

بررسی نقش انرژی پرتو یون بر ماهیت لایه نازک کربن آمورف (Sp^2/Sp^3) توسط فرایند لایه‌نشانی پرتو یونی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سهیلا روح‌الهی، سید حجت‌اله حسینی*، کریم زنگنه‌مدار، محمدرضا ابراهیمی فردوئی، سعید مرساق دزفولی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

* nns hosseini@mut.ac.ir

چکیده:

انرژی یون کربن یک فاکتور کلیدی در تعیین مقدار پیوندهای sp^3 در ساختار لایه کربن آمورف و ماهیت شبه الماسه است. در این پژوهش، تحولات ساختاری پوشش کربن شبه الماس بر اساس مکانیزم تشکیل پیوند sp^3 متأثر از انرژی پرتو یون توسط فرایند لایه‌نشانی پرتو یونی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، جهت لایه‌نشانی پوشش‌ها، پارامتر انرژی پرتو یون در مقادیر ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ eV در نظر گرفته شد. سپس جهت ارزیابی ساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌های ایجاد شده، از آنالیزهای طیف‌سنجی رامان و فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شد. همچنین جهت تاثیر انرژی پرتو یون بر زبری سطح و ضخامت پوشش‌های اعمالی، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. سختی و مدول الاستیک توسط آزمون نانوسختی سنجی اندازه‌گیری شد. مطابق نتایج آنالیز رامان، کمترین مقدار نسبت I_D/I_G در انرژی پرتو یون ۳۰۰ eV به دست آمد که برابر با ۰/۶۶ بود. نتایج حاصل از آنالیز XPS گویای کمترین مقدار پیوندهای sp^2 در لایه کربن شبه الماس در انرژی پرتو یون ۳۰۰ eV بود. همچنین نتایج آنالیز AFM نشان داد که در انرژی پرتو یون ۳۰۰ eV، زبری سطح پوشش کربن شبه الماس، کمترین مقدار را دارا است. با توجه به بیش‌ترین مقدار پیوندهای sp^3 در انرژی پرتو یون ۳۰۰ eV، پوشش کربن شبه الماس دارای بیش‌ترین سختی و برابر با ۱۰/۶ GPa بود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ تیر ۱۴۰۱

پذیرش: ۱۷ مهر ۱۴۰۱

صفحه ۶۰ تا صفحه ۷۳

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

کربن شبه الماس، انرژی پرتو یون، پیوند sp^3 ، رسوب‌گذاری پرتو یونی.

20.1001.1.23222352.1401.11.0.15.5

:DOR

۱- مقدمه

گرافیت، الماس و کربن آمورف است. آنچه سبب شده است تا اتم کربن دارای شکل‌های متفاوتی باشد، نحوه آرایش اتمی در ساختار و نوع پیوند میان اتم‌های آن می‌باشد. با توجه به این که کربن آمورف می‌تواند حاوی درصد‌های مختلفی از پیوندهای sp^2 و sp^3 در ساختار خود باشد، طیف گسترده‌ای

عنصر کربن دارای عدد اتمی ۶ است که ساختار الکترونی آن به صورت $1s^2 2s^2 2p^2$ می‌باشد. ویژگی اصلی کربن توانایی منحصر به فرد آن در ترکیب با عناصر دیگر و خود کربن است. اتم کربن دارای شکل‌ها و آلوتروپ‌های مختلفی مانند



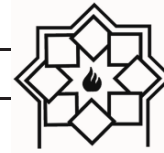
به لایه‌های سطحی و ورود آن‌ها به پایه‌های درون شبکه‌ای، افزایش شبه‌پایدار چگالی را نتیجه می‌شود. میزان پیوندهای sp^3 در کربن آمورف، از فرایند کشت زیرسطحی (رشد زیرسطحی) ناشی می‌شود که این امر وابسته به انرژی یون‌ها می‌باشد [۱-۲ و ۶]. در رشد زیر سطحی، یون‌های کربن و گونه‌های برخوردی با دارا بودن انرژی کافی (انرژی آستانه نفوذ (E_p)) از میان لایه‌های سطحی عبور کرده و با نفوذ به لایه‌های زیرین سطح، سبب رشد زیرسطحی می‌شوند $(E_{ion} > E_p)$. در انرژی یونی کمتر از انرژی آستانه نفوذ $(E_{ion} < E_p)$ ، کسر زیادی از اتم‌ها در موقعیت‌های سطحی قرار گرفته و باعث ایجاد پیوندهای ضعیف sp^2 در لایه می‌شوند. در انرژی‌های یونی بالاتر $(E_{ion} >> E_p)$ ، میزان پیوندهای sp^3 کاهش پیدا می‌کند، چرا که انرژی مازاد یونی که به صورت گرما آزاد می‌شود، منجر به تغییر پایه‌های sp^3 به پایه‌های sp^2 می‌شود [۲]. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی که توسط اهلمن^۳ و همکارانش صورت گرفت نشان داد که پوشش کربن شبه الماس متشکل از دو لایه است. لایه‌ی بالایی که غنی از پیوندهای sp^2 بوده و دارای جاهای خالی است و لایه‌ی پایینی غنی از پیوندهای sp^3 و چگال‌تر از لایه‌ی بالایی است [۷]. با رشد پیوسته پوشش، لایه‌های متوالی روی یکدیگر فشرده می‌شوند و گونه‌های کربن به طور ترجیحی به sp^3 تبدیل می‌شوند. بنابراین سطح، همواره غنی از sp^2 است. زمانی که انرژی یون برخوردی (E_{ion}) از مقدار بحرانی (E_p) بیش‌تر شود، آسیب ناشی از تصادم شبکه‌ی کربنی در تمام توده‌ی پوشش رخ می‌دهد و روند افزایش چگالی را

از کربن با نام کربن آمورف و با خواص بسیار گسترده به وجود می‌آید [۱]. یکی از ساختارهای کربن آمورف که حاوی درصد بالایی از پیوندهای نیمه پایدار sp^3 است کربن شبه الماس (DLC)^۱ نام دارد [۱، ۲]. پوشش‌های DLC به دلیل دارا بودن خواص بارزی همانند سختی بالا، ضریب اصطکاک پایین، خنثایی شیمیایی و مقاومت به سایش بالا، مورد توجه در صنایع مختلف از جمله صنایع خودروسازی، صنایع هوافضا و صنعت پزشکی می‌باشد [۳]. در لایه‌های کربن آمورف با ویژگی‌های شبه الماسه، نیاز است که در فرایند لایه‌نشانی، حداکثر پیوندهای کربن-کربن sp^3 در ساختار ایجاد شود. فرایند لایه‌نشانی که سبب تقویت پیوندهای sp^3 می‌شود، فرایند فیزیکی بمباران یونی می‌باشد [۲]. روش‌های رسوب دهی به کمک یون، به طور گسترده برای رشد فیلم‌ها و همچنین برای اصلاح لایه‌ها استفاده می‌شود. بمباران سطح توسط پرتو یون، به دلیل افزایش انرژی گونه‌های برخوردی، می‌تواند منجر به تغییرات مورفولوژیکی مطلوب، تقویت پیوندهای sp^3 ، افزایش چگالی و ... شود. همچنین بدون بمباران یونی، تحرک اتمی پایین بوده و منجر به چگالی پایین در لایه‌ها می‌شود [۴-۵]. افزایش بیش از حد انرژی یون‌ها نیز می‌تواند باعث افزایش دمای زیرلایه و در نتیجه کاهش کیفیت لایه‌ها شود [۵]. مکانیزمی که برای ایجاد پیوندهای sp^3 در ساختار کربن شبه الماس توسط رابرتسون^۲ بیان شده است، تشکیل لایه از طریق رشد زیر سطحی و با افزایش شبه پایدار چگالی می‌باشد [۲]. مطابق با مدل گفته شده در طی فرایند لایه‌نشانی، نفوذ یون‌های پراانرژی

