



## بررسی خواص نوری و ساختاری لایه نازک کربن شبه الماسی آمورف (a:DLC) ایجاد شده با روش انباشت توسط کندوپاش پرتو یونی (IBSD)

الهام محقق پور<sup>۱</sup>، مرجان رجبی<sup>۱</sup>، رضا غلامی پور<sup>۱</sup>، شهاب شیبانی<sup>۱</sup>، سیامک عظیمی نام<sup>۱</sup>، مجید ملک<sup>۳</sup>

۱. سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران (به ترتیب دانشجوی دکترای مهندسی مواد، استادیار، استادیار، مربی)

۲. پژوهشکده کاربرد پرتوها (دانشیار)

۳. پژوهشکده شتابگرها (کارشناس)

### چکیده

در تحقیق حاضر رشد لایه نازک کربن شبه الماسی آمورف با استفاده از روش IBSD بر زیرلایه آلیاژی نیکل-مس انجام و خواص نوری و ساختاری آنبوسیله طیف سنجی رامان، میکروسکوپ نیروی اتمی و طیف سنجی UV-visible مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج بررسی طیف رامان لایه های نازک بیانگر آنستکه جریان و ولتاژ شتابدهنده بر نسبت شدت باند D به G اثر گذار است، به طوریکه با افزایش ولتاژ شتابدهنده از ۲/۲ kV به ۲/۶ kV این نسبت ( $I_D/I_G$ ) از ۰/۸۹ به ۰/۸۷ کاهش می یابد. مطالعه طیف عبور لایه های نازک، کاهش میزان عبور نور از ۸۴٪ در ناحیه مرئی را به کمتر از ۳۰٪ در ناحیه فرابنفش (۲۵٪ در طول موج ۳۰۰ nm) نشان می دهد. بر این اساس، گاف انرژی نوری لایه های نازک کربن شبه الماسی آمورف با زبری سطح ۴/۲۵~nm برابر با ۲eV محاسبه شده است.

**واژه‌های کلیدی:** لایه نازک، کربن شبه الماسی آمورف، کندوپاش پرتو یونی، گاف انرژی نوری، مورفولوژی.

## مقدمه

کربن شبه الماسی آمورف<sup>۱</sup> (a:DLC) ساختاری نیمه پایدار از کربن آمورف است که حاوی درصد بالایی از پیوندهای sp<sup>۳</sup> می باشد و خواص ساختاری و نوری شبیه به الماس دارد [۱ و ۲]. به علت خواص ویژهی a:DLC مانند خنثایی شیمیایی، سختی مکانیکی و مقاومت سایشی بالا، مقاومت الکتریکی زیاد، جذب پایین نور در محدوده فرورسرخ، شفافیت در محدوده نور مرئی و گاف انرژی نوری کوچک، لایه های نازک این ماده در دو دهه اخیر به طور گسترده برای کاربرد در زمینه های مختلف اپتیک، الکترونیک، مکانیک، پزشکی مانند ابزارهای میکروالکترومکانیکی، پوششهای محافظ دریچه های نوری، دیسکهای ذخیره مغناطیسی مطالعه و استفاده شده است [۳-۶]

رشد این ساختار که اولین بار توسط آیزنبرگ<sup>۲</sup> و چابوت<sup>۳</sup> در سال ۱۹۷۱ و به روش انباشت پرتو یونی [۳] گزارش شده، به روشهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی مانند کندوپاش<sup>۴</sup>، انباشت به وسیله لیزر<sup>۵</sup>، انباشت با استفاده از تبخیر شیمیایی همراه با پلاسما<sup>۶</sup>، انباشت توسط قوس فیلتر شده<sup>۷</sup> و انباشت با استفاده از پرتو یونی<sup>۸</sup> نیز انجام شده است [۱۰-۷ و ۳ و ۱]. در میان روش های فوق، روش کندوپاش پرتو یونی به علت وجود امکان کنترل انرژی یونها و دانسیته جریان یون به صورت مستقل برای ایجاد لایه های نازک کربن آمورف به صورت گسترده ای استفاده می شود [۵]. یکی از کاربردهای مهم پوششهای کربنی به عنوان لایه محافظ در ایمپلنتهای مورد استفاده در بدن جهت جلوگیری از ایجاد حساسیت و آزادسازی یونهای فلزی و سایش در استفاده طولانی مدت فلزات می باشد [۱۱-۱۲].

