساختار و خواص پوشش‌های کربن شبه الماسی با منابع مختلف کربنی به کمک طیف سنجی رامان

سید محمدرضا درخشنده^۱، سید محمد مهدی هادوی^۱، محمد جواد اشراقی^۱

^۱. پژوهشگاه مواد و انرژی (به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار، استادیار)

چکیده

در این تحقیق رشد لایه‌های کربن شبه الماسی با استفاده از روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلازما با دو منبع کربنی متان و استیلن بر زیرلایه‌ی AISI 316L انجام و خواص ساختاری و مکانیکی این لایه‌ها به کمک طیف سنجی رامان مورد مطالعه قرار گرفته شد. نتایج حاصل از طیف سنجی رامان پوشش‌ها بیانگر این است که زمینه طیف رامان پوشش ایجاد شده با گاز متان دارای شیب مثبت می‌باشد. این اثر ناشی از وارد شدن هیدروژن بیشتری به ساختار پوشش نسبت به نمونه‌های لایه نشانی شده با گاز استیلن می‌باشد که دلیل آن به ساختار مولکولی متان (CH_4) و استیلن (C_2H_2) برمی‌گردد. در مورد پوشش‌های لایه نشانی شده با گاز استیلن، پهنا در نیمه‌ی پیک G نسبت به نمونه‌های لایه نشانی شده با متان بیشتر است که به این معنا است که پوشش‌های لایه نشانی شده با استیلن دارای بی‌نظمی بیشتر و درصد هیدروژن کمتر می‌باشند. با توجه به مشخصات مربوط به طیف رامان پوشش‌ها با محاسبه چگالی، درصد پیوندهای sp^3 و مدول الاستیک، مشخص می‌شود که پوشش‌های لایه نشانی شده با گاز استیلن دارای مدول الاستیک بالاتر، درصد پیوند های sp^3 بیشتر و در نتیجه خواص مکانیکی بالاتر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کربن شبه الماسی؛ گاز متان؛ گاز استیلن؛ طیف سنجی رامان؛ PECVD.

^۱. smd.1369@yahoo.com

مقدمه

علاوه بر الماس و گرافیت، کربن دارای ساختارهای دیگری همچون فلورین، گرافن، نانو لوله های کربنی، کربن زجاجی و کربن شبه الماسی^۱ (DLC) می باشد که این عنصر را به یک ماده منحصر به فرد تبدیل کرده است. الماس دارای پیوند های کوالانسی با ۱۰۰٪ هیبریداسیون sp^3 می باشد که ویژگی هایی از قبیل سختی بسیار زیاد، هدایت حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی و الکتریکی زیاد، شفافیت و درخشندگی بالا، گاف انرژی زیاد و مقاومت به سایش بالا را دارا می باشد. گرافیت بر خلاف الماس دارای هیبریداسیون sp^2 بوده که سختی پایین، مقاومت الکتریکی پایین، ضریب اصطکاک و مقاومت به سایش کم و ناهمسانگرد بودن از جمله خواص این ماده می باشد [۱]. DLC یک شکل آمورف و فراپایدار از کربن می باشد که هیبریداسیون پیوندی آن مخلوطی از sp^3 و sp^2 است که سبب پیدایش ویژگی هایی از جمله سختی بالا، پایداری شیمیایی، مقاومت الکتریکی زیاد، ضریب اصطکاک پایین، شفافیت نوری بالا، ثابت دی الکتریک پایین، مقاومت به سایش زیاد اشاره کرد. البته این خواص با توجه به درصد پیوندهای sp^3 متغیر می باشد [۲]. اصولاً لایه نشانی کربن شبه الماسی به دو روش رسوب دهی فیزیکی و یا شیمیایی از فاز بخار در دمای پایین انجام می شود. از جمله روش های لایه نشانی کربن شبه الماسی می توان به لایه نشانی پرتو یونی، لایه نشانی لیزر پالسی، کاشت یونی، کند و پاش، رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما^۲ (PECVD) اشاره کرد. رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما یک روش متداول برای لایه نشانی کربن شبه الماسی می باشد [۳]. از مزایای استفاده از روش PECVD می توان به پایین بودن دمای لایه نشانی، چسبندگی مناسب به زیرلایه، سرعت لایه نشانی بالا، تنش های کمتر لایه به دلیل درجه حرارت پایین لایه نشانی و امکان لایه نشانی قطعات در ابعاد صنعتی اشاره کرد [۴]. خواص لایه های DLC پوشش داده شده به روش PECVD، به شرایط لایه نشانی وابسته است. از مهم ترین متغیر های این روش می توان به فشار، ولتاژ، دمای لایه نشانی، سیکل کاری، نوع و نسبت گازها اشاره کرد. در لایه نشانی DLC به روش PECVD می توان از گاز های هیدروکربنی مختلف و با فشار بخار مناسب از قبیل متان، استیلن، بنزن، بوتان و... به عنوان منبع کربنی استفاده نمود [۵]. از مهمترین متغیر های لایه نشانی به روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما می توان به فشار، ولتاژ، نسبت گازها، سیکل کاری، فرکانس و دمای لایه نشانی اشاره کرد [۵۶].

