



Microstructure, morphology, and electrocatalytic performance of n-type semiconductor DLC coating deposited on Titanium via PECVD

Alireza Sarshar Noshahr ¹, Kourosh Jafarzadeh ^{2*}¹ PhD student at Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.² Associate Professor at Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.*Corresponding Author's Email: kjafarzadeh@mut.ac.ir (kourosh jafarzadeh)**Paper History:**

Received: 2025-12-16

Revised: 2026-02-09

Accepted: 2026-06-16

Keywords:DLC,
PECVD,
Microstructure,
Morphology,
Electrocatalytic Performance

Abstract Unlocking the full electrochemical potential of diamond-like carbon (DLC) thin films hinges on a nuanced understanding of their synthesis parameters. This study meticulously investigates the profound influence of the methane-to-hydrogen gas ratio on the electrocatalytic performance of DLC films precisely fabricated via direct current plasma-enhanced chemical vapor deposition (DCPECVD). A systematic exploration across methane flow rates from 0.5 to 4.5 sccm revealed a dramatic impact on the film's microstructure, particularly its sp^3/sp^2 hybridization ratio and grain morphology. The morphology and structure of the samples were studied by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy, while electrochemical behavior was quantitatively assessed via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott–Schottky analysis. The findings unequivocally establish a direct correlation between methane concentration and both the structural attributes and electrochemical efficacy of the DLC coatings. Strikingly, an optimized methane concentration of 0.5 sccm yielded DLC films with an excellent microstructure, marked by a higher sp^3/sp^2 ratio and finely uniform grain structures, which in turn facilitated markedly enhanced electrocatalytic activity. Furthermore, consistent n-type semiconductor conductivity was observed across all investigated DLC samples.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.562840.1348>URL: https://www.jamt.ir/article_245753.html**1. INTRODUCTION**

Diamond-like carbon (DLC) has attracted considerable attention in various engineering and electrochemical applications due to its unique combination of diamond-like properties, including high hardness, excellent wear resistance, and good chemical stability. These characteristics are particularly important in applications such as electroanalysis and water treatment (Jo et al., 2018; Pillaca et al., 2024; Zeng et al., 2014). Compared to diamond, the production of DLC is significantly more cost-effective, which has led to its widespread use as a protective coating in a variety of applications, including optical components, magnetic storage media, automotive parts, biomedical implants, and microelectromechanical systems (MEMs) (Zeng et al., 2014).

Structurally, DLC consists of a disordered network of sp^2 - and sp^3 -bonded carbon atoms, and its properties are strongly influenced by deposition parameters (Dennison et al., 1996). The sp^3/sp^2 bonding ratio is one of the key factors governing the mechanical, electrical, and chemical properties of DLC coatings. Modifying this ratio can lead to improved surface properties; however, its effect depends on deposition conditions such as temperature, pressure, and the composition of precursor gases during the deposition process. In this context, numerous studies have demonstrated that

methane (CH_4) concentration plays a crucial role in controlling the structure and, consequently, the properties of DLC coatings, leading to changes in hardness, electrical conductivity, and optical characteristics, i.e., features that are highly relevant for electronic and electrochemical applications (Dezfuli, 2022; E. Mohagheghpour et al., 2021; Park et al., 2013; Pillaca et al., 2024). Previous reports indicate that variations in CH_4 flow rate significantly affect various characteristics of DLC electrodes. These characteristics include crystalline morphology, grain size, and film thickness (Guinea et al., 2009), the sp^3/sp^2 bonding ratio (Mansano et al., 2000), electrocatalytic activity (Feng et al., 2011; Naragino et al., 2012), and even the type of semiconducting behavior (Ferreira et al., 2002). In general, an excessive CH_4 flow rate can adversely affect surface quality; however, optimizing the CH_4 ratio during the deposition process can substantially improve the structural quality and electrochemical performance of DLC coatings. Therefore, a systematic investigation of the effect of CH_4 concentration aimed at optimizing the electrochemical performance of DLC electrodes and potentially reducing production costs is highly desirable.

In recent years, considerable research efforts have been devoted to improving the wear resistance, corrosion resistance, and electrochemical properties of

Please cite this article as: Sarshar Noshahr, A. & Jafarzadeh, K. (2026). Microstructure, morphology, and electrocatalytic performance of n-type semiconductor DLC coating deposited on Titanium via PECVD, *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 14, No. 4, 90-104 [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2026.562840.1348>.



DLC coatings (G. Capote et al., 2016; Han et al., 2021). Despite these advances, several research gaps remain. In particular, a comprehensive understanding of the relationship between CH₄ concentration, microstructural evolution, and the electrochemical and semiconducting responses of DLC coatings, especially for DLC deposited on titanium substrates, has not yet been fully established. Addressing this issue is essential for advancing emerging applications of DLC, such as water treatment and energy conversion, and for providing guidelines for material selection and design in specific electrochemical applications.

DLC coatings can be synthesized using various techniques, among which plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is especially attractive due to its capability to coat substrates with complex geometries (Pillaca et al., 2024). Previous studies have shown that the use of a DC-PECVD system can lead to improved DLC coating quality (G. Capote et al., 2016; G. Capote et al., 2016; Lugo et al., 2017). In the present work, DLC coatings were deposited on grade 2 titanium substrates using a DC-PECVD technique with different CH₄ flow rates. Although the effect of the CH₄/H₂ ratio on the structural and some electrochemical properties of DLC coatings has been reported in previous studies, the focus of the present research is on providing an integrated analysis of the structural, electrochemical, and semiconducting behavior of DLC coatings deposited on titanium substrates. The main novelty of this work lies in the simultaneous correlation of the bonding structure (sp²/sp³) with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott–Schottky responses within a single coating–substrate system. Furthermore, the observation of a mixed n–p-like semiconducting behavior under a specific processing condition (an aspect rarely addressed in prior studies) reveals a new dimension of the electrochemical performance of DLC coatings. Accordingly, the objective of this study is to identify optimal processing conditions for achieving DLC coatings with enhanced electrochemical performance and to provide a deeper understanding of the relationship between bonding structure and electrochemical responses.

2. Experimental procedures

Titanium plates were mechanically ground, and DLC films were deposited using a DC-PECVD system with varying CH₄ concentration, utilizing Ar, H₂, gases at controlled flow rates, pressure (0.4 Pa), and temperature (700 °C). The key parameters used for coating DLC anodes are summarized in Table 1.

Table 1. Deposition parameters of DLC anodes.

S/N	a	b	c	d	e
CH ₄	0.5	1	1.5	3	4.5
H ₂ /Ar flow (sccm)	30/30				
Pressure (Pa)	0.4				
Temperature (°C)	700				
Voltage (V)	500				
Time (hour)	6				

The resulting films were characterized for surface morphology via SEM and for sp³/sp² ratio via Raman spectroscopy. Electrochemical characterization was performed using a potentiostat in a three-electrode

system (Ag/AgCl, Pt, DLC working electrode) at 25 °C. EIS was performed in 0.5 M H₂SO₄ (100 kHz to 10 mHz, ±10 mV). Brugg et al.'s equations (1) and (2) served as the basis for calculating the effective capacitance (Hirschorn et al., 2010):

$$C_{dl} = (Q_{dl})^{(1/n)} \times \left[\frac{R_{ct} \times R_s}{R_{ct} + R_s} \right]^{((1-n)/n)} \quad (1)$$

$$C_{eff} = (Q_c)^{(1/n)} \times R_c^{((1-n)/n)} \quad (2)$$

The Helmholtz relation (Eq. (3)) indicates that the effective capacitance increases proportionally with the coating's specific surface area and the dielectric constant of the filler, and inversely proportional to its thickness (Hirschorn et al., 2010).

$$\epsilon \epsilon_0 A / d = C_{eff} \quad (3)$$

This relation defines ϵ_0 as the vacuum permittivity (8.89×10^{-12}), ϵ is the dielectric constant, A is the capacitor plate area, and d is the distance between the plates (Hirschorn et al., 2010).

Mott-Schottky tests were conducted in the same electrolyte (-0.2 to 1.5 V, 1-20 kHz, 10 mV) to determine defect density (N_d) using Equation (4) (Gelderman et al., 2007; Williamson & Isgor, 2016).

$$1/c_{sc}^2 = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_d} (V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e}) \quad (4)$$

where e is the electron charge; ϵ and ϵ_0 are the permittivity of the semiconductor and of vacuum, respectively; and V is the potential. Other parameters are V_{fb} (the flat band potential), k_B (the Boltzmann constant), and T (the temperature).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The comprehensive analysis of Raman spectroscopy results provided critical insights into the structural evolution of diamond-like carbon (DLC) as a function of methane concentration during the deposition process. It was unequivocally determined that an optimal CH₄ flow rate range, specifically between 1 to 1.5 standard cubic centimeters per minute (sccm), was paramount for achieving a superior diamond-like structure within the coatings. This optimum signifies a balanced composition where the advantageous sp³ bonding (characteristic of diamond) is maximized relative to sp² (graphitic) bonding.

Further investigation revealed that exceeding this optimal CH₄ flow rate window led to a discernible detrimental shift in the coating's intrinsic microstructure. Specifically, an elevated CH₄ flow rate consistently correlated with a significant increase in the intensity ratio of the D to G peaks (I_D/I_G ratio) in the Raman spectra. The D peak typically signals disorder and defects within graphitic sp² carbon structures, while the G peak originates from the in-plane stretching of sp² carbon atoms in more ordered graphitic networks. Consequently, a rising I_D/I_G ratio directly indicated a decrease in the overall sp³/sp² bond ratio within the coating, thereby reducing its desired diamond-like character and increasing its undesirable graphitic content. These structural changes were further corroborated by a shift of the G peak towards higher frequencies, often attributed to increased internal compressive stress or alterations in the average bond

angles within the sp^2 network. Concurrently, a reduction in the G peak width was observed, which can signify the formation of larger or more ordered graphitic clusters. Collectively, these spectroscopic indicators pointed towards an increase in the size and prevalence of non-diamond (i.e., graphitic) clusters throughout the coating. Despite these variations related to the CH_4 flow rate, the study consistently demonstrated that the diamond-like carbon samples generally possessed a dense and compact structure, exhibited low porosity, and maintained excellent surface uniformity under controlled deposition conditions. These inherent qualities are highly advantageous for protective coatings. The findings underscored that precise and meticulous control of the CH_4 flow rate played a pivotal role in fabricating high-quality DLC coatings with a desirable morphology and robust structural integrity. However, it was also observed that an increase in the CH_4 flow rate negatively impacted the macroscopic surface quality of the coatings. For instance, at lower flow rates, specifically 0.5 and 1 sccm, the coatings were continuous and characterized by fine, densely packed grains, contributing to an excellent surface finish and enhanced protective capabilities. In stark contrast, escalating the CH_4 flow rate beyond 1.5 sccm resulted in a noticeable decline in the surface quality of the coatings, suggesting the formation of larger, less uniform grains, increased surface roughness, or the introduction of macroscopic defects due to an excess carbon precursor during deposition.

