

بررسی خواص نوری، ساختاری و الکتریکی لایه‌های نازک Cu-DLC لایه نشانی شده به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی همزمان

علیرضا میخ چین، سید ایمان حسینی

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۱۱/۲۷ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۲/۲۵)

چکیده

در این مقاله ساختار شیمیایی و خواص الکتریکی، نوری لایه‌های آمورف کربنی با تلقیح مس که با استفاده همزمان از روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی سنتز شده‌اند و رابطه آنها با عناصر فعال شیمیایی تولید شده در پلاسما مورد بررسی قرار گرفته است. اثر تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم با ثابت نگه داشتن توان منبع تغذیه فرکانس رادیویی بر روند تغییرات لایه مطالعه شده است. طیف‌سنجی رامان نشان می‌دهد در ساختار پیوندی مکان پیک G و نسبت I_D/I_G افزایش می‌یابد که بیان کننده کاهش ساختار شیمیایی SP^3 نسبت به ساختار SP^2 می‌باشد. طیف‌سنجی نشری نوری (OES) به منظور بررسی گونه‌های فعال شیمیایی غالب در محیط پلاسما نیز انجام شد و نشان داد با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم شدت پیک‌های گونه‌های فعال Cu در لایه‌ها کاهش و گونه‌های فعال شیمیایی کربنی افزایش می‌یابند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم متصل به چشمه گرافیت از ۶۰ تا ۱۲۰ وات و همچنین ثابت نگه داشتن توان منبع تغذیه فرکانس رادیویی متصل به چشمه مس در توان ۱۰ وات ضریب جذب نوری لایه‌ها روند افزایشی دارد. گاف نوار انرژی لایه‌ها با یک روند افزایشی از 0.69 eV به 1.37 eV همراه می‌باشد. ضریب شکست لایه‌های که با استفاده از روش بیضی‌سنجی مورد آنالیز قرار گرفته است یک روند کاهشی از 1.85 تا 1.24 را با افزایش توان نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: لایه‌های آمورف کربنی، تلقیح مس، کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی همزمان، طیف‌سنجی رامان و ضریب شکست.

Investigation of Optical, Structural and Electrical Properties of Cu-DLC Films Deposited by Simultaneous Direct Current and Radiofrequency Magnetron Sputtering

Alireza Mikhchin, Seyed Iman Hosseini

Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

(Received 15 February 2021, accepted 15 May 2021)

Abstract

In this paper, the structural, electrical and optical properties of copper doped amorphous carbon films were investigated and the relation of these properties with plasma produced chemical active species in simultaneous direct current and radiofrequency magnetron sputtering was studied. The effect of changing power of a direct current power supply at constant power of radio frequency on the film properties was investigated. Raman spectroscopy of the films indicated that G peak position and I_D / I_G ratio increased, which indicates a decrease in the SP^3 respect to SP^2 bonding in the film structure. Optical emission spectroscopy (OES) was also performed to investigate the dominant chemical active species produced in the plasma environment and showed that Cu active species decreased with increasing the power. Also the results showed that by increasing the power of direct current to graphite target from 60 to 120 W as well as keeping the radio frequency power constant at 10 W which connected to copper target, the optical absorption coefficient of the films increased. Also, the optical band gap grew from 0.69 eV to 1.37 eV. The refractive index of the deposited films analyzed by ellipsometry showed a decreasing trend from 1.85 to 1.24 with increasing power.

Keywords: Carbon amorphous films, Copper doping, Simultaneous DC and RF magnetron sputtering, Raman spectroscopy, Refractive index.

E-mail of Corresponding author: imanhosseini@shahroodut.ac.ir.

مقدمه

لایه‌های آمورف کربنی، نیم‌رساناهایی بدون شبکه منظم یا آمورف‌هایی هستند که دارای دو نوع پیوند شیمیایی کربن-کربن می‌باشند. این پیوندها عبارتند از پیوندهای الماس‌گونه، چهار وجهی SP^3 و گرافیت گونه سه گوشه SP^2 [۱]. ویژگی فیزیکی و مکانیکی مانند سختی این مواد مربوط به پیوندهای محکم SP^3 است در حالی که ویژگی الکترونیکی و نوری این مواد مربوط به پیوندهای SP^2 می‌باشد و در واقع نسبت SP^3/SP^2 تعیین کننده خواص کربن آمورف می‌باشد [۲]. از ویژگی این لایه‌ها می‌توان به سختی بالا و ضریب اصطکاک پایین، هدایت گرمایی بالا، مقاومت سایشی بسیار بالا، واکنش پذیری شیمیایی پایین و عبوردهی نوری مناسب اشاره کرد.

لایه‌های نازک کربن شبه الماسی که به اختصار (DLC) نامیده می‌شوند و با توجه به این ویژگی‌ها دارای کاربردهای صنعتی مختلف در زمینه‌های نوری مانند پوشش‌های عبوردهنده نوری مناسب در ناحیه مادون قرمز (IR) که به عنوان پنجره‌های نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند، پوشش‌های نوری ضد بازتاب، پوشش‌های محافظتی در صفحه‌های حافظه مغناطیسی و همچنین در زمینه پزشکی مانند تراشه‌ها و حسگرهای زیستی هستند [۳-۵]. امروزه افزودن تنها چند درصد تلقیح فلزی مانند مس و نقره در ساختار لایه‌های آمورف کربنی باعث افزایش چسبندگی به زیرلایه، افزایش مقاومت به سایش و روانکاری می‌شود [۶ و ۷]. همچنین ویژگی‌های نوری و الکترونی این لایه‌ها برای کاربردهای فتوولتایک (PV)، سلول‌های خورشیدی [۷] و اصلاح گاف نوار انرژی در محدوده وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. خصوصیات نوری لایه‌های DLC که به شدت به تغییر ساختار آنها مرتبط است، معمولاً بوسیله تکنیک‌های رسیوی (لایه‌نشانی) و فرآیندهای آماده سازی لایه تعیین می‌شود. اخیراً این خصوصیات نوری و مکانیکی لایه‌های DLC را می‌توان با افزودن ذرات مس تنظیم کرد [۹ و ۱۰]. لایه‌های

