

به نام یگانه‌ی هستی



دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته فیزیک اتمی و مولکولی

عنوان

ساخت نانولایه‌های کربن شبه الماسی به

روش پلاسمای DC

استاد راهنما

دکتر عزیزاله شفیعی خانی

دکتر محمودرضا روحانی

استاد مشاور

دکتر محمدعلی وساقی

دانشجو

مریم جعفری

مهر ۱۳۸۹

# تقدیم به

پدر و مادر مهربانم

که در تمام مراحل زندگی همراه و پشتیبانم بوده‌اند.

و همسر عزیزم

که مهربانیش آرامش روانم و حمایتش پر پروازم است.

# قدردانی و تشکر

سپاس خداوند مهربان را که یگانه شاهراه حقیقت است.

در این جا لازم می‌دانم از زحمات و راهنمایی‌های استاد گرامی خود، آقای دکتر شفیع‌خانی، که با کمال دقت و حوصله و با در اختیار گذاشتن تجربیاتشان، همواره در مسیر پروژه مشوق من بودند، تشکر نمایم. از سرکار خانم دکتر سجاد و جناب آقای دکتر حیدرثانی که مسئولیت داوری این پروژه را پذیرفتند، قدردانی می‌نمایم.

# چکیده

لایه‌های کربن شبه‌الماسی، DLC، ساختاری آمورف و شبه‌پایدار از اتم‌های کربن و هیدروژن هستند که به دلیل خواص مختلفی چون سختی مکانیکی بالا، مقاومت الکتریکی بالا و شفافیت اپتیکی مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته‌اند.

خواص این لایه‌های نازک، تابع شرایط تهیه بوده و با تغییر شرایط می‌توان بعضی خواص فیزیکی و اپتوالکتریکی آن‌ها را تغییر داد.

هدف ما در این تحقیق، ساخت لایه‌های نازک کربن شبه‌الماسی به روش پلاسمای DC بر روی زیرلایه‌های مختلف در زمان‌های انباشت متفاوت است. سعی شده است اثر این عوامل، بر روی خواص مختلف لایه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. سایر عوامل مانند فشار اولیه‌ی گاز ورودی و فاصله الکترودها در همه‌ی نمونه‌ها ثابت نگه‌داشته شده‌اند.

پس از طی مراحل ساخت، برای مشخصه‌یابی، آنالیزهای UV-vis، FT-IR، XRD و SEM بر روی نمونه‌ها انجام شده است. با استفاده از روابط کرامرز - کرونیگ و روابط فرنل، ضریب شکست و ضخامت لایه‌های شبه‌الماسی محاسبه شده است.

روابط کرامرز - کرونیگ بر پایه طیف جذبی FT-IR در محدوده  $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$  و تابش نزدیک به عمود، ضریب شکست را تعیین می‌کند و سپس با استفاده از طیف UV-vis و نتایج حاصل از روابط کرامرز - کرونیگ در روابط فرنل، ضخامت لایه‌ها مشخص می‌شود.

# فهرست

## ۱ کربن و انواع آن

۱	..... کربن
۳	..... الماس
۳	..... خواص الکتریکی
۴	..... خواص اپتیکی
۴	..... ویژگی گرمایی
۵	..... سایر خواص فیزیکی
۵	..... خواص شیمیایی
۵	..... گرافیت
۷	..... فلورن
۷	..... کربن شبه الماسی
۸	..... کربن آمورف (a-C) و (ta-C)

۹	..... کربن آمورف هیدروژن دار. (a-C:H) و (ta-C:H)
۱۱	..... خواص لایه های شبه الماسی کربن
۱۲	..... کاربردهای لایه های شبه الماسی کربن

## ۲ تکنیک خلاء و روش های لایه نشانی

۱۴	..... خلاء و سیستم های خلاء
۱۴	..... خلاء
۱۵	..... پمپ های خلاء
۱۶	..... پمپ روغنی گردشی
۱۷	..... الف) پمپ روغنی گردشی بدون <i>gasballast</i>
۱۸	..... ب) پمپ روغنی گردشی با <i>gasballast</i>
۱۸	..... مزیت استفاده از پمپ با <i>gasballast</i>
۱۹	..... پمپ روغنی انتشاری
۲۰	..... سنجش خلاء
۲۰	..... لوله گایسلر
۲۱	..... خلاسنج پیرانی
۲۱	..... خلاسنج پنینگ
۲۱	..... خلاسنج یونی با قطب منفی داغ
۲۲	..... —خلاسنج یونی از نوع $A - B$

