

# بررسی اثر آنیل حرارتی بر خواص شیمیایی و نوری لایه‌های نازک کربن

## شبه‌الماسی

سجاد عالی پور، اکبر اسحاقی، عباسعلی آقایی، فاطمه سوسنی، حسین زابلیان

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۰۵ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۱۸)

### چکیده

در این تحقیق لایه‌های کربن شبه الماسی روی زیرلایه‌های سیلیکونی به روش پرتو یونی و به کمک گازهای پروپان و آرگون لایه‌نشانی شدند. سپس اثرات آنیل حرارتی (در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) بر خواص شیمیایی و نوری لایه‌های نازک کربن شبه الماسی ارزیابی شد. ساختار، مورفولوژی و پیوندهای شیمیایی لایه‌ها به ترتیب با روش‌های طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادن قرمز مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج آنالیز رامان اثبات کرد که آنیل حرارتی سبب تغییر شبکه‌های زنجیره‌ای به حلقه‌های آروماتیک می‌شود. بر اساس نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی ترک‌های میکرو در لایه آنیل شده با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شد. همچنین نتایج آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادن قرمز نشان داد که با افزایش دمای آنیل، عبور لایه‌های کربن شبه الماسی در محدوده طول‌موجی ۳-۵ میکرومتر کاهش می‌یابد. علاوه بر این نتایج نشان داد که تجزیه لایه‌های کربن شبه الماسی از دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود و همچنین افزایش دمای آنیل تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث اکسایش بخش عمده‌ای از لایه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، کربن شبه الماسی، رفتار اکسیداسیون، روش پرتو یونی.

## The investigation of Thermal annealing effect on the chemical and optical properties of diamond-like carbon thin films

Sajad Alipour, Akbar Eshaghi, Abbas Ali Aghaei, Fatemeh Sousani, Hossein Zabolian  
Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Iran

(Received 26 May 2021, accepted 9 August 2021)

### Abstract

In this work, diamond-like carbon (DLC) films were deposited on silicon substrate by an ion beam method (IBM) using propane ( $C_3H_8$ ) and argon (Ar) gases. Then, thermal annealing effects (from 200°C to 500°C) on the chemical and optical properties of the diamond-like carbon thin films were investigated. Structures, morphology, chemical and optical properties of the films were investigated by Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and fourier transform infrared (FTIR) spectrometry methods. The Raman results proved that increasing of the annealing temperature ( $T_a$ ) cause to the conversion of chain links to aromatic rings. Based on the FESEM results, the micro-cracks were formed in the film at 200 °C. Altogether the results showed that decomposition of the DLC films begins at the annealing temperature above 300 °C. As  $T_a$  was further increased to 500 °C, the main part of the film was oxidized. Also FTIR analysis indicated that by increasing  $T_a$ , the transmission of the DLC film was decreased in the wavelength range of 3-5  $\mu m$ .

**Keywords:** Thin film, Diamond-like carbon, Oxidation behavior, Ion beam method.

**E-mail of Corresponding author:** A\_Aghaei@mut.ac.ir, mraghaei85@yahoo.com.

## مقدمه

سانتی‌گراد ناپایدار بوده و با افزایش درجه حرارت به علت گرافیتی شدن و افزایش پیوندهای  $SP^2$  سختی پوشش به شدت افت می‌کند. مطابق با نتایج سختی پوشش نانوکامپوزیت به دما حساس نیست چرا که عمده سختی مربوط به نانوبلورهای TiC است، و به نسبت وابستگی کمتری به پیوندهای  $SP^3$  دارد، به این ترتیب بعد از بازپخت کربن شبه الماسی نانوکامپوزیتی با نانوبلورهای TiC در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد افت اندکی در سختی پوشش مشاهده شد. همچنین مقاومت به اکسیداسیون نانوکامپوزیت بسیار بیشتر از کربن آمورف خالص است و حتی بعد از آئیل کردن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت و سرد کردن در هوا، پوشش نانوکامپوزیتی هنوز ضخامت اصلی خود را حفظ کرده، در صورتی که کربن آمورف خالص ۶۰٪ آن را از دست داده است [۹]. بهبود سختی و چسبندگی لایه کربن شبه الماسی می‌تواند به عنوان روشی برای افزایش پایداری حرارتی این لایه‌ها محسوب شود [۸ و ۱۰]. استفاده از لایه میانی و همچنین بهینه‌سازی نسبت  $sp^3$  به  $sp^2$  در ساختار می‌تواند خواصی مانند سختی و چسبندگی لایه نازک کربن شبه الماسی را بهبود بخشد [۱۱ و ۱۲]. علاوه بر این روش‌های مختلف لایه‌نشانی موجب دستیابی به لایه کربن شبه الماسی با خواص متفاوت از جمله پایداری حرارتی می‌شود [۱۳]. بر اساس گزارش‌ها، روش پرتو یونی یکی از روش‌های صنعتی برای لایه‌نشانی لایه‌های کربن شبه الماسی می‌باشد. روش لایه‌نشانی پرتو یونی برای ساخت انواع مختلف لایه‌های کربن شبه الماسی به کار رفته در کاربردهای تجاری مورد استفاده قرار گرفته است. علت آن خواص عالی، تکرارپذیری، یکنواختی و اقتصادی بودن پوشش‌های کربن شبه الماسی لایه‌نشانی شده به روش پرتو یونی می‌باشد [۱۴]. لذا با توجه به کاربردی بودن روش پرتو یونی، در این تحقیق روش پرتو یونی با مخلوط گازهای پروپان و آرگون به منظور لایه‌نشانی لایه‌های کربن شبه الماسی روی

