

تولید و مشخصه‌یابی پوشش محافظ ژرمانیوم-کربن

حسین جمالی و رضا مظفری‌نیا

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۹/۰۵ - پذیرش مقاله: ۹۳/۱۱/۱۹)

چکیده

هدف از پژوهش حاضر، تولید پوشش محافظ ژرمانیوم-کربن به وسیله فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی از بخار به کمک پلاسما (PECVD) با استفاده از پیش‌ماده‌های گازی ژرمان (GeH_4) و متان (CH_4) و سپس مشخصه‌یابی آن است. برای این منظور، از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS)، پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنج فتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، طیف‌سنج فروشکست القائیده لیزری (LIBS)، آزمون نانوفرورونده و آزمون چسبندگی استفاده شد. بر اساس ارزیابی ساختاری، پیوند خوردن برخی از اتم‌های ژرمانیوم با اتم‌های کربن و وجود زمینه ژرمانیوم-کربن در پوشش اثبات شد. همچنین نتایج، نشان دهنده تشکیل پوشش ژرمانیوم-کربن آمورف به صورت یک لایه متراکم، همگن و عاری از هرگونه تخلخل و ناپیوستگی با چسبندگی بسیار مناسب به زیرلایه بود. مقدار سختی و مدول الاستیک پوشش ژرمانیوم-کربن به ترتیب حدود ۷٫۱ و ۹۵٫۱ GPa به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: ژرمانیوم-کربن، رسوب‌دهی شیمیایی از بخار به کمک پلاسما، مشخصه‌یابی.

Fabrication and Characterization of Germanium-Carbon Protective Coating

H. Jamali and R. Mozafari nia

Materials Engineering Department, Maleke-ashtar University of Technology

(Received 26 November 2014, accepted 8 February 2015)

Abstract

The purpose of the current study is fabrication of germanium-carbon protective coating by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using germane (GeH_4) and methane (CH_4) gases precursors, and then is its characterization. To this end, field emission scanning electron microscope (FESEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffractometer (XRD), fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), laser-induced breakdown spectrometer (LIBS), nanoindentation test and adhesion test was used. Based on the structural evaluation, binding of germanium atoms with carbon atoms and the existence of a germanium-carbon matrix in the coating was demonstrated. Also, the results indicated the formation of amorphous germanium-carbon coating as a homogeneous and dense layer free of pores and discontinuities with a very good adhesion to substrate. Hardness and elastic modulus of germanium-carbon coating was obtained about 7.1 and 95.1 GPa, respectively.

Keywords: Germanium-carbon, Plasma enhanced chemical vapor deposition, Characterization.

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

مقدمه

یکی از بزرگ‌ترین چالش‌ها در استفاده از پنجره‌های مادون‌قرمز، حفاظت آن‌ها از آسیب‌های ناشی از برخورد با قطرات باران، حشرات و بادهای ماسه‌ای است. با پیشرفت وسایل هوافضایی، محیط کاربرد پنجره‌ها مادون‌قرمز بسیار سخت و ناملاطم شده است. این در حالی است که مواد پنجره‌های مادون‌قرمز در دسترس، نظیر سولفید روی (ZnS) و سلناید روی (ZnSe) به دلیل استحکام مکانیکی و سختی ناکافی نمی‌توانند احتیاجات مورد نیاز برای دوام در برابر شرایط محیطی را فراهم سازند. علاوه بر این، این مواد به دلیل ضریب شکست نسبتاً بالا دارای بازتاب قابل توجهی هستند [۱-۳]. از این رو، این مواد به تنهایی نمی‌توانند نیازهای کاربردی را برآورده سازند. استفاده از فناوری پوشش‌دهی به منظور بهبود عبوردگی و حفاظت در برابر شرایط محیطی، یک رویکرد امیدبخش برای ارتقای عملکرد این مواد به شمار می‌رود. این امر منجر به انجام پژوهش‌هایی برای توسعه پوشش‌های ضدبازتاب و محافظ با خواص اپتیکی، مکانیکی و محیطی مطلوب نظیر عبور مادون‌قرمز زیاد، جذب کم، مقاومت بالا در برابر حرارت و شوک حرارتی، سختی زیاد و چسبندگی مناسب به زیرلایه شده است. بر این اساس، مواد با پایداری و دوام مناسب نظیر کربن شبه‌الماسی^۱ (DLC) [۴]، ژرمانیوم-کربن ($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$) [۵-۷]، فسفید بور (BP) [۸]، فسفید گالیوم (GaP) [۹ و ۱۰] و فسفید گالیوم آلومینیوم (AlGaP) [۱۱] توسعه یافته‌اند. در این میان، پوشش‌های پایه فسفر عبور مناسبی را ارائه نمی‌دهند. تولید پوشش کربن شبه‌الماسی به دلیل ضریب جذب (در محدوده $8-12 \mu\text{m}$) و تنش فشاری ذاتی زیاد، همواره با محدودیت ضخامت همراه است. از طرف دیگر، این ماده چسبندگی خوبی به برخی از زیرلایه‌های مادون‌قرمز نظیر ZnS ندارد. ژرمانیوم-کربن، یک ماده سخت و حاوی