در این تحقیق سنتز و لایه نشانی کربن شبه الماسی به وسیله دو منبع کربنی متان و استیلن به روش PECVD مد نظر قرار گرفته است. جهت مقایسه ی پوشش های DLC لایه نشانی شده با استفاده از این دو منبع کربنی، خواص ساختاری، فیزیکی و مکانیکی این لایه ها به کمک طیف سنجی رامان مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته شد.

¹ Diamonde-like carbon

² Plasma-enhanced chemical vapor deposition

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از ورقه های AISI 316L به عنوان زیر لایه استفاده شد. قبل از لایه نشانی، سطح نمونه ها تا ۱ میکرون پولیش شد. به منظور عملیات چربی زدایی، نمونه ها در حمام اولتراسونیک در محیط استون به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد و پس از آن با آب دیونیزه شست و شو و سپس خشک شد. فرایند لایه نشانی با استفاده از دستگاه PECVD انجام گرفت. بعد از قرار گرفتن نمونه ها در دستگاه با رسیدن به خلأ اولیه 2×10^{-2} torr، تمیز کاری نهایی نمونه ها با پلاسمای آرگون در فشار $7/5 \times 10^{-2}$ torr به مدت ۲۰ دقیقه انجام گرفت. لایه نشانی DLC با استفاده از گاز متان با نسبت آرگون به متان ۲ به ۱ و با استفاده از گاز استیلن با نسبت آرگون به استیلن ۲ به ۱ در ولتاژ ۶۰۰ ولت و در فشار $3/7 \times 10^{-1}$ torr در دمای 100°C به مدت یک ساعت انجام شد. جهت بررسی ساختاری پوشش های ایجاد شده و مطالعه پیوند های کربنی از طیف سنج رامان استفاده شده است. برای این منظور از دستگاه طیف سنج رامان با لیزر Nd:YLF با طول موج ۵۳۲ nm، توان ۲۵ mW و حد تفکیک 4cm^{-1} استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) طیف رامان بدست آمده از پوشش DLC لایه نشانی شده با گاز استیلن و شکل (۲) طیف رامان پوشش DLC سنتز شده با گاز متان در محدوده عدد موج $1000-2000\text{cm}^{-1}$ را نشان می دهد. به طور معمول ساختارهای کربنی دارای خصوصیتی مشترک در طیف رامان خود در محدوده $1000-2000\text{cm}^{-1}$ می باشند که در الگوی رامان این ساختارها در محدوده 1360cm^{-1} و 1560cm^{-1} قله هایی دیده می شود. همانگونه که در شکل (۱) مشاهده می شود طیف دارای دو قله در محدوده 1533cm^{-1} و 1369cm^{-1} می باشد. قله ی نخست که در محدوده 1533cm^{-1} قرار گرفته است باند G و دومین قله که در محدوده 1369cm^{-1} قرار دارد باند D نامیده می شود. باند G مربوط به پیوند های sp^2 مربوط به دو اتم در ساختارهای حلقوی و زنجیره ای کربن و باند D مربوط به عیوب بین صفحه ای و بی نظمی در ساختار حلقوی کربن می باشد [۷-۹]. با توجه به الگوی رامان بدست آمده از پوشش کربن شبه الماسی سنتز شده با متان نشان داده شده در شکل (۲) مشاهده می شود که باند G در عدد موج 1550cm^{-1} و باند D در عدد موج 1363cm^{-1} به دست آمده است. همچنین در شکل (۲) مشاهده می شود که زمینه نمودار طیف سنجی رامان پوشش ایجاد شده با گاز متان دارای شیب مثبت می باشد، این امر ناشی از وارد شدن هیدروژن بیشتری به ساختار پوشش نسبت به نمونه های لایه نشانی شده با استیلن می باشد که دلیل آن به ساختار مولکولی گاز متان (CH_4) و استیلن (C_2H_2) برمی گردد [۱۰]. موقعیت، شدت و پهنای هر کدام از این قله ها مشخصات جالب توجهی از ساختارهای کربنی را ارائه می دهند [۳]. درصد پیوند های sp^3 با موقعیت باند G رابطه دارد طبق رابطه (۱) محاسبه می شود [۱۱].