در تحقیق حاضر از لایه نازک کربن برای پوشش دهی آلیاژ نیکل-مس که به علت خواص مغناطیسی مطلوب در فرآیند گرمادرمانی مورد استفاده قرار می گیرد استفاده شده است. خواص ساختاری لایه های نازک کربن که به روش IBSD بر زیرلایه آلیاژی انباشت شده است مورد بررسی قرار گرفته است. جهت بررسی خواص نوری لایه های نازک، پوشش دهی همزمان بر زیرلایه شیشه نیز انجام و مورد مطالعه قرار گرفته است.

## مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر از آلیاژ Ni-Cu با ترکیب وزنی (۷۰/۴٪-۲۹/۶٪) و شیشه به عنوان زیرلایه استفاده شده است. قبل از فرآیند لایه نشانی، عملیات چربی زدایی و شستشوی نمونه ها در حمام اولتراسونیک به ترتیب با استفاده از

<sup>۱</sup> amorphous diamond like carbon films

<sup>۲</sup> Aisenberg

<sup>۳</sup> Chabot

<sup>۴</sup> sputtering

<sup>۵</sup> Pulsed Laser Deposition

<sup>۶</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

<sup>۷</sup> Filtered vacuum arc

<sup>۸</sup> Ion Beam Sputtering Deposition

استن به مدت ۱۰ دقیقه، اتانول ۵ دقیقه و آب مقطر، انجام شد. عملیات لایه نشانی به روش IBSD و با استفاده از دستگاه MBM<sup>۱</sup>۱۰۰ انجام گرفت.

شکل (۱) به صورت نمادین فرآیند انباشت به روش کندوپاش پرتویونی را نشان می دهد. یک ورق گرافیتی خالص منبع کربن است. برای انجام لایه نشانی در دمای محیط، دمای زیرلایه با سیستم آبگرد کنترل می شود. فرآیند لایه نشانی با رسیدن به خلاء تقریبی  $10^{-6}$  torr آغاز و در محیط پلاسمای آرگون در فشار تقریبی  $10^{-5}$  torr انجام شده است. مدت زمان لایه نشانی نمونه های آلیاژی با توجه به وجود محدودیت در ضخامت لایه نازک قابل قبول جهت بررسی ساختاری توسط طیف رامان به مدت ۳ ساعت و شیشه به مدت ۲۰ دقیقه با ولتاژ شتابدهنده ۲/۲ کیلوولت در نظر گرفته شده است. در طول لایه نشانی با تغییر ولتاژ و جریان فیلامنت و تخلیه الکتریکی، جریان ثابت (۲۵ mA) در نظر گرفته شده است.

برای بررسی ساختارپوشش های کربنی و مطالعه پیوندها و چیدمان اتمهای کربن از طیف سنجی رامان استفاده شده است. برای این منظوراز دستگاه رامان بالیزر Nd-YAG، طول موج  $532\text{nm}$  و توان  $1\text{ mW}$  استفاده شده است. ضخامت پوششهای کربنی با استفاده از پروفایلتر مکانیکی ۳ DekTak اندازه گیری شده است. مورفولوژی و زبری لایه های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (C۲۶,DME,Denmark) مورد بررسی قرار گرفته است. طیف عبور لایه کربن ایجاد شده، با استفاده از طیف سنج UV-vis (JASCO V-57۰) در بازه طول موج های  $800\text{nm}$ – $300\text{nm}$  اندازه گیری شده است.