لایه‌های نازک کربن شبه الماسی از خواص قابل توجه گوناگونی مانند سختی بالا، ضریب اصطکاک پایین، رسانایی حرارتی بالا، مقاومت به سایش مناسب و خنثی بودن از لحاظ شیمیایی برخوردار می‌باشند. عملکرد عالی، لایه‌های کربن شبه الماسی را برای کاربرد به عنوان پوشش‌های ضدبازتاب به کار رفته در پنجره‌های مادون-قرمز نوری، پوشش‌های مقاوم به سایش با اصطکاک پایین و ... انتخابی مناسب نموده است. لایه‌های کربن شبه الماسی برای کاربردهای دمای بالا، علاوه بر خواص معرفی شده به پایداری حرارتی نیز نیاز دارد. به عنوان مثال برای کاربردهای سایشی در دمای بالا، نه تنها سختی و مقاومت به سایش نیاز می‌باشد، بلکه لایه نازک بایستی چسبندگی خوبی به زیرلایه داشته باشد. همچنین پایداری حرارتی مناسب و ضخامت کافی برای تحمل ساعت‌های طولانی کار را دارا باشد [۱-۷]. تاکنون تحقیقات محدودی روی پایداری حرارتی لایه‌های کربن شبه الماسی اعمالی صورت گرفته است. در سال ۱۹۹۹ ونگ و همکاران رفتار اکسیداسیون کربن شبه الماسی را مورد بررسی قرار دادند. در طول این تحقیق رفتار اکسیداسیون فیلم کربن شبه الماسی با استفاده از آنالیز حرارتی TGA و مشتق آنالیز حرارتی DTA مورد بررسی قرار گرفت. شناسایی فازی و بازرسی ریزساختار توسط XRD، Raman و SEM/EDS انجام شد. با توجه به نتایج این تست‌ها، فیلم کربن شبه الماسی در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود، که تحول گرافیتی شدن و رفتار اکسیداسیون را ارائه می‌دهد [۸]. آلیس TiC، TiCN، TiN و TiC در زمینه کربن شبه الماسی روشی برای بهبود پایداری حرارتی این لایه‌ها می‌باشد. در سال ۲۰۰۶ ژانگ و همکاران پایداری حرارتی و نرخ اکسیداسیون کربن شبه الماسی که به صورت نانوکامپوزیتی و به روش کندوپاش مگنترون لایه نشانی شده بود را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کربن آمورف خالص در دماهای بالاتر از ۳۰۰ درجه

جدول ۲. شرایط فرایند لایه‌نشانی

پارامتر (واحد)	مقدار
فشار اولیه (تور)	$6/4 \times 10^{-5}$
نرخ جریان پروپان (sccm)	۱۵۰
نرخ جریان آرگون (sccm)	۸
فشار کاری (تور)	$1/5 \times 10^{-2}$
ولتاژ (ولت)	۹۰۰
توان (وات)	۲۰۰
زمان (دقیقه)	۶۰
دمای فرایند (سانتی‌گراد)	محیط

### آنیل حرارتی

به منظور ارزیابی اثر آنیل حرارتی روی خواص شیمیایی و نوری لایه‌های کربن شبه الماسی از کوره استوانه‌ای (ATBIN.Co) ساخت کشور ایران استفاده شد. نمونه‌های پوشش‌دهی شده درون کوره با دمای اولیه ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. لایه‌های کربن شبه الماسی در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر محیط آنیل شدند. بعد از گذشت ۳ دقیقه از رسیدن کوره به دمای مورد نظر نمونه‌ها از کوره خارج شده و در اتمسفر محیط تا دمای محیط خنک شدند.

### مشخصه‌یابی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; MIRA3-TESCAN) ساخت کشور جمهوری چک در شرایط خلاء تحت ولتاژ ۱۵kV و بزرگنمایی ۲۰۰ kx به منظور مشاهده مورفولوژی سطح لایه‌های کربن شبه الماسی اعمالی استفاده شد. طیف رامان نمونه‌ها به وسیله طیف‌سنج رامان (Takram P50C0R10, Teksan) مجهز به لیزر عملیاتی Nd:YLF با طول‌موج تحریک ۵۳۲ نانومتر در محدوده عدد موجی ۱۸۰۰-۱۰۰۰ بر سانتی‌متر به دست آمد. همچنین طیف عبور و جذب لایه‌ها با استفاده از طیف‌سنج تبدیل فوری مادون قرمز (Shimadzu-8400S) ساخت کشور ژاپن به ترتیب در محدوده طول‌موجی ۳-۵

زیرلایه سیلیکونی استفاده شد و پایداری حرارتی لایه مورد ارزیابی قرار گرفت.

