

مطالعه تحولات ساختاری لایه نازک کربن آمورف انباشت شده بر آلیاژ نیکل - مس با تغییر دمای انباشت و انرژی پرتوی یون

الهام محقق پور^{۱*}، رضا غلامی پور^۲، مرجان رجیبی^۲ و مجید مجتهدزاده لاریجانی^۳

۱- پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران، ایران

۲- پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، ۳۳۵۳۵۱۱۱، تهران، ایران

۳- پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۲۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۵/۲۹)

چکیده- در تحقیق حاضر لایه نازک کربن آمورف با استفاده از روش کندوپاش پرتوی یونی بر شیشه و آلیاژ نیکل- مس ایجاد و همبستگی تحولات ساختاری کربن آمورف با انرژی جنبشی اتم‌های کربن در مرحله تشکیل پیوند با اتم‌های دیگر بررسی شده است. تأثیر جنس زیرلایه، دمای انباشت و انرژی پرتوی یون بر تحولات ساختاری لایه‌های انباشت شده نیز بررسی شده است. نتایج بررسی طیف‌سنجی رامان نشان‌دهنده تحولات ساختاری لایه نازک کربن آمورف به سمت کربن شبه الماسی (DLC) با افزایش دمای انباشت تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و انرژی پرتوی یون از دو به پنج کیلو الکترون ولت است. اندازه خوشه‌های گرافیتی با پیوند sp^2 کوچک‌تر از یک نانومتر در لایه‌های کربن آمورف انباشت شده بر آلیاژ نیکل- مس است. نتایج محاسبه تنش پسماند با استفاده از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) نشان‌دهنده روند کاهشی میزان تنش پسماند کششی لایه نازک کربن آمورف با افزایش انرژی پرتوی یون است.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، کربن آمورف، انرژی پرتوی یون، دمای انباشت، تحولات ساختاری، کربن شبه الماسی.

۱- مقدمه

زیست‌سازگاری و ختشیایی شیمیایی کربن سبب استقبال گسترده‌ای از انباشت کربن آمورف بر سطوح ایمپلنت‌های پزشکی به منظور اصلاح خواص سطحی ساختارهای فلزی شده است [۵ و ۶]. به عنوان مثال کربن به عنوان لایه پوشش داده شده بر هسته فرومغناطیس آلیاژ نیکل- مس برای استفاده در سیستم ترمویراکی تراپی معرفی شده است [۷-۹]. ترمویراکی تراپی^۱ یک روش جدید برای درمان تومورهای بدخیم پروستات و مغز

در کنار ویژگی‌های مطلوبی که در مورد لایه‌های کربنی در تحقیقات گسترده گزارش شده است، مانند خواص نوری مطلوب که این ساختار را به عنوان یک انتخاب مناسب در ایجاد پوشش‌های ضد انعکاسی درآورده است [۱ و ۲]، سختی و مقاومت سایش بالا منجر به استفاده گسترده از این ساختار به عنوان پوشش بر ابزارها شده است [۳-۵]، همچنین

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: emohaghegh@aeoi.org.ir

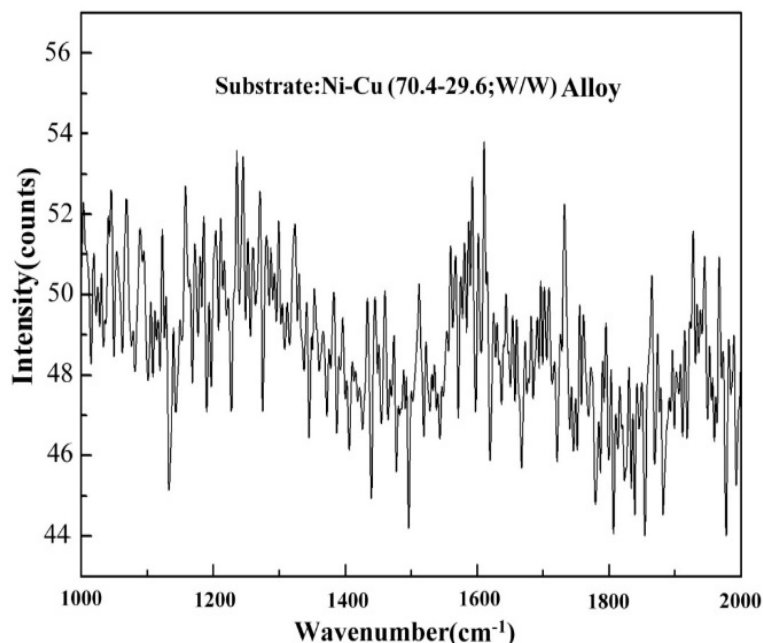
بررسی شد و در مرحله بعد با کنترل دمای زیرلایه با استفاده از سیستم آگراد در دمای ۳۶ درجه سانتی گراد تأثیر افزایش انرژی جنبشی اتم‌ها در تحولات ساختاری لایه‌های انباشت شده بر آلیاژ بررسی شد. علاوه بر آن تأثیر متقابل پارامترهای گفته شده بر تحولات ساختاری لایه‌های انباشت شده بررسی شده است. در پژوهش حاضر در ادامه پژوهش‌های قبلی نویسندگان [۱۵] تلاش شده است که امکان درک بهتر ارتباط تحولات ساختاری کربن آمورف انباشت شده با استفاده از روش کندوپاش پرتوی یونی و پارامترهای انباشت و همچنین تأثیر متقابل پارامترهای انباشت بر تحولات ساختاری لایه انباشت شده بررسی شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر از شیشه و آلیاژ نیکل-مس به‌عنوان زیرلایه استفاده شده است. روش و مراحل آلیاژسازی با استفاده از کوره ذوب مجدد قوسی تحت خلاء^۴ (VAR) در پژوهش‌های گذشته گزارش شده است [۱۵]. قبل از فرایند لایه‌نشانی که با استفاده از روش کندوپاش پرتوی یونی انجام شد، عملیات چربی‌زدایی و شستشوی نمونه‌ها در حمام اولتراسونیک به‌ترتیب با استفاده از استون، اتانول و آب مقطر، انجام شد. فشار در محفظه لایه‌نشانی قبل از فرایند انباشت تا محدوده 10^{-4} تا 10^{-3} پاسکال کاهش می‌یابد و در طول فرایند لایه‌نشانی با ورود گاز آرگون به محفظه، فشار تا 10^{-2} تا 10^{-3} پاسکال بالا می‌رود. یک ورق گرافیتی خالص در ابعاد $15 \times 12 \times 0.1$ متر منبع کربن است که با سطح زیرلایه زاویه ۴۵ درجه می‌سازد. عملیات لایه‌نشانی بر چهار نمونه آلیاژی (کد A جهت نامگذاری) و دو نمونه شیشه (کد G جهت نامگذاری) انجام شد. برای مقایسه روند تحولات ساختاری تحت تأثیر جنس زیرلایه و انرژی پرتوی یون ابتدا لایه‌نشانی در انرژی پرتوی یون ثابت برابر با ۲/۲ کیلو الکترون ولت و در دو دمای ثابت ۳۶ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر دو زیرلایه آلیاژ و دو زیرلایه شیشه انباشت شد و سپس با تثبیت دمای زیرلایه با استفاده از سیستم آگراد در ۳۶ درجه سانتی‌گراد، دو نمونه آلیاژ با انرژی پرتوی یون ۳ و ۵ کیلو الکترون ولت لایه‌نشانی شدند.