عناصر ژرمانیوم، کربن و معمولاً هیدروژن است. لایه ژرمانیوم-کربن دارای جذب کم، تنش کم و چسبندگی خوب به بسیاری از زیرلایه‌های مادون‌قرمز است. یکی از مهم‌ترین مزایای این ماده امکان تولید لایه‌هایی با ضریب شکست متغیر از ۲ تا ۴ با تغییر مقدار کربن است [۱۲] و [۱۳]. این امر ژرمانیوم-کربن را به عنوان یک گزینه بسیار امیدبخش برای کاربرد در حوزه پوشش‌های چندلایه ضدبازتاب و محافظ برای پنجره‌های IR مطرح می‌سازد. بر این اساس، به نظر می‌رسد که استفاده از ماده ژرمانیوم-کربن به عنوان پوشش محافظ بتواند عملکرد پنجره‌های IR مورد استفاده برای شرایط نامساعد محیطی را بهبود بخشد. در حال حاضر، کلدوپاش مگنترونی^۲ [۱۳-۱۶] و رسوب‌دهی شیمیایی از بخار به کمک پلاسما^۳ (PECVD) [۳ و ۱۷]، دو روش اصلی تولید لایه‌های ژرمانیوم-کربن هستند. با توجه به نیاز کنونی صنایع مختلف کشور به پنجره‌های IR، می‌توان گفت که دست‌یابی به دانش فنی بهبود عملکرد پنجره‌های IR از طریق اعمال پوشش‌های اپتیکی محافظ ژرمانیوم-کربن، از جمله نیازهای استراتژیک کشور در حال حاضر است که تا به حال مطالعاتی روی تولید و ارزیابی عملکرد آن‌ها در شرایط آزمایشگاهی و کاربردی در کشور انجام نگرفته است. از این رو، انجام چنین پژوهشی، گامی مؤثر در جهت شروع استفاده از فناوری پوشش‌های مادون‌قرمز ژرمانیوم-کربن در کشور بر مبنای آخرین مطالعات علمی دنیا است که علاوه بر غلبه بر تحریم‌ها و بومی‌سازی این دانش، می‌تواند شرایط رشد و پیشرفت صنایع دفاعی کشور را فراهم سازد. بنابراین، هدف از پژوهش حاضر، تولید پوشش ژرمانیوم-کربن به کمک فرآیند PECVD و ارزیابی آن است.

2- magnetron sputtering

3- plasma enhanced chemical vapor deposition

1- diamond like carbon

روش تحقیق

در پژوهش حاضر از سیلیکون و شیشه به عنوان زیرلایه استفاده شد. پیش از فرآیند لایه‌نشانی، زیرلایه‌ها ابتدا با استون چربی‌زدایی و سپس به صورت متوالی در محلول آب مقطر دیونیزه و OP-120 با نسبت ۱:۲۵۰ به مدت ۶ دقیقه و آب مقطر دیونیزه به مدت ۸ دقیقه تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفتند و در نهایت، در یک آن تمیز در دمای 40°C به مدت ۲۰ دقیقه خشک شدند. برای انجام فرآیند لایه‌نشانی، از دستگاه رسوب‌دهی شیمیایی از بخار به کمک پلاسما شامل یک راکتور تخلیه تابناک RF صفحه موازی با منبع تغذیه جریان مستقیم پالسی، ساخت شرکت پلاسما فناوری امین استفاده شد. در این فرآیند از پیش‌ماده‌های گازی ژرمان (GeH_4) با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ (Voltaix, USA) به عنوان منبع تأمین ژرمانیوم، و متان (CH_4) با خلوص ۹۹/۹۹۵٪ (Technical gas services, China) به عنوان منبع تأمین کربن استفاده شد. جزئیات پارامترهای مورد استفاده برای لایه‌نشانی پوشش ژرمانیوم-کربن در جدول ۱ ارایه شده است. پیش از شارش پیش‌ماده‌های گازی، عملیات اچ پلاسمایی به منظور بهبود چسبندگی پوشش انجام گرفت. برای این منظور، سطح زیرلایه‌ها در محیط پلاسما آرگون با شرایط نرخ شارش ۳۰ sccm، فشار کاری ۰/۱ Torr و توان ۱۰۰ W به مدت سه دقیقه قرار داده شدند.

