



Original Research Article - Extended Abstract

Investigating of Structural Evolution of Diamond-Like Carbon Thin Film Applied by Ion Beam Deposition Technology under the Effect of Substrate Temperature

Saeid Mersagh Dezfali¹, Soheila Rouholahi², Seyed Hojatollah Hosseini^{3*}, Karim Zangeneh Madar⁴, Mohammad Reza Ebrahimi Fordoei²

¹ Ph. D. Student, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

² M. Sc., Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: nshosseini@mut.ac.ir (S. H. Hosseini)

Paper History:

Received: 2022-07-06

Revised in revised form: 2022-08-11

Scientific Accepted: 2022-09-08

Keywords:

Ion Beam Deposition,
Substrate Temperature,
Sp³ Bond,
Diamond-Like Carbon

Abstract The substrate temperature plays an important role in the mobility of carbon species as well as the formation and growth mechanism of the amorphous carbon layers with diamond-like characteristics. The amorphous carbon structure can be transformed into the diamond- and graphite-like structure under the effect of substrate temperature. Given that, this study aimed to investigate the structural evolution of the diamond-like carbon coating followed by changing the substrate temperature through the radio frequency direct ion beam deposition. In this regard, the substrate temperature values were obtained as 80, 110, and 140 °C for the deposition of DLC coatings. Raman and X-Ray Spectroscopy (XPS) analyzes were done to evaluate the structure and chemical composition of the coatings. To further investigate the thickness and roughness of the applied coatings, Atomic Force Microscopy (AFM) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) were used. According to the results, the lowest roughness value of the diamond-like carbon coating surface was obtained at the substrate temperature of 110 °C. In addition, the lowest value of I_D/I_G and the highest amount of sp³ bonding were obtained at the same substrate temperature.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233>

URL: https://www.jamt.ir/article_156378.html

1. INTRODUCTION

DLC is a metastable allotrope of carbon composed of a mixture of sp³- and sp²-hybridized carbon, which is incorporated into an amorphous matrix. Depending upon the DLC chemical composition, two types of layers can be identified: hydrogenated and hydrogen-free DLC. The hydrogenated films are deposited from the hydrocarbon sources [1, 2], or in the presence of hydrogen gas, and this deposition process can contain up to producing 60 % hydrogen. The factors that play key roles in determining the structural characteristics and properties of the DLC layers are the percentage of sp³ bonds, clustering of sp² phase, orientation and graphitic ordering of sp² clusters, and amount of hydrogen or other elements in the layer composition. Diamond-Like Carbon (DLC) coatings have received notable attention in different sectors such as aerospace, automotive, and medical industries owing to their ideal tribological characteristics such as high hardness, low wear rates, low friction coefficient, and chemical inertness [1-3]. Among these, coatings created through the ion beam deposition process enjoy unique practical advantages such as high adhesion among the applied layers, in-situ cleaning, control of residual stress resulting from controlling the parameters, increased density of the

layers, control of the grain structure, and low deposition temperatures. The structure of the diamond-like carbon layers is affected by the coating process while achievement of the optimal parameters through any process is of great importance. For this reason, this study evaluated the effect of the substrate temperature on the structural evolutions of the diamond-like carbon coating by the radio frequency ion beam deposition process.

2. MATERIALS AND METHODS

AA5083 Al alloy was used as the substrate in this study. The samples were polished using different grades of grinding papers (from #80 to #3000) followed by washing in an ultrasonic bath for 20 min at 40 °C and 40 kHz in acetone. For the deposition of diamond-like thin carbon layers, the ion beam deposition process with a radio frequency source was used. Methane gas (CH₄) with 99.99 % purity was used as the hydrocarbon precursor for the deposition of the diamond-like carbon coatings.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The substrate temperature affects both mobility and kinetic energy of carbon particles and species and

Please cite this article as: Mersagh Dezfali, S., Rouholahi, S., Hosseini, S. H., Zangeneh Madar, K., Ebrahimi Fordoei, M. R., "Investigating of structural evolution of diamond-like carbon thin film applied by ion beam deposition technology under the effect of substrate temperature", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 31-42. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233>).



provide the conditions for subsurface penetration that leads an increase in the formation of sp^3 bonds in the structure. However, the substrate temperature can exhibit an opposite behavior and transform the structure into a graphite-like one. The results of the Raman analysis for the DLC coatings with substrate temperature variations are shown in Figure 1. According to the results, at the substrate temperature of 110 °C, the I_D/I_G ratio is equal to 0.62 while in the temperature range of 80-140 °C, it has a lower value. In addition, the position of the G peak at 110 °C is lower than that at two other temperatures. Based on the results, it can be concluded that at 110 °C, the amount of sp^3 bonds

increased, and the structure was transformed into the diamond-like one. In fact, the ions and atoms in the subsurface growth exhibited a better performance at the substrate temperature of 110 °C than that at the two other temperatures. At the substrate temperature of 140 °C, due to the greater mobility of the incident ions, the particles and carbon species moved from the subsurface positions to the higher layers, thus enhancing the formation of sp^2 bonds. On the contrary, at 80 °C, due to the lower temperature of the substrate, the ions had less penetrating power for the subsurface growth, hence the reduction of sp^3 bonds.

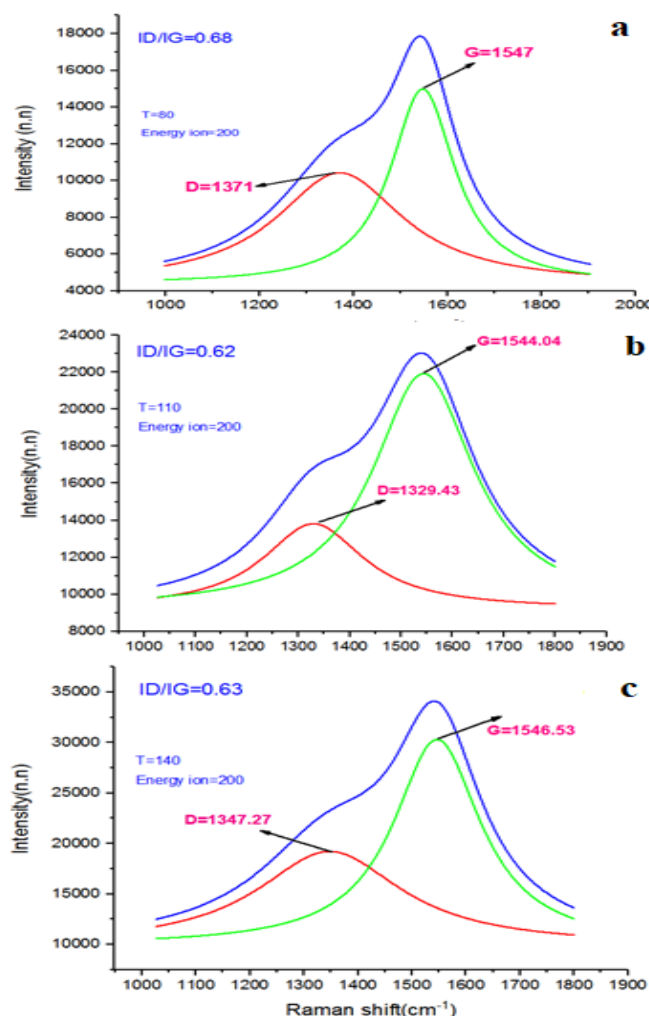


Figure 1. Raman spectrum of DLC films in substrate temperature: a) 80 °C, b) 110 °C and c) 140 °C

4. CONCLUSION

In this research, the effect of the substrate temperature on the structural evolution of diamond-like carbon coatings through the ion beam deposition process was investigated. The results of Raman analysis showed the lowest I_D/I_G ratio in the diamond-like carbon coating at the substrate temperature of 110 °C.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude and appreciation to the officials to the Vacuum lab in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

REFERENCES

- Robertson, J., "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering, R: Reports*, Vol. 37, No. 4-6, (2002), 129-281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
- Ferrari, A. C., Robertson, J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review, B*, Vol. 61, No. 20, (2000), 14095-14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- Lifshitz, Y., Lempert, G. D., Grossman, E., "Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy", *Physical Review Letters*, Vol. 72, No. 17, (1994), 2753-2756. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2753>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تحولات ساختاری لایه نازک کربن شبه‌الماس ایجاد شده توسط فناوری رسوب‌دهی پرتو یونی تحت تأثیر دمای زیرلایه

سعید مرساق دزفولی^۱، سهیلا روح‌الهی^۲، سید حجت‌اله حسینی^{۳*}، کریم زنگنه‌مدار^۴، محمدرضا ابراهیمی فردوئی^۲

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، تهران، ایران

^۲ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، تهران، ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، تهران، ایران

^۴ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۱۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۵/۲۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۶/۱۷

کلیدواژه‌ها:

رسوب‌دهی پرتو یونی،

دمای زیرلایه،

پیوند sp^3

کربن شبه‌الماس

چکیده دمای زیرلایه نقش مهمی در تحرک گونه‌های کربنی و سازوکار رشد و تشکیل لایه کربن آمورف با مشخصه شبه‌الماسه دارد. ساختار کربن آمورف تحت تأثیر دمای زیرلایه می‌تواند به سمت ساختار شبه‌الماسه و شبه‌گرافیت تغییر کند. از این رو در پژوهش حاضر، تغییرات ساختاری پوشش کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پارامتر دمای زیرلایه جهت لایه‌نشانی پوشش کربن شبه‌الماس، مقادیر ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. جهت ارزیابی ساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌های ایجادشده تحت تأثیر دمای زیرلایه، از آنالیزهای طیف‌سنجی رامان و فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS) و برای ارزیابی ضخامت و زبری سطح پوشش‌های اعمالی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. مطابق با نتایج، کمترین مقدار زبری سطح پوشش کربن شبه‌الماس، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. همچنین کمترین مقدار I_D/I_G و بیشترین میزان پیوند sp^3 در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس بدست آمد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233> URL: https://www.jamt.ir/article_156378.html

۱- مقدمه

با مقدار هیدروژن ۱۰ تا ۴۰ درصد، کربن آمورف هیدروژنه تتراهدرا (ta-C:H) با درصد بالایی از پیوندهای sp^3 (۷۰ درصد) و مقدار کم هیدروژن، کربن آمورف عاری از هیدروژن (a-C) که حاوی مقدار زیادی پیوندهای sp^2 می‌باشد و کربن آمورف تتراهدرا (ta-C) با درصد بالایی از پیوندهای C-C به شکل sp^3 (تا ۹۰ درصد). در شکل (۱) طرحواره‌ای از ساختارهای مختلف کربن و کربن آمورف به صورت یک نمودار سه‌تایی نمایش داده شده است. این نمودار براساس سه پارامتر: پیوند sp^3 ، پیوند sp^2 و هیدروژن تعریف شده است [۱].

کربن شکل‌ها و دگرشکل‌های^۱ مختلفی مانند گرافیت، الماس و کربن آمورف دارد. آنچه سبب شده تا کربن دارای شکل‌های متفاوتی باشد، نحوه آرایش اتمی در ساختار و نوع پیوند میان اتم‌های آن است. یکی از ساختارهای کربن که ترکیبی از پیوندهای الماسه و گرافیت دارد، کربن آمورف است. کربن آمورف با درصد بالایی از پیوندهای نیمه‌پایدار sp^3 (الماسه)، کربن شبه‌الماس^۲ (DLC) نامیده می‌شود [۱ و ۲]. کربن شبه‌الماس انواع مختلفی دارد مانند: کربن آمورف هیدروژنه (a-C:H)

^۱ Allotrope

^۲ Diamond-Like Carbon

*عهده دار مکاتبات: سید حجت‌اله حسینی

نشانی: تهران، تهران، ایران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، تلفن: ۰۹۱۲-۶۱۰۱۹۸۷، دورنگار: -

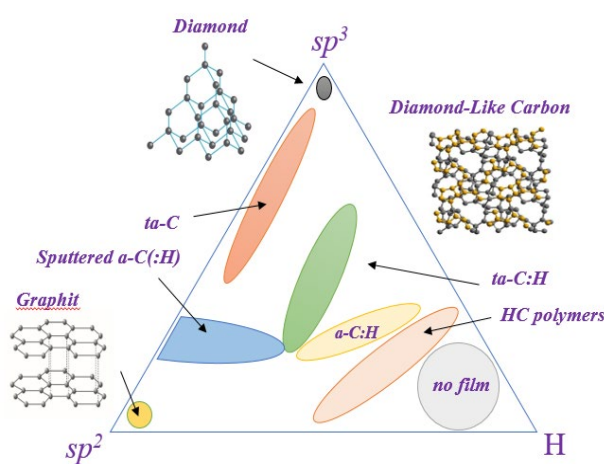
پیام‌نگار: nnshosseini@mut.ac.ir

پیوندهای sp^3 می‌شود، فرایند فیزیکی بمباران یونی می‌باشد [۱]. تاکنون سازوکارهای مختلفی برای نحوه تشکیل پیوند sp^3 و رشد لایه کربن آمورف ارائه شده است. اولین مدل پیشنهادی، مدل لیف‌شیتز^۵ است. او مشاهده کرد که رشد لایه‌های کربن شبه‌الماس به صورت زیرسطحی بوده و پیشنهاد کرد که پایه‌های sp^3 از طریق جابجایی ترجیحی پایه‌های sp^2 به وجود می‌آیند [۷]. در ادامه رابرتسون این مدل را توسعه داد و پیشنهاد کرد که سازوکار ایجاد پیوندهای sp^3 در ساختار کربن شبه‌الماس، از طریق رشد زیرسطحی در یک حجم محدود و با افزایش شبه‌پایدار چگالی می‌باشد [۱ و ۲]. توصیف سازوکار تشکیل لایه در مقیاس اتمی در فرایند لایه‌نشانی به این شرح است که گونه‌های یونی و اتمی در یک انرژی معین، توانایی نفوذ در سطح لایه را داشته و به زیر سطح نفوذ می‌کنند که مقدار انرژی لازم جهت انجام نفوذ، انرژی آستانه یا E_p نامیده می‌شود. انرژی مطرح شده دیگر، انرژی آستانه جابه‌جایی نفوذ یا E_d است که حداقل انرژی لازم برای یک یون برخوردکننده می‌باشد. به علاوه، سطح جامد به عنوان یک سد پتانسیل جاذب با ارتفاع E_B (انرژی پیوند سطحی) محسوب می‌شود؛ به این معنا که مانند انرژی پیوند سطحی عمل می‌کند. هنگام وارد شدن یک یون به داخل سطح این پتانسیل، انرژی جنبشی آن به اندازه E_B افزایش می‌یابد. بنابراین انرژی آستانه نفوذ در رابطه با یون‌های آزاد از رابطه زیر بدست می‌آید [۱، ۲ و ۸]:

$$E_p \approx E_d - E_B$$

حال چنانچه برخورد یون‌های کربن را با سطح کربن آمورف در نظر بگیریم، یون با انرژی کم، قدرت نفوذ به سطح را نخواهد داشت. در این صورت فقط به سطح متصل شده و در کمترین سطح انرژی یعنی sp^2 باقی خواهد ماند. اگر انرژی یون مقداری بالاتر از E_p باشد، این احتمال وجود دارد که یون به داخل سطح نفوذ کرده و وارد یک موقعیت زیرسطحی شود. نفوذ یون به داخل سطح، سبب افزایش چگالی موضعی شده و بنابراین پیوند موضعی اطراف آن اتم، بر طبق چگالی جدید اصلاح خواهد شد. بر طبق مدل گفته شده، در طی فرایند لایه‌نشانی، نفوذ