$$sp^3\% = 0.24 - 48.9(\omega - 0.1580) \quad (1)$$

همچنین می‌توان مدول الاستیک و چگالی لایه هارا با استفاده از رابطه (۲) و (۳) محاسبه کرد [۱۲].

$$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 0.257 + 0.011FWHM_G [cm^{-1}] \quad (2)$$

$$E[GPa] = -511 + 4.66FWHM_G [cm^{-1}] \quad (3)$$

جدول (۱) مشخصات بدست آمده از طیف رامان مربوط به موقعیت، شدت، پهنای پیک ها و چگالی پوشش های سنتز شده با متان و استیلن را نشان می‌دهد. همانگونه که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، در مورد پوشش های لایه نشانی شده با گاز استیلن پهنای پیک G نسبت به نمونه های لایه نشانی شده با متان بیشتر است که به این معنا است که پوشش های لایه نشانی شده با استیلن دارای بی‌نظمی بیشتر و درصد هیدروژن کمتر می‌باشند [۱۳و۷]. با توجه به مشخصات مربوط به طیف رامان پوشش‌ها در جدول (۱) با محاسبه چگالی، درصد پیوندهای sp^3 و مدول الاستیک، مشخص می‌شود که پوشش‌های لایه‌نشانی شده با گاز استیلن دارای مدول الاستیک بالاتر، درصد پیوند های sp^3 بیشتر و در نتیجه خواص مکانیکی بالاتر می‌باشد که در شکل (۳) نشان داده شده است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که تنها درصد پیوندهای sp^3 به معنای سختی بالای پوشش‌ها نمی‌باشد، چون با وارد شدن هیدروژن به ساختار نیز می‌توان پوشش‌هایی نرم و با درصد بالای پیوند های sp^3 داشت. با این تفاوت که در پوشش های کربنی با درصد بالای هیدروژن اکثر پیوندهای sp^3 پیوند های حاصل از کربن و هیدروژن می‌باشند که به ماده ای نرم تبدیل می‌شود از طرفی چون در ساختار گاز متان نسبت به گاز استیلن هیدروژن بیشتری وجود دارد پایین بودن خواص مکانیکی پوشش های سنتز شده با گاز متان نسبت به استیلن منطقی به نظر میرسد. مشابه چنین رفتاری را دیگر محققین گزارش کرده اند [۱۲].