^۲ Robertson

^۳ Uhlmann

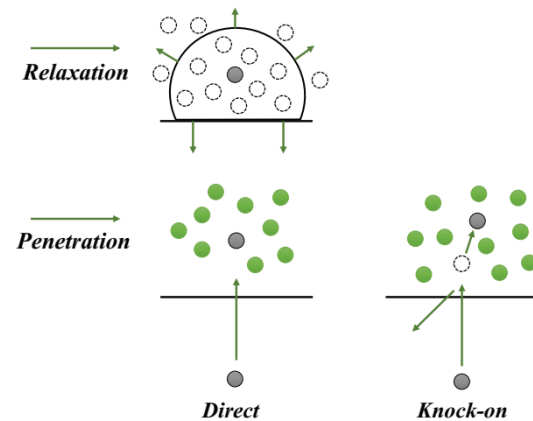
^۱ Diamond-Like Carbon



تمیزکاری درجای قبل از اعمال پوشش می‌باشد. پوشش‌دهی در دمای پایین زیر لایه از دیگر مزیت‌های این روش می‌باشد [۱ و ۹-۱۰]. از مهم‌ترین مشخصه‌های حائز اهمیت در لایه های کربن شبه الماس، مقادیر پیوندهای sp^3 و sp^2 در ساختار آن‌ها می‌باشد که خواص پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد. انرژی پرتو یون یکی از عوامل بسیار موثر بر ماهیت و ساختار پوشش کربن آمورف می‌باشد به طوری که می‌تواند ساختار لایه را به سمت مشخصه‌های شبه الماسه و یا شبه گرافیته تغییر دهد. در این میان آلیاژ آلومینیوم AA5083 در بین آلیاژهای سری 5000، از خواص مکانیکی قابل توجهی برخوردار می‌باشد. این آلیاژ در صنایع مختلف از جمله صنایع خودروسازی کاربرد دارد. اما به دلیل سختی کم، در برابر سایش از مقاومت پایینی برخوردار است. تاثیر انرژی پرتو یون بر خواص لایه‌های کربن آمورف عمدتاً بر روی زیر لایه‌های فولادی و سیلیکونی می‌باشد [۱-۱۱ و ۱۲]. بنابراین هدف پژوهش حاضر رسیدن به انرژی بهینه پرتو یون جهت دستیابی به پوششی پیوسته از کربن شبه الماس بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA5083 توسط فرایند رسوب‌گذاری پرتو یونی می‌باشد که در گزارشات پیشین مورد بررسی قرار نگرفته است. شماتیکی از این فرایند، در شکل ۲ نمایش داده شده است.

فرایند رسوب‌گذاری پرتو یونی از سه بخش اصلی چشمه پلاسما، سامانه استخراج و خنثی‌ساز تشکیل شده است. شرح عملکرد این فرایند، به صورت تولید و استخراج یون می‌باشد. یون‌ها توسط یک چشمه پلاسما تولید می‌شوند که در آن بخشی از اتم‌های گازی تحت تأثیر میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی به یون‌ها و الکترون‌ها تجزیه می‌شوند. یون‌های

مختل می‌کند که این امر با کاهش پیوندهای sp^3 همراه است [۱-۲ و ۷]. به صورت کلی این فرایند را می‌توان در سه مرحله بیان کرد که عبارتند از: ۱- مرحله برخورد ۲- مرحله حرارت دهی ۳- مرحله آسایش. مراحل ۲ و ۳ این امکان را فراهم می‌کند که دانسیته مازاد تا صفر آزاد شود و سبب از دست رفتن پیوندهای sp^3 در انرژی بالا شود. در شکل ۱ شماتیکی از فرایند پایه در کشت زیر سطحی از طریق نفوذ مستقیم و نفوذ توسط ضربه زدن یک اتم به سطح و آسایش ناحیه چگال شده نشان داده شده است [۱].



شکل ۱- شماتیکی از فرایند پایه کشت زیر سطحی در پوشش کربن آمورف.

پوشش‌های کربن شبه الماس توسط روش‌های مختلفی از جمله رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، کندوپاش (Sputtering)، رسوب‌دهی لیزر پالسی (PLD)، رسوب‌دهی پرتو یونی (IBD) و ... لایه‌نشانی می‌شوند [۸]. در این میان پوشش‌های اعمال شده توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی از مزایای کاربردی ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. لایه‌های اعمالی توسط این روش دارای چسبندگی بالایی به زیر لایه می‌باشند که این امر به دلیل بمباران یونی و همچنین



فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شد. همچنین جهت ارزیابی زبری سطح و ضخامت پوشش‌ها از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. سختی و مدول الاستیک توسط آزمون نانوسختی‌سنجی اندازه‌گیری شد.

جدول ۱- مقادیر پارامترهای لایه‌نشانی در فرایند رسوب

دهی پرتو یونی

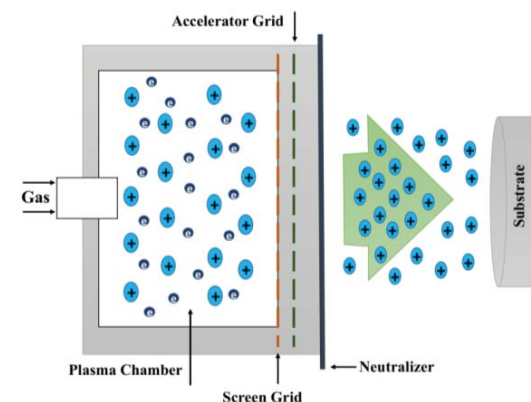
نرخ شار گاز (sccm) CH ₄	زمان رسوب‌دهی (min)	دمای زیرلایه (°C)	انرژی یون (eV)
۱۸	۶۰	۸۰	۲۰۰
۱۸	۶۰	۸۰	۳۰۰
۱۸	۶۰	۸۰	۴۰۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز رامان