۲۲	.....	لایه‌های نازک
۲۲	.....	لایه‌های نازک
۲۲	.....	زیرلایه
۲۳	.....	نقص در لایه نازک
۲۴	.....	روش‌های لایه نشانی
۲۵	.....	لایه نشانی فیزیکی بخار
۲۵	.....	تبخیر در خلاء
۲۷	.....	کندوپاش
۲۸	.....	لایه نشانی به روش باریکه مولکولی
۲۸	.....	لایه نشانی شیمیایی بخار
۲۹	.....	مکانیزم رشد لایه در روش شیمیایی بخار
۲۹	.....	فرایندهای شیمیایی در لایه نشانی شیمیایی بخار
۳۰	.....	مزایای استفاده از لایه نشانی شیمیایی بخار
۳۱	.....	معایب استفاده از لایه نشانی شیمیایی بخار
۳۲	.....	سیستم‌های <i>CVD</i>
۳۳	.....	روش پلاسمای <i>DC - CVD</i>
۳۳	.....	روش پلاسمای <i>RF - CVD</i>
۳۴	.....	روش پلاسمای <i>MW - CVD</i>



۳۴	.....	مکانیزم رشد لایه و عوامل موثر بر رشد
۳۵	.....	انواع رشد
۳۷	.....	عوامل موثر بر رشد لایه‌های نازک

### ۳ مشخصه‌یابی لایه‌های نازک

۴۰	.....	طیف‌سنجی در ناحیه مرئی و فرابنفش ( $UV - vis$ )
۴۲	.....	طیف‌سنجی فروسرخ ( $IR$ )
۴۴	.....	طیف‌سنجی تبدیل فوریه ( $FT - IR$ )
۴۷	.....	طیف‌سنج پراش پرتو ایکس ( $XRD$ )
۵۰	.....	میکروسکوپ الکترونی روبشی ( $SEM$ )
۵۲	.....	آشکارسازهای الکترون
۵۳	.....	آماده‌سازی نمونه جهت بررسی در ( $SEM$ )

### ۴ خواص اپتیکی لایه‌های نازک

۵۵	.....	ضخامت
۵۶	.....	روش‌های تداخلی اندازه‌گیری ضخامت
۵۹	.....	پاشندگی نوری در مواد
۵۹	.....	مدل نوسانگر هماهنگ درود - لورنتس
۶۱	.....	رابطه کرامرز - کرونینگ
۶۲	.....	گاف انرژی اپتیکی

## ۵ آماده سازی و ساخت نمونه‌ها

۶۵	.....	محفظه خلاء
۶۶	.....	آماده سازی زیر لایه
۶۷	.....	ساخت نمونه‌ها

## ۶ بررسی نتایج

۶۹	.....	مقدمه
۷۰	.....	بررسی نمودار انباشت
۷۱	.....	بررسی آنالیز <i>XRD</i>
۷۳	.....	بررسی آنالیز <i>SEM</i>
۷۴	.....	اندازه‌گیری گاف انرژی اپتیکی
۷۸	.....	بررسی هیبریداسیون‌های مختلف با استفاده از طیف‌سنجی <i>FT - IR</i>
۸۲	.....	مقایسه آهنگ تغییرات و گاف اپتیکی نسبت به زمان انباشت ( $sp^2/sp^3$ )
۸۴	.....	محاسبه ضریب شکست و ضخامت لایه‌های تهیه شده
۸۴	.....	الف) محاسبه <i>Nd</i>
۸۷	.....	ب) محاسبه ضریب شکست
۹۰	.....	ج) محاسبه ضخامت
۹۱	.....	مقایسه چگونگی تغییرات ضخامت و فشار کمینه نسبت به زمان انباشت
۹۳	.....	محاسبه ثابت دی الکتریک