## نتایج و بحث

شکل (۲) طیف رامان بدست آمده از سطح پوشش کربنی لایه نشانی شده در شرایط مختلف را نشان می دهد. طیف در محدوده جابه جایی رامان در بازه  $2000\text{ cm}^{-1}$ – $1000\text{ cm}^{-1}$  اندازه گیری شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می شود طیف از قله ای در نزدیکی  $1550\text{ cm}^{-1}$  و پله ای در حدود  $1360\text{ cm}^{-1}$  تشکیل شده است که حاصل همپوشانی دو قله است. لذا برای بررسی دقیقتر جزئیات طیف لازم است دو قله از هم تفکیک شوند. تفکیک این دو قله با استفاده از نرم افزار Origin و به روش گوسین انجام شده است. موقعیت، شدت و پهنای کامل در نیمه بیشینه (FWHM) قله ها در جدول (۱) گزارش شده است. قله نخست در طیف های رامان در نزدیکی  $1550\text{ cm}^{-1}$  به باند G معروف است و مربوط به پیوندهای  $Sp^2$  در ساختار گرافیت می باشد. قله دیگر که در محدوده  $1360\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد، باند D نامیده می شود و مربوط به عیوب بین صفحه ای در ساختار گرافیت و حضور حلقه های شش ضلعی در فازهای گرافیتی بی نظم است. موقعیت، شدت و پهنای هر کدام از این پیک ها مشخصات جالب توجهی از ساختار کربنی را ارائه می دهند [۱۶–۱۳]. در طیف رامان به علت حساسیت بیشتر آنالیز به مکانهای پیوندی  $sp^2$  نسبت به پیوندهای  $sp^3$  در کربن، کاهش پیوندهای  $sp^2$  به عنوان معیاری برای افزایش پیوندهای  $sp^3$  در نظر گرفته می شود [۱۷]. با توجه به تعریف پیکهای D و G در طیف رامان

<sup>۱</sup>Mix Beam Modification

با کاهش  $I_D/I_G$  تعداد حلقه ها در هر خوشه کاهش می یابد یعنی اندازه گروهای زنجیره ای کم می شود که این پدیده همراه با افزایش مقدار پیوندهای  $Sp^3$  در ساختار است [۱۷ و ۱۴]. همانطور که در جدول (۱) ملاحظه می شود مقدار  $I_D/I_G$  بدست آمده از ساختار لایه نازک کربن، همخوانی خوبی با مقادیر گزارش شده در مقالات در مورد ساختار شبه الماسی دارند بنابراین می توان نتیجه گرفت که ساختار کربنی انباشته شده،  $a:DLC$  می باشد [۱۶ و ۲۰].

شکل (۳) طیف عبوری لایه نازک  $a:DLC$  را بر زیر لایه شیشه نشان می دهد. بررسی طیف عبور، کاهش میزان عبور نور از ۸۴٪ در ناحیه مرئی را به کمتر از ۳۰٪ در ناحیه فرابنفش (۲۵٪ در طول موج ۳۰۰ nm) نشان می دهد که نزدیک به مقادیر گزارش شده در تحقیقات دیگر می باشد. این خود دلیل دیگری بر ایجاد  $a:DLC$  در شرایط موجود در تحقیق حاضر است [۱۸ و ۱۶]. در ادامه با استفاده از رابطه زیر گاف انرژی لایه کربن محاسبه می شود [۱۸]:

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب لایه نازک،  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  فرکانس فوتون تابشی به لایه نازک،  $A$  یک مقدار ثابت و  $E_g$  گاف انرژی بابتی می باشد. همانطور که در شکل (۴) ملاحظه می شود مقدار گاف انرژی لایه نازک کربن شبه الماسی آمورف انباشته شده بر شیشه تقریباً ۲ eV می باشد که قابل مقایسه با تحقیقات دیگر در این زمینه است [۱۸ و ۱۶].