نتیجه‌گیری

پوشش‌های کربن شبه الماسی به روش PECVD با دومنوع مختلف کربنی متان و استیلن ایجاد شد و خواص ساختاری آن‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق عبارت‌اند از:

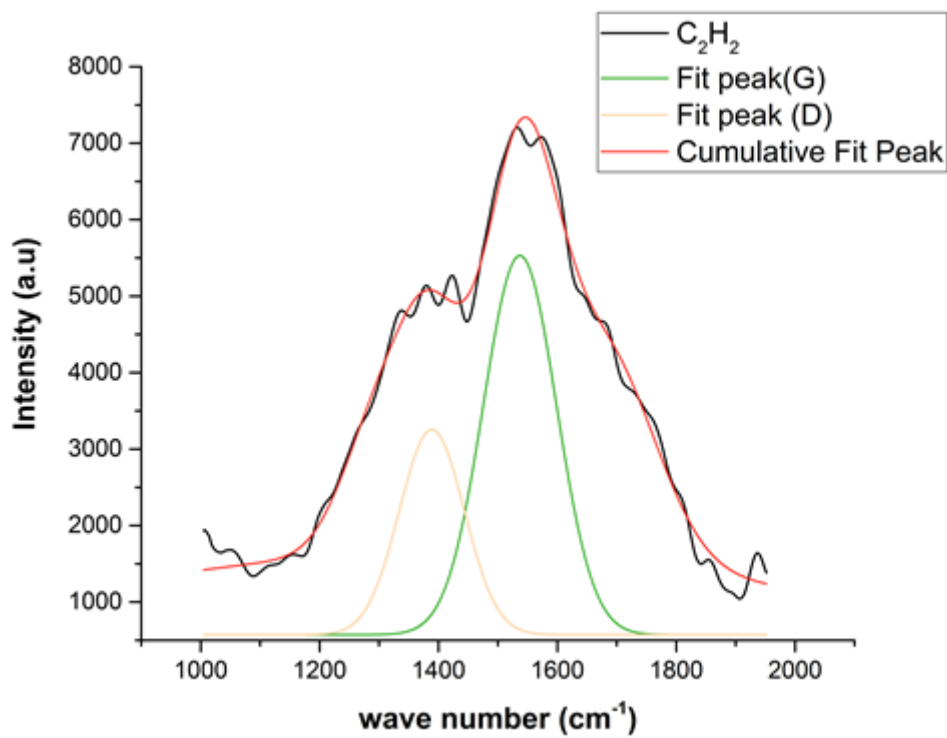
(۱) با توجه به کمتر بودن پهنای نیمه‌ی پیک G و شیب دار بودن زمینه‌ی طیف رامان پوشش‌های لایه نشانی شده با گاز متان می‌توان نتیجه گرفت که در این پوشش درصد هیدروژن بیشتری نسبت به نمونه های لایه‌نشانی شده با استیلن وجود دارد و دلیل اصلی آن بیشتر بودن مقدار هیدروژن در ساختار مولکولی متان نسبت به استیلن می‌باشد.

(۲) پوشش ایجاد شده با گاز استیلن دارای درصد پیوند های sp^3 بیشتری می‌باشد و با توجه به کمتر بودن درصد هیدروژن در ساختار پوشش می‌توان نتیجه گرفت که از خواص مکانیکی بالا تری نسبت به نمونه های لایه نشانی شده با گاز متان برخوردار است.