Cu-DLC که توسط تکنیک‌های پلاسمایی سنتز می‌شوند نه تنها کاربردهایی به عنوان مواد پلاسمونی دارند بلکه همچنین به عنوان پوشش‌های مکانیکی و آنتی باکتریایی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]. امروزه از روش‌های مختلفی برای لایه‌نشانی لایه‌های آمورف کربنی برای مقاصد گوناگون استفاده می‌کنند. این روش‌ها عبارتند از رسوب لیزر پالسی (PLD)، بخار شیمیایی (CVD)، بخار شیمیایی به کمک پلاσμα (PECVD)، کندوپاش مغناطیسی [۱۲]. در این بین روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی، به دلیل رسوب آسان لایه‌های DLC با ناخالصی‌های مختلف فلزی و امکان رسوب لایه‌هایی با ابعاد بزرگ، سادگی عملکرد و هزینه‌ی تولید کمتر نسبت به روش‌های دیگر، مقرون به صرفه و مناسب برای کاربردهای صنعتی می‌باشد [۱۳ و ۱۴]. در این پژوهش لایه‌های Cu-DLC به وسیله روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم با کاتد گرافیتی و فرکانس رادیویی با چشمه مس بطور همزمان لایه نشانی شدند. در سال‌های اخیر برای لایه نشانی لایه‌های آمورف کربنی از گازهای هیدروکربنی مانند متان یا استیلن به عنوان چشمه‌های کربن در روش کندوپاش استفاده شده است. در حالی که در این تحقیق از چشمه جامد گرافیت بعنوان چشمه کربن استفاده گردیده است. مزیت این کار مصرف کمتر گاز، سنتز با خلوص بالاتر، قابلیت کنترل دقیق‌تر بر آهنگ رشد لایه و تولید لایه با هزینه بسیار پایین‌تر می‌باشد. در این پژوهش گونه‌های فعال شیمیایی غالب در پلاσμα با استفاده از طیف‌سنجی نشری نوری (OES) مشخص گردیدند. همچنین ساختار پیوندهای شیمیایی لایه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز طیف سنجی رامان مورد مطالعه قرار گرفتند. خواص نوری، ساختاری و مورفولوژی لایه‌ها که با تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم و ثابت نگه داشتن توان منبع تغذیه فرکانس رادیویی ایجاد شده بودند مورد بررسی قرار گرفتند و ضریب شکست لایه‌ها بوسیله طیف‌سنجی بیضی سنجی اندازه گیری شد. در این تحقیق نتایج نشان می‌دهد تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم تاثیر

قابل توجهی روی ساختار و خواص نوری و الکتریکی فیلم-های Cu-DLC دارد.

جزئیات آزمایشگاهی

در این مطالعه لایه‌های کربن شبه الماسی با ذرات مس افزوده شده به آن، با استفاده از تکنیک کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم با چشمه گرافیت و کندوپاش فرکانس رادیویی با چشمه مس بطور همزمان لایه‌نشانی شده است. چشمه گرافیت با قطر ۲ اینچ و ضخامت ۶ میلی‌متر با خلوص ۹۹/۹۹٪ و همچنین چشمه مس با قطر ۲ اینچ و ضخامت ۱ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۹٪ مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان گاز کندوپاش در همه لایه‌ها استفاده شده است. قبل از شروع فرآیند لایه‌نشانی زیرلایه‌های شیشه‌ای ابتدا با آب و صابون و سپس در محلول اتانول و استون در حمام التراسونیک در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه شستشو داده شده‌اند و سپس با باد سرد خشک گردیدند. فاصله چشمه تا زیرلایه برای همه لایه‌های تولید شده ۶۰mm قرار داده شد و به منظور تشکیل لایه‌های یکنواخت زیرلایه در طول لایه-نشانی با سرعت ۸ دور بر دقیقه در حال چرخش قرار گرفت. در ابتدا فشار محفظه به بوسیله پمپ‌های روتاری و توربو مولکولار به 10^{-5} torr رسید. تا سبب پاک سازی محفظه از هوا و دیگر مواد ناخالص گردد. سپس فشار کاری دستگاه برای روشن شدن پلاسما و شروع فرآیند لایه‌نشانی در 10^{-2} torr قرار گرفت. منبع تغذیه جریان مستقیم به چشمه گرافیت و منبع تغذیه فرکانس رادیویی به چشمه مس متصل شد تا با استفاده از هردو چشمه برای فرآیند لایه‌نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی همزمان استفاده شود. در اینجا برای ساخت لایه‌های Cu-DLC توان چشمه مس را همواره در تمام لایه‌های ساخته شده ۱۰ وات بطور ثابت قرار داده شد ولی توان چشمه گرافیت برای ساخت لایه‌ها در ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰W قرار گرفتند. پارامترهای لایه‌نشانی برای تولید لایه‌های با ضخامت یکسان در جدول (۱) آمده است. لایه‌ها با استفاده

از دستگاه کندوپاش سه کاتد مدل DST2-T شرکت پوشش‌های نانو ساختار ایجاد شدند. در این مطالعه برای بررسی ساختار پیوند مولکولی لایه‌ها از آنالیز رامان و دستگاه Avantes مدل uRaman-532-Ci استفاده شد. خواص نوری لایه‌ها و ضرایب جذب و عبور آنها بوسیله دستگاه uv-vis مدل shimadzu-uv1800 مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. همچنین ضریب شکست لایه‌ها با استفاده از آنالیز طیف سنجی بیضی سنجی (Ellipsometry) اندازه‌گیری شد. برای بررسی عناصر فعال شیمیایی تولید شده در پلاسما در حین فرآیند لایه‌نشانی از آنالیز طیف‌سنجی نشری نوری (OES) با دستگاه Avantes مدل AvaSpec-ULS3648 RS استفاده شد بدین منظور فیبر نوری را بروی پنجره قرار داده سپس به بررسی هر یک از پیک‌ها پرداخته خواهد شد. جدول ۱. پارامترهای لایه‌های ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی

جریان مستقیم و رادیو فرکانسی همزمان

| زمان (min) | توان RF(W) | توان DC(W) | شار آرگون (sccm) | فیلم |
|------------|------------|------------|------------------|------|
| ۱۰۵ | ۱۰ | ۶۰ | ۳۰ | W60 |
| ۷۵ | ۱۰ | ۸۰ | ۳۰ | W80 |
| ۶۰ | ۱۰ | ۱۰۰ | ۳۰ | W100 |
| ۴۰ | ۱۰ | ۱۲۰ | ۳۰ | W120 |

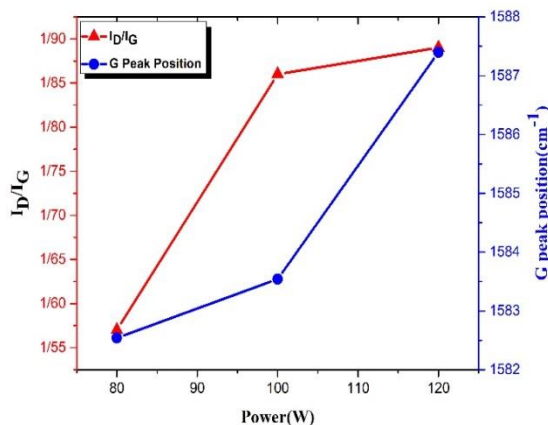
برای اندازه‌گیری خصوصیات الکتریکی نمونه‌ها از آنالیز جریان - ولتاژ با استفاده از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل BHP-2066 شرکت مهندسی الکترونیک و کامپیوتر به‌پژوه بهره گرفته شد که با اعمال پتانسیل در محدوده ۸V- تا ۸V+ جریان عبوری از نمونه‌ها را اندازه‌گیری کرده و مقاومت نمونه با استفاده از قانون اهم مشخص شد.

نتایج و بحث

بررسی آنالیز طیف سنجی رامان

گرافیت به اندازه کافی نمی‌باشد، بیشتر حجم لایه‌های پوشش داده شده را ذرات مس تشکیل داده است و نتیجتاً مقدار کربن درون ساختار لایه به اندازه‌ای نبوده که طیف رامان قوی از خود منتشر سازد. در حالی که برای نمونه‌های دیگر، با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم از ۸۰ تا ۱۲۰ وات شدت طیف رامان رفته رفته قویتر شده و همانطور که مشاهده می‌شود موقعیت قله G برای لایه‌ها افزایش یافته است.

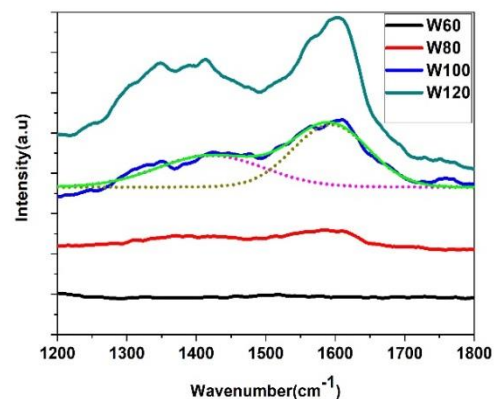
شکل ۲. نسبت I_D/I_G و G peak position برای لایه‌های Cu-DLC لایه‌نشانی شده به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس



رادیبی همزمان.

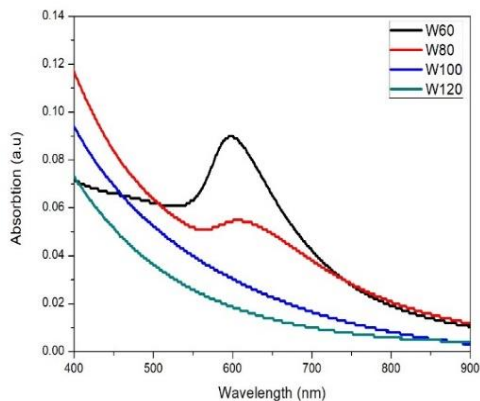
همچنین I_D/I_G لایه‌ها که نشان دهنده نسبت سطح زیر نمودار قله D به قله G می‌باشد روند افزایشی از خود نشان می‌دهد. روند افزایشی I_D/I_G بیان کننده افزایش تعداد پیوندهای SP^2 نسبت به پیوندهای SP^3 در لایه‌های سنتز شده می‌باشد [۱۲]. افزایش موقعیت قله G و همچنین روند افزایشی نسبت I_D/I_G نشان می‌دهد که لایه‌ها در حال گذار از حالت گرافیت به نانو کربن-گرافیت بوده و در حالی که اندازه نانو ذرات گرافیتی در حال کاهش هستند، همچنان حلقه‌های آروماتیک خود را حفظ می‌کنند [۱۴-۱۶]. باتوجه به روند افزایشی موقعیت G و افزایش نسبت I_D/I_G برای لایه‌های ایجاد شده در این تحقیق و همچنین باتوجه به کاهش اندازه نانو ذرات گرافیتی و حفظ حلقه‌های آروماتیک نتیجه می‌گیریم که در این لایه‌ها با افزایش توان منبع تغذیه

آنالیز رامان از لایه‌های Cu-DLC برای بررسی ساختار شیمیایی لایه‌های رشد یافته تحت تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم از ۶۰ تا ۱۲۰ وات مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۱ طیف‌های آنالیز رامان لایه‌ها نشان داده شده است. طیف پراکندگی رامان لایه‌های DLC شامل قله‌های اصلی و شانه‌ای پهن است که در دامنه عدد موجی بین $1200-1800\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. قله اصلی در $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ به عنوان قله G شناخته می‌شود که مربوط به مد ارتعاش کششی از پیوندهای شیمیایی SP^2 کربن است و شانه پهن در $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ به عنوان قله D مربوط به مد ارتعاشی تنفسی از پیوند شیمیایی SP^2 حلقه کربن تعریف می‌شود [۱۳].