مورفولوژی لایه نازک  $a:DLC$  در نمودارهای شکل (۵) نمایش داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود با استفاده از روش لایه نشانی مذکور به مدت ۲۰ دقیقه، لایه ای با ضخامت ۱۱۳ nm و زبری ۴/۲۵ nm انباشته شده است که در مقایسه با گزارشات صورت گرفته در مقالات دیگر ضخامت و زبری بالاتری دارد [۱۹ و ۱۷]. نتیجه مذکور از طریق بررسی عوامل موثر بر زبری سطح قابل تحلیل می باشد. انرژی یونهای اعمالی و مقدار تنش باقیمانده در لایه نازک عوامل موثر بر زبری سطح است. بمباران ذرات پرتو انرژی باعث افزایش تحرک<sup>۱</sup> اتمهای کربن در سطح لایه نازک در حال رشد می شود که جاهای خالی موجود در لایه نازک و در نتیجه زبری سطح را کاهش و چگالی لایه را افزایش می دهد. البته این نکته باید در نظر گرفته شود که افزایش زیاد انرژی جنبشی اتمهای کربن می تواند منجر به انجام فرآیند کندوپاش مجدد<sup>۲</sup> در سطح لایه نازک و در نتیجه تخریب سطح شود که نتیجه آن افزایش زبری سطح می باشد. علاوه بر آن تنش باقیمانده بالا در لایه ها انرژی آزاد لایه نازک را افزایش می دهد که افزایش آشفستگی سطحی می تواند باعث کاهش انرژی آزاد لایه نازک شود بنابراین زبری سطح تحت تاثیر اتم های نفوذی با انرژی بالاتر از کندوپاش مجدد و افزایش انرژی آزاد لایه نازک تحت تاثیر افزایش ضخامت، افزایش می یابد [۱۹]. در تحقیق حاضر با توجه به ضخامت بالای لایه نازک و انرژی زیاد یونهای اعمالی در مقایسه با تحقیقات دیگر افزایش زبری سطح قابل قبول می باشد [۱۹ و ۱۷].

<sup>۱</sup>mobility  
<sup>۲</sup>resputtring

ایجاد پیوندهای الماسی به صورت تئوری توسط مدل میله های حرارتی<sup>۱</sup> قابل بررسی می باشد. بر اساس مدل مذکور در لایه نشانی توسط پرتو یونی، از برخورد یون با انرژی E به سطح زیرلایه یا فیلم در حال رشد، در فاصله I از محل برخورد یون و بعد از گذشت زمان t بر اساس معادله زیر دمای T حاصل می شود [۱۳]:

$$T = \frac{E}{(\pi K t)^{3/2}} (C \rho)^{1/2} \exp\left(-\frac{C \rho r^2}{4 K t}\right)$$

که E انرژی فراهم شده به وسیله ذرات، K هدایت گرمایی فیلم یا زیرلایه، C ظرفیت گرمایی و ρ دانسیته می باشد. با استفاده از رابطه فوق یون با انرژی ۱۰۰ eV در فاصله شعاعی ۰/۷۵ nm دما را حداقل تا ۳۸۲۳ K بالا می برد و در بازه زمانی  $7 \times 10^{-11}$  s پایدار نگه می دارد که این زمان در مقایسه با دوره ارتعاش بدست آمده از دمای دبی الماس که  $2/6 \times 10^{-14}$  s طولانی است. علاوه بر آن افزایش فشار حاصل از شوک اعمالی یون در سطح در حد  $1/2 \times 10^5$  atm می باشد. هر چند فرضیات مذکور بسیار ساده هستند اما امکان ایجاد فشار و دمای بالا به مقدار مورد نیاز برای تشکیل پیوندهای الماسی را در ابعاد اتمی تایید می کند [۱۳]. نتایج حاصل از فرآیند پوشش دهی در تحقیق حاضر که مورد بررسی قرار گرفت و گزارشهای محققان دیگر مساله مذکور را به لحاظ آزمایشگاهی تایید می نماید [۱۵-۱۸].

### نتیجه گیری

پوششهای کربنی آمورف به روش کندوپاش پرتو یونی ایجاد شده و خواص نوری و ساختاری پوشش حاصل مورد بررسی قرار گرفت که به اختصار ارائه می گردد:

- ۱) بر اساس مدل میله های حرارتی در لایه نشانی توسط پرتو یونی، افزایش انرژی یونهای اعمالی منجر به افزایش دما در محل برخورد یون به تارگت و در نتیجه لایه در حال رشد می شود که این امر شرایط تشکیل پیوندهای  $Sp^3$  را تسهیل می کند.
- ۲) بررسی طیف رامان نشان می دهد که نسبت  $I_D/I_G$  لایه نازک شبه الماسی حاصل با استفاده از روش انباشت IBSD، ۰/۸۹ می باشد.
- ۳) طیف عبوری لایه نازک a:DLC نشان می دهد که درصد عبور نور در محدوده مرئی به سمت منطقه فرسوخ افزایش می یابد و در ۸۰۰ nm در حد ۸۴٪ می باشد و گاف انرژی اپتیکی برای لایه انباشت شده تقریباً ۲ eV می باشد.
- ۴) بررسی مورفولوژی سطح با استفاده از آنالیز AFM انباشت لایه ای با ضخامت ۱۱۳ nm و زبری ۴/۲۵ nm را نشان می دهد.