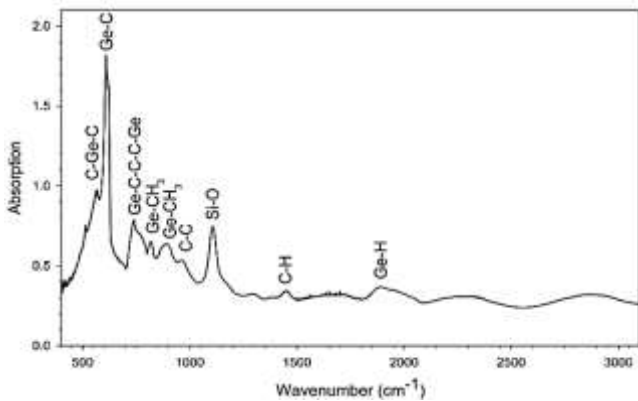
جدول ۱. پارامترهای لایه‌نشانی پوشش ژرمانیوم-کربن.

پارامتر	واحد	مقدار
توان RF	W	۶۰
فشار زمینه (خلأ اولیه)	Torr	8×10^{-6}
فشار رسوب‌دهی	Torr	۰/۱۰۰
نرخ شارش گاز ژرمان (GeH_4)	scsm	۰/۳۵۰
نرخ شارش گاز متان (CH_4)	scsm	۰/۷
نسبت شارش $\text{GeH}_4:\text{CH}_4$	-	۱:۲
دمای زیرلایه در طی لایه‌نشانی	$^{\circ}\text{C}$	۳۴-۶۴
فاصله آند و کاتد	mm	۲۰
زمان لایه‌نشانی	min	۴۵

به منظور مشخصه‌یابی ساختاری از آنالیزهای طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. طیف جذبی مادون‌قرمز تبدیل فوریه با استفاده از دستگاه شیمادزو^۱ مدل 8400S در محدوده $4000-3300\text{ cm}^{-1}$ با وضوح 0.8 cm^{-1} ثبت شد. برای ارزیابی همگنی پوشش، آنالیز به صورت تصادفی روی دو موقعیت مختلف انجام گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس پانالیتیکال^۲ مدل X'Pert Pro MPD مجهز به فیلتر نیکلی و آند مسی $(\text{Cu K}\alpha, \lambda = 154.06\text{ nm})$ در شرایط زاویه برخورد کوچک 1° روی 10 mm از طول نمونه ثبت شد. به منظور آنالیز کیفی عنصری از آنالیزهای طیف‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS) و طیف‌سنجی فروشکست القائیده لیزری (LIBS) استفاده شد. طیف فتوالکترون پرتو ایکس با استفاده از دستگاه بستک^۳ مدل ۸۰۲۵ با تابش تهییج‌کننده پرتو ایکس تکفام‌شده $(1486.6\text{ eV Al K}\alpha)$ در شرایط خلأ 10^{-6} Pa ، و طیف فروشکست القائیده لیزری به کمک دستگاه LIBSCAN 100 ساخت شرکت اپلاید فوتونیکس^۴ با منبع تولید لیزر Nd:YAG کیو-سوئیچ‌شده با طول موج 1064 nm و بیشینه توان $1/4\text{ GW/cm}^2$ به دست آمد. از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تسکن^۵ مدل MIRA3 به منظور ارزیابی ریزساختاری پوشش استفاده شد. همچنین به منظور بررسی توزیع عناصر در سطح مقطع نمونه‌ها، نقشه توزیع عنصری با استفاده از طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) به دست آمد. جهت تعیین سختی و مدول الاستیک پوشش از دستگاه نانوفورونده سی.اس.ام^۶ مدل Compact Platform مجهز به فرورونده الماسی برکوویچ B-J87 با نرخ بارگذاری و باربرداری 2 mN/min

1- Shimadzu, Japan
 2- PANalytical, Netherlands
 3- BesTec, Germany
 4- Applied Photonics Ltd, UK
 5- TESCAN, Czech Republic
 6- CSM Instruments, Switzerland