پوشش‌های کربن شبه‌الماس به دلیل دارا بودن مشخصه‌های تریبولوژیکی ایده‌آل همانند سختی بالا، نرخ سایش و ضریب اصطکاک پایین و خنثایی شیمیایی، مورد توجه صنایع مختلفی از جمله صنایع هوافضا، خودروسازی و صنایع پزشکی قرار دارند [۴-۱]. عواملی که در تعیین مشخصه‌های ساختاری و خواص لایه‌های کربن شبه‌الماس نقش بسزایی دارند عبارت‌اند از: ۱- درصد پیوندهای sp^3 ، ۲- خوشه‌ای شدن فاز sp^2 ، ۳- جهت‌گیری و نظم گرافیتی خوشه‌های sp^2 و ۴- مقدار عنصر هیدروژن یا عناصر دیگر در ترکیب لایه [۱].



شکل ۱. طرحواره‌ای از نمودار سه‌تایی ساختارهای مختلف کربن آمورف [۱]

لایه‌نشانی پوشش‌های کربن شبه‌الماس توسط روش‌های مختلفی از جمله رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار^۱ (CVD)، کندوپاش^۲، رسوب‌دهی لیزر پالسی^۳ (PLD)، رسوب‌دهی پرتو یونی^۴ (IBD) و ... انجام می‌شود [۵ و ۶]. در این میان، فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی از مزایای متعددی برخوردار است. دمای پایین رسوب‌دهی، عدم تغییر خواص در زیرلایه، چسبندگی بالای پوشش به زیرلایه، تکرارپذیری، ایجاد فصل مشترک قوی و بدون گرادین در ترکیب شیمیایی و امکان رسیدن به دانسیته بالا در پوشش و ... از مزایای این فرایند است. همچنین در لایه‌های کربن آمورف با ویژگی‌های شبه‌الماسه، نیاز است تا در فرایند لایه‌نشانی، حداکثر پیوندهای کربن-کربن به صورت sp^3 در ساختار ایجاد شود. فرایند لایه‌نشانی که سبب تقویت

^۴ Ion Beam Deposition

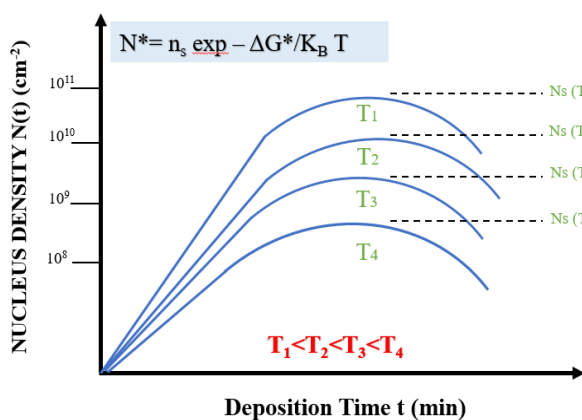
^۵ Lifshitz

^۱ Chemical Vapor Deposition

^۲ Sputtering

^۳ Pulsed Laser Deposition

زیرلایه و لایه تشکیل شده برخورد می‌کنند، در صورتی که دمای زیرلایه بالا باشد، گونه‌ها و ذرات رسیده به سطح، فرصت کافی را برای تغییر موقعیت دارند و زمان بیشتری را جهت تشکیل جوانه پایدار مصرف می‌کنند. در این صورت چگالی جوانه‌زنی، پایین خواهد بود؛ اما در دمای پایین زیرلایه، ذرات و گونه‌های برخوردی جهت جوانه‌زنی، فرصت کافی را برای تغییر موقعیت نخواهند داشت و بنابراین تشکیل جوانه‌های پایدار، سریع‌تر صورت گرفته و افزایش جوانه‌های پایدار در کنار هم، منجر به افزایش چگالی لایه می‌شود. این پدیده در لایه‌های کربن آمورف می‌تواند منجر به تقویت و تشکیل پیوندهای sp^3 شود.



شکل ۲. نمودار چگالی جوانه‌زنی با زمان و دمای زیرلایه [۱۲]

دمای زیرلایه نقش مهمی در ماهیت (sp^2/sp^3) لایه کربن آمورف و در نتیجه ارتباط مستقیم با سختی پوشش ایجاد شده دارد. تأثیر دمای زیرلایه بر ساختار لایه‌های کربن شبه‌الماس در فرایندهای رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار، بیشتر توسط فرایندهای قوس کاتدی و کندوپاش و یا به صورت بسیار اندک توسط فرایندهای ترکیبی با کمک پرتو یونی گزارش شده است که بیشتر اوقات بر روی زیرلایه‌های فولادی و یا سیلیکونی اعمال شده و گزارشی مبنی بر تأثیر دمای زیرلایه بر ساختار پوشش کربن شبه‌الماس توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مستقیم، ارائه نشده است. در این میان آلایژ آلومینیوم AA5083 در بین آلایژهای سری 5000، بالاترین خواص مکانیکی را دارد. این آلایژ به دلیل سختی و مقاومت به سایش کم به صورت محدود در کاربردهای تریبولژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین در این پژوهش به مطالعه تأثیر دمای زیرلایه بر تحولات ساختاری لایه‌های کربن شبه‌الماس توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مستقیم بر روی آلایژ آلومینیوم AA5083 پرداخته شده است که

یون‌های پرانرژی به لایه‌های سطحی و ورود آن‌ها به پایه‌های درون شبکه‌ای زیرسطحی، سبب افزایش شبه پایدار چگالی می‌شود که این امر به نوبه خود سبب افزایش پیوندهای sp^3 در ساختار خواهد شد. در واقع میزان پیوندهای sp^3 در لایه کربن آمورف از فرایند کشت زیرسطحی (رشد زیرسطحی) ناشی می‌شود که این امر وابسته به انرژی یون‌هاست [۱ و ۸]. در این میان، دمای زیرلایه نقش بسیار مؤثری در نحوه رشد و تشکیل لایه کربن آمورف دارد و می‌تواند در بهبود و یا تخریب لایه، نقش مؤثری داشته باشد. دمای زیرلایه حرکت و انرژی جنبشی اتم‌ها و گونه‌های تبخیری را تغییر داده و عملکرد آن به صورتی است که در دماهای پایین، به دلیل تحرک کمتر اتم‌ها، قدرت نفوذ کمتر بوده و اتم‌ها فقط توانایی چسبیدن به سطح لایه را دارند. با افزایش دمای زیرلایه، توانایی نفوذ به لایه‌های زیرین، به دلیل زیاد بودن انرژی و تحرک اتم‌ها بیشتر خواهد شد و بر طبق مدل کشت زیرسطحی، تعداد اتم‌های کربن در نواحی زیرسطحی افزایش می‌یابد [۹ و ۱۰]؛ بدین ترتیب اتم‌های نفوذکننده به زیر سطح، شرایط مناسبی را جهت تشکیل پیوندهای sp^3 به دست می‌آورند. در چنین موقعیتی با ایجاد پیوندهای sp^3 ، ساختار با افزایش شبه پایدار چگالی مواجه شده و در نهایت لایه نازک متراکمی از هیبریداسیون‌های sp^3 ایجاد می‌شود. در دماهای خیلی بالاتر، حرکت اتم‌های کربن به دام افتاده در موقعیت‌های زیرسطحی افزایش می‌یابد. در این مرحله تحرک زیاد گونه‌ها سبب بازگشت اتم‌ها یا واهلش اتم‌ها به سطح شده (واهلش به معنای بازگشت یک سیستم از حالت تحریک شده به حالت تعادل است) و فرایند رشد سطحی دنبال خواهد شد. در نهایت ساختاری که ایجاد می‌شود یک ساختار شبه گرافیت خواهد بود [۱۱]. مطابق تحقیقات، مشاهده شده که افزایش دمای زیرلایه، منجر به تقویت پیوندهای sp^2 در ساختار پوشش کربن شبه‌الماس می‌شود [۹ و ۱۰]؛ اما فرض بر این است که در دماهای پایین زیرلایه، تحرک پذیری گونه‌های کربنی پایین بوده و اگر $E_{ion} > E_p$ باشد، گونه‌ها در موقعیت‌های زیرسطحی به دام افتاده و در نتیجه، هم‌زمان با تشکیل فیلم غنی از پیوندهای sp^3 از طریق رشد زیرسطحی، چگالی افزایش می‌یابد [۷]. این پدیده می‌تواند با چگالی جوانه‌زنی نیز در تشابه و ارتباط باشد که در شکل (۲) در قالب یک نمودار نشان داده شده است [۱۲]؛ بر این اساس، زمانی که گونه‌های تبخیری دارای انرژی، به سطح

پوشش‌ها از آنالیزهای رامان و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس^۱ (XPS) و برای ارزیابی ضخامت و زبری سطح پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FESEM) و نیروی اتمی^۳ (AFM) استفاده شد.

جدول ۱. مقادیر پارامترهای لایه‌نشانی در فرایند رسوب‌دهی پرتو

یونی

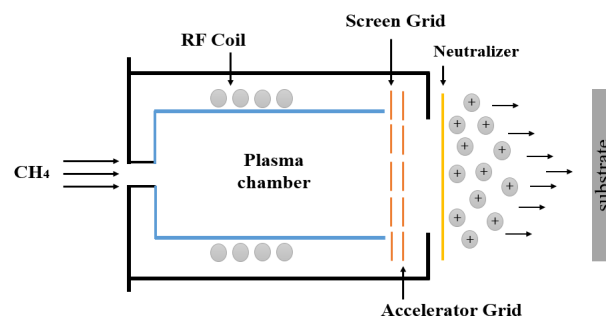
انرژی یون (الکترون ولت)	دمای زیرلایه (درجه سلسیوس)	زمان رسوب‌دهی (دقیقه)	نرخ شار گاز CH ₄ (sccm)	نمونه
۲۰۰	۸۰	۶۰	۱۸	DLC1
۲۰۰	۱۱۰	۶۰	۱۸	DLC2
۲۰۰	۱۴۰	۶۰	۱۸	DLC3

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز رامان

در این بخش متأثر از تغییر دمای زیرلایه، به بررسی تغییر پیوندهای sp^2 و sp^3 ، پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G ^۴ (FWHM) و مقدار I_D/I_G پرداخته شده است. مقدار نسبت پیوندهای sp^2/sp^3 می‌تواند خواص پوشش کربن شبه‌الماس از جمله چگالی و سختی را تحت تأثیر قرار دهد. پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G (FWHM) نیز مربوط به نظم ساختاری پوشش است. این پارامتر و موقعیت قله G ، بی‌نظمی موجود در ساختار پوشش کربن شبه‌الماس را نشان می‌دهد که ناشی از تغییر زوایا و اعوجاج در طول پیوندهاست. افزایش موقعیت قله G همواره به معنی افزایش بی‌نظمی است [۱ و ۲]. نتایج حاصل از آزمون رامان برای پوشش‌های کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه، در شکل (۴) نشان داده شده است. منحنی‌های طیف رامان با استفاده از تابع لورنتس برازش شده و دو قله G و D از یکدیگر تفکیک شده‌اند. مطابق منحنی‌ها، مشاهده می‌شود که با تغییر دمای زیرلایه، موقعیت قله G و مقدار I_D/I_G دچار تغییر می‌شود. باتوجه به نتایج، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار I_D/I_G (برابر با ۰/۶۲) و همچنین موقعیت قله G نسبت به

در پژوهش‌های پیشین مورد ارزیابی قرار نگرفته است. طرحواره‌ای از این فرایند، در شکل (۳) نشان داده شده است. عملکرد لایه‌نشانی توسط پرتو یونی مستقیم، به صورت تولید و استخراج یون است. 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. برای بسیاری از کاربردهای چشمه یون، پلاسما در فشار حدود 10^{-3} تا 10^{-4} میلی‌بار ایجاد می‌شود. یون‌های تولیدشده به کمک یک سامانه استخراج الکتروستاتیک، شامل چند توری فلزی که در فواصل و پتانسیل‌های مشخصی نسبت به هم قرار دارند، از پلاسما استخراج شده و تحت تأثیر این اختلاف پتانسیل‌ها شتاب می‌گیرند و به صورت پرتو یون درمی‌آیند. به طور کلی یک چشمه یون از سه بخش اصلی: چشمه پلاسما، سامانه استخراج و خنثی‌ساز تشکیل شده است.



شکل ۳. طرح‌واره‌ای از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مستقیم (IBD)

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از آلیاژ آلومینیوم AA5083 به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها توسط سنباده‌های شماره ۸۰ تا ۳۰۰۰ صیقل یافتند و سپس در حمام التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه با دمای ۴۰ درجه سلسیوس و بسامد ۴۰ کیلوهرتز در محلول استون شستشو داده شدند. جهت رسوب‌دهی لایه‌های نازک کربن شبه‌الماس از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی با منبع رادیو فرکانس و از گاز متان (CH_4) با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان پیش ماده هیدروکربنی پوشش‌های کربن شبه‌الماس، استفاده شد. در جدول (۱) مقادیر پارامترهای فرایندی آورده شده است. پس از اعمال پوشش‌های کربن شبه‌الماس، جهت ارزیابی ساختار پیوندی

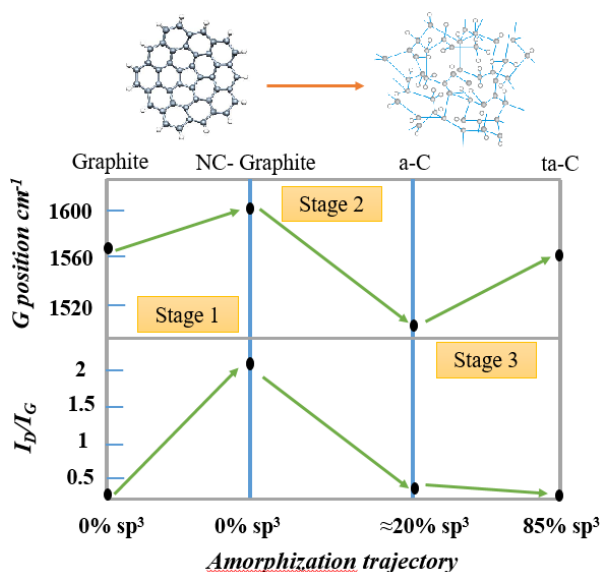
³ Atomic Force Microscope

⁴ Full Width at Half Maximum

¹ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

² Field Emission Scanning Electron Microscope

پیش رفته است. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار نسبت I_D/I_G و موقعیت قله G نسبت به دو دمای دیگر کاهش یافته است؛ در واقع با توجه به مدل سه مرحله‌ای می‌توان گفت مقدار پیوندهای sp^3 در ساختار این لایه افزایش یافته است. علت این امر براساس مدل کشت زیرسطحی، این است که در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، شرایط نفوذ به زیر سطح و رشد زیرسطحی، بهبود یافته و تشکیل پیوندهای sp^3 بیشتری را در ساختار نتیجه داده است.

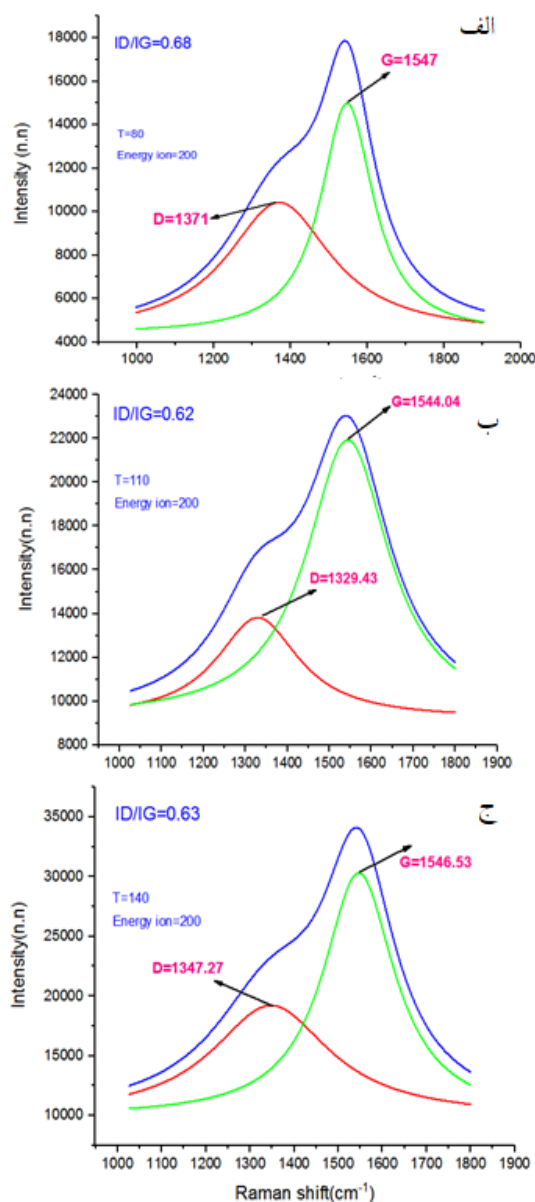


شکل ۵. طرحواره روند تغییرات ساختاری گرافیت به کربن

شبه‌الماس [۱]

باتوجه به مدل سه مرحله‌ای نیز می‌توان نتیجه گرفت که در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار پیوندهای sp^3 افزایش یافته و ساختار به سمت ساختار شبه‌الماسه پیش رفته است؛ در واقع در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس نسبت به دو دمای دیگر، عملکرد یونها و اتم‌ها در رشد زیرسطحی بهتر بوده است. در دمای زیرلایه ۱۴۰ درجه سلسیوس، ذرات و گونه‌های کربن به دلیل تحرک بیشتر یون‌های برخوردی، از موقعیت‌های زیرسطحی به لایه‌های بالاتر انتقال یافته و تشکیل پیوندهای sp^2 را تقویت کرده‌اند. در دمای ۸۰ درجه سلسیوس نیز به دلیل پایین بودن دمای زیرلایه، یونها قدرت نفوذ کمتری جهت رشد زیرسطحی داشته و ذرات در موقعیت‌های سطحی سبب تقویت پیوندهای sp^2 و کاهش پیوندهای sp^3 در ساختار پوشش کربن شبه‌الماس شده‌اند.

دو دمای ۸۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس کمتر است. تأثیر دمای زیرلایه بر ساختار پوشش کربن شبه‌الماس را می‌توان با مدل رشد زیرسطحی و همچنین مدل سه مرحله‌ای پیشنهاد شده توسط فراری^۱ توضیح داد [۱ و ۱۳]. در شکل (۵)، مدل سه مرحله‌ای از روند تغییرات ساختاری گرافیت به کربن شبه‌الماس به صورت طرحواره نشان داده شده است.

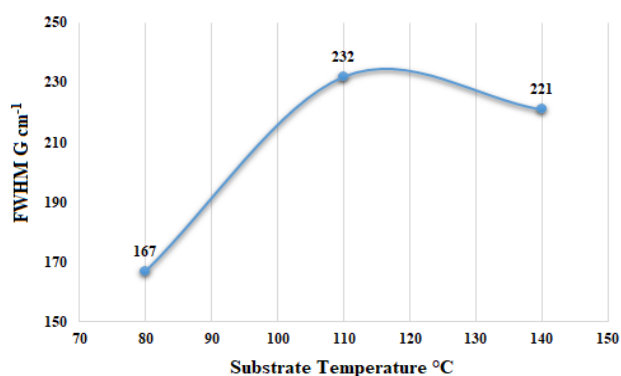


شکل ۴. طیف رامان پوشش‌های کربن شبه‌الماس (DLC) با دمای

زیرلایه: الف) ۸۰، ب) ۱۱۰ و ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس

در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس، مقدار I_D/I_G و نیز موقعیت قله G نسبت به دو دمای دیگر بالاتر است. حال بر طبق مدل سه مرحله‌ای می‌توان گفت که ساختار به سمت گرافیت شدن

مقادیر $FWHM(G)$ پوشش‌های کربن شبه‌الماس با دمای زیرلایه ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس در شکل (۷) نشان داده شده است. باتوجه به داده‌های بدست‌آمده، کمترین مقدار $FWHM(G)$ مربوط به دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس است که برابر با 167 cm^{-1} می‌باشد که نشانه کاهش بی‌نظمی و حضور خوشه‌های sp^2 بی‌نقص و عاری از تنش در ساختار است. در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G برابر با 232 cm^{-1} می‌باشد که بیشترین مقدار نسبت به دو دمای دیگرست. در واقع با پهن شدن قله G ، ساختار پوشش به سمت ساختاری بی‌نظم‌تر پیش رفته است.



شکل ۷. تغییرات مقدار پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G در طیف رامان لایه‌های کربن شبه‌الماس برحسب دمای زیرلایه

۳-۲- نتایج آنالیز XPS

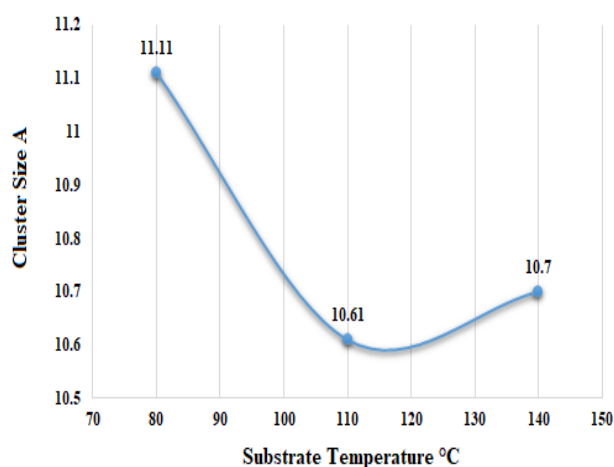
نتایج مربوط به آنالیز XPS پوشش‌های کربن شبه‌الماس در دماهای مختلف در شکل (۸) نشان داده شده است. پیک‌های $C1s$ و $O1s$ نشان‌دهنده وجود عناصر کربن و اکسیژن در لایه‌های تشکیل‌شده کربن شبه‌الماس است. مقدار عنصر کربن و اکسیژن در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس تقریباً برابر با ۷۹ و ۱۴ درصد، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس برابر با ۷۶ و ۱۷ درصد و در دمای زیرلایه ۱۴۰ درجه سلسیوس برابر با ۷۷ و ۱۴ درصد می‌باشد. موقعیت قله $C1s$ برای دماهای ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس به ترتیب در مقادیر 284.74 ، 284.78 و 284.66 الکترون‌ولت و موقعیت قله $O1s$ در همین دماها به ترتیب در 532.27 ، 532.05 و 532.25 الکترون‌ولت قرار گرفته است.

همچنین مقدار $FWHM(C1s)$ با تغییرات دمای زیرلایه در شکل (۹) نشان داده شده است.

با دستیابی به مقدار نسبت I_D/I_G از آنالیز رامان، می‌توان برای محاسبه اندازه خوشه‌های گرافیتی sp^2 در لایه‌های کربن شبه‌الماس (DLC) از رابطه زیر استفاده کرد [۱ و ۱۳]:

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

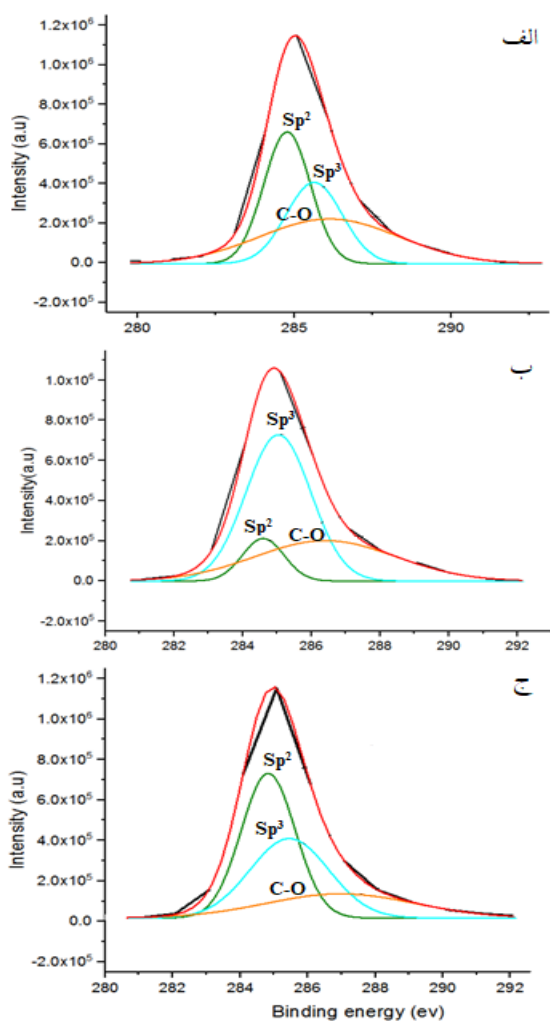
در این رابطه L اندازه خوشه‌های گرافیتی و $C(\lambda)$ یک عدد ثابت برابر با 0.0055 است. اندازه خوشه‌های گرافیتی در پوشش‌های کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه، محاسبه شده و نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه خوشه‌ها یا جوانه‌ها در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، نسبت به دو دمای ۸۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس کمتر است؛ چرا که در این شرایط لایه‌نشانی، رشد زیرسطحی، مانع از رشد خوشه‌های گرافیتی شده است. مقدار خوشه‌های گرافیتی در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس بزرگ‌تر است؛ در واقع در این دما ساختار به سمت گرافیت شدن در حال پیشروی بوده و اندازه خوشه‌های گرافیت بزرگ‌تری را منجر شده است.



شکل ۶. اندازه خوشه‌های گرافیتی لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس

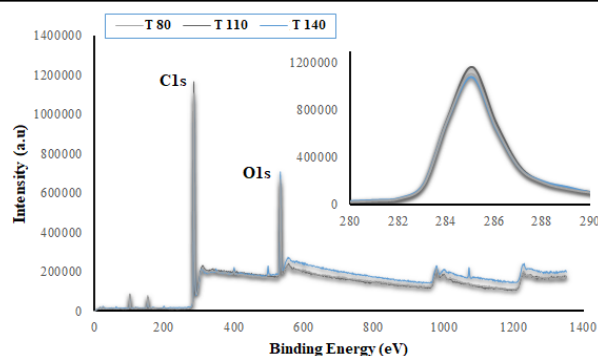
پارامتر مهم دیگر در طیف رامان، پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G ($FWHM$) است که به نظم ساختاری ناشی از زاویه و طول پیوند وابسته است. کاهش $FWHM$ قله G ، نشانه کاهش درجه آمورف شدن و افزایش نظم لایه‌هاست. حضور خوشه‌های sp^2 بدون نقص و عاری از تنش موجب کاهش در $FWHM(G)$ طیف رامان لایه‌های کربن شبه‌الماس می‌شود [۱ و ۱۳].

به‌ترتیب برابر با ۵۶ و ۱۰ درصد است و مقدار پیوندهای C-O نیز ۳۳ درصد می‌باشد. همچنین در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس مقادیر سه پیوند sp^3 ، sp^2 و C-O به‌ترتیب برابر با ۴۴، ۳۵ و ۲۰ درصد است؛ ازاین‌رو، بیشترین مشخصه‌های شبه‌الماسه در ساختار لایه کربنی، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود.

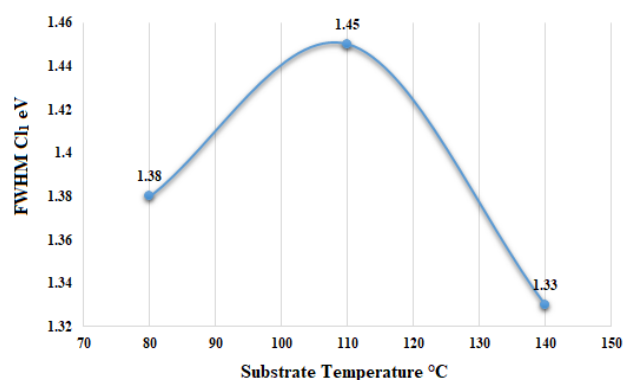


شکل ۱۰. تجزیه قله C1s برای پوشش‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: الف) ۸۰، ب) ۱۱۰ و ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس

در راستای تطابق نتایج بدست‌آمده از آنالیزهای رامان و XPS، تغییرات اندازه خوشه‌های گرافیتی و مقدار sp^2/sp^3 برحسب دمای زیرلایه در شکل (۱۱) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه خوشه‌های گرافیتی رابطه مستقیمی با نسبت sp^2/sp^3 دارد و بیشترین مقدار نسبت sp^2/sp^3 در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود [۱۳]. بنابراین باتوجه به رابطه $\frac{ID}{IG} = \frac{sp^2}{sp^3}$ ، می‌توان گفت که اندازه خوشه‌ها در این دما بزرگ‌تر است.



شکل ۸. طیف XPS لایه‌های DLC در دماهای مختلف زیرلایه

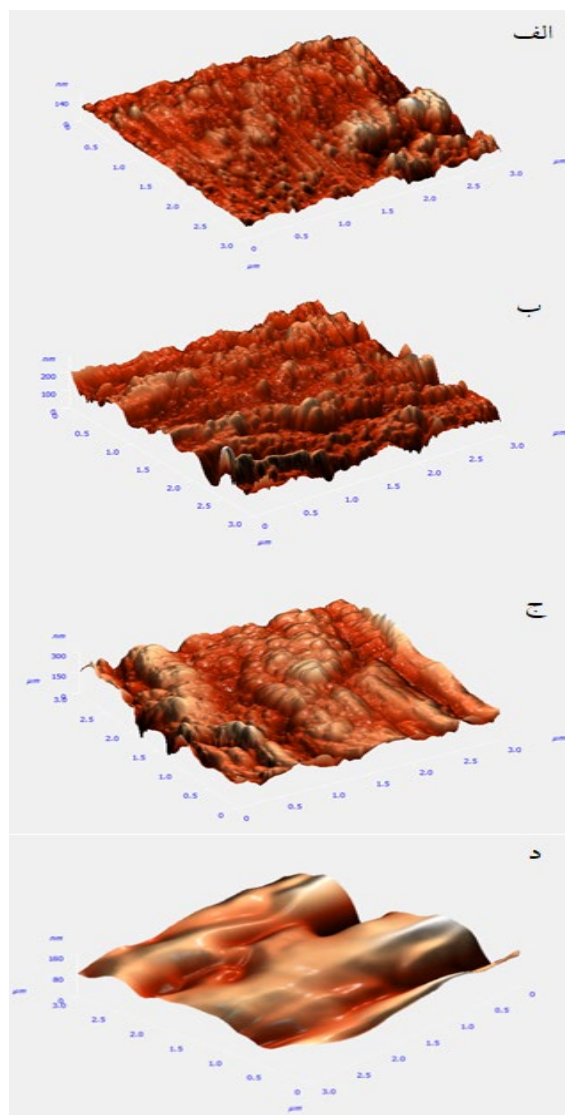


شکل ۹. تغییرات مقدار FWHM (C1s) با دمای زیرلایه

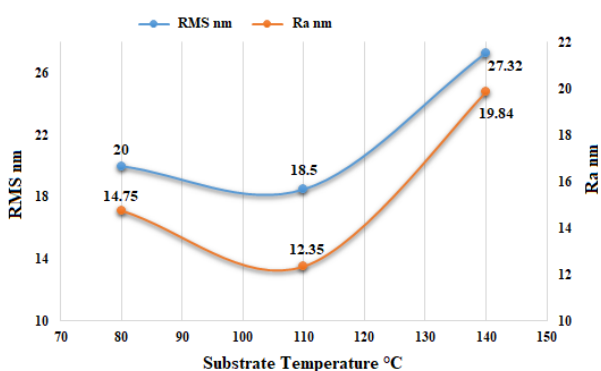
هرچه موقعیت پیک C1s و همچنین مقدار FWHM (C1s) افزایش یابد، نشانه‌ای از تبدیل پیوندهای sp^2 به sp^3 است. هر قدر موقعیت قله C1s به سمت انرژی‌های پایین‌تر می‌رود و پهنای (FWHM) کمتر می‌شود، ساختار لایه دارای پیوندهای sp^2 بیشتری می‌شود. برای بدست آوردن درصد پیوندهای sp^2 و sp^3 ، قله C1s در سه دمای زیرلایه به‌وسیله تابع گوسین به سه قله مجزا تجزیه و در شکل (۱۰) نشان داده شده است. قله مربوط به پیوندهای sp^3 در انرژی حدود ۲۸۵/۶۳-۲۸۵/۰۳ الکترون‌ولت، قله پیوندهای sp^2 در انرژی تقریبی ۲۸۴/۵۹-۲۸۴/۸۳ الکترون‌ولت و همچنین قله C-O (پیوند اکسیژن و کربن) در انرژی حدود ۲۸۶/۹۷-۲۸۶/۱۱ الکترون‌ولت ایجاد شده است [۱۴].

باتوجه به داده‌های بدست‌آمده از آنالیز XPS، در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس، مقدار پیوندهای sp^2 ، sp^3 و C-O به‌ترتیب برابر با ۳۶، ۲۶ و ۳۶ درصد است که دارای کمترین مقدار پیوند sp^3 در بین دو پوشش دیگر می‌باشد. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار پیوند sp^3 و کمترین مقدار پیوند sp^2 در ساختار حضور دارد و مقدار این دو پیوند

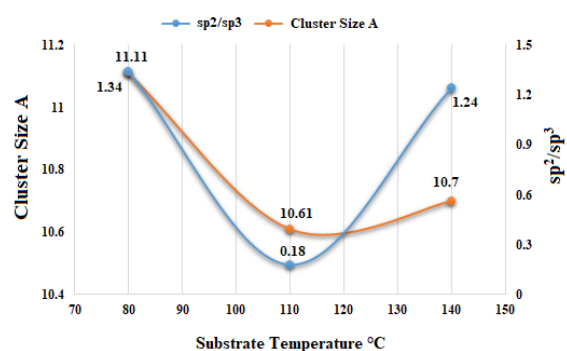
پیوندهای sp^3 بیشتری در ساختار شده است و به‌موجب این تغییر ساختاری در پوشش، اندازه خوشه‌های گرافیتی کاهش یافته و زبری نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲. تصاویر AFM لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: (الف) ۸۰، (ب) ۱۱۰، (ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس و (د) آلیاژ AA5083



شکل ۱۳. تغییرات زبری سطح لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: (الف) ۸۰، (ب) ۱۱۰ و (ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس



شکل ۱۴. تغییرات اندازه خوشه‌های گرافیتی و نسبت sp^2/sp^3 برحسب دمای زیرلایه

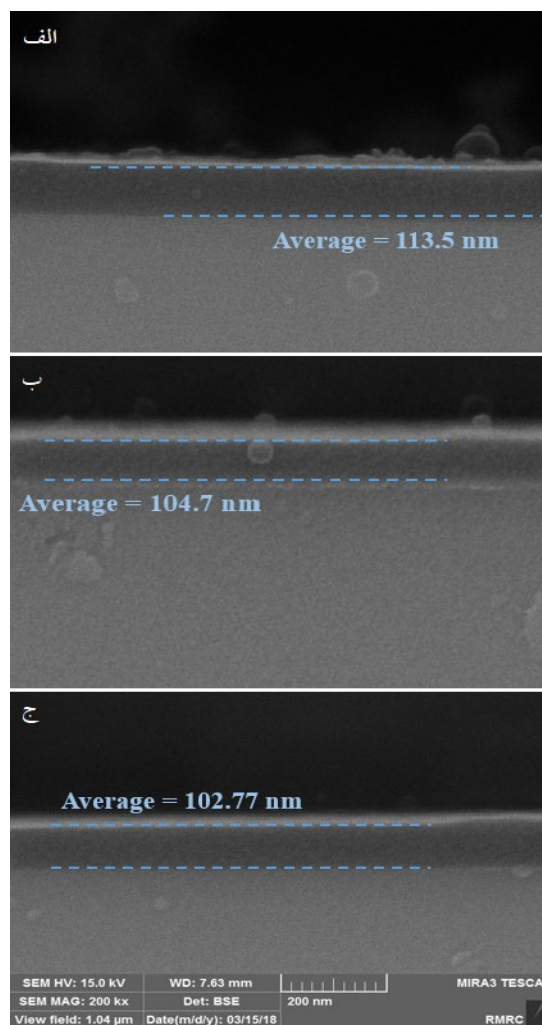
۳-۳- نتایج آنالیز AFM

تصاویر AFM از سطح لایه‌های کربن شبه‌الماس در دماهای مختلف زیرلایه در مقیاس ۳ در ۳ میکرون در شکل (۱۲) و مقادیر زبری سطح (R_a , RMS) برحسب تغییر دمای زیرلایه در شکل (۱۳) آورده شده است. زبری سطح (R_a) زیرلایه برابر با ۱۷ نانومتر است.

میزان زبری سطح لایه‌ها می‌تواند واکنش سطح با محیط اطراف خود را پیش‌بینی کند؛ به‌طوری‌که هرچه میزان زبری سطح بیشتر باشد، میزان اصطکاک، آسیب‌دیدگی و تخریب‌پذیری بیشتر می‌شود [۱۵]. با توجه به تصاویر AFM دمای زیرلایه ۸۰ و ۱۱۰ درجه سلسیوس، سطح پوشش کربن شبه‌الماس صاف‌تر بوده و داده‌های نمودار شکل (۱۳) نشان می‌دهند که با افزایش دمای زیرلایه، ابتدا مقدار زبری سطح کاهش و سپس افزایش می‌یابد. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مقدار زبری سطح از دو پوشش دیگر کمتر است. در پوشش‌های کربن شبه‌الماس علاوه بر ریخت‌شناسی سطح زیرلایه، عواملی همچون ضخامت و ساختار لایه، ریخت‌شناسی سطح پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در واقع در رابطه با ساختار، دو پارامتر پیوندهای sp^3 و خوشه‌های sp^2 از عوامل مهم در تعیین ویژگی‌های سطح پوشش‌های کربن شبه‌الماس می‌باشند. براین‌اساس، هرچه مقدار پیوندهای sp^3 در ساختار پوشش افزایش یابد، زبری سطح کاهش می‌یابد. همچنین هرچه اندازه خوشه‌های گرافیتی در ساختار افزایش یابد، زبری سطح نیز افزایش می‌یابد. با توجه به مطالب گفته‌شده، کاهش زبری سطح در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به دلیل مقدار بیشتر پیوندهای sp^3 در ساختار است. در واقع، دمای زیرلایه ذکرشده، سبب بهبود تحرک یون‌ها و تقویت رشد زیرسطحی و ایجاد

۳-۴- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌های کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه در شکل (۱۴) نشان داده شده است. مطابق با تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها، چسبندگی و ایجاد پیوند پوشش با زیرلایه، به‌وضوح قابل مشاهده است. همچنین ضخامت پوشش‌های بدست‌آمده، اختلاف قابل توجهی باهم ندارند. باتوجه به تصاویر، مشاهده می‌شود که با افزایش دمای زیرلایه، ضخامت پوشش‌ها کاهش یافته است. افزایش دمای زیرلایه موجب افزایش تحرک ذرات برخوردی و گونه‌های تبخیری می‌شود و افزایش انرژی جنبشی اتم‌ها شرایطی را ایجاد می‌کند که اتم‌ها به راحتی از سطح لایه کنده شوند. این پدیده می‌تواند در کاهش ضخامت پوشش کربن شبه‌الماس با افزایش دمای زیرلایه مؤثر باشد.



شکل ۱۴. تصاویر FESEM از لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: الف) ۸۰، ب) ۱۱۰ و ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تغییرات ساختاری کربن شبه‌الماس براساس سازوکار رشد و تشکیل لایه نازک کربن آمورف، تحت تأثیر دمای زیرلایه توسط فرایند لایه‌نشانی پرتو یونی، بررسی و مطالعه شد. پارامتر دمای زیرلایه برای اعمال پوشش‌ها، برابر با ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. نتایج کلی حاصل از این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

۱- جهت تشکیل پیوند sp^3 و رشد لایه‌های کربن آمورف غنی از پیوندهای الماسه، رشد یا کشت زیرسطحی باید رخ دهد و این پدیده به شدت به شرایط لایه‌نشانی و انرژی بهینه گونه‌های کربنی بستگی دارد.

۲- مطابق نتایج آنالیز رامان، کمترین مقدار I_D/I_G در پوشش کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. اندازه خوشه‌های گرافیتی در این دمای زیرلایه، دارای کمترین اندازه و برابر با $10/61$ آنگستروم بود. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار $FWHM (G)$ برابر با 232 cm^{-1} بود که بیشترین مقدار نسبت به دو دمای دیگر است. در واقع افزایش پهنای قله G در این دما، نشان‌دهنده ساختاری بی‌نظم‌تر و پیشروی به سمت ساختار شبه‌الماسه می‌باشد.

۳- با توجه نتایج آنالیز XPS، پوشش کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، بیشترین مقدار پیوندهای sp^3 و کمترین مقدار پیوندهای sp^2 را دارا بود. مقدار این دو پیوند در پوشش کربن شبه‌الماس به ترتیب برابر با $56/06$ و $10/46$ درصد بود.

۴- مطابق نتایج AFM، پوشش کربن شبه‌الماس در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس دارای کمترین زبری سطح ($Ra=12.35$ نانومتر) به دلیل مقدار بیشتر پیوندهای sp^3 در ساختار بود.

۵- با توجه به تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌های کربن شبه‌الماس، چسبندگی و ایجاد پیوند پوشش با زیرلایه به‌وضوح قابل مشاهده بود.

۵- سپاسگزاری

از مسئول محترم آزمایشگاه لایه‌نشانی در خا دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران جهت همکاری در این پژوهش بسیار سپاسگزاریم.

مراجع

9. Chowdhury, S., Laugier, M. T., Rahman, I. Z., "Effects of substrate temperature on bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon films", *Thin Solid Films*, Vol. 447-448, (2004), 174-180. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01076-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01076-9)
10. Kanda, K., Shimizugawa, Y., Haruyama, Y., Yamada, I., Matsui, S., Kitagawa, T., Tsubakino, H., Gejo, T., "NEXAFS study on substrate temperature dependence of DLC films formed by Ar cluster ion beam assisted deposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 206, (2003), 880-883. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00888-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00888-7)
11. Lifshitz, Y., Lempert, G. D., Grossman, E., "Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy", *Physical Review Letters*, Vol. 72, No. 17, (1994), 2753-2756. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2753>
12. Eckertova, L., *Physics of Thin Films*, New York, Plenum Press, (1977).
13. Ferrari, A. C., Robertson, J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review, B*, Vol. 61, No. 20, (2000), 14095-14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
14. Ahmed, S. K. F., Moon, M. W., Lee, K. R., "Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films", *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 14, (2009), 4035-4038. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.135>
15. Mersagh Dezfuli, S., Sabzi, M., "Review of the effect of presence of yttria and benzotriazole inhibitor factor on electrochemical properties and activation of self-healing mechanism in alumina-based coatings", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 4, (2019), 75-92. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.84402>
1. Robertson, J., "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering, R: Reports*, Vol. 37, No. 4-6, (2002), 129-281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
2. Bewilogua, K., Hofmann, D., "History of diamond-like carbon films-From first experiments to worldwide applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 242, (2014), 214-225. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031>
3. Marks, N. A., "Thin film deposition of tetrahedral amorphous carbon: A molecular dynamics study", *Diamond and Related Material*, Vol. 14, No. 8, (2005), 1223-1231. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.047>
4. Gotzmann, G., Beckmann, J., Wetzel, C., Scholz, B., Herrmann, U., Neunzehn, J., "Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 311, (2017), 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.080>
5. Wänstrand, O., Larsson, M., Hedenqvist, P., "Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 111, No. 2-3, (1999), 247-254. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00821-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00821-4)
6. 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*, Vol. 146, (2020), 106241. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106241>
7. Lifshitz, Y., "Diamond-like carbon - present status", *Diamond and Related Materials*, Vol. 8, No. 8-9, (1999), 1659-1676. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00087-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00087-4)
8. Robertson, J., "The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H", *Diamond and Related Materials*, Vol. 3, No. 4-6, (1994), 361-368. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90186-4)