است که به‌صورت هم‌زمان از دو مکانیزم گرمادرمانی^۲ و براکی‌تراپی^۳ استفاده می‌کند [۹-۷]. به این صورت که توسط القای مغناطیسی امواج الکترومغناطیس در محدوده ۱۵۰-۷۵ کیلوهرتز در هسته فرومغناطیس نیکل-مس، دمای آلیاژ تا دمای کوری افزایش می‌یابد و تا زمانی که میدان الکتریکی برقرار است، ثابت باقی می‌ماند؛ این امر منجر به افزایش دمای بافت در محل قرارگیری هسته فرومغناطیس می‌شود. بنابراین دمای کوری آلیاژ باید در محدوده ۴۶-۴۱ درجه سانتی‌گراد باشد تا در شرایطی که به‌عنوان یک درمان مکمل از آن استفاده می‌شود، منجر به افزایش دمای بافت تا دمای مذکور و کاهش توانایی زنده‌مانی سلول و همچنین افزایش حساسیت سلول‌ها به درمان‌های دیگر مانند پرتودرمانی و شیمی درمانی شود [۹]. آلیاژ نیکل-مس با ۷۰/۴ درصد وزنی نیکل و ۲۹/۶ درصد مس دمای کوری مطلوب در فرایند گرمادرمانی را تأمین می‌کند و در پژوهش‌های زیادی به‌عنوان هسته سیستم ترموبراکی‌تراپی معرفی شده است [۱۰-۸]. هر چند پژوهش‌هایی در استفاده از آلیاژ نیکل-مس به‌عنوان هسته فرومغناطیس پوشش داده شده با کربن وجود دارد [۸ و ۱۰]، اما در خصوص روش‌های انباشت و پارامترهای مؤثر بر پوشش مذکور برای استفاده در سیستم ترموبراکی‌تراپی گزارش مشخصی صورت نگرفته است.

بنابراین برای لایه‌نشانی آلیاژ مذکور با توجه به حساسیت ساختار به دمای عملکرد و خوشه‌ای شدن ساختار در دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد (دمای استحاله منظم-نامنظم در آلیاژ) [۱۱] که منجر به افزایش دمای کوری می‌شود، از روش کندوپاش پرتوی یونی استفاده شده است. روش گفته شده یک روش لایه‌نشانی دمایی است که با ایجاد یون‌های پرانرژی امکان ایجاد لایه‌های بسیار پایدار را فراهم می‌کند [۱۲]. خواص فیزیکی و ساختاری لایه کربن به پارامترهای انباشت مانند: دمای انباشت، انرژی جنبشی اتم‌ها، فشار انباشت و ... بستگی دارد [۱۳ و ۱۴]. از این‌رو در پژوهش حاضر با توجه به محدودیت افزایش دما در طول لایه‌نشانی تأثیر افزایش دما تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر زیرلایه‌های شیشه و آلیاژ نیکل-مس



شکل ۱- طیف رامان آلیاژ نیکل - مس به عنوان زیرلایه

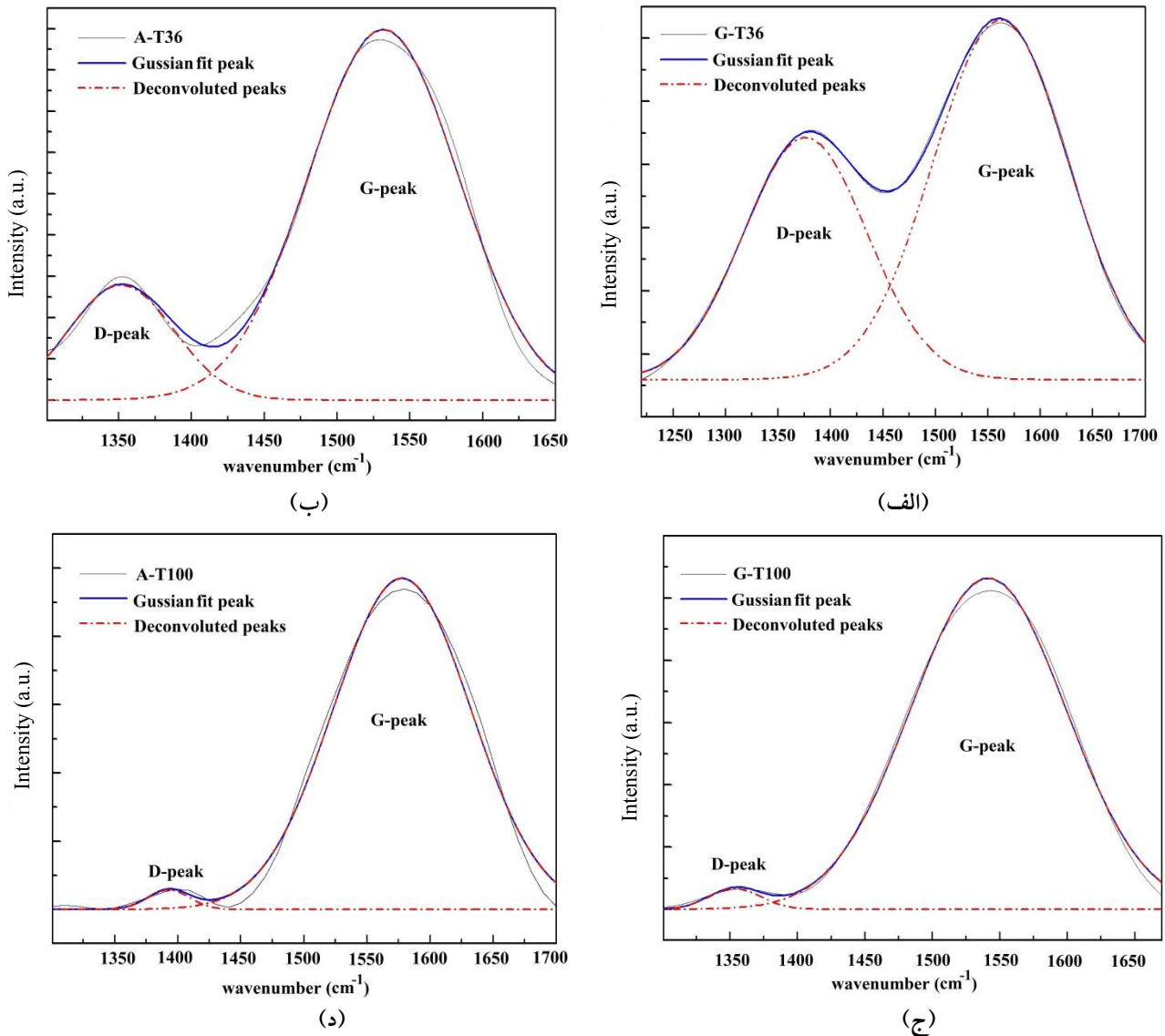
محدوده مذکور، قله ندارد.

شکل (۲) طیف رامان لایه‌های انباشت شده بر شیشه و آلیاژ نیکل - مس در دماهای ۳۶ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود همه طیف‌ها از همپوشانی قله‌ای در محدوده ۱۶۰۰-۱۵۵۰ بر سانتی‌متر که به باند G معروف است و مربوط به پیوندهای sp^2 در ساختار گرافیت است و پله‌ای در حدود ۱۳۶۰ بر سانتی‌متر که باند D نامیده می‌شود و مربوط به بی‌نظمی^۶ در ساختار است، تشکیل شده است [۱۶] از این رو برای بررسی دقیق‌تر جزئیات طیف لازم است دو قله از هم تفکیک شوند. تفکیک این دو قله بر اساس روش‌های پیشنهاد شده در مقالات مختلف به دو روش لورنتسین و یا گوسین می‌تواند انجام شود [۱۶]. البته بر اساس نظر فراری و همکاران [۱۶]، تفکیک طیف با استفاده از روش لورنتسین بیشتر برای کریستال‌ها استفاده می‌شود، در حالی که از روش گوسین برای مواد آمورف و از نسبت شدت قله D به G برای تعیین نسبت I_D/I_G استفاده می‌شود [۱۶]. بنابراین در تحقیق حاضر تفکیک این دو قله به روش گوسین و با استفاده از نرم‌افزار origin انجام شده است.