قرار گرفته در 1100 cm^{-1} می‌تواند به علت پیوندزنی sp^3 کربن در پوشش باشد. نوارهای جذب ضعیف 1450 cm^{-1} و 1890 cm^{-1} به ترتیب منسوب به پیوندهای هیدروژنی C-H [۲۲] و Ge-H [۲۷ و ۲۸] است. علاوه بر این، مد-های کششی پیوند $C-H_n$ در محدوده 2800 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} مشاهده نشد. بنابراین می‌توان گفت که در مقایسه با سایر تحقیقات انجام گرفته در زمینه پوشش‌های ژرمانیوم-کربن رسوب داده شده به کمک فرآیند CVD [۳ و ۲۰]، هیدروژن قابل‌توجهی در تشکیل پوشش همکاری نداشته است. توجه به این نکته از آن لحاظ اهمیت دارد که بدانیم پیوندهای C-H و Ge-H پیوندهای پایان‌دار^۱ هستند؛ افزایش این پیوندها در نتیجه افزایش غلظت هیدروژن در پوشش می‌تواند میانگین کتوردیناسیون شبکه‌ای را کاهش و دانسیته حفره را افزایش دهد [۶ و ۱۳]. این امر می‌تواند روی خواص مکانیکی پوشش تأثیر مخرب داشته باشد. علاوه بر این، افزایش حضور هیدروژن در پوشش می‌تواند سبب افزایش جذب و کاهش عبور شود [۲].



شکل ۱. طیف جذبی FTIR پوشش ژرمانیوم-کربن.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع شکست و سطح رویی پوشش ژرمانیوم-کربن را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل

با بیشینه بار ۱ mN استفاده شد. برای تعیین و ارزیابی کیفیت استحکام چسبندگی پوشش، از آزمون چسبندگی مطابق با استاندارد MIL-C-675C [۱۸] استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف جذبی FTIR پوشش ژرمانیوم-کربن را نشان می‌دهد. نوارهای جذب قرار گرفته در 568 cm^{-1} ، 610 cm^{-1} ، 668 cm^{-1} و 737 cm^{-1} به ترتیب منسوب به ارتعاش کششی پیوندهای C-Ge-C [۱۹ و ۲۰]، Ge-C [۱۳، ۱۶ و ۲۱]، Ge-C-C [۱۹] و Ge-C-C-C-Ge [۲۱] است. نوارهای جذب قرار گرفته در 820 cm^{-1} و 890 cm^{-1} منسوب به ارتعاشات گهواره‌ای پیوند $Ge-CH_3$ [۱۹ و ۲۲] است. این امر نشان می‌دهد که برخی از اتم‌های ژرمانیوم با اتم‌های کربن پیوند خورده‌اند. علاوه بر این، حضور نوار جذب غالب sp^3 Ge-C در 610 cm^{-1} وجود زمینه ژرمانیوم-کربن تتراهدرال را در پوشش نشان می‌دهد [۱۳]. گازیکی^۱ [۲۳] نوار جذب قرار گرفته در 820 cm^{-1} را منسوب به ارتعاش کششی Ge-O دانسته است. به اعتقاد او مشارکت اکسیژن در ساختار پوشش‌های رسوب داده شده به کمک پلاسما یک پدیده طبیعی است که در نتیجه حضور پیوندهای آویزان^۲ در پوشش و اتصال آن‌ها با اکسیژن ایجاد می‌شود. پیک جذب 960 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-C است [۲۳]. همچنین پیک واقع در 1100 cm^{-1} متعلق به پیوند $Si-O$ [۲۴-۲۶] و به دلیل پیوند اکسیژن موجود در سطح زیرلایه سیلیکونی پیش از پوشش‌دهی است. گزارش شده است که این پیک می‌تواند با اکسیدزدایی سطح زیرلایه به کمک محلول HF پیش از فرآیند لایه‌نشانی حذف شود [۲۵]. با این حال، جیانگ^۳ [۱۶] و ژو^۴ [۲۱] گزارش کرده‌اند که نوار جذب

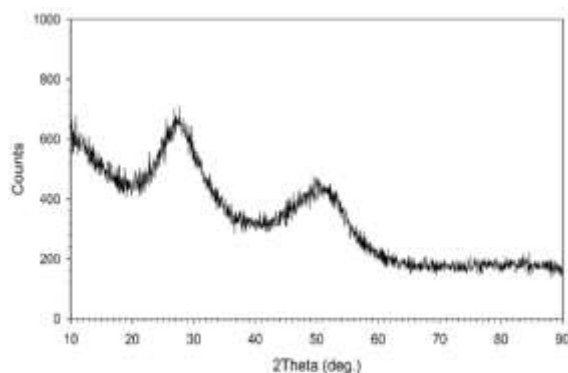
1- M. Gazicki
2- dangling bonds
3- C.Z. Jiang
4- J.Q. Zhu

5- terminating bonds

پوشش ژرمانیوم-کربن حدود $0.1 \mu\text{m/hr}$ به دست آمد که در مقایسه با تحقیقات انجام گرفته در این زمینه [۳ و ۲۴] به مراتب بالاتر است. اهمیت این موضوع از این لحاظ است که در فرآیندهای پوشش‌دهی نرخ لایه‌نشانی بالا یک مزیت اقتصادی به شمار می‌رود.

