

# ارزیابی خواص نوری و ساختاری لایه نازک کربن آمورف گرافیتی انباشت شده

## به روش کندوپاش پرتو یونی در انرژی یون متفاوت

الهام محقق پور، شهاب شیبانی

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها

مجید مجتهدزاده لاریجانی

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها

مرجان رجبی، رضاغلامی پور

سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی های نو

(دریافت مقاله: ۹۸/۱۲/۲۱ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۶/۱۱)

### چکیده

در تحقیق حاضر لایه نازک کربن آمورف گرافیتی به روش کندوپاش پرتو یونی بر زیرلایه شیشه انباشت شده است. تاثیر انرژی یون در محدوده گسترده از ۱/۸ تا ۵ keV بر خواص نوری و ساختاری لایه نازک کربن آمورف بررسی شده است. نتایج بررسی خواص نوری و ساختاری به ترتیب با استفاده از طیفسنجی مرئی - فرابنفش و طیفسنجی رامان نشان دهنده ارتباط مستقیم تحولات ساختاری و فیزیکی می باشد. نتایج بررسی طیفسنجی رامان نشان دهنده تحولات ساختاری لایه نازک کربن آمورف در محدوده تحولات گرافیتی - گرافیتی نانوکریستالی می باشد. اندازه گیری طیف عبور نمونه ها، افزایش میزان عبور نور در محدوده مرئی با افزایش انرژی یون از ۳ keV را نشان می دهد که با افزایش نسبت  $I_D/I_G$  و کاهش ضخامت لایه همراه است. مقاومت الکتریکی اندازه گیری شده توسط روش چهارکاوه و شکاف انرژی نوری در محدوده مذکور نیز روند افزایشی دارد. براساس نتایج بدست آمده با استفاده از معادله تاک حداکثر شکاف انرژی نوری لایه نازک کربن آمورف ۳/۷۵ eV مربوط به لایه انباشت شده با اندازه ی خوشه های گرافیتی برابر با ۵ nm می باشد.

واژه های کلیدی: لایه نازک کربن آمورف گرافیتی، خواص نوری، انرژی یون، کندوپاش پرتو یونی.

## Evaluation of Optical and Structural Properties of Graphitic Amorphous Carbon Thin Film Deposited by Ion Beam Sputtering Deposition Technique at Different Ion Beam Energy

Elham Mohagheghpour, Shahab Sheibani

Radiation Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

Marjan Rajabi, Reza Gholamipour

Physics and Accelerators Research school, Nuclear Science and Technology Research Institute

Majid Mojtahedzadeh Larijani

Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

(Received 11 March 2020, accepted 1 September 2020)

### Abstract

In this study, the graphitic amorphous carbon (g-C) thin films were deposited by the ion beam sputtering deposition (IBSD) technique on glass substrates. The effect of ion beam energy on the optical and structural properties of thin films was investigated in the wide range from 1.8 keV to 5 keV. The results of investigation about optical and structural properties using UV-visible spectroscopy and Raman spectroscopy respectively showed a direct correlation between structural and physical developments. Raman spectra indicated a structural transition from graphite to nano-crystalline graphite phase. The values of  $I_D/I_G$  ratio, optical transparency and optical band gap depend on the ion beam energy; all of them increased by increasing argon ion beam energy from 3 keV, which is associated with a decrease in the film thickness. Furthermore, the sheet resistance of the samples was measured by the four-point probe (FPP) followed similar trends of these structural properties. According to Tauc equation the maximum optical band gap was equal to 3.75 eV by the graphite crystallites (with  $sp^2$  bands ( $L_a$ )) equal to 5 nm in amorphous carbon thin film deposited with the highest argon ion beam energy of 5 keV.

**Keywords:** Graphitic amorphous carbon (g-C) thin film, optical properties, ion beam energy, ion beam sputtering deposition.

**E-mail of Corresponding author:** emohaghegh@aeoi.org.com.

## مقدمه

فیلم‌های کربن آمورف به علت خواص مکانیکی عالی در سطوحی که نیاز به سختی مکانیکی و مقاومت سایشی بالا دارد به صورت گسترده استفاده می‌شود. همچنین خواص نوری مطلوب این ساختار مانند: شفافیت در محدوده فرورسرخ، منجر به انجام تحقیقاتی به منظور استفاده از کربن آمورف به عنوان پوشش ضدانعکاسی<sup>۱</sup> برای آشکارسازهای مادون قرمز ژرمانیوم و سلناید روی [۱، ۲] شده است. علاوه بر آن، خواصی مانند شکاف انرژی نوری بزرگ و ضریب شکست قابل کنترل (۲/۸-۱/۴) این فیلمها منجر به کشف قابلیت استفاده از کربن آمورف به عنوان پوشش ضدانعکاسی در سلولهای خورشیدی سیلیسیم شده است [۲-۴].

اگرچه در مطالعات مذکور قابلیت استفاده از کربن آمورف به عنوان یک پوشش نوری بررسی شده است، اما مطالعات بیشتر در محدوده انرژی یون متوسط انجام شده است و متمرکز بر کاربرد می باشد. لذا مطالعات بنیادی به منظور دستیابی به پتانسیل کامل فیلمهای کربن آمورف به عنوان یک پوشش نوری مورد نیاز می باشد.

نتایج تعداد زیادی از تحقیقات گذشته دلالت بر این مساله دارد که خواص فیزیکی و ساختاری فیلم‌های کربن آمورف به مقدار زیادی به پارامترهای فرآیند انباشت مانند: دمای انباشت، انرژی جنبشی اتمها و فشار انباشت بستگی دارد. در میان این پارامترها، انرژی جنبشی اتم‌های کربن در طول انباشت موثرترین فاکتور در نوع پیوندهای شیمیایی ایجاد شده بین اتم‌های کربن می باشد که خود نیز به روش انباشت وابسته است [۵-۸] بنابراین روش انباشت به عنوان یک پارامتر موثر بر خواص ساختاری و فیزیکی لایه نازک کربن آمورف مورد توجه است.