زمان لایه‌نشانی و جریان صفحه هدف در طول فرایند لایه‌نشانی به ترتیب ۳۰ دقیقه، ۲۵ میلی‌آمپر ثابت نگه‌داشته شد. برای بررسی ساختار پوشش کربنی و مطالعه پیوندها و چیدمان اتم‌های کربنی در پوشش‌های اعمال شده از طیف‌سنجی رامان استفاده شده است. برای این منظور از دستگاه رامان با لیزر Nd:YLF، طول موج ۷۸۵ نانومتر و توان ۳۰ میلی‌وات استفاده شده است. برای محاسبه تنش پسماند در لایه نازک کربن انباشت شده از دستگاه پراش پرتوی ایکس^۵ (XRD; Siemens500 CuK_{α} ($\lambda = 0.154$ nm)) استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

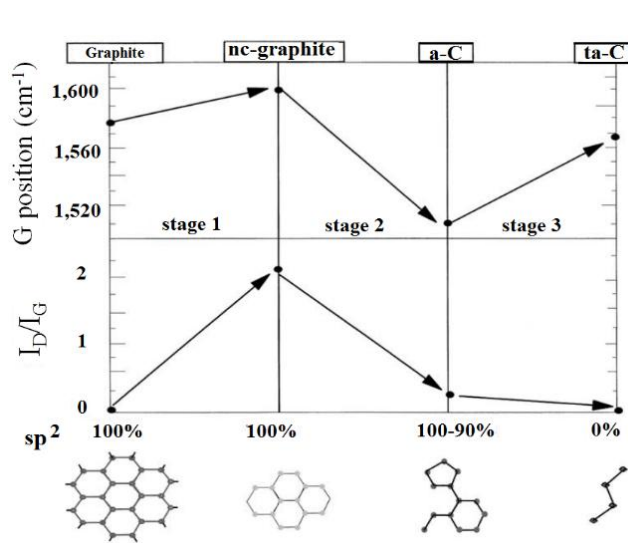
بررسی خواص ساختاری لایه‌های انباشت شده توسط طیف رامان انجام شد. با توجه به اینکه تعدادی از لایه‌های مورد بررسی بر آلیاژ نیکل - مس انباشت شده‌اند برای اطمینان از عدم وجود قله در آلیاژ نیکل - مس در محدوده عدد موج ۲۰۰۰-۱۰۰۰ بر سانتی‌متر، ابتدا طیف رامان آلیاژ بررسی شد (شکل ۱). همان‌طور که ملاحظه می‌شود آلیاژ نیکل - مس در



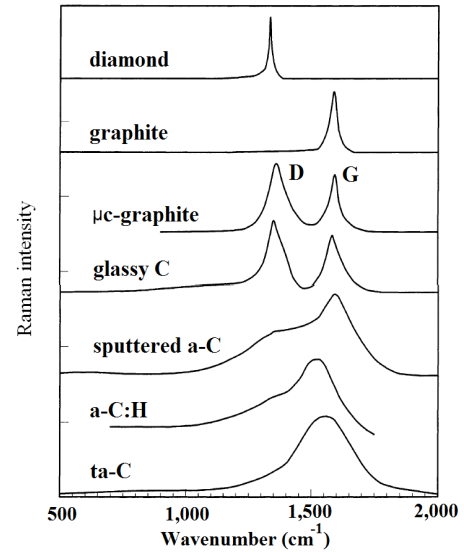
شکل ۲- طیف رامان لایه کربن انباشت شده برای: الف) شیشه در دمای ۳۶ درجه سانتی گراد، ب) آلیاژ نیکل- مس در دمای ۳۶ درجه سانتی گراد، ج) شیشه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و د) آلیاژ در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد (— طیف مستخرج از روش گوسین، — قله‌های تفکیک شده با استفاده از روش گوسین، رنگی در نسخه الکترونیکی)

محدوده کربن گرافیتی نانوکریستالی - کربن آمورف قرار دارد (شکل ۲ و جدول ۱). با توجه به کاهش نسبت I_D/I_G و عدد موج به ترتیب از ۰/۶۷۳ و ۱۵۶۲/۳ بر سانتی متر در لایه انباشت شده بر شیشه به ۰/۳۱۱ و ۱۵۳۱/۸ بر سانتی متر در لایه انباشت شده بر آلیاژ می توان نتیجه گرفت که میزان بی نظمی ساختار لایه نازک کربن انباشت شده در شرایط یکسان بر شیشه نسبت به آلیاژ بالاتر است. در این مرحله با توجه به کاهش اندازه

از مقایسه شکل طیف رامان حاصل از نمونه انباشت شده بر آلیاژ در دمای ۳۶ درجه سانتی گراد با طبقه بندی ساختاری صورت گرفته توسط فراری و روبرتسون بر اساس شکل طیف رامان (شکل ۳) و روند تغییرات نسبت I_D/I_G و عدد موج قله G لایه های انباشت شده (شکل ۴) [۳ و ۱۶]، به نظر می رسد که تحولات ساختاری لایه های انباشت شده بر شیشه (G-T36) و آلیاژ (A-T36) در دمای ۳۶ درجه سانتی گراد در



شکل ۴- نمایش نمادین تغییرات عدد موج قله G و شدت I_D/I_G بسته به درجه بی‌نظمی ساختار (چاپ مجدد با اجازه از Elsevier [۳])



شکل ۳- طیف رامان ساختارهای مختلف کربن آمورف (چاپ مجدد با اجازه از Elsevier [۳])

جدول ۱- اطلاعات مستخرج از طیف رامان لایه‌های انباشت شده

اندازه خوشه‌های گرافیتی L_a (نانومتر)	نسبت I_D/I_G	عدد موج قله G (بر سانتی‌متر)	انرژی پرتوی یون (کیلوالکترون ولت)	کد نمونه
۰٫۷۵	۰٫۳۱۱	۱۵۳۱٫۸	۲٫۲	A-T36 or A-I2.2
۱٫۱۱	۰٫۶۷۳	۱۵۶۲٫۳	۲٫۲	G-T36
۰٫۳۳	۰٫۰۶۰	۱۵۷۷٫۹	۲٫۲	A-T100
۰٫۳۴	۰٫۰۶۳	۱۵۴۱٫۵	۲٫۲	G-T100
۰٫۴۲	۰٫۱۰۰	۱۵۲۸٫۶	۳	A-I3
۰٫۶۵	۰٫۲۳۲	۱۵۴۱٫۷	۵	A-I5

خوشه‌های گرافیت به کمتر از دو نانومتر و در نتیجه کاهش تعداد حلقه‌های شش ضلعی در خوشه‌ها که متناسب با شدت قله D در این محدوده است، کاهش نسبت I_D/I_G مشاهده می‌شود [۳ و ۱۶].
بر اساس معادله گزارش شده توسط فراری و روبرتسون [۳] رابطه نسبت I_D/I_G و اندازه خوشه‌های گرافیتی در این مرحله بر اساس رابطه (۱) به دست می‌آید:

