

تأثیر همزمان اعمال لایه میانی و دوپینگ سیلیکون بر ویژگی‌های ساختاری و رفتار خوردگی پوشش

کربن شبه‌الماس ایجاد شده به روش لایه‌نشانی شیمیایی فاز بخار

حسین حسینی طیب^۱، شاهرخ آهنگرانی^{۱*}، سید مهدی رفیعی^۲

۱- پژوهشکده مواد پیشرفته و فناوری‌های نوین، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران (IROST)، تهران، ایران.

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلباگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلباگان، ایران.

*Corresponding author's E-mail address: Sh.ahangarani@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، تأثیر همزمان اعمال لایه میانی سیلیکونی و دوپینگ سیلیکون بر ساختار، تنش‌های داخلی و رفتار خوردگی پوشش‌های کربن شبه‌الماس (DLC) ایجاد شده به روش لایه‌نشانی شیمیایی فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD) بررسی شد. طیف‌سنجی رامان نشان داد که دوپینگ سیلیکون، کسر حجمی پیوندهای sp^3 را از حدود ۱۵٪ در پوشش دارای لایه میانی به ۳۰٪ در پوشش دوپ‌شده افزایش می‌دهد که با افزایش چگالی و مدول الاستیک همراه است. آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) و روش ویلیامسون-هال نشان داد که اعمال لایه میانی سیلیکونی، تنش پسماند را از حالت کششی به تنش فشاری تغییر می‌دهد و نظم ساختاری را بهبود می‌بخشد. نتایج آزمون خوردگی پلاریزاسیون در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl حاکی از آن است که به کار بردن همزمان هر دو استراتژی (لایه میانی و دوپینگ)، با دانسیته جریان خوردگی 10^{-10} A/cm^2 و مقاومت پلاریزاسیون $10^6 \times 1/9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ، بهترین عملکرد خوردگی را نشان می‌دهد که ناشی از ممانعت از رشد حفرات در اثر ایجاد تنش فشاری حاصل از لایه میانی و تشکیل لایه غیرفعال SiO_x در سطح است. به‌طور کلی، به نظر می‌رسد که ترکیب لایه میانی سیلیکونی و دوپینگ سیلیکون، به دلیل ایجاد پیوندهای sp^3 بالاتر و کاهش تنش‌های داخلی، مسیری مؤثر برای بهینه‌سازی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های DLC ارائه می‌دهد.

کلمات کلیدی: پوشش الماس شبه کربن، دوپینگ، سیلیکون، رامان، مدول الاستیک

Simultaneous Effects of Silicon Interlayer and Silicon Doping on the Structural Characteristics and Corrosion Behavior of Chemical Vapor Deposited Diamond-Like Carbon Coatings

Hossein Hosseini Tayeb¹, Shahrokh Ahangarani^{1*}, Seyed Mahdi Rafiaei²

¹ Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran.

² Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran

*Corresponding author's E-mail address: Sh.ahangarani@gmail.com

Abstract

In this study, the combined effects of a silicon interlayer and silicon doping on the structure, internal stresses, and corrosion behavior of diamond-like carbon (DLC) coatings deposited by plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD) were investigated. Raman spectroscopy revealed that silicon doping increased the volume fraction of sp^3 bonds from approximately 15% in the coating containing only the silicon interlayer to 30% in the Si-doped coating, which was accompanied by increased coating density and elastic modulus. X-ray diffraction (XRD) analysis and the Williamson–Hall method showed that the introduction of a silicon interlayer transformed the residual stress state from tensile to compressive stress and improved the structural ordering of the coatings. Potentiodynamic polarization tests conducted in 3.5 wt.% NaCl solution demonstrated that the simultaneous application of both strategies (silicon interlayer and silicon doping) resulted in the best corrosion performance, exhibiting a corrosion current density of 4×10^{-9} A/cm² and a polarization resistance of 1.9×10^6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. This superior corrosion resistance is attributed to the suppression of pit growth through the compressive stresses induced by the silicon interlayer, as well as the formation of a protective SiO_x passive layer on the coating surface. Overall, the combination of a silicon interlayer and silicon doping appears to provide an effective approach for optimizing the mechanical properties and corrosion resistance of DLC coatings by increasing the sp^3 bond content and reducing internal stresses.

Keywords: Diamond-like carbon coating, Doping, Silicon, Raman spectroscopy, Elastic modulus

پوشش‌های DLC عمدتاً از یک زمینه کربن آمورف تشکیل شده‌اند که شامل فازهای پراکنده‌ای مانند کربن با هیبریداسیون sp^3 و sp^2 با نظم کوتاه‌برد است [۱]. نسبت sp^3/sp^2 به طور کلی می‌تواند بسته به محتوای هیدروژن در ساختار یا تکنیکی که برای تولید پوشش DLC استفاده می‌شود، تغییر کند [۲]. پوشش‌های DLC که با تکنیک‌های CVD یا PECVD ایجاد می‌شوند، به دلیل استفاده از هیدروکربن‌ها به‌عنوان پیش‌ماده، مقدار قابل‌توجهی هیدروژن دارند [۳]. با این حال، پوشش‌های DLC که با تکنیک‌های PVD و با استفاده از اهداف کربن جامد ساخته می‌شوند، فاقد هیدروژن در ساختار خود هستند [۴]. لی و همکاران [۵] اظهار داشتند که اضافه کردن هیدروژن به ساختار DLC باعث پایداری بیشتر پیوندهای sp^3 و افزایش نسبت sp^3/sp^2 می‌شود. به طور کلی، پوشش‌هایی که با تکنیک پاشش تولید می‌شوند، مقدار زیادی پیوندهای کربن sp^2 دارند، در حالی که پوشش‌هایی که با تکنیک رسوب‌گذاری لیزری پالسی ایجاد می‌شوند، حاوی مقدار زیادی پیوندهای کربن sp^3 هستند [۶].

رفتار مکانیکی پوشش‌های DLC می‌تواند به طور قابل‌توجهی با توجه به نسبت sp^3/sp^2 تغییر کند. هیبریداسیون کربن sp^3 به داشتن بیش‌ترین طول پیوندهای کربن معروف است که باعث می‌شود پوشش متراکم‌تری ایجاد شود [۷]. شریف احمدیان و همکاران [۸] ضریب شکست پوشش‌های کربنی با نسبت‌های مختلف sp^3/sp^2 را بررسی کردند. فیلمی که بالاترین محتوای sp^3 را داشت، دارای بالاترین ضریب شکست بود، که نشان‌دهنده بیش‌ترین درجه پیوندهای عرضی و تراکم بالا است. این امر نشان می‌دهد که با افزایش نسبت پیوندهای کربن sp^3 در پوشش DLC، تنش‌های داخلی در پوشش به طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابند. با افزایش درصد کربن هیبریداسیون sp^3 (تا بیش از ۸۰٪) که به‌عنوان پوشش کربن آمورف چهاروجهی (ta-C) شناخته می‌شود، سختی پوشش می‌تواند به ۷۰ تا ۹۰ گیگاپاسکال افزایش یابد [۹].

برای بهبود خواص مکانیکی، رفتار تریبولوژیکی، مقاومت به خوردگی، و پایداری حرارتی فیلم‌های DLC، مطالعات متعددی در رابطه با افزودن سیلیکون به ساختار آنها صورت گرفته‌اند. درک نحوه تأثیرگذاری افزودن سیلیکون بر ساختار پوشش‌های DLC برای تنظیم خواص پوشش‌های Si-DLC ضروری است. دوپ کردن سیلیکون می‌تواند به طور قابل توجهی ریزساختار فیلم‌های DLC را تغییر دهد، زیرا پیوندهای Si-C در فیلم‌های DLC هیدروژنه به طور قابل توجهی طولانی‌تر از پیوندهای C-C هستند، که به فیلم‌های DLC دوپ شده با سیلیکون اجازه می‌دهد تا بی‌نظمی ساختاری بیشتری را تحمل کنند [۱۰، ۱۱]. پیشنهاد شده است که افزودن سیلیکون باعث شکسته شدن پیوندهای کربن sp^2 می‌شود و همزمان افزایش بی‌نظمی در ساختار کربن احتمال تشکیل پیوندهای کربن sp^3 را افزایش می‌دهد. با افزایش محتوای سیلیکون در پوشش DLC، اندازه متوسط خوشه‌های پیوندی sp^2 کاهش یافته و کسر پیوندهای کربن sp^3 افزایش می‌یابد [۱۲، ۱۳]. برخی مطالعات نشان داده‌اند که با افزایش محتوای سیلیکون، نسبت پیوندهای sp^3/sp^2 در پوشش Si-DLC افزایش می‌یابد، که این امر با کاهش عدد موج باند G در طیف رامان پوشش‌ها تأیید شده است [۱۴، ۱۵]. به طور کلی، پوشش‌های DLC با مقدار بالای پیوندهای کربن sp^3 دارای سختی بیشتری هستند [۱۶]. رفتار مکانیکی فیلم‌ها به خواص پیوندی مواد، به‌ویژه هیدروژنه شدن زمینه کربنی با پیوندهای sp^3 بستگی دارد. اگرچه پوشش‌های Si-DLC هیدروژنه، پیوندهای کربن sp^3 بیشتری نسبت به پوشش‌های DLC دارند، اما به دلیل داشتن محتوای بالای هیدروژن، سختی بالاتری ندارند [۱۴، ۱۷]. به دلیل افزایش تراکم حفره‌ها در غلظت‌های بالاتر سیلیکون و اتصال حفره‌ها به هم و نیز تشکیل مقادیر بالایی از کاربیدها، سختی پوشش‌های Si-DLC می‌تواند کاهش یابد [۱۸]. از سوی دیگر، فیلم‌های Si-DLC به دلیل کاهش تنش داخلی ناشی از ریلکس شدن زاویه‌های پیوندی تغییر شکل یافته، تنش داخلی کمتری نسبت به فیلم‌های DLC خالص دارند [۱۹]. بنابراین، با افزودن سیلیکون، چسبندگی پوشش DLC به زیرلایه بهبود می‌یابد، که این امر در ارتقاء عملکرد تریبولوژیکی پوشش بسیار حیاتی است.

چندین پژوهشگر نتیجه گرفته‌اند که افزودن سیلیکون به شبکه DLC می‌تواند تأثیر مثبتی بر خواص تریبولوژیکی آن داشته باشد [۲۰]. در شرایط غیر روانکاری، پوشش‌های DLC شبه الماس دوپ شده با سیلیکون می‌توانند ضریب اصطکاک کمتری نسبت به پوشش‌های DLC دوپ نشده نشان دهند [۲۱]. یک پوشش Si-DLC هیدروژنه با استفاده از تکنیک RF-PECVD در مخلوط گازی حاوی SiH_4 و استیلن تولید شد. نتایج نشان داد که مقدار SiH_4 در محیط پلاسما تأثیر کمی بر زبری سطح دارد. سطح با زبری نانومتری، نرخ سایش و ضریب اصطکاک کمی نشان داد که برای ایمپلنت‌های ارتوپدی مناسب است [۲۲]. بن و همکاران [۲۳] یک پوشش Si-DLC هیدروژنه را با استفاده از پلاسما تحریک شده توسط پرتو الکترونی (EBEP) رسوب دادند. آنها نشان دادند که اثرات سایش روی پوشش Si-DLC حاوی اجزای اکسیژن بیشتری نسبت به پوشش DLC خالص است. با ترکیب تکنیک PECVD با پاشش مگنترونی، می‌توان پوشش Si-DLC هیدروژنه‌ای با ضریب اصطکاک پایین ۰/۰۰۵ تولید کرد [۲۴]. علاوه بر این، اتم‌های سیلیکون می‌توانند حتی در غلظت‌های پایین با کربن پیوند تشکیل دهند؛ این پیوند در آغاز تست اصطکاک ضروری است. همان‌طور که تاناکا و همکاران [۲۵] بیان کردند، پیوندهای SiC باعث ایجاد ضریب اصطکاک اولیه بالا برای پوشش Si-DLC می‌شود، که این انرژی برای اصلاحات ساختاری سطح سیلیکون به منظور تشکیل لایه‌های انتقالی با اصطکاک پایین در طول بقیه آزمایش سایش ضروری است.

به طور کلی، پوشش‌های Si-DLC دارای مقاومت به سایش بالا و پایداری ضریب اصطکاک به ویژه در هوای محیط و دماهای بالا هستند. در نتیجه، فیلم Si-DLC به عنوان یک روانکار جامد مقرون به صرفه و پوشش محافظ برای کاربردهای مختلف، از جمله قطعات خودرویی که تحت تنش مکانیکی ملایم قرار دارند، توصیه می‌شود. در این پژوهش، پوشش‌های DLC دوپ شده با سیلیکون و خالص ایجاد شدند و خواص ساختاری این پوشش‌ها با استفاده از طیف‌سنجی رامان مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- آماده سازی زیرلایه‌ها

در پژوهش حاضر از فولاد زنگ نزن AISI 304L با خواص ارائه شده در جدول ۱ به عنوان زیر لایه جهت فرآیند لایه نشانی استفاده شد. برای تعیین ترکیب شیمیایی زیرلایه، آنالیز کوانتومتری انجام شد که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. برای انجام این پژوهش، نمونه های قرصی شکل (دایره ای) از این فولاد با ضخامت ۳ mm و قطر ۵۰ mm آماده سازی شدند.

جدول ۱- خواص فولاد زنگ نزن AISI 304L مورد استفاده به عنوان زیر لایه

زیرلایه	سختی (برینل)	استحکام کششی (MPa)	چگالی (g/cm ³)	نقطه ذوب (°C)
فولاد 304L	۲۱۵	۵۰۰-۷۰۰	۷/۹	۱۴۲۱-۱۳۹۸

جدول ۲- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن AISI 304L به دست آمده توسط آنالیز کوانتومتری

C	Si	Mg	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	W	Ti	Nb	Fe	عناصر
۰/۰۰۵	۰/۳۵	۰/۰۷	۰/۰۰۲	۰/۰۱	۱/۵۷	۸/۹۴	۱۸/۳۵	۰/۱۸	۰/۱۳	۰/۰۹	۰/۰۶	۰/۰۰۳	۰/۰۰۵	مابقی	غلظت wt. %

لازم به ذکر است که تمامی نمونه های مورد استفاده به عنوان زیر لایه تحت پرداخت کامل سطحی شامل سمباده زنی و پولیش کاری تا ۱ میکرومتر توسط دستگاه پولیش و سپس تمیزکاری التراسونیک با استون به مدت ۱۰ دقیقه جهت چربی زدایی قرار گرفتند. در نهایت تمامی نمونه ها با آب دیونیزه شست و شو و سپس با استفاده از جریان هوا خشک شدند. تمیزکاری نهایی نمونه ها قبل از فرآیند رسوب دهی به مدت ۶۰ دقیقه توسط کندوپاش یون های آرگون انجام شد. علاوه بر آن به منظور سخت کاری جزئی زیر لایه جهت بهبود چسبندگی (کاهش گرادیان سختی زیر لایه و پوشش) به مدت ۳۰ دقیقه فرایند نیتراسیون پلاسمایی (کندوپاش توسط

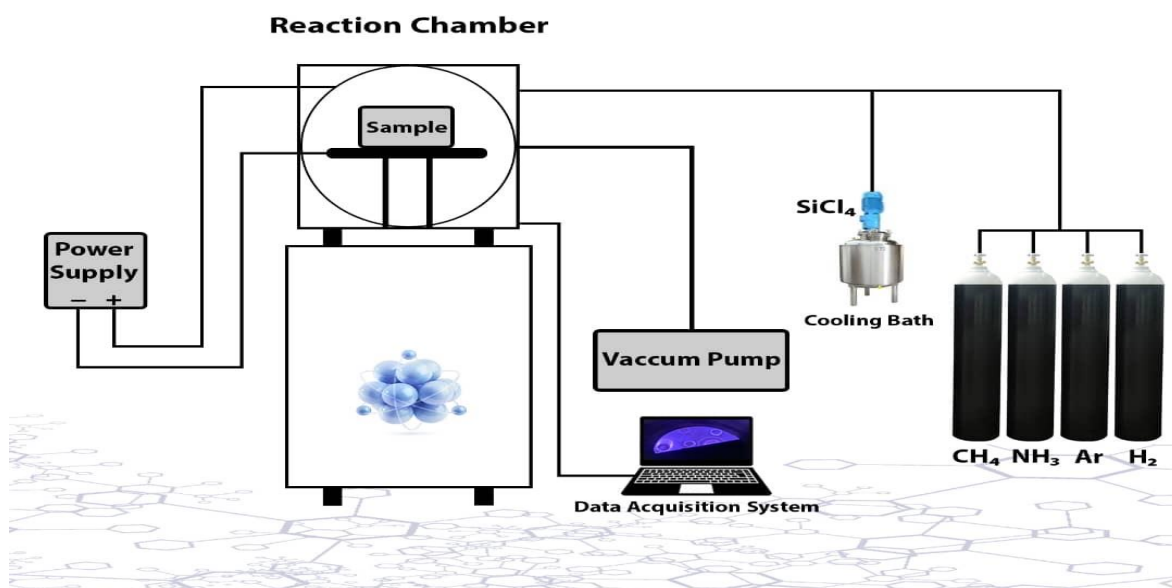
یون‌های آمونیاک) صورت گرفت. جزئیات فرایند تمیزکاری و سختکاری در **جدول ۳** ارائه شده است که در تمامی مراحل آزمایش ثابت در نظر گرفته شدند.

۲-۲- فرایند لایه‌نشانی

لایه‌نشانی شیمیایی فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD) به عنوان فرایند پوشش دهی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. فرایند رسوب دهی توسط دستگاه *pulsed-DC PACVD* ساخت شرکت الماس تک آریا البرز مجهز به منبع تغذیه جریان مستقیم پالسی با توان ۱۶KW، ولتاژ خروجی ۰V-۸۰۰ و جریان ۰A-۱۰ جهت برقراری اختلاف پتانسیل مناسب صورت گرفت. همچنین در تمامی مراحل آزمایش خلأ ۰/۲ میلی بار توسط پمپ مکانیکی فراهم شد. شماتیک فرایند رسوب دهی مورد استفاده در پژوهش حاضر در **شکل ۱** آمده است. پوشش‌هایی از جنس *DLC* و *Si* توسط فرایند PACVD در سه حالت مختلف جهت مقایسه لایه نشانی شدند. کد نمونه‌های ایجاد شده به همراه شرایط دقیق لایه‌نشانی در **جدول ۴** ارائه شده است.

جدول ۳- شرایط انجام فرایند تمیزکاری و سختکاری (نیتراسیون پلاسمایی) مورد استفاده در پژوهش حاضر

فرایند	فشار گاز آرگون (mbar)	فشار گاز آمونیاک (mbar)	جریان گاز آرگون (sccm)	جریان گاز آمونیاک (sccm)	پتانسیل (V)	جریان (A)	فرکانس (kHz)	زمان (min)	دما (°C)	چرخه کاری (%)
تمیزکاری	۰/۸	۱/۷	۵۰	۴۰	۵۵۸	۵	۵۰	۶۰	۳۰۰	۳۳
سختکاری	۰/۸	۱/۷	۵۰	۴۰	۵۵۸	۵	۵۰	۱۸۰	۳۵۰	۵۰



شکل ۱- تصویر شماتیک لایه نشانی شیمیایی فاز بخار به کمک پلاسما

جدول ۴- شرایط و مشخصات رسوب گذاری پوشش‌ها

کد نمونه	نوع پوشش	فشار (mbar)	جریان Ar (sccm)	جریان H ₂ (sccm)	جریان SiCl ₄ (sccm)	جریان CH ₄ (sccm)	پتانسیل (V)	جریان (A)	دما (°C)	زمان (min)	چرخه کاری (%)
Si:DLC+1-Si	لایه میانی Si	۲/۵	۵۰	۱۲۰	۱۰	-	۶۰۰	۴	۳۵۰	۶۰	۳۳
	DLC دوپ شده Si با	۲/۵	۵۰	۱۰	۲	۱۰	۶۰۰	۴	۱۸۰	۱۵۰	۳۳
2-Si+DLC	لایه میانی Si	۲/۵	۵۰	۱۲۰	۱۰	-	۶۰۰	۴	۳۵۰	۶۰	۳۳
	لایه DLC	۲/۵	۵۰	-	-	۱۰	۶۰۰	۴	۱۸۰	۱۵۰	۳۳
3-DLC:Si	DLC دوپ شده Si با	۲/۵	۵۰	۱۰	۲	۱۰	۶۰۰	۴	۱۸۰	۱۵۰	۳۳

لازم به ذکر است که پس از پوشش‌دهی لایه میانی سیلیکون، محفظه واکنش تحت پلاسمای آرگون و هلیوم تا دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد خنک و پس از آن DLC دپ شده با سیلیکون لایه‌نشانی می‌شود. تصاویری از نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ نشان داده شد است.



شکل ۲- تصاویری از زیرلایه و پوشش‌های ایجاد شده در هر حالت: الف) $Si:DLC$ 1-Si+ DLC ب) $Si:DLC$ 2-Si+ DLC ج) 3- $Si:DLC$

۲-۳- مشخصه‌یابی

جهت بررسی ویژگی‌های ساختاری و مطالعه پیوندها از طیف‌سنجی رامان (Takram P50C0R10, Teksan) مجهز به لیزر Nd:YLF با طول موج ۵۳۲ nm و توان ۳۰ mW استفاده شد. تمامی محاسبات صورت گرفته روی طیف‌های رامان به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار OriginLab صورت گرفت.

شناسایی فازی پوشش‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتوی ایکس (XPert PRO MPD, PANalytical, Spain) با تابش پرتوی $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm) تحت زاویه نرمال و زاویه کم یک درجه (GIXRD) و در محدوده ۸۰-۱۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۲ درجه صورت گرفت. آنالیز ویلیامسون-هال برای بررسی حالت‌های کرنش و تنش در پوشش‌ها توسط نرم‌افزار Xpert HighScore Pluss انجام شد.

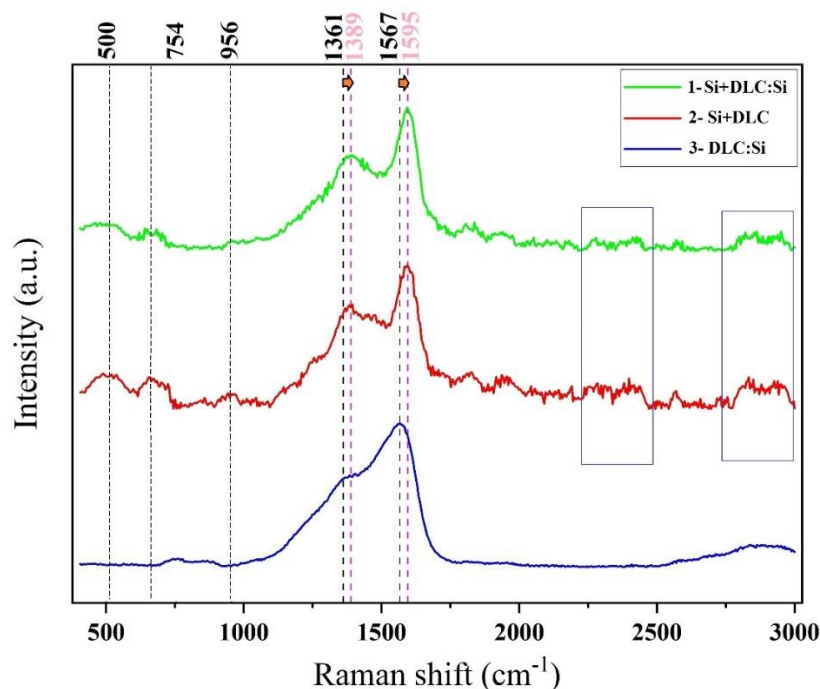
برای بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش آزمون خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات (IviumStat, CompactStat, Netherland) در محلول wt.%

۳/۵ NaCl انجام شد. بدین منظور یک سل سه الکترودی شامل الکترود مخالف از جنس پلاتین، الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکترود کاری مورد استفاده قرار گرفت. پیش از انجام آزمون‌ها، نمونه‌ها به مدت نیم ساعت در محلول مورد نظر غوطه‌ور شدند تا به پایداری برسند و سپس پتانسیل مدار باز (OCP) آنها به مدت ۹۰۰ s اندازه‌گیری شد. آزمون پلاریزاسیون با سرعت روبش mV/s ۱ با اندازه گام mV ۲/۴ در محدوده V -۰/۴ تا V +۰/۶ نسبت به پتانسیل مدار باز صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی وضعیت پیوندهای تشکیل شده در ساختار

شکل ۳ طیف رامان به دست آمده از پوشش‌های DLC لایه نشانی شده را در محدوده cm^{-1} ۴۰۰-۳۰۰۰ نشان می‌دهد. پیک‌های ایجاد شده در موقعیت‌های cm^{-1} ۵۰۰ به پیوند Si-Si مربوط است که از تشکیل خوشه سیلیکونی در پوشش DLC ناشی شده است [۲۶]. مشخصه ارتعاشات نوسانی TO و LO پیوندهای Si-C در پوشش‌های دوپ شده با سیلیکون به ترتیب در cm^{-1} ۷۵۴ و ۹۵۶ مشاهده می‌شود [۲۷]. پیک‌های واقع در محدوده cm^{-1} ۲۰۰۰-۲۳۰۰ و cm^{-1} ۲۵۰۰-۳۰۰۰ به ترتیب به تشکیل پیوندهای Si-H و C=O در پوشش‌های دوپ شده با سیلیکون مربوط هستند [۱۷]. باندهای D و G پوشش DLC خالص به ترتیب در حدود cm^{-1} ۱۳۶۰ و ۱۵۶۰ ظاهر شده است [۲۸]. پیک‌های جدیدی نیز در محدوده بین باند D و G ظاهر شده‌اند که به Si متصل به کربن مربوط هستند.



شکل ۳- طیف‌های رامان مربوط به پوشش‌های DLC خالص و دوپ شده با سیلیکون.

از آنجایی که باند G به پیوندهای sp^2 کربن (شبه گرافیت) و باند D به پیوندهای sp^3 کربن (شبه الماس) نسبت داده می‌شوند [۲۹]، موقعیت و پهنای این پیک‌ها (FWHM) به همراه نسبت I_D/I_G نشانگر ویژگی‌های ساختار ایجاد شده هستند [۱۶]. نسبت I_D/I_G بر عملکرد پوشش از نظر سختی و چسبندگی به زیرلایه تأثیر می‌گذارد. مقادیر I_D/I_G بیشتر ناشی از کسر حجمی بالاتر پیوندهای کربن sp^3 است [۳۰]. کسر حجمی پیوندهای sp^3 به طور غیر مستقیم از تغییر پیوندهای sp^2 به دست می‌آید. لذا مطابق با مدل فراری-رابرتسون، موقعیت باند G (x_G)، پهنای آن ($FWHM_G$) به همراه نسبت I_D/I_G ، تغییرات اندازه خوشه‌های sp^2 ، بی‌نظمی در زاویه پیوند و بی‌نظمی ساختاری القا شده توسط پیوندهای sp^3 را نشان می‌دهند [۱۶، ۳۱، ۳۲]. به طور خاص، انتقال موقعیت باند G به عددموج‌های کمتر و افزایش $FWHM_G$ نشانگر افزایش بی‌نظمی و کاهش اندازه خوشه‌های sp^2 هستند که مستقیماً باعث افزایش کسر حجمی پیوندهای sp^3 می‌شود. همچنین، مقدار $FWHM$ باند G نیز

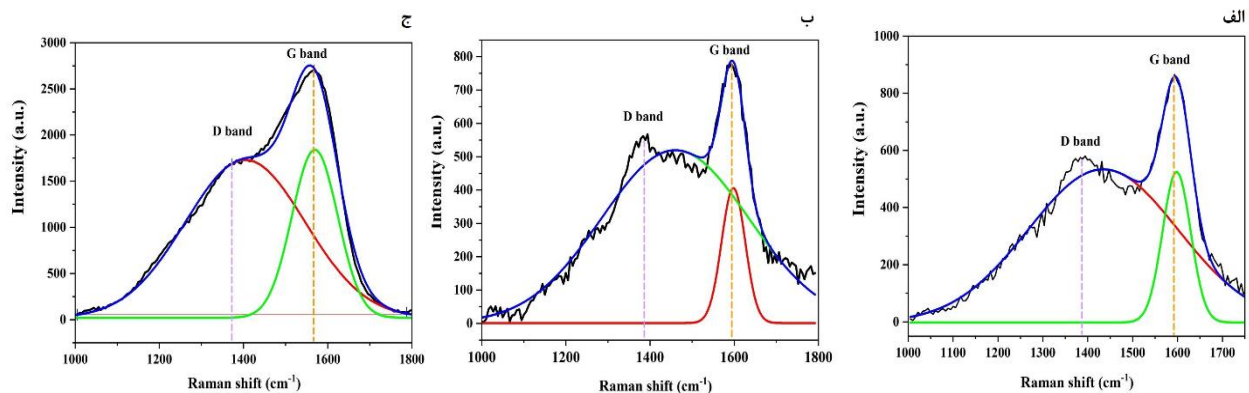
بر چگالی فیلم‌های ایجاد شده و مدول الاستیک آنها اثرگذار است. برای محاسبه کسر پیوندهای sp^3 در ساختار کربن و محاسبه چگالی فیلم از روابط (۱ و ۲) استفاده می‌شود [۳۳، ۳۴]:

$$sp^3\% = 0.24 - 48.9 (x_G - 0.158) \quad (۱)$$

$$\rho = 0.257 + 0.011(FWHM_G) \quad (۲)$$

که در این روابط x_G نشانگر موقعیت باند G، $FWHM_G$ نشانگر پهنای باند در نصف ارتفاع پیک، ρ چگالی فیلم و $sp^3\%$ درصد پیوندهای sp^3 هستند.

پیک‌های برازش شده D و G طیف‌های رامان هر نمونه در شکل ۴ و مقادیر پارامترهای حاصل از آن در جدول ۵ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در پوشش‌های DLC ایجاد شده روی لایه Si (Si+DLC:Si و Si+DLC) موقعیت این پیک‌ها تغییر کرده است. انتقال باند G به عدد موج‌های بیشتر ناشی از افزایش تعداد پیوندهای نوع sp^2 و ایجاد نظم کوتاه‌برد در ساختار کربن است [۳۵]. علاوه بر این، مقدار $FWHM$ باند D در فیلم DLC:Si بالاتر است (جدول ۵) که به معنی افزایش بی‌نظمی و کسر حجمی بالای پیوندهای sp^3 در ساختار پوشش مذکور است [۳۶، ۳۱]. دوپ سیلیکون باعث شکسته شدن پیوندهای نوع sp^2 در ساختار کربن و افزایش بی‌نظمی می‌شود که افزایش کسر حجمی پیوندهای نوع sp^3 را در مقایسه با پوشش دوپ نشده به همراه دارد [۱۲].



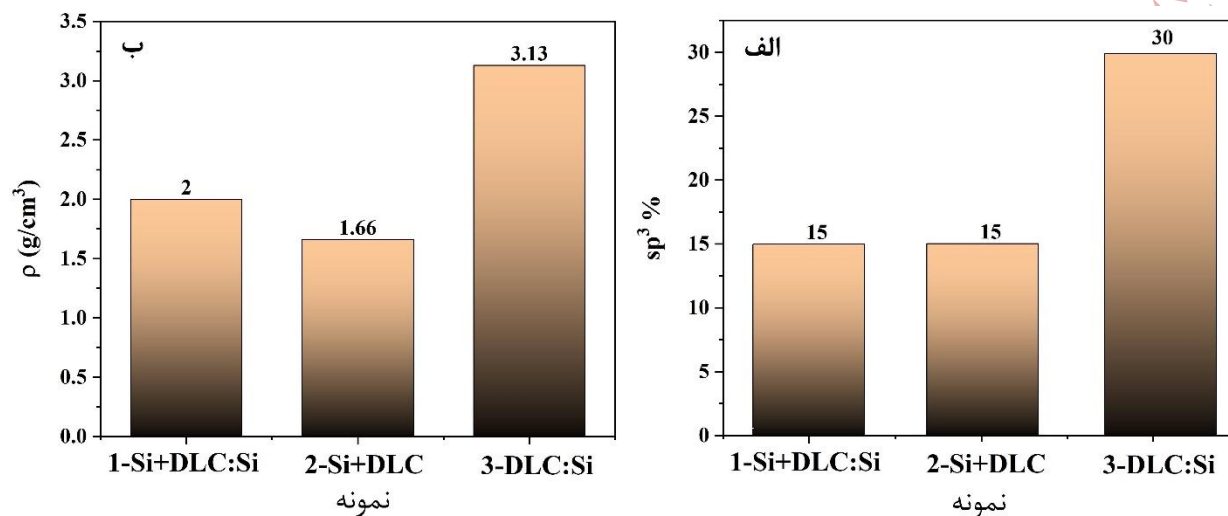
شکل ۴- پیک‌های D و G برازش شده در طیف‌های رامان مربوط به پوشش‌های: الف) 1-Si+DLC:Si، ب) 2-Si+DLC، ج) 3-DLC:Si.

جدول ۵- پارامترهای حاصل از برازش پیک‌های G و D در طیف‌های رامان

نمونه	FWHM _G (cm ⁻¹)	FWHM _D (cm ⁻¹)	I _D /I _G	X _G (cm ⁻¹)
1-Si+DLC:Si	۳۹۲	۷۴	۰/۱۸	۱۵۹۸
2-Si+DLC	۳۳۵	۶۶	۰/۱۲	۱۵۹۸
3-DLC:Si	۴۱۲	۱۲۸	۰/۴	۱۵۶۹

در این پژوهش ایجاد یک لایه Si پیش از تشکیل پوشش DLC (Si+DLC و Si+DLC:Si) با کاهش تنش داخلی و افزایش نظم ساختاری، کسر حجمی پیوندهای sp^3 را کاهش داده که در شکل ۵-الف نشان داده شده است. همچنین، مقدار FWHM باند G در پوشش Si+DLC:Si، نسبت به پوشش Si+DLC افزایش یافته است. علت این امر به کاهش تنش‌های ناشی از اختلاف شبکه بلوری بین زیرلایه و پوشش DLC توسط لایه سیلیکونی ارتباط دارد که باعث افزایش نظم ساختاری می‌شود [۳۷، ۳۸]. مطابق با رابطه (۲) چگالی فیلم DLC ایجاد شده محاسبه و نتیجه آن در شکل ۵-ب نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، در اثر دوپ با

سیلیکون، چگالی افزایش می‌یابد که ناشی از تشکیل کسر حجمی بالاتر پیوندهای نوع sp^3 است که می‌تواند سختی آن و مقاومت به سایش پوشش ایجاد شده را افزایش دهد.



شکل ۵- نمودار مقادیر (الف) درصد پیوندهای sp^3 و (ب) چگالی در پوشش‌های ایجاد شده.

۳-۲- شناسایی فازی و محاسبه تنش در ساختار

با توجه به اینکه آنالیز XRD اطلاعات ارزشمندی در رابطه با تنش داخلی و وضعیت ساختاری پوشش‌های DLC ارائه می‌دهد، در کار حاضر از این آنالیز برای شناسایی فازی و محاسبه تنش باقیمانده در ساختار پوشش‌های ایجاد شده استفاده شد که نتیجه آن در شکل ۶ نشان داده شده است. شکل ۶-الف الگوی XRD نرمال مربوط به زیرلایه فولادی را نشان می‌دهد. با توجه به پیک‌های پراش واقع در زوایای $43/6^\circ$ ، $50/8^\circ$ و $75/8^\circ$ درجه، جنس زیرلایه فولاد زنگ نزن آستنیتی است [۳۹، ۴۰]. از آنجایی که عمق نفوذ اشعه ایکس در آنالیز XRD نرمال، تا حدود ۱۵-۲۰ میکرون است، برای شناسایی فازی فیلم‌های لایه‌نشانی شده که از ضخامت کمتر از یک میکرون برخوردارند، از آنالیز XRD زاویه کم (GIXRD) استفاده شد که نتیجه آن در شکل ۶-ب نشان داده شده است. پیک‌های پراش مربوط به فازهای کربن الماس (D)، سیلیکون (S)، آهن (F) و SiC (SC) در الگوهای پراش نمونه‌های مختلف مشخص شده‌اند. برای محاسبه درصد هریک از فازها، از آنالیز ریتولد استفاده