### مواد و روش تحقیق

#### لایه‌نشانی لایه‌های کربن شبه الماسی

لایه‌های کربن شبه الماسی روی زیرلایه سیلیکون (قطر ۲/۵ سانتی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر) توسط دستگاه لایه-نشانی پرتو یونی اعمال شدند. از گاز پروپان با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد به عنوان پیش ماده و نیز گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد به عنوان گاز رقیق کننده استفاده شد. نخست نمونه‌ها با آب و صابون شستشو داده شد. سپس درون محلول آب و اتانول تحت امواج آلتراسونیک قرار داده شد. پس از آن برای حذف لایه اکسیدی در سطح و نیز فعال‌سازی سطح، فرایند اچ پلاسمایی روی سطح زیرلایه اعمال شد [۱۵]. فرایند اچ پلاسمایی نیز توسط دستگاه لایه‌نشانی پرتو یونی (DC-DIB)، ساخت شرکت ایزواک کشور بلاروس انجام شد. شرایط فرایند اچ پلاسمایی در جدول ۱ نشان داده شده است. سرانجام لایه-نشانی کربن شبه الماسی روی زیرلایه سیلیکونی صورت گرفت. پارامترهای لایه‌نشانی کربن شبه الماسی در جدول ۲ مشخص شده است.

جدول ۱. شرایط فرایند اچ پلاسمایی

پارامتر (واحد)	مقدار
فشار اولیه (تور)	$10^{-8}$
فشار کاری (تور)	۱
زمان اچ (دقیقه)	۱۵
دمای فرایند (سانتی‌گراد)	محیط

میکرومتر و عدد موجی ۳۱۰۰-۱۵۰۰ بر سانتی‌متر اندازه-گیری شد.

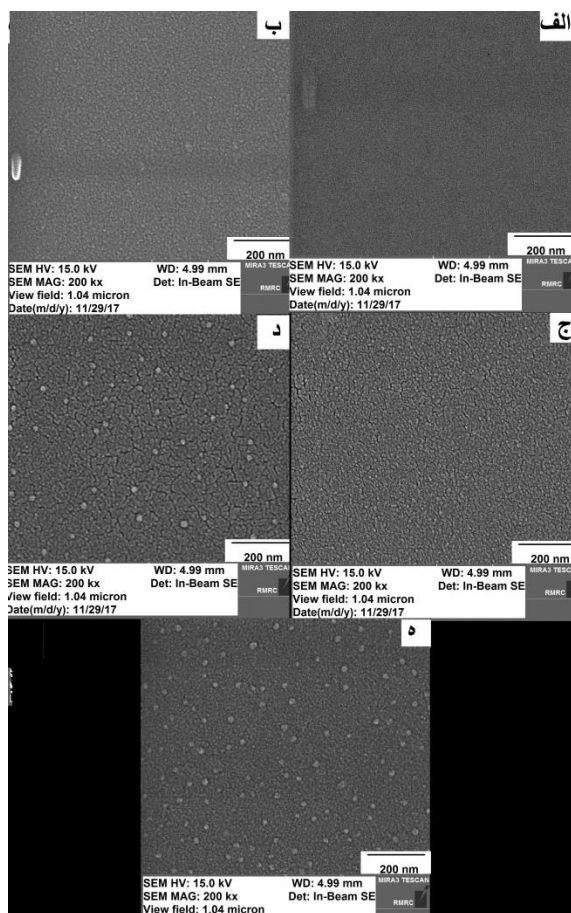
## نتایج و بحث

### ارزیابی میکروساختاری

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های آنیل شده در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود، لایه کربن شبه الماسی پوشش‌دهی شده روی زیرلایه سیلیکونی بدون ترک، ناپیوستگی و تخلخل می‌باشد. این عوامل روی حصول خواصی مطلوب مانند چسبندگی بالا، پایداری حرارتی بالا و لذا قابلیت استفاده برای کاربردهای عملی موثر می‌باشند. همان‌طور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده است، آنیل در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث تشکیل ترک‌های کوچک در سطح لایه به دلیل آزادسازی تنش‌های باقی‌مانده خواهد شد [۱۶]. تفاوت در ضریب انبساط حرارتی لایه و زیرلایه یکی از مهمترین علت‌های ایجاد تنش در لایه می‌باشد. اگر لایه و زیرلایه در یک دما در تعادل باشند، لایه و زیرلایه با تغییر دما با نرخ‌های مختلفی انبساط می‌یابند و لذا باعث ایجاد تنش می‌شوند [۱۷].