بر اساس معادله گزارش شده توسط فراری و روبرتسون [۳] رابطه نسبت I_D/I_G و اندازه خوشه‌های گرافیتی در این مرحله بر اساس رابطه (۱) به دست می‌آید:

$$\frac{I_D}{I_G} = cL_a^2 \quad (1)$$

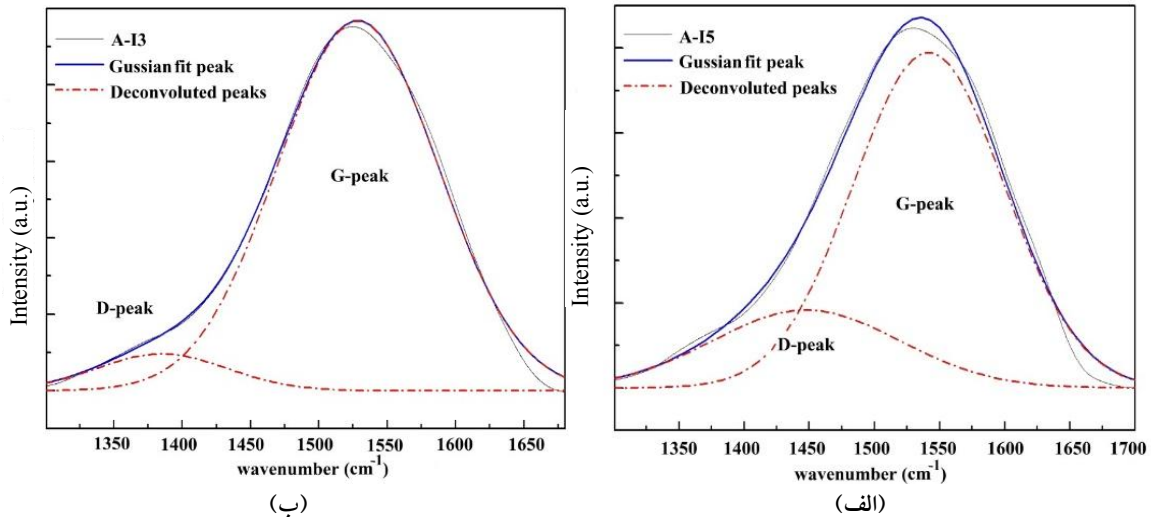
در این رابطه c یک ضریب ثابت است و L_a اندازه خوشه‌های

به افزایش تعداد پیوندهای کربن-کربن به صورت رشته‌ای و در نتیجه کاهش طول پیوند نسبت به پیوندهای کربن-کربن در حالت حلقه‌ای که همراه با افزایش فرکانس ارتعاش کربن است، افزایش عدد موج قله G (از $1541/5$ به $1577/9$ بر سانتی‌متر) توجیه‌پذیر است [۱۶].

همان‌طور که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود علاوه بر آنکه با تغییر جنس زیرلایه از شیشه به آلیاژ نیکل-مس، ساختار از کربن آمورف به سمت کربن آمورف شبه الماسی تحول پیدا می‌کند، افزایش دمای انباشت از دمای محیط به 100 درجه سانتی‌گراد نیز باعث تحول گفته شده می‌شود. به این صورت که در نتیجه افزایش دمای زیرلایه آلیاژی در طول انباشت، کاهش نسبت I_D/I_G همراه با افزایش عدد موج قله G اتفاق می‌افتد. کاهش نسبت I_D/I_G در این مرحله نشان‌دهنده کاهش تعداد حلقه‌های شش‌وجهی و افزایش رشته‌های موجود در ساختار کربن آمورف و احتمالاً افزایش پیوندهای sp^3 در ساختار است [۳، ۲۰، ۲۱]. البته همان‌طور که در بخش قبل بیان شد، افزایش عدد موج قله G در این مرحله حاصل برآیند تأثیر کاهش پیوندهای sp^2 در ساختار است که تأثیر کاهشی بر عدد موج قله G می‌گذارد و افزایش پیوندهای کربن-کربن رشته‌ای (ناشی از افزایش پیوندهای sp^3) که منجر به افزایش عدد موج قله G می‌شود. نتایج حاصل از محاسبه اندازه خوشه‌های گرافیتی با استفاده از معادله (۱) نشان‌دهنده روند کاهشی از $1/11$ به $0/34$ نانومتر است. روند کاهشی نسبت I_D/I_G با افزایش دمای زیرلایه از دمای محیط به 100 درجه سانتی‌گراد در توافق با نتایج گزارش شده توسط دای و همکاران [۲۲] است که با استفاده از روش پاشش مگنترونی انباشت لایه نازک کربن آمورف را انجام دادند. به نظر می‌رسد که تحولات حاضر به علت افزایش انرژی جنبشی اتم‌های انباشت شده با افزایش دمای زیرلایه در حین انباشت است. به این صورت که اتم‌ها توانایی بیشتری برای نفوذ در ساختار لایه انباشت شده پیدا می‌کنند و در نتیجه چگالی لایه افزایش می‌یابد و بنابراین امکان تشکیل پیوندهای sp^3 افزایش پیدا می‌کند [۳ و ۲۳].

برای لایه‌های انباشت شده در پژوهش حاضر که از لیزر Nd:YLF با طول موج 785 نانومتر استفاده شده است، مقدار ثابت c را برابر با $0/055$ در نظر بگیریم، اندازه خوشه‌های گرافیتی در لایه نازک کربن آمورف انباشت شده بر شیشه و آلیاژ نیکل-مس به ترتیب $1/11$ و $0/75$ نانومتر به دست می‌آید (جدول ۱). همان‌طور که ملاحظه می‌شود اندازه خوشه‌های گرافیتی در لایه انباشت شده بر آلیاژ کوچک‌تر از شیشه است که احتمالاً در نتیجه تأثیر ساختار کریستالی زیرلایه آلیاژی بر نحوه پیوند اتم‌های کربن در طول فرایند لایه‌نشانی است.

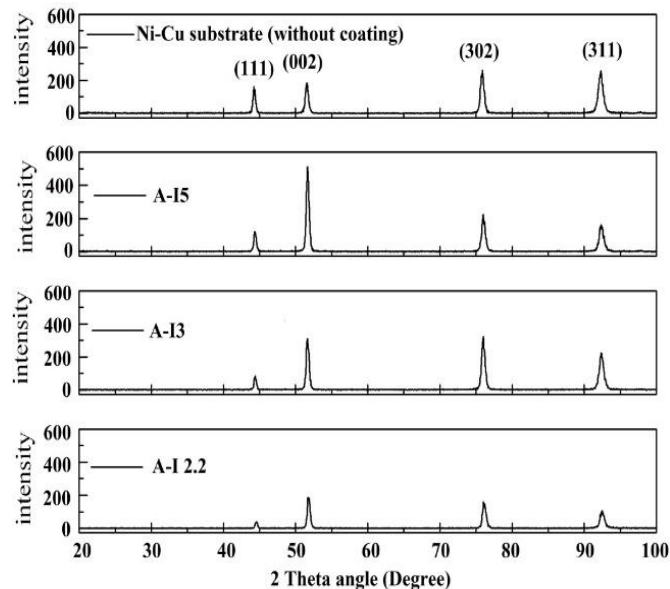
بر اساس مقادیر استخراج شده از طیف رامان نمونه‌های انباشت شده بر شیشه (G-T100) و آلیاژ نیکل-مس (A-T100) در دمای 100 درجه سانتی‌گراد در جدول (۱)، نسبت I_D/I_G لایه انباشت شده بر شیشه $0/063$ است در حالی که نسبت مذکور در لایه انباشت شده بر آلیاژ به $0/060$ کاهش می‌یابد. از طرف دیگر روند تغییرات عدد موج قله G در نمونه انباشت شده بر شیشه نسبت به آلیاژ روند افزایشی دارد. بر اساس مدل سه مرحله‌ای تغییرات عدد موج قله G و نسبت I_D/I_G با افزایش میزان بی‌نظمی در ساختار کربن از گرافیت به سمت کربن آمورف شبه الماسی^۷ (DLC) (شکل ۴). چنین طبقه‌بندی ساختاری صورت گرفته بر اساس شکل طیف رامان (شکل ۳) [۳ و ۱۶]، می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌های انباشت شده بر سطح شیشه و آلیاژ در دمای 100 درجه سانتی‌گراد در مرحله سوم تحولات ساختاری یعنی از کربن آمورف به سمت DLC است. در مرحله گفته شده به تدریج تمام حلقه‌های موجود در ساختار آمورف از بین می‌رود و به رشته تبدیل می‌شود بنابراین شدت I_D/I_G از مرحله قبل کمتر می‌شود و به صفر میل می‌کند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نسبت I_D/I_G در طیف رامان نمونه‌های مذکور بسیار کوچک است و این خود دلیل دیگری بر قرار گرفتن ساختار لایه نازک کربن آمورف در مرحله سوم تحولات ساختاری است. اندازه خوشه‌ها بر اساس معادله (۱) از $0/34$ به $0/33$ نانومتر کاهش پیدا می‌کند. لازم به توضیح است که در محدوده تحولات گفته شده با توجه