شکل ۱. آنالیز رامان از لایه‌های ایجاد شده با تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم.

مطابق شکل ۱ با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم از ۶۰ تا ۱۲۰ وات شدت قله‌های رامان لایه‌های لایه‌نشانی شده افزایش یافته است. با فیت کردن چند تابع گاوسی قله رامان به ترتیب به دو قله G و D تجزیه می‌شوند. در طیف سنجی رامان موقعیت قله G و نسبت شدت قله D به G (I_D/I_G) که در شکل ۲ نشان داده شده است به عنوان آنالیزی برای بررسی ویژگی پیوند فیلم‌های DLC استفاده می‌شود. با توجه به آنالیز طیف سنجی رامان از نمونه‌ی W60، هیچ گونه ساختار مشخصی از پیوندهای کربنی دیده نمی‌شود. در این نمونه بدلیل اینکه توان منبع جریان مستقیم متصل به چشمه گرافیت کم بوده و قادر به کندوپاش از چشمه



DLC لایه‌نشانی شده بوسیله کندوپاش مغناطیسی واکنشی و آرک کاتدیک در دامنه طول موجی ۵۴۰-۷۵۰ nm دیده شده است [۲۱].

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم که به چشمه گرافیت متصل است، مقدار کربن لایه‌نشانی شده بر روی لایه‌های Cu-DLC نسبت به مقدار مس لایه‌نشانی شده افزایش می‌یابد که به دلیل ثابت بودن توان منبع تغذیه فرکانس رادیویی می‌باشد که با آنالیز رامان بدست آمده از لایه‌ها مطابقت دارد. بنابراین با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم شدت قله‌های پلاسمونی طیف جذب لایه‌های Cu-DLC لایه‌نشانی شده روند کاهشی داشته است. این روند کاهشی قله‌های پلاسمونی برای نمونه‌های W100 و W120 با توجه به طیف جذب نشان داده شده در شکل ۳ کاملاً مشخص است به حدی که هیچ گونه قله‌ای در محدوده پیک پلاسمونی لایه‌های Cu-DLC برای نمونه W120 مشاهده نمی‌شود. حال به بررسی خواص نوری لایه‌های ایجاد شده می‌پردازیم که در اینجا گاف نواری غیر مستقیم لایه‌ها E_g و گاف نواری E_{04} از طریق داده‌های بدست آمده بوسیله آنالیز UV-VIS محاسبه می‌شود [۲]. ضریب جذب لایه‌های ایجاد شده با استفاده از معادله زیر بدست آمده است [۲۱].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

در این معادله α ضریب جذب و d ضخامت لایه‌ها هستند که همگی لایه‌ها به ضخامت ۱۰۰ نانومتر لایه‌نشانی شده

جریان مستقیم از ۸۰ تا ۱۲۰ وات تعداد پیوندها SP^2 کربن-کربن روند افزایشی داشته است. وی دای و همکاران [۱۸-۱۷] گزارش داده اند که با افزایش غلظت ذرات مس در لایه‌ها روند I_D/I_G کاهش یافته است که با نتایج ما مطابقت دارد. افزایش غلظت ذرات مس سبب کاهش ساختارهای در لایه‌ها شده است پس انتظار می‌رود با کاهش غلظت ذرات مس محتوای SP^2-C در لایه‌ها تشکیل شده و نیز افزایش یابد. در این تحقیق با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم غلظت ذرات مس کاهش یافته و سبب شده است تا نسبت I_D/I_G در لایه‌ها نیز افزایش یابد و سبب افزایش SP^2-C شده است.

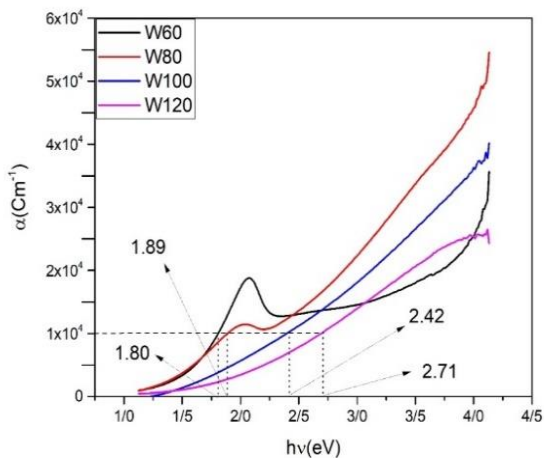
با توجه به اینکه خواص نوری و الکتریکی لایه‌های DLC به میزان پیوندهای SP^2 وابسته است پس انتظار داریم با افزایش میزان این نوع پیوندها در لایه‌های Cu-DLC لایه‌نشانی شده، ضریب جذب و گاف نواری این نوع از لایه‌ها روند کاهشی داشته باشند. اما از آنجایی که ذرات مس موجود در لایه‌ها جزو مواد رسانا هستند و این گونه مواد گاف نواری ندارند پس با کاهش این ذرات گاف نواری لایه‌ها روند افزایشی را نشان می‌دهند که در بخش بعد مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۹ و ۹].

بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص نوری لایه‌های Cu-DLC لایه‌نشانی شده به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی طیف‌های عبوری و جذب نوری لایه‌ها بوسیله دستگاه UV-vis اندازه‌گیری شده‌اند، که نتایج این اندازه‌گیری در شکل ۳ نشان داده شده است.

شکل ۳. طیف جذب برای لایه‌های ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی همزمان و حضور قله‌های پلاسمونیک در لایه‌های W60 و W80.