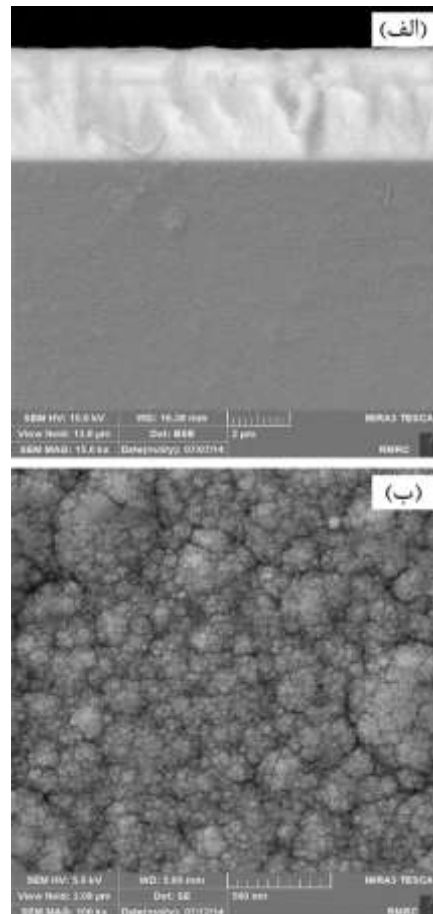
یک چسبندگی رضایت‌بخش، اولین و مهم‌ترین نیاز یک پوشش مناسب به شمار می‌رود. بر اساس نتایج حاصل از آزمون چسبندگی، هیچ نشانه‌ای از کنده شدن پوشش از سطح زیرلایه مشاهده نشد. بنابراین می‌توان گفت که پوشش رسوب داده شده از چسبندگی بسیار مناسبی به زیرلایه برخوردار است. نبود اثری از ناپیوستگی و اعوجاج در منطقه انتقالی بین زیرلایه و پوشش نیز می‌تواند گواهی بر چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه باشد.

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ژرمانیوم-کربن در شکل ۳ نشان داده شده است. بررسی این الگو نشان می‌دهد که پوشش بیشتر دارای ساختار آمورف است. تشکیل ساختار آمورف از ویژگی‌های معمول پوشش‌های ژرمانیوم-کربن به شمار می‌رود که در سایر تحقیقات نیز گزارش شده است [۱۵، ۲۹ و ۳۰]. با این حال، در برخی از تحقیقات، به حضور فازهای کریستالی ژرمانیوم [۳۱] و کاربید ژرمانیوم [۳۲] در پوشش ژرمانیوم-کربن اشاره شده است. شکل ۴ طیف فروشکست القائیده لیزری پوشش ژرمانیوم-کربن را نشان می‌دهد.



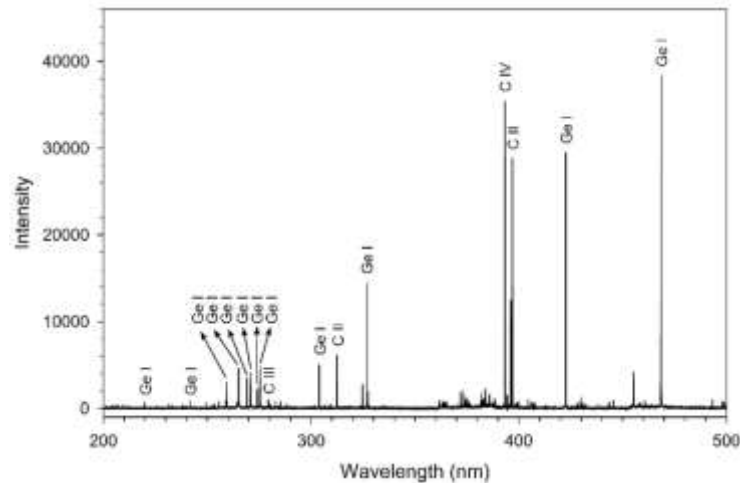
شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ژرمانیوم-کربن.

می‌توان دریافت که فرآیند لایه‌نشانی به صورت مطلوب انجام گرفته است؛ به نحوی که لایه ژرمانیوم-کربن به صورت متراکم با ضخامت یکنواخت رسوب کرده و هیچ‌گونه حفره، ترک و ناپیوستگی در سطح و ضخامت پوشش مشاهده نمی‌شود.