شکل ۵- طیف رامان لایه‌های انباشت شده بر آلیاژ نیکل - مس با انرژی پرتوی یون متفاوت: الف) سه کیلو الکترون‌ولت و ب) پنج کیلو الکترون‌ولت (— طیف مستخرج از روش گوسین و - - - - - قله‌های تفکیک شده با استفاده از روش گوسین، رنگی در نسخه الکترونیکی)

خوشه‌های گرافیتی، تعداد رشته‌ها در آن افزایش پیدا می‌کند، امکان تشکیل پیوندهای sp^3 در ساختار زیاد می‌شود. به‌طور کلی کسر بیشتر پیوندهای sp^3 در شرایطی به‌وجود می‌آید که انرژی پرتوی یون برای جایگزینی اتم‌های با پیوند sp^3 در ساختار ایجاد می‌شود. به این صورت که تحرک اتم‌ها در سطح در حال رشد با افزایش انرژی پرتوی یون افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه امکان ایجاد پیوندهای sp^3 که سطح انرژی بالاتری نسبت به پیوند sp^2 دارند افزایش پیدا می‌کند [۲۴]. علاوه بر آن کاهش حجم جاهای خالی در نتیجه نفوذ اتم‌های کربن به لایه‌های زیرین باعث افزایش چگالی و کاهش تنش ذاتی کششی در لایه نازک می‌شود [۲۴]، حال آنکه تغییرات مقدار پیوندهای sp^3 تابعی از چگالی شبکه کربن آمورف است [۳ و ۲۳] بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش محتوی پیوند sp^3 در لایه نازک کربن آمورف به‌صورت تابعی از انرژی یون‌های اعمالی است. به این صورت که با افزایش ولتاژ شتاب‌دهنده و در نتیجه افزایش انرژی یون، اتم‌ها انرژی کافی برای نفوذ در لایه‌های زیرین را پیدا می‌کنند. علاوه بر آن همان‌طور که در بخش بررسی تحولات ناشی از افزایش دمای زیرلایه بیان شد، افزایش امکان انتقال الکترون از اوربیتال $2s$ به $2p$ در اتم‌های کربن ناشی از افزایش انرژی جنبشی امکان تشکیل پیوندهای sp^3 را افزایش می‌دهد [۲۴].

از طرف دیگر افزایش انرژی جنبشی امکان انتقال الکترون از اوربیتال $2s$ به $2p$ که منجر به امکان ایجاد پیوندهای کربن-کربن به‌صورت sp^3 می‌شود را زیاد می‌کند [۲۴] و بنابراین شاهد کاهش نسبت I_D/I_G در اثر افزایش دمای زیرلایه در حین انباشت هستیم. با توجه به اینکه افزایش انرژی جنبشی اتم‌ها با افزایش انرژی پرتوی یون پاششی نیز اتفاق می‌افتد، تأثیر افزایش انرژی پرتوی یون با افزایش ولتاژ شتاب‌دهنده و البته با کنترل دمای انباشت توسط سیستم آبگرد در طول فرایند لایه‌نشانی جهت مقایسه روند تغییرات ساختاری بررسی شد (شکل ۵). همان‌طور که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود، تغییرات شدت I_D/I_G در نمونه‌های انباشت شده بر آلیاژ با افزایش انرژی پرتوی یون روند کاهشی دارد. این تغییرات ناشی از کاهش مقدار پیوندهای sp^2 در ساختار در اثر افزایش انرژی پرتوی یون است. در تعداد زیادی از پژوهش‌های گزارش شده است که کاهش نسبت I_D/I_G ارتباط نزدیکی با افزایش نسبت sp^3/sp^2 دارد [۳، ۲۰، ۲۱، ۲۵ و ۲۶]. از آنجا که نتایج طیف رامان تنها به نظم مکان‌های پیوندی sp^2 و اندازه خوشه‌های گرافیتی مربوط می‌شود [۲۷]، کاهش نسبت I_D/I_G در ساختار در نتیجه کاهش تعداد حلقه‌ها در خوشه‌های گرافیتی موجود در ساختار است. حال با توجه به اینکه با کاهش تعداد حلقه‌ها در



شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس آلیاژ Ni-Cu قبل و بعد از لایه‌نشانی توسط لایه نازک کربن آمورف با انرژی پرتوی یون متفاوت

$$\sigma = -\frac{E}{\nu} \left(\frac{d_n - d_0}{d_0} \right) \quad (2)$$

در رابطه فوق E ، ν ، d_n و d_0 به ترتیب مدول یانگ، نسبت پواسون، فاصله صفحات کریستالی آلیاژ نیکل- مس تحت تنش (بعد از لایه‌نشانی) و فاصله صفحات کریستالی آلیاژ نیکل- مس بدون تنش (قبل از انباشت) است.

همان‌طور که در شکل (۶) ملاحظه می‌شود قله‌های مربوط به طیف آلیاژ نیکل- مس بعد از لایه‌نشانی اندکی به سمت زاویه بزرگ‌تر رفته‌اند و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فاصله صفحات کریستالی آلیاژ با انجام لایه‌نشانی و افزایش انرژی پرتوی یون در حین انباشت کاهش پیدا کرده است. بنابراین زیرلایه تحت تنش فشاری و در نتیجه لایه نازک کربن آمورف تحت تنش کششی قرار دارد.

محاسبه تنش پسماند نشان می‌دهد که تغییرات تنش پسماند در صفحه (۳۱۱) که θ برابر با 46.14° درجه دارد از 627 - مگاپاسکال در نمونه انباشت شده بر آلیاژ با انرژی پرتوی یون 2.2 کیلو الکترون‌ولت (A-I2.2) به 205 - مگاپاسکال در نمونه انباشت شده بر آلیاژ با انرژی پرتوی یون سه کیلو الکترون‌ولت (A-I3) می‌رسد و با افزایش انرژی پرتوی یون به پنج کیلو الکترون‌ولت روند کاهشی خود را ادامه می‌دهد و به 201 - مگاپاسکال کاهش می‌یابد (جدول ۲).

از آنجا که تنش موجود در مکان پیوند sp^3 فشاری است در حالی که تنش در مکان پیوندهای sp^2 از نوع کششی است [۲۳] انتظار کاهش تنش کششی در لایه نازک کربن آمورف با افزایش ولتاژ شتاب‌دهنده وجود دارد.