<sup>۱</sup> Thermal Spike Models of Ion Action

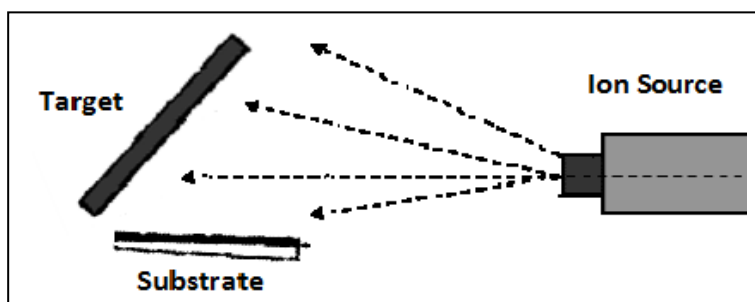
## مراجع

۱. J. Robertson, "Diamond-Like Amorphous Carbon", *Materials Science and Engineering R* ۳۷, ۲۰۰۲, ۱۲۹-۲۸۱.
۲. P. Silva, S. Ravi, "properties of amorphous carbon", INSPEC, Institution of Engineering and Technology, university of surrey, Uk, ۲۰۰۳.
۳. S. Aisenberg, R. Chabot, "Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon", *J. Appl. Phys.*, ۴۲, ۱۹۷۱, ۲۹۵۳-۲۹۵۸.
۴. Won Seok Choi and Byungyou Hong, "Synthesis and Characterization of Diamond-Like Carbon Protective AR Coating", *Journal of the Korean Physical Society*, ۴۵, ۲۰۰۴, S۸۶۴-S۸۶۷.
۵. Y. Tanga, Y.S. Li b, Q. Yanga, A. Hirose, "Characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films by end-Hall ion beam deposition", *Applied Surface Science*, ۲۵۷, ۲۰۱۱, ۴۶۹۹-۴۷۰۵.
۶. SunitaKundoo, SatyajitKar, " Nitrogen and Boron Doped Diamond Like Carbon Thin Films Synthesis by Electrodeposition from Organic Liquids and Their Characterization ", *Advances in Materials Physics and Chemistry*, ۳, ۲۰۱۳, ۲۵-۳۲.
۷. N. Savvides, " Optical constants and associated functions of metastable diamondlike amorphous carbon films in the energy range ۰.۵-۷.۳ eV ", *Journal of Applied Physics*, ۵۹, ۱۹۸۶, ۴۱۳۳-۴۱۴۵.
۸. Y. F. Lu, S. M. Huang, C. H. A. Huan and X. F. Luo, "Amorphous hydrogenated carbon synthesized by pulsed laser deposition from cyclohexane ", *Applied Physics A Materials Science & Processing*, ۶۸, ۱۹۹۹, ۶۴۷-۶۵۱.
۹. S. Kumar, C. M. S. Rauthan, P. N. Dixit, K. M. K. Sri- vatsa, M. Y. Khan and R. Bhattacharyya, "Versatile Microwave PECVD Technique for Deposition of DLC and Other Ordered Carbon Nanostructures", *Vacuum*, ۶۳, ۳, ۲۰۰۱, ۴۳۳-۴۳۹.
۱۰. J.-W. Chung, C.-S. Lee, D.-H. Ko, J. H. Han, K. Y. Eun and K.-R. Lee, "Biaxial elastic modulus of very thin diamond-like carbon (DLC) films", *Diamond Related Materials*, ۱۰, ۲۰۰۱, ۲۰۶۹.
۱۱. Grill, "Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials-an overview", *Diamond and Related Materials*, ۱۲, ۲۰۰۳, ۱۶۶-۱۷۰.
۱۲. R. Hauer, "A review of modified DLC coatings for biological applications", *Dimondandrelatedmatherials*, ۱۲, ۲۰۰۳, ۵۸۳-۵۸۹.
۱۳. C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick, G. Reisse, " Structure and Properties of Quasi-Amorphous Films Prepared by Ion Beam Techniques", *Thin Solid Films*, ۷۲, ۱۹۸۰, ۱۹-۳۱.
۱۴. A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan b, L. M. Brown b, A. LiBassi c and B. K. Tanner, "Determination of Bonding in Amorphous Carbons by Electron Energy Loss Spectroscopy, Raman Scattering and X-Ray Reflectivity", *Journal of Non-Crystalline Solids*, ۲۶۶-۲۶۹, ۲۰۰۰, ۷۶۵-۷۶۸.
۱۵. P. VijaiBharathy, D. Nataraj, D. Mandalaraj, M.S.R.N. Kiran, J. Silvestre-Albero, Q. Yang, " Influence of Tungsten Content in W-DLC Nanocomposite Thin Films Prepared by Hybrid Target Biased Ion beam Assisted Deposition Technique", *International Journal of Nanoscience*, ۱۰, Nos. ۴ & ۵, ۲۰۱۱, ۸۵۱-۸۵۵.
۱۶. HeonWoong Choi, Jung-Hae Choi, Kwang-Ryeol Lee, Jae-PyoungAhn, Kyu Hwan Oh, " Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system ", *Thin Solid Films*, ۵۱۶, ۲۰۰۷, ۲۴۸-۲۵۱.
۱۷. X. J. Hu, J. S. Ye, H. J. Liu, Y. G. Shen, X. H. Chen, and H. Hu, " n-type conductivity and phase transition in ultrananocrystalline diamond films by oxygen ion implantation and annealing ", *Journal of Applied Physics*, ۱۰۹, ۲۰۱۱, ۰۵۳۵۲۴.