Moving beyond structural and morphological attributes, the study also meticulously investigated the electrochemical performance of these DLC coatings, as visually represented in Figure 1. It was conclusively found that increasing the CH_4 flow rate led to a significant diminution in the electrochemical active surface area, implying a reduced number of available sites for electrochemical reactions and, consequently, a decrease in catalytic efficiency. Concurrently, a substantial increase was observed in both the charge transfer resistance (R_{ct}) at the electrode-electrolyte interface and the bulk coating resistance (R_c). Elevated resistances are critical limiting factors in electrochemical applications, as they impede electron transfer kinetics and overall device performance. These increased resistances, in turn, instigated a reduction in the double-layer capacitance (C_{dl}), which quantifies charge accumulation at the interface, and the overall coating capacitance (C_c). Interestingly, the sample prepared with a 0.5 sccm CH_4 flow rate exhibited the highest effective double-layer capacitance ($C_{eff, dl}$) and the greatest electrocatalytic activity, highlighting this specific deposition condition as potentially optimal for electrochemical applications demanding high activity and efficient charge storage.

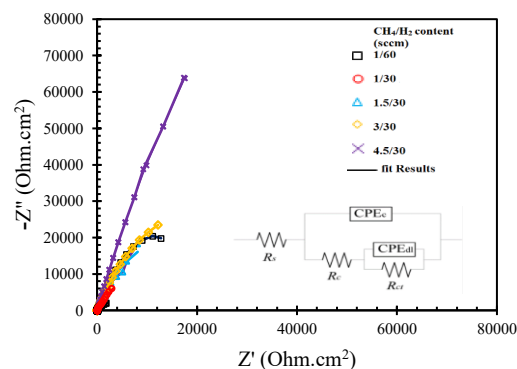


Figure 1. shows the Nyquist plots of diamond-like carbon samples under different CH_4 gas fluxes.

Finally, the semiconductor behavior of the DLC samples was thoroughly analyzed, as illustrated in Figure 2. With one notable exception, all diamond-like carbon samples consistently displayed n-type semiconductor behavior, indicating that electrons functioned as the majority charge carriers. The significant exception was the sample deposited with a 0.5 sccm CH_4 flow rate, which uniquely exhibited n-type behavior up to a potential of 0.5 V, subsequently transitioning to p-type behavior (where holes act as majority carriers) at higher applied potentials. This distinctive biphasic semiconductor response at 0.5 sccm suggests a specific and intricate electronic band structure or a nuanced balance of donor and acceptor states at this particular CH_4 concentration. For the predominantly n-type samples, a clear trend emerged: increasing the CH_4 flow rate was accompanied by a proportional increase in the majority carrier density (N_d). This enhancement in carrier density in the n-type samples is likely correlated with the increased graphitic (sp^2) content, as graphitic clusters are known to contribute significantly to the electrical conductivity by providing more free charge carriers.

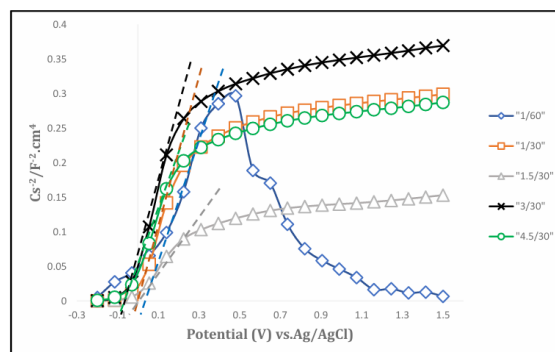


Figure 2. Mott-Schottky curves of DLC layers in 0.5M sulfuric acid solution under different CH_4 gas fluxes.

4. CONCLUSION

In this study, it was demonstrated that the methane flow rate is a decisive parameter in controlling the structure, electrochemical properties, and electronic behavior of diamond-like carbon (DLC) coatings. Proper adjustment of this parameter leads to the formation of dense, uniform coatings with high surface quality, whereas an excessive increase in methane flow rate results in reduced structural order, increased non-diamond phases, and weakened electrochemical performance of the coatings.

Raman spectroscopy results and electrochemical tests indicated that a methane flow rate of 0.5 sccm, as the optimal value, provides the highest fraction of sp³ bonds, the lowest amount of non-diamond clusters, and the greatest active surface area and electrocatalytic activity. Furthermore, investigation of the electronic behavior of the samples revealed the predominance of n-type semiconducting behavior in the diamond-like carbon coatings, such that variation of the methane flow rate enables tuning of the carrier density and conduction type.

Overall, these findings highlight the importance of precise control of methane flow rate for the simultaneous optimization of the structure and performance of diamond-like carbon coatings.

REFERENCES

- Capote, G., Ramirez, M. A., Da Silva, P. C. S., Lugo, D. C., & Trava-Airoldi, V. J. (2016). Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. *Surface and Coatings Technology*, 308, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.096>
- Dennison, J. R., Holtz, M., & Swain, G. (1996). Raman spectroscopy of carbon materials. *Spectroscopy*, 11(8). https://digitalcommons.usu.edu/mp_facpub/26
- Dezfuli, S. M. (2022). 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*, Vol. 11, N, 31–42. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233>
- E. Mohagheghpour et al. (2021). Effect of Silver Clusters Deposition on Wettability and Optical Properties of Diamond like Carbon Films. *International Journal of Engineering*, Vol. 34,(No. 03,), 706–713. [In Persian]. <https://doi.org/10.5829/ije.2021.34.03c.15>
- Feng, Y., Lv, J., Liu, J., Gao, N., Peng, H., & Chen, Y. (2011). Influence of boron concentration on growth characteristic and electro-catalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 257(8), 3433–3439. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.041>
- Ferreira, N. G., Silva, L. L. G., Corat, E. J., & Trava-Airoldi, V. J. (2002). Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. *Diamond and Related Materials*, 11(8), 1523–1531. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00060-2)
- Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. (2007). Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of Chemical Education*, 84(4), 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>
- Guinea, E., Centellas, F., Brillias, E., Cañizares, P., Sáez, C., & Rodrigo, M. A. (2009). Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3–4), 645–650. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.028>
- Han, B., Yan, M., Ju, D., Chai, M., & Sato, S. (2021). Chemical composition and corrosion behavior of aC: H/DLC film-coated titanium substrate in simulated PEMFC environment. *Coatings*, 11(7), 820. <https://doi.org/10.3390/coatings1107082>
- Hirschorn, B., Orazem, M. E., Tribollet, B., Vivier, V., Frateur, I., & Musiani, M. (2010). Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>
- Jo, Y. J., Zhang, T. F., Son, M. J., & Kim, K. H. (2018). Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. *Applied Surface Science*, 433, 1184–1191. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.151>
- Lugo, D. C., Silva, P. C., Ramirez, M. A., Pillaca, E., Rodrigues, C. L., Fukumasu, N. K., Corat, E. J., Tabacniks, M. H., & Trava-Airoldi, V. J. (2017). Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space applications. *Surface and Coatings Technology*, 332, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.084>
- Mansano, R. D., Massi, M., Zambom, L. da S., Verdonck, P., Nogueira, P. M., Maciel, H. S., & Otani, C. (2000). Effects of the methane content on the characteristics of diamond-like carbon films produced by sputtering. *Thin Solid Films*, 373(1–2), 243–246. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01088-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01088-9)
- Naragino, H., Yoshinaga, K., Tatsuta, S., & Honda, K. (2012). Improvement of conductivity by incorporation of boron atoms in hydrogenated amorphous carbon films fabricated by plasma CVD methods and its electrochemical properties. *ECS Transactions*, 41(20), 59. DOI: [10.1149/1.3687438](https://doi.org/10.1149/1.3687438)
- Park, C.-S., Choi, S. G., Jang, J.-N., Hong, M., Kwon, K.-H., & Park, H.-H. (2013). Effect of boron and silicon doping on the surface and electrical properties of diamond like carbon films by magnetron sputtering technique. *Surface and Coatings Technology*, 231, 131–134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.014>
- Pillaca, E. J. de D. M., Rebeca, F. B. de O., Martins, G. V., Ferreira, S. R., da Silva, T. F., Rodrigues, C. L., & Trava-Airoldi, V. J. (2024). Preparation of boron-doped diamond-like carbon films via enhanced-PECVD using an additional cathode. *Surface and Coatings Technology*, 478, 130432. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130432>
- Williamson, J., & Isgor, O. B. (2016). Investigation of Mott–Schottky analysis test parameters to study the semiconductive properties of passive films of carbon steel in highly alkaline environments. *Advances in Civil Engineering Materials*, 5(1), 80–106. <https://doi.org/10.1520/ACEM20150031>
- Zeng, A., Neto, V. F., Gracio, J. J., & Fan, Q. H. (2014). Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes. *Diamond and Related Materials*, 43, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.01.003>



مقاله کامل پژوهشی

ریزساختار، ریخت‌شناسی و عملکرد الکتروکاتالیستی پوشش DLC نیمه‌رسانای نوع n لایه‌نشانی شده بر روی تیتانیوم از طریق PECVD

علی‌رضا سرشار نوشهر^۱، کوروش جعفرزاده^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۲ دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

تاریخچه مقاله: ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۹/۲۵
بازنگری: ۱۴۰۴/۱۱/۲۰
پذیرش قطعی: ۱۴۰۵/۰۳/۲۶

کلیدواژه‌ها: کربن شبه‌الماس، لایه‌نشانی شیمیایی بخار تقویت‌شده با پلاسمای جریان مستقیم، میکروساختار، ریخت‌شناسی، عملکرد الکتروکاتالیستی

