

دراسة ثغرة الطاقة الضوئية في أغشية نتريد الكربون غير المتبلورة المحضرة بطريقة التذرية الليزرية

كمال كايد و كنج الشوفي و أنس الخوام

قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2008/12/16

قبل للنشر في 2009/05/12

الملخص

حضرت أغشية نتريد الكربون غير المتبلور بواسطة تبخير أهداف من الغرافيت باستخدام ليزر Nd:YAG نبضي في جو من النيتروجين وبلازما النيتروجين بعد التوهج Nitrogen Plasma After Glow (NPA). رسبت الأغشية الناتجة على ركازات من الزجاج غير المتبلور والسليكون ذي التوجه البلوري (100). وصفت الأغشية الناتجة بواسطة تقنيات مطيافية رامان و X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) و UV-Vis والمجهر الإلكتروني الماسح Scanning electron microscopy (SEM). درست العلاقة بين ثغرة الطاقة الضوئية وضغط النيتروجين خلال عملية التوضع، وكذلك العلاقة بين ثغرة الطاقة الضوئية ووسطاء بنية المادة المستنتجة من مطيافيتي رامان و XPS. دلت النتائج على أن درجة اللاترتيب في هذه الأغشية ونسبة الروابط ذات التهجين sp^2 تؤدي دوراً مهماً في تحديد آلية الامتصاص الضوئي لهذه الأغشية.

الكلمات المفتاحية: التغطية، نتريد الكربون، رامان، ثغرة الطاقة الضوئية.

Studying Of Optical Energy Gab In Amorphous Carbon Nitride Thin Films Prepared By Laser Ablation Method

K. Kayed ; K. Al-Shoufi and A. Al-Khawwam

Department of Physics, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 16/12/2008

Accepted 12/05/2009

ABSTRACT

Amorphous carbon nitride thin films were synthesized by Pulsed Laser Deposition (PLD) of graphite target by Nd:YAG -pulsed laser. The films were deposited onto unheated glass and silicon (100) substrates in nitrogen and Nitrogen Plasma After Glow (NPA). Films were analyzed by UV-Vis, Raman and XPS Spectroscopis in order to investigate the relation between the optical band gap and the working pressure. Also the relation between the optical band gap and the films structure has been studied by XPS and Raman spectroscopes. Results have shown that there's an important role of disorder degree and sp^2 hypridngation in absorpion mechanism of these films.

Key Words: Deposition, Carbon nitride, Raman, Energy band gap.

المقدمة

تستخدم مطيافية رامان بشكل واسع لتقصي وسطاء الربط في أغشية نتريد الكربون مثل نسب الروابط ذات التهجين sp^2 و sp^3 وكثافة وكذلك محتوى الهيدروجين في الغشاء. يتكون طيف رامان لأغشية نتريد الكربون من عصابة متناظرة يمكن تحليلها إلى عصابتين بخصائص مختلفة تقع الأولى في المجال $1560-1600\text{cm}^{-1}$ وتسمى العصابة G وهي مرتبطة باهتزازات الامتطاط في المستوي لأزواج أو سلاسل من ذرات الكربون المرتبطة بالتهجين sp^2 والتي تكون الطبقات الشبيهة بالجرافيت graphite-like لمناطق sp^2 المكروية. تقع العصابة الثانية حول 1350cm^{-1} وتسمى العصابة D ويرجع وجودها إلى اللاترتيب الناتج عن التوجهات الفراغية العشوائية للروابط في أغشية نتريد الكربون الناتج عن التوجهات العشوائية للروابط ذات التهجين sp^2 [1-5].

تملك أغشية نتريد الكربون ثغرة طاقة Eg غير مباشرة تحدد باستخدام علاقة tauc الخاصة بأنصاف النواقل غير المتبلورة [6-8] :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g)$$

حيث α معامل الامتصاص و A ثابت يعبر عن كثافة الحالة المحلية (the density of localization state constant) و $h\nu$ طاقة الفوتون. ويتم تحديد Eg من تقاطع امتداد الجزء الخطي الناتج من رسم تحولات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بدلالة $h\nu$ مع محور $h\nu$. عند دراسة أغشية نتريد الكربون يؤخذ بالحسبان المقدار I_D/I_G الذي يعبر عن الشدة النسبية للقمتين D و G المؤلفتين لطيف رامان. يتناسب المقدار I_D/I_G مع درجة اللاترتيب في الغشاء ويرتبط بشكل وثيق مع ثغرة الطاقة الضوئية، وذلك بسبب العلاقة المباشرة لكل منها بعدد ومقاس عناقيد sp^2 [9]. ترتبط ثغرة الطاقة الضوئية مع النسبة I_D/I_G من خلال العلاقة الآتية التي تتحقق من أجل أغشية الكربون غير المتبلورة a-C [10].

$$I_D / I_G \approx 1/E_g^2 \quad (1)$$

إن مدى انطباق هذه العلاقة على أغشية نتريد الكربون مرتبط بالنسبة N/C لهذه الأغشية، إذ لا تتحقق هذه العلاقة إلا من أجل الأغشية التي تملك محتوى نتروجين منخفضاً [11]. إن ارتباط سلوك كل من ثغرة الطاقة و I_D/I_G بالنسبة N/C (نسبة تركيز ذرات النيتروجين في الغشاء إلى تركيز ذرات الكربون) يشير إلى أن آلية التحكم بثغرة الطاقة الضوئية في أغشية CN ذات محتوى النتروجين المرتفع قد تختلف عن تلك التي لأغشية a-C [11].

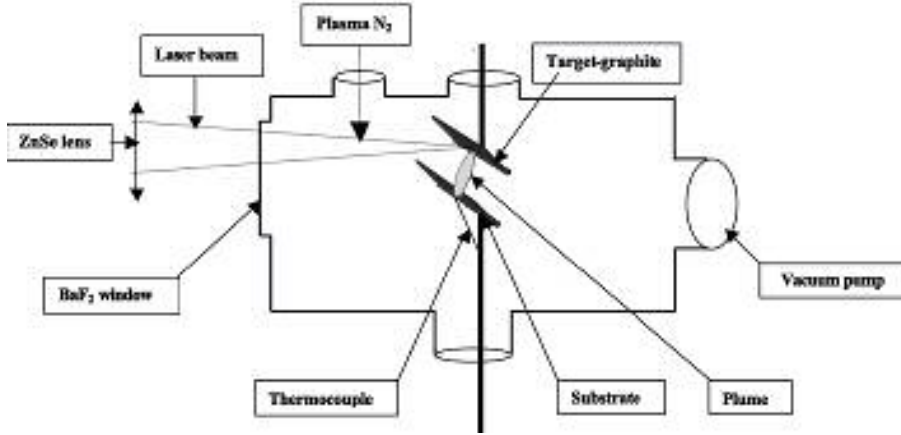
نحاول في هذه الورقة أن نتقصي العلاقة بين ثغرة الطاقة الضوئية لأغشية نتريد الكربون ذات المحتوى المرتفع نسبياً من النتروجين والتركيب البنوي لهذه الأغشية من خلال سبر العلاقة بين ثغرة الطاقة الضوئية ومعطيات مطيافيتي رامن و XPS .

أهمية البحث

فضلاً عن الأهمية التكنولوجية التي تتمتع بها أغشية نتريد الكربون غير المتبلورة فهي على قدر عالٍ من الأهمية من وجهة النظر العلمية، وذلك بسبب وجود عدد من المسائل قيد النقاش والتي تتعلق بتفسير النتائج التجريبية من خلال سبر أشكال الروابط في الأغشية. تعدُّ مسألة سبر العلاقة بين ثغرة الطاقة الضوئية ومعطيات مطيافيتي رامن و XPS إحدى هذه المسائل والتي تشكل موضوع هذه الورقة.

مواد البحث وطرقه

أجري العمل التجريبي في مخبر التذرية الليزرية والبلازما المكروية الموجود في قسم الفيزياء بهيئة الطاقة الذرية، حيث تمت عملية التوضع في حجرة خلاء من البيركس (الشكل 1) عن طريق تذرية أهداف الغرافيت ذات نقاوة عالية (99.95% مصنعة من قبل شركة Good Fellow) بواسطة ليزر ND:YAG نبضي طراز (RD-YG-300) ذي طول موجي 1064nm وعرض نبضة 20ns. تم ضبط معدل تكرار نبضة الليزر على القيمة 1Hz. ضبطت زاوية ورود أشعة الليزر على الهدف على القيمة 45° بالنسبة لسطح الهدف. قبل إدخال النتروجين إلى الحجرة تم تخليتها حتى 10^{-4} pa بواسطة منظومة تخلية مؤلفة من مضخة دورانية وأخرى انتثارية، وقد تمت عمليات التوضع تحت ضغوط للنتروجين 10pa و 100pa و 300pa و 500pa و 1000pa (المجموعة A) وفي جو من بلازما النتروجين (NPA Nitrogen Plasma Afterglow) باستطاعة 1000W مولدة بواسطة جهاز توليد ونقل الأمواج والبلازما المكروية من شركة SAIREM الفرنسية تحت الضغوط نفسها (المجموعة B). تؤدي بلازما النتروجين إلى رفع درجة حرارة الحجرة لتصبح في المجال من 27 إلى 177 درجة مئوية حسب الضغط المطبق [14]. جرى توضع الأغشية المحضرة على ركازات من السليكون ذي النمط n والتوجه البلوري 100 وذي النقاوة العالية 99.999999 والتي عرضت مع الهدف إلى بلازما النتروجين NPA تحت ضغط 1000Pa مدة نصف ساعة من أجل التنظيف من الشوائب السطحية والمواد العضوية العالقة بها. تراوح ثخن العينات المحضرة ما بين 100 و 250 نانومتراً من أجل زمن تبخير 10 دقائق. أما معدل الترسيب فهو يتراوح ما بين 10nm/minute و 25nm/minute. يحتوي الشكل (1) على رسم تخطيطي لحجرة التذرية الليزرية.



الشكل (1) رسم تخطيطي للحجرة المستخدمة في عملية التبخير .

وصفت الأغشية الناتجة بواسطة تقنية X-ray Photoelectron (XPS) Spectroscopy باستخدام منظومة Leybold LHS11 MCP. تم مسح كل مجال عشر مرات وبخطوة 0.1eV من أجل الحصول على أطيف بدقة عالية.

كذلك وصفت الأغشية المحضرة بواسطة مطيافية رامان باستخدام مطيف Micro Raman Jobin-Yvon T64000 المزود بليزر أرغون ذي طول موجي 514nm وقدرة فصل 2cm^{-1} . درست طوبوغرافية الأغشية باستخدام المجهر الالكتروني الماسح SEM من نوع JEOL-type JSM 6400F بمعاملات تكبير 30000 و 100000 مرة. سجلت أطيف النفوذية الضوئية باستخدام جهاز: UV-VIS-NIR طراز Specords100 Analytikjena AG من أجل جميع عينات المجموعتين A و B.

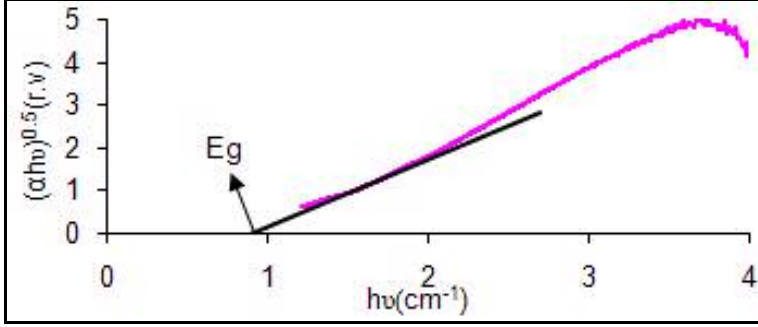
النتائج والمناقشة

من أجل دراسة تأثير التركيب البنوي في الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة قمنا بحساب قيمة ثغرة الطاقة الضوئية باستخدام طريقة Tauc التي أشرنا إليها (الشكل 2) وذلك لجميع عينات المجموعتين A و B.

جرى استخدام معطيات مطيافية XPS في حساب النسبة N/C للأغشية المحضرة والتي تعبر عن تركيز ذرات النيتروجين إلى تركيز ذرات الكربون في الأغشية من خلال العلاقتين الآتيتين:

$$O/C=(A_O/2.49)/(A_C/1.00), \quad /C=(A_N/1.61)/(A_C/1.00) \quad [12]$$

حيث A_O و A_C و A_N هي المساحات تحت الخطوط الطيفية $O1s$ و $C1s$ و $N1s$ والمقادير 1.00 و 2.49 و 1.61 هي معاملات الحساسية الذرية لكل من الكربون والأكسجين والنيتروجين. اعتمد على منشور الطيف $N1s$ المأخوذ من مطيافية XPS في حساب نسبة تركيز ذرات النيتروجين المرتبطة بذرات الكربون وفق التهجين sp^2 إلى التركيز الكلي لذرات النيتروجين المرتبطة بذرات الكربون في الغشاء وفق التهجين sp^2 و sp^3 والتي رمز إليها بالرمز Z . كما قمنا باستخدام معطيات رامان لتحديد كل من نسبة اللاترتيب في الغشاء من خلال الوسطاء (I_D/I_G) وعرض القمة G (W_G).



الشكل (2) طريقة استقراء قيمة ثغرة الطاقة من منحنى Tauc للعينة المحضرة عند الضغط 300 Pa من المجموعة B .

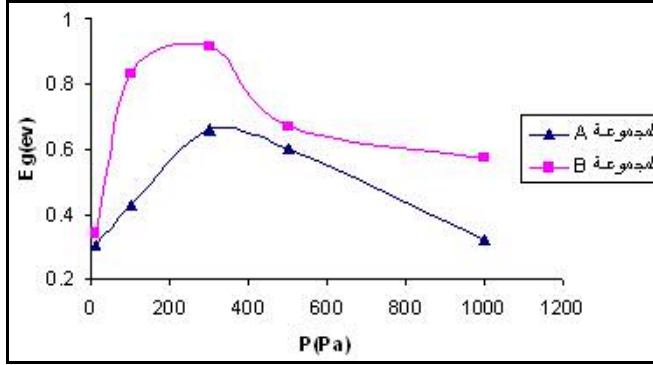
يحتوي الجدول (1) على المعلومات الأساسية اللازمة المستخلصة من مطيافيات UV-Vis ورامان و XPS .

| N/C | Z | W_G (cm ⁻¹) | I_D/I_G | E_g (ev) | P(pa) | |
|-------|------|---------------------------|-----------|------------|-------|------------|
| 0.294 | 0.42 | 146.32 | 2.50 | 0.306 | 10 | المجموعة A |
| 0.327 | 0.48 | 152.36 | 2.39 | 0.429 | 100 | |
| 0.275 | 0.49 | 169.92 | 2.36 | 0.658 | 300 | |
| 0.088 | 0.48 | 120.88 | 3.40 | 0.601 | 500 | |
| 0.107 | 0.47 | 155.12 | 1.51 | 0.320 | 1000 | |
| 0.302 | 0.43 | 156.80 | 1.93 | 0.339 | 10 | المجموعة B |
| 0.218 | 0.48 | 159.16 | 2.46 | 0.831 | 100 | |
| 0.355 | 0.66 | 472.88 | 0.65 | 0.917 | 300 | |
| 0.566 | 0.61 | 285.36 | 0.46 | 0.669 | 500 | |
| 0.498 | 0.56 | 152.35 | 2.20 | 0.568 | 1000 | |

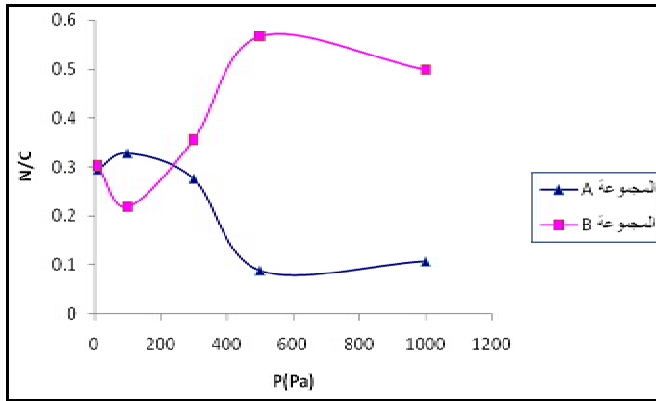
الجدول (1) المعلومات الأساسية المستخلصة من مطيافيات UV-Vis ورامان و XPS.

لم نلاحظ انتظاماً في العلاقة بين ثغرة الطاقة والمقدار I_D/I_G خلافاً لما تنتبأ به بعض الدراسات [10] نظراً لكون تركيز النيتروجين أعلى من حد الإشابة. جرى دراسة تأثير

الضغط في حجرة التوضع في قيمة E_g من أجل مجموعتي العينات A و B (الشكل 3). بالمقارنة بين الحالتين نلاحظ أن استخدام البلازما يؤدي إلى الحصول على أغشية ذات ثغرة طاقة أعلى من أجل جميع الضغوط وينسب متفاوتة بالمقارنة مع حالة عدم استخدام البلازما، يمكن أن نعزو ذلك إلى ارتفاع محتوى الأغشية من النيتروجين في حالة عينات المجموعة B مقارنة بعينات المجموعة A باستثناء العينة المحضرة عند الضغط 100 Pa كما هو موضح في الشكل (4). إن هذه النتيجة تتوافق مع نتائج الحسابات الكمية النظرية [15] والتي تؤكد ارتباط ثغرة الطاقة في أغشية ترديد الكربون بمحتوى الغشاء من النيتروجين.



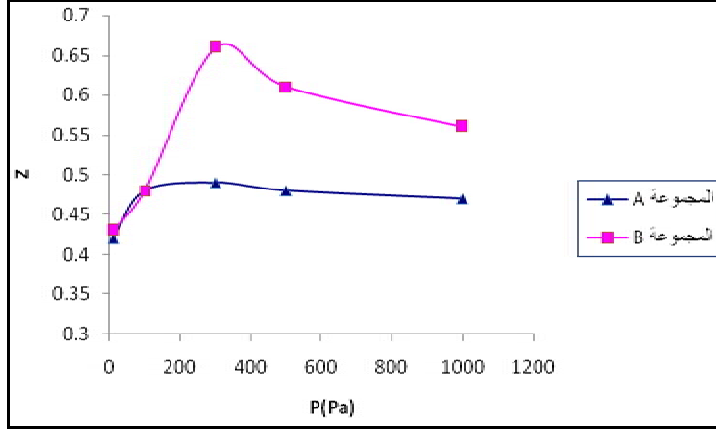
الشكل (3) تحولات ثغرة الطاقة الضوئية بدلالة ضغط الترسيب



الشكل (4) تحولات النسبة N/C بدلالة ضغط الترسيب

من أجل دراسة تأثير نوع الروابط بين النيتروجين والكربون في الأغشية المحضرة على قيمة ثغرة الطاقة الضوئية قمنا برسم تحولات المقدار Z بدلالة ضغط الترسيب كما هو مبين في الشكل (5). بالمقارنة بين الشكلين (3 و 5) نلاحظ وجود تناغم في سلوك كل

من ثغرة الطاقة الضوئية ونسبة الروابط $N-C(sp^2)$ في حالة عينات المجموعة B. وأن النهاية العظمى الظاهرة في الشكل (3) والتي تخص عينات المجموعة B تقابل العينة التي تملك أعلى نسبة من الروابط $N-C(sp^2)$ وأن هذه النهاية العظمى تفصل بين العينات التي تملك محتوى مرتفعاً من الروابط $N-C(sp^2)$ وتلك التي تملك محتوى مرتفعاً من الروابط $N-C(sp^3)$. تدل هذه النتيجة على أن الضغط المطبق في أثناء التحضير له دور أساسي في تحديد نسب الروابط المختلفة في الغشاء .

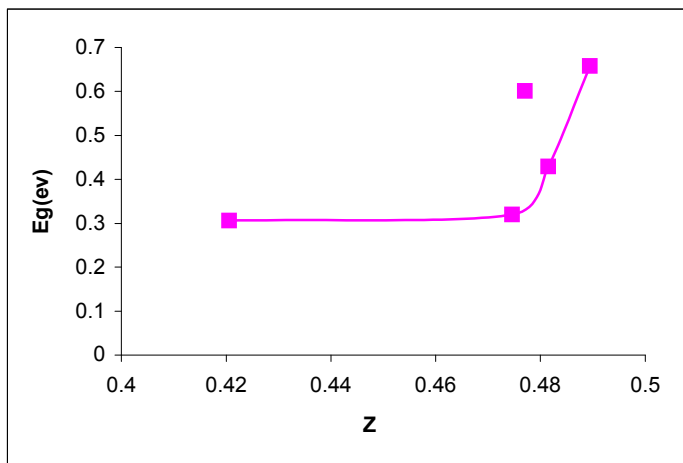


الشكل (5) تحولات النسبة Z بدلالة ضغط الترسيب

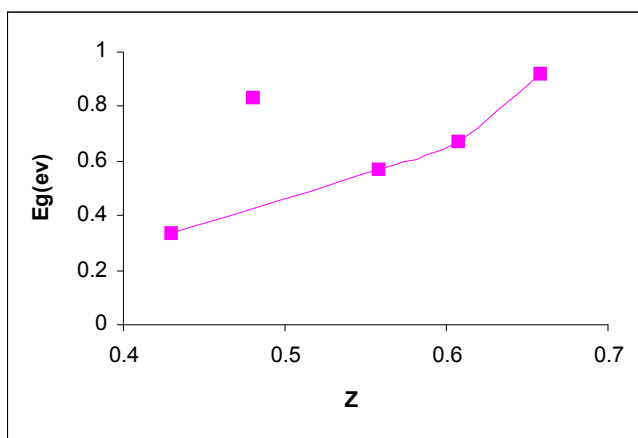
فيما يخص عينات المجموعة A نلاحظ من الشكلين 3 و 5 أن السلوك الموصوف أعلاه لا ينطبق إلا على العينة المقابلة للضغط 10Pa، أما بالنسبة لبقية عينات المجموعة A فلا توجد تغيرات مهمة في قيمة المقدار Z الذي يعبر عن نسبة الروابط ذات التهجين sp^2 في الغشاء والتي هي أقل دوماً من نسبة الروابط ذات التهجين sp^3 . لذلك يمكن أن نعزو سلوك ثغرة الطاقة لعينات المجموعة A الموضح في الشكل (3) إلى عوامل أخرى مثل اختلاف درجة اللاترتيب في الأغشية واختلاف حجم عناقيد تكتلات الكربون ذي التهجين sp^2 . تتوافق معطيات المنحنيات الواردة في الشكل (5) مع معطيات الدراسات النظرية [16] القائمة على تحديد نواتج التذرية بناء على التصادمات بين مكونات مزيج البلازما والذي يرتبط بدوره بضغط الحجرة خلال عملية التوضيع.

يبين الشكلان (6 و 7) علاقة ثغرة الطاقة الضوئية مع نسب التهجين Z من أجل المجموعتين A و B. نلاحظ أن ثغرة الطاقة الضوئية تزداد مع النسبة Z، حيث يزداد معدل التغير من أجل القيم العالية للمقدار Z، نستنتج من ذلك ارتباط ثغرة الطاقة الضوئية ليس فقط بنسبة النيتروجين المندمج في الغشاء وإنما بطريقة ارتباط ذرات النيتروجين مع ذرات الكربون في الغشاء. نلاحظ أن النقطة الوحيدة الشاذة عن هذا السلوك تملك أعلى

قيمة للمقدار I_D/I_G مما يعني أن الترتيب في الغشاء يملك تأثيراً في سلوك ثغرة الطاقة للأغشية التي تملك قيمة عالية نسبياً للمقدار N/C . يمكن تفسير تزايد قيمة ثغرة الطاقة الضوئية مع تزايد المقدار Z بأن اندماج النيتروجين في الغشاء وارتباطه بالمواقع SP^2 يؤدي إلى زيادة تركيز الروابط $N-C(sp^2)$ على حساب الروابط $C-C(sp^2)$ التي تملك الكترونات π ذات مدى أوسع مما يؤثر في خصائص الامتصاص الضوئي.

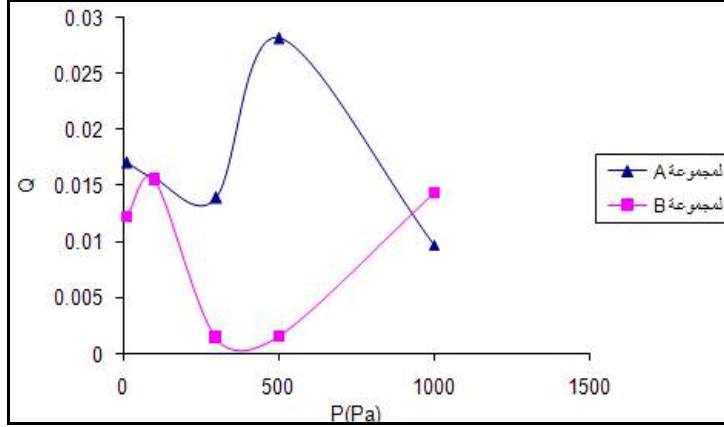


الشكل (6) تحولات ثغرة الطاقة بدلالة النسبة Z لعينات المجموعة A



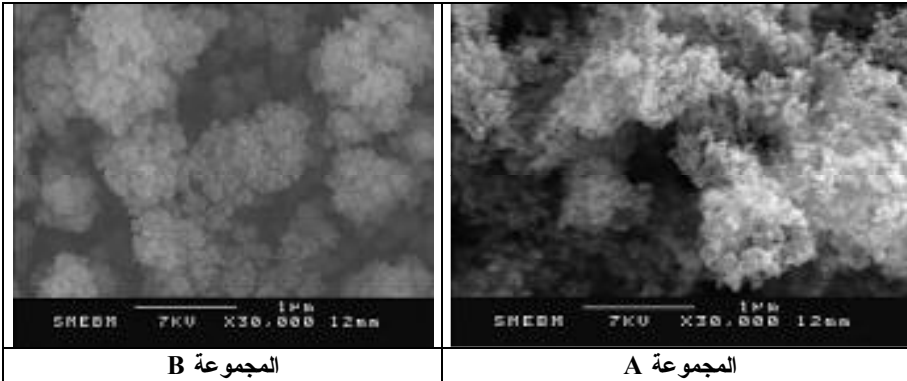
الشكل (7) تحولات ثغرة الطاقة بدلالة النسبة Z لعينات المجموعة B

قمنا بتقصي تأثير حجم عناقيد نكتلات N-C(sp²) في ثغرة الطاقة الضوئية انطلاقاً من حقيقة أن حجم عناقيد sp² يتناسب مع مقلوب عرض القمة G ومع النسبة I_D/I_G [13,14]، لذلك قمنا باعتماد النسبة بين هذين المقدارين والتي رمزنا لها بالرمز Q كمؤشر لحجم هذه العناقيد. يبين الشكل (8) تغيرات المقدار Q بدلالة الضغط من أجل نوعي العينات A و B.



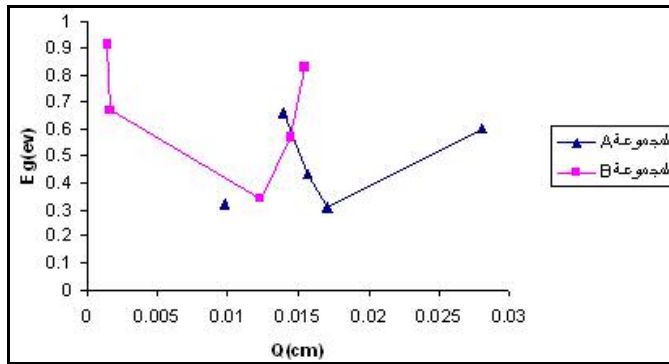
الشكل (8) تحولات المقدار Q بدلالة ضغط الترسيب

نلاحظ أن استخدام البلازما يؤدي إلى الحصول على عناقيد ذات مقاس أصغر مقارنة مع حالة استخدام النيتروجين الجزئي باستثناء الحالة المقابلة للضغط 1000Pa وهذا ما تؤيده الصور المأخوذة بالمجهر الإلكتروني (الشكل 9). كما نلاحظ تعاكس سلوك المقدار Q مع ازدياد الضغط في الحالتين.

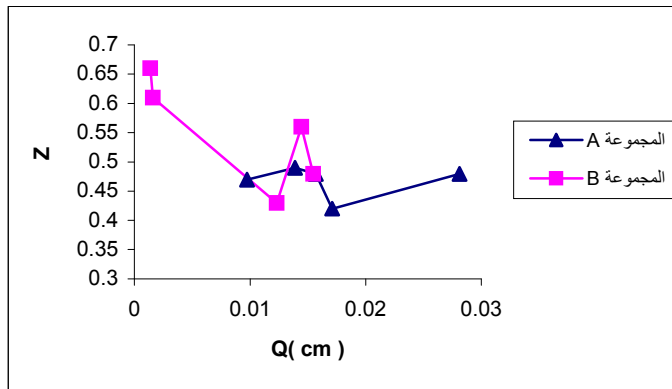


الشكل (9) الصور المأخوذة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح للعينات المحضرة عند الضغط 500 Pa.

يتضمن الشكل (10) تحولات ثغرة الطاقة بدلالة المقدار Q من أجل نوعي العينات A و B كما يتضمن الشكل 11 تحولات النسبة Z بدلالة المقدار Q. بالتدقيق في الشكل (10) نلاحظ اعتماد النشاط الضوئي للأغشية على حجم عناقيد sp^2 ، حيث تتناقص ثغرة الطاقة مع تزايد الحجم من أجل نوعي العينات حتى الوصول إلى قيمة محددة للمقدار Q والتي تخص حجماً محدداً للعنقود، تبدأ بعدها ثغرة الطاقة بالتزايد. تتعلق هذه القيمة المحددة للحجم أو للمقدار Q بطريقة التحضير حيث تمتلك مجموعتا العينات A و B نهايات صغرى مختلفة. وهذه النتيجة متوافقة مع التنبؤات النظرية [15] والتي تقترح سلوكاً لثغرة الطاقة مع حجم العناقيد مشابهاً لذلك الذي حصلنا عليه. نظراً لتناسب الحجم مع درجة اللاترتيب نستنتج أن هذه النهايات الصغرى تفصل بين العينات ذات نسب اللاترتيب المرتفعة والعينات ذات نسب اللاترتيب المنخفضة مما يعني أن تأثير درجة اللاترتيب في قيمة ثغرة الطاقة يتعلق بحجم عناقيد SP^2 .



الشكل (10) تحولات ثغرة الطاقة بدلالة المقدار Q



الشكل (11) النسبة Z بدلالة المقدار Q

نلاحظ بالمقارنة مع الشكل (11) وجود تشابه -إلى حد ما- في سلوك كل من Eg و Z مع تغير المقدار Q. إن النهايات الصغرى في الحالتين تقابل العينات ذات المحتوى الأقل من الروابط ذات التهجين sp^2 ، والعينات ذات المحتوى الأعلى من الروابط sp^2 تملك عناقيد ذات حجوم صغيرة كما أن النقطة الشاذة من المجموعة A تقابل العينة ذات درجة الترتيب الأعلى وهي قريبة من المنحنى الخاص بعينات المجموعة B التي تتميز بنسب ترتيب أعلى من عينات المجموعة A كما هو واضح في الشكل (10)؛ مما يعزز فكرة اعتماد النشاط الضوئي على مستوى الترتيب لهذه الأغشية المتعلقة بدرجة انتظام التوجهات الفراغية للروابط ذات التهجين sp^2 . نلاحظ أيضاً بالمقارنة مع معطيات الجدول (1) أن العينة ذات المقاس الأكبر لعناقيد sp^2 هي العينة التي تملك أعلى مستوى لا ترتيب من بين جميع العينات.

نلاحظ من الشكل (10) أن أعلى قيمتين لثغرة الطاقة والموافقتين للعينتين المحضرتين عند الضغط 300Pa من المجموعتين A و B تقابلان أخفض قيم للمقدار Q والذي يتناسب مع حجم عناقيد sp^2 كما تقابلان أعلى قيمتين للمقدار Z الذي يساوي إلى نسبة تركيز ذرات النيتروجين المرتبطة بذرات الكربون وفق التهجين sp^2 إلى التركيز الكلي لذرات النيتروجين المرتبطة بذرات الكربون في الغشاء وفق التهجينين sp^2 و sp^3 نستنتج من ذلك أن ازدياد الثغرة الطاقية وصولاً إلى قيمة عظمى يحدث بسبب ازدياد كثافة عناقيد sp^2 في الأغشية المحضرة.

النتائج

حاولنا في هذه الدراسة تبيان تأثير استخدام بلازما النيتروجين الميكروية بعد التوهج في قيمة الثغرة الطاقية لأغشية نتريد الكربون غير المتبلورة. حيث وجدنا أن استخدام البلازما يؤدي إلى زيادة قيمة ثغرة الطاقة لهذه الأغشية، فضلاً عن إمكانية الحصول على أغشية نتريد كربون بنسب تهجين مختلفة من خلال تغيير الضغوط المطبقة في أثناء التحضير. كما دلت النتائج التي حصلنا عليها على أن لكل من درجة اللاترتيب في الغشاء ونسبة الروابط ذات التهجين sp^2 وحجم وكثافة عناقيدها دوراً مهماً في تحديد آلية الامتصاص الضوئي. فضلاً عن ذلك وجدنا في هذه الدراسة أن طبيعة العلاقة بين ثغرة الطاقة الضوئية ودرجة اللاترتيب في أغشية نتريد الكربون التي تملك محتوى مرتفعاً نسبياً من النيتروجين تعتمد اعتماداً كبيراً على حجم عناقيد sp^2 وتركيزها فيها.

كلمة شكر

نود أن نشكر هيئة الطاقة الذرية ممثلة بالأستاذ الدكتور إبراهيم عثمان على التشجيع و الدعم الذي قدم خلال إنجاز هذا البحث. و أيضاً نخص بالشكر الدكتور بسام العبد الله من جامعة نانت -فرنسا على المساعدات القيمة التي قدمها لإنجاز هذا العمل.

REFERENCES

- [1] Y. Taki, T. Kitagawa, O. Takai, *Thin Solid Films* 304(1997)183.
- [2] H. Sjoström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J.E. Sundgren, *Thin Solid Films* 246 (1994) 103 .
- [3] S.R.P. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, B. Rafferty, L.M. Brown, J. Schwan, D.F. Franceschini, G. Mariotto, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2626.
- [4] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3482.
- [5] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
- [6] S.E. Rodil, W.I. Milne, J. Robertson, L.M. Brown, *Diamond and Related Mater.* 10 (2001) 1125.
- [7] F. Alibert et al. / *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 925–930 .
- [8] M. Rusop *et al* , *Surface Review and letters* ,11(6),559-562(2004).
- [9] J. Wei, P. Hing, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2812.
- [10] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. Part R* 37 (2002) 129.
- [11] S.E. Rodil , S. Muhl, S. Maca, A.C. Ferrari. *Thin Solid Films* 433 (2003) 119–125.
- [12] M. Rusop, A.M.M. Omer, S. Adhikari, S. Adhikary, H. Uchida, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 975–982 .
- [13] J.R. Shi, Y.J. Xu, J. Zhang, *Thin Solid Films* 483(2005) 169-174 .
- [14] A. Alkhawwam C. a, I. Jamaa, P. Goudmand, O. Dessaux, A. El Achari, P. Dhamelin-court, G. Patrat , *Thin Solid Films* 408 (2002) 15 -25.
- [15] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492.
- [16] C. Foissac et al , *Plasma Source Cci . Technol* .8(1999)603