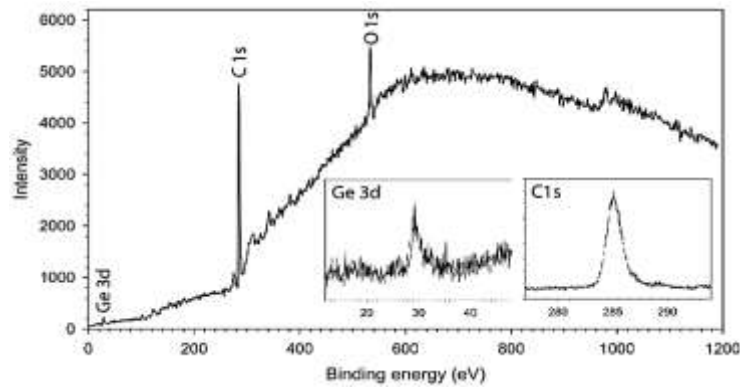


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع شکست (الف) و سطح رویی (ب) پوشش ژرمانیوم-کربن.

این در حالی است که در کار تحقیقاتی وو^۱ و همکارانش [۳]، حضور مقداری تخلخل در لایه‌های نازک ژرمانیوم-کربن رسوب داده شده به کمک فرآیند PECVD مشاهده می‌شد. نرخ لایه‌نشانی از تقسیم ضخامت پوشش بر زمان لایه‌نشانی محاسبه شد. بر این اساس، نرخ لایه‌نشانی



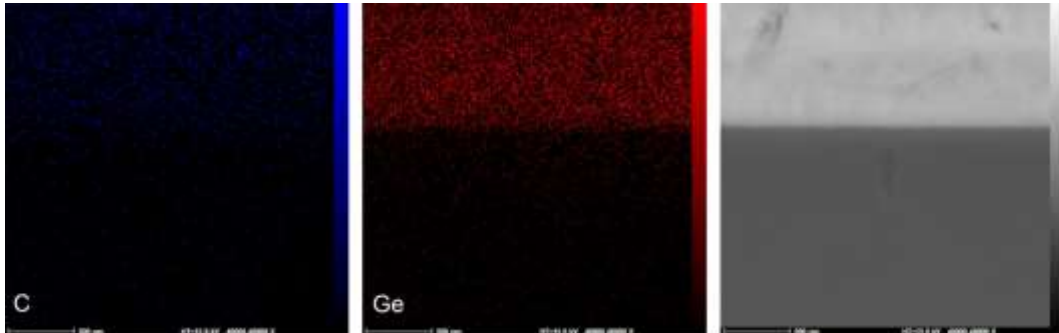
شکل ۴. طیف LIBS به دست آمده از پوشش ژرمانیوم-کربن.



شکل ۵. طیف XPS به دست آمده از پوشش ژرمانیوم-کربن.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، عناصر ژرمانیوم و کربن با توزیع مناسبی در پوشش پراکنده شده‌اند. آزمون نانوفرورونده شامل اعمال یک فرورونده با قدرت تفکیک بالا جهت تعیین خواص مکانیکی ماده با استفاده از نمودار نیرو-جابجایی و بدون استفاده از تصویر اثر فرورونده است. در طی انجام آزمون میزان حرکت فرورونده به داخل پوشش بسیار کمتر از ۰/۱ ضخامت پوشش بود. بر این اساس، از اثر زیرلایه بر اطلاعات به دست آمده می‌توان کاملاً چشم‌پوشی کرد. بر پایه نتایج، مقدار سختی و مدول الاستیک پوشش به ترتیب حدود ۷/۱ و ۹۵/۱ GPa به

بر اساس این طیف، حضور عناصر اصلی ژرمانیوم و کربن در پوشش اثبات می‌شود. این موضوع را آنالیز سطحی XPS نیز تایید می‌کند (شکل ۵). بر اساس طیف به دست آمده از آنالیز XPS، سه پیک اصلی در ۲۸۵، ۲۹۳، و ۵۳۲ eV به ترتیب مربوط به Ge 3d، C 1s و O 1s قابل مشاهده است. حضور ناخالصی اکسیژن در این پیک می‌تواند منسوب به قرار گرفتن نمونه در معرض اتمسفر محیط و حضور گازهای جذب شده روی سطح نظیر بخار آب، CO₂ و غیره باشد [۱۶ و ۳۳]. شکل ۶ نقشه توزیع عنصری برای عناصر ژرمانیوم و کربن در سطح مقطع پولیش شده پوشش ژرمانیوم-کربن را نشان می‌دهد.



شکل ۶. نقشه توزیع عنصری برای عناصر ژرمانیوم و کربن در سطح مقطع پولیش شده پوشش ژرمانیوم-کربن.