قله‌هایی در طول موج ۶۰۰ nm و ۶۱۰ nm به ترتیب برای لایه‌های W60 و W80 مشاهده می‌شود که مربوط به قله‌های رزونانس پلاسمونی سطح می‌باشند [۲۰]. بیشترین پهنای پیک پلاسمونیک در طیف جذب، برای لایه‌های Cu-



همچنین اثر کاهش مقدار ذرات مس در نمودار جذب نوری لایه‌ها در شکل ۳ نیز نشان داده شد. با افزایش توان، گاف نوار انرژی پایین که برای نمونه W60 مقدار ۰/۶۹eV بوده است به تدریج افزایش یافته است و برای نمونه‌های W80-W120 مقدار گاف نوار انرژی لایه‌های سنتز شده به ترتیب ۱/۰۷، ۱/۲۸ و ۱/۳۷eV بدست می‌آید. تغییرات گاف نوری لایه‌های Cu-DLC که بر اساس غلظت ذرات مس در لایه‌ها توسط ام.ای.خان و همکاران نیز گزارش شده است با نتایج بدست آمده در این پژوهش همخوانی دارد. خان و همکاران نشان داده اند که افزایش غلظت ذرات مس در لایه‌ها سبب کاهش گاف نوری آنها خواهد شد که در این پژوهش نیز مشخص شده است که با کاهش غلظت ذرات مس در لایه‌ها گاف نوری و گاف E₀₄ لایه‌ها نیز افزایش یافته است [۲۳].

اند. همچنین T طیف عبور را نشان می‌دهد. ضریب جذب لایه‌ها و مقدار گاف نوری E₀₄ آنها در شکل ۴ نشان داده شده است.

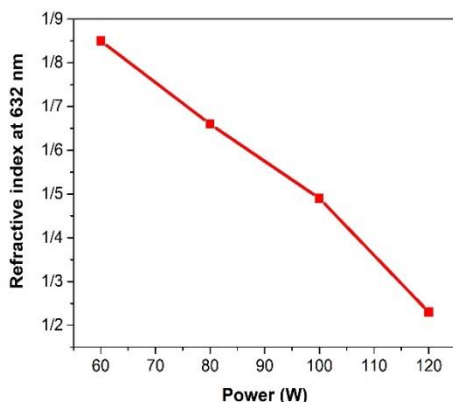
E₀₄ گاف نوری است که ضریب جذب مقدار ۱۰^۴ Cm⁻¹ را داشته باشد [۲]. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم گاف نوری E₀₄ روند افزایشی داشته است که از مقدار ۱/۸۰eV تا میزان ۲/۷۱eV افزایش یافته است. با افزایش گاف نوری E₀₄ میزان SP² نیز روند کاهشی پیدا می‌کند [۱۹] که این موضوع با نتایج حاصل از آنالیز رامان ما در تناقض می‌باشد که به علت حضور ذرات مس در لایه‌ها می‌باشد و در ادامه بطور کامل توضیح داده شده می‌شود. گاف نوار انرژی لایه‌های Cu-DLC با استفاده از معادله تاک محاسبه شده‌اند [۹].

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

در این معادله α ضریب جذب، A یک مقدار ثابت و $h\nu$ انرژی فوتون می‌باشد. شکل ۵ الگویی از معادله تاک را برای گاف نوری غیر مستقیم لایه‌های Cu-DLC نشان می‌دهد. گاف نوار انرژی لایه‌ها با استفاده از روش برون‌یابی از قسمت خطی $(\alpha h\nu)^{1/2}$ و همچنین تابعی از انرژی فوتون محاسبه و اندازه‌گیری شده است. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود گاف نوار انرژی لایه‌های ایجاد شده با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم افزایش می‌یابد.

شکل ۴. ضریب جذب و گاف نوری E₀₄ لایه‌های Cu-DLC لایه-نشانی شده به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی همزمان.

در حقیقت با توجه به ثابت بودن توان منبع تغذیه فرکانس رادیویی مقدار ذرات پلاسمونی مس لایه‌نشانی شده به ازای کربن لایه‌نشانی شده ثابت می‌ماند. با افزایش میزان کربن در لایه‌ها و به واسطه آن مقدار ذرات مس در حجم لایه کاهش یافته و گاف نوار انرژی لایه‌ها روند افزایشی می‌یابند.

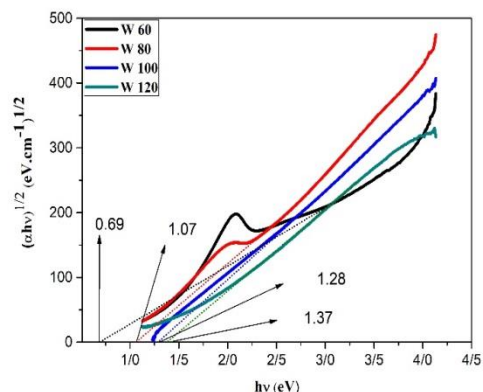


شکل ۶. مقدار ضریب شکست لایه‌های ایجاد شده بر حسب توان در طول موج ۶۳۲nm.

وجود پیوندهای SP^3 منجر به ایجاد لایه‌های DLC متراکم و سخت‌تر می‌شود که ضریب شکست لایه‌ها را افزایش می‌دهد [۲]. در این تحقیق همانطور که از آنالیز رامان مشخص شده است I_D/I_G روند افزایشی دارند که سبب کاهش ساختار SP^3 در لایه‌ها شده و تعداد پیوندهای SP^2 در حال افزایش می‌باشد که منجر به کاهش ضریب شکست لایه‌های Cu-DLC لایه‌نشانی شده است. بینگ ژو و همکاران نشان داده اند که با افزایش نسبت I_D/I_G در لایه‌ها ضریب شکست آنها نیز کاهش خواهد یافت زیرا همانطور که گفته شد ضریب شکست لایه‌ها به ساختار SP^3 در لایه‌ها رابطه مستقیم دارد و با کاهش این ساختارها ضریب شکست کاهش خواهد یافت که این نیز با تغییرات ضریب شکست در این تحقیق همخوانی دارد [۹].