تنش پسماند در لایه نازک به علت بمباران سطح فیلم و در نتیجه برخوردهای اولیه و برگشتی یون‌ها، انتقال انرژی یون‌ها به زیرلایه و فیلم در حال رشد و همچنین عدم انطباق ساختاری لایه و زیرلایه ایجاد می‌شود [۲۴ و ۲۸]. یکی از روش‌های محاسبه تنش پسماند استفاده از طیف پراش پرتوی ایکس است که البته به دلیل دقت بالاتری که در تعیین زاویه پراش پرتوی ایکس دارد از آزمون انحنا دقیق‌تر است [۲۴ و ۲۸]. از آنجا که مبنای محاسبه تنش پسماند در روش گفته شده تغییرات فاصله صفحات کریستالی از یکدیگر است، بنابراین ساختار مورد بررسی باید کریستالی باشد. از آنجا که ساختار لایه کربن مورد بررسی در تحقیق حاضر آمورف است و زیرلایه ساختار کریستالی دارد بنابراین برای بررسی روند تغییرات تنش پسماند در لایه نازک کربن آمورف انباشت شده با انرژی پرتوی یون متفاوت، مقدار تنش پسماند در فصل مشترک لایه و آلیاژ نیکل- مس با استفاده از رابطه براگ- برنتانو^۸ محاسبه شد [۲۸]:

جدول ۲- تغییرات میزان تنش پسماند در لایه نازک کربن آمورف انباشت شده بر آلیاژ Ni-Cu با افزایش انرژی یون

کد نمونه	انرژی پرتوی یون (کیلو الکترون ولت)	عدد موج قله G (بر سانتی متر)	تنش پسماند (مگاپاسکال)
A-T36 A-I2.2	۲٫۲	۱۵۳۱٫۸	۶۲۷
A-I3	۳	۱۵۲۸٫۶	۲۰۵
A-I5	۵	۱۵۴۱٫۷	۲۰۱

روش کندوپاش پرتوی یونی ایجاد شد. با افزایش انرژی پرتوی یون از ۲ به ۵ کیلو الکترون ولت، میزان تنش پسماند کششی در اثر ایجاد میله‌های گرمایی در لایه نازک کربن آمورف انباشت شده کاهش می‌یابد. نسبت I_D/I_G در اثر کاهش اندازه خوشه‌های گرافیتی در ساختار لایه نازک کربن آمورف کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار پیوندهای sp^3 افزایش پیدا می‌کند.

همچنین افزایش انرژی جنبشی اتم‌های انباشت شده در اثر افزایش دمای زیرلایه در طول فرایند لایه‌نشانی در صورتی که امکان نفوذ اتم‌ها در ساختار لایه را فراهم کند و منجر به افزایش چگالی لایه انباشت شده شود، می‌تواند امکان تشکیل پیوندهای sp^3 در ساختار را افزایش دهد. کاهش نسبت I_D/I_G در اثر افزایش دمای زیرلایه تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده تحولات ساختاری کربن آمورف به سمت کربن شبه الماسی و افزایش میزان پیوندهای sp^3 است.

تشکر و سپاسگزاری

بدینوسیله از آقای مجید ملک، کارشناس پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، بابت همکاری در انجام فرایند لایه‌نشانی کربن آمورف با استفاده از دستگاه MBM قدردانی می‌شود.

بنابراین مقدار تنش پسماند در زیرلایه از نوع فشاری است که با افزایش انرژی پرتوی یون کاهش پیدا کرده است و تنش پسماند در لایه از نوع کششی است که روند کاهشی دارد.

با توجه به اینکه ذرات پراثری تولید میله‌های گرمایی در فیلم می‌کنند که جابه‌جایی اتم‌های ایمپلنت شده در ساختار را تسهیل می‌کند [۲۴ و ۲۹] حال آنکه تنش در ساختار با جابه‌جایی اتم‌های ایمپلنت شده در ساختار می‌تواند آزاد شود، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً کاهش تنش پسماند از ۶۲۷ مگاپاسکال به ۲۰۱ مگاپاسکال تحت تأثیر افزایش انرژی پرتوی یون از ۲٫۲ به ۵ کیلو الکترون ولت می‌تواند در نتیجه تولید میله‌های گرمایی و جابه‌جایی اتم‌های ایمپلنت شده در لایه و زیرلایه اتفاق بیفتد. نتایج عنوان شده در توافق با یافته‌های پژوهشگران دیگر است [۳-۵].

علاوه بر آن با توجه به اینکه پیوندهای sp^2 از نوع کششی هستند که بر اساس نتایج طیف رامان با افزایش انرژی پرتوی یون کاهش پیدا می‌کند، کاهش مقدار تنش کششی در نتیجه کاهش پیوندهای sp^2 و افزایش پیوندهای sp^3 که در اثر افزایش انرژی پرتوی یون اتفاق می‌افتد، توجیه پذیر است.