- بررسی طیف FTIR، پیوند خوردن برخی از اتم‌های ژرمانیوم با اتم‌های کربن و وجود زمینه ژرمانیوم-کربن را در پوشش اثبات کرد.
- نتایج پراش سنجی پرتو ایکس نشان داد که پوشش ژرمانیوم-کربن بیشتر دارای ساختار آمورف است.
- مقدار سختی و مدول الاستیک پوشش ژرمانیوم-کربن به ترتیب $7/1$ و $95/1$ GPa به دست آمد. بنابراین استفاده از این پوشش برای پنجره‌های مادون‌قرمز سولفید روی و سلناید روی می‌تواند سختی سامانه را حدود سه تا هفت برابر بهبود بخشد.

تشکر و قدردانی

از خانم مهندس راحله احمدی پیدانی و آقای مهندس عباس آقایی قدردانی می‌شود.

مراجع

1. D.C. Harris, *Materials for infrared windows and domes properties and performance*, SPIE, Washington, 1999.
2. Y. Li, Z. Liu, H. Zhao and L. Feng, *Infrared transmission properties of germanium carbon thin films deposited by reactive RF magnetron sputtering*, Vacuum, 83(2009)965-969.
3. 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*

دست آمد. این اعداد تطبیق بسیار خوبی با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان برای پوشش‌های ژرمانیوم-کربن رسوب داده شده به کمک فرآیند کندوپاش [۵، ۶، ۱۲ و ۱۴] دارد.

این در حالی است که وو و همکارانش [۱۷] سختی پوشش‌های ژرمانیوم کربن رسوب داده شده به کمک فرآیند PECVD را زیر 4 GPa گزارش کردند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پوشش تولید شده در پژوهش حاضر از سختی مناسبی برخوردار است. با در نظر گرفتن سختی حدود $2/5, 1/6, 1$ به ترتیب برای ZnS استاندارد، ZnS چندطیفی و $ZnSe$ [۱] می‌توان گفت که استفاده از این پوشش برای پنجره‌های مادون‌قرمز سولفید روی و سلناید روی می‌تواند سختی سامانه را حدود سه تا هفت برابر بهبود بخشد.

نتیجه‌گیری

- پوشش ژرمانیوم-کربن به وسیله فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی از بخار به کمک پلاسما با استفاده از پیش‌ماده‌های ژرمان و متان، با نرخ لایه‌نشانی بالا، به صورت یک لایه متراکم، همگن و عاری از هرگونه حفره، ترک و ناپیوستگی با استحکام چسبندگی بسیار مناسب روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و سیلیکونی رسوب داده شد.

- sputtered germanium carbide films*, Applied Surface Science, 255(2009)3552-3557.
13. 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.
 14. J.Q. Zhu, C.Z. Jiang, X. Han, J.C. Han, S.H. Meng, C.Q. Hu and W.T. Zheng, *Multilayer antireflective and protective coatings comprising amorphous diamond and amorphous hydrogenated germanium carbide for ZnS optical elements*, Thin Solid Films, 516(2008)3117-3122.
 15. X. Che, Z. Liu, Y. Li, N. Wang and Z. Xu, *Effects of methane flow rate on the optical properties and chemical bonding of germanium carbon films deposited by reactive sputtering*, Vacuum, 90(2013)75-79.
 16. C.Z. Jiang, J.Q. Zhu, J.C. Han, Z.C. Jia and X.B. Yin, *Chemical bonding and optical properties of germanium-carbon alloy films prepared by magnetron co-sputtering as a function of substrate temperature*, Journal of Non-Crystalline Solids, 357(2011)3952-3956.
 17. 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.
 18. MIL-C-00675B (MU), *Coating of glass optical elements (anti-reflection)*, January 1964.
 19. P. Kazimierski and L. Jozwiak, *Transition from amorphous semiconductor to amorphous insulator in hydrogenated carbon-germanium films investigated by IR spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids, 355(2009)280-286.
 20. J. Szmidt, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, R. Mazur czyk, A. Werbowy and A. Kudla, *Electrophysical properties of thin germanium-carbon layers produced on silicon using organometallic radio frequency plasma antireflection coatings*, Thin Solid Films, 516(2008)3189-3195.
 4. F. Davanloo, T.J. Lee, D.R. Jander, J.H. You, H. Park and C.B. Collins, *Mechanical and adhesion properties of amorphous diamond films*, Mechanical and adhesion properties of amorphous diamond films, Thin Solid Films, 212(1992)216-219.
 5. C. Jiang, J. Zhu, J. Han and W. Cao, *The surface topography, structural and mechanical properties of $Ge_{1-x}C_x$ films prepared by magnetron co-sputtering*, Journal of Non-Crystalline Solids, 383(2014)126-130.
 6. J. Vilcarromero and F.C. Marques, *Hardness and elastic modulus of carbon-germanium alloys*, Thin Solid Films, 398-399(2001)275-278.
 7. L.G. Jacobsohn , F.L. Freire and G. Mariotto, *Investigation on the chemical, structural and mechanical properties of carbon-germanium films deposited by dc-magnetron sputtering*, Diamond and Related Materials, 7(1998)440-443.
 8. E.M. Waddell and B.C. Monachan, *Rain erosion protection of IR materials using boron phosphide coatings*, SPIE, 1326(1990)144-156.
 9. L. Yang-Ping, W. Ning, C. Xing-Sen, C. Hai-Bo and L. Zheng-Tang, *Infrared transmissive and rain-erosion resistant performances of GeC/GaP double-layer thin films on ZnS substrates*, Applied Surface Science, 26 (2013) 538-544.
 10. Y. Li and Z. Liu, *Properties of gallium phosphide thick films prepared on zinc sulfide substrates by radio-frequency magnetron sputtering*, Journal of Materials Science & Technology, 26(2010)93-96.
 11. J. Askinazi and A. Narayanan, *Protective broadband window coatings*, Proc. SPIE, 3060(1997) 56-365.
 12. 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*