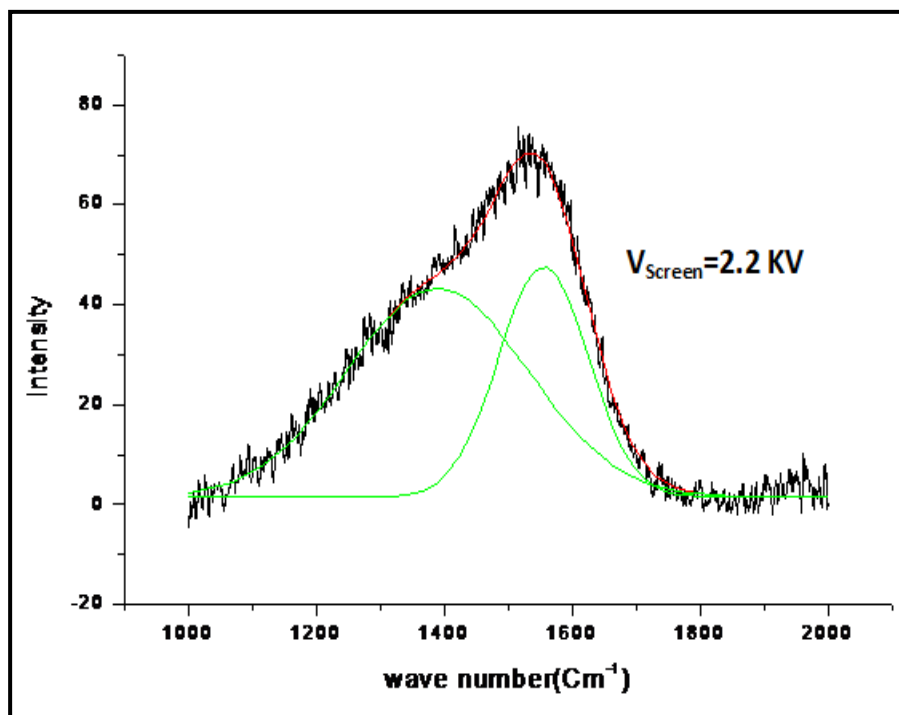
۱۸. Sk. Faruque Ahmed, Myoung-Woon Moon, Kwang-Ryeol Lee, " Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films ", *Thin Solid Films*, ۵۱۷, ۲۰۰۹, ۴۰۳۵-۴۰۳۸.
۱۹. L. Bai, G. Zhang, Z. Wu, J. Wang, P. Yan, "Effect of different ion beam energy on properties of amorphous carbon film fabricated by ion beam sputtering deposition (IBSD)", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, ۲۶۹, ۲۰۱۱, ۱۸۷۱-۱۸۷۷.
۲۰. P. VijaiBharathya, D. Nataraja, Paul K. Chu, Huaiyu Wang, Q. Yang, M.S.R.N. Kiran, J. Silvestre-Albero, D. Mangalaraj, " Effect of titanium incorporation on the structural, mechanical and biocompatible properties of DLC thin films prepared by reactive-biased target ion beam deposition method", *Applied Surface Science*, ۲۵۷, ۲۰۱۰, ۱۴۳-۱۵۰.