۴- نتیجه‌گیری

لایه نازک کربن آمورف بر زیرلایه آلیاژ نیکل-مس با استفاده از

واژه‌نامه

1. thermo brachytherapy
2. hyperthermia
3. brachytherapy
4. vacuum arc remelting

5. X-ray diffraction
6. disorder
7. diamond like amorphous carbon
8. Bragg-Brentano

مراجع

- Alaluf, M., Appelbaum, J., Klibanov, L., Brinker, D., Scheiman, D., and Croitoru, N., "Amorphous Diamond-Like Carbon Films-a hard Anti-Reflecting Coating for Silicon Solar Cells", *Thin Solid Films*, Vol. 256, pp. 1-3, 1995.
- Klyui, N., Litovchenko, V., Rozhin, A., Dikusha, V., Kittler, M., and Seifert, W., "Silicon Solar Cells with Antireflection Diamond-Like Carbon and Silicon Carbide Films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 72, pp. 597-603, 2002.
- Robertson, J., "Diamond-Like Amorphous Carbon", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 37, pp. 129-281, 2002.
- Bai, L., Zhang, G., Wu, Z., Wang, J., and Yan, P., "Effect of Different Ion Beam Energy on Properties of Amorphous Carbon Film Fabricated by Ion Beam Sputtering Deposition (IBSD)", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 269, pp. 1871-1877, 2011.
- Waseem, B., Alam, S., Irfan, M., Shahid, M., Soomro, B. D., Hashim, S., and Iqbal, R., "Optimization and Characterization of Adhesion Properties of DLC Coatings on Different Substrates", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 60, p. 012054, 2014.
- Sodhi, R. N., "Application of Surface Analytical and Modification Techniques to Biomaterial Research", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 81, pp. 269-284, 1996.
- Meigooni, A. S., Yoe-Sein, M. M., Al-Otoom, A. Y., and Sowards, K. T., "Determination of the Dosimetric Characteristics of Inter Source 125 Iodine Brachytherapy Source", *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 56, pp. 589-599, 2002.
- Parsai, E., Gautam, B., and Shvydka, D., "Evaluation of a Novel Thermobrachytherapy Seed for Concurrent Administration of Brachytherapy and Magnetically Mediated Hyperthermia in Treatment of Solid Tumors", *Journal of Biomedical Physics and Engineering*, Vol. 1, pp. 5-16, 2011.
- Warrell, G., Shvydka, D., and Parsai, E. I., "Use of Novel Thermobrachytherapy Seeds for Realistic Prostate Seed Implant Treatments", *Medical Physics*, Vol. 43, pp. 6033-6048, 2016.
- Gautam, B., Parsai, E. I., Shvydka, D., Feldmeier, J., and Subramanian, M., "Dosimetric and Thermal Properties of a Newly Developed Thermobrachytherapy Seed with Ferromagnetic Core for Treatment of Solid Tumors", *Medical Physics*, Vol. 39, pp. 1980-1990, 2012.
- Alexandrou, I., Papworth, A., Rafferty, B., Amaratunga, G., Kiely, C., and Brown, L., "Calculation of the Electronic Structure of Carbon Films using Electron Energy Loss Spectroscopy", *Ultramicroscopy*, Vol. 90, pp. 39-45, 2001.
- Manova, D., Gerlach, J. W., and Mändl, S., "Thin Film Deposition using Energetic Ions", *Materials*, Vol. 3, pp. 4109-4141, 2010.
- Corbella, C., Vives, M., Pinyol, A., Bertran, E., Canal, C., Polo, M. C., and Andújar, J. L., "Preparation of Metal (W, Mo, Nb, Ti) Containing a-C:H Films by Reactive Magnetron Sputtering", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 177-178, pp. 409-414, 2004.
- Choi, W. S., Hong, B., Jeon, Y., Kim, K., and Yi, J., "Synthesis and Characterization of Diamond-Like Carbon Protective ar Coating", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 45, pp. 864-867, 2004.
- Mohagheghpour, E., Rajabi, M., Gholamipour, R., Larijani, M. M., and Sheibani, S., "Ion Beam Energy Dependence of Surface and Structural Properties of Amorphous Carbon Films Deposited by IBSD Method on Ni-Cu Alloy", *Journal of Materials Research*, Vol. 32, pp. 1258-1266, 2017.
- Ferrari, A. C., and Robertson, J., "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon", *Physical Review B*, Vol. 61, p. 14095, 2000.
- Cappelli, E., Orlando, S., Mattei, G., Zoffoli, S., and Ascarelli, P., "SEM and Raman Investigation of RF Plasma Assisted Pulsed Laser Deposited Carbon Films", *Applied Surface Science*, Vol. 197, pp. 452-457, 2002.
- Paulmier, T., Bell, J. M., and Fredericks, P. M., "Deposition of Nano-Crystalline Graphite Films by Cathodic Plasma Electrolysis", *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 2926-2934, 2007.
- Sui, J., Gao, Z., Cai, W., and Zhang, Z., "Corrosion behavior of NiTi Alloys Coated with Diamond-Like Carbon (DLC) Fabricated by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 452, pp. 518-523, 2007.
- Ferrari, A. C., "Determination of Bonding in Diamond-Like Carbon by Raman Spectroscopy", *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, pp. 053-061, 2002.
- Kitabatake, M., and Wasa, K., "Growth of Diamond at Room Temperature by an Ion-Beam Sputter Deposition under Hydrogen-Ion Bombardment", *Journal of Applied Physics*, Vol. 58, pp. 1693-1695, 1985.
- Dai, H., Cheng, X., Wang, C., Xue, Y., and Chen, Z., "Structural, Optical and Electrical Properties of Amorphous Carbon Films Deposited by Pulsed Unbalanced Magnetron Sputtering", *Optik*, Vol. 126, pp. 861-864, 2015.
- Fyta, M. G., Mathioudakis, C., Kopidakis, G., and Kelires, P. C., "Structure, Stability, and Stress Properties of Amorphous and Nanostructured Carbon

- Films”, *Thin Solid Films*, Vol. 482, pp. 56-62, 2005.
24. Donnet, C., and Erdemir, A., *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 2007.
 25. Weissmantel, C., Erler, H., and Reisse, G., “Ion Beam Techniques for thin and Thick Film Deposition”, *Surface Science*, Vol. 86, pp. 207-221, 1979.
 26. Tang, Y., Li, Y., Yang, Q., and Hirose, A., “Characterization of Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films by End-Hall Ion Beam Deposition”, *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 4699-4705, 2011.
 27. Shin, J. -K., Lee, C. S., Lee, K. -R., and Eun, K. Y. “Effect of Residual Stress on the Raman-Spectrum Analysis of Tetrahedral Amorphous Carbon Films”, *Applied Physics Letters*, Vol. 78, pp. 631-633, 2001.
 28. Zhang, S., Xie, H., Zeng, X., and Hing, P., “Residual Stress Characterization of Diamond-Like Carbon Coatings by an X-Ray Diffraction Method”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 219-224, 1999.
 29. Pauleau, Y., “Generation and Evolution of Residual Stresses in Physical Vapour-Deposited Thin Films”, *Vacuum*, Vol. 61, pp. 175-181, 2001.

STUDY OF STRUCTURAL EVOLUTION OF AMORPHOUS CARBON FILMS ON Ni-Cu ALLOY AND ITS CORRELATION WITH DEPOSITION TEMPERATURE AND ION BEAM ENERGY

E. Mohagheghpour¹, R. Gholamipour², M. Rajabi² and M. Mojtahedzadeh Larijani³

¹ Radiation Applications Research School, Nuclear Sciences and Technology Research Institute, 14395836, Tehran, Iran

² Department of Advanced Materials and Renewable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), 33535111, Tehran, Iran

³ Physics and Accelerators Research school, Nuclear Sciences and Technology Research Institute, 14395836, Tehran, Iran

(Received: 18 April 2021; Accepted: 20 August 2021)

ABSTRACT

In this study, the amorphous carbon thin films were deposited by ion beam sputtering deposition method on the glass and Ni-Cu alloy substrates. The structural evolution of amorphous carbon and its correlation with the kinetic energy of carbon atoms during the growth of thin film was investigated. The effect of substrate material, deposition temperature, and ion beam energy on the structural changes were examined. Raman spectroscopy indicated a structural transition from amorphous carbon to diamond-like amorphous carbon (DLC) due to an increase in deposition temperature up to 100°C and ion beam energy from 2 keV to 5 keV. The size of graphite crystallites with sp² bonds (L_a) were smaller than 1 nm in the amorphous carbon layers deposited on Ni-Cu alloy. The results of residual stress calculation using X-ray diffractometer (XRD) analysis revealed a decreasing trend in the tensile residual stress values of the amorphous carbon thin films with increasing the ion beam energy.

Keywords: Thin Film; Amorphous Carbon; Ion Beam Energy; Deposition Temperature; Structural Evolution.

1. INTRODUCTION

Ferromagnetic alloys containing 70.4% Nickel and 29.6% Copper used as cores in thermo-brachytherapy are coated with a layer of organic carbon impregnated with a radioactive isotope [1]. The structure and properties of the amorphous carbon films strongly depend on the deposition process parameters including substrate material, deposition temperature, kinetic energy of the atoms, deposition pressure, etc. In this study, the amorphous carbon thin films were deposited on the glass and Ni-Cu alloy substrates and the effect of different parameters including substrate material, deposition temperature, and ion beam energy on the structure of thin films were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

Amorphous carbon was deposited on four

substrate samples of Ni-Cu alloy (with A code) and two glass samples (with G code). First, the deposition was applied on two glass and alloy substrates at the temperatures of 36°C and 100°C with ion beam energy of 2.2 keV. Then, other two samples were deposited with ion beam energies of 3 keV and 5 keV. It is noteworthy that the other process parameters remained constant for all groups.

The Raman spectra were measured using the 785 nm excitation wavelength of Nd:YLF laser with a power of 30 mW. The residual stress of the layers was investigated using X-ray diffractometer (XRD, STOE; Germany) with a Cu K_α radiation source over a 2θ range of 20° to 100°.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The Raman spectrum of the carbon film is mainly composed of two broad peaks, namely the G-peak placed in the range of 1528–1580 cm⁻¹ and the D-

*: emohaghegh@aeoi.org.ir

Table 1. The data extracted from Raman spectra and residual stress of deposited layers.