- deposition, Applied Surface Science, 106(1996)75-79.
29. X.S. Che, Z.T. Liu, Y.P. Li and T.T. Tan, *Effects of radio frequency power on the optical and electrical properties of germanium carbon films*, Journal of Alloys and Compounds, 577(2013)15-18.
 30. A. Mahmood, A. Shah, F.F. Castillon, L. Cota Araiza, J. Heiras, M. Yasin Akhtar Raja and M. Khizar, *Surface analysis of GeC prepared by reactive pulsed laser deposition technique*, Current Applied Physics, 11(2011) 547-550.
 31. Y. Yashiki, S. Kouketsu, S. Miyajima, A. Yamada and M. Konagai, *Influence of plasma power and substrate temperature on structure of nanocrystalline germanium carbon thin films by VHF plasma CVD*, Journal of Non-Crystalline Solids, 354(2008)2355-2358.
 32. S. Shrestha, N. Gupta, P. Aliberti and G. Conibeer, *Growth and characterization of germanium carbide films for Hot Carrier solar cell absorber*, 978-1-4673-0066-7/12/\$26.00 ©2011 IEEE 2061-2064.
 33. Z.C. Jia, J.Q. Zhu, C.Z. Jiang, W.X. Shen, J.C. Han and R.R. Chen, *Effect of gas flow ratio on the microstructure and mechanical properties of boron phosphide films prepared by reactive magnetron sputtering*, Applied Surface Science, 258(2011)356-360.
 - enhanced chemical vapor deposition process, Thin Solid Films, 441(2003)192-199.
 21. J.Q. Zhu, C.Z. Jiang, J.C. Han, H.L. Yu, J.Z. Wang, Z.C. Jia 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.
 22. M. Gazicki, R. Ledzion a, R. Mazurczyk and S. Pawlowski, *Deposition and properties of germaniumrcarbon films deposited from tetramethylgermanium in a parallel plate RF discharge*, Thin Solid Films, 322(1998)123-131.
 23. M. Gazicki, *Plasma deposition of thin carbon:germanium alloy films from organogermanium compounds*, Chaos, Solitons & Fractals, 10(1999)1983-2017.
 24. C.N. Zoita, C.E.A. Grigorescu, I.C. Vasiliu and I.D. Feraru, *Influence of process parameters on structure and optical properties of GeC thin films deposited by RF magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 519(2011)4101-4104.
 25. J.L. Huguenin-Love, R J. Soukup, N.J. Ianno, J.S. Schrader and V.L. Dalal, *The properties of Ge-C thin films deposited using dual hollow cathodes*, 1-4244-0016-3/06/\$20.00 ©2006 IEEE 114-117.
 26. J.S. Schrader, J.L. Huguenin-Love, R.J. Soukup, N.J. Ianno, C.L. Exstrom, S.A. Darveau, R.N. Udey and V.L. Dalal, *Thin films of GeC deposited using a unique hollow cathode sputtering technique*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90(2006)2338-2345.
 27. Y. Yashiki, S. Kouketsu, S. Miyajima, A. Yamada and M. Konagai, *Growth and Characterization of Germanium Carbon Thin Films Deposited by VHF Plasma CVD Technique*, 1-4244-0016-3/06/\$20.00 ©2006 IEEE 1608-1611.
 28. S. Chiussi, P. Gonzfilez, J. Serra, B. Leon and M. Perez-Amor, *Amorphous germanium layers prepared by UV-photo-induced chemical vapour*