مطابق با شکل (۱-ج) با افزایش دمای آنیل تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، ترک‌های حرارتی در سطح لایه افزایش می‌یابد که علت آن گرافیت شدن<sup>۴</sup> و آزادسازی تنش‌های موجود در لایه می‌باشد. آنیل لایه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث آشکار شدن ناخالصی‌های موجود در لایه می‌شود (شکل (۱-د)). در حقیقت مقاومت ناخالصی‌ها در برابر حرارت موجب نمایان شدن آن‌ها می‌گردد. به بیان دیگر بخشی از لایه اکسیدی و ناخالصی‌ها در این دما پایدار می‌باشند [۱۷]. شکل (۱-ه) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح

نمونه آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. مطابق با این شکل، آزادسازی تنش و اکسیداسیون بخش عمده‌ای از پوشش موجب جدایش لایه کربن شبه الماسی از زیرلایه شده است. به طوری که می‌توان گفت تقریباً تمامی پوشش پس از آنیل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد از بین رفته است. ایر و همکاران نیز لایه نازک کربن شبه الماسی آلاینده شده با سیلیکون را به روش کندوپاش روی زیرلایه سیلیکونی اعمال کرده و پایداری حرارتی لایه را ارزیابی نمودند. آن‌ها کاهش ضخامت پوشش قرار گرفته در دماهای بالای آنیل را در اثر اکسیداسیون گزارش کردند [۱۸].



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از لایه‌های کربن شبه الماسی، الف) آنیل نشده و آنیل شده در دمای ب) ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، ج) ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، د) ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و ه) ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.

## ارزیابی ساختاری

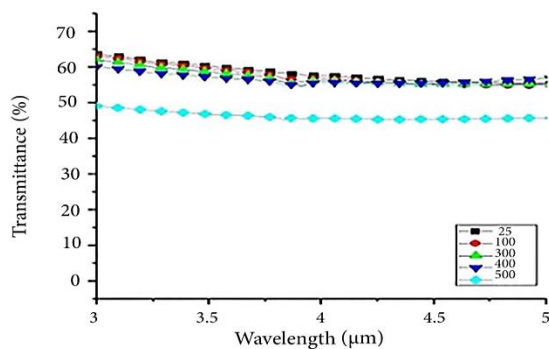
### آنالیز رامان

به منظور ارزیابی خواص ساختاری لایه کربن شبه الماسی روش طیف‌سنجی رامان مورد استفاده قرار گرفت. نرم افزار فیتیک (Fityk) برای تعیین پیک‌های گوسین منطبق بر طیف‌های رامان استفاده شد که اطلاعاتی نظیر موقعیت دقیق پیک‌ها، اندازه پیک‌ها و سایر ویژگی‌های پیک‌های حاصل از طیف‌سنجی رامان با استفاده از این نرم افزار به دست آمد. طیف رامان الماس و گرافیت به ترتیب حضور پیک‌های تیز در عده‌های موجی ۱۳۳۰ و ۱۵۸۰ بر سانتی‌متر را نشان می‌دهد. هرچند طیف رامان مربوط به لایه‌های کربن شبه الماسی شامل پیک D و G یا یک پیک پهن خواهد بود [۱۱]. حضور پیک D در طیف رامان معرف تشکیل حلقه‌های  $sp^2$  در ساختار لایه کربن شبه الماسی می‌باشد. شدت پیک D با افزایش پیوندهای کربنی  $sp^2$  در لایه افزایش می‌یابد [۱۹]. در لایه‌های کربن شبه الماسی با افزایش مقدار هیدروژن کلاسترهای حلقه‌ای محدود شده و به کلاسترهای  $sp^2$  زنجیره‌ای تبدیل می‌شود. همچنین با افزایش میزان هیدروژن، پیوندهای C=C با هیبریداسیون  $sp^2$  به پیوندهای CH=CH با هیبریداسیون  $sp^3$  تبدیل می‌شوند. بنابراین با افزایش میزان هیدروژن، نسبت  $sp^3/sp^2$  افزایش می‌یابد و در نتیجه پیک G به سمت عده‌های موجی کمتر منتقل شده و نسبت  $I_D/I_G$  کاهش می‌یابد.

در شکل ۲ طیف رامان لایه‌های کربن شبه الماسی بعد از عملیات آنیل نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، طیف رامان همه لایه‌ها شامل دو پیک گوسین می‌شود که نشانگر لایه‌های کربن آمورف هیدروژن‌دار می‌باشد. موقعیت دقیق پیک‌های D و G در این شکل قابل مشاهده می‌باشد. بعضی از مشخصه‌های پیک‌ها که توسط نرم