در این بخش به بررسی تغییر پیوندهای sp^2 و sp^3 پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G (FWHM) و مقدار D/I_G ، متاثر از تغییرات انرژی پرتو یونی پرداخته شده است. نسبت پیوندهای sp^2/sp^3 می‌تواند خواص پوشش کربن شبه الماس از جمله چگالی و سختی را تحت تاثیر قرار دهد. پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G (FWHM) نیز مربوط به نظم ساختاری پوشش می‌باشد. این پارامتر و موقعیت قله G، بی‌نظمی موجود در ساختار پوشش کربن شبه الماس را نشان می‌دهد که ناشی از تغییر زوایا و اعوجاج در طول پیوندها می‌باشد. افزایش موقعیت پیک G همواره به معنی افزایش بی‌نظمی است [۱-۲ و ۱۳]. شکل ۳ طیف‌های رامان پوشش‌های کربن شبه الماس ایجاد شده با انرژی پرتو یون ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ eV

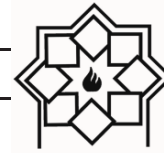
تولید شده به کمک یک سامانه استخراج الکتروستاتیک، شامل چند توری فلزی که در فواصل و پتانسیل‌های مشخصی نسبت بهم قرار دارند، از پلاسما استخراج شده و تحت تاثیر این اختلاف پتانسیل‌ها شتاب گرفته و به صورت پرتو یون در می‌آیند.



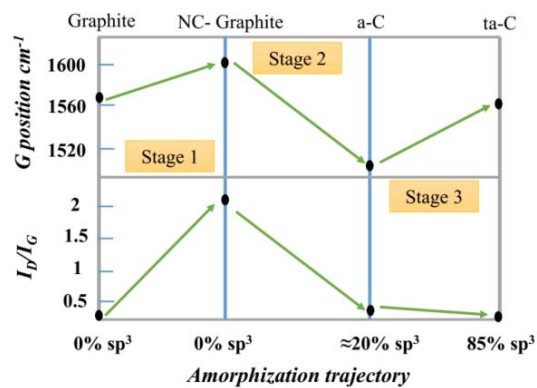
شکل ۲- شماتیکی از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی.

۳-۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش جهت رسوب‌دهی لایه‌های نازک کربن شبه الماس از فرایند پرتو یونی با منبع رادیو فرکانس استفاده شد. گاز متان (CH_4) با خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان پیش ماده هیدروکربنی جهت لایه‌نشانی پوشش کربن شبه الماس مورد استفاده قرار گرفت. از آلیاژ آلومینیوم AA5083 به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی، در حمام التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه با دمای $40^\circ C$ و فرکانس ۴۰ KHz در محلول استون شستشو شدند. سپس جهت اعمال پوشش در محفظه خلاء قرار گرفتند. در جدول ۱ مقادیر پارامترهای فرایندی آورده شده است. پس از اعمال پوشش‌های کربن شبه الماس، جهت ارزیابی ساختار پیوندی پوشش‌ها از آنالیزهای رامان و طیف‌سنجی



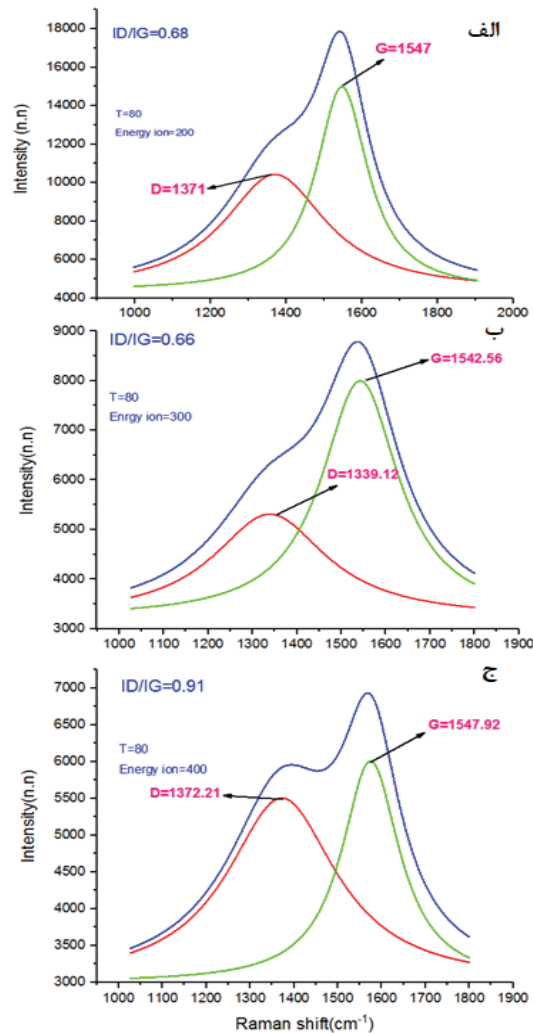
و مقدار I_D/I_G دچار تغییر شده است. در انرژی پرتو یونی ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ eV، موقعیت قله G به ترتیب برابر با ۱۵۴۷، ۱۵۴۲، ۱۵۴۷، ۹۲ cm^{-1} می‌باشد که ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. مقدار I_D/I_G در انرژی پرتو یونی ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ eV به ترتیب برابر با ۰/۶۸، ۰/۶۶ و ۰/۹۱ می‌باشد. افزایش مقدار I_D/I_G و موقعیت قله G سبب افزایش نسبت پیوندهای sp^2/sp^3 در پوشش کربن شبه الماس می‌شود. تاثیر انرژی پرتو یون بر ساختار پوشش کربن شبه الماس را می‌توان بر اساس مکانیزم رشد زیرسطحی و همچنین مدل مرحله‌ای پیشنهاد شده توسط فراری^۱ توضیح داد [۱ و ۲]. مدل سه مرحله‌ای تغییرات ساختاری از گرافیت به کربن شبه الماس به صورت شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- شماتیک از روند تغییرات ساختاری از گرافیت به کربن شبه الماس [۲].

با توجه به اینکه در انرژی پرتو یونی ۳۰۰ eV، کمترین نسبت I_D/I_G به دست آمده است، می‌توان استنباط کرد که در این شرایط لایه‌نشانی، یون‌ها با انرژی بالاتر از انرژی آستانه نفوذ، به داخل لایه‌های سطحی نفوذ کرده و در موقعیت‌های

را نشان می‌دهد.