در میان روشهای انباشت، روش کندوپاش پرتو یونی به علت وجود امکان کنترل انرژی یونها، چگالی جریان یون

و دمای زیرلایه به صورت مستقل و همچنین چسبندگی مطلوب لایه و زیرلایه در نتیجه سرعت کم انباشت به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته است [۹، ۱۰]. استفاده از روش مذکور جهت انباشت کربن شبه الماسی (DLC<sup>۲</sup>) اولین بار توسط آیزنبرگ<sup>۱</sup> و چاب<sup>۲</sup> در سال ۱۹۷۱ گزارش شده است. [۱۱]

هرچند تحقیقاتی در زمینه بررسی تاثیر انرژی یون انجام شده است، بیشتر آنها به بررسی تاثیر انرژی یون بر خواص مکانیکی [۶]، سایشی [۱۲]، خوردگی [۱۳] و در محدوده انرژی یون متوسط [۸، ۱۴] پرداخته‌اند. علاوه بر آن، بیشتر آنها در مورد لایه های کربن آمورف هیدروژنه انجام شده است [۸، ۱۵].

به عنوان مثال در تحقیقات پنج<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۶]، تانگ<sup>۴</sup> و همکارانش [۸]، جان<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۷] و ... به وجود یک مقدار آستانه انرژی برای جابجایی یا جانشینی اتم‌های گرافیت و الماس که تعیین کننده توپوگرافی سطح و نحوه پیوند اتم‌های کربن با یکدیگر می باشد، اشاره شده است. البته در این تحقیقات محدوده‌های انرژی مورد بررسی محدود می باشد و مقادیر گزارش شده که تعیین کننده روند تغییرات توپوگرافی سطح می باشد، متفاوت گزارش شده است.

نتایج تحقیقات بای<sup>۶</sup> و همکارانش [۶] حاکی از افزایش زبری سطح، نانوسختی و تنش پسماند با افزایش انرژی یون در محدوده انرژی پایین (۱-۲eV) می باشد که با افزایش بیشتر انرژی یون کاهش پیدا می کند. در شرایط مذکور مقدار انرژی یون برابر با ۲ eV به عنوان یک مقدار بهینه با بهترین خواص مکانیکی، تریبولوژیکی و

<sup>2</sup> Diamond-Like Carbon

<sup>3</sup> Peng

<sup>4</sup> Tang

<sup>5</sup> Jun

<sup>6</sup> Bai

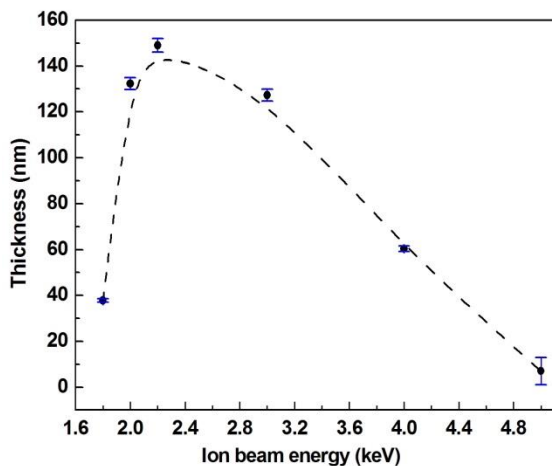
<sup>1</sup> anti-reflection

تنها پارامتر متغییر جریان انرژی یون می باشد، کد نمونه ها با حرف I به نشانه جریان انرژی یون مورد استفاده در فرآیند لایه نشانی نامگذاری شده است.

ضخامت لایه ها با استفاده از دستگاه ضخامت سنج بازتابی (AvaSpec-2048) تخمین زده شده است. برای بررسی ساختار پوشش کربنی و مطالعه پیوندها و چیدمان اتمهای کربنی در پوششهای اعمال شده از طیفسنجی رامان استفاده شده است. برای این منظور از دستگاه رامان با لیزر Nd:YLF، طول موج ۷۸۵ nm و توان ۳۰ mW استفاده شده است. طیف عبور لایه کربن ایجاد شده، با استفاده از طیفسنج مرئی-فرابنفش (Cary500) UV-Vis<sup>۷</sup> در بازه طول موج های ۱۲۰۰-۳۰۰ nm اندازه گیری شده است. از روش چهار کاوه با مدل FPP5000 جهت اندازه گیری مقاومت الکتریکی لایه نازک کربن آمورف استفاده شده است.

### نتایج و بحث

در نمودار شکل ۱ روند تغییرات ضخامت لایه های انباشت شده در انرژی یون متفاوت بعد از ۳۰ min انباشت ترسیم شده است.



شکل ۱. تغییرات ضخامت لایه نازک کربن آمورف در انرژی یون متفاوت.

الکتروشیمیایی در نتیجهی زبری کم سطح و محتوی پیوند  $sp^2$  کم گزارش شده است [۶].

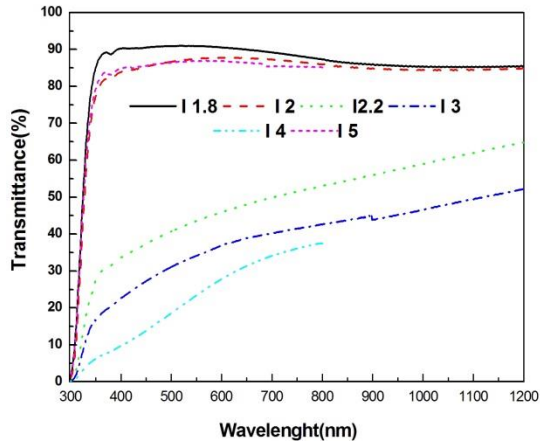
از آنجا که درک مکانیزم اثرگذاری پارامترهای انباشت در توسعه ساختارها و کاربردهای جدید به روشی سریع و کارآمد و همچنین پیش بینی تحولات ساختاری مورد نیاز است، در مقاله حاضر در ادامه تحقیقات گذشته [۱۸، ۱۹] که تأثیر ضخامت و دمای انباشت بر خواص ساختاری و فیزیکی لایه نازک کربن آمورف و ارتباط بین آنها بررسی شده است، تأثیر انرژی یون در محدوده گسترده ۵ keV-۱/۸ مورد بررسی قرار گرفته است. در تحقیق حاضر تلاش شده است که امکان درک بهتر ارتباط میان خواص ساختاری و نوری کربن آمورف انباشت شده با استفاده از روش کندوپاش پرتو یونی و در انرژی یون متفاوت فراهم شود.

### مواد و روش آزمایشها

در تحقیق حاضر از شیشه به عنوان زیرلایه با زبری nm  $1.31 \pm 0.73$  استفاده شده است. فرآیند لایه نشانی با استفاده از سیستم کندوپاش پرتو یونی (MBM 100- China) انجام شد. عملیات چربی زدایی و شستشوی نمونه ها در حمام اولتراسونیک به ترتیب با استفاده از استون به مدت ۱۰ min، اتانول ۵ دقیقه و آب مقطر، قبل از فرآیند انباشت انجام شد. از ورق گرافیتی خالص (SGL, EK 20, 99<) با ابعاد  $12\text{cm} \times 15\text{cm}$  که با سطح زیرلایه زاویه ۴۵ درجه می سازد، به عنوان منبع کربن استفاده شد. خلاء تقریبی پایه در محفظه لایه نشانی با استفاده از سیستم های روتاری و دیفیوژن به  $8 \times 10^{-6}$  Torr می رسد و انباشت در دمای اتاق انجام شد. ۶ نمونه لایه نازک کربن آمورف و با انرژی یون متفاوت در محدوده ۵ keV-۱/۸ انباشت شدند در حالی که پارامترهای دیگر مانند زمان انباشت، جریان صفحه هدف و فشار محفظه در طول فرآیند لایه نشانی به ترتیب ۳۰ min، ۲۵ mA و  $2 \times 10^{-5}$  Torr ثابت نگه داشته شد. جهت نامگذاری نمونه ها با توجه به اینکه

<sup>7</sup> UV-Vis

شکل ۲ نتایج حاصل از بررسی میزان عبور نور از لایه‌های کربن آمورف در محدوده طول موجهای ۳۰۰-۱۲۰۰ nm البته با احتساب تاثیر زیرلایه شیشه را نشان می‌دهد.



شکل ۲. طیف عبور نمونه های انباشت شده با انرژی یون متفاوت

همانطور که ملاحظه می‌شود میزان عبور نور با افزایش انرژی یون از ۱/۸ keV به ۳ keV کاهش می‌یابد و مجدداً با افزایش انرژی یون از ۳ keV به ۵ keV روند افزایشی دارد.

جهت تحلیل تغییرات میزان عبور نور در لایه‌های انباشت شده، نحوه اثرگذاری سه پارامتر: ضخامت، توپوگرافی سطح و تحولات ساختاری ناشی از افزایش انرژی یون به صورت همزمان باید در نظر گرفته شود.

روند تغییرات میزان عبور نور با تغییرات ضخامت لایه نازک همخوانی دارد. البته در تغییرات انرژی یون از ۲/۲ keV به ۳ keV هرچند که ضخامت لایه کاهش پیدا کرده است، میزان عبور نور و شکاف انرژی نوری کاهش پیدا کرده است. این امر به افزایش زبری سطح و تحولات ساختاری لایه مربوط می‌شود که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

نتایج بررسی توپوگرافی سطح ناشی از افزایش انرژی یون که در تحقیقات دیگر البته در شرایطی که دمای زیرلایه در طول فرآیند انباشت ثابت نگه داشته شده است [۲۱]،

همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش انرژی یون مقدار ۱/۸ keV به ۲/۲ keV ضخامت لایه از  $38 \pm 6$  nm به  $149 \pm 6$  nm افزایش و سپس با افزایش بیشتر انرژی یون از ۲/۲ keV به ۴ keV ضخامت به  $60 \pm 6$  nm کاهش پیدا می‌کند. در مرحله اول با افزایش انرژی یون با توجه به اینکه انرژی یونهای آرگون که مسئول ایجاد کندگی در هدفگاه گرافیتی هستند افزایش می‌یابد، نرخ انباشت افزایش پیدا کرده و بنابراین در زمان ثابت ضخامت لایه افزایش می‌یابد. در مرحله بعد هرچند که انرژی یون افزایش بیشتری پیدا می‌کند و حجم بیشتری از اتمها و یونهای کربن در زمان ثابت از هدفگاه کنده می‌شوند، اما با توجه به امکان انجام فرآیند خودپاشی که از یک سو باعث جلوگیری از انباشت اتم و از طرف دیگر به علت انتقال انرژی به اتم‌های سطحی، امکان کندگی اتم‌های انباشت شده را فراهم می‌آورد [۶، ۱۷]، ضخامت لایه نازک کربن آمورف کاهش می‌یابد. علاوه بر آن، افزایش امکان نفوذ حجمی اتم‌ها در نتیجه افزایش انرژی یون می‌تواند منجر به افزایش تراکم لایه در حال رشد شود [۶، ۲۰] و بنابراین ضخامت لایه نازک کربن آمورف با افزایش انرژی یون کاهش پیدا می‌کند.

جدول ۱. تغییرات ضخامت، خواص نوری لایه نازک کربن آمورف

تحت تاثیر انرژی یون (\*مقاومت الکتریکی نمونه بالاتر از  $E_{Tauc}$  و  $450$  k $\Omega$ /square شکاف انرژی نوری می‌باشد)

کد نمونه	$E_{Tauc}$	مقاومت الکتریکی (k $\Omega$ /square)
I 1.8	۳/۶۸	*
I 2	۲/۸	*
I 2.2	۲/۸	*
I 3	۰/۶	۱۰/۷۶
I 4	۲	۱۲/۳۶
I 5	۳/۷۵	۱۷/۵۵

حاکمی از روند افزایشی زبری سطح با افزایش انرژی یون در محدوده ۲-۵ KeV می‌باشد.

به طور کلی افزایش انرژی یونهایی که به سطح در حال رشد برخورد می‌کنند باعث افزایش تحرک اتم‌های سطحی می‌شود. اگر اتم‌های کربن انرژی کافی جهت کاهش حجم آزاد در لایه را داشته باشند و در لایه نفوذ کنند سطح صاف‌تر و با زبری کمتری ایجاد خواهد شد، ولی اگر مقدار انرژی یونها از یک حد بیشتر باشد، فرآیند خودپاششی رخ می‌دهد و در نتیجه زبری سطح افزایش پیدا می‌کند [۲۲]. با توجه به روند افزایشی زبری لایه‌های مذکور از  $12/03 \pm 5/92 \text{ nm}$  در انرژی یون  $2 \text{ keV}$  به  $101 \text{ nm}$  در لایه انباشت شده در انرژی یون  $5 \text{ keV}$  [۲۱] به نظر می‌رسد که یکی از عواملی که منجر به افزایش زبری سطح شده است فرآیند خودپاششی می‌باشد. از طرف دیگر ایجاد تنش پسماند در لایه نیز باعث افزایش انرژی کل سیستم می‌شود و ساختار جهت کاهش انرژی انباشته شده ناشی از افزایش انرژی یونهایی که با سطح در حال رشد برخورد می‌کنند و تنش پسماند، علاوه بر تغییرات ساختاری به سمت کاهش سطح انرژی کل سیستم می‌رود، حال با توجه به اینکه آشفستگی سطحی باعث کاهش انرژی سیستم می‌شود ساختار به سمت ایجاد سطح زبر و آزادسازی انرژی محبوس شده در ساختار در مسیر ایجاد میله‌های گرمایی می‌رود [۳۶]. البته در تحقیقات دیگر نیز افزایش زبری سطح در استفاده از پرتو یونی پر انرژی به افزایش امکان نفوذ یونها به سطح ناشی از ایجاد میله‌های گرمایی<sup>۸</sup> نسبت داده شده است [۶ و ۱۷]. به این صورت که امکان جابجایی اتم‌های کاشت شده در ساختار که با ایجاد میله‌های گرمایی تسهیل می‌شود در صورت انتقال اتم‌های کاشت شده به سطح منجر به افزایش زبری لایه می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش زبری سطح با افزایش انرژی یون در محدوده ۲-۵ keV ناشی از افزایش انرژی جنبشی اتم‌های کربن است که می‌تواند لایه

سطحی در حال رشد را تخریب کند و ایجاد میله‌های گرمایی است که نفوذ اتمها و یونها از لایه‌های زیرین به سطح را تسهیل می‌کند و علاوه بر کاهش انرژی لایه، زبری سطح را افزایش می‌دهد. البته همانطور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، علی‌رغم افزایش زبری سطح میزان عبور نور با افزایش انرژی یون تا  $3 \text{ keV}$  روند کاهشی دارد و بعد از آن افزایش می‌یابد. این امر به این مساله که روند تغییرات خواص فیزیکی و یا ساختاری لایه نازک، حاصل برآیند تاثیر چند عامل در کنار یکدیگر می‌باشد که بعضاً ممکن است تاثیر متقابلی بر یکدیگر داشته باشند، مربوط می‌شود. به این صورت که کاهش ضخامت باعث افزایش میزان عبور نور می‌شود، در حالی که زبری تاثیر کاهشی بر میزان عبور نور دارد.

شکاف انرژی نوری در ساختارهای نیمه‌هادی آمورف با ضریب جذب  $(\alpha)$  در لبه جذب در شرایطی که ضریب جذب بیشتر از  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  باشد از رابطه ۱ تبعیت می‌کند [۲۳]:

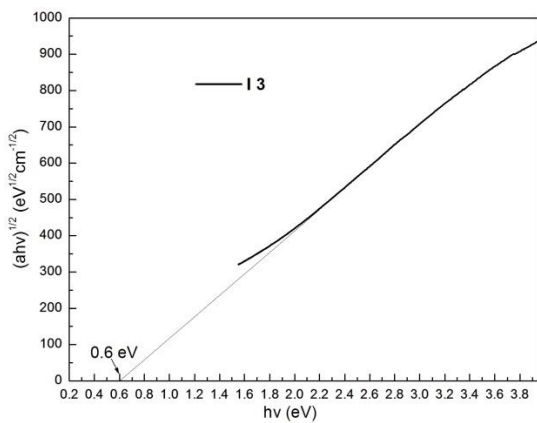
$$\alpha = B(h\nu - E_{opt})^n / h\nu \quad (1)$$

که در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب لایه نازک،  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  فرکانس فوتون تابشی به لایه نازک،  $B$  یک مقدار ثابت و  $E_{opt}$  شکاف انرژی نوری می‌باشد.  $n$  عددی است که بسته به مکانیزم انتقال الکترونی بین نوار ظرفیت و نوار رسانشی می‌تواند به صورت انتقال مستقیم و یا انتقال غیرمستقیم رخ دهد و به ترتیب برابر با  $0/5$  و  $2$  می‌باشد [۲۴]. با توجه به اینکه ساختار کربن آمورف بر اساس بررسی‌های ساختاری و الکتریکی و شرایط رشد حاوی درصدی از پیوندهای  $sp^3$  و  $sp^2$  می‌باشد و علاوه بر آن مدارکی مبنی بر انتقال غیرمستقیم الکترونی در همسایگی نوار رسانشی لایه نازک کربن آمورف [۲۴] وجود دارد، در مقالات  $n$  برای لایه نازک کربن آمورف، برابر با  $2$  در نظر گرفته شده است. معادله پیشنهاد شده که به معادله تاک معروف شده است به صورت معادله ۲ گزارش شده است [۲۳]:

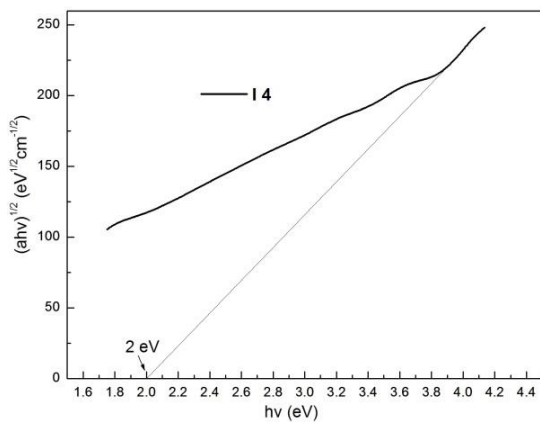
<sup>8</sup>thermal spikes

$$(\alpha hv)^{1/2} = B(hv - E_g) \quad (2)$$

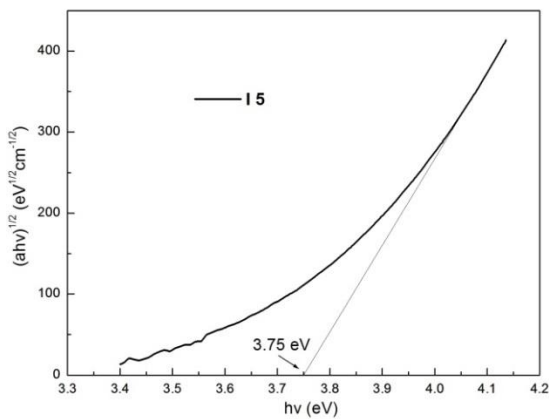
در نمودار شکل ۳ تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  نسبت به  $hv$  با صرفنظر از میزان انعکاس گزارش شده است. با توجه به اینکه شکاف انرژی نوری در لایه جذب اتفاق می افتد، یعنی طول موجی که در آن میزان عبور نور از مقادیر بسیار جزئی افزایش پیدا می کند، بنابراین جهت محاسبه شکاف انرژی نوری، بررسی روند تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  نسبت به  $hv$  در محدوده مذکور کفایت می کند. همانطور که ملاحظه می شود در تمام نمودارهای شکل ۳ تغییرات در این محدوده به صورت خطی است و روند تغییرات متفاوت نمونه ها در محدوده خارج از لایه جذب لایه های انباشت شده در انرژی یون متفاوت ناشی از وجود ترازهای میانی متفاوت است. روند تغییرات متفاوت میزان عبور نور در محدوده طول موجهای مورد بررسی (شکل ۲) تایید کننده مطلب فوق می باشد.



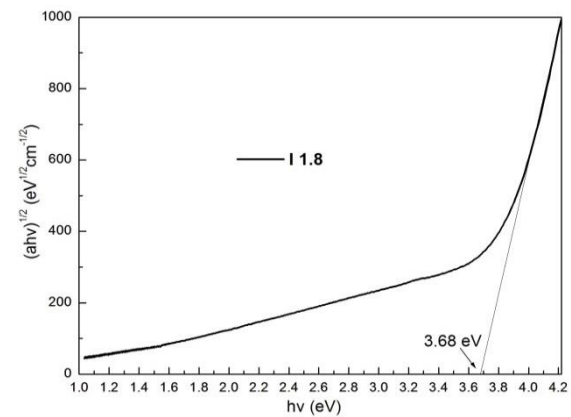
(ج)



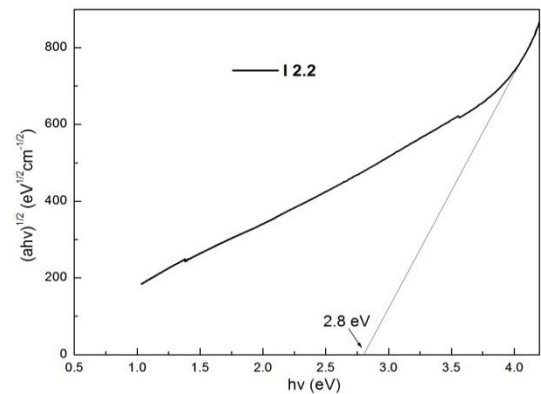
(د)



(و)



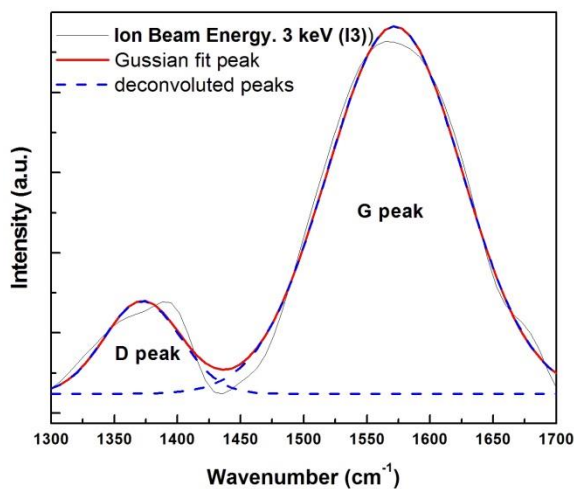
(الف)



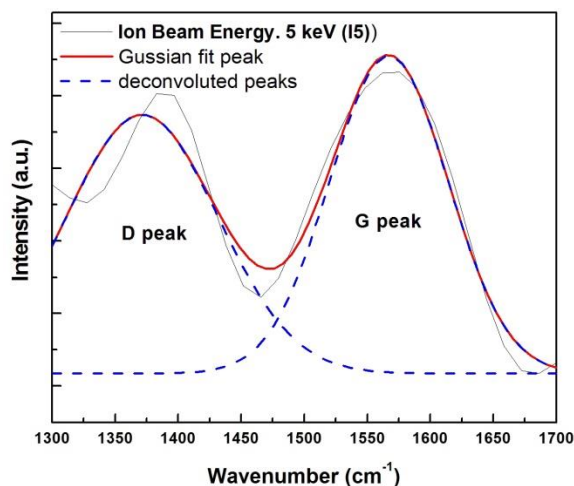
(ب)

شکل ۳. نمودار تغییرات  $(\alpha hv)^{1/2}$  نسبت به  $hv$  در تعدادی از لایه های انباشت شده در انرژی یون متفاوت الف)  $1/8 \text{ keV}$  ب)  $2/2 \text{ keV}$  ج)  $3 \text{ keV}$  د)  $4 \text{ keV}$  و)  $5 \text{ keV}$ .

بررسی خواص ساختاری تعدادی از لایه های انباشت شده در انرژی یون متفاوت و با کنترل دما حین انباشت توسط تفکیک طیف رامان انجام شد. در جدول ۲ و شکل ۴ به



(ب)



(ج)

شکل ۴. نمایش طیف رامان در تعدادی از لایه های انباشت شده بر شیشه در انرژی یون متفاوت الف) ۲keV (ب) ۳keV (ج) ۵keV.

از مقایسه شکل طیف‌های رامان حاصل از نمونه‌های انباشت شده بر شیشه در انرژی یون متفاوت (شکل ۴) با طبقه بندی ساختاری صورت گرفته توسط فراری<sup>۸</sup> و روبرتسون<sup>۹</sup> بر اساس شکل طیف رامان [۲۳، ۲۵]، به نظر می‌رسد که با توجه به جدایش قله‌های D و G، تحولات ساختاری در محدوده کربن گرافیتی-گرافیتی نانو کریستالی قرار دارد. البته بررسی روند تغییرات مکان قله G، شدت قله D، نسبت  $I_D/I_G$  و اندازه خوشه‌های گرافیتی به صورت همزمان که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد، نظریه مذکور را تایید می‌کند.

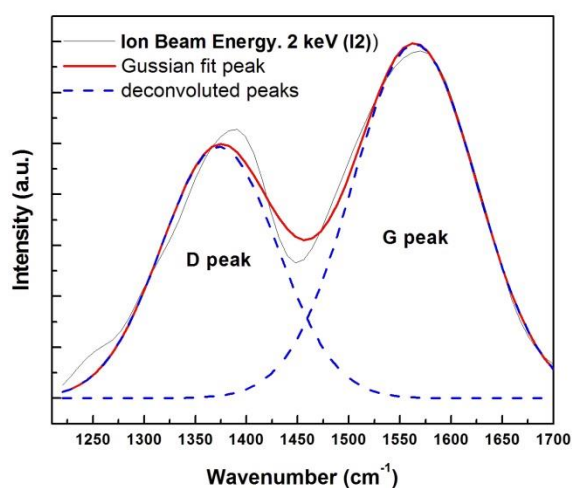
ترتیب مقادیر استخراج شده از طیف رامان و نمایش طیف‌های رامان گزارش شده است.

جدول ۲. بیکهای حاصل از تفکیک طیف رامان با روش گوسین

شیشه پوشش دهی شده در ولتاژهای مختلف

کد نمونه	عرض قله G ( $\text{cm}^{-1}$ )	مکان قله G ( $\text{cm}^{-1}$ )	نسبت $I_D/I_G$
I 2	۱۱۹/۷۸	۱۵۶۴/۳	۰/۷۱
I 3	۱۱۲/۳۹	۱۵۷۲/۵	۰/۲۹
I 4	۱۰۸/۰۲	۱۵۶۹/۵	۰/۸۸

همانگونه که در شکل‌ها مشاهده می‌شود همه‌ی طیف‌ها از قله‌ای در محدوده  $1550-1600 \text{ cm}^{-1}$  که به قله G معروف است و مربوط به پیوندهای  $sp^2$  در ساختار گرافیت می‌باشد و پله‌ای در حدود  $1360 \text{ cm}^{-1}$  که قله D نامیده می‌شود و مربوط به عیوب بین صفحه‌ای در ساختار گرافیت و حضور حلقه‌های شش ضلعی در فازهای گرافیتی بی‌نظم است، تشکیل شده است که حاصل همپوشانی دو قله است [۲۳]. لذا برای بررسی دقیقتر جزئیات طیف، تفکیک این دو قله با استفاده از نرم افزار origin و به روش گوسین انجام شده است.



(الف)

صفحه ای یا اندازه ی خوشه های گرافیتی) و نسبت  $I_D/I_G$  وجود دارد [۲۳، ۲۵]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (۳)$$

که C در طول موج ۵۱۵/۵ nm حدود  $44 \text{ A}^\circ$  می باشد. بنابراین اندازه ی خوشه های گرافیتی در صورتی که C در طول موج ۵۳۲ nm (طول موج لیزر مورد استفاده در تحقیق حاضر) نیز با تخمین، حدود  $44 \text{ A}^\circ$  در نظر گرفته شود، از  $6/20 \text{ nm}$  در انرژی یون  $2 \text{ keV}$  به  $15/17 \text{ nm}$  در انرژی یون  $3 \text{ keV}$  افزایش پیدا می کند و سپس با افزایش انرژی یون در  $5 \text{ keV}$  به  $5 \text{ nm}$  کاهش می یابد. از آنجا که در طیف رامان قله G تحت تاثیر دو فرآیند به سمت عدد موج بزرگتر حرکت می کند:

الف) در صورتی که مقدار پیوندهای  $sp^2$  یا اندازه ی خوشه های گرافیتی افزایش پیدا کند.

ب) با افزایش مقدار تنش فشاری در ساختار [۲۲] افزایش اندازه خوشه های گرافیتی همراه با افزایش مکان قله G از  $1564/3 \text{ cm}^{-1}$  در لایه انباشت شده با انرژی یون  $2 \text{ keV}$  به  $1572/5 \text{ cm}^{-1}$  در لایه I 3 و کاهش اندازه خوشه های گرافیتی به  $5 \text{ nm}$  در نتیجه افزایش انرژی یون به  $5 \text{ keV}$  همراه با کاهش عدد موج قله G توجیه پذیر می باشد.

البته همانطور که ملاحظه می شود (جدول ۲) مکان قله G در لایه های مورد بررسی تغییر ناچیزی دارد که این امر با توجه به تغییرات ناچیز مکان قله G در تحولات ساختاری در محدوده کربن گرافیتی-گرافیتی نانو کریستالی بر اساس نظر فراری و همکارانش قابل توجیه است [۲۳، ۲۵].

در شکل ۵ مقایسه روند تغییرات شکاف انرژی نوری با تغییرات نسبت شدت  $I_D/I_G$  نمایش داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود با کاهش نسبت  $I_D/I_G$  که منجر به ایجاد تحولات ساختاری به سمت ساختار گرافیتی نانوکریستالی و در نتیجه افزایش اندازه ی خوشه های

در محدوده تحولات ساختاری کربن گرافیتی-گرافیتی نانو کریستالی با کاهش نظم سه بعدی در ساختار گرافیت و پراکندگی فونونی، قله  $D'$  در  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ایجاد و در قله G ادغام می شود که منجر به افزایش عدد موج قله G می شود. علاوه بر آن کاهش نظم در ساختار منظم و کریستالی گرافیت در نتیجه کاهش اندازه ی صفحات گرافیتی منظم منجر به ایجاد و افزایش شدت قله D می شود در حالی که هنوز هیچ پیوند  $sp^3$  در ساختار ایجاد نشده است، بنابراین در این مرحله با تحول ساختار از کربن گرافیتی به سمت ساختار گرافیتی نانو کریستالی انتظار افزایش نسبت  $I_D/I_G$  وجود دارد [۲۳، ۲۵].

همانطور که در نمودار طیف رامان (شکل ۴) ملاحظه می شود، شدت قله D و نسبت  $I_D/I_G$  (جدول ۲) همراه با افزایش انرژی یون از  $2 \text{ keV}$  به  $3 \text{ keV}$  کاهش می یابد و در مرحله بعد هر دو مقادیر روند افزایشی دارند. براساس تحولات ساختاری در محدوده کربن گرافیتی-گرافیتی نانو کریستالی می توان نتیجه گرفت که در نمونه های انباشت شده در تحقیق حاضر کاهش شدت قله D و نسبت  $I_D/I_G$  همراه با افزایش انرژی یون از  $2 \text{ keV}$  به  $3 \text{ keV}$  به دلیل تحولات ساختاری لایه از کربن نانوکریستالی به سمت ساختار گرافیتی می باشد و در مرحله بعد که با افزایش بیشتر انرژی یون شاهد افزایش شدت قله D و نسبت  $I_D/I_G$  هستیم، دوباره ساختار به سمت کربن نانوکریستالی تحول پیدا می کند.

در این مرحله براساس رابطه گزارش شده توسط تونستر<sup>۹</sup> و کوئنج<sup>۱۰</sup> رابطه عکس بین  $L_a$  (طول همبستگی درون

<sup>۹</sup> Tuinstra

<sup>۱۰</sup> Koenig



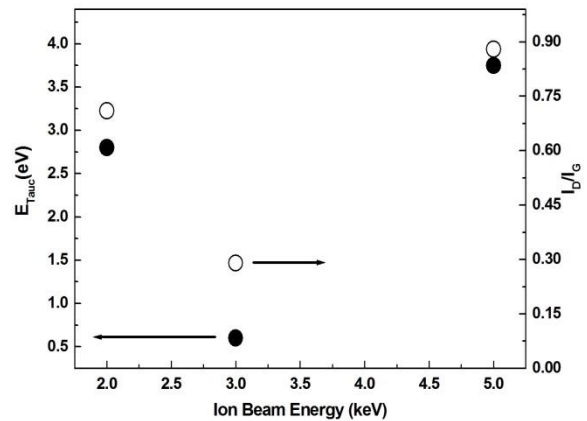
تحول ساختاری از ساختار گرافیتی به سمت گرافیتی نانوکریستالی می‌باشد و همچنین افزایش شکاف انرژی نوری از ۰/۶ eV به ۳/۷۵ eV همراه با افزایش انرژی یون توجیه پذیر می‌باشد.

از بررسی خواص ساختاری و فیزیکی مجموع لایه‌های انباشت شده در انرژی یون متفاوت این نتیجه حاصل شد که در شرایطی که لایه نشانی در انرژی یون بالاتر از ۳keV انجام شود فرایند خودپاشی رخ می‌دهد.

### نتیجه گیری

تحولات ساختاری و فیزیکی لایه نازک کربن آمورف انباشت شده در محدوده انرژی یون ۵-۱/۸ keV به سه مرحله تقسیم می‌شود. در مرحله اول با افزایش انرژی یون تا ۲/۲ keV کاهش شفافیت لایه و شکاف انرژی نوری همراه با افزایش ضخامت لایه در نتیجه افزایش انرژی یون اتفاق می‌افتد. در محدوده انرژی یون ۲/۲-۳keV علی‌رغم کاهش ضخامت در نتیجه شروع فرایند خودپاشی ولی به علت افزایش نفوذ اتم‌های کربن در ساختار لایه نازک و ایجاد تحولات ساختاری به سمت ساختار گرافیتی نانوکریستالی و در نتیجه افزایش اندازه‌ی خوشه‌های گرافیتی، میزان عبور نور و شکاف انرژی نوری کاهش می‌یابد. در مرحله بعد با افزایش انرژی یون و ادامه روند کاهشی ضخامت در نتیجه انجام فرایند خودپاشی با شدت بیشتر، شکاف انرژی نوری با افزایش میزان شفافیت لایه و افزایش نسبت  $I_D/I_G$  افزایش می‌یابد؛ به گونه‌ای که حداکثر شکاف انرژی نوری در نمونه انباشت شده در ۵ keV حاصل می‌شود که برابر با ۳/۷۵ eV می‌باشد. لایه مذکور می‌تواند به عنوان یک پوشش ضدانعکاسی در سلولهای خورشیدی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نتایج وجود همبستگی میان روند افزایشی مقاومت الکتریکی با افزایش شدت مد D در طیف رامان و شکاف انرژی نوری در محدوده قابل اندازه گیری را نشان می‌دهد.

گرافیتی می‌شود، شکاف انرژی نوری کاهش می‌یابد. در مرحله بعد با افزایش انرژی یون و در نتیجه افزایش نسبت  $I_D/I_G$  که همراه با کاهش اندازه‌ی خوشه‌های گرافیتی است، شکاف انرژی نوری دوباره افزایش می‌یابد.



شکل ۵. مقایسه تحولات خواص نوری (● شکاف انرژی نوری) و خواص ساختاری (○ تغییرات نسبت شدت  $I_D/I_G$ ) لایه نازک کربن آمورف در انرژی یون متفاوت.

مقاومت الکتریکی لایه‌های انباشت شده بر شیشه با استفاده از روش چهار کاوه اندازه‌گیری شد. تنها مقاومت سطحی نمونه‌های I3، I4 و I5 که به ترتیب  $k\Omega/\text{square}$  ۱۰/۷۶، ۱۲/۳۶  $k\Omega/\text{square}$  و ۱۷/۵۵  $k\Omega/\text{square}$  می‌باشد، قابل اندازه‌گیری بود. ارتباط بین خواص الکتریکی با خواص نوری و پارامترهای ساختاری کربن آمورف جهت توضیح افزایش مقاومت سطحی با افزایش انرژی یون می‌تواند استفاده شود. از آنجا که هدایت الکتریکی علاوه بر آنکه به اندازه خوشه‌ها در ساختار مرتبط است به چگالی و تحرک الکترونها در ساختار ربط دارد [۲۶] و از طرف دیگر، مد D در طیف رامان منحصراً به ساختار گرافیتی مربوط می‌شود و تنها در شرایطی که در ساختار بی‌نظمی وجود دارد و با شدتی که متناسب با تعداد حلقه‌های شش ضلعی در خوشه‌های گرافیتی است ایجاد می‌شود [۲۲، ۲۳، ۲۷]، بنابراین افزایش مقاومت سطحی به علت افزایش نسبت  $I_D/I_G$  از ۰/۲۹ به ۰/۸۸ که نشان‌دهنده

مراجع

11. S. Aisenberg, R. Chabot, *Ion- Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon*, Journal of Applied Physics, 42 (1971) 2953-2958.
12. C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, 2007.
13. W. Bult, M. Vente, B. Zonnenberg, A.V.H. Schip, J. Nijssen, *Microsphere radioembolization of liver malignancies: current developments*, The Quarterly journal of nuclear medicine and molecular imaging, 53 (2009) 325.
14. W. Ensinger, *Low energy ion assist during deposition—an effective tool for controlling thin film microstructure*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 127 (1997) 796-808.
15. I. Ahmad, S. Roy, M.A. Rahman, T. Okpalugo, P. Maguire, J. McLaughlin, *Substrate effects on the microstructure of hydrogenated amorphous carbon films*, Current Applied Physics, 9 (2009) 937-942.
16. X. Peng, Z. Barber, T. Clyne, *Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques*, Surface and Coatings Technology, 138 (2001) 23-32.
17. Q. Jun, L. Jianbin, W. Shizhu, W. Jing, L. Wenzhi, *Mechanical and tribological properties of non-hydrogenated DLC films synthesized by IBAD*, Surface and Coatings Technology, 128 (2000) 324-328.
18. E. Mohagheghpour, M. Rajabi, R. Gholamipour, M. Larijani, S. Sheibani, *Correlation study of structural, optical and electrical properties of amorphous carbon thin films prepared by ion beam sputtering deposition technique*, Applied Surface Science, 360 (2016) 52-58.
۱۹. محقق پور الهام، رجبی مرجان، غلامی پور رضا، مجتهدزاده لاریجانی مجید، شببانی شهاب، بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری و فیزیکی لایه نازک کربن انباشت شده به روش کلدوباش پرتو یونی، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد. ۴ (۱۳۹۶) ۱۰-۱.
20. H. Dai, X. Cheng, C. Wang, Y. Xue, Z. Chen, *Structural, optical and electrical properties of amorphous carbon films*
1. O. Kutsay, A. Gontar, N. Novikov, S. Dub, V. Tkach, B. Gorshtein, O. Mozkova, *Diamond-like carbon films in multilayered interference coatings for IR optical elements*, Diamond and related materials, 10 (2001) 1846-1849.
2. P. Mahtani, *Optical and Structural Characterization of Amorphous Carbon Films*, in, 2010.
3. M. Alaluf, J. Appelbaum, L. Klibanov, D. Brinker, D. Scheiman, N. Croitoru, *Amorphous diamond-like carbon films—a hard anti-reflecting coating for silicon solar cells*, Thin Solid Films, 256 (1995) 1-3.
4. N. Klyui, V. Litovchenko, A. Rozhin, V. Dikusha, M. Kittler, W. Seifert, *Silicon solar cells with antireflection diamond-like carbon and silicon carbide films*, Solar energy materials and solar cells, 72 (2002) 597-603.
5. Y. Pauleau, *Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films*, Vacuum, 61 (2001) 175-181.
6. 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 Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269 (2011) 1871-1877.
7. A.M. Asl, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati, M. Jannesari, *Correlations between microstructure and hydrophobicity properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films*, Superlattices and Microstructures, 81 (2015) 64-79.
8. Y. Tang, Y. Li, Q. Yang, A. Hirose, *Characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films by end-Hall ion beam deposition*, Applied Surface Science, 257 (2011) 4699-4705.
9. C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, E. Bertran, C. Canal, M.C. Polo, J.L. Andújar, *Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, 177-178 (2004) 409-414.
10. W.S. Choi, B. Hong, Y. Jeon, K. Kim, J. Yi, *Synthesis and characterization of diamond-like carbon protective ar coating*, Journal of the Korean Physical Society, 45 (2004) 864-867.

*deposited by pulsed unbalanced magnetron sputtering*, Optik, 126 (2015) 861-864.

21. E. Mohagheghpour, M. Rajabi, R. Gholamipour, M.M. Larijani, S. Sheibani, *Ion beam energy dependence of surface and structural properties of amorphous carbon films deposited by IBSD method on Ni-Cu alloy*, Journal of Materials Research, 32 (2017) 1258-1266.

22. J.-K. Shin, C.S. Lee, K.-R. Lee, K.Y. Eun, *Effect of residual stress on the Raman-spectrum analysis of tetrahedral amorphous carbon films*, Applied Physics Letters, 78 (2001) 631-633.

23. J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*, Materials science and engineering: R: Reports, 37 (2002) 129-281.

24. I. Alexandrou, A. Papworth, B. Rafferty, G. Amaratunga, C. Kiely, L. Brown, *Calculation of the electronic structure of carbon films using electron energy loss spectroscopy*, Ultramicroscopy, 90 (2001) 39-45.

25. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical review B, 61 (2000) 14095.

26. Y. Lu, S. Huang, C. Huan, X. Luo, *Amorphous hydrogenated carbon synthesized by pulsed laser deposition from cyclohexane*, Applied Physics A, 68 (1999) 647-651.

27. A. Ferrari, A. LI BASSI, B. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. Brown, S. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, *Density,  $sp^3$  fraction and cross-sectional structure of amorphous carbons by x-ray reflectivity and electron energy loss spectroscopy*, (2000).