۹۶	نتیجه‌گیری
۹۸	مراجع

## چکیده‌ی انگلیسی

# فصل اول

## کربن و انواع آن

### کربن

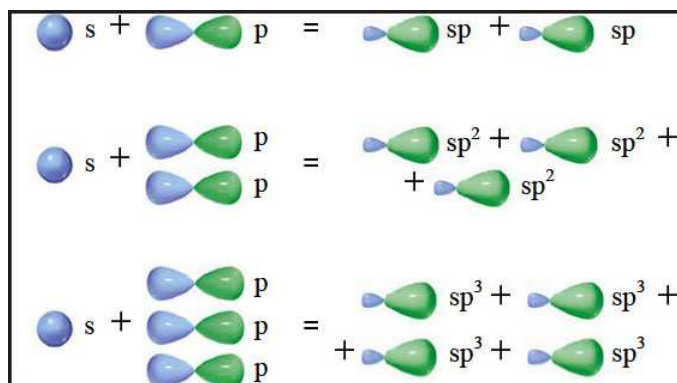
کربن یکی از فراوان‌ترین عناصر سطح زمین و عامل مهم تشکیل‌دهنده‌ی مواد آلی است. این عنصر با عدد اتمی ۶ و وزن اتمی  $12/011$  در گروه چهارم جدول تناوبی عناصر قرار دارد. اتم کربن به دلیل ساختار پیوندی خاص و شعاع اتمی کوچک خود، ترکیبات بی‌شماری با سایر اتم‌های کربن و یا با اتم‌های عناصر دیگر می‌سازد. در نتیجه ترکیباتی به وجود می‌آورد که می‌توانند بسیار بی‌نظم و یا کریستالی باشند.

کربن با ساختار الکترونی  $1s^2 2s^2 2p^2$ ، دارای دو الکترون است که شدیداً به هسته مقید هستند و به الکترون‌های مغزی مشهورند ولی چهار الکترون آخر به‌طور ضعیف به هسته مقیدند و الکترون‌های ظرفیت و یا والانس نام دارند، در حالت متبلور اوربیتال‌های تراز آخر  $2p_x 2p_y 2p_z$  هستند که نقش اساسی در تشکیل پیوندهای کووالانسی در مواد کربنی دارند.

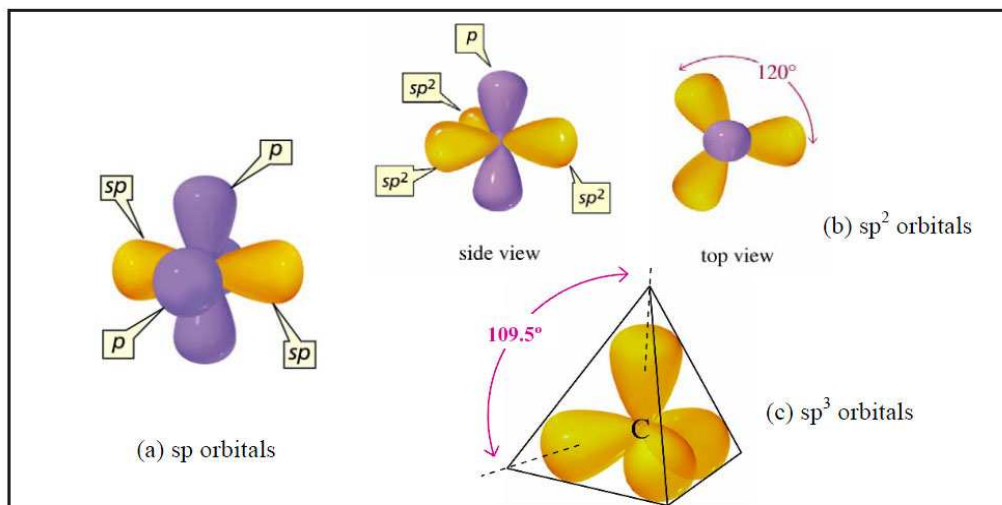
از آنجایی که اختلاف انرژی میان تراز  $2s$  و  $2p$  در اتم کربن نسبت به انرژی بستگی پیوندهای شیمیایی کم است، توابع موج الکترونی این چهار الکترون به آسانی با هم مخلوط می‌شوند. بنابراین پیوند اوربیتال‌های اتمی

به وجود آمده با اتم‌های مجاور قوی‌تر می‌شود.

فرایند مخلوط شدن اوربیتال‌های  $2s$  و  $2p$  را هیبریداسیون می‌نامند. در واقع هیبرید شدن مربوط به فرایندی است که در آن، حالت‌ها را دیگر نمی‌توان به صورت  $s$  یا  $p$  مشخص کرد، بلکه مخلوطی از حالت‌های  $s$  یا  $p$  هستند.



شکل (۱-۱) ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی و تشکیل انواع هیبریداسیون.



شکل (۱-۲) انواع هیبریداسیون.

کربن می‌تواند هیبریداسیون‌های مختلف داشته باشد. در هیبریداسیون  $sp^n$ ،  $(n+1)$  پیوند  $\sigma$  به ازای هر اتم کربن وجود دارد.

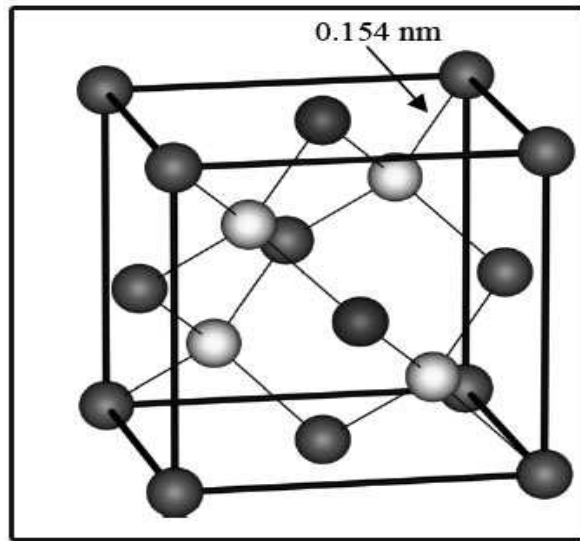
در هیبریداسیون sp دو پیوند  $\sigma$  یک زنجیر یک بعدی را می‌سازند، که این ساختارها به کربن‌ها مشهور هستند. هیبریداسیون  $sp^2$  یک ساختار صفحه‌ای می‌سازد که ماهیتی دو بعدی دارد و گرافیت نمونه‌ای از آن است. در هیبریداسیون  $sp^3$  چهار پیوند  $\sigma$  یک چهاروجهی می‌سازند که تشکیل‌دهنده یک ساختار سه بعدی است، نمونه‌ای از این هیبریداسیون، الماس می‌باشد.

## الماس

الماس یکی از حالت‌های کریستالی کربن است که نظم بلندبرد دارد. در الماس هر اتم کربن با چهار اتم مجاور خود، پیوند کووالانسی از نوع  $sp^3$  برقرار می‌کند. ساختار بلوری الماس دو شبکه در هم فرو رفته fcc است که به اندازه  $1/4$  قطر مکعب جابه‌جا شده‌اند. ثابت شبکه در ساختار کریستالی  $0.354 \text{ nm}$  و طول پیوند آن  $0.154 \text{ nm}$  است [۲]. ویژگی‌های الماس در برابر حضور ناخالصی‌ها بسیار حساس هستند. حضور حتی مقدار کمی از یک عنصر خارجی مثل نیتروژن می‌تواند به شدت خواص الماس را تغییر دهد. ناخالصی می‌تواند به جای اتم کربن قرار گیرد و هم‌چنین می‌تواند شامل عناصری باشد که قسمتی از شبکه نیستند مثل Al و Si. دو ناخالصی مهم شبکه که در الماس یافت می‌شوند بورون و نیتروژن هستند. نیتروژن و بورون همسایه‌های کربن در جدول تناوبی هستند که شعاع اتمی آن‌ها کوچک است و به آسانی در ساختار الماس منطبق می‌شوند [۱].

## خواص الکتریکی

الماس دارای گاف انرژی غیرمستقیم و بسیار عریض می‌باشد. بنابراین الماس یکی از بهترین عایق‌های الکتریکی است. در الماس خالص مقاومت ویژه بزرگ‌تر از  $10^{18} \Omega \cdot m$  است. به هر حال حضور هر نوع ناخالصی



شکل (۱-۳) ساختار کریستالی الماس .

می تواند به طور قابل ملاحظه ای ترازهای الکترونی را تغییر دهد.

### خواص اپتیکی

گاف اپتیکی الماس در صفر کلوین  $5/4 \text{ eV}$  است. این امر باعث می شود که این ماده از فرسرخ تا فرابنفش شفاف باشد. بنابراین الماس قادر است دامنه ی وسیعی از طول موج ها را عبور دهد. هم چنین الماس دارای ضریب شکست بسیار بالا می باشد. در  $\lambda = 0/5 \mu\text{m}$  دارای ضریب شکست  $2/42$  است.

### ویژگی گرمایی

یکی از ویژگی های برجسته الماس، هدایت گرمایی بالای آن است (هدایت گرمایی آن تقریباً ۵ برابر مس است) [۲]. ارتعاشات شبکه در الماس، هنگامی به وجود می آید که اتمهای کربن به وسیله یک منبع انرژی مثل منبع گرمایی برانگیخته شوند. اتم های کربن هم کوچک هستند و هم جرم کمی دارند و در ساختار الماس به صورت هم سان و محکم به هم متصل شده اند. بنابراین انرژی لازم برای مرتعش کردن این اتم ها بسیار بالا

است. این بدان معنی است که اکثر ارتعاشات در فرکانس‌های بالا و در حدود  $10^{12}\text{Hz}$  اتفاق می‌افتد. هدایت گرمایی در  $100\text{ K}$  به بیشینه‌ی خود می‌رسد ولی با افزایش بیشتر دما، چون تعداد فونون‌ها زیاد و در نتیجه پراکندگی آن‌ها افزایش می‌یابد، هدایت گرمایی کاهش پیدا می‌کند. هم‌چنین حضور ناخالصی‌ها هم باعث کاهش رسانندگی گرمایی می‌شود.

پیوندهای قوی در الماس باعث می‌شوند که انبساط گرمایی آن بسیار کم باشد ولی بر خلاف گرافیت، الماس دارای انبساط گرمایی هم‌سانگرد است و انبساط گرمایی آن با افزایش دما افزایش می‌یابد.

### سایر خواص فیزیکی

الماس به‌عنوان سخت‌ترین ماده بر روی زمین شناخته شده است و هم‌چنین دارای بالاترین چگالی تعداد اتم‌ها در میان جامدات است. مدول یانگ بالا، تنش کششی زیاد، ضریب اصطکاک پایین و دمای ذوبی در حدود  $3000^\circ\text{C}$  از دیگر خواص فیزیکی الماس می‌باشند.

### خواص شیمیایی

الماس از لحاظ شیمیایی کاملاً خنثی است و پایداری شیمیایی بالایی دارد. با بیشتر اسیدها و بازها واکنش نمی‌دهد و خوردگی در آن اتفاق نمی‌افتد.

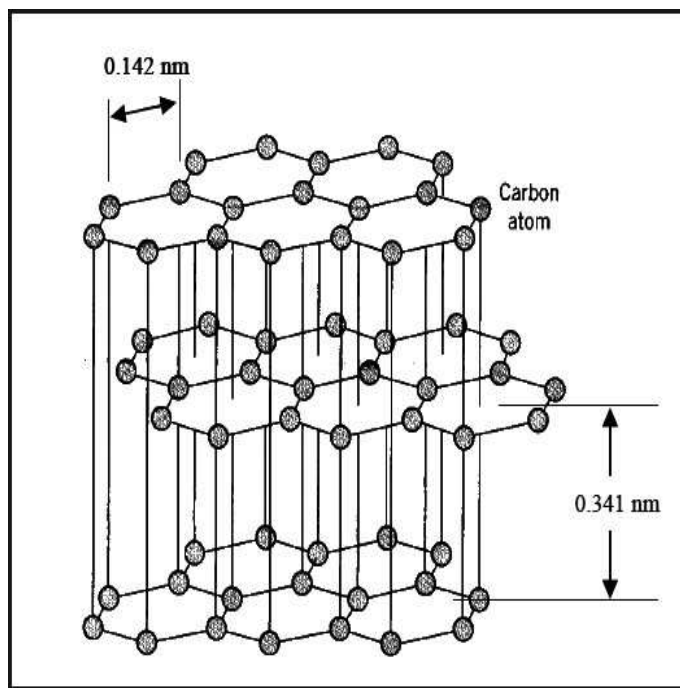
## گرافیت

گرافیت ماده‌ای بسیار نرم است که ساختار لایه‌ای دارد. اتم‌های کربن در هر لایه، با پیوندهای  $sp^2$  با سه اتم همسایه خود مربوط می‌شوند. بنابراین در درون صفحه اتصالات ۶ وجهی با پیوندهای قوی  $\sigma$  ایجاد می‌شود. الکترون‌ها و الونس باقی‌مانده با یک پیوند ضعیف  $\Pi$  به صفحه پایینی و یا بالایی اتصال می‌یابد. این پیوند ضعیف



باعث می شود تا لایه ها روی یکدیگر بلغزند. به همین دلیل است که گرافیت حالت نرم دارد و همچنین پیوند II باعث رسانندگی بالای گرافیت نیز می شود [۳].