چکیده استفاده حداکثری از پتانسیل الکتروشیمیایی لایه‌های نازک کربن شبه‌الماس (DLC) در گرو فهم دقیق و ظریف از پارامترهای لایه‌نشانی آن‌ها است. این پژوهش به‌دقت به بررسی تأثیر عمیق نسبت فاز گازی متان به هیدروژن (CH_4/H_2) بر عملکرد الکتروشیمیایی لایه‌های DLC، که با استفاده از لایه‌نشانی شیمیایی بخار تقویت‌شده با پلاسمای جریان مستقیم (DCPECVD) بر روی زیرلایه‌های تیتانیوم ایجاد شده‌اند، می‌پردازد. یک بررسی نظام‌مند در شارهای مختلف گاز متان از ۰/۵ تا ۴/۵ sccm، تأثیر چشمگیری را بر ریزساختار لایه، به‌ویژه نسبت هیبریداسیون sp^3/sp^2 و ریخت‌شناسی دانه آن، آشکار کرد. مشخصه‌یابی جامع ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی رامان انجام شد و رفتار الکتروشیمیایی به‌صورت کمی با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و تحلیل مات-شاتکی ارزیابی گردید. یافته‌ها به‌وضوح یک هم‌بستگی مستقیم را بین نسبت CH_4/H_2 و ویژگی‌های ساختاری و کارایی الکتروشیمیایی پوشش‌های DLC، تأیید می‌کنند. به‌طرز چشمگیری، نسبت بهینه sccm ۰/۵ متان منجر به تولید لایه‌های DLC با ریزساختار برتر، نسبت sp^3/sp^2 بالاتر و ساختارهای دانه‌ای ریز و یکنواخت شد که به‌نوبه خود، فعالیت الکتروکاتالیستی را به‌طور قابل‌توجهی افزایش داد. علاوه‌براین، خواص نیمه‌رسانایی نوع n در تمام نمونه‌های DLC مورد بررسی، یکنواخت مشاهده شد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.562840.1348>

URL: https://www.jamt.ir/article_245753.html

۱- مقدمه

DLC به‌مراتب مقرون‌به‌صرفه‌تر است و همین امر موجب شده است تا پوشش‌های DLC به‌طور گسترده به‌عنوان پوشش‌های محافظ در کاربردهایی همچون اجزای نوری، رسانه‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی، قطعات خودرو، کاشتنی‌های زیست‌پزشکی و سامانه‌های میکروالکترومکانیکی^۲ مورد استفاده قرار گیرند (Zeng et al., 2014). از نظر ساختاری، DLC شامل یک شبکه نامنظم از پیوندهای

کربن شبه‌الماس^۱ به‌دلیل دارا بودن مجموعه‌ای از خواص ویژه مشابه الماس، از جمله سختی بالا، مقاومت به سایش و پایداری شیمیایی مناسب، توجه گسترده‌ای را در کاربردهای مختلف مهندسی و الکتروشیمیایی به خود جلب کرده است. این ویژگی‌ها به‌ویژه در حوزه‌هایی نظیر الکتروتحلیل و تصفیه آب اهمیت زیادی دارند (Jo et al., 2018; Pillaca et al., 2024; Zeng et al., 2014). در مقایسه با الماس، فرایند تولید

1. Diamond-Like Carbon (DLC)
2. Microelectromechanical systems (MEMS)

نیمه‌رسانایی آن‌ها، به‌خصوص در سیستم‌های DLC رسوب‌داده‌شده روی زیرلایه‌های تیتانیومی، به‌طور کامل حاصل نشده است. پرداختن به این موضوع می‌تواند نقش مهمی در توسعه کاربردهای نوظهور DLC، از جمله در تصفیه آب و تولید انرژی، ایفاء کند و راهنمای مناسبی برای انتخاب و طراحی مواد در کاربردهای الکتروشیمیایی خاص فراهم آورد.

لایه‌های DLC را می‌توان به روش‌های مختلفی تولید کرد که در این میان، لایه‌نشانی شیمیایی بخار با کمک پلاسما (PECVD) به دلیل قابلیت پوشش‌دهی سطوح با هندسه‌های پیچیده، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Pillaca et al., 2024). مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از سامانه لایه‌نشانی شیمیایی بخار جریان مستقیم می‌تواند منجر به بهبود کیفیت پوشش‌های DLC شود (G. Capote et al., 2016; Lugo et al., 2017). هرچند در پژوهش‌های پیشین اثر نسبت CH_4/H_2 بر ساختار و برخی خواص الکتروشیمیایی پوشش‌های DLC بررسی شده است، نوآوری این مطالعه در ارائه یک چارچوب مقایسه‌ای تجربی برای بررسی هم‌زمان رفتار ساختاری، پاسخ‌های الکتروشیمیایی و ویژگی‌های نیمه‌رسانایی پوشش‌های DLC رسوب‌داده‌شده بر زیرلایه تیتانیوم، نهفته است. در این پژوهش، نتایج حاصل از تحلیل ساختار پیوندی (sp^2/sp^3)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۲ (EIS) و آزمون مات-شاتکی^۳ در قالب یک سامانه پوشش-زیرلایه واحد، گزارش و روندهای مشاهده‌شده میان این داده‌ها به‌صورت نظام‌مند مقایسه شده‌اند. این رویکرد امکان بررسی تجربی هم‌بستگی میان پارامترهای ساختاری و پاسخ‌های الکتروشیمیایی پوشش‌های DLC را در شرایط فرایندی یکسان فراهم می‌کند؛ بدون آنکه ادعایی مبنی بر معرفی یک پدیده بنیادی جدید مطرح شود. علاوه‌براین، مشاهده رفتار نیمه‌رسانایی ترکیبی (n-p) در یکی از شرایط فرایندی، به‌عنوان یک یافته تجربی گزارش شده و به‌صورت محتاطانه در چارچوب داده‌های ارائه‌شده، مورد بحث قرار گرفته است. بر همین اساس، تمایز این مطالعه نسبت به ادبیات موجود، در تمرکز آن بر تحلیل یکپارچه و مقایسه داده‌های به‌دست‌آمده از چندین روش مکمل برای یک سیستم Ti-DLC تحت شرایط

sp^3 و sp^2 کربنی است که کیفیت و ویژگی‌های آن به‌شدت تحت تأثیر پارامترهای فرایند لایه‌نشانی قرار می‌گیرد (Dennison et al., 1996). نسبت پیوندهای sp^3/sp^2 یکی از عوامل کلیدی تعیین‌کننده خواص مکانیکی، الکتریکی و شیمیایی این پوشش‌ها محسوب می‌شود. اصلاح این نسبت می‌تواند به بهبود خواص سطحی منجر شود؛ هرچند تأثیر آن وابسته به شرایط فرایندی نظیر دما، فشار و ترکیب گازهای پیش‌ماده در حین لایه‌نشانی است. در این راستا، مطالعات متعدد نشان داده‌اند که غلظت متان (CH_4) نقش مهمی در تغییر خواص DLC ایفاء می‌کند و می‌تواند منجر به تغییراتی در سختی، هدایت الکتریکی و ویژگی‌های نوری پوشش شود؛ ویژگی‌هایی که برای کاربردهای الکترونیکی و الکتروشیمیایی اهمیت ویژه‌ای دارند (Park et al., 2013; Pillaca et al., 2024). گزارش‌های پیشین حاکی از آن است که تغییرات در نرخ جریان CH_4 تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های مختلف الکترودهای DLC دارد. این ویژگی‌ها شامل ریخت‌شناسی بلوری، اندازه دانه، ضخامت لایه (Guinea et al., 2009)، نسبت پیوندهای sp^3/sp^2 (Mansano et al., 2000)، فعالیت الکتروکاتالیستی (Feng et al., 2011) و حتی نوع رفتار نیمه‌رسانایی (Naragino et al., 2012) هستند. به‌طور کلی، افزایش بیش‌ازحد نرخ جریان CH_4 می‌تواند بر کیفیت سطح پوشش، اثر منفی داشته باشد؛ با این حال، تنظیم و بهینه‌سازی نسبت CH_4 در فرایند لایه‌نشانی می‌تواند به‌طور قابل توجهی موجب بهبود کیفیت ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی پوشش‌های DLC شود. از این رو، انجام یک مطالعه نظام‌مند برای بررسی اثر غلظت CH_4 با هدف بهینه‌سازی کارایی الکتروشیمیایی الکترودهای DLC و کاهش بالقوه هزینه‌های تولید، ضروری به نظر می‌رسد. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی با تمرکز بر بهبود مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی و خواص الکتروشیمیایی پوشش‌های DLC انجام شده است (G. Capote et al., 2016; Han et al., 2021). با وجود این پیشرفت‌ها، هنوز شکاف‌های تحقیقاتی قابل توجهی در این حوزه وجود دارد؛ به‌ویژه، درک جامع از ارتباط میان غلظت CH_4 ، تغییرات ریزساختاری پوشش‌های DLC و پاسخ‌های الکتروشیمیایی و

فرایندی کنترل‌شده، نهفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی آند

ورق‌های تیتانیوم (با ابعاد $40 \times 40 \times 2$ میلی‌متر) به صورت مکانیکی و به ترتیب با سنباده‌هایی با درجه زبری ۲۰۰ تا ۸۰۰ ساییده شدند. فرایند لایه‌نشانی با استفاده از یک دستگاه لایه-نشانی شیمیایی بخار پلاسمای جریان مستقیم (با دامنه ولتاژ ۵۰۰-۰ ولت و جریان ۱۰-۰ آمپر) انجام شد. پیش از لایه‌نشانی، عملیات سطحی با پودر الماس ۰/۵ میکرومتر برای تقویت هسته‌زایی صورت گرفت. گاز واکنش‌دهنده مورد استفاده، مخلوطی از آرگون، هیدروژن و متان به عنوان منبع کربن بود. پنج نمونه DLC با نرخ‌های جریان متفاوت متان (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۳ و ۴/۵ sccm) آماده شدند؛ درحالی‌که نرخ‌های جریان هیدروژن و آرگون در ۳۰ sccm ثابت نگه داشته شدند. علاوه بر این، فشار در سطح ۰/۴ پاسکال، دما ۷۰۰ درجه سلسیوس و زمان پوشش‌دهی ۶ ساعت حفظ شد.

