

# تأثیر زمان لایه‌نشانی بر خواص ساختاری و فیزیکی پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده با روش کندوپاش مگنترونی

مهدی یاری<sup>۱\*</sup>، مجید مجتهدزاده<sup>۲</sup> و عبدالله افشار<sup>۳</sup>

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه خوردگی، تهران، ایران

۲- استادیار، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، کرج، ایران

۳- استاد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه خوردگی، تهران، ایران

\*yari.m@srbiau.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۱/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۳/۲۶)

## چکیده

امروزه پوشش‌های کربنی، برای کاربردهای تریبولوژیکی و سایش، الکترونیک، مواد زیستی و پیل‌های سوختی مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق که تلاش شده است خواص پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده بر روی سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ L با روش رسوب فیزیکی فاز بخار کندوپاش مگنترونی، مورد بررسی قرار بگیرد، به جز زمان لایه‌نشانی سایر پارامترهای لایه‌نشانی ثابت در نظر گرفته شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که پوشش‌های کربنی ایجاد شده ساختار آمورف تا نانوبلوری دارند. با افزایش زمان لایه‌نشانی اندازه خوشه‌های گرافیتی در زمان‌های طولانی به دلیل پدیده چیدمان مجدد و برخورد ذرات پر انرژی کاهش می‌یابد. بر اساس مدل نواحی ساختاری (SZM) و تصاویر AFM ساختار پوشش‌های کربنی در ناحیه یک یا ستونی قرار دارد. همچنین با افزایش زمان لایه‌نشانی، مقاومت الکتریکی سطحی به شدت زیاد می‌شود که احتمالاً ناشی از وجود تنش‌های ذاتی فشاری است که تحرک ناقل‌های الکتریکی را کاهش می‌دهد. تأثیر زمان لایه‌نشانی بر روی خواص خوردگی پوشش‌های کربنی کم و یا قابل چشم‌پوشی است.

## واژه‌های کلیدی:

پوشش کربنی آمورف، طیف‌سنجی رامان، چیدمان مجدد، مقاومت الکتریکی، خوردگی.

## ۱- مقدمه

پوشش‌های کربنی محسوب می‌شوند. با تغییر این عوامل انواع مختلفی از پوشش‌های کربنی به دست خواهد آمد [۳]. در پوشش‌های کربنی آمورف کندوپاش شده، چگالی پیوندهای  $sp^2$  نسبتاً زیاد است. ضمناً مقدار اتم هیدروژن در ساختار این نوع از پوشش‌ها بسیار کم است. اگر چه سختی در این نوع از پوشش‌ها در مقایسه با پوشش‌های کربنی تتراهدرال و پوشش‌های کربنی هیدروژنه کمتر است، اما رسانندگی الکتریکی این نوع از پوشش‌ها بالاتر است. امروزه این نوع از

امروزه انواع پوشش‌های کربنی برای کاربردهای زیادی مانند تریبولوژیک و سایش [۱]، دیسک‌های ذخیره داده‌ها [۲ و ۳]، بیولوژیک [۴-۷]، نشر میدانی و کاتد سرد [۲] مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲ و ۳]. با توجه به ساختار و نوع پیوندها، ویژگی‌های سطحی پوشش‌های کربنی در محدوده وسیعی تغییر می‌کند. مقدار پیوندهای  $sp^2$  و  $sp^3$ ، مقدار هیدروژن اتمی در ساختار و میزان نظم بلوری مهمترین عوامل مؤثر بر روی خواص

شده است. اندازه گیری مقاومت الکتریکی پوشش های کربنی با روش چهار کاوه انجام شد. برای این منظور از دستگاه مدل Keithly 2361 استفاده شد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش های اعمال شده آزمون پتانسیودینامیک برای تمامی نمونه های لایه نشانی شده انجام گردید. برای این منظور از دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G A273 استفاده شده است. محلول آزمایشی یک محلول شبیه سازی تسریع شده محیط پیل سوختی با غشاء الکترولیت پلیمری است. این محلول شامل اسید سولفوریک یک مولار و حاوی ۵ ppm یون فلئور (F<sup>-</sup>) است. از یک میله پلاتینی به قطر ۲ mm و طول ۴ cm به عنوان الکتروود شمارنده استفاده شد. برای اندازه گیری پتانسیل نیز از الکتروود کالومل اشباع (SCE)<sup>۱</sup> استفاده گردید. قبل از شروع هر آزمایش برای رسیدن به پایداری مناسب، نمونه ها به مدت ۶۰ ثانیه در محلول آزمایشی قرار داده می شوند. سرعت روبش پتانسیل ۱ mV/sec در نظر گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- طیف سنجی رامان

طیف های رامان به دست آمده از سطح پوشش های کربنی لایه نشانی شده در شرایط مختلف در شکل (۱) آورده شده است. طیف های رامان در محدوده شیفتم رامان بین ۶۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> ثبت شده اند. به این ترتیب امکان مشاهده هر نوع پیک ناشناخته در محدوده خارج از پیک های مربوط به کربن میسر خواهد بود. اما با توجه به اینکه هیچگونه پیکی در این محدوده ملاحظه نشد (به جز پیک های ۲D و ۲G)، منحنی طیف های رامان در محدوده شیفتم رامان بین ۱۱۵۰ cm<sup>-1</sup> تا ۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup> رسم شده است.

با توجه به شکل (۱)، در تمامی طیف های به دست آمده دو پیک قوی مشاهده می شود. اولی در نزدیکی ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> است که به باند G معروف و مربوط به پیوندهای sp<sup>۲</sup> در ساختار گرافیت می باشد. پیک دوم که در حدود ۱۳۵۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می شود، باند D نامیده می شود و مربوط به عیوب بین صفحه ای در ساختار

پوشش های کربنی در کاربردهایی مانند صفحات دوقطبی در پیل های سوختی که مقاومت الکتریکی به همراه مقاومت به خوردگی بالا در محیط شدیداً خوردنده مورد توجه است [۱۰-۴]، اهمیت زیادی دارد. نویسندگان در تحقیقات گذشته تأثیر دمای لایه نشانی بر روی خواص پوشش های کربنی را بررسی کرده اند. در این تحقیق تلاش شده است، تأثیر زمان لایه نشانی بر روی خواص ساختاری و فیزیکی مانند مورفولوژی، مقاومت الکتریکی و خوردگی پوشش های کربنی لایه نشانی شده به روش کندوپاش مگنترونی مورد بررسی قرار بگیرد.

#### ۲- روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ به عنوان زیرلایه استفاده شده است. زیرلایه های انتخاب شده دارای ابعاد ۱۰×۱۰×۱ mm<sup>۳</sup> و زبری سطح حدود ۰/۴ nm می باشد. قبل از فرآیند لایه نشانی عملیات چربی زدایی دقیق توسط شستشوی نمونه ها در استن انجام گرفت. عملیات لایه نشانی به روش تبخیر فیزیکی فاز بخار با کندوپاش مگنترونی انجام شد. از یک ورق گرافیتی خالص به عنوان منبع اولیه کربن استفاده شد. پس از اعمال خلاء تا فشار کمتر از ۵ × ۱۰<sup>-۴</sup> torr هیتروشن شده تا دمای زیرلایه به ۳۰۰ درجه سانتی گراد برسد. برای ایجاد پلازما از محیط گاز آرگون با خلوص بالا و فشار برابر با ۵/۷ × ۱۰<sup>-۳</sup> torr استفاده گردید. زمان لایه نشانی نمونه ها بین ۸ تا ۳۲ دقیقه با دقت ± ۵ ثانیه متغیر بود.

در این تحقیق برای بررسی ساختار پوشش کربنی و مطالعه پیوندها و چیدمان اتم های کربنی در پوشش های اعمال شده از طیف سنجی رامان استفاده شده است. برای این منظور از دستگاه رامان با لیزر Nd-YAG، طول موج ۵۳۲ nm و توان ۱۰ mW استفاده شد. برای مشاهده مورفولوژی سطحی از میکروسکوپ نیروی اتمی کمک گرفته شد. به منظور بررسی دقیق تر تصاویر به دست آمده، کیفیت تصاویر با کمک نرم افزار تخصصی با نام WSXM ver 3.0 ارتقاء داده شد. ضخامت پوشش های کربنی با استفاده از پروفایل متر مکانیکی مدل DekTak 3 اندازه گیری

جدول (۱): موقعیت و ویژگی پیک‌های در نظر گرفته شده برای تفکیک طیف رامان با روش لورنتسین [۲۲].

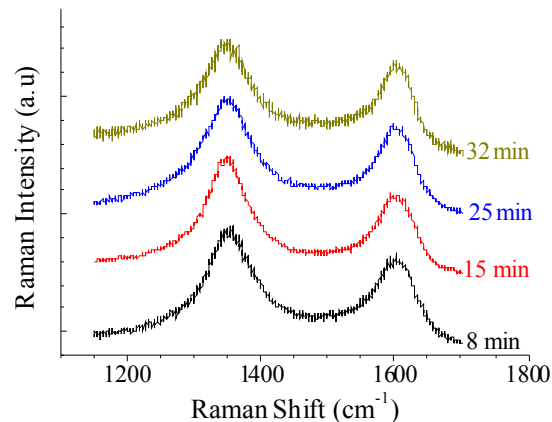
ویژگی	موقعیت پیک ( $\text{cm}^{-1}$ )
پیوندهای کربن $\text{sp}^3$ نامنظم	۱۱۴۰
الماس	۱۳۳۴
گرافیت نامنظم	۱۳۴۹
پیوندهای کربن $\text{sp}^3$ نامنظم	۱۴۸۸
گرافیت	۱۵۷۹

جدول (۲): داده‌های استخراج شده از طیف‌های رامان به دست آمده از سطح پوشش کربنی لایه‌نشانی شده در زمان‌های مختلف.

زمان (دقیقه)	$I_D/I_G$	G FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	D FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
۸	۱/۳۶	۶۳	۱۰۸
۱۵	۱/۵۱	۵۴	۹۱
۲۵	۱/۳۵	۵۱	۱۰۴
۳۲	۱/۲۲	۵۴	۱۰۷

مقدار FWHM پیک‌های G و D نشان‌دهنده نظم بلوری در پوشش‌های کربنی است. کاهش FWHM این پیک‌ها نشان‌دهنده فرآیند گرافیتی شدن و تشکیل حلقه‌های گرافیتی در ساختار بلوری کربن است. کاپلی<sup>۳</sup> و همکاران، کاهش FWHM در پیک‌های D و G را به پدیده منظم شدن و تشکیل گرافیت به دلیل واکنش ساختاری وابسته به دما ارتباط داده‌اند [۱۲]. در جای دیگر کاپانو<sup>۴</sup> و همکاران باریک شدن پیک‌های D و G را به وارفتگی در زاویه پیوندی اتم‌های کربن ربط داده‌اند [۱۳]. زاویه پیوندی اتم‌های کربن در ساختار آمورف اعوجاج زیادی دارند. با افزایش بلوری شدن وارفتگی در زاویه پیوندی رخ می‌دهد و در نتیجه زاویه پیوندهای  $\text{sp}^2$  به حالت پایدار خود یعنی  $120^\circ$  نزدیک می‌شود. چیدمان مجدد اتمی در ایجاد این وارفتگی در زاویه پیوندی اتم‌های کربن بسیار مؤثر است.

افزایش نسبت  $I_D/I_G$  نیز نشان‌دهنده افزایش نظم بلوری در کربن آمورف لایه‌نشانی شده است [۳، ۱۳، ۱۷، ۱۸، ۲۷-۲۱]. ساختار کربن آمورف شامل حلقه‌های پنج‌ضلعی و شش‌ضلعی نامنظم



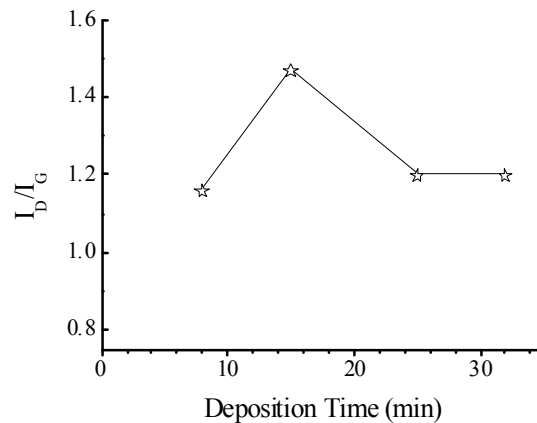
شکل (۱): طیف‌های رامان به دست آمده از سطح پوشش کربنی لایه‌نشانی شده در دمای  $300^\circ\text{C}$  و زمان‌های مختلف.

گرافیت است. مهمترین این عیوب وجود پیوندهای کربن  $\text{sp}^3$  می‌باشد [۱، ۳، ۲۱-۱۱]. موقعیت، شدت و پهنای هر کدام از این پیک‌ها مشخصات جالب توجهی از ساختار کربنی ارائه می‌دهند [۳، ۲۱-۶].

نکته مهم این است که این دو پیک همپوشانی دارند و برای بررسی جداگانه این پیک‌ها باید وضعیت هر کدام از این دو پیک در طیف رامان از هم تفکیک شود. در تحقیق حاضر، تفکیک این دو پیک با استفاده از نرم‌افزار Origin و با روش لورنتسین انجام گرفت. اگر چه برخی از مراجع تفکیک پیک‌ها را با استفاده از روش گوس انجام داده‌اند [۱، ۱۱، ۱۵ و ۱۶] اما به نظر می‌رسد نتایج به دست آمده از روش لورنتسین دقیق‌تر است. این ویژگی‌ها شامل موقعیت پیک، شدت پیک و پهنای پیک در نیمه بیشینه (FWHM)<sup>۲</sup> می‌باشد. لازم به ذکر است در محدوده شیف رامان مورد بررسی، امکان وجود پیک‌های دیگر که مربوط به پیوندهای کربنی باشد، وجود دارد. بنابراین امکان حضور این پیک‌ها نیز در عملیات تفکیک طیف‌های رامان لحاظ شده است. در جدول (۱) موقعیت و مشخصات پیک‌هایی که امکان مشاهده آنها در محدوده مورد مطالعه وجود دارد، ارائه شده است. در جدول (۲) نیز نتایج به دست آمده از تفکیک طیف‌های رامان پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی در شرایط مختلف مشاهده می‌شود.

(۱) با توجه به اینکه نقطه ذوب گرافیت حدود ۳۸۰۰ درجه سانتی گراد است، به نظر می‌رسد احتمالی برای چیدمان مجدد در محدوده‌های دمایی که لایه‌نشانی انجام شده است (یعنی ۳۰۰ درجه سانتی گراد) وجود نداشته باشد. چرا که بر اساس نظریه‌های کلاسیک خواص فیزیکی مواد، دمای تبلور مجدد معمولاً نصف نقطه ذوب بر حسب کلون است. در این رابطه باید به دو نکته مهم توجه کرد. اول این که باید نقش فشار محفظه لایه‌نشانی را نیز در فرآیند تبلور مجدد در نظر گرفت. فشار محفظه حدود  $5/5 \times 10^{-3}$  Torr است. واضح است که با کاهش فشار، نقطه ذوب کاهش می‌یابد. همچنین، اندازه دانه‌های بلوری نیز در دمای تبلور مجدد تأثیرگذار است. هر چه این اندازه‌ها ریزتر باشد، دمای تبلور مجدد کاهش می‌یابد. همانطور که در ادامه به آن اشاره می‌شود، اندازه دانه‌های بلوری در این پوشش‌های کربنی در محدوده نانومتری قرار دارد. به نظر می‌رسد این موارد، احتمال وقوع چیدمان مجدد در دماهای کمتر را تقویت می‌کند.

(۲) برای چیدمان مجدد نیاز به یک نیروی محرکه است. بر اساس نظریه‌های کلاسیک خواص فیزیکی مواد، این نیروی محرکه در نتیجه انجام کار سرد تأمین می‌شود. اما در مورد پوشش کربنی ایجاد شده منشاء این نیروی محرکه نامشخص است. به نظر می‌رسد در اینجا هم نیروی محرکه مورد نیاز برای چیدمان مجدد، منشاء مکانیکی دارد. احتمالاً تنش‌های پسماند در نتیجه افزایش ضخامت لایه‌های کربنی می‌تواند نیروی محرکه لازم برای وقوع چیدمان مجدد را تأمین کند. همانطور که در ادامه اشاره می‌شود، تنش‌های ذاتی پسماند در پوشش‌های کربنی آمورف نسبتاً زیاد است [۲۵]. بنابراین با افزایش زمان لایه‌نشانی و افزایش ضخامت لایه‌های کربنی تنش‌های پسماند در داخل لایه‌های کربنی افزایش می‌یابد. تا اینکه در زمان‌های لایه‌نشانی بیشتر از ۱۵ دقیقه، این تنش به حدی می‌رسد که می‌تواند نیروی محرکه لازم برای چیدمان مجدد را تأمین کند. همچنین، برخورد ذرات با بار منفی (مانند الکترون‌ها) در محیط پلاسما به سطح



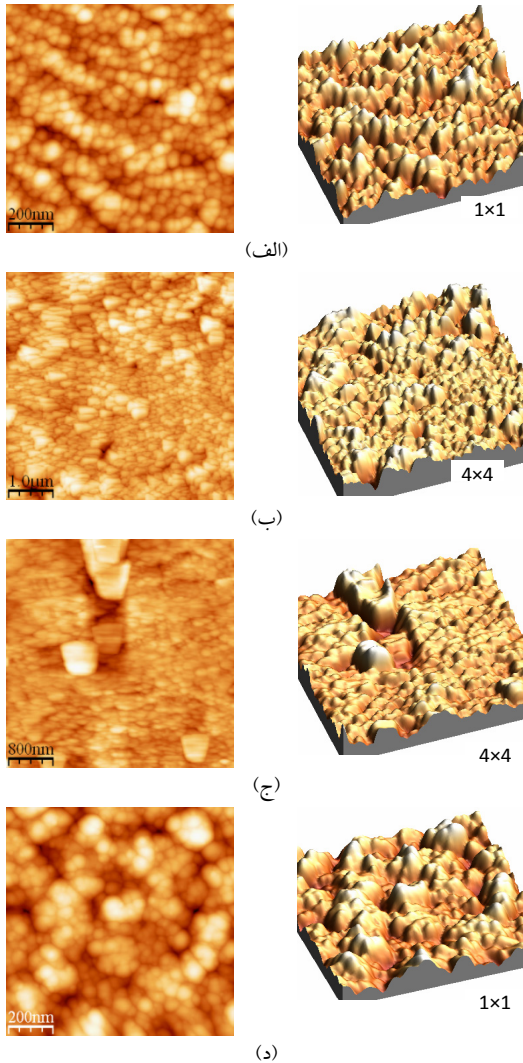
شکل (۲): تغییرات نسبت  $I_D/I_G$  با زمان لایه‌نشانی برای دمای ۳۰۰°C

است. با افزایش نسبت  $I_D/I_G$  احتمال تشکیل حلقه‌های منظم بدون اعوجاج افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر افزایش شدت پیک D نشان‌دهنده افزایش تعداد حلقه‌های آروماتیک شش ضلعی و افزایش درجه نظم در آنها است. بنابراین، نسبت  $I_D/I_G$  تعداد خوشه‌های با پیوند  $sp^2$  افزایش می‌یابد و در نتیجه ساختار شبه گرافیت به دست خواهد آمد.

در شکل (۲) تغییرات نسبت  $I_D/I_G$  با زمان لایه‌نشانی مشاهده می‌شود. نکته جالب توجه اینکه با افزایش زمان لایه‌نشانی تا ۱۵ دقیقه، نسبت  $I_D/I_G$  زیاد می‌شود، اما در زمان‌های طولانی‌تر با یک شیب نسبتاً کمی کاهش می‌یابد و یا اینکه ثابت می‌ماند. به نظر می‌رسد که تا زمان ۱۵ دقیقه عیوب بلوری در پوشش کاهش می‌یابد. اما در زمان‌های طولانی‌تر مجدداً مقدار این عیوب در پوشش روند افزایشی نشان می‌دهند.

افزایش نسبت  $I_D/I_G$  را می‌توان به فرآیند بلوری شدن و کاهش دانسیته عیوب در داخل پوشش ارتباط داد. اما کاهش نسبت  $I_D/I_G$  احتمالاً می‌تواند ناشی از فرآیند چیدمان مجدد در ساختار پوشش‌های کربنی باشد. وجود تنش در ساختار پوشش کربنی که بر اثر افزایش ضخامت (ناشی از افزایش زمان لایه‌نشانی) می‌تواند ایجاد گردد، احتمال وقوع چیدمان مجدد را افزایش می‌دهد. البته در این رابطه چند نکته مبهم وجود دارد که در

ادامه توضیح داده می‌شود:



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به مدت (الف) ۸ دقیقه، (ب) ۱۵ دقیقه، (ج) ۲۵ دقیقه و (د) ۳۲ دقیقه.

### ۳-۲- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی

در شکل (۳) تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی از سطح پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف مشاهده می‌شود. با توجه به این تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که زمان و دمای لایه‌نشانی نقش مهمی را در تکامل تدریجی ساختار لایه‌های کربنی ایفاء می‌کند. در حالت کلی در روش رسوب فیزیکی فاز بخار، با افزایش ضخامت که رابطه مستقیمی با زمان لایه‌نشانی دارد، باید اندازه دانه‌ها افزایش یابد. بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش زمان

زیرلایه در حین لایه‌نشانی و در زمان‌های طولانی هم می‌تواند نیروی محرکه لازم را تأمین کند.

بنابراین اگر چه در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، انرژی حرارتی برای تبلور مجدد کافی نیست، اما به دلیل وجود تنش پسماند زیاد در ساختار پوشش و نیز برخورد ذرات باردار با سطح پوشش، امکان وقوع چیدمان مجدد فراهم می‌شود. به عبارت دیگر تنش‌های پسماند، برخورد ذرات باردار و دما سه عاملی هستند که به صورت موازی بر روی روند چیدمان مجدد تأثیر می‌گذارند.

در مطالعاتی که در رابطه با طیف‌سنجی رامان پوشش‌های کربنی انجام گرفته است، به ندرت به نقش زمان لایه‌نشانی اشاره شده است. صرفاً در یک تحقیق که توسط تای<sup>۵</sup> و همکاران [۱۵] انجام شده است، تأثیر عملیات حرارتی در محدوده بین  $150^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بر روی ساختار پوشش کربنی حاصل از روش FCVA<sup>۶</sup> بررسی شده است. آنها نشان دادند که با افزایش زمان پازبخت تا  $300$  دقیقه نسبت  $I_D/I_G$  افزایش می‌یابد. اگر چه در دماهای بالاتر سرعت افزایش کم است.

فراری<sup>۷</sup> [۱ و ۱۹]، برای لایه‌های کربن آمورف که در دمای بالا تهیه می‌شوند، نشان داد که وقتی اندازه دانه‌های گرافیت یا دامنه نظم درون صفحه‌ای ( $L_a$ ) کمتر از  $2\text{ nm}$  است، رابطه نسبت  $I_D/I_G$  با  $L_a$  به صورت زیر نوشته می‌شود:

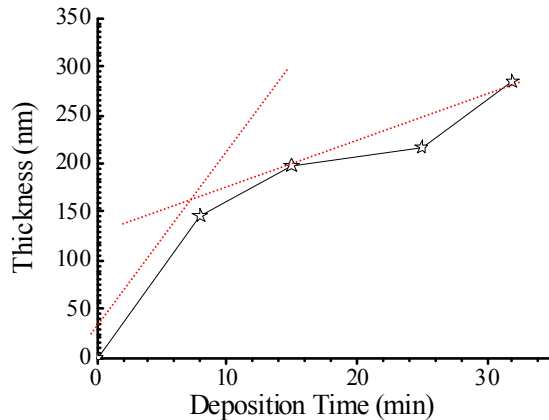
$$\frac{I_D}{I_G} = c.L_a^2 \quad (1)$$

در این رابطه  $c$  یک ضریب ثابت و برابر  $0.055$  است [۱۹].

پیک  $G$  نشان‌دهنده پیوندهای  $sp^2$  است. اما پیک  $D$  فقط و فقط ناشی از حلقه‌های شش ضلعی است [۱ و ۱۹].

بنابراین زمانی که نسبت  $I_D/I_G$  کاهش می‌یابد، در واقع تعداد حلقه‌ها در هر خوشه کاهش می‌یابد. یعنی اندازه گروه‌های زنجیره‌ای کم می‌شود [۱ و ۱۹].

در این تحقیق بر اساس رابطه (۱) اندازه خوشه‌های گرافیتی بین  $13$  تا  $17$  آنگستروم با مقدار خطای اندازه‌گیری حداکثر  $0.7 \pm$  محاسبه شد.



شکل (۴): منحنی تغییرات ضخامت پوشش کربنی با زمان لایه‌نشانی.

لایه‌نشانی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، عموماً رشد ناحیه I قابل مشاهده است. برای نمونه، در تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی مربوط به پوشش کربنی لایه‌نشانی شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه (شکل ۳-ب) رشد ناحیه I به وضوح قابل مشاهده است.

### ۳-۳- اندازه‌گیری ضخامت

شکل (۴) منحنی تغییرات ضخامت لایه‌های کربنی را با زمان لایه‌نشانی برای دمای لایه‌نشانی برابر با ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان لایه‌نشانی، به دلیل افزایش انباشت ماده رسوب کرده ضخامت پوشش افزایش می‌یابد.

اما آنچه اهمیت دارد این است که سرعت افزایش ضخامت پوشش کربنی در ابتدا نسبتاً زیاد است و با گذشت زمان لایه‌نشانی کاهش می‌یابد. در مراجع مختلف به کاهش نرخ رشد با افزایش ضخامت پوشش‌های کربنی اشاره شده است [۲۸].

در زمان‌های اولیه که سرعت رشد نسبتاً زیادتر است، به ترتیب جوانه‌زنی جزیره‌ها، رشد آنها و به هم پیوستن آنها اتفاق می‌افتد. تشکیل سریع جزیره‌ها و رشد سه‌بعدی آنها باعث می‌شود که سرعت افزایش ضخامت پوشش زیاد باشد. در حالی که در زمان‌های طولانی‌تر، به دلیل رشد همگن لایه‌های کربنی سرعت رشد کاهش می‌یابد و در مقدار ثابتی باقی می‌ماند. مکانیزم رشد

لایه‌نشانی، پوشش با توزیع یکنواختی از دانه‌های درشت و پهن مشاهده شود. اما آنچه مشاهده می‌شود، خلاف انتظار است. به عبارت دیگر در زمان‌های لایه‌نشانی کوتاه (۸ دقیقه) برای تمام دماهای لایه‌نشانی پوشش نسبتاً یکنواختی روی سطح نمونه مشاهده می‌شود که به جز چند برآمدگی اتفاقی، دانه‌ها به صورت منسجم روی سطح ظاهر شده‌اند.

با افزایش زمان لایه‌نشانی یکنواختی پوشش کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش زمان لایه‌نشانی توزیع دانه‌ها از نظر شکل و اندازه یکنواخت نیست. برخورد ذرات مانند الکترون‌ها و اتم‌های کندوپاش شده بر روی سطح می‌تواند مهمترین دلیل برای این پدیده در زمان‌های طولانی‌تر باشد. لازم است که مجدداً به این موضوع اشاره شود که در روش کندوپاش مگنترونی مورد استفاده در این پژوهش، باید علاوه بر عامل زمان لایه‌نشانی، اثر ذرات برخوردی به سطح پوشش در هنگام لایه‌نشانی نیز مورد توجه قرار بگیرد.

نکته دیگری که در اینجا حائز اهمیت است، بررسی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی پوشش‌های کربنی بر اساس مدل نواحی ساختاری (SZM)<sup>۱</sup> می‌باشد [۲ و ۲۷]. مدل نواحی ساختاری اولین بار توسط موجان<sup>۹</sup> و دمچیشین<sup>۱۰</sup> ارائه شد. اما بعدها بر اساس نظریات تورنتون<sup>۱۱</sup>، اصلاحاتی در این مدل انجام گرفت [۲۷].

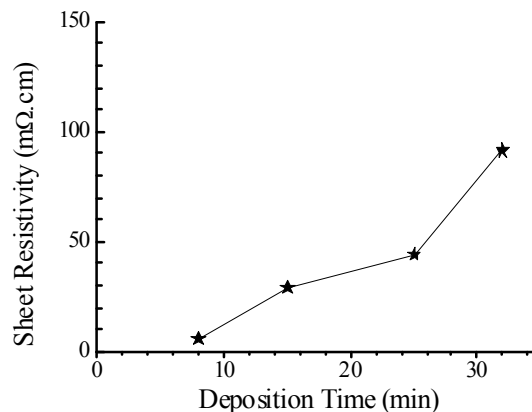
همانطور که اشاره شد، بر اساس مدل نواحی ساختاری در صورتی که دمای زیرلایه ( $T_s$ ) کمتر از  $0/3 T_m$  دمای ذوب ماده پوشش ( $T_m$ )، یعنی  $T_s < 0/3 T_m$  باشد، پوشش مطابق ناحیه I رشد می‌کند [۲۷]. اگر چه این معیار برای فلزات خالص ارائه شده است، اما فرض می‌شود که بتوان کربن را در گروه فلزات قرار داد. نقطه ذوب کربن در فشار محیط برابر با  $3773 K (3500)$  درجه سانتی‌گراد است. با فرض اینکه تغییر دمای ذوب با فشار قابل چشم‌پوشی باشد،  $0/3 T_m$  برابر با  $1131 K$  خواهد شد. بنابراین به نظر می‌رسد ساختار پوشش‌های کربنی در ناحیه I قرار دارد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، در دماهای

این تنش‌های ذاتی زیاد را به وجود مقدار زیاد پیوندهای  $sp^3$  در ساختار پوشش‌های کربن آمورف ارتباط داده‌اند [۲۵]. در مقالات مختلف، مقادیر این تنش‌های ذاتی فشاری محاسبه و بین ۱ تا ۶ گیگاپاسکال گزارش شده است [۲۵، ۲۹ و ۳۱] به نظر می‌رسد وجود تنش‌های ذاتی تأثیر جالب توجهی روی خواص الکتریکی پوشش‌های کربنی دارند. این تنش‌ها باعث ایجاد کرنش و اعوجاجی در ساختار پوشش کربنی می‌شوند که تحرک ناقل‌های الکتریکی (الکترون‌ها) را به شدت کاهش می‌دهند. امکان تحرک ناقل‌های الکتریکی در پوشش‌های کربنی به دلیل وجود تنش‌های ذاتی پسماند سلب می‌شود. همچنین با افزایش ضخامت، این تنش‌های ذاتی بیشتر شده و در نتیجه تحرک ناقل‌های الکتریکی کاهش می‌یابد.

### ۳-۵- منحنی‌های پلاریزاسیون

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده در دمای لایه‌نشانی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف در شکل (۶) مشاهده می‌شود. همچنین، منحنی تغییرات چگالی جریان خوردگی پوشش‌های کربنی با زمان لایه‌نشانی در شکل (۷) آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، در ابتدا چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد و سپس از خود روند کاهشی نشان می‌دهد. البته لازم به ذکر است که اختلاف بیشترین و کمترین چگالی جریان خوردگی در زمان‌های مختلف لایه‌نشانی حدود  $10^{-8} \text{ A/cm}^2$  است و این تغییرات چگالی جریان خوردگی نسبت به زمان لایه‌نشانی برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده بسیار کم و قابل چشم‌پوشی است. با این حال به نظر می‌رسد چگالی جریان خوردگی کم در زمان‌های کوتاه مربوط به چگالی عیوب سطحی کم باشد. در حالی که این پدیده برای زمان‌های بسیار طولانی با تشکیل رسوب کربنی بر روی عیوب سطحی و پوشاندن آنها توجیه شده می‌شود.

در شکل (۸) منحنی تغییرات پتانسیل خوردگی نسبت به زمان لایه‌نشانی مشاهده می‌شود.



شکل (۵): منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی پوشش کربنی با زمان لایه‌نشانی.

همگن زمانی رخ می‌دهد که جزیره‌های تشکیل شده در هم ادغام شده باشند. در مکانیزم رشد همگن سرعت رشد ثابت باقی می‌ماند. بر اساس مراجع تغییر مکانیزم رشد همگن برای پوشش کربنی لایه‌نشانی شده به روش کندوپاش مگنترونی در ضخامت‌های بالاتر از ۲۴ nm اتفاق می‌افتد [۲۸]. اما در نتایج ارائه شده در شکل (۴)، تغییر در شیب افزایش ضخامت پوشش در زمان ۸ دقیقه مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه ضخامتی برای زمان‌های کوتاه‌تر از ۸ دقیقه اندازه‌گیری نشده است، نمی‌توان زمان تغییر مکانیزم رشد لایه کربنی را دقیقاً تخمین زد. اما صرفاً می‌توان گفت که این زمان کمتر از ۸ دقیقه (۴۸۰ ثانیه) است. بنابراین، با افزایش زمان لایه‌نشانی علاوه بر افزایش ضخامت پوشش تغییر در سرعت افزایش ضخامت نیز مشاهده می‌شود که ناشی از تغییر در مکانیزم رشد لایه‌های کربنی است.

### ۳-۴- مقاومت الکتریکی سطحی

در شکل (۵) منحنی‌های تغییرات مقاومت الکتریکی پوشش‌های کربنی نسبت به زمان لایه‌نشانی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان لایه‌نشانی (افزایش ضخامت پوشش) مقاومت الکتریکی لایه‌های کربنی به شدت افزایش می‌یابد.

در مراجع مختلف وجود تنش‌های ذاتی فشاری در پوشش‌های کربنی آمورف گزارش شده است [۲۵، ۲۹ و ۳۰]. آنها وجود

با توجه به این شکل تغییرات پتانسیل خوردگی ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. به عبارت دیگر زمان لایه‌نشانی تأثیر قابل توجهی روی تمایل به خوردگی پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف ندارد. البته به نظر می‌رسد تغییرات چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی با زمان لایه‌نشانی با اندازه خوشه‌های گرافیتی (شکل ۲) ارتباط دارد. زمانی که اندازه خوشه‌های گرافیتی در زمان لایه‌نشانی ۱۵ دقیقه افزایش می‌یابد، چگالی جریان خوردگی زیاد شده و پتانسیل خوردگی کاهش یافته است. در واقع تأثیر ساختار و مورفولوژی پوشش بر مقاومت به خوردگی پوشش بیشتر از ضخامت پوشش است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های کربنی آمورف با روش کندوپاش مگنترونی رسوب فیزیکی فاز بخار اعمال شده و تأثیر زمان لایه‌نشانی بر روی خواص مختلف پوشش مورد بررسی قرار گرفت که در نهایت به اختصار ارائه می‌گردد:

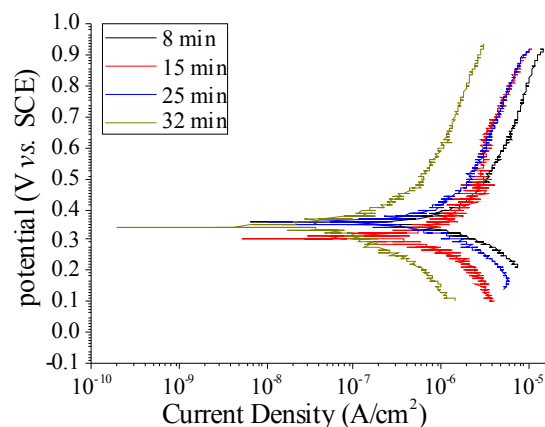
۱- انرژی برخورد ذرات باردار، دمای بالا و وجود تنش در ساختار لایه‌های کربنی باعث شده است که با گذشت زمان چیدمان مجدد رخ داده و اندازه خوشه‌های گرافیتی کاهش می‌یابد.

۲- اندازه خوشه‌های گرافیتی در تمامی پوشش‌های کربنی در حد نانومتری و کمتر از ۲ nm است.

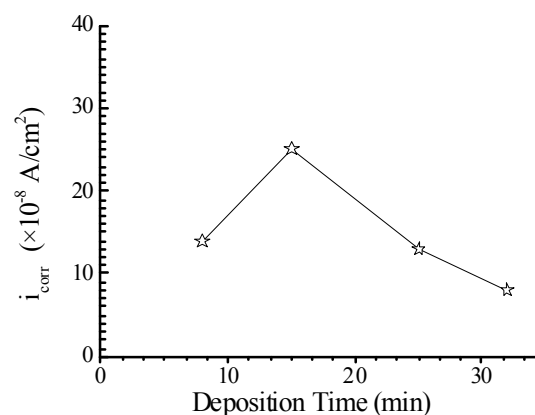
۳- بر اساس مدل نواحی ساختاری، تمامی پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده، در ناحیه I قرار دارند و تشکیل ساختار ستونی مشهود است.

۴- با افزایش زمان لایه‌نشانی، یک تغییر در نرخ افزایش ضخامت پوشش مشاهده می‌شود که ناشی از تغییر در مکانیزم لایه‌نشانی، از رشد جزیره‌ای به رشد همگن، است.

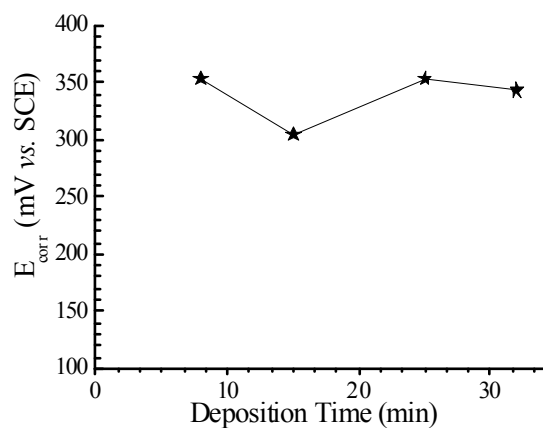
۵- با افزایش زمان لایه‌نشانی مقاومت الکتریکی سطحی، به دلیل افزایش تنش‌های ذاتی فشاری و محدودیت در تحرک ناقل‌ها، به شدت افزایش می‌یابد.



شکل (۶): منحنی‌های پتانسیودینامیک پوشش‌های کربنی لایه‌نشانی شده در دمای ۳۰۰°C و زمان‌های مختلف.



شکل (۷): منحنی تغییرات چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) نسبت به زمان لایه‌نشانی برای پوشش‌های کربنی ایجاد شده در دمای ۳۰۰°C.



شکل (۸): منحنی تغییرات پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) با زمان لایه‌نشانی برای پوشش‌های کربنی ایجاد شده در دمای ۳۰۰°C.



- Fuel Cells", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 6771-6777, 2009.
- [11] D. Tallant, T. A. Freidmann, M. A. Missert, M. P. Siegal and J. P. Sullivan, "Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon", National Technical Information Service, Report Number: SAND-98-0128C, Jan 1998.
- [12] E. Cappelli, S. Orlando, G. Mattei, S. Zoffoli and P. Ascarelli, "SEM and Raman Investigation of RF Plasma Assisted Pulsed Laser Deposited Carbon Films", Applied Surface Science, Vol. 197-198, pp. 452-457, 2002.
- [13] M. Capano and N. T. McDevitt, "Characterization of Amorphous Carbon Thin Films", Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 14, pp. 431-435, 1996.
- [14] J. Sui, Z. Y. Gao, W. Cai and Z. G. Zhang, "Corrosion Behavior of NiTi Alloys Coated with Diamond-Like Carbon (DLC) Fabricated by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition", Materials Science and Engineering A, Vol. 452-453, pp. 518-523, 2007.
- [15] B. K. Tay, D. Sheeja, S. P. Lau, X. Shi, B. C. Seet and Y. C. Yeo, "Time and Temperature-Dependent Changes in the Structural Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films", Surface and Coatings Technology, Vol. 130, pp. 248-251, 2000.
- [16] M. Chhowalla, A. C. Ferrari, J. Robertson and G. A. J. Amaratunga, "Evolution of  $sp^2$  Bonding with Deposition Temperature in Tetrahedral Amorphous Carbon Studied by Raman Spectroscopy", Applied Physics Letters, Vol. 76, pp. 1419-1421, 2000.
- [17] S. C. Ray et al, "Orientation of Graphitic Planes During Annealing of "Dip Deposited" Amorphous Carbon Film: A Carbon K-Edge X-Ray Absorption Near-Edge Study", Carbon, Vol. 44, pp. 1982-1985, 2006.
- [18] E. Cappelli, S. Orlando, G. Mattei, C. Scilletta, F. Corticelli and Ascarelli, "Influence of PLD and CVD Experimental Growth Conditions on Carbon Film Nano-Structure Evaluation", NATO-ASI Conference: Nano-Engineered Nanofibrous Materials, Turkey, pp. 75-81, 2003.
- [19] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon", Physical Review 61B, pp. 14095-14107, 2000.
- [20] E. Cappelli, S. Iacobucci, P. Ascarelli, F. Borgatti, A. Giglia, N. Mahne and S. Nannarone, "Orientation Tendency of PLD Carbon Films as a Function of Substrate Temperature: A Nexafs Study", Diamond & Related Materials, Vol. 14, pp. 959-964, 2005.
- [21] L. C. Nistor, V. G. Ralchenko, E. D. Obratsova and A. A. Smolin, "Nanocrystalline Diamond Films: Transition Electron Microscopy and Raman Spectroscopy Characterization", Diamond and Related Materials Vol. 6, pp. 159-168, 1997.
- [22] M. Vinnichenko, R. Gago, N. Huang, Y. X. Leng, H. Sun, U. Kreissig, M. P. Kulish and M. F. Maitz, "Spectroscopic Ellipsometry Investigation of Amorphous Carbon films with Different  $sp$  Content: Relation with 3 Protein Adsorption", Thin Solid Films, Vol. 455-456, pp. 530-534, 2004.
- ۶- با افزایش زمان لایه‌نشانی، در ابتدا به دلیل افزایش عیوب سطحی، چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد. اما در ادامه به دلیل تحرک زیاد اتم‌ها در دمای بالا و پر کردن فضای خالی بین تخلخل‌ها، سرعت خوردگی کاهش می‌یابد.
- ۷- تغییرات پتانسیل خوردگی با زمان لایه‌نشانی نشان داد که زمان لایه‌نشانی تأثیر قابل توجهی در تمایل به خوردگی پوشش‌های کربنی ندارد.
- ### ۵- مراجع
- [1] A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan b, L. M. Brown b, A. LiBassi c and B. K. Tanner, "Determination of Bonding in Amorphous Carbons by Electron Energy Loss Spectroscopy, Raman Scattering and X-Ray Reflectivity", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 266-269, pp. 765-768, 2000.
- [2] M. Ohring, "Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure", 2nd Edition, ISBN: 0-12-524975-6, 2002.
- [3] J. Robertson, "Diamond-Like Amorphous Carbon", Materials Science and Engineering R37, pp. 129-281, 2002.
- [4] Y. Show, M. Miki and T. Nakamura, "Increased in Output Power from Fuel Cell Used Metal Bipolar Plate Coated with a-C Film", Diamond & Related Materials, Vol. 16, pp. 1159-1161, 2007.
- [5] C. Chung, Sh. Chen, T. Chin, T. Lin, W. Chang and Sh. Hsiao, "Catalyst Layer-Free Carbon-Coated Steel-An Easy Route to Bipolar Plates of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Characterization on Structure and Electrochemistry", Journal of Power Sources Vol. 186, pp. 393-398, 2009.
- [6] Y. Show, "Electrically Conductive Amorphous Carbon Coating on Metal Bipolar Plates for PEFC", Surface & Coatings Technology, Vol. 202, pp. 1252-1255, 2007.
- [7] T. Fukutsuka, "Carbon-Coated Stainless Steel as PEFC Bipolar Plate Material", Journal of Power Sources, Vol. 174, pp. 199-205, 2007.
- [8] C. Chung, Sh. Chen, P. Chiu, M. Chang, T. Hung and T. Ko, "Carbon Film-Coated 304 Stainless Steel as PEMFC Bipolar Plate", Journal of Power Sources, Vol. 176, pp. 276-281, 2008.
- [9] Y. Fu, G. Lin, M. Hou, B. Wu, Zh. Shoa and B. Yi, "Carbon-Based Films Coated 316L Stainless Steel as Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 405-408, 2009.
- [10] K. Feng, Y. Shen, H. Sun, D. Liu, Q. An and X. Kai, "Conductive Amorphous Carbon-Coated 316L Stainless Steel as Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane

- [30] E. Mounier and Y. Pauleau, "Mechanisms of Intrinsic Stress Generation in Amorphous Carbon Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering", *Diamond and Related Materials*, Vol. 6, pp. 1182-1191, 1997.
- [31] V. Raman and K. Coffey, "Stress Relaxation and Stability of Sputtered Carbon Thin Films", *Applied Physics Letters*, Vol. 59, pp. 3244-3246, 1991.

### ۶- پی نوشت

- 1- Saturated Calomel Electrode
- 2- Full Width at Half Maximum
- 3- Cappeli
- 4- Capano
- 5- Tay
- 6- Filtered Cathode Vacuum Arc
- 7- Ferrari
- 8- Structural Zone Model
- 9- Movchan
- 10- Demchishin
- 11- Thornton

- [23] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson and W. I. Milne, "Is Stress Necessary to Stabilize sp Bonding 3 in Diamond-Like Carbon?", *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, pp. 994-999, 2002.
- [24] A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov and I. B. Yanchuk, "Effect of Deposition and Anneal Temperature on the Resistivity of Magnetron Sputtered Carbon Films", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 172, pp. 189-193, 2003.
- [25] B. K. Tay, X. Shi, E. J. Liu, H. S. Tan and L. K. Cheah, "Effects of Substrate Temperature on the Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films", *Thin Solid Films*, Vol. 346, pp. 155-161, 1999.
- [26] P. N. Vishwakarma, "Structural Morphology of Amorphous Conducting Carbon Film", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 28, pp. 609-615, 2005.
- [27] P. M. Martin, "Hand Book of Deposition Technologies for Films and Coatings", 2nd Edition ISBN: 978-0-8155-2031-3, 2005.
- [28] S. Logothetidis, "Surface and Interface Properties of Amorphous Carbon Layers on Rigid and Flexible Substrates", *Thin Solid Films*, Vol. 482, pp. 9-18, 2005.
- [29] B. Dekoven, P. R. Ward and R. E. Weiss, "Carbon Thin Film Deposition Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering", 46th Annual Technical Conference Proceeding Society of Vacuum Coaters, pp. 158-165, 2003.