جدول ۱: گزارش نسبت  $I_D/I_G$  در ساختار لایه نازک a:DLC با استفاده از طیف رامان.

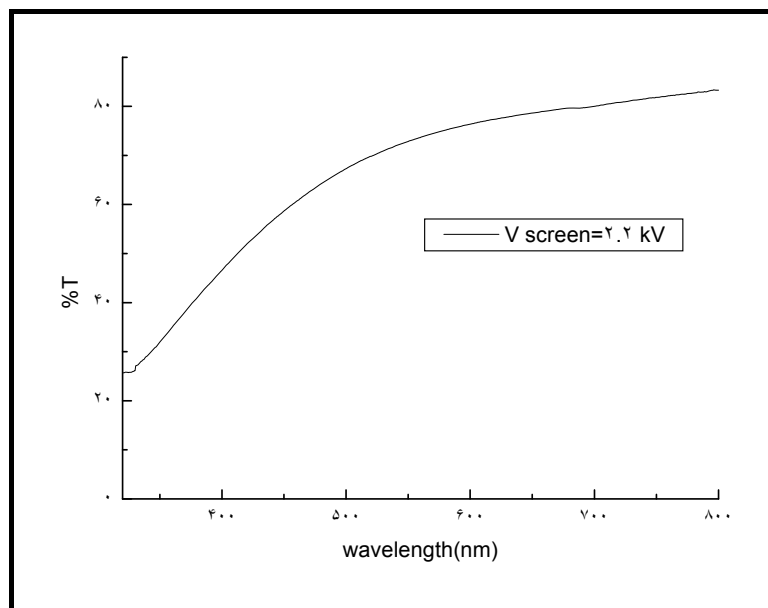
$V_{Screen}(kV)$	ID/IG	Position of G peak ( $cm^{-1}$ )	Position of D peak ( $cm^{-1}$ )
۲/۲	۰/۸۹	۱۵۵۴/۹	۱۳۸۹/۶



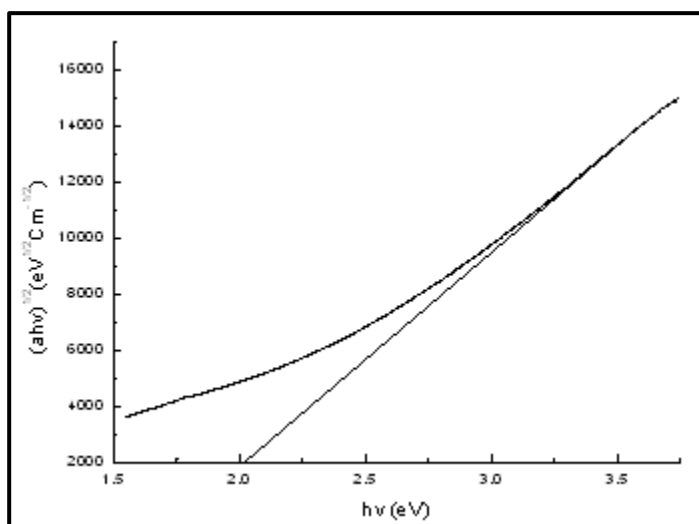
شکل ۱: نمایش شماتیک فرآیند انباشت با استفاده از کندوپاش توسط پرتویونی