طول پیوند  $\sigma$  در صفحه گرافیتی ۱۴۲ nm / ۰ است که از فواصل بین اتمی الماس کمتر است اما فاصله بین



شکل (۱-۴) ساختار گرافیت.

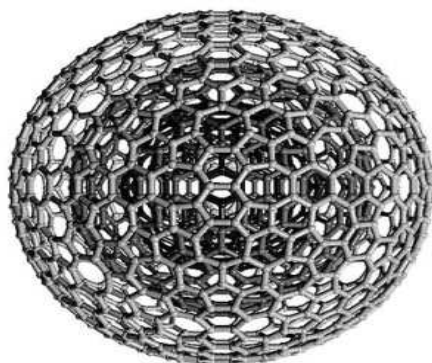
صفحات ۳۴۱ nm / ۰ است. در نتیجه چگالی در صفحات، بسیار بالا است اما به دلیل دور بودن صفحات از هم، گرافیت چگالی کمتری نسبت به الماس دارد. گاف اپتیکی در حدود ۰/۰۴ eV است. از این جهت و از لحاظ رسانایی شبه فلز به شمار می آید. گرافیت در  $\lambda = ۰/۵ \mu\text{m}$  دارای ضریب شکست ۲/۵۲ می باشد.

در صنعت، به خاطر بالا بودن دمای ذوب گرافیت از آن برای ساخت بوته های نسوز و الکترودهای کوره در صنایع تولید برنج، مس و مفرغ استفاده می شود. مخلوط گرافیت با روغن به علت نرم بودن آن برای روغن کاری دستگاه ها جهت جلوگیری از اصطکاک به کار می رود. گرافیت در ساخت مداد، با رس دانه ریز مخلوط می شود. در مصارف الکتریکی به علت مقاومت کم و رسانایی خوب به عنوان الکتروود استفاده می شود.

## فلورن

فلورن  $C_{60}$  اولین مولکول کروی شکل کربن می‌باشد که در سال ۱۹۸۵ توسط کروتو و اسمالی در حین طیف‌سنجی نمونه‌های بخار کربن کشف شد [۴].

اتم‌های کربن در آن به صورتی قرار گرفته‌اند که شکلی مشابه یک توپ فوتبال را می‌سازند. در ساختار این مولکول شصت اتم کربن وجود دارد. البته انواع دیگری از فلورن‌ها با تعداد اتم کربن بیشتر و یا کمتر نیز وجود دارند مانند  $C_{70}$ ،  $C_{84}$  و  $C_{28}$ . کربن  $C_{60}$  به صورت حجیم و هم به صورت لایه نازک در دمای اتاق به عنوان یک نیمه‌رسانا عمل می‌کند. با افزودن نمک‌های فلزات قلیایی خاکی می‌توان مقاومت الکتریکی را چندین برابر کاهش داد. هم چنین فلورن را می‌توان به صورت یک تک لایه روی سطح پوشش داد. فلورن‌های تهیه شده را می‌توان در مکان‌های مشخص به صورت یک ردیف سنگ چین مانند، قرار داده و یک مدار الکتریکی ساخت.



شکل (۱-۵) ساختار فلورن

## کربن شبه الماسی

لایه‌های نازک کربنی اولین بار توسط آیزنبرگ و چابوت در سال ۱۹۷۱ تهیه شده‌اند. در حالی که آن‌ها در حال لایه‌نشانی Si به روش کندوپاش Si جامد بودند تصمیم گرفتند به جای هدف Si از کربن استفاده کنند. با مطالعه خواص لایه‌های تهیه شده به این نتیجه رسیدند که ماده تولید شده بر خلاف همه کربن‌های متعارف است که همه می‌شناسند. خواصی چون سختی مکانیکی بالا، خنثایی شیمیایی، شفافیت اپتیکی و گاف نواری عریض

باعث شد که این لایه‌ها را کربن شبه الماسی (DLC)<sup>۱</sup> بنامند.