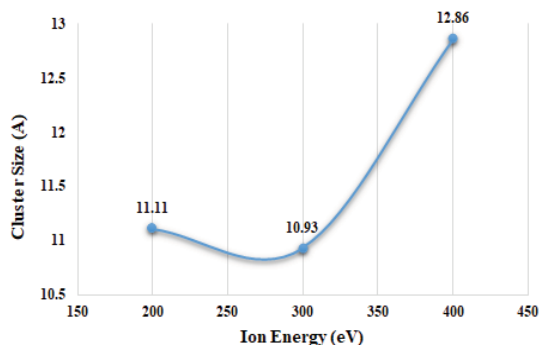
شکل ۳- طیف رامان پوشش‌های کربن شبه الماس با انرژی پرتو یونی: الف) ۲۰۰ (ب) ۳۰۰ (ج) ۴۰۰ eV

منحنی‌های طیف رامان با استفاده از تابع لورنتس فیت شده و دو قله G و D از یکدیگر تفکیک شده‌اند. مطابق منحنی‌ها، مشاهده می‌شود که با تغییر انرژی پرتو یونی، موقعیت قله G

^۱ Ferrari



(FWHM) می‌باشد که به نظم ساختاری ناشی از زاویه و طول پیوند وابسته است. کاهش FWHM قله G، نشانه کاهش درجه آمورف شدن و افزایش نظم لایه‌ها است. حضور خوشه‌های sp^2 موجب کاهش در FWHM قله G در طیف رامان لایه‌های DLC می‌شود.



شکل ۵- اندازه خوشه‌های گرافیتی لایه‌های DLC بر حسب انرژی پرتو یون.

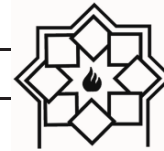
داده‌های $FWHM(G)$ برای سه انرژی پرتو یون مورد بررسی، در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، کمترین مقدار $FWHM(G)$ که برابر است با 164 cm^{-1} ، در انرژی پرتو یون 400 eV رخ داده است. این امر نشان‌دهنده کاهش درجه آمورف بودن در پوشش کربن شبه الماس می‌باشد. در واقع بر طبق مدل سه مرحله‌ای ساختار به سمت گرافیت شدن پیش رفته و نظم ساختاری در این پوشش در حال افزایش است. همچنین مقدار $FWHM(G)$ در انرژی پرتو یون 200 eV ، برابر با 167 cm^{-1} بوده که دارای اختلاف ناچیزی با انرژی پرتو یون 400 eV می‌باشد. در این مورد نیز ساختار پوشش، نسبت به انرژی پرتو یون 300 eV ، از بی‌نظمی کمتری برخوردار است و پیوندهای sp^2 بیشتری در حال شکل‌گیری است. در انرژی پرتو یون 300 eV مقدار

زیرسطحی قرار گرفته و به دام افتاده‌اند. نتیجه این پدیده منجر به تشکیل لایه غنی از پیوندهای sp^3 از طریق کشت زیرسطحی شده است. این پدیده در واقع ساختاری متراکم‌تر و چگال‌تر را نتیجه می‌شود. [۱، ۲]. همچنین با توجه به مدل سه مرحله‌ای، در انرژی یون 300 eV ، ساختار پوشش به سمت مشخصه‌های شبه الماس حرکت کرده و با افزایش پیوندهای sp^3 در ساختار همراه بوده است. در واقع در این مقدار انرژی یونی، مقدار کمتری از یون‌ها به موقعیت‌های سطحی بازگشته و پایه‌های sp^3 نیز پایداری خود را حفظ کرده‌اند. البته قابل ذکر است که مقدار دقیق پیوندهای sp^3 به وسیله آنالیز XPS تعیین می‌شود و طیف رامان فقط به صورت کیفی به این موضوع می‌پردازد. با دستیابی به مقدار I_D/I_G می‌توان برای محاسبه اندازه خوشه‌های sp^2 در لایه‌های DLC از رابطه زیر استفاده کرد [۲].

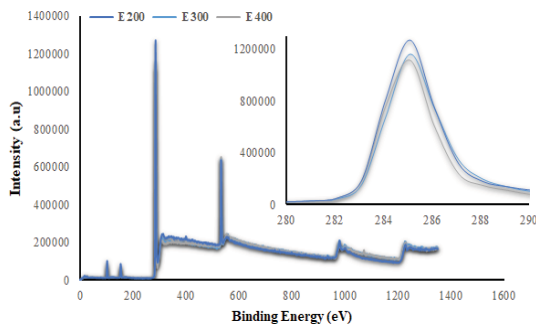
$$I_D/I_G = C(\lambda)L^2$$

که در این رابطه L اندازه خوشه‌های گرافیتی است (در پوشش‌های کربن آمورف اندازه خوشه‌های گرافیتی کوچک‌تر از 2 نانومتر می‌باشد و در مقیاس آنگستروم بیان می‌شود) و $C(\lambda)$ مربوط به طول موج لیزر است و عددی ثابت بوده و مقدار آن برابر $0.055/\lambda$ در نظر گرفته می‌شود [۲]. اندازه خوشه‌های گرافیتی مطابق با رابطه فوق، محاسبه و برحسب انرژی پرتو یونی در شکل ۵ ارائه شده است.

کمترین مقدار اندازه خوشه‌های گرافیتی در انرژی پرتو یون 300 eV به دست آمده است که برابر با $10/93 \text{ \AA}$ می‌باشد. در واقع حفظ پایداری پایه‌های sp^3 در انرژی پرتو یون 300 eV و کاهش یون‌های برگشتی به سطح، کاهش رشد خوشه‌های گرافیتی را نتیجه شده است. پارامتر مهم دیگر در آنالیز طیف رامان، پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G



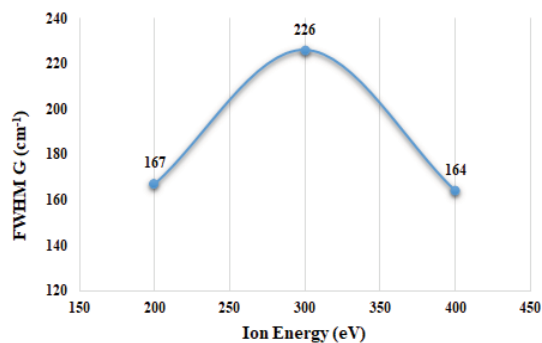
در موقعیت‌های (eV) $284/74$ ، (eV) $284/81$ و (eV) $284/69$ و قله $O1s$ در موقعیت‌های (eV) $532/27$ ، (eV) $532/03$ و (eV) $532/34$ قرار گرفته‌اند. هم چنین مقادیر $FWHM(C1s)$ برای سه پوشش در انرژی پرتو یون 200 ، 300 و 400 eV برابر با $1/38$ ، $1/41$ و $1/35$ می‌باشد. هرچه موقعیت قله $C1s$ به سمت انرژی‌های پایین‌تر می‌رود و پهنای $FWHM(C1s)$ کمتر می‌شود، ساختار دارای پیوندهای sp^2 بیش‌تری می‌شود.



شکل ۷- طیف XPS لایه‌های DLC.

در بین لایه‌های ایجاد شده، با توجه به آنچه گفته شد، در انرژی یونی 300 eV تبدیل پایه‌های sp^3 به پایه‌های sp^2 نسبت به دو انرژی یونی دیگر کمتر می‌باشد. برای به دست آوردن درصد پیوندهای sp^2 و sp^3 در ساختار پوشش‌های کربن شبه الماس، قله $C1s$ در سه انرژی پرتو یونی به وسیله تابع گوسین به سه قله مجزا تجزیه شده و در شکل ۸ نشان داده شده است. این سه قله شامل قله‌ای مربوط به پیوندهای sp^3 می‌باشد که در انرژی حدود $285/285-1/9$ eV قرار گرفته است. قله مرتبط با پیوندهای sp^2 در انرژی تقریبی $284/284-34/80$ eV واقع شده است. همچنین قله مربوط به پیوند C-O (پیوند اکسیژن و کربن)، در انرژی حدود $285/286-77/15$ eV می‌باشد [۱۴]. مطابق

$FWHM(G)$ برابر با 226 cm^{-1} بوده که نسبت به دو انرژی پرتو یونی 200 و 400 eV مقدار بیش‌تری را نشان می‌دهد. افزایش مقدار $FWHM(G)$ و کاهش اندازه خوشه‌های گرافیتی در انرژی یونی 300 eV، گویای تشکیل پوشش با مشخصه‌های شبه الماسه می‌باشد.



شکل ۶- تغییرات مقدار $FWHM(G)$ طیف رامان لایه‌های

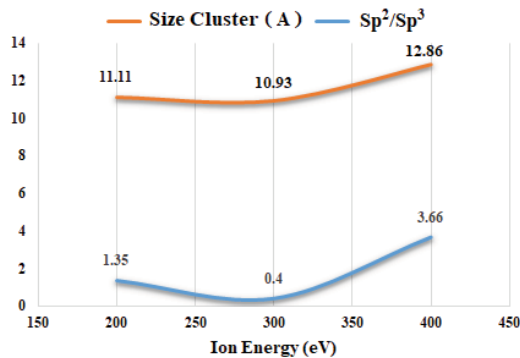
DLC برحسب انرژی پرتو یون.

۳-۲- نتایج آنالیز XPS

نتایج مربوط به آنالیز XPS لایه‌های DLC در سه انرژی پرتو یونی ذکر شده، در شکل ۷ نشان داده شده است. پیک‌های $O1s$ و $C1s$ نشان‌دهنده وجود عناصر کربن و اکسیژن در لایه‌های تشکیل شده کربن شبه الماس است. بنابر داده‌های آنالیز XPS، مقدار عنصر کربن و اکسیژن لایه‌های کربن شبه الماس در انرژی یونی 200 eV به ترتیب برابر با $79/75\%$ و $14/68\%$ ، در انرژی یونی 300 eV برابر با $78/93\%$ و $14/83\%$ و در انرژی یونی 400 eV برابر با $80/68\%$ و $12/81\%$ می‌باشد. وجود اکسیژن در لایه‌های کربنی می‌تواند به دلایلی همچون آلودگی سطح نمونه‌ها و یا وجود ناخالصی در گاز مورد استفاده باشد. قله $C1s$ برای انرژی پرتو یونی 200 ، 300 و 400 eV به ترتیب



مقدار پیوندهای sp^2 در انرژی پرتو یونی 300 eV دارای کمترین مقدار می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که ساختار در این انرژی به سمت مشخصه‌های شبه الماسه حرکت کرده است. کمترین مقدار پیوند sp^3 نیز مربوط به انرژی پرتو یونی 400 eV بوده که در عین حال نیز بیشترین مقدار پیوند sp^2 را دارا می‌باشد. در راستای تطابق نتایج به دست آمده از آنالیزهای رامان و XPS، تغییرات اندازه خوشه‌های گرافیتی و مقدار sp^2/sp^3 برحسب انرژی پرتو یون در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با تغییرات نسبت sp^2/sp^3 برحسب انرژی پرتو یونی، اندازه خوشه‌های گرافیتی نیز تغییر می‌کند. به نحوی که با افزایش مقدار sp^2/sp^3 اندازه خوشه‌های گرافیتی بزرگ‌تر شده و با کاهش مقدار آن، خوشه‌ها کوچک‌تر می‌شود. در واقع پارامتر sp^2/sp^3 با I_D/I_G رابطه مستقیم دارد [۱، ۲].

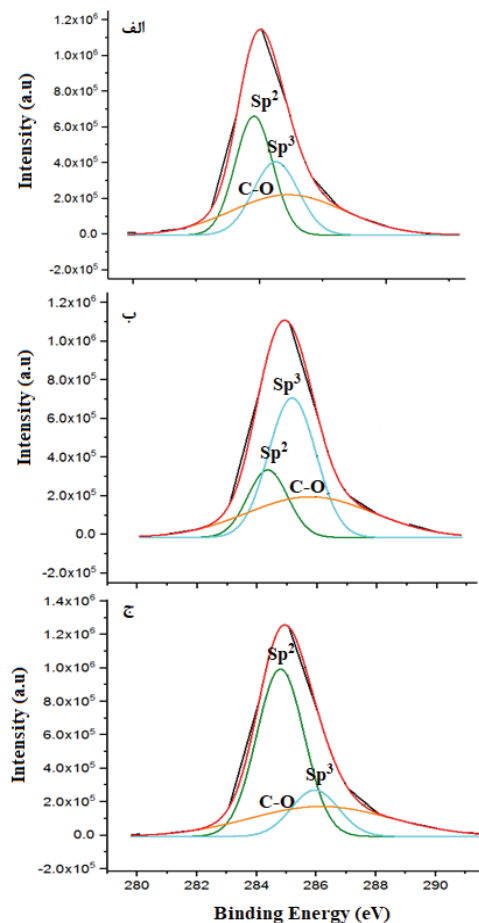


شکل ۹- تغییرات اندازه خوشه و نسبت sp^2/sp^3 لایه DLC برحسب انرژی پرتو یون.

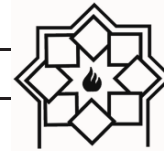
۳-۳- نتایج آنالیز AFM

تصاویر AFM از سطح لایه‌های DLC در انرژی پرتو یونی 200 ، 300 و 400 eV در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مقادیر زبری سطح (Ra, RMS) با تغییر انرژی پرتو یونی به

با نتایج آنالیز XPS، بیشترین مقدار پیوندهای sp^3 در پوشش کربن شبه الماس، مرتبط با انرژی پرتو یونی 300 eV است که برابر با $45/89\%$ می‌باشد و مقدار پیوندهای sp^2 و پیوندهای C-O در این انرژی یونی، به ترتیب برابر با $18/7\%$ و $25/39\%$ است. در انرژی یونی 200 eV ، درصد پیوندهای sp^2 ، sp^3 و C-O به ترتیب برابر با $26/91\%$ ، $36/31\%$ و $26/77\%$ است. همچنین در انرژی یونی 400 eV مقادیر سه پیوند sp^2 ، sp^3 و C-O برابر با $15/14\%$ ، $55/43\%$ و $29/41\%$ می‌باشد.

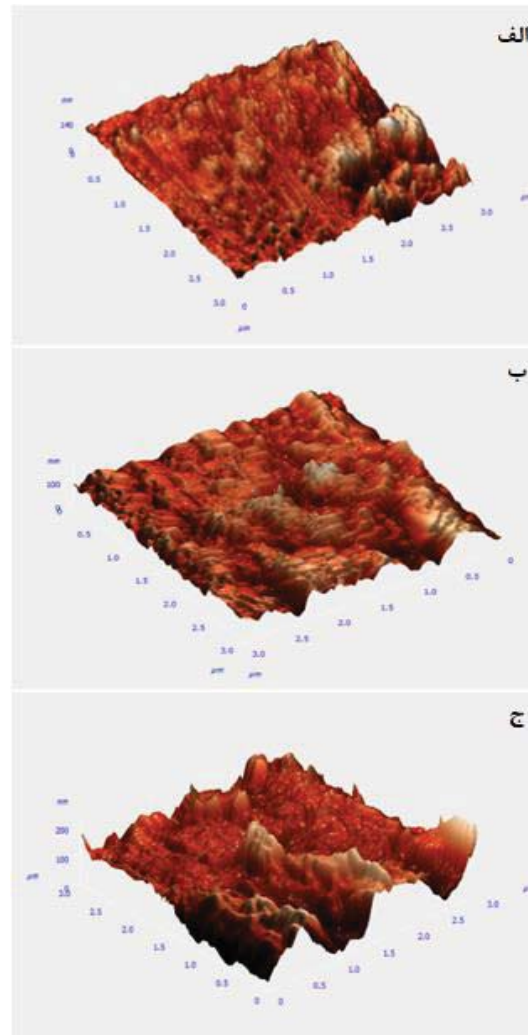


شکل ۸- تجزیه قله C1s لایه‌های DLC در انرژی‌های پرتو یونی (الف) 200 eV (ب) 300 eV (ج) 400 eV .



صورت نمودار در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

افزایش یافته است. باتوجه به تحقیقات گیلمر، بمباران ذرات پرانرژی، حرکت اتمها در سطح لایه‌های در حال رشد را افزایش داده و منجر به کاهش حفره‌های درون صفحه‌ای می‌شود [۱۵]. این امر سبب افزایش چگالی نیز می‌شود. همچنین زمانیکه انرژی یون‌های برخوردی افزایش یابد ($E_{ion} \gg E_p$)، سطح لایه آسیب دیده و منجر به ایجاد زبری در سطح می‌شود. این امر به دلیل بازگشت اتمها از لایه‌های زیرسطحی به لایه‌های سطحی و افزایش رشد خوشه‌ها می‌باشد. مطابق با تصاویر AFM مشاهده می‌شود که افزایش انرژی پرتو یونی از ۲۰۰ به ۳۰۰ eV، زبری سطح کاهش یافته و از انرژی پرتو یونی ۳۰۰ به ۴۰۰ eV زبری افزایش یافته است. در واقع در انرژی پرتو یونی ۳۰۰ eV، رخداد پدیده رشد زیرسطحی نسبت به دو انرژی دیگر با افزایش روبرو بوده و لذا نفوذ اتمها به لایه‌های زیرسطحی و به دام افتادن آنها، منجر به جلوگیری از بازگشت اتمها به لایه‌های سطحی و رشد آنها شده است و از این طریق زبری نیز کاهش یافته است. همچنین مشاهده شده است که پوشش‌های کربن شبه الماس با مقدار پیوندهای sp^3 بیشتر، زبری سطح کمتری را دارا هستند [۱۷]. لذا مطابق با نتایج آنالیزهای رامان و XPS، در انرژی یونی ۳۰۰ eV، پوشش کربن شبه الماس دارای بیشترین مقدار پیوند sp^3 بوده و لذا مقدار زبری سطح کمتری را نسبت به دو پوشش دیگر از خود نشان داده است. قابل ذکر است که در لایه‌های DLC علاوه بر مورفولوژی سطح زیرلایه، مکانیزم جوانه‌زنی و رشد و سازوکار تشکیل لایه بر زبری سطح لایه‌ها موثر است. همچنین انتقال اتمها به سطح و تشکیل خوشه‌های غنی از sp^2 که در انرژی‌های یونی کم و

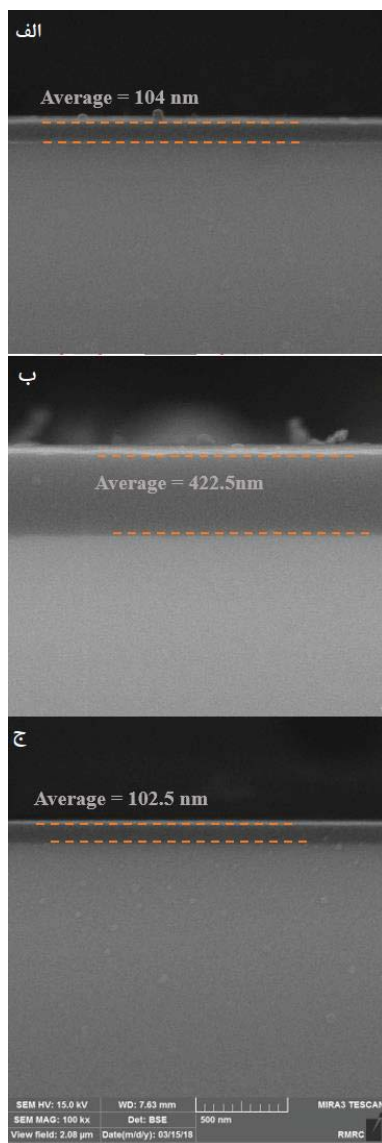


شکل ۱۰- تصاویر AFM لایه‌های DLC در انرژی‌های پرتو یونی: الف) ۲۰۰ eV ب) ۳۰۰ eV ج) ۴۰۰ eV.

میزان زبری سطح لایه‌ها می‌تواند واکنش سطح را با محیط اطراف خود پیش‌بینی کند، به طوریکه هرچه میزان زبری سطح بیشتر باشد، میزان اصطکاک و آسیب دیدگی افزایش می‌یابد [۱۴]. با توجه به داده‌ها، با افزایش انرژی پرتو یون، تغییرات زبری سطح به صورتی است که ابتدا کاهش و سپس

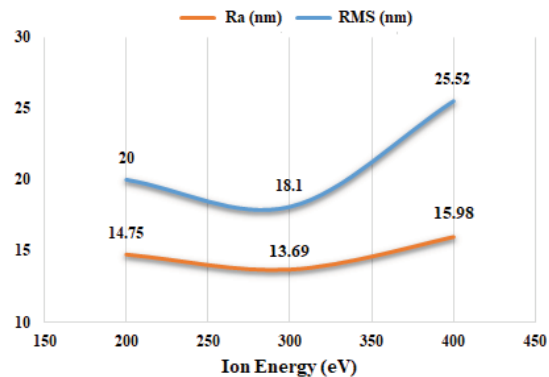


دلیل رشد زیرسطحی و افزایش و جذب بالاتر گونه‌های کربنی و اندک بودن واجذب گونه‌ها و یون‌های برخوردی منجر به بیش‌تر بودن ضخامت پوشش و بالاتر بودن نرخ رسوب در انرژی یونی ۳۰۰ eV باشد و این امر در افزایش ضخامت پوشش موثر واقع شده باشد.



شکل ۱۲- تصاویر FESEM لایه‌های DLC در انرژی‌های پرتو یونی: الف) ۲۰۰ eV (ب) ۳۰۰ eV (ج) ۴۰۰ eV.

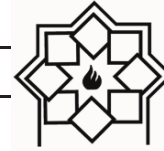
خیلی بالا اتفاق می‌افتد، منجر به زبر شدن سطح می‌شود. در واقع ویژگی‌های سطح لایه DLC را می‌توان براساس تشکیل و رشد خوشه‌های گرافیتی بررسی کرد.



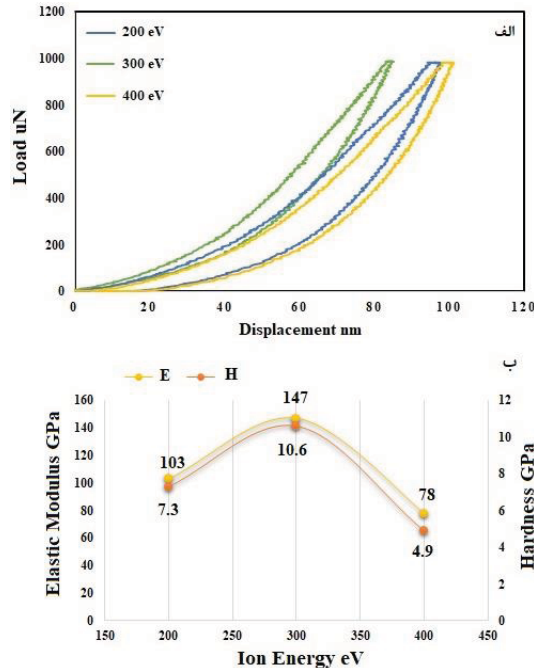
شکل ۱۱- تغییرات زبری سطح لایه DLC در انرژی‌های پرتو یونی الف) ۲۰۰ eV (ب) ۳۰۰ eV (ج) ۴۰۰ eV.

۴-۳- نتایج آنالیز FESEM

تصاویر FESEM از مقطع عرضی پوشش‌های DLC در سه انرژی پرتو یونی ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ eV در شکل ۱۲ نشان داده شده است. تصاویر ریزساختاری، چسبندگی پوشش کربن شبه الماس را به زیرلایه نشان می‌دهد که این امر گویای انتخاب مناسب پارامترهای فرایندی در این پژوهش و تعامل خوب پوشش با زیرلایه است. ضخامت لایه‌های کربن شبه الماس در انرژی‌های یونی متفاوت، دچار تغییر شده است. این پدیده نشان‌دهنده تاثیر انرژی یونی بر روند جوانه‌زنی و رشد و وابستگی نرخ رسوب به انرژی یونی می‌باشد. با توجه به تصاویر ریزساختاری، مشاهده می‌شود که در انرژی یونی ۳۰۰ eV، ضخامت پوشش کربن شبه الماس بیش‌ترین مقدار ضخامت را دارا می‌باشد. این احتمال وجود دارد که با توجه به اینکه، بیش‌ترین مقدار پیوندهای sp^3 در پوشش اعمال شده در انرژی یونی ۳۰۰ eV است، بالا بودن چگالی جوانه‌زنی به



رابطه مستقیم دارد.



شکل ۱۳- الف) نمودار بار-جابجایی و ب) مقادیر سختی و مدول الاستیک پوشش‌های DLC

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق تاثیر انرژی پرتو یون بر تغییرات ساختاری پوشش کربن شبه الماس توسط فرابند لایه‌نشانی پرتو یونی مورد بررسی قرار گرفت. برای اعمال پوشش‌ها، پارامترهای انرژی پرتو یونی در مقادیر ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ eV در نظر گرفته شد. نتایج کلی حاصل از این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

(۱) مطابق نتایج آنالیز رامان، کمترین مقدار I_D/I_G برای

پوشش کربن شبه الماس در انرژی پرتو یونی ۳۰۰ eV دیده شد. اندازه خوشه‌های گرافیتی و مقدار $FWHM(G)$ در انرژی یون ۳۰۰ eV به ترتیب

در انرژی یونی ۴۰۰ eV، بالا بودن انرژی جنبشی گونه‌های کربنی می‌تواند منجر به جدایش ذرات از سطح لایه شود و این امر در کاهش نرخ رشد و جوانه‌زنی و در نتیجه کاهش ضخامت لایه موثر باشد. تاثیر انرژی پرتو یونی بر نرخ رشد و جوانه‌زنی لایه‌های کربن شبه الماس می‌تواند به عواملی همچون ۱- رشد زیرسطحی ۲- انرژی پیوند سطحی ۳- انرژی جنبشی ذرات و ۴- دانسیته جوانه‌زنی بستگی داشته باشد.

۳-۵- نتایج نانوسختی سنجی

آنالیز سختی برای ارزیابی خواص مکانیکی نزدیک به سطح ماده استفاده شده و به طور گسترده‌ای برای اندازه‌گیری مدول الاستیک و سختی پوشش‌ها استفاده می‌شود. همچنین برای کاربردهای تریبولوژیکی نیز دانستن سختی و مدول الاستیک حائز اهمیت است. با استفاده از آنالیز نانوسختی سنجی، مقادیر سختی و مدول یانگ پوشش‌های DLC بر حسب انرژی پرتو یونی با حداکثر نیروی ۱ mN به دست آمده است. نمودار بار-جابجایی و مقادیر سختی و مدول الاستیک پوشش‌های DLC در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های به دست آمده در انرژی پرتو یونی ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ eV، مقدار سختی به ترتیب برابر است با ۷/۳، ۱۰/۶ و ۴/۹ GPa و مقادیر مدول یانگ برابر با ۱۰۳، ۱۴۷ و ۷۸ GPa می‌باشد. با توجه به نتایج آنالیزهای رامان و XPS، بیشترین مقدار پیوندهای sp^3 در انرژی پرتو یون ۳۰۰ eV ایجاد شده است.

بیشترین مقدار سختی و مدول یانگ نیز در این انرژی اتفاق افتاده است. در واقع تغییرات مدول یانگ و سختی پوشش‌های کربن شبه الماس با تغییر پیوندهای sp^3



مراجع

- [1] C. Donnet and A. Erdemir, "Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications", *Advanced Materials Research*, (2007), 1-147.
- [2] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Materials and Science Engineering: R: Reports*, (2002) 129–281.
- [3] H. Kovacı, Ö. Baranb, A.F. Yetim, Y.B. Bozkurtb, L. Karab, A. Çelika, "The friction and wear performance of DLC coatings deposited on plasma nitrided AISI 4140 steel by magnetron sputtering under air and vacuum conditions", *Surface & Coatings Technology*, 349 (2018) 969-979.
- [4] L. Bai, G. Zhang, Zh. Wu, J. Wang, P. Yan, "Effect of different ion beam energy on properties of amorphous carbon film fabricated by ion beam sputtering deposition (IBSD)", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 269 (2011), 1871–1877.
- [5] S. K. Kohary, "Growth of amorphous carbon: Low-energy molecular dynamics simulation of atomic bombardment", *Physics Review*, (2001), 193-204.
- [6] N. A. Marks, "Thin film deposition of tetrahedral amorphous carbon: a molecular dynamics study", *Diamond Related Material*, (2005) 1223-1231.
- [7] S. Uhlmann, Th. Frauenheim, Y. Lifshitz. "Molecular-Dynamics Study of the Fundamental Processes Involved in Subplantation of Diamond like Carbon", *Physical Review Letters*, 81 (1998) 641.
- [8] Yu, W., Wang, J., Huang, W., Cui, L., Wang, L., "Improving high temperature tribological performances of Si doped diamond-like carbon by using W interlayer", *Tribology International*, 146, (2020), 106241.
- [9] S. Aisenberg, R. Chabot. "Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon", *Journal of applied physics*, (1971) 2953-2958.
- [10] H. Moriguchi, O. Hisanori, T. Masanori, "History and applications of diamond like carbon manufacturing processes", *Sei Technical Review*, 82 (2016), 52-58.
- [11] S. Meskinis, R. Gudaitis, K. Slapikas, S. Tamulevicius, M. Andrulevicius, A. Guobiene, J. Puiso, and G. Niaura, "Ion beam energy effects on structure and properties of

برابر با $10/93$ A و 226 cm⁻¹ بود. مطابق

منحنی‌های طیف رامان در انرژی پرتو یونی 300 eV، بهترین مشخصه‌های شبه الماسه مشاهده شد.

(۲) براساس نتایج حاصل از آنالیز XPS، بیش‌ترین

درصد پیوندهای sp³ در پوشش کربن شبه الماس، در انرژی پرتو یونی 300 eV دیده شد که برابر با $45/89\%$ بود. کم‌ترین میزان پیوندهای sp³ در انرژی پرتو یونی 400 eV، که برابر با $15/14\%$ بود، به دست آمد.

(۳) مطابق با تصاویر AFM، مشاهده شد که در انرژی

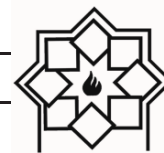
پرتو یون 300 eV، پوشش کربن شبه الماس، کم‌ترین مقدار زبری سطح را دارا بود. در واقع پدیده رشد زیرسطحی و نفوذ اتم‌ها به لایه‌های زیرسطحی و به دام افتادن آن‌ها، منجر به جلوگیری از بازگشت اتم‌ها به لایه‌های سطحی و رشد آن‌ها شده و از این طریق زبری سطح پوشش نیز کاهش یافته است.

(۴) سختی پوشش‌های کربن شبه الماس مطابق با

نتایج آزمون نانوسختی سنجی، در انرژی پرتو یونی 200 ، 300 و 400 eV، به ترتیب برابر با $7/3$ ، $10/6$ و $4/9$ GPa و مدول یانگ برابر با 103 ، 147 و 78 GPa بود.

سپاسگزاری

از مسئولیت محترم آزمایشگاه لایه‌نشانی در خلاء دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران جهت همکاری در این تحقیق سپاسگزاریم.



- SiO_x doped diamond-like carbon films”, Surface and Coatings Technology, (2008) 2328–2331.
- [12] K. Yamamoto, “Tribological properties of diamond-like carbon films prepared by mass separated ion beam deposition”, Diamond Related Material, (2002) 1130–1134.
- [13] A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, physical review B, 61 (2000) 14095-14107.
- [14] Sk. F. Ahmed, M. W. Moon, and K. R. Lee, “Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films”, Thin Solid Films, 517 (2009) 4035–4038.
- [15] S. M. Dezfuli, M. Sabzi, “Effect of yttria and benzotriazole doping on wear/corrosion responses of alumina-based nanostructured films”, Ceramics International, 44 (2018), 20245-20258.
- [16] G.H. Gilmer, “Thin film deposition: fundamentals and modeling”, Computational Materials Science, (1998), 354–380.
- [17] X.L. Peng, “Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques”, Surface and Coatings Technology, 138 (2001), 23 -32.

The Role of Ion Beam Energy on Nature of Thin Film of Amorphous Carbon (Sp²/Sp³) by Ion Beam Deposition

Soheila Rouholahi, Seyed Hojatollah Hosseini*, karim Zangeneh Madar, MohammadReza Ebrahimi Fordoei, Saeid Mersagh Dezfuli

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* nsshosseini@mut.ac.ir

Abstract: Carbon ion energy is a key factor in determining the amount of sp³ bonds in the structure of the amorphous carbon film and its like-diamond nature. In this study, the structural evolution of diamond-like carbon coating based on the mechanism of sp³ bond formation of amorphous carbon under the influence of the ion beam energy in the radio frequency ion-beam deposition process were investigated. For this purpose, the parameter of ion beam energy was 200, 300, and 400 eV for the deposition of DLC coatings. Raman and X-ray spectroscopy (XPS) analyzes were used to evaluate the structure and chemical composition of the coatings. Also, in order to determine the effect of ion beam energy on the surface roughness and thickness of the applied coatings, atomic force microscope (AFM) and field emission scanning electron microscope (FESEM) were used. Hardness and elastic modulus were measured by nanohardness test. According to the results of Raman analysis, the lowest value of I_D/I_G ratio was obtained in ion beam energy of 300 eV, which was equal to 0.66. The results of XPS analysis showed the lowest amount of sp² bonds in the diamond-like carbon film at ion beam energy of 300 eV. Also, results of AFM analysis showed at ion beam energy of 300 eV, the surface roughness of diamond-like carbon coating has the lowest value. Due to the highest amount of sp³ bonds in the ion beam energy of 300 eV, the diamond-like carbon coating had the highest hardness and was equal to 10.6 GPa.

Keywords: Diamond like carbon, Ion beam energy, Ion beam deposition, Sp³ bond.