آنالیز عناصر فعال شیمیایی در پلاسما

طیف سنجی نشر نوری (OES) روشی غیر مخرب است که بررسی اتم‌ها، یون‌ها، گونه‌های برانگیخته شیمیایی و مولکول‌های داخل پلاسما را فراهم می‌کند. برای بررسی طیف‌های نشری پلاسما ایجاد شده در داخل محفظه کندو پاش، فیبر نوری را بروی پنجره دستگاه گذاشته و طیف تابشی ذخیره می‌گردد. در اینجا با استفاده از این آنالیز به پیدا کردن گونه‌های فعال شیمیایی غالب در پلاسما پرداخته شده است. در شکل ۷ طیف اتمی انتشار یافته از پلاسمای



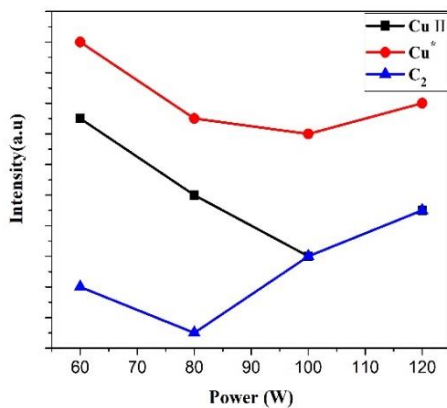
شکل ۵. نمودار الگوی تاک برای لایه‌های ایجاد شده با تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم و توان ثابت منبع تغذیه فرکانس رادیویی.

بررسی ضریب شکست لایه‌ها

ضریب شکست لایه‌های کربن شبه الماسی یکی از پارامترهای مهم برای کاربردهای نوری این نوع از لایه‌ها می‌باشد [۹]. ضریب شکست لایه‌های ایجاد شده در این تحقیق بوسیله طیف‌سنجی بیضی‌سنجی بدست آمده است. شکل ۶ ضریب شکست لایه‌ها را بر حسب تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم را در طول موج ۶۳۲nm نشان می‌دهد. ضریب شکست لایه‌های ایجاد شده باتوجه به افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم روند کاهشی را نشان می‌دهد. در بین پارامترهای اصلی و اساسی که در ضریب شکست لایه‌ها موثر می‌باشد، چگالی و ساختار لایه‌ها بیشترین تاثیر را از خود نشان می‌دهند [۲].

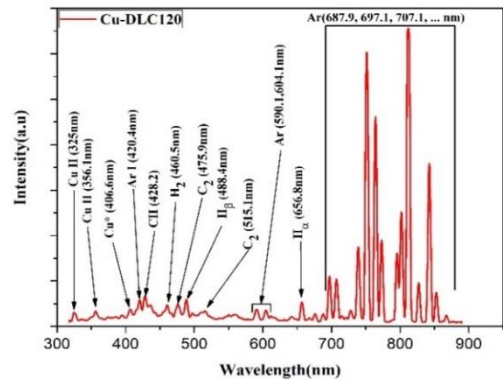
روند کاهشی در ضریب شکست لایه‌ها بیان کننده روند کاهشی در چگالی لایه‌های ایجاد شده می‌باشد. خواص اپتیکی لایه‌های کامپوزیتی Cu-DLC بطور مستقیم به ترکیب فاز لایه بستگی دارد. فاز لایه‌های کربنی با استفاده از نسبت SP^3/SP^2 و مقدار ماده اضافه شده به مخلوط کربن شبه الماسی و پارامترهای رسوبی (اندازه، مقدار و ترکیب خوشه‌های SP^2) کنترل می‌شود. همچنین باید به این نکته اشاره کرد که تغییر خواص نوری لایه‌های کربنی به خواص مکانیکی این نوع از لایه‌ها وابسته است [۲۴].

تشکیل شده در توان ۱۲۰ وات منبع تغذیه جریان مستقیم و منبع تغذیه فرکانس رادیویی باتوان ثابت ۱۰ وات همزمان نشان داده شده است.



شکل ۸. نمودار روند تغییرات گونه‌های شیمیایی اصلی در پلاسمای ایجاد شده با تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم.

آنالیز OES از شرایط کاری متفاوت نشان می‌دهد که با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم و ثابت بودن منبع تغذیه فرکانس رادیویی شدت قله‌های طیف‌سنجی نشری جذبی گونه‌های Cu روند کاهشی و گونه‌های شیمیایی کربنی روند افزایشی دارند، که سبب کاهش غلظت مس در لایه‌های ایجاد شده می‌باشد و با داده‌های حاصل از بررسی خواص نوری و ساختاری لایه‌های ایجاد شده همخوانی دارد. خدادادی و همکاران نیز گزارش داده‌اند که افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم سبب افزایش کندوپاش از چشمه گرافیت خواهد شد زیرا با افزایش ولتاژ چشمه Ar^+ بیشتری در محفظه ایجاد خواهد نمود و چشمه نیز بیشتر بمباران خواهد شد. این افزایش یون‌های آرگون سبب افزایش کندوپاش از سطح چشمه گرافیت خواهد شد که گونه‌های کربنی در محفظه را نیز افزایش خواهند داد که با این تحقیق نیز همخوانی دارد [۲].

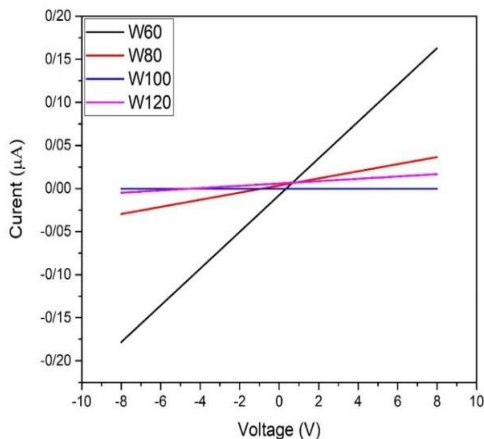


شکل ۷. طیف نشری جذبی (OES) از پلاسمای ایجاد شده با توان ۱۲۰ وات منبع تغذیه جریان مستقیم و ۱۰ وات منبع تغذیه فرکانس رادیویی.