افزار فیتیک محاسبه شده، در جدول ۳ آمده است. این موضوع قابل بیان است که پیک D ناشی از ارتعاشات تنفسی اتصالات فقط در حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. اما پیک G به ارتعاشات کششی تمامی پیوندهای ساختار  $sp^2$  مربوط می‌شود. مطابق با جدول ۳، نسبت  $I_D/I_G$  با افزایش دمای آنیل بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش می‌یابد. افزایش نسبت  $I_D/I_G$  باعث افزایش حلقه‌های  $sp^2$  و کاهش زنجیره‌های  $sp^2$  می‌شود [۱۶ و ۹]. در نتیجه، لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین غلظت ساختار حلقه‌ای  $sp^2$  را دارد و بنابراین از بالاترین نظم ساختاری در مقایسه با سایر نمونه‌های آنیل شده برخوردار می‌باشد. در حالی که لایه کربن شبه الماسی آنیل نشده کمترین میزان نسبت  $I_D/I_G$  و بالاترین غلظت ساختار زنجیره‌ای  $sp^2$  را دارا می‌باشد که بیشترین بی‌نظمی در ساختار را نتیجه می‌دهد. این موضوع مشخص است که موقعیت پیک G عامل مهمی در تعیین میزان نسبی ساختار پیوندی  $sp^2$  و  $sp^3$  در لایه‌های کربن آمورف هیدروژن‌دار می‌باشد. انتقال پیک G به سمت عده‌های موجی کوچک‌تر نشان دهنده افزایش نسبت  $sp^3/sp^2$  و انتقال پیک G به سمت عده‌های موجی بزرگ‌تر نشان دهنده کاهش نسبت  $sp^3/sp^2$  می‌باشد [۲۰]. جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش دمای آنیل تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، پیک G به سمت عده‌های موجی بزرگ‌تر منتقل شده و از دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ثابت می‌ماند. این انتقال نشان می‌دهد که لایه آنیل شده در دمای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کمترین میزان  $sp^3$  را دارد و همین‌طور لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای بالاترین میزان  $sp^3$  در میان نمونه‌های آنیل شده می‌باشد.

بستگی دارد که دلیل آن ضریب شکست متفاوت ساختار پیوندی  $sp^2$  و  $sp^3$  می‌باشد. ضریب شکست ساختار پیوندی  $sp^2$  بیشتر از ساختار پیوندی  $sp^3$  است. لایه کربن شبه الماسی آنبیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین میزان ساختار پیوندی  $sp^2$  را دارد و بنابراین بالاترین ضریب شکست را خواهد داشت. این موضوع باعث شده لایه کربن شبه الماسی آنبیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کمترین میزان عبور را در میان سایر لایه‌های مورد بررسی در این تحقیق داشته باشد. مطابق با شکل ۳ کاهش محسوس میزان عبور در ناحیه مادون قرمز برای لایه‌های کربن شبه الماسی از دمای آنبیل ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود. چرا که تجزیه و اکسایش لایه کربن شبه الماسی از دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌گردد [۲۱]. در حقیقت افزایش دمای آنبیل ساختار کربن شبه الماسی را به سمت ساختار گرافیتی سوق می‌دهد [۲۲]. ژانگ و همکاران نیز لایه‌های کربن شبه الماسی را به روش کندوپاش روی زیرلایه سیلیکونی اعمال کردند و پایداری حرارتی و خواص اکسیداسیون لایه‌ها را ارزیابی نمودند. آن‌ها گزارش کردند که کربن شبه الماسی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای پایداری حرارتی می‌باشد. همچنین با افزایش دمای آنبیل به علت گرافیت شدن، سختی لایه به شدت کاهش می‌یابد [۹].

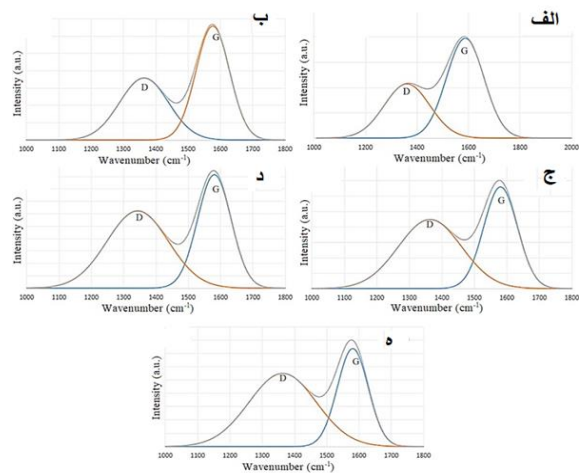


شکل ۳. طیف عبور مادون قرمز لایه‌های کربن شبه الماسی آنبیل شده در دماهای مختلف.

جدول ۳. مشخصات طیف رامان لایه‌های کربن شبه الماسی آنبیل

شده در دماهای مختلف

دما (درجه سانتی-گراد)	موقعیت پیک G	موقعیت پیک D	شدت پیک G	شدت پیک D	I(D)/I(G)
۲۵	۱۵۷۶/۷۸	۱۳۶۰/۸۳	۱۹۷۴/۸۱	۱۰۷۲/۴۸	۰/۵۴
۲۰۰	۱۵۷۹/۱۲	۱۳۶۴	۳۲۹۶/۴۳	۱۷۹۲/۰۵	۰/۵۴
۳۰۰	۱۵۸۱	۱۳۶۴	۱۳۲۱/۲۹	۸۹۶/۶۵۲	۰/۶۷
۴۰۰	۱۵۸۱	۱۳۶۴	۱۸۳۴/۵۸	۱۲۴/۵۸	۰/۶۹
۵۰۰	۱۵۸۱	۱۳۶۴	۳۶۸۵/۵۵	۲۷۵۷/۶۵	۰/۷۴