۲-۲- آنالیز

به منظور ارزیابی ریزساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی^۱ مجهز به طیف‌سنج تفکیک، مدل VEGA3 شرکت TESCAN بهره گرفته شد. همچنین به منظور بررسی دقیق ساختار پوشش‌های DLC و هیبریداسیون‌های کربنی موجود در ساختار این پوشش‌ها، از دستگاه آزمون طیف‌سنج رامان^۲ مدل Takram P50C0R10 ساخت شرکت تکسان (TEKSAN) استفاده شد. این دستگاه از لیزر Nd:YAG با طول‌موج ۵۳۲ نانومتر و بازه شیفت رامان ۴۶۰۰-۱۰۰ استفاده کرد.

۲-۳- مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی

تمام آزمون‌های الکتروشیمیایی در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس با استفاده از پتانسیواستات Biologic-VSP 300 کنترل‌شده توسط رایانه انجام شد. یک سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود شمارنده پلاتین، و نمونه DLC (با مساحت فعال ۱ سانتی‌متر مربع) به عنوان الکترود کاری به کار گرفته شد. برای تمام آزمایش‌ها، نمونه‌ها

قبل از آزمون حداقل به مدت ۳۰ دقیقه در پتانسیل مدار باز پایدار شدند و نرم‌افزار EC-Lab برای جمع‌آوری داده‌ها و پردازش اولیه مورد استفاده قرار گرفت.

- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی: آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در گستره بسامدی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه پتانسیل ± 10 میلی‌ولت انجام شد. محلول مورد استفاده، اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار بود. داده‌های آزمون با استفاده از نرم‌افزار ZView2 تحلیل شدند. ظرفیت مؤثر، با استفاده از معادلات (۱) و (۲) ((Hirschorn et al., 2010)) همکاران، محاسبه شد:

$$C_{dl} = (Q_{dl})^{(1/n)} \times \left[\frac{R_{ct} \times R_s}{R_{ct} + R_s} \right]^{((1-n)/n)} \quad (1)$$

$$C_{eff} = (Q_c)^{(1/n)} \times RC^{((1-n)/n)} \quad (2)$$

رابطه هلمهولتز (معادله (۳)) بیان می‌کند که ظرفیت مؤثر خازن به طور مستقیم با مساحت سطح ویژه پوشش و ضریب دی‌الکتریک پرکننده بین دو صفحه خازن متناسب و با ضخامت آن، نسبت عکس دارد ((Hirschorn et al., 2010)).

$$C_{eff} = \varepsilon \varepsilon_0 A / d \quad (3)$$

در این رابطه، ε_0 ضریب گذردهی در خلأ (8.85×10^{-12} F/m)، ε ضریب دی‌الکتریک پرکننده بین دو صفحه خازن، A مساحت صفحات خازن (متناسب با مساحت سطح ویژه پوشش) و d فاصله بین صفحات خازن (متناسب با ضخامت پوشش) است ((Hirschorn et al., 2010)).

- آزمون مات-شاتکی: آزمون‌های مات-شاتکی در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۱/۵ ولت، بسامدهای ۱ تا ۲۰ کیلوهرتز و دامنه ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت در محلول اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار انجام شد. برای اطمینان از تکرارپذیری، آزمایش‌ها تکرار شدند. مقادیر N_d (تعداد دهنده‌های الکترون برای پوشش نوع n برحسب سانتی‌متر مکعب) با استفاده از معادله (۴) به دست آمد ((Gelderman et al., 2007; Williamson & Isgor, 2016)).

با افزایش غلظت CH_4 از ۰/۵ به ۴/۵ sccm، تغییرات محسوسی در طیف‌های رامان مشاهده شد که نشان‌دهنده تحول در ساختار شبکه کربنی غالب sp^2 است. نسبت I_D/I_G از ۱/۰۵ به ۱/۵ افزایش یافت (شکل ۱-ج) که می‌تواند به افزایش اندازه یا بازآرایی خوشه‌های sp^2 نسبت داده شود؛ هرچند این افزایش لزوماً به صورت مستقیم بیانگر تغییر کمی در نسبت sp^3/sp^2 نیست و ممکن است تحت تأثیر عواملی مانند افزایش بی‌نظمی ساختاری یا تغییر اندازه خوشه‌ها نیز قرار گیرد (Mansano et al., 2000). همچنین پیک G از ۱۵۹۵ به 1605 cm^{-1} جابه‌جا شد که می‌تواند به کاهش تنش داخلی منجر شود و با توجه به گزارش‌های متعدد سایر محققین، نشان‌دهنده تغییر در ساختار شبکه کربنی باشد؛ بدون اینکه بتوان نسبت دقیق sp^3/sp^2 را از آن استنباط کرد. با کاهش در $FWHM_G$ نیز، گرافیتی شدن تقویت شد و نواحی sp^2 یکنواخت‌تر، بیشتر گردید (Wu et al., 2018). همچنین اندازه متوسط خوشه‌های sp^2 محاسبه شده (Miyai et al., 2009; Qi et al., 2017) از ۱/۴ به ۱/۸ نانومتر افزایش یافت، که نشان می‌دهد خوشه‌های sp^2 در غلظت‌های بالاتر CH_4 ، بزرگ‌تر و منظم‌تر هستند. این نتایج تنها بیانگر تغییرات کیفی در ساختار شبکه sp^2 است. روندهای سازگار مشاهده شده در شبکه sp^2 قویاً نشان می‌دهد که غلظت‌های بالاتر CH_4 در طول لایه‌نشانی، منجر به تشکیل نواحی sp^2 بزرگ‌تر، منظم‌تر و گرافیتی‌تر در ساختار لایه DLC می‌شود. این یافته‌ها با تحقیقات قبلی در مورد فیلم‌های کربن آمورف برپایه هیدروکربن (a-C:H) و کربن شبه‌الماس (DLC) (Ferrari & Robertson, 2000; Jarman et al., 1986; Robertson, 1991; Wu et al., 2018; Yamamoto et al., 1988) همخوانی کلی دارند؛ به گونه‌ای که، غلظت‌های پایین‌تر CH_4 معمولاً منجر به تشکیل ساختارهای شبه‌الماسی‌تر و غلظت‌های بالاتر CH_4 ، باعث گسترش نواحی sp^2 و تمایل به ساختارهای گرافیتی‌تر می‌شوند. (Mansano et al., 2000; Noori & Eshraghi, 2023; Robertson, 1991) لازم به ذکر است که تحلیل رامان به‌تنهایی امکان تعیین کمی دقیق نسبت sp^3/sp^2 را فراهم نمی‌کند و نبود اطلاعات مربوط به عدم قطعیت داده‌های تجربی و همچنین میزان هیدروژن در پوشش‌ها می‌تواند دقت تفسیر ساختاری را محدود کند؛ بنابراین، تفسیر طیف‌های رامان باید صرفاً به‌عنوان شواهد کیفی در نظر گرفته شود و برای تعیین کمی نسبت sp^3/sp^2 نیاز به روش‌های مکمل

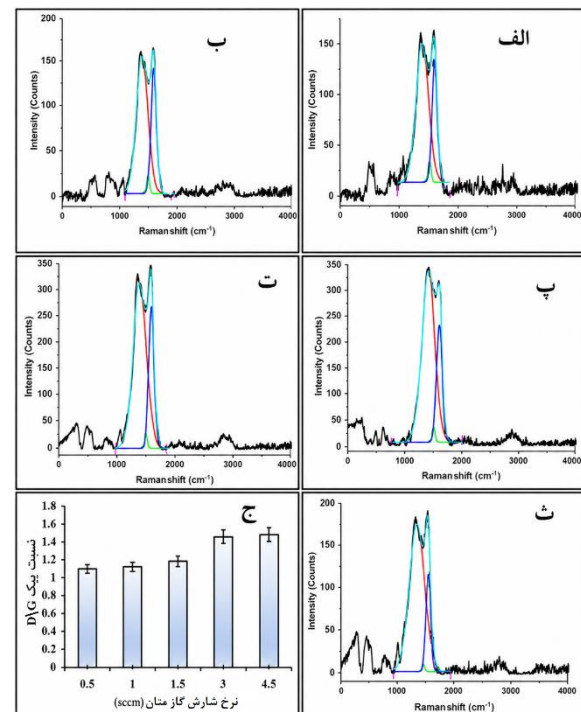
$$1/c^2_{sc} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_d} (V - V_{fb} - \frac{K_B T}{e}) \quad (4)$$

در این معادله، ϵ ثابت دی‌الکتریک، ϵ_0 نفوذپذیری خلأ، e بار الکترونیکی یک الکترون، V ولتاژ اعمال شده، V_{fb} پتانسیل باند مسطح، K_B ثابت بولتزمن و T دما برحسب کلون است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون رامان

طیف‌های دی‌کانولوت شده مربوط به نمونه‌های کربن شبه‌الماس در شارهای مختلف گاز متان به ترتیب در شکل ۱ (الف تا ث) نمایش داده شده‌اند.



شکل ۱. تصاویر طیف‌های دی‌کانولوت شده مربوط به نمونه‌های کربن شبه‌الماس تحت شارهای مختلف گاز متان الف: ۰/۵، ب: ۱، پ: ۱/۵، ت: ۳ و ث: ۴/۵ sccm.

طیف‌سنجی رامان برای تحلیل ریزساختار لایه‌های DLC در غلظت‌های مختلف CH_4 شکل ۱ (الف تا ث)، استفاده شد. طیف‌ها با استفاده از دو تابع گوسی (Cataldo, 2001; Pillaca et al., 2024) به باندهای D و G تفکیک شدند تا نسبت شدت باندهای D و G (I_D/I_G)، پهنای باند G ($FWHM_G$)، موقعیت باند G (ω_G) و اندازه متوسط خوشه‌های sp^2 تعیین شود، که اطلاعاتی درباره اندازه، توزیع و نظم خوشه‌های sp^2 ارائه می‌دهد.

بنابراین، در نمونه‌هایی با دبی متان پایین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM)، ذرات به هم پیوسته‌تر و متراکم‌تری را نشان می‌دهند که حاکی از افزایش کلی تراکم و کاهش تخلخل در لایه پوششی کربن شبه‌الماس است. این یافته‌ها با افزایش نظم ساختاری (یا بلورینگی نسبی) و تمایل ریخت‌شناسی سطح از ساختار آمورف به سمت نانوبلوری در لایه‌های کربن شبه‌الماس مطابقت دارند.

۳-۳- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۳ منحنی‌های نایکویست و طرح‌واره مدار معادل در نظر گرفته شده برای نمونه‌های کربن شبه‌الماس، و شکل (۴-الف) منحنی‌های باد-مدول امپدانس، (۴-ب) باد-زاویه فاز تحت شارهای مختلف متان و نتایج برازش داده‌های حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بر روی مدار معادل الکتروشیمیایی دو ثابت زمانه، نشان داده شده است.

طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی این نمونه‌ها به دلیل بی‌نظمی‌های موجود در چنین پوشش‌هایی، رفتار شبه‌خازنی را نشان می‌دهند. این رفتار، نشان‌دهنده انحراف از حالت خازن ایده‌آل (C) و جایگزینی آن با یک عنصر مدار دیگر، معروف به عنصر فاز ثابت^۴ (CPE) است. برای تعیین امپدانس عنصر فاز ثابت، فرمول زیر استفاده می‌شود (Hirschorn et al., 2010; Hsu & Mansfeld, n.d.; Yousefi et al., 2019):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE(j\omega)^n} \quad (5)$$

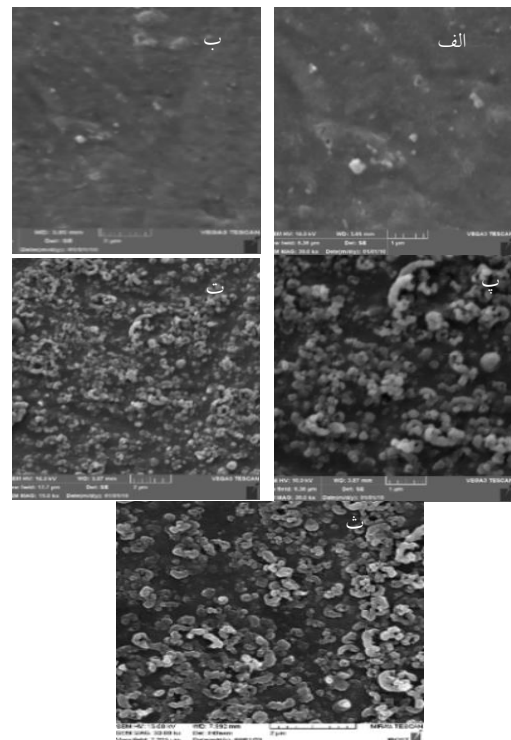
در این فرمول، ω بسامد زاویه‌ای، CPE عنصر فاز ثابت و n توان CPE است. سطح فعال پوشش، تأثیر مستقیمی بر C_{dl} دارد. انحراف رابط مشترک پوشش-محلول از رفتار خازن ایده‌آل، با مقدار n نشان داده می‌شود. این انحراف از رفتار خازن ایده‌آل، به دلیل توزیع ناهمگن انرژی‌های فعال‌سازی در نقاط واکنش روی سطح است و میزان زبری سطح را نشان می‌دهد، که این مقدار، عددی بین صفر و یک است. مقدار صفر آن، مقاومت ایده‌آل (نشان‌دهنده سطح پوشش غیریکنواخت و زبر) و مقدار یک آن، خازن ایده‌آل (سطح پوشش یکنواخت) را

مانند XPS^۱ یا EELS^۲ وجود دارد. در غیاب این داده‌ها، هرگونه نتیجه‌گیری کمی درباره نسبت sp^3/sp^2 می‌تواند گمراه‌کننده باشد.

۳-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

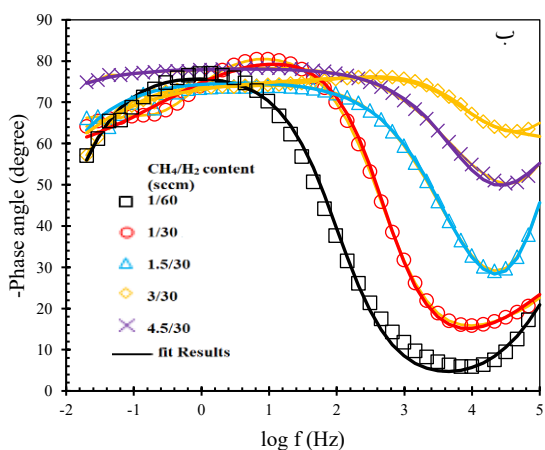
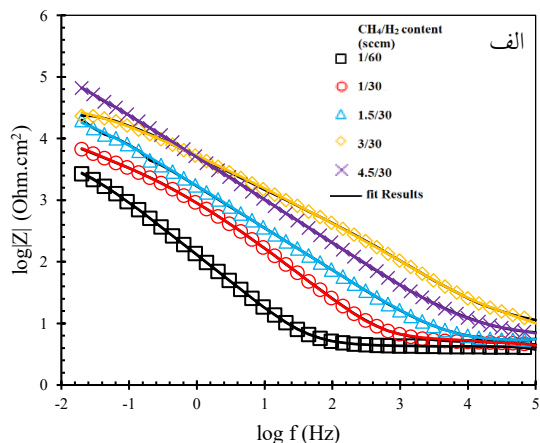
تصاویر ۲-الف تا ۲-ث، ریخت‌شناسی سطح لایه‌های DLC را در دبی‌های مختلف گاز متان و طی ۶ ساعت پوشش‌دهی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهند.

براساس این تصاویر، نمونه‌های کربن شبه‌الماس تهیه شده با دبی گاز متان ۰/۵ تا ۱ sccm (تصاویر الف و ب) دارای یک ساختار یکنواخت و همگن هستند. در مقابل، با افزایش دبی متان به ۱/۵، ۳ و ۴/۵ sccm (تصاویر پ، ت و ث)، یک ساختار نامنظم‌تر با حفره‌ها و نقص‌های ساختاری بیشتر مشاهده می‌شود که از ویژگی‌های ساختار آمورف و چگالی (تراکم) پایین‌تر رایج در کربن شبه‌الماس است.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کربن شبه‌الماس تحت شارهای مختلف گاز متان الف: ۰/۵، ب: ۱، پ: ۱/۵، ت: ۳ و ث: ۴/۵ sccm.

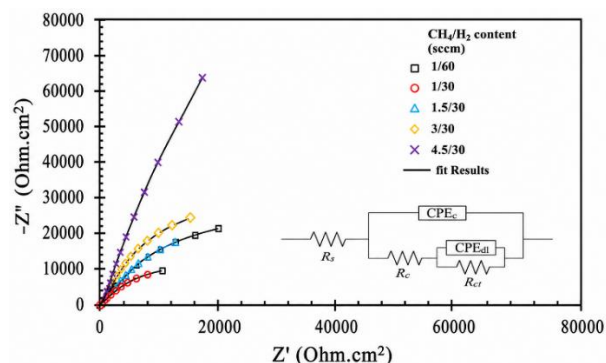
موازی نشان داده‌شده (شکل ۳)، منطبق شد که احتمالاً به دلیل چگالی پوشش آن‌ها است. این نمونه‌ها به دلیل تخلخل‌های باز، بر روی مدار معادل موازی، برازش مطلوب‌تری نشان داده‌اند. همچنین این انطباق می‌تواند ناشی از مشارکت هم‌زمان پوشش DLC و ناحیه بین‌سطحی در پاسخ امپدانس سیستم باشد.



شکل ۴. منحنی‌های (الف) باد-مدول امپدانس و (ب) باد-زاویه فاز نمونه‌های کربن شبه‌الماس تحت شارهای مختلف گاز متان.

در شکل ۵، علاوه بر طرح‌واره‌ای از پوشش‌های متخلخل، مدار معادل انتخاب‌شده برای پوشش‌ها نیز ارائه شده است. این مدار معادل، به منظور توصیف دقیق رفتار امپدانس سیستم و در نظر گرفتن ناهمگنی سطح و توزیع غیرایده‌آل ثابت‌های زمانی، انتخاب شده است. در این راستا، به جای خازن ایده‌آل، از عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده شد تا اثر زبری سطح، ناهمگنی ساختاری و توزیع زمانی ثابت‌ها در فصل مشترک پوشش-محلول و همچنین در ناحیه بین‌سطحی پوشش-زیرلایه به طور واقع‌بینانه‌تری، مدل‌سازی شود. کیفیت برازش داده‌های تجربی

تداعی می‌کند (Hirschorn et al., 2010; Hsu & Mansfeld, n.d.).



شکل ۳. منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های کربن شبه‌الماس تحت شارهای مختلف گاز متان و نتایج برازش داده‌های حاصل از آزمون EIS بر روی مدار معادل الکتروشیمیایی دو ثابت زمانه.

طبق شکل ۳، نمودارهای نایکوئیست در شارهای مختلف گاز متان، به شکل کمانی از دایره هستند که احتمالاً به دلیل وجود چندین ثابت زمانی در فرکانس‌های پایین یا رفتار شبه‌خازنی آند، ناشی از ناهمواری سطح است. این رفتار می‌تواند ناشی از هم‌پوشانی پاسخ‌های امپدانس مربوط به پوشش DLC، فصل مشترک پوشش-زیرلایه و لایه‌های فعال یا غیرفعال تشکیل‌شده در این ناحیه باشد. در منحنی‌های باد-مدول امپدانس (شکل ۴-الف)، امپدانس در کمترین فرکانس می‌تواند بیانگر مقاومت کل سیستم در برابر خوردگی باشد. نمونه‌های دارای نرخ شارش گاز متان کمتر دارای امپدانس در کمترین فرکانس کمتری بوده‌اند که اثبات‌کننده کاهش مقاومت به خوردگی در این نمونه‌ها است. نمودارهای باد-زاویه فاز (شکل ۴-ب) ساختار پله‌ای و دوقله‌ای را آشکار می‌کند که نشان‌دهنده دو ثابت زمانی است: یکی در فرکانس‌های پایین برای سطح فلز و دیگری در فرکانس‌های بالاتر برای پوشش. ثابت زمانی واقع در ناحیه فرکانس‌های بالا، به پاسخ الکتروشیمیایی پوشش DLC نسبت داده می‌شود؛ در حالی که پاسخ فرکانس‌های پایین، می‌تواند بازتاب‌دهنده رفتار الکتروشیمیایی زیرلایه تیتانیوم و لایه بین‌سطحی تشکیل‌شده در مرز پوشش-زیرلایه باشد. این امر، نشان‌دهنده وجود چندین خازن/مقاومت موازی در مدار معادل الکتروشیمیایی است.

برای تعیین بهتر پارامترهای الکتروشیمیایی، نتایج آزمون امپدانس با مدارهای معادل نشان‌داده‌شده در شکل ۳، منطبق شدند. نتایج حاصل از آزمون امپدانس، به خوبی بر مدار معادل

جدول ۱. نتایج حاصل از مدل‌سازی آزمون امپدانس بر روی مدار

معادل الکتروشیمیایی DLC تحت شارهای مختلف گاز متان

نرخ شارش متان (sccm)				
۰/۵	۱	۱/۵	۳	۴/۵
$C_{eff, dl} (\mu F \cdot cm^{-2})$				
۱۹۸۸/۳۵	۱۴۲۰/۶۹	۱۳۳۴/۹۵	۹۹۹/۱۶	۷۶۴/۶۲
$R_{ct} (kohm \cdot cm^2)$				
۱۰/۴۷	۱۲/۱۲	۲۰/۹۸	۳۳/۰۹	۶۰/۸۷
n_{dl}				
۰/۸۶	۰/۸۸	۰/۸۹	۰/۹۱	۰/۹۳
$Y_{0dl} (\mu S \cdot sec^n \cdot cm^{-2})$				
۷۲۴/۳۳	۶۲۴/۷۶	۶۳۵/۳۲	۵۵۷/۳۲	۴۹۳/۴۳
$C_{eff, c} (\mu F \cdot cm^{-2})$				
۶۳۳۸/۴	۱۱۹۶/۵۳	۴۵۱/۶۴	۳۴۵/۳۷	۱۹۶/۱۵
$R_c (Ohm \cdot cm^2)$				
۲/۵۱	۲/۶۸	۲/۷۳	۲/۸۹	۳/۰۱
n_c				
۰/۷۴	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۸۱	۰/۸۵
$Y_{0c} (\mu S \cdot sec^n \cdot cm^{-2})$				
۵۱۲/۳۳	۲۱۹/۶۱	۱۰۱/۳۲	۹۲/۹۹	۷۵/۳۲
$R_s (ohm \cdot cm^2)$				
۰/۷۳	۰/۷	۰/۶۶	۰/۶۷	۰/۶۹

ظرفیت مؤثر لایه دوگانه الکتريکی ($C_{eff, dl}$):

مطابق جدول ۱، با افزایش نرخ شارش متان، مقدار ظرفیت مؤثر لایه دوگانه الکتريکی ($C_{eff, dl}$) کاهش می‌یابد. از آنجاکه پاسخ خازنی اندازه‌گیری شده می‌تواند تحت تأثیر مشارکت هم‌زمان پوشش DLC و لایه بین‌سطحی قرار گیرد، کاهش $C_{eff, dl}$ را می‌توان ناشی از تغییرات ریزساختاری پوشش و تغییر سهم پاسخ خازنی فصل مشترک پوشش-زیرلایه دانست. براساس مدل هلمهولتز (معادله ۳)، کاهش $C_{eff, dl}$ می‌تواند نشان‌دهنده کاهش مساحت سطح ویژه مؤثر الکتروود باشد. از آنجاکه افزایش مساحت سطح فعال، نقش مهمی در تسریع واکنش‌های ردوکس دارد، مقادیر بالاتر $C_{eff, dl}$ معمولاً با فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتر همراه هستند (Mirseyed et al., 2022). در این راستا، نمونه با نرخ شارش متان ۰/۵ sccm، بیشترین مقدار $C_{eff, dl}$ را نشان می‌دهد؛ در حالی که با افزایش نرخ شارش متان ۴/۵ sccm، این پارامتر به‌طور محسوسی کاهش می‌یابد.

با مدار معادل انتخاب‌شده، با استفاده از پارامتر χ^2 ارزیابی شد که مقادیر به‌دست‌آمده، نشان‌دهنده انطباق مناسب مدل با داده‌های EIS است. در مدار معادل ارائه‌شده:

R_s : مقاومت جبران‌نشده بین الکتروود کار و مرجع

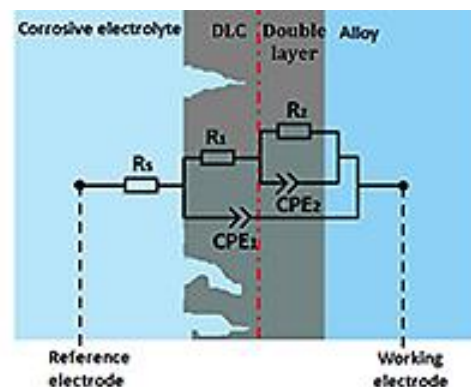
R_{ct} : مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش و محلول

C_{PEdl} : عنصر فاز ثابت لایه دوگانه الکتريکی در فصل مشترک

پوشش و محلول

R_c : مقاومت لایه غیرفعال روی زیرلایه

CPE_c : عنصر فاز ثابت لایه غیرفعال روی زیرلایه



شکل ۵. طرح‌واره‌های مربوط به مدار معادل در نظر گرفته‌شده

برای لایه‌های DLC.

جدول ۱ داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی حاصل از برآزش

طیف‌ها با مدار معادل الکتريکی نشان‌داده‌شده در شکل (۱-ث)

را نشان می‌دهد.

باتوجه به دمای نسبتاً بالای لایه‌نشانی (۷۰۰ درجه سلسیوس)، تشکیل یک لایه بین‌سطحی نازک در مرز پوشش-زیرلایه، محتمل است که می‌تواند شامل فازهایی نظیر TiO_2 یا TiC باشد. حضور چنین لایه‌ای می‌تواند به‌عنوان یک ناحیه واسط با خواص الکتريکی متمایز، عمل کند و در انتقال بار، پاسخ خازنی و رفتار نیمه‌رسانایی کل سیستم پوشش-زیرلایه نقش داشته باشد؛ از این رو، پارامترهای استخراج‌شده از آزمونهای EIS در این مطالعه، به‌عنوان پاسخ مؤثر کل سیستم تفسیر می‌شوند. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که در سیستم‌های مبتنی بر DLC/Ti، فازهای بین‌سطحی حاوی Ti نظیر TiC یا پیوندهای $Ti-O$ ، می‌توانند تشکیل شوند و نقش مهمی در انتقال بار و رفتار الکتروشیمیایی ایفاء کنند (Jo et al., 2018).

معنای کاهش مساحت سطح ویژه است. از سوی دیگر، افزایش مساحت سطح ویژه می‌تواند به تسریع واکنش‌های ردوکس کمک کند؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که هرچه نرخ جریان متان کمتر باشد، فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتر است. باید توجه داشت که $C_{eff,c}$ بازتاب‌دهندهٔ پاسخ خازنی کل سیستم پوشش-زیرلایه است و می‌تواند تحت تأثیر مشارکت لایهٔ بین‌سطحی نیز قرار گیرد؛ از این رو، مقادیر به‌دست‌آمده باید به‌عنوان پارامترهای مؤثر سیستم تفسیر شوند و نه صرفاً به‌عنوان ویژگی‌های ذاتی پوشش DLC.

مقاومت پوشش (R_c):

نتایج نشان می‌دهد که مقاومت پوشش (R_c) در تمامی نمونه‌ها نسبتاً پایین است که بیانگر رسانایی الکتریکی مناسب پوشش‌های DLC است و می‌تواند به تسهیل انتقال بار و بهبود واکنش‌های الکتروشیمیایی کمک کند. نمونه با نرخ جریان متان 0.5 sccm ، کمترین مقدار R_c را نشان می‌دهد؛ درحالی‌که با افزایش نرخ جریان متان، مقدار R_c افزایش یافته و در نمونه با نرخ 4.5 sccm ، به بیشترین مقدار خود می‌رسد.

افزایش مشاهده‌شده در R_c می‌تواند به عواملی نظیر تغییر در ضخامت پوشش، کاهش رسانایی یونی یا تغییرات ساختاری در پوشش نسبت داده شود. علاوه بر خواص ذاتی پوشش DLC، سهم مقاومت لایهٔ بین‌سطحی نیز می‌تواند در مقاومت مؤثر اندازه‌گیری‌شده نقش داشته باشد؛ بنابراین، R_c به‌عنوان مقاومت ترکیبی سیستم پوشش-لایهٔ بین‌سطحی-زیرلایه، تفسیر می‌شود. در نتیجه، افزایش R_c در نرخ‌های بالاتر جریان متان احتمالاً یکی از عوامل مؤثر در کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی این نمونه‌ها است.

۳-۴- آزمون مات شاتکی

برای تفسیر نتایج آزمون مات-شاتکی، پاسخ الکتروشیمیایی پوشش‌های DLC باید به‌عنوان یک سامانهٔ ناهمگن چندلایه شامل DLC، لایهٔ بین‌سطحی TiO_2 و الکترولیت در نظر گرفته شود. ظرفیت اندازه‌گیری‌شده، حاصل ترکیب سری خازن ناحیهٔ بارفضایی مؤثر DLC، خازن لایهٔ اکسیدی TiO_2 و خازن لایهٔ دوتابایی الکتریکی است. باتوجه‌به ماهیت آمورف DLC و چگالی بالای حالت‌های موضعی، تشکیل ناحیهٔ بارفضایی ایده‌آل، محدود است و لایهٔ TiO_2 نوع

کاهش مشاهده‌شده در $C_{eff,dl}$ را می‌توان ناشی از اثر هم‌زمان تغییرات ریزساختاری پوشش DLC و مشارکت احتمالی فصل مشترک پوشش-زیرلایه در پاسخ خازنی سیستم دانست؛ بنابراین، بهینه‌سازی غلظت متان همچنان به‌عنوان یک راهبرد مؤثر برای بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی مطرح است؛ هرچند تفسیر این پارامتر باید در چارچوب رفتار کل سیستم انجام شود.

مقاومت انتقال بار (R_{ct}):

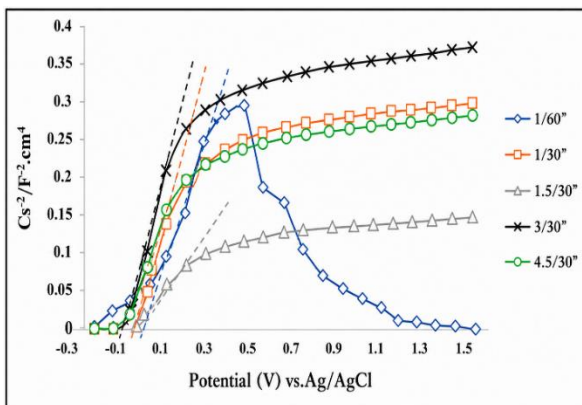
مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در فصل مشترک پوشش-محلول یکی از شاخص‌های کلیدی فعالیت الکتروکاتالیستی محسوب می‌شود؛ به‌طوری‌که مقادیر کمتر R_{ct} ، نشان‌دهندهٔ تسهیل انتقال الکترون و فعالیت الکتروکاتالیستی بالاتر است. براساس داده‌های جدول ۱، با افزایش نرخ شارش متان، مقدار R_{ct} افزایش می‌یابد، که این امر بیانگر کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش‌ها است. این روند می‌تواند به افزایش سهم پیوندهای sp^2 نسبت به sp^3 در نرخ‌های بالاتر جریان متان نسبت داده شود، که منجر به تغییر در ساختار الکترونیکی پوشش می‌شود (McLaughlin et al., 2021). تفاوت‌های مشاهده‌شده در مقادیر R_{ct} بین نمونه‌ها، به‌ویژه در نرخ شارش 4.5 sccm متان، احتمالاً به مجموعه‌ای از عوامل از جمله: تغییرات ریخت‌شناسی سطح، دسترسی واکنش‌دهنده‌ها به مراکز فعال (Baluchova et al., 2019)، تغییر در خواص الکترونیکی پوشش و انتقال بار (Jana et al., 2013; Nankya et al., 2019) و اثرات منفی نرخ بالای جریان متان که می‌تواند به اشباع مراکز فعال یا ایجاد موانع در مسیر انتقال بار منجر شود (Feng et al., 2011)، نسبت داده می‌شود. تفاوت‌های مشاهده‌شده در مقادیر R_{ct} می‌تواند علاوه بر تغییرات ساختاری پوشش، به ویژگی‌های الکتریکی لایهٔ بین‌سطحی نیز مرتبط باشد؛ به‌ویژه در شرایطی که این لایه، ماهیت نیمه‌رسانا یا کم‌رسانا تر داشته باشد.

ظرفیت مؤثر پوشش ($C_{eff,c}$):

طبق جدول ۱، در نمونه با کمترین مقدار $C_{eff,c}$ ($196/15 \mu\text{F.cm}^{-2}$)، نرخ جریان متان در بالاترین حد خود (4.5 sccm) است؛ درحالی‌که در نمونه با بالاترین مقدار $C_{eff,c}$ ($6338/40 \mu\text{F.cm}^{-2}$)، نرخ جریان متان در پایین‌ترین حد خود (0.5 sccm) قرار دارد. همچنین اشاره شد که کاهش $C_{eff,c}$ به

نشان‌دهنده وجود نواحی با پاسخ الکتریکی متفاوت (رفتار مؤثر نوع n و p) باشد که احتمالاً ناشی از ناهمگنی ساختاری، توزیع غیریکنواخت پیوندهای sp^3 ، حالت‌های سطحی یا تله‌های بار عمیق در پوشش DLC است (Pleskov et al., 2007; Robertson, 2002)

براساس ناحیه خطی با شیب مثبت در منحنی‌های مات-شاتکی، چگالی دهنده‌های الکترونی (N_d) و پتانسیل باند مسطح (V_{fb}) با استفاده از معادله مات-شاتکی محاسبه، و در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش شار متان، مقدار N_d افزایش می‌یابد که این امر با افزایش چگالی عیوب و بی‌نظمی ساختاری در DLC و کاهش سهم پیوندهای sp^3 همخوانی دارد (Robertson, 2002). همچنین، جابه‌جایی V_{fb} به سمت مقادیر منفی‌تر، به افزایش تله‌های بار، تغییر ثابت دی‌الکتریک مؤثر پوشش متخلخل و تقویت اثر زیرلایه TiO_2 نوع n نسبت داده می‌شود.



شکل ۶. منحنی‌های مات-شاتکی لایه‌های DLC در محلول ۰/۵ مولار اسیدسولفوریک تحت شارهای مختلف گاز متان.

در مجموع، اگرچه در اکثر نمونه‌ها، رفتار غالب نوع n مشاهده می‌شود، این رفتار باید به‌عنوان پاسخ الکتروشیمیایی مؤثر یک سامانه ناهمگن چندلایه تفسیر شود که در آن، لایه بین‌سطحی در توزیع میدان الکتریکی، ذخیره بار و سازوکار انتقال بار، نقش کلیدی ایفاء می‌کند. مشاهده رفتار ترکیبی نوع n/p در نمونه با کمترین شار متان نشان می‌دهد که ریزساختار، تخلخل، حالت‌های سطحی و برهم‌کنش DLC با لایه اکسیدی زیرلایه، نقش تعیین‌کننده‌ای در نتایج آزمون مات-شاتکی دارند و تفسیر ساده مبتنی بر نوع نیمه‌رسانایی ذاتی DLC می‌تواند گمراه‌کننده باشد.

n می‌تواند نقش غالبی در کنترل میدان الکتریکی و پاسخ خازنی سامانه ایفاء کند؛ بنابراین، پارامترهای استخراج‌شده از منحنی‌های مات-شاتکی مانند N_d و V_{fb} باید به‌عنوان پارامترهای مؤثر سامانه DLC/TiO_2 /الکترولیت، تفسیر شوند، نه ویژگی‌های ذاتی پوشش DLC به‌تنهایی. این تفسیر با رفتار شبه‌خازنی غیرایده‌آل مشاهده‌شده در آزمون EIS نیز سازگار است.

شکل ۶ منحنی‌های مات-شاتکی (C^{-2} vs. V) لایه‌های DLC رسوب‌داده‌شده تحت شارهای مختلف متان (۰/۵ تا ۴/۵ sccm) را نشان می‌دهد. در اغلب نمونه‌ها، یک ناحیه خطی با شیب مثبت مشاهده می‌شود که معمولاً به رفتار غالب نیمه‌رسانایی نوع n نسبت داده می‌شود؛ زیرا در نیمه‌رساناهای نوع n، رابطه C^{-2} با پتانسیل به‌صورت خطی و با شیب مثبت تغییر می‌کند و این شیب به‌طور معکوس با چگالی دهنده‌های الکترونی متناسب است؛ با این حال، در سامانه‌های الکتروشیمیایی چندلایه، این تفسیر که صرفاً براساس شیب منحنی باشد، می‌تواند ساده‌انگارانه تلقی شود و لازم است نقش لایه‌های بین‌سطحی در پاسخ خازنی کل سیستم در نظر گرفته شود.

با این حال، تفسیر این نتایج باید با احتیاط انجام شود؛ زیرا زیرلایه تیتانیوم دارای لایه طبیعی TiO_2 است که خود، یک نیمه‌رسانای نوع n محسوب می‌شود و می‌تواند سهم قابل‌توجهی در پاسخ خازنی اندازه‌گیری‌شده، داشته باشد (Itaya et al., 1984). در واقع، خازن اندازه‌گیری‌شده در آزمون مات-شاتکی را می‌توان به‌عنوان حاصل سری خازن‌های DLC، لایه بین‌سطحی TiO_2 و لایه دوگانه الکتریکی در مرز الکترولیت در نظر گرفت. بنابراین، شیب مثبت مشاهده‌شده الزاماً بیانگر نوع نیمه‌رسانایی ذاتی DLC نیست؛ بلکه بازتاب رفتار الکتریکی مؤثر سامانه DLC/TiO_2 /الکترولیت است. این موضوع با نتایج آزمون EIS نیز همخوانی دارد؛ جایی که حضور یک مؤلفه مقاومتی-خازنی مجزا، به لایه بین‌سطحی نسبت داده می‌شود.

در نمونه تهیه‌شده با کمترین شار متان (۰/۵ sccm)، منحنی مات-شاتکی رفتاری دوگانه نشان می‌دهد؛ به‌طوری‌که در پتانسیل‌های پایین، شیب مثبت و در پتانسیل‌های بالاتر، شیب منفی مشاهده می‌شود. این تغییر علامت شیب می‌تواند

مراجع

- Baluchova, S., Taylor, A., Mortet, V., Sedlakova, S., Klimša, L., Kopeček, J., Hák, O., & Schwarzová-Pecková, K. (2019). Porous boron doped diamond for dopamine sensing: Effect of boron doping level on morphology and electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 327, 135025. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135025>
- Capote, G., Ramirez, M. A., Da Silva, P. C. S., Lugo, D. C., & Trava-Airoldi, V. J. (2016). Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. *Surface and Coatings Technology*, 308, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.096>
- Cataldo, F. (2001). Raman scattering investigation of carbonyl and diamond-like carbon. *Fullerene Science and Technology*, 9(2), 153–160. <https://doi.org/10.1081/FST-100102962>
- Dennison, J. R., Holtz, M., & Swain, G. (1996). Raman spectroscopy of carbon materials. *Spectroscopy*, 11(8). https://digitalcommons.usu.edu/mp_facpub/26
- Dezfuli, S. M. (2022). 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*, Vol. 11, N, 31–42. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233>
- E. Mohagheghpour et al. (2021). Effect of Silver Clusters Deposition on Wettability and Optical Properties of Diamond like Carbon Films. *International Journal of Engineering*, Vol. 34,(No. 03), 706–713. [In Persian]. <https://doi.org/10.5829/ije.2021.34.03c.15>
- Feng, Y., Lv, J., Liu, J., Gao, N., Peng, H., & Chen, Y. (2011). Influence of boron concentration on growth characteristic and electro-catalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 257(8), 3433–3439. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.041>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- Ferreira, N. G., Silva, L. L. G., Corat, E. J., & Trava-Airoldi, V. J. (2002). Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. *Diamond and Related Materials*, 11(8), 1523–1531. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00060-2)
- Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. (2007). Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of Chemical Education*, 84(4), 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>
- Guinea, E., Centellas, F., Brillias, E., Cañizares, P., Sáez, C., & Rodrigo, M. A. (2009). Electrocatalytic properties of diamond in the oxidation of a persistent pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3–4), 645–650. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.028>
- Han, B., Yan, M., Ju, D., Chai, M., & Sato, S. (2021). Chemical composition and corrosion behavior of aC: H/DLC film-coated titanium substrate in simulated PEMFC environment. *Coatings*, 11(7), 820. <https://doi.org/10.3390/coatings1107082>
- Hirschorn, B., Orazem, M. E., Tribollet, B., Vivier, V., Frateur, I., & Musiani, M. (2010). Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>
- Hsu, C. H., & Mansfeld, F. (n.d.). *Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y0 into a Capacitance | Corrosion | OnePetro*, (nd). <https://doi.org/10.5006/1.3280607>
- Itaya, K., Uchida, I., Toshima, S., & De La Rue, R. M. (1984).