همانطور که مشخص شده گونه‌های شیمیایی فعال مس در طول موج‌های ۳۲۵/۰۴، ۳۵۶/۱۵۲، ۴۰۶/۶۳۵ نانومتر مشاهده شده‌اند و گونه‌های هیدروژن در طول موج‌های ۴۶۰/۵۶۲، ۴۸۸/۴۴۲، ۶۵۶/۸۳۳ نانومتر دارای قله‌های مشخصی هستند. همچنین گونه‌های فعال کربن قله‌هایی در طول موج‌های ۴۷۵/۹۸۶، ۵۱۵/۰۲۴ نانومتر را دارا می‌باشند. گونه‌هایی که شامل ترکیب کربن و هیدروژن هستند مانند CH در طول موج ۴۲۸/۲۷nm مشاهده شده‌اند و همچنین قله‌های گسترده‌ای از طیف آرگون که در نمودار طیف‌سنجی شکل ۷ نشان داده شده است بیان کننده گونه غالب در محیط پلاسما می‌باشد [۲].

نمودار روند تغییرات نمونه‌های اصلی در این تحقیق که شامل گونه‌های فعال شیمیایی Cu و C می‌باشد در شکل ۸ نشان داده شده است.

همچنان بالا می‌باشد. افزودن مس به لایه‌های کربن شبه الماسی، این نوع از لایه‌ها را برای کاربردهای



شکل ۹. نمودار ولتاژ جریان (I-V) برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد (۲۹۳ درجه کلین).

فتولتائیک صنعتی مناسب می‌کند. از دیگر فاکتورها برای افزایش مقاومت این لایه‌ها کاهش میزان خوشه‌های فلزی مس در لایه‌ها نیز می‌باشد [۲۵]. ام. ای. خان و همکاران نشان داده‌اند که با افزایش غلظت ذرات مس در لایه‌ها نیز مقاومت نمونه‌ها کاهش پیدا خواهد نمود زیرا مس ماده‌ای رسانایی بوده و با افزایش غلظت آن در لایه‌ها مقاومت آنها را کاهش خواهد داد که با این تحقیق نیز مطابقت دارد [۲۳].

نتیجه گیری

لایه‌های نازک آمورف کربنی با تلقیح فلزی گروه IB از نوع ذرات مس بوسیله تکنیک کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی همزمان با تغییر توان منبع تغذیه جریان مستقیم متصل به چشمه گرافیتی لایه‌نشانی شده است. طیف‌سنجی رامان با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم روند کاهشی برای نسبت پیوندهای شیمیایی SP^3/SP^2 را نشان داد و همچنین ایجاد لایه‌های نانو گرافیتی را با توجه به روند افزایشی موقعیت پیک G بیان می‌کند. طیف‌سنجی نشر نوری نشان داد با افزایش توان منبع تغذیه مستقیم تعدا عناصر فعال شیمیایی مس نسبت به عناصر شیمیایی فعال کربن داخل پلاسما کاهش می‌یابد.

بررسی خواص الکتریکی فیلم‌ها با استفاده از منحنی I-V

برای اندازه‌گیری مقاومت ابتدا ماسک‌های شانه‌ای شکل از جنس طلا را با استفاده کندوپاش مغناطیسی رومیزی بر روی لایه‌ها پوشش دهی می‌کنیم. سپس دو طرف شانه را با چسب کربن به سیم مسی بسیار نازک متصل کرده و پس از خشک شدن چسب کربن فرآیند آنالیز انجام خواهد شد. در لایه‌های DLC مقاومت لایه‌ها وابسته به نسبت SP^2/SP^3 می‌باشد. اگر مقدار SP^2 افزایش پیدا کند مقدار مقاومت لایه‌های DLC کاهش پیدا می‌کند. حال اگر مقداری فلز به لایه‌های DLC افزوده شود مقاومت نمونه‌ها در حد چند واحد کاهش پیدا می‌کند [۹]. مقاومت نمونه‌ها با استفاده از شیب نمودار I-V بدست آمده است، که مقاومت سطحی با مقاومت بدست آمده از شیب نمودار I-V به وسیله یک ضریب ثابت $(\pi/Ln2)$ به هم مرتبط است [۲۳]. با کاهش مقدار غلظت مس در نمونه‌ها انتظار می‌رود که مقاومت افزایش پیدا کند. مقاومت برای نمونه با بیشترین محتوای ذرات مس در دمای اتاق مقدار $117/65 \times 10^6$ اهم می‌باشد و برای نمونه‌های دیگر که غلظت فلز مس در آنها کاهش یافته است مقدار مقاومت بالاتر از واحد گیگا اهم می‌باشد. مقاومت نمونه‌های لایه‌نشانی شده به دلیل تغییر در غلظت مس، دارای مقادیر متفاوتی می‌باشند. برای بررسی مقاومت در دمای بالا، نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد (۲۹۳ درجه کلین) قرار داده شده‌اند و سپس منحنی جریان ولتاژ نمونه‌ها بدست آمده است، که در شکل ۹ نشان داده شده است. با بدست آوردن شیب این نمودار میزان رسانندگی نمونه‌ها مشخص می‌شوند. از آنجایی که رسانندگی مقاومت رابطه‌ای معکوس با هم دارند با محاسبه عکس شیب نمودار جریان ولتاژ، مقاومت نمونه‌ها در دمای بالا مشخص می‌شوند.

مقدار این مقاومت برای نمونه‌های W80 و W60 به ترتیب به میزان $47/05 \times 10^6$ و $246/15 \times 10^6$ اهم می‌باشد و گرچه برای همه نمونه‌ها، با اعمال دما مقاومت کاهش پیدا می‌کند ولی برای نمونه‌های W100 و W120 مقدار مقاومت

7. A. A. Ahmad., *Optical and electrical properties of synthesized reactive rf sputter deposited boron-rich and boron-doped diamond-like carbon thin films*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (2017)1695–1705.

8. S. Flege, R. Hatada, A. Hanauer, W. Ensinger, T. Morimura, and K. Baba., *Preparation of Metal-Containing Diamond-Like Carbon Films by Magnetron Sputtering and Plasma Source Ion Implantation and Their Properties*, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1 (2017)1-8.

9. B. Zhou, Z. Liu, D. G. Piliptsov, S. Yu, Z. Wang, A. V. Rogachev, A. S. Rudenkov, A. Balmakou., *Structure and optical properties of Cu-DLC composite films deposited by cathode arc with double-excitation source*, *Diamond and Related Materials*, 69 (2016)191–197.