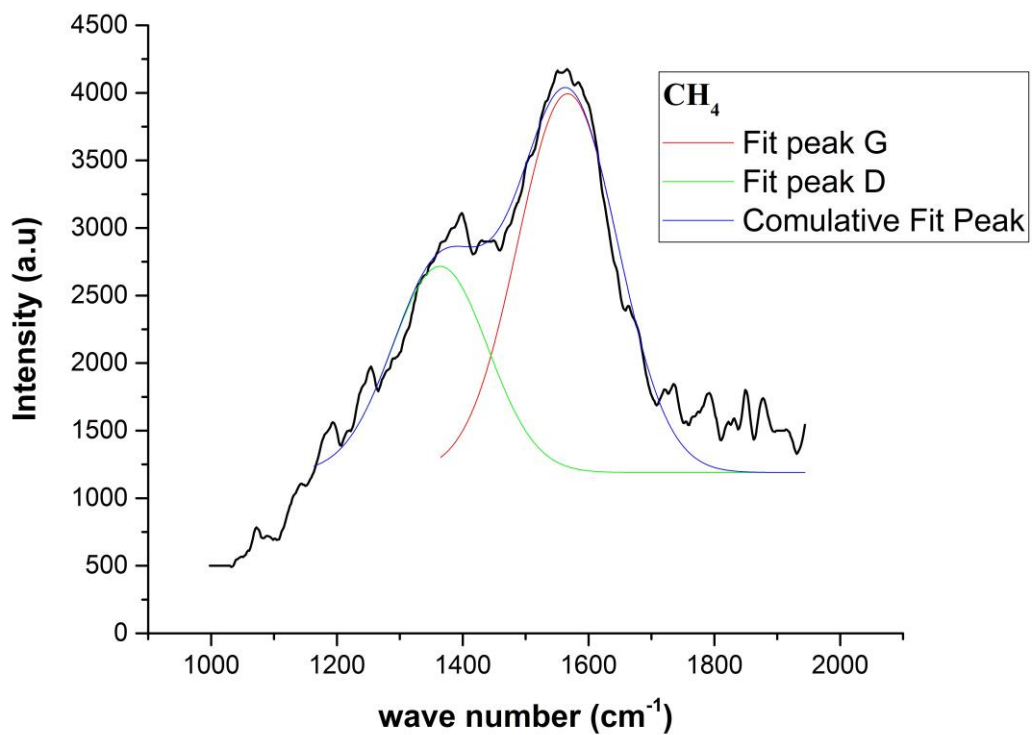
۳) پوشش لایه نشانی شده با گاز استیلن به دلیل درصد پایین تر هیدروژن دارای چگالی بیشتری نسبت به پوشش دیگر می‌باشد.

مراجع

- [1] H. O. Pierson, *Handbook Of Carbon, Graphite, Diamond And Fullerenes*. 1993.
- [2] Verein Deutscher Ingenieure, "Basic Knowledge, Film Types And Properties," *Vdi 2840 Carbon Film.*, Vol. Beuth Verl.
- [3] J. Robertson, "Diamond-Like Amorphous Carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, Vol. 37, No. 4–6, Pp. 129–281, 2002.
- [4] A. Aboougharam, "Tribological Behaviour Of Hydrogenated And Non-Hydrogenated Diamond-Like Carbon Coatings In Dry And Lubricated Sliding," 2008.
- [5] R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus, And P. Koidl, *Diamond And Diamond-Like Films And Coatings*, Vol. 266, No. 1. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] H. O. Pierson, *Handbook Of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, No. CVD. 199ad.
- [7] A. Ferrari And J. Robertson, "Interpretation Of Raman Spectra Of Disordered And Amorphous Carbon," *Phys. Rev. B*, Vol. 61, No. 20, Pp. 14095–14107, 2000.
- [8] A. C. Ferrari And J. Robertson, "Raman Spectroscopy Of Amorphous, Nanostructured, Diamond-Like Carbon, And Nanodiamond.," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, Vol. 362, No. 1824, Pp. 2477–2512, 2004.
- [9] A. Ferrari And J. Robertson, "Resonant Raman Spectroscopy Of Disordered, Amorphous, And Diamondlike Carbon," *Phys. Rev. B*, Vol. 64, No. 7, P. 440, 2001.
- [10] K. H. Lai, C. Y. Chan, M. K. Fung, I. Bello, C. S. Lee, And S. T. Lee, "Mechanical Properties Of Dlc Films Prepared In Acetylene And Methane Plasmas Using Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition," *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 10, No. 9–10, Pp. 1862–1867, 2001.
- [11] A. Singha, A. Ghosh, A. Roy, And N. R. Ray, "Quantitative Analysis Of Hydrogenated Diamondlike Carbon Films By Visible Raman Spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, No. 4, P. 044910, 2006.
- [12] C. Donnet And A Erdemir, *Tribology Of Diamond-Like Carbon Films*. 2008.
- [13] G. Fanchini And A. Tagliaferro, "Disorder And Urbach Energy In Hydrogenated Amorphous Carbon: A Phenomenological Model," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 5, P. 730, 2004.