جدول ۲. مقادیر محاسبه‌شده چگالی دهنده‌های الکترونی با استفاده

از منحنی‌های مات-شاتکی و پتانسیل باند مسطح، لایه‌های DLC

تحت شارهای مختلف گاز متان

نرخ شارش گاز متان (sccm)	پتانسیل باند مسطح (V _{fb})	Na(cm ⁻³)
۰/۵	۰/۰۳۴	۱/۱۰۱۰ ^{۱۸} cm ^{-۳}
۱	۰/۰۰۱۳	۲/۳۰۱۰ ^{۱۸} cm ^{-۳}
۱/۵	-۰/۰۰۷۶	۲/۸۰۱۰ ^{۱۸} cm ^{-۳}
۳	-۰/۰۵۵	۲/۹۰۱۰ ^{۱۸} cm ^{-۳}
۴/۵	-۰/۰۵۷	۴/۰۰۱۰ ^{۱۸} cm ^{-۳}

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نشان داده شد که نرخ شارش متان، پارامتر تعیین‌کننده‌ای در کنترل ساختار، خواص الکتروشیمیایی و رفتار الکترونیکی پوشش‌های کربن شبه‌الماس است. تنظیم مناسب این پارامتر، منجر به تشکیل پوشش‌هایی متراکم، یکنواخت و با کیفیت سطحی بالا می‌شود؛ درحالی‌که افزایش بیش‌ازحد شارش متان باعث افت نظم ساختاری، افزایش فازهای غیرالماسی و تضعیف عملکرد الکتروشیمیایی پوشش‌ها می‌گردد. نتایج طیف‌سنجی رامان و آزمونهای الکتروشیمیایی نشان دادند که نرخ شارش ۰/۵ sccm متان به‌عنوان مقدار بهینه، بیشترین سهم پیوندهای sp³، کمترین کلاسترهای غیرالماسی و بالاترین مساحت سطح فعال و فعالیت الکتروکاتالیستی را فراهم می‌کند. همچنین بررسی رفتار الکترونیکی نمونه‌ها حاکی از غالب بودن رفتار نیمه‌هادی نوع n در پوشش‌های کربن شبه‌الماس است؛ به‌طوری‌که تغییر نرخ شارش متان، امکان تنظیم چگالی حامل‌ها و نوع رسانش را فراهم می‌کند. در مجموع، این نتایج اهمیت کنترل دقیق شارش متان را برای بهینه‌سازی هم‌زمان ساختار و عملکرد پوشش‌های کربن شبه‌الماس برجسته می‌کند.

سپاسگزاری

این پژوهش با پشتیبانی مسئولین محترم آزمایشگاه لایه‌نشانی PECVD و خوردگی مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران انجام شده است و نویسندگان مقاله کمال تشکر را از همکاری آن‌ها ابراز می‌دارند.

- Progress*, 9(3), 31–37.
<https://doi.org/10.30501/acp.2023.396200.1125>
27. Park, C.-S., Choi, S. G., Jang, J.-N., Hong, M., Kwon, K.-H., & Park, H.-H. (2013). Effect of boron and silicon doping on the surface and electrical properties of diamond like carbon films by magnetron sputtering technique. *Surface and Coatings Technology*, 231, 131–134.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.014>
 28. Pillaca, E. J. de D. M., Rebeca, F. B. de O., Martins, G. V., Ferreira, S. R., da Silva, T. F., Rodrigues, C. L., & Trava-Airoldi, V. J. (2024). Preparation of boron-doped diamond-like carbon films via enhanced-PECVD using an additional cathode. *Surface and Coatings Technology*, 478, 130432.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130432>
 29. Pleskov, Y. V., Krotova, M. D., Elkin, V. V., Ralchenko, V. G., Saveliev, A. V., Pimenov, S. M., & Lim, P.-Y. (2007). n-Type nitrogenated nanocrystalline diamond thin-film electrodes: The effect of the nitrogenation on electrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 52(17), 5470–5478.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.006>
 30. Qi, M., Xiao, J., Cheng, Y., Wang, Z., Jiang, A., Guo, Y., & Tao, Z. (2017). Effect of various nitrogen flow ratios on the optical properties of (Hf: N)-DLC films prepared by reactive magnetron sputtering. *Aip Advances*, 7(8).
<https://doi.org/10.1063/1.4993631>
 31. Robertson, J. (1991). Hard amorphous (diamond-like) carbons. *Progress in Solid State Chemistry*, 21(4), 199–333.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(91\)90002-H](https://doi.org/10.1016/0079-6786(91)90002-H)
 32. Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4–6), 129–281.
[https://doi.org/10.1016/S0927796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927796X(02)00005-0)
 33. Williamson, J., & Isgor, O. B. (2016). Investigation of Mott–Schottky analysis test parameters to study the semiconductive properties of passive films of carbon steel in highly alkaline environments. *Advances in Civil Engineering Materials*, 5(1), 80–106.
<https://doi.org/10.1520/ACEM20150031>
 34. Wu, J.-B., Lin, M.-L., Cong, X., Liu, H.-N., & Tan, P.-H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 1822–1873.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00915H>
 35. Yamamoto, K., Ichikawa, Y., Nakayama, T., & Tawada, Y. (1988). Relationship between plasma parameters and carbon atom coordination in aC: H Films prepared by RF glow discharge decomposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(8R), 1415.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.27.1415>
 36. Yousefi, V., Mohebbi-Kalhari, D., & Samimi, A. (2019). Equivalent electrical circuit modeling of ceramic-based microbial fuel cells using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis. *Journal of Renewable Energy and Environment*, 6(1), 21–28.
<https://doi.org/10.30501/jree.2019.95555>
 37. Zeng, A., Neto, V. F., Gracio, J. J., & Fan, Q. H. (2014). Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes. *Diamond and Related Materials*, 43, 12–22.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.01.003>
 - Photoelectrochemical Studies of Prussian Blue on n-Type Semiconductor (n-TiO₂). *Journal of the Electrochemical Society*, 131(9), 2086. DOI [10.1149/1.2116024](https://doi.org/10.1149/1.2116024)
 16. Jana, D., Sun, C.-L., Chen, L.-C., & Chen, K.-H. (2013). Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*, 58(5), 565–635.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.003>
 17. Jarman, R. H., Ray, G. J., Standley, R. W., & Zajac, G. W. (1986). Determination of bonding in amorphous carbon films: A quantitative comparison of core-electron energy-loss spectroscopy and ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 49(17), 1065–1067.
<https://doi.org/10.1063/1.97476>
 18. Jo, Y. J., Zhang, T. F., Son, M. J., & Kim, K. H. (2018). Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. *Applied Surface Science*, 433, 1184–1191.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.151>
 19. Lugo, D. C., Silva, P. C., Ramirez, M. A., Pillaca, E., Rodrigues, C. L., Fukumasu, N. K., Corat, E. J., Tabacniks, M. H., & Trava-Airoldi, V. J. (2017). Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space applications. *Surface and Coatings Technology*, 332, 135–141.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.084>
 20. Mansano, R. D., Massi, M., Zamboni, L. da S., Verdonck, P., Nogueira, P. M., Maciel, H. S., & Otani, C. (2000). Effects of the methane content on the characteristics of diamond-like carbon films produced by sputtering. *Thin Solid Films*, 373(1–2), 243–246.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01088-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01088-9)
 21. McLaughlin, M. H. S., Pakpour-Tabrizi, A. C., & Jackman, R. B. (2021). A detailed EIS study of boron doped diamond electrodes decorated with gold nanoparticles for high sensitivity mercury detection. *Scientific Reports*, 11(1), 9505.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89045-2>
 22. Mirseyed, S. F., Jafarzadeh, K., Rostamian, A., Semnani, A., Abbasi, H. M., & Ostadhassan, M. (2022). A novel approach to the role of iridium and titanium oxide in deactivation mechanisms of a Ti(36 RuO₂-x IrO₂-(64-x) TiO₂) coating in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 206, 110481.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110481>
 23. Miyai, S., Kobayashi, T., & Terai, T. (2009). Mechanical, thermal, and tribological properties of amorphous carbon films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(5S2), 05EC05. DOI [10.1143/JJAP.48.05EC05](https://doi.org/10.1143/JJAP.48.05EC05)
 24. Nankya, R., Lee, J., Opar, D. O., & Jung, H. (2019). Electrochemical behavior of boron-doped mesoporous graphene depending on its boron configuration. *Applied Surface Science*, 489, 552–559.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.015>
 25. Naragino, H., Yoshinaga, K., Tatsuta, S., & Honda, K. (2012). Improvement of conductivity by incorporation of boron atoms in hydrogenated amorphous carbon films fabricated by plasma CVD methods and its electrochemical properties. *ECS Transactions*, 41(20), 59. DOI [10.1149/1.3687438](https://doi.org/10.1149/1.3687438)
 26. Noori, A., & Eshraghi, M. J. (2023). Improvement in Austenitic Stainless Steel Implant via Dual-Layer Coating of TaN-DLC Using Sputtering and PACVD Methods. *Advanced Ceramics*