۱۰. عباسی فیروزجاه مرضیه، شگری بابک، محمودی هادی، بررسی اثر شار گاز استیلن در ترکیب پلاسما بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک سیلیکای آلاییده با کربن، علوم و مهندسی سطح، ۴۳ (۱۳۹۹) ۲۱-۳۲.

11. A. Jurkevičiūtė, A. Lazauskas, T. Tamulevicius, A. Vasiliasukas, D. Peckus, S. Meskinis, S. Tamulevicius., *Structure and density profile of diamond-like carbon films containing copper: Study by X-ray reflectivity, transmission electron microscopy, and spectroscopic ellipsometry*, *Thin Solid Films*, 630 (2017)48–58.

12. J. Q. Liu, L. J. Li, B. Wei, F. Wen, H. T. Cao, and Y. T. Pei., *Effect of sputtering pressure on the surface topography, structure, wettability and tribological performance of DLC films coated on rubber by magnetron sputtering*, *Surface and Coatings Technology*, 365 (2019)33–40.

13. Meškinis, A. Vasiliasukas, M. Andrulevičius, A. Jurkevičiūtė, D. Peckus, S. Tamulevičius., *Diamond like carbon films with embedded Cu nanoclusters deposited by reactive high power impulse magnetron sputtering: Pulse length effects*, *Thin Solid Films*, 673 (2019)1–6.

14. J. Robertson., *Diamond-like amorphous carbon*, *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, 37 (2002)129–281.

15. A. C. Ferrari, J. Robertson., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, *PHYSICAL REVIEW B.*, 61(2000)14095-14107.

همچنین ضریب شکست (n) لایه‌های ایجاد شده یک روند کاهشی از ۱/۸۵ تا ۱/۲۳ را که در طیف طول موجی ۶۲۳.۸ نانومتر اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. گاف نواری اپتیکی و E₀₄ لایه‌های ایجاد شده روند افزایشی را نشان می‌دهد که گاف نوار انرژی لایه‌ها از ۰/۶۹ تا ۱/۳۷ eV افزایش یافته است که به علت کاهش محتوای ذرات مس در لایه‌ها می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش توان منبع تغذیه جریان مستقیم مقدار محتوای SP² در حجم لایه‌های ایجاد شده افزایش می‌یابد [۱].

مراجع

1. Ö. D. Coşkun, T. Zerrin., *Optical structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering*, *Diamond and Related Materials*, 56 (2015) 29–35.

2. S. K. Najaf Abadi, S. I. Hosseini, M. Momeni, and H. Khaksaran., *Studying the effects of plasma produced species on the optical characteristics and bonding structure of diamond-like carbon films deposited by direct current unbalanced magnetron sputtering*, *Materials Chemistry and Physics*, 229 (2019)8–354.

3. N. Dwivedi, Sushil. K, H. Malik, C. Sreekumar, S. Dayal, C. M.S. Rauthan, O. S. Panwar., *Investigation of properties of Cu containing DLC films produced by PECVD process*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73 (2012)308–316.

4. N. D. Baydoğan., *Evaluation of optical properties of the amorphous carbon film on fused silica*, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 107 (2004)70–77.

۵. صالحی مژگان، اسحاقی اکبر، آقایی عباسعلی، ارزیابی پایداری شیمیایی نانو پوشش کربن شبه الماسی لایه نشانی شده بر زیرلایه پلیمری پلی کربنات در برابر استون و هیدروکسید سدیم، علوم و مهندسی سطح، ۳۹ (۱۳۹۸) ۱-۹.

6. M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan, and H. Dimigen., *Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 74 (1995)739–745.

16. A. C. Ferrari, J. Robertson., *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 362(2004) 2477-2512.
17. W. Dai , A. Wang , Q. Wang ., *Microstructure and mechanical property of diamond-like carbon films with ductile copper incorporation*, Surface and Coatings Technology, 272 (2015)33–38.
18. L. Wang, J. Jin, C. Zhu, G. Li, X. Kuang, and K. Huang., *Effects of HiPIMS pulse-length on plasma discharge and on the properties of WC-DLC coatings*, Applied Surface Science , 487(2019)526-538.
19. C. Oppedisano, A. Tagliaferro., *Relationship between sp² carbon content and E04 optical gap in amorphous carbon-based materials*, Applied Physics Letters, 75 (1999)3650–3652.
20. I. Yaremchuk, S. Meskinis, T. Bulavinets, A. Vasiliauskas, M. Andrulevicius, V. Fitio, Ya. Bobitski, S. Tamulevicius., *Effect of oxidation of copper nanoparticles on absorption spectra of DLC:Cu nanocomposites*, Diamond and Related Materials, 99 (2019) 1-10.
21. S. Tamulevičius, Š. Meškinis, T. Tamulevičius, and H.-G. Rubahn., *Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles*, Reports on Progress in Physics, 81 (2018)1-31.
22. F. H. Abd El-Kader, M. A. Moharram, M. G. Khafagia, and F. Mamdouh., *Influence of the nitrogen content on the optical properties of CN_x films*, Spectrochim. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 97 (2012) 1115–1119.
23. M. I. Khan, F. Adil, S. Majeed, W. A. Farooq, M. S. Hasan, R. Jabeen, M. A. Al-Mutairi, A. Bukhtiar, M. Lqbal., *Structural, Morphological, electrical and optical properties of Cu doped DLC thin films*, Materials Research Express, 6 (2019)20–33.
24. M. Pandey, D. Bhattacharyya, D. S. Patil, K. Ramachandran, and N. Venkatramani., *Diamond-like carbon coatings: AFM and ellipsometric studies*, Surface and Coatings Technology, 182 (2004)24–34.
25. M. I. Khan, M. Sabir., *350 KeV Cu²⁺ ions induced modification in structural, morphological and electrical properties of Au doped DLC thin films*, Materials Research Express, 6 (2019)1–17.