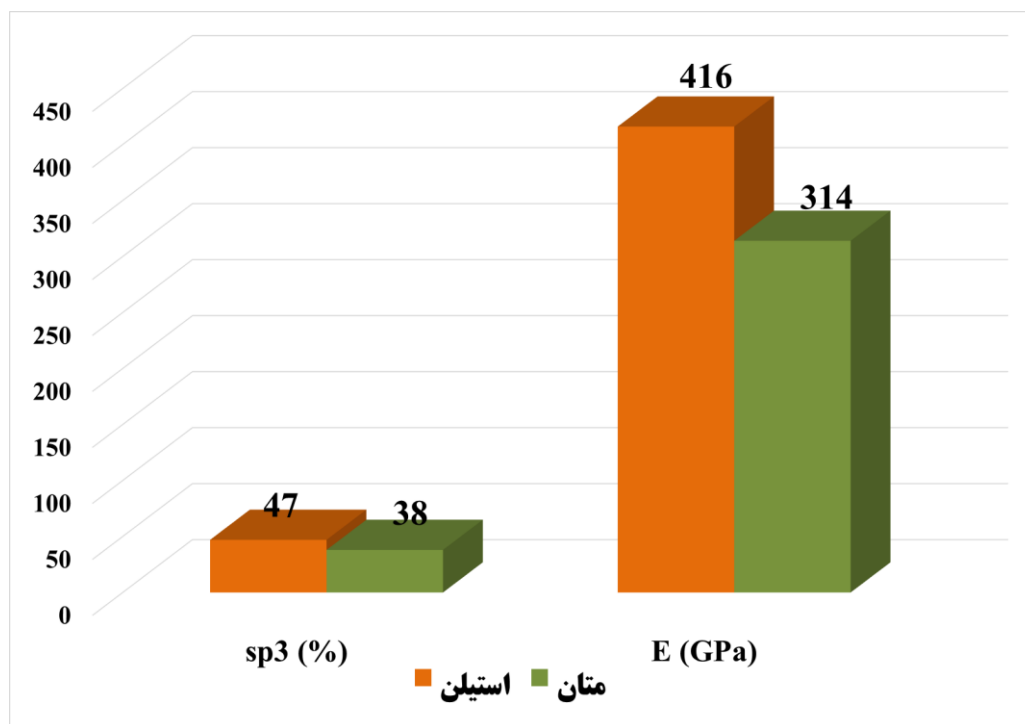
شکل ۱- طیف رامان مربوط به لایه‌ی کربن شبه الماسی سنتز شده با استیلن



شکل ۲- طیف رامان مربوط به لایه‌ی کربن شبه الماسی سنتز شده با متان

جدول (۱) مشخصات طیف رامان مربوط به نمونه های لایه نشانی شده با گاز استیلن و متان

منابع کربنی	ω_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	$I(D)/I(G)$	FWHM_G	ρ (g/cm^3)
C_2H_2	۱۳۶۹	۱۵۳۳	۰/۷	۱۹۹	۲/۴
CH_4	۱۳۶۳	۱۵۵۰	۰/۷	۱۷۷	۲/۲



شکل (۳) مقایسه درصد پیوند های sp^3 و مدول الاستیک پوشش های DLC ایجاد شده با متان و استیلن