شکل ۲: نمایش طیف رامان لایه نازک a:DLC ایجاد شده با استفاده از روش IBSD



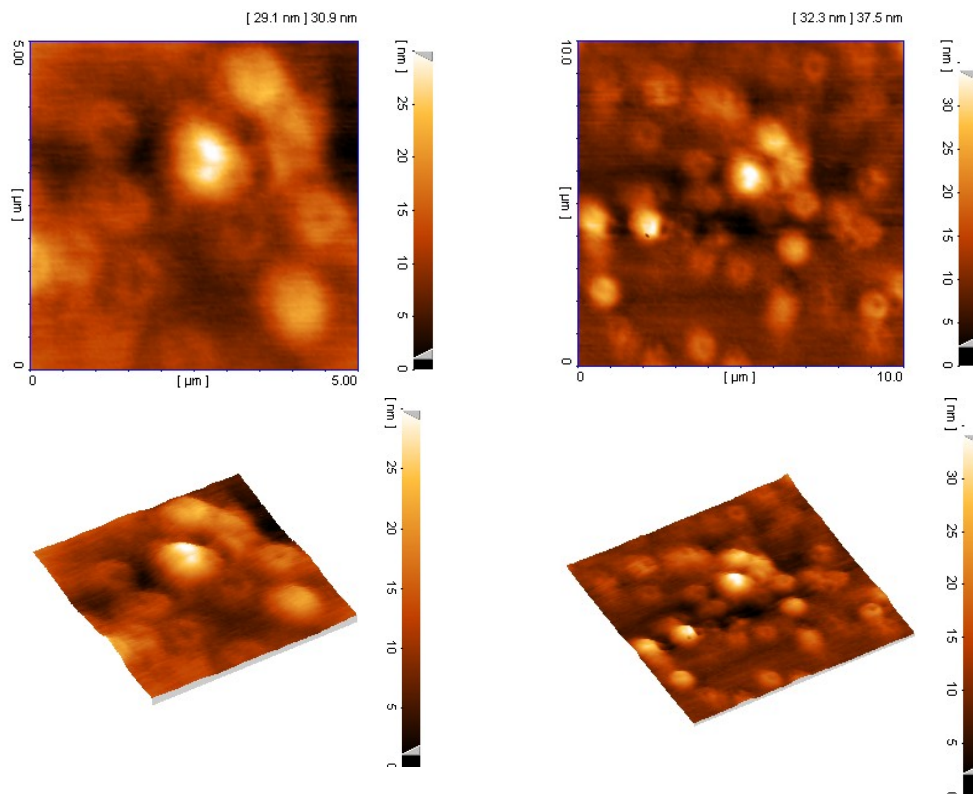
شکل ۳: نمایش طیف عبور لایه نازک a:DLC ایجاد شده با استفاده از روش IBSD در محدوده UV-Vis spectroscopy ۳۰۰-۸۰۰nm از دستگاه



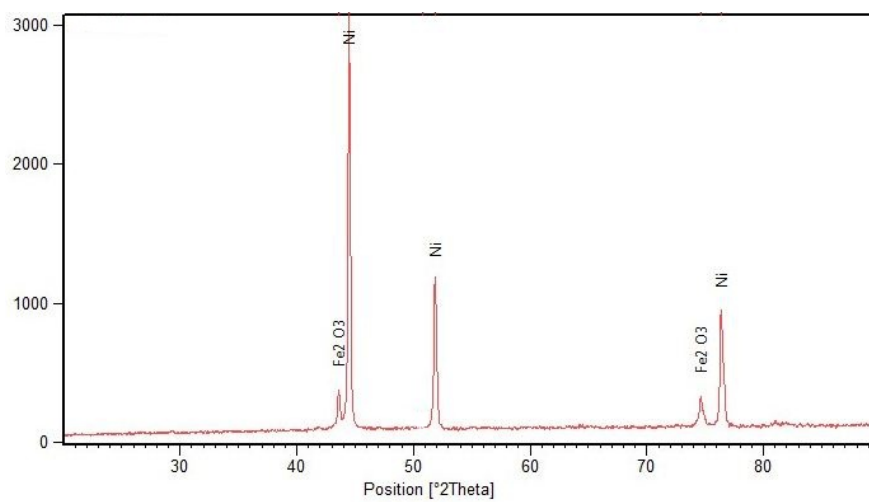
شکل ۴: نمایش تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  نسبت به  $hv$  در لایه a:DLC انباشت شده با استفاده از روش IBSD



پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۵: نمایش AFM لایه نازک DLC: a انباشت شده با استفاده از روش IBSD به مدت ۲۰ min.



شکل ۵: آنالیز XRD پوشش کامپوزیتی در شرایط بهینه (دانسیته جریان اعمالی ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع).