

## رسوب فیلم نازک کربن شبه الماس و کاربین به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی

آسیه حبیبی\*، سید محمد موسوی خوئی و فرزاد محبوبی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و مواد، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۳/۳۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۱/۲۰)

چکیده- با استفاده از روش پلاسمای الکترولیتی، کاتدی فیلم نازکی از کربن شبه الماس و کاربین بر سطح نیکل ایجاد شد. محلول اتانولی با غلظت ۱۵، ۳۰ و ۵۰ درصد حجمی اتانول به عنوان الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت و فیلم کربنی حاصله با استفاده از آزمون طیف سنجی انتشار نوری تخلیه جرقه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پروفیلومتر نوری و روش بهبود سطحی پراکندگی رامان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، تشکیل پوششی از جنس کربن با ضخامت ۴۰-۶۰ نانومتر را بر سطح نیکل تأیید می کند. با افزایش غلظت اتانول، نسبت شدت باند مربوط به کاربین در طیف رامان نسبت به باند مربوط به ساختار آمورف کربنی از ۱/۰۴ به ۰/۳۲ کاهش یافت که نشان دهنده کاهش میزان کاربین و افزایش در مقدار کربن شبه الماس در فیلم ایجاد شده است. همچنین، بررسی سطحی نمونه ها، افزایش در زبری سطح را از ۵۲۰ تا ۷۵۰ نانومتر با افزایش در غلظت اتانول نشان داد.

واژه های کلیدی: پلاسمای الکترولیتی کاتدی، کربن شبه الماس، کاربین، طیف سنجی رامان.

## Deposition of Diamond-like Carbon and Carbyne Thin Film by Cathodic Plasma Electrolysis Process

A. Habibi, S. Mohammad Mousavi Khoei\*, and F. Mahboubi

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

**Abstract:** By using cathodic plasma electrolysis, a thin film of diamond-like carbon and carbyne was produced on the nickel surface. The ethanolic solution at different concentrations of 15, 30 and 50 vol% was used as the electrolyte; the produced carbon film was studied by using glow discharge optical emission spectroscopy, scanning electron microscopy, optical profilometer, and surface enhanced Raman scattering. The results proved the coating formation of 40-60 nm thick carbon materials on the nickel surface. The intensity ratio of carbyne band to the amorphous carbon structure band in the Raman spectroscopy was decreased from 1.04 to 0.32 by an increase in ethanol concentration; this was related to the reduction at the carbyne and the increase of the diamond-like carbon content in the produced film. Also, the study of the samples surface showed an increase in the surface roughness from 520 to 750 nm by enhancing the ethanol concentration.

**Keywords:** Cathodic plasma electrolysis, Diamond-like carbon, Carbyne, Raman spectroscopy.

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: a\_habibi@aut.ac.ir

تنوع زیاد در مواد کربنی به علت قابلیت اتم‌های کربن در تشکیل پیوندهای کربنی با هیبریداسیون‌های  $sp$  (ساختار کاربین)،  $sp^2$  (گرافن) و  $sp^3$  (الماس) است. اشکال بسیار متنوعی از کربن نیز با ترکیبی از این سه شکل هیبریداسیون وجود دارند که هرکدام از این ساختارهای کربنی خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوتی ارائه می‌دهند و کاربردهای ویژه‌ای دارند [۱]. کربن شبه الماس<sup>۱</sup> (DLC) ترکیبی از پیوندهای کربنی با هیبریداسیون  $sp^2$  و  $sp^3$  و یا حتی  $sp$  است [۲]. در سال‌های اخیر ایجاد پوشش‌های کربن آمورف بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تهیه پوشش کربن شبه الماس به علت سختی مکانیکی بالا، خنثی بودن شیمیایی و شفافیت نوری کاربردهای پزشکی و الکترونیکی بسیاری دارد [۳].

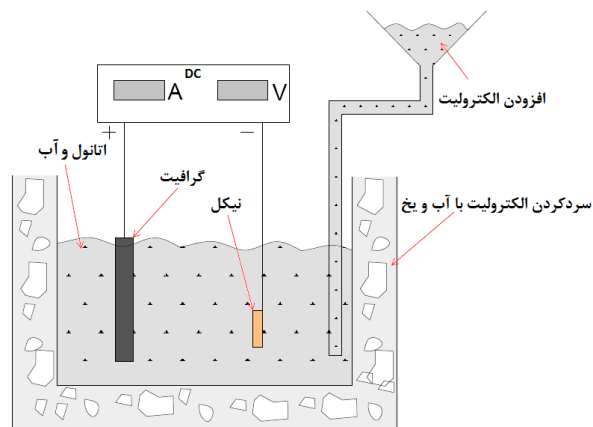
پوشش کربن شبه الماس می‌تواند با استفاده از تکنیک‌های متنوعی مانند رسوب شیمیایی از فاز بخار<sup>۲</sup> (CVD)، کندوپاش<sup>۳</sup> و پلاسمای الکترولیتی و غیره تهیه شود [۴ و ۵]. استفاده از روش پلاسمای الکترولیتی برای تهیه این پوشش به علت کم هزینه بودن و زمان کم پوشش‌دهی مورد توجه قرار گرفته است. پلاسمای الکترولیتی یک فرایند الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژ بالاست که منجر به ایجاد پلاسمای اطراف الکتروود کوچک‌تر در فشار اتمسفر می‌شود. این فرایند به شکل کاتدی و آندی انجام می‌شود که در شکل کاتدی می‌تواند منجر به تهیه پوشش‌هایی از ساختارهای کربنی، اکسیدی و یا پوششی از فلزات مختلف روی سطح شود [۶]. در روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی با اعمال ولتاژ بین دو الکتروود، به علت تفاوت در اندازه الکتروودها، دانسیته جریان در اطراف الکتروود کوچک‌تر (کاتد) متمرکز شده و منجر به افزایش موضعی دمای الکتروولیت و ایجاد حباب و پاکت گازی می‌شود. هدایت الکتریکی بسیار پایین پاکت گازی تشکیل شده در اطراف کاتد، این الکتروود را از محلول الکترولیتی اطرافش عایق کرده و منجر به افت ولتاژ در این فاز گازی می‌شود. اگر ولتاژ اعمالی به اندازه کافی بالا باشد، میدان الکتریکی بالا منجر به یونیزاسیون گازی و آغاز تخلیه جرقه و تشکیل پلاسمای اطراف

کاتد می‌شود. با پوشیده شدن تمام سطح کاتد توسط میکروتخلیه‌های پلاسمای، یون‌ها و رادیکال‌ها در پلاسمای تشکیل شده و به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند و پوشش تشکیل می‌دهند. تلاطم در محلول منجر به یکنواخت شدن الکتروولیت و نزدیک شدن الکتروولیت تازه به سطح زیرلایه می‌شود. این الکتروولیت با دمای کمتر منجر به کوئچ پوشش تهیه شده بر سطح می‌شود [۶ و ۷]. تهیه فیلم کربن شبه الماس به روش پلاسمای الکترولیتی از محلول اتانول به عنوان پیش‌ماده کربنی تاکنون بر زیرلایه نیکل، مس و تیتانیوم انجام گرفته است. نتایج ارائه شده نشان می‌دهد که ضخامت فیلم کربن شبه الماس تهیه شده به این روش بسیار نازک است [۵، ۸ و ۹].

طیف‌سنجی رامان ابزار مناسبی برای تشخیص ساختارهای کربنی است ولی ضخامت کم این پوشش‌ها به عنوان یک چالش در استفاده از این ابزار است. برای رفع این مشکل می‌توان از تکنیک بهبود سطحی پراکندگی رامان<sup>۴</sup> (SERS) استفاده کرد. در این روش برای تقویت سیگنال‌های رامان از تماس نانوذرات فلزی، غالباً طلا یا نقره، استفاده می‌شود. بنابراین این روش در تشخیص مواد با غلظت کم و یا ضخامت نازک کمک می‌کند [۱۰]. در این پژوهش برای بررسی مکانیسم ایجاد پوشش کربن شبه الماس به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی<sup>۵</sup> (CPE) پس از ایجاد فیلم نازکی از کربن شبه الماس بر سطح نیکل با روش ذکر شده، لایه نازکی از نانوذرات طلا بر سطح پوشش کربنی رسوب داده شده و با استفاده از تکنیک بهبود سطحی پراکندگی رامان ساختار پوشش کربنی بررسی شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

فیلم نازک حاوی کربن شبه الماس و کاربین به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی و با استفاده از الکتروولیت حاوی ۱۵، ۳۰ و ۵۰ درصد حجمی اتانول صنعتی با خلوص ۹۵ درصد در آب مقطر تهیه شد. به طور نمادین فرایند در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به هدایت الکتریکی بسیار پایین اتانول، هیدروکسید سدیم برای افزایش هدایت به محلول اضافه شد. در این فرایند



شکل ۱- نمادین فرایند پلاسمای الکتروولتی کاتدی مورد استفاده برای تهیه پوشش کربن شبه الماس

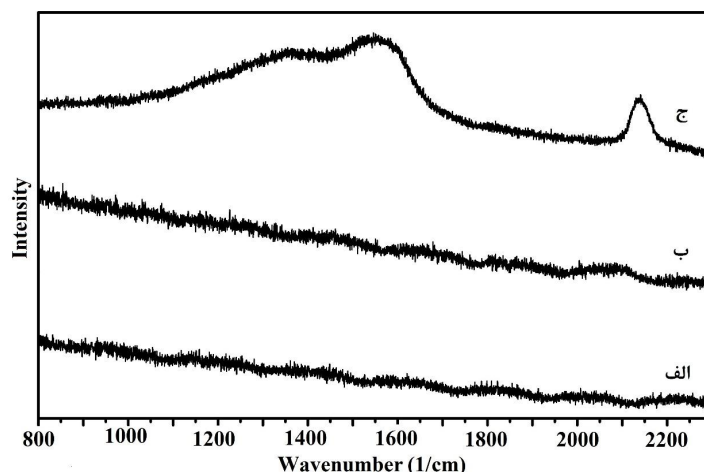
پراکندگی رامان این سیگنال‌ها تقویت شده و ساختار پوشش تشخیص داده شد. برای استفاده از این روش بهبود سطحی پراکندگی رامان، فیلم نازکی از طلا به روش کندوپاش در اتمسفر آرگون و به مدت ۶۰ ثانیه بر سطح پوشش کربنی رسوب داده شد. حضور نانوذرات طلا بر سطح پوشش کربنی منجر به تقویت پراکندگی رامان و بررسی دقیق‌تر پوشش خواهد شد. تهیه پروفیل عمقی از سطح پوشش با استفاده از آزمون طیف‌سنجی انتشار نوری تخلیه جرقه (GDOES)<sup>۷</sup> بررسی شد. این روش با حساسیت بالا تشخیص مقداری عناصر را حتی برای عناصر سبک مانند اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن امکان‌پذیر می‌کند. پروفیل شیمیایی پوشش در این پژوهش با استفاده از طیف امواج رادیویی انتشار نوری تخلیه جرقه مجهز به آند با قطر ۴ میلی‌متر در فشار ۷۹۰ پاسکال و قدرت ۵۰ وات تهیه و بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

در این پژوهش با استفاده از روش پلاسمای الکتروولتی کاتدی، با افزایش ولتاژ و ایجاد جرقه در الکتروولت حاوی سه مقدار متفاوت ۱۵، ۳۰ و ۵۰ درصد حجمی اتانول، یون‌ها و رادیکال‌های کربنی در الکتروولت ایجاد شده که با حرکت این یون‌ها و رادیکال‌ها به سمت زیرلایه نیکل، پوششی از جنس کربن بر سطح زیرلایه تشکیل می‌شود.

ورق نیکل (با خلوص ۹۹/۹۱ درصد) با مساحت سطح چهار سانتی متر مربع به عنوان کاتد و گرافیت با سطح ۵۰ برابر بزرگ‌تر به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. زیرلایه نیکل قبل از فرایند با سنباده ۱۲۰۰ صاف شده و پس از تمیز شدن با اتانول در فاصله سه سانتی‌متری از آند گرافیت در ظرفی حاوی ۷۵۰ میلی‌لیتر الکتروولت قرار گرفت. نسبت بیشتر سطح آند نسبت به کاتد منجر به متمرکز شدن دانسیته جریان در اطراف کاتد و ایجاد پلاسمای می‌شود. این سیستم با استفاده از آب و یخ خنک شده و همچنین به علت سرعت بالای تبخیر اتانول، الکتروولت تازه در طی فرایند به ظرف آزمایش افزوده شد تا حجم محلول ثابت باقی بماند. فیلم نازک کربنی با اعمال ولتاژ ۲۵۰ ولت به الکترودها و در مدت زمان ۱۰ دقیقه تهیه شد.

میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)<sup>۸</sup> برای بررسی مورفولوژی سطحی فیلم رسوب کرده مورد استفاده قرار گرفت. همچنین با استفاده از پروفیلومتر نوری سطح نمونه بررسی شده و عدد زبری آن تعیین شد. طیف‌سنجی رامان روش غیرمخرب و معمول برای تشخیص ساختارهای کربنی است. بنابراین، طیف‌سنج رامان با طول موج لیزر ۶۳۳ نانومتر برای بررسی ساختار کربنی پوشش مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به ضخامت کم در فیلم کربنی رسوب‌کرده، سیگنال‌های رامان بسیار ضعیف بودند که با استفاده از تکنیک بهبود سطحی

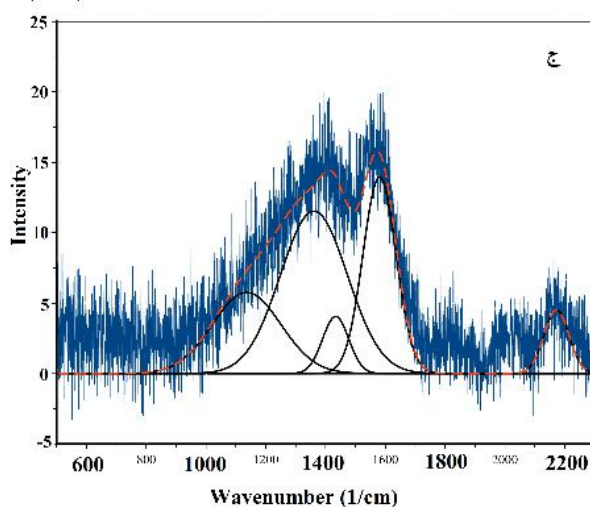
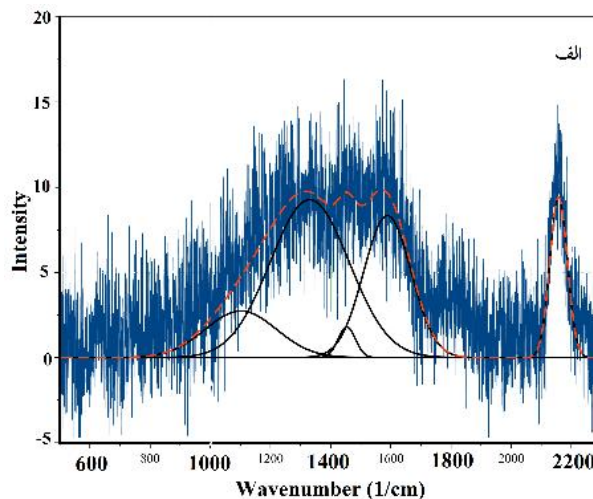
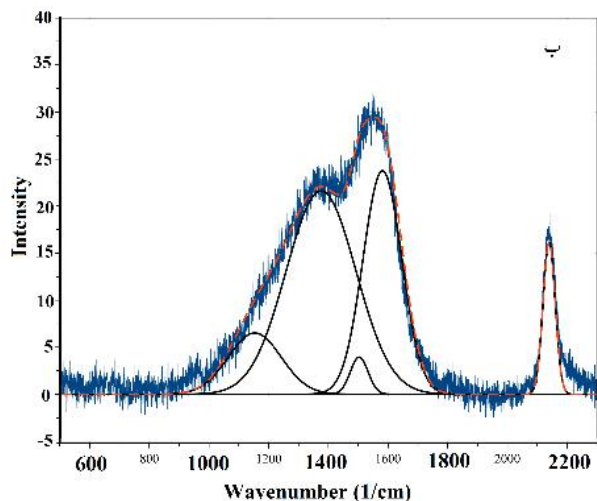


شکل ۲- الف) طیف رامان زیرلایه نیکل و ب) طیف رامان پوشش کربنی تهیه شده در الکترولیت ۳۰ درصد اتانول قبل و ج) بعد از پوشش سطح با فیلم نازک طلا

در نتیجه کشش پیوندهای کربنی در تمام جفت اتم‌ها با هیبریداسیون  $sp^2$  در هر دو شکل زنجیره و حلقه هستند [۲]، در نمونه‌ها قابل تشخیص هستند. باند G بیانگر حضور ساختار با هیبریداسیون  $sp^2$  و باند D به علت حضور عیب در این ساختارها است. این عیب می‌تواند تغییر ساختار  $sp^2$  به  $sp^3$  در نتیجه برخورد یون‌های هیدروژنی و یا حضور مرزخانه‌ها به علت کوچک بودن اندازه ساختاری باشد [۲].

با کاهش غلظت اتانول در الکترولیت از ۵۰ تا ۱۵ درصد حجمی، افزایش در پهنای باند در نصف ارتفاع  $I_D/I_G$  (FWHM) در باند G از ۶۵ به ۹۳ بر سانتی‌متر و نیز افزایش نسبت شدت باند D به G از مقدار ۰/۸۲ به ۱/۱۲ مشاهده می‌شود (جدول ۱). این تغییرات بیانگر افزایش بی‌نظمی ساختاری با کاهش پیش‌ماده کربنی است. بی‌نظمی در ساختار می‌تواند منجر به پهن‌تر شدن باند D و G و نیز افزایش ارتفاع باند D شود [۱۱]. این تغییرات می‌تواند به علت به هم خوردن ساختار  $sp^2$  باشد که هم به دلیل ریزدانه شدن (افزایش مرزخانه‌ها) و هم اچ شدن پیوندهای  $sp^2$  با یون‌های هیدروژن و تشکیل ساختار  $sp^3$  است [۱۲ و ۱۳]. در نمونه با غلظت کمتر اتانول در الکترولیت، نسبت شدت باند D به G، حداکثر مقدار را دارد که می‌تواند به علت ایجاد بی‌نظمی در ساختار در اثر بیشتر بودن مقدار یون‌های هیدروژنی در الکترولیت باشد. مکان و شکل دو باند D

با توجه به اینکه طیف‌سنجی رامان اولین و کارآمدترین ابزار برای تشخیص ساختار و نوع مواد کربنی است، برای تعیین نوع ساختار در ابتدا نتایج رامان بررسی می‌شود. در این پژوهش به جهت بررسی دقیق‌تر پوشش ایجاد شده و حذف فوتولومینانس مربوط به زیرلایه نیکل، طیف رامان نمونه‌ها با ایجاد فیلم نازکی از طلا بر سطح آن بررسی شد. طیف رامان نمونه تهیه شده در الکترولیت حاوی ۳۰ درصد اتانول قبل و بعد از ایجاد فیلم نازکی از طلا بر روی آن در شکل (۲) مشاهده می‌شود. طیف رامان مربوط به زیرلایه نیکل نیز جهت مقایسه ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با استفاده از پدیده بهبود سطحی پراکندگی رامان شدت سیگنال‌ها در طیف رامان افزایش می‌یابد. طیف رامان تقویت شده مربوط به سه نمونه تهیه شده در الکترولیت حاوی ۱۵، ۳۰ و ۵۰ درصد اتانول در شکل (۳) نشان داده شده است. در طیف رامان این نمونه‌ها یک باند پهن در محدوده ۱۶۰۰-۲۱۰۰ بر سانتی‌متر و یک باند در محدوده ۲۲۰۰-۲۱۰۰ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شود. برای بررسی بیشتر، باند محدوده ۱۶۰۰-۱۰۰۰ بر سانتی‌متر به کمک چهار تابع گوسین منطبق می‌شود که جزئیات آن در جدول (۱) ارائه شده است. دو باند مشخصه در ساختارهای کربنی در محدوده‌های فرکانس ۱۴۰۰-۱۳۰۰ بر سانتی‌متر (باند D) و ۱۶۰۰-۱۵۸۰ بر سانتی‌متر (باند G) که به ترتیب به علت لرزش تنفسی حلقه‌های  $sp^2$  و دیگری



شکل ۳- طیف رامان منطبق شده فیلم ایجاد شده در الکترولیت با: الف) ۱۵ درصد، ب) ۳۰ درصد و ج) ۵۰ درصد حجمی اتانول

جدول ۱- شدت و پهنای باندهای منطبق شده با تابع گوسین در نمونه‌ها با غلظت متفاوت اتانول

FWHM <sub>C</sub> (بر سانتی‌متر)	FWHM <sub>G</sub> (بر سانتی‌متر)	I <sub>C</sub> /I <sub>A</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	فرکانس باند C (بر سانتی‌متر)	فرکانس باند D (بر سانتی‌متر)	فرکانس باند G (بر سانتی‌متر)	نمونه (درصد)
۳۲	۹۳	۱/۰۴	۱/۱۲	۲۱۵۵	۱۳۳۰	۱۵۸۸	اتانول (۱۵)
۳۳	۷۷	۰/۶۲	۰/۹۱	۲۱۴۱	۱۳۷۵	۱۵۸۰	اتانول (۳۰)
۴۹	۶۵	۰/۳۲	۰/۸۲	۲۱۷۷	۱۳۶۱	۱۵۸۵	اتانول (۵۰)

بیش از ۳۰ درصد، احتمال تشکیل ساختار گرافیتی بیشتر خواهد شد که این نتایج با آنچه توسط پانگ و همکاران [۵] ارائه شده مطابقت دارد.

در تهیه پوشش کربن شبه الماس به روش الکتروشیمیایی، ثابت دی‌الکتریک و ممان دوقطبی از جمله خواص مهم و تأثیرگذار

و G در نمونه با ۳۰ درصد اتانول بیانگر کیفیت مناسب پوشش کربن شبه الماس بر زیرلایه است (جدول ۱). مکان باند D و G در نمونه با ۳۰ درصد اتانول بیانگر کیفیت مناسب پوشش کربن شبه الماس بر زیرلایه است (جدول ۱). مکان باند D و G در نتایج رامان نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اتانول به مقادیر

جدول ۲- مقادیر ثابت دی‌الکتریک و ممان قطبی در آب و اتانول

نمونه	ثابت دی‌الکتریک ( $\epsilon$ )	ممان قطبی ( $\mu$ )
اتانول	۲۴/۵۵	$esu \ 1/69 \times 10^{-18}$
آب	۸۰/۳۷	$esu \ 1/87 \times 10^{-18}$

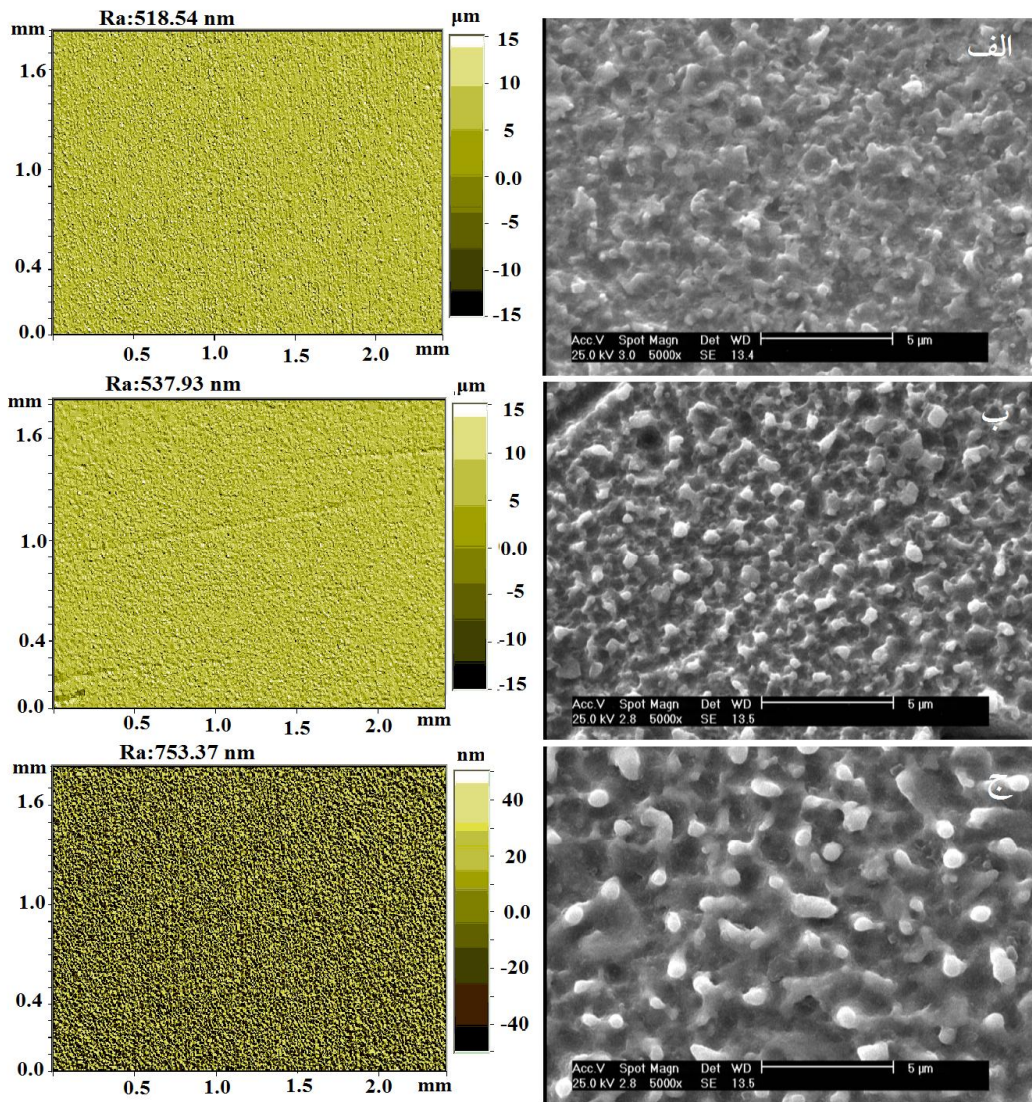
شرایط نامناسبی را برای تشکیل کربن شبه الماس فراهم می‌کند که شدت کمتر سیگنال‌های رامان در شکل (۳) در مقایسه با دو نمونه دیگر، بیانگر ضخامت کم این پوشش است.

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح فیلم تهیه شده در الکترولیت با سه غلظت اتانول را نشان می‌دهد. پوشش ایجاد شده به‌روشن پلاسمای الکترولیتی کاتدی بر سطح الکتروود نیکل کاملاً یکنواخت و به‌علت فرایند جرقه‌زنی خشن است. عدد زبری اندازه‌گیری شده برای این نمونه‌ها به ترتیب در حدود ۵۲۰، ۵۴۰ و ۷۵۰ نانومتر برای نمونه تهیه شده در الکترولیت ۱۵، ۳۰ و ۵۰ درصد حجمی اتانول است. تصویر زبری سطح این نمونه‌ها در شکل (۴) در مقابل هر نمونه نشان داده شده است. با توجه به مورفولوژی سطح و نتایج زبری‌سنجی به‌کمک پروفیلومتر، می‌توان دریافت که اندازه پستی و بلندی‌های ایجاد شده بر سطح نمونه که با ذوب موضعی ایجاد شده است، با افزایش غلظت اتانول افزایش می‌یابد.

نتایج تطبیق طیف رامان هر سه نمونه با توابع گوسین نشان می‌دهد که علاوه بر دو باند اصلی D و G دو باند دیگر در محدوده ۱۱۵۰-۱۱۰۰ و ۱۴۰۰-۱۵۰۰ بر سانتی‌متر قابل مشاهده است که با توجه به قابلیت تشکیل پوشش نانو ساختار به‌روشن پلاسمای الکترولیتی، می‌توان به یقین ادعا کرد که این دو باند مربوط به ساختارهای ترانس پلی-استیلن در مرزخانه‌های نانو ساختار کربنی هستند که با افزایش احتمال حضور هیدروژن در ساختار در زمان استفاده از الکترولیت ۱۵ درصد اتانول در مقایسه با دو نمونه دیگر، نسبت شدت این دو باند به باند G افزایش می‌یابد [۱۵]. نتایج مربوط به تطبیق رامان این نمونه‌ها، تشکیل ساختار کربنی متشکل از هیبریداسیون  $sp^2$  و  $sp^3$  کربنی

الکترولیت بر ساختار پوشش هستند. استحکام میدان الکتریکی بین دو الکتروود به‌وسیله ثابت دی‌الکتریک تعیین می‌شود و چگالی جریان که نقش مهمی در رسوب فیلم ایفا می‌کند به ثابت دی‌الکتریک وابسته است، درحالی‌که جهت‌گیری مولکول‌ها در میدان الکتریکی (طبیعت یونی الکترولیت) به ممان دو قطبی آن وابسته است. بنابراین تعادل مطلوب بین این دو برای رسوب فیلم مناسب می‌تواند تأثیرگذار باشد [۱۴]. این ویژگی‌ها در الکترولیت با استفاده از نسبت‌های متفاوت اتانول و آب تغییر می‌کند. جدول (۲) مقادیر ثابت دی‌الکتریک و ممان دو قطبی را در آب و اتانول نشان می‌دهد. افزایش ثابت دی‌الکتریک با افزودن آب در الکترولیت، منجر به جابه‌جایی بیشتر ذرات باردار پلاریزه از الکترولیت به سمت کاتد می‌شود. برخورد این ذرات پرنرژی به سطح زیرلایه دمای موضعی سطح را افزایش می‌دهد و با ایجاد ذوب موضعی در سطح بر زبری آن مؤثر است. در استفاده از الکترولیت ۱۵ درصد اتانول ثابت دی‌الکتریک بالا و بنابراین حرکت یون‌های پلاریزه شده به سمت زیرلایه افزایش یافته و شدت جرقه‌ها بیشتر و اندازه آنها کوچک‌تر می‌شود. بنابراین دما در مجاورت زیرلایه افزایش می‌یابد. با افزایش دمای زیرلایه و کوچک‌تر شدن جرقه‌ها، ذوب سطحی در زمان جرقه‌زنی منجر به تشکیل پستی و بلندی‌های کوچک‌تری بر سطح شده و زبری سطح کم می‌شود. با این وجود به‌علت کمتر بودن غلظت یون‌های کربنی در اطراف الکتروود، نرخ رشد فیلم کربنی کاهش یافته و تمایل به تشکیل ساختار آمورف کربنی در مقایسه با ساختار گرافیتی بیشتر می‌شود. در استفاده از ۱۵ درصد اتانول کم بودن پیش‌ماده کربنی و نیز دمای بالای زیرلایه (ثابت دی‌الکتریک بالاتر در الکترولیت منجر به افزایش بیشتر دما بر سطح زیرلایه می‌شود)

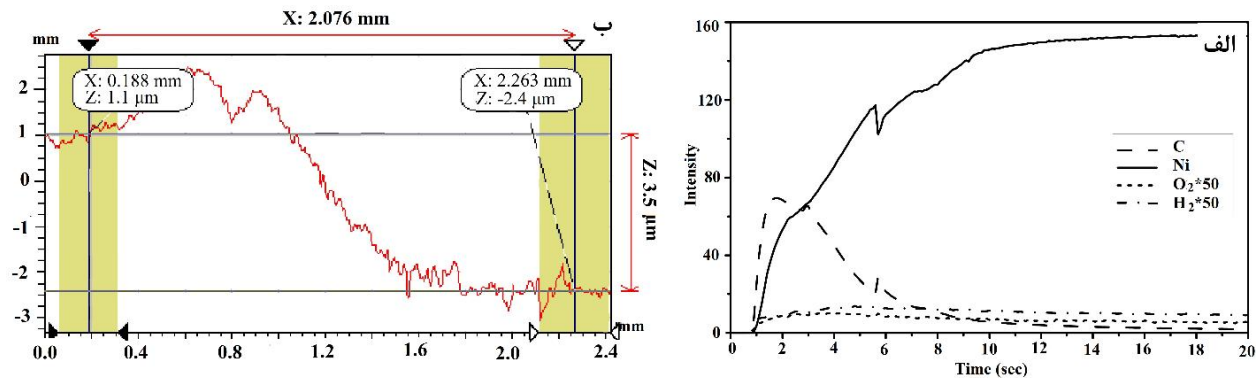




شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از فیلم کربنی به روش CPE در الکترولیت با درصد حجمی اتانول: الف) ۱۵ درصد، ب) ۳۰ درصد و ج) ۵۰ درصد (تصویر پروفیلومتر نوری و عدد زبری هر نمونه در مقابل آن ارائه شده است)

۲۲۰۰-۲۱۰۰ بر سانتی متر مشاهده می شود که با نام باند C شناخته می شود. این باند در طیف رامان مواد کربنی به زنجیره کربنی نسبت داده شده است. یک ساختار از زنجیره کربنی با هیبریداسیون sp به عنوان کاربین شناخته می شود. این ساختار کربنی در برابر گرافیت شدن ناپایدار است و در صورت موازی قرار گرفتن زنجیره های کربنی به گرافن تبدیل می شود. بنابراین تنها در صورتی که فاصله بین زنجیره های کربنی به اندازه کافی زیاد باشد می تواند پایدار بماند. به عنوان مثال با پیوند گروه های انتهایی به انتهای زنجیره دیگر و یا مواد دیگری که در این

را به واسطه مشاهده باندهای G (مربوط به حلقه ها و زنجیره های  $sp^2$ ) و D (مربوط به حلقه های  $sp^2$ ) و نیز ترکیبات ترانس پلی استیلن را به واسطه مشاهده دو باند دیگر در طیف رامان تأیید می کند. برخورد یون های هیدروژن محلول به پوشش کربنی و اتصال آنها به ساختارهای  $sp^2$  می تواند عامل تشکیل ساختار  $sp^3$  هیدروکربنی در مرزخانه ها و تشکیل ترانس پلی استیلن باشد. کاهش نسبت شدت این باندها به باند G، با افزایش در غلظت اتانول این مطلب را تأیید می کند. در طیف رامان نمونه ها، یک باند دیگر در محدوده



شکل ۵- الف) طیف انتشار نوری تخلیه جرقه از فیلم کربنی رسوب کرده بر سطح نیکل به روش پلاسمای الکترولیتی (مقادیر اکسیژن و هیدروژن با بزرگ‌نمایی ۵۰ برابر نشان داده شده است) و ب) پروفیل عمق حفره ایجاد شده توسط انتشار نوری تخلیه جرقه

اتانول در اثر تماس این زنجیره‌های کربنی با یکدیگر ساختار کربن با مقدار هیبریداسیون  $sp^2$  بیشتر ایجاد می‌شود. آزمون انتشار نوری تخلیه جرقه به جهت تأیید کیفیت پوشش و اطمینان از جنس پوشش تشکیل شده بر سطح نیکل از نمونه رسوب داده شده در الکترولیت ۵۰ درصد اتانول تهیه شد که در شکل (۵-الف) نشان داده شده است. نتایج این آزمون حضور کربن را بر سطح زیرلایه نیکل بدون رسوب ناخالصی‌های فلزی نشان می‌دهد و بنابراین پوشش ایجاد شده بر سطح از عنصر کربن تشکیل شده است. همچنین از طیف انتشار نوری تخلیه جرقه این نمونه می‌توان دریافت که ضخامت پوشش کربنی بسیار کم بوده و تشخیص لایه جداگانه‌ای از کربن بر سطح نیکل مشکل است. با توجه به ضخامت کم فیلم کربنی ایجاد شده بر سطح نیکل و عدم امکان تشخیص ضخامت آن به کمک تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۹</sup> (FESEM) از مقطع نمونه، ضخامت فیلم کربنی به کمک نتایج آزمون انتشار نوری تخلیه جرقه و پروفیلومتر نوری قابل اندازه‌گیری است (شکل ۵). پروفیلومتر نوری عمق حفره ایجاد شده در آزمون انتشار نوری تخلیه جرقه را ۳/۵ میکرومتر نشان داد (شکل ۵-ب) که با در نظر گرفتن زمان تشخیص زیرلایه نیکل و نیز زمان صرف شده جهت ایجاد حفره توسط انتشار نوری تخلیه جرقه (شکل ۵-الف)، ضخامت فیلم کربنی در حدود ۶۰-۴۰ نانومتر تعیین شد.

فاصله قرار گرفته‌اند، ساختار به پایداری می‌رسد. همچنین این ساختارها می‌توانند در مواجهه با اکسیژن و یا آب به سرعت تخریب شوند. برای تشکیل این نوع از ساختار کربنی به دما و فشار بالا و یا یون‌های با انرژی بالایی نیاز است [۱ و ۱۶]. به گفته محققان نسبت شدت باند C به باند کربن آمورف ( $I_C/I_a$ ) می‌تواند بیانگر میزان بازدهی کاربین در فیلم کربنی و عرض باند C نماینده طول زنجیره کربنی باشد. تشخیص میزان کاربین از لحاظ مقداری با استفاده از طیف رامان میسر نیست [۱۷]. جدول (۱) نشان می‌دهد که این نسبت در نمونه با غلظت کمتر اتانول بیشتر است. واضح است که با افزایش دما در محدوده پلاسمای (دمای تخلیه در فرایند پلاسمای الکترولیتی توسط محققان در بازه ۲۰۰۰۰-۶۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تخمین زده شده است [۶]) شرایط برای تشکیل کاربین فراهم شده است. زنجیره‌های کاربین می‌توانند در پیرولیز و تجزیه حرارتی اتانول در دمای بالا در طی تخلیه جرقه در فرایند پلاسمای الکترولیتی تشکیل شده و بر سطح زیرلایه رسوب کنند. این زنجیره کربنی در دمای بالای زیرلایه ناپایدار است و در دمای ۱۰۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد تمایل به واکنش دادن دارد و با اتصال جانبی به یکدیگر به ساختار گرافنی با هیبریداسیون  $sp^2$  تبدیل می‌شوند [۱۸]. بنابراین، به علت غلظت کم رادیکال‌های کربنی در استفاده از الکترولیت با غلظت کمتر اتانول، امکان اتصال این زنجیره‌ها به یکدیگر کمتر می‌شود. بنابراین در استفاده از غلظت بالاتر



ساختار کاربید در فیلم ایجاد شده همراه با کربن شبه الماس، نشان می‌دهد که کاربید در زمان جرقه‌زنی تشکیل شده و پس از رسوب بر زیرلایه می‌تواند به ساختار کربنی  $sp^2$  در کربن آمورف تبدیل شود.

افزایش در غلظت پیش ماده کربنی منجر به افزایش زبری فیلم کربنی از  $52^\circ$  نانومتر در نمونه الکترولیت حاوی  $15^\circ$  درصد اتانول تا  $75^\circ$  نانومتر در نمونه الکترولیت حاوی  $50^\circ$  درصد اتانول می‌شود که به علت بزرگ‌تر شدن جرقه‌ها در غلظت بالاتر اتانول است. همچنین نتایج بهبود سطحی پراکندگی رامان نشان داد که با افزایش در غلظت اتانول نسبت شدت باند کاربید به کربن آمورف در طیف رامان از  $1/04$  به  $0/32$  کاهش می‌یابد. کاهش در دمای جرقه‌زنی و افزایش رادیکال‌های کربنی که منجر به اتصال آنها و دگرگونی ساختاری می‌شود، می‌تواند علت کم شدن میزان کاربید در پوشش باشند. نتایج آزمون انتشار نوری تخلیه جرقه حضور کربن را بر سطح زیرلایه نیکل بدون رسوب ناخالصی‌های فلزی تأیید می‌کند.

بنابراین می‌توان گفت که در تشکیل فیلم کربنی بر زیرلایه نیکل به روش پلاسما الکترولیتی کاتدی، در پلاسما یون‌ها و رادیکال‌های کربنی تشکیل شده و به علت دما و انرژی بالای این ذرات، زنجیره کربنی می‌تواند قبل از رسوب رادیکال‌های کربنی بر زیرلایه تشکیل شود. در غلظت بالاتر پیش ماده کربنی ( $50^\circ$  درصد اتانول)، این زنجیره‌ها می‌توانند به هم متصل شده و به تشکیل ساختار کربن شبه الماس کمک کنند. همچنین برخی از این زنجیره‌ها می‌توانند توسط زمینه کربن آمورف و زیرلایه نیکلی پایدار شده و در ساختار باقی بمانند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش فیلم نازک کربن شبه الماس به روش پلاسما الکترولیتی در محلول  $15^\circ$ ،  $30^\circ$  و  $50^\circ$  درصد حجمی اتانول با موفقیت بر زیرلایه نیکل رسوب داده شد. به علت کم بودن ضخامت فیلم کربنی ایجاد شده از روش بهبود سطحی پراکندگی رامان برای بررسی ساختار استفاده شد. نتایج طیف‌سنجی رامان، علاوه بر باندهای مربوط به کربن آمورف در محدوده  $1600-1000$  بر سانتی‌متر، حضور زنجیره کربنی را با باند مربوطه در حدود  $2150$  بر سانتی‌متر نشان داد. مشاهده

#### واژه‌نامه

1. diamond-like carbon
2. chemical vapor deposition
3. sputtering
4. surface enhanced raman scattering
5. cathodic plasma electrolysis
6. scanning electron microscopy
7. glow discharge optical emission spectroscopy
8. full width at half maximum
9. field emission scanning electron microscopy

#### مراجع

1. Casari, C. S., Bassi, A. L., Ravagnan, L., Siviero, F., Lenardi, C., Piseri, P., Bongiorno, G., and Bottani, C. E., "Chemical and Thermal Stability of Carbyne-like Structures in Cluster-assembled Carbon Films", *Physical Review B*, Vol. 69, pp. 075422-7, 2004.
2. Ferrari, A. C., "Determination of Bonding in Diamond-like Carbon by Raman Spectroscopy", *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, pp. 1053-1061, 2002.
3. Robertson, J., "Diamond-like Amorphous Carbon", *Material Science and Engineering R*, Vol. 37, pp. 129-281, 2002.
4. Uzumaki, E. T., Lambert, C. S., Belangero, W. D., Freire, C. M. A., and Zavaglia, C. A. C., "Evaluation of Diamond-like Carbon Coatings Produced by Plasma Immersion for Orthopaedic Applications", *Diamond and Related Materials*, Vol. 15, pp. 982-988, 2006.
5. Pang, H., Wang, X., Zhang, G., Chen, H., Lv, G., and Yang, S., "Characterization of Diamond-like Carbon

- Films by SEM, XRD and Raman Spectroscopy”, *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 6403-6407, 2010.
6. Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., and Dowey, S. J., “Plasma Electrolysis for Surface Engineering”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 73-93, 1999.
  7. Paulmier, T., Bell, J. M., and Fredericks, P. M., “Development of a Novel Cathodic Plasma/electrolytic Deposition Technique Part 2: Physico-chemical Analysis of the Plasma Discharge”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 8771-8781, 2007.
  8. Kong, X., Wang, S., Zhao, H., and He, Y., “Preparation of Diamond-like Carbon Films by Cathodic Micro-arc Discharge in Aqueous Solutions”, *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 4211-4214, 2010.
  9. Izake, E. L., Paulmier, T., Bell, J. M., and Fredericks, P. M., “Characterization of Reaction Products and Mechanisms in Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Carbon Films from Ethanol”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 15, pp. 300-306, 2005.
  10. Chen, S. T., Chu, Y. C., Liu, C. Y., Huang, C. H., and Tzeng, Y., “Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Characterization of Nanodiamond Seeded Substrates and Ultrananocrystalline Diamond at the Early-stage of Plasma CVD Growth Process”, *Diamond and Related Materials*, Vol. 24, pp. 161-166, 2012.
  11. Ferrari, A. C., “Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects”, *Solid State Communications*, Vol. 143, pp. 47-57, 2007.
  12. Gupta, S., Roy, R. K., Deb, B., Kundu, S., and Pal, A. K., “Low Voltage Electrodeposition of Diamond-like Carbon Films”, *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3479-3485, 2003.
  13. Sirk, A. H. C., and Sadoway, D. R., “Electrochemical Synthesis of Diamondlike Carbon Films”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 155, pp. 49-55, 2008.
  14. Fu, Q., Jiu, T., Cao, C. B., Wang, H., and Zhu, H. S., “Electrodeposition of Carbon Films from Various Organic Liquids”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 124, pp. 196-200, 2000.
  15. Mednikarov, B., Spasov, G., Babeva, T., Pirov, J., Sahatchieva, M., Popov, C., and Kulisch, W., “Optical Properties of Diamond-like Carbon and Nanocrystalline Diamond Films”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 7, pp. 1407-1413, 2005.
  16. Hu, A., and Duley, W. W., “Surface Enhanced Raman Spectroscopic Characterization of Molecular Structures in Diamond-like Carbon Films”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 450, pp. 375-378, 2008.
  17. Kavan, L., Hlavaty, J., Kastner, J., and Kuzmany, H., “Electrochemical Carbene from Perfluorinated Hydrocarbons: Synthesis and Stability Studied by Raman Scattering”, *Carbon*, Vol. 33, pp. 1321-1329, 1995.
  18. Grasso, G., D’Urso, L., Messina, E., Cataldo, F., Puglisi, O., and Spoto, G., “A Mass Spectrometry and Surface Enhanced Raman Spectroscopy Study of The Interaction Between Linear Carbon Chains and Noble Metals”, *Carbon*, Vol. 47, pp. 2611-2619, 2009.