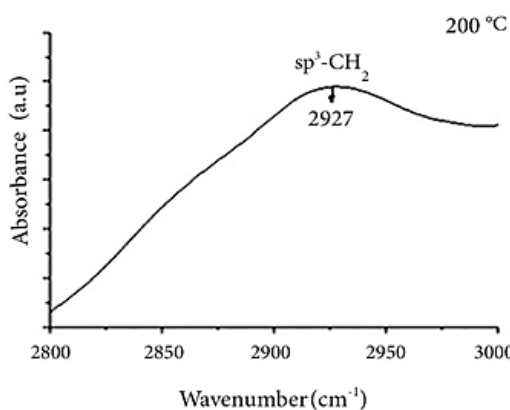
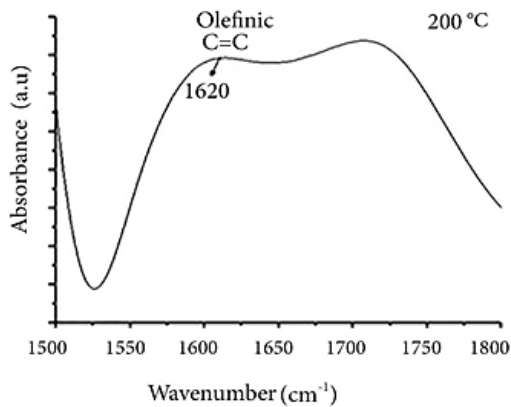


شکل ۲. طیف رامان لایه کربن شبه الماسی آنبیل شده در دماهای

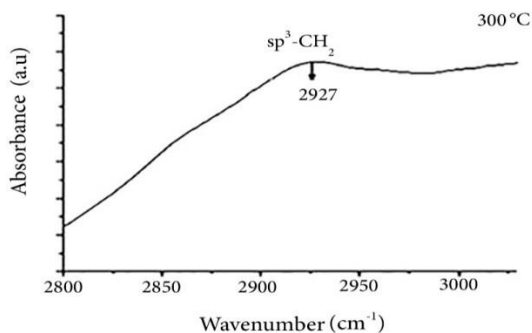
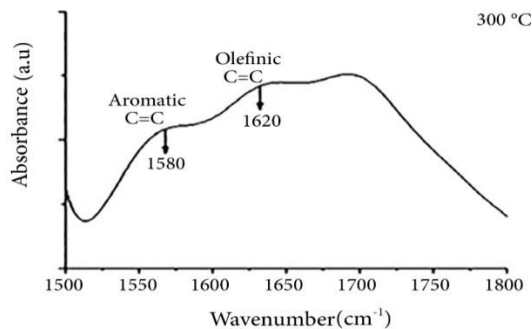
مختلف، الف) آنبیل نشده و آنبیل شده در دمای ب) ۲۰۰ درجه سانتی-گراد، ج) ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، د) ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و ه) ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.

### آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز

شکل ۳ طیف عبور لایه‌های کربن شبه الماسی را در محدوده طول موجی ۳-۵ میکرون قبل و بعد از عملیات آنبیل نشان می‌دهد. در این شکل کاهش عبور لایه‌های کربن شبه الماسی در ناحیه مادون قرمز با افزایش دمای آنبیل مشاهده می‌شود که علت آن افزایش کسر پیوندهای  $sp^2$  و تشکیل لایه گرافیتی با ضریب شکست بالا می‌باشد. خواص نوری لایه‌های کربن شبه الماسی به نسبت  $sp^3/sp^2$  در ساختار



شکل ۴. طیف جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۵. طیف جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد.

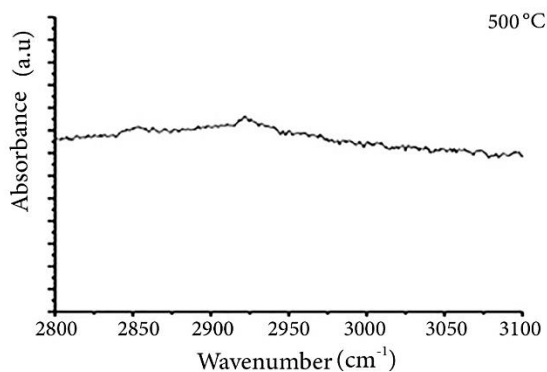
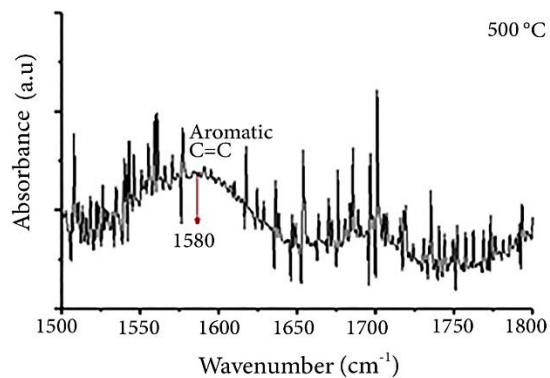
طیف‌های جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد در شکل‌های ۴ الی ۷ به صورت مجزا نشان داده شده است. همچنین جدول ۴ بسط‌های طول موجی C-H در لایه‌های کربن شبه الماسی را نشان می‌دهد.

شکل ۴ طیف جذب تبدیل فوریه مادون قرمز لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. پیک‌ها به ترتیب حضور شبکه‌های زنجیره‌ای C=C و sp<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub> در عدد موجی ۱۶۲۰ و ۲۹۲۷ بر سانتی متر را نشان می‌دهند. طیف جذب تبدیل فوریه مادون قرمز لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۵ آمده است. پیک در عدد موجی ۱۵۸۰ بر سانتی متر ناشی از شبکه‌های حلقه‌ای C=C می‌باشد. به طور کلی با افزایش دما بخشی از شبکه‌های حلقه‌ای C=C تجزیه شده و حلقه‌های آروماتیک در لایه تشکیل می‌شوند.

جدول ۴. طول موج‌های حدس زده شده برای بسط پیوند C-H در کربن شبه الماسی

طول موج (بر سانتی متر)	بسط‌های C-H
۱۵۸۰	آروماتیک C=C کششی
۱۶۰۰-۱۶۲۰	الفینیک C=C کششی
۲۸۵۴	sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> (متقارن)
۲۸۷۳	sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub>
۲۹۰۲	sp <sup>3</sup> -CH کششی
۲۹۲۷	sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> (نامتقارن)
۲۹۵۷	sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> (نامتقارن)
۲۹۸۷	sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub>
۳۰۰۹	sp <sup>2</sup> -CH (متقارن)

شبکه‌های زنجیره‌ای C=C تجزیه می‌شوند و تنها پیوندهای حلقه‌ای C=C در سطح زیرلایه به عنوان لایه باقی می‌ماند.

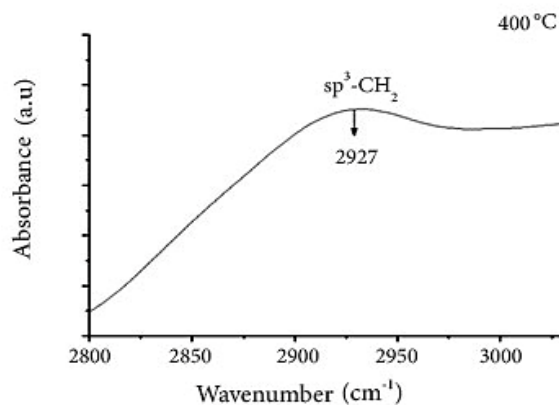
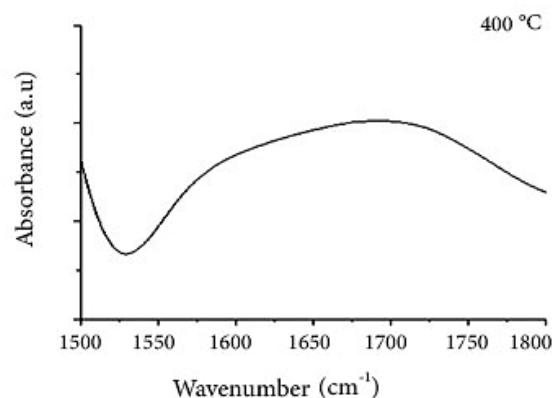


شکل ۷. طیف جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.

### نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، لایه کربن شبه الماسی روی زیرلایه سیلیکونی به روش پرتو یونی لایه‌نشانی شد. سپس اثر آنیل حرارتی روی خواص شیمیایی و نوری لایه کربن شبه الماسی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که لایه کربن شبه الماسی تا دمای آنیل ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار می‌باشد، اما با افزایش دمای آنیل تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، میکروترک‌ها در سطح لایه تشکیل می‌شود. در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، لایه کربن شبه الماسی شروع به تجزیه نمود. ارزیابی پیوندهای شیمیایی لایه‌ها پس از آنیل حرارتی در دماهای مختلف (۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد)

شکل ۶ طیف جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه آنیل شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. در این دما عمده شبکه‌های حلقه‌ای C=C تجزیه شده و به حلقه‌های آروماتیک تبدیل می‌شوند. در این دما تنها پیک آشکار شده مربوط به شبکه‌های  $sp^3-CH_2$  در عدد موجی ۲۹۲۷ بر سانتی‌متر می‌باشد.



شکل ۶. طیف جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز لایه کربن شبه الماسی آنیل شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

در شکل ۷ طیف جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. مطابق با شکل ۸، تنها پیک آشکار شده در عدد موجی ۱۵۸۰ بر سانتی‌متر بوده که ناشی از شبکه‌های حلقه‌ای C=C می‌باشد. در حقیقت با افزایش دمای آنیل تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، تمام



*nanocomposite coatings*, *Diamond & Related Materials*, 15 (2006) 972–976.

10. L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Patscheider, *High temperature phase changes and oxidation behavior of Cr–Si–N coatings*, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 781–785.

11. G. Dearnaley, J.H. Arps, *Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review*, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 2518–2524.

12. T. Kasiorowski, J. Lin, P. Soares, C.M. Lepienski, C.A. Neitzke, G.B. de Souza, R.D. Torres, *Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates*, *Surf. Coat. Technol.*, 389 (2020) 125615.

13. Sh. Ogawa, Rintaro Sugimoto, N. Kamata, Y. Takakuwa, *Decreased hydrogen content in diamond-like carbon grown by CH<sub>4</sub>/Ar photoemission-assisted plasma chemical vapor deposition with CO<sub>2</sub> gas*, *Surf. Coat. Technol.*, 350 (2018) 863–867.

14. F.M. Kimock, D.W. Brown, S.J. Finke, E.G. Thear, *The evolution of Ion-Beam diamond-like carbon technology into data storage: Space propulsion. Sunglasses, slides, and new disks*, *Data Tech* (1999) 69–77.

15. M. Samadi, A. Eshaghi, S.R. Bakhshi, A.A. Aghaei, *The influence of gas flow rate on the structural, mechanical, optical and wettability of diamond-like carbon thin films*, *Opt. Quant. Electron.*, 50 (2018) 1–14.

16. M. Kahn, M. Cekada, R. Berghauser, W. Waldhauser, C. Bauer, C. Mitterer, E. Brandstatter, *Accurate raman spectroscopy of diamond-like carbon films deposited by an anode layer source*, *Diam Relat Mater.*, 17 (2008) 1647–1651.

17. F. Sousani, H. Jamali, R. Mozafarinia, A. Eshaghi, *Thermal stability of germanium-carbon coatings prepared by a RF plasma enhanced chemical vapor deposition method*, *Infrared Phys Techno*, 93 (2018) 255–259.

18. K.H. Er, M.G. So, *Thermal stability of reactive sputtered silicon-doped diamond-like carbon films*, *Journal of Ceramic Processing Research*, 14 (2013) 134–138.

نشان داد که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد شبکه‌های زنجیره‌ای به طور کامل از بین می‌رود. بنابراین تنها شبکه‌های حلقوی باقی می‌ماند. در نهایت پس از آنبیل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، لایه‌های کربن شبه الماسی به طور کامل تجزیه شده و لایه کربن شبه گرافیتی ایجاد شد.

#### مراجع

1. M. Ch. Chiu, W.P. Hsieh, W.Y. Ho, D.Y. Wang, F. Sh. Shieu, *Thermal stability of Cr-doped diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation*, *Thin Solid Films*, 476 (2005) 258–263.
2. X. Deng, H. Kousaka, T. Tokoroyama, N. Umehara, *Thermal stability and high temperature tribological properties of a-C:H and Si-DLC deposited by microwave sheath voltage combination plasma*, *Tribology Online*, 8 (2013) 257–264.
3. A.A. Aghaei, A. Eshaghi, E. Karami, *Silicon solar cell performance deposited by diamond-like carbon thin film “Atomic oxygen effects”*, *Acta Astronautica*, 138 (2017) 369–373.
4. E.L. Dalibon, N. Ghafoor, L. Rogstrom, V.J. Trava-Airoldi, M. Oden, S.P. Bruhl, *Thermal stability of DLC coating deposited on precipitation hardening stainless steels*, 15<sup>th</sup> conference, Chile, 17–20 November, 2015.
5. F. Sousani, A. Eshaghi, R. Mozafarinia, H. Jamali, *Antireflection properties of germanium-carbon coating on zinc supplied substrate*, *Opt Quant Electron*, (2017) 1–10.
6. R.G. Toro, P. Calandra, B. Cortese, T. de Caro, M. Brucalè, A. Mezzi, F. Federici, D. Caschera, *Argon and hydrogen plasma influence on the protective properties of diamond-like carbon films as barrier coating*, *Surf. Interfaces*, 6 (2017) 60–71.
7. R. Zhang, J. Zhao, Y. Yang, *A novel diamond-like carbon film*, *Surf. Interfaces*, 7 (2017) 1–5.
8. D.Y. Wang, C.L. Chang, W.Y. Ho, *Oxidation behavior of diamond-like carbon films*, *Surf. Coat. Technol.*, 120–121 (1999) 138–144.
9. S. Zhang, X.L. Bui, X. Li, *Thermal stability and oxidation properties of magnetron sputtered diamond-like carbon and its*

19. J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*, Mater. Sci. Eng. R 37 (2002) 129-281.
20. G. Irmer, A.D. Reisel, *Micro-raman studies on DLC coatings*, Adv. Eng. Mater., 7 (2005) 694-705.
21. W. Choi, B. Hong, *The effect of annealing on the properties of diamond-like carbon protective antireflection coatings*, Renewable Energy 33 (2008) 226–231.
22. N. Khamnualthong, K. Siangchaew, P. Limsuwan, *Thermal stability evaluation of diamond-like carbon for magnetic recording head application using raman spectroscopy*, Procedia Engineering, 32 (2012) 888-89