Sample code	Ion beam energy (KeV)	G- peak (cm ⁻¹)	I _D /I _G ratio	L _a (nm)	Residual stress (MPa)
A-T36 or A-I2.2	2.2	1531.8	0.311	0.75	627
G-T36	2.2	1562.3	0.673	1.11	-
A-T100	2.2	1577.9	0.060	0.33	-
G-T100	2.2	1541.5	0.063	0.34	-
A-I3	3	1528.6	0.100	0.42	205
A-I5	5	1541.7	0.232	0.65	201

peak around 1370 cm⁻¹. The data extracted from the Gaussian deconvolution of Raman spectrum of different samples are reported in Table 1. The structural evolution of thin films were identified according to Ferrari and Robertson theory on variation of the Raman G peak wavenumber and I_D/I_G ratio and typical Raman spectra of carbons [2, 3]. The main results were as follows:

1. The structure of deposited thin films on glass and alloy at 36°C were a mixture of nano-crystalline graphitic carbon and amorphous carbon.
2. The size of graphite clusters (L_a) deposited on the alloy was smaller than that of on the glass which could be related to the effect of the crystal structure of the alloy substrate on growth of carbon atoms through deposition process.
3. The deposited thin films on glass and alloy substrates at 100°C were in the third stage of the structural evolution (amorphous carbon-diamond like amorphous carbon).
4. As the ion beam energy and deposition temperature increased, the activation energy of atoms for diffusion among the surface were supplied.
5. The high kinetic energies of carbon atoms can promote the electron transition from 2s to 2p orbital and enhance the possibility of forming the carbon films with a high content of sp³-hybridized carbon atoms [4]. Since the results of Raman spectroscopy only depend on the ordering of the sp² sites and the size of clusters [4], I_D/I_G ratio decreased as the number of rings per cluster decreased and the number of chain groups increased. So, the possibility of formation of sp³ bonds was enhanced. In other words, as the ion beam energy increased, I_D/I_G ratio decreased and formation of sp³ bonds increased [3, 5].

The residual stresses arising from the growth of sputtered films originate primarily from the specific energy transfer into the substrate and the

growing film [6, 7]. Residual stress can be calculated using XRD technique [7]. Since a-C coating is inherently amorphous, a broad hump appears in the diffraction pattern instead of a sharp peak. Although, direct measurement of the residual stress in the amorphous coating is difficult, it can be calculated using the position of the peak and the *d*-spacing change in the coating/substrate interface. Residual stress (σ) of a-C thin film using Bragg–Brentano method, which operates in the θ – 2θ scan mode, can be calculated from the following equation [7]:

$$\sigma = -\frac{E}{\nu} \left(\frac{d_n - d_0}{d_0} \right)$$

Where, *E*, ν , *d_n*, and *d₀* are the Young's modulus, Poisson's ratio, *d*-spacing of the diffraction plane parallel to the surface of the coating under stress, and *d*-spacing of the same planes in the absence of stresses, respectively. According to the Figure 1, there is a partial peak shift towards higher 2θ angles after coating process with increasing ion beam energy.

In general, the residual stress in the film is produced by the energetic bombardment of the surface. This causes primary and recoil collisions and produces a volume distortion [6, 7]. Additionally, energetic particles produce thermal spikes in the film, promoting displacement of the implanted atoms followed by stress relaxation [7, 8]. These two factors are in competition during the deposition process of the films. Decreasing the residual stress from 627 MPa to 201 MPa with increasing the ion beam energy from 2 keV to 5 keV could be related to the production of thermal spikes and displacement of the implanted atoms across the film.

4. CONCLUSION

Carbon thin films were grown on the Ni-Cu alloy

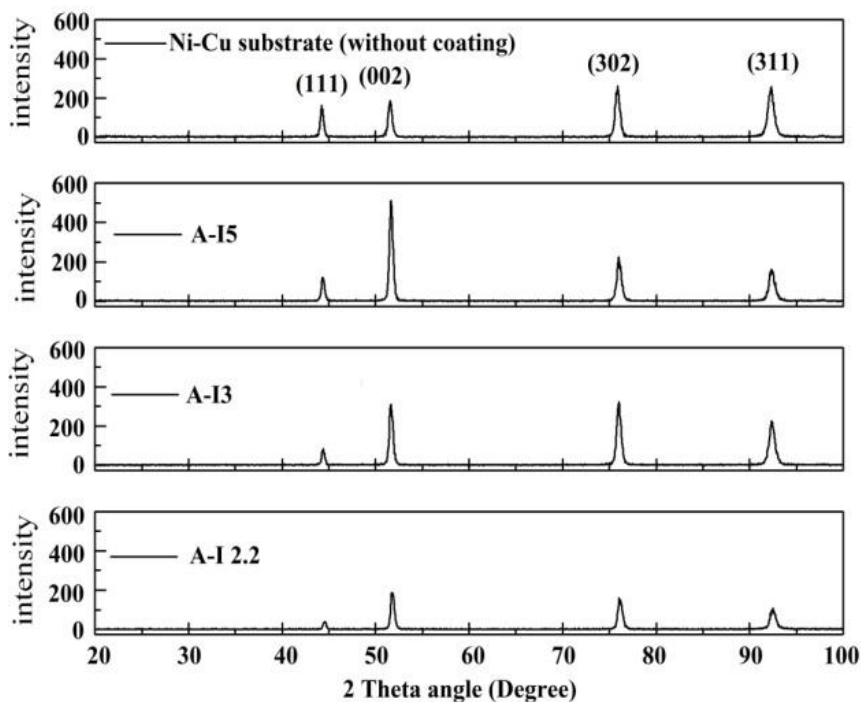


Figure 1. XRD patterns of the Ni-Cu alloy substrate before and after coating with a-C thin film

by ion beam sputtering deposition (IBSD) technique. With increasing ion beam energy, the tensile residual stress decreased due to the production of the thermal spikes, while the sp^3 content increased. In addition, with increasing kinetic energy of the deposited atoms due to increasing substrate temperature up to 100°C , I_D/I_G ratio decreased and the structural evolution involved in amorphous carbon to diamond like amorphous carbon.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge Mr. Majid Malek for his kind collaboration during working with IBSD system.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that there is no conflict of interest in this research.

REFERENCES

1. Warrell, G., Shvydka, D., and Parsai, E. I., "Use of Novel Thermobrachytherapy Seeds for Realistic Prostate Seed Implant Treatments", *Medical Physics*, Vol. 43, pp. 6033-6048, 2016.
2. Ferrari, A. C., and Robertson, J., "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon", *Physical Review B*, Vol. 61, p. 14095, 2000.
3. Robertson, J., "Diamond-Like Amorphous Carbon", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 37, pp. 129-281, 2002.
4. Shin, J. -K., Lee, C. S., Lee, K. -R., and Eun, K. Y., "Effect of Residual Stress on the Raman-Spectrum Analysis of Tetrahedral Amorphous Carbon Films", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, pp. 631-633, 2001.
5. Fyta, M. G., Mathioudakis, C., Kopidakis, G., and Kelires, P. C., "Structure, Stability, and Stress Properties of Amorphous and Nanostructured Carbon Films", *Thin Solid Films*, Vol. 482, pp. 56-62, 2005.
6. Donnet, C., and Erdemir, A., *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, p.102, Springer Science & Business Media, 2007.
7. Zhang, S., Xie, H., Zeng, X., and Hing, P., "Residual Stress Characterization of Diamond-Like Carbon Coatings by an X-Ray Diffraction Method", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 219-224, 1999.
8. Pauleau, Y., "Generation and Evolution of Residual Stresses in Physical Vapour-Deposited Thin Films", *Vacuum*, Vol. 61, pp. 175-181, 2001.