در ابتدا واژه DLC برای لایه‌های سخت و بدون هیدروژن به کار می‌رفت، اما در حال حاضر گروه‌هایی از مواد که به عنوان DLC معرفی می‌شوند عبارتند از [۵]:

(۱) کربن‌های آمورف (a-C)<sup>۲</sup>

(۲) کربن‌های آمورف هیدروژن‌دار (a-C:H)<sup>۳</sup>

### (a-C) و (ta-C) کربن آمورف

این لایه‌ها به روش تبخیر یا کندوپاش از یک هدف گرافیتی با خلوص بالا تهیه می‌شوند. این نوع لایه‌ها بیشتر شامل پیوندهای  $sp^2$  هستند. در این لایه‌ها کمتر از یک درصد هیدروژن وجود دارد بنابراین دست‌های آزاد که به دلیل نبود هیدروژن وجود دارند، رسانش را در آن‌ها افزایش می‌دهند.

گاف اپتیکی این لایه‌ها نزدیک به شبه فلزات و در محدوده  $0.7 \text{ eV} - 0.4 \text{ eV}$  قرار می‌گیرد.

به منظور به دست آوردن ماده‌ای با ویژگی‌های نزدیک به الماس، تهیه کربن‌های آمورف که حاوی تعداد زیادی  $sp^3$  باشد، بسیار مطلوب است. در روش کندوپاش و PECVD<sup>۴</sup> تعداد پیوندهای  $sp^3$  افزایش پیدا می‌کند. با افزایش  $sp^3$ ، a-C به ta-C<sup>۵</sup> تبدیل می‌شود زیرا پیوندهای چهاروجهی به سبب این نوع هیبریداسیون فراوان هستند.

---

<sup>۱</sup> Diamond Like Carbon

<sup>۲</sup> amorphous carbon

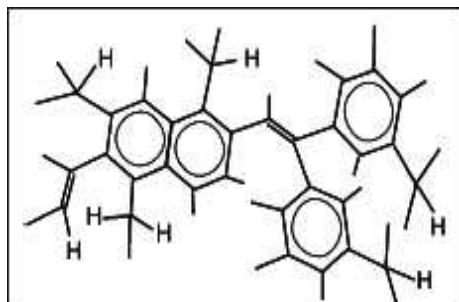
<sup>۳</sup> Hydrogenated amorphous carbon

<sup>۴</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

<sup>۵</sup> tetrahedral amorphous carbon

## کربن آمورف هیدروژن دار (a-C:H) و (ta-C:H)

کربن های هیدروژن دار شامل کربن های هیدروژن دار سخت، نرم و تتراهدرال (ta-C:H) می باشند. شکل گیری هریک از آنها به انرژی یون های کربن، هیدروژن و گونه های خنثی در طی فرایند لایه نشانی بستگی دارد.



شکل (۱-۶) ساختار لایه های کربن شبه الماسی هیدروژن دار.

### (۱) (a-C:H) نرم

این نوع کربن های آمورف هیدروژن دار هنگامی که انرژی یون ها به چند ده الکترون ولت می رسد، به وجود می آیند. این لایه ها شامل ۴۰ درصد پیوندهای  $sp^3$  هستند و گاف اپتیکی آنها در حدود ۴ eV است که این ویژگی آنها را برای کاربردهای اپتوالکترونیک مفید می سازد. اما به هر حال چگالی پایین و ویژگی های ضعیف مکانیکی این لایه ها، کاربرد آنها را محدود ساخته است.

### (۲) (a-C:H) سخت

هنگامی که انرژی الکترون ها کمتر از ۱۰۰ eV می شود لایه های (ta-C:H) سخت به دست می آیند. این لایه ها نسبت به لایه های (a-C:H) نرم هیدروژن کمتر اما ویژگی های مکانیکی فوق العاده ای دارند. پیوندهای  $sp^3$  تشکیل دهنده آنها کمتر از ۴۰ درصد می باشد. گاف اپتیکی این لایه ها در حدود ۲ eV یا کمی بیشتر می باشد.

### (۳) (ta-C:H)

هنگامی که انرژی یون ها در طی فرایند لایه نشانی به ۱۰۰ eV می رسد، (a-C:H) سخت به (ta-C:H) با میزان  $sp^3$  بالا در حدود ۷۰ درصد تبدیل می شود. میزان هیدروژن در آنها بسیار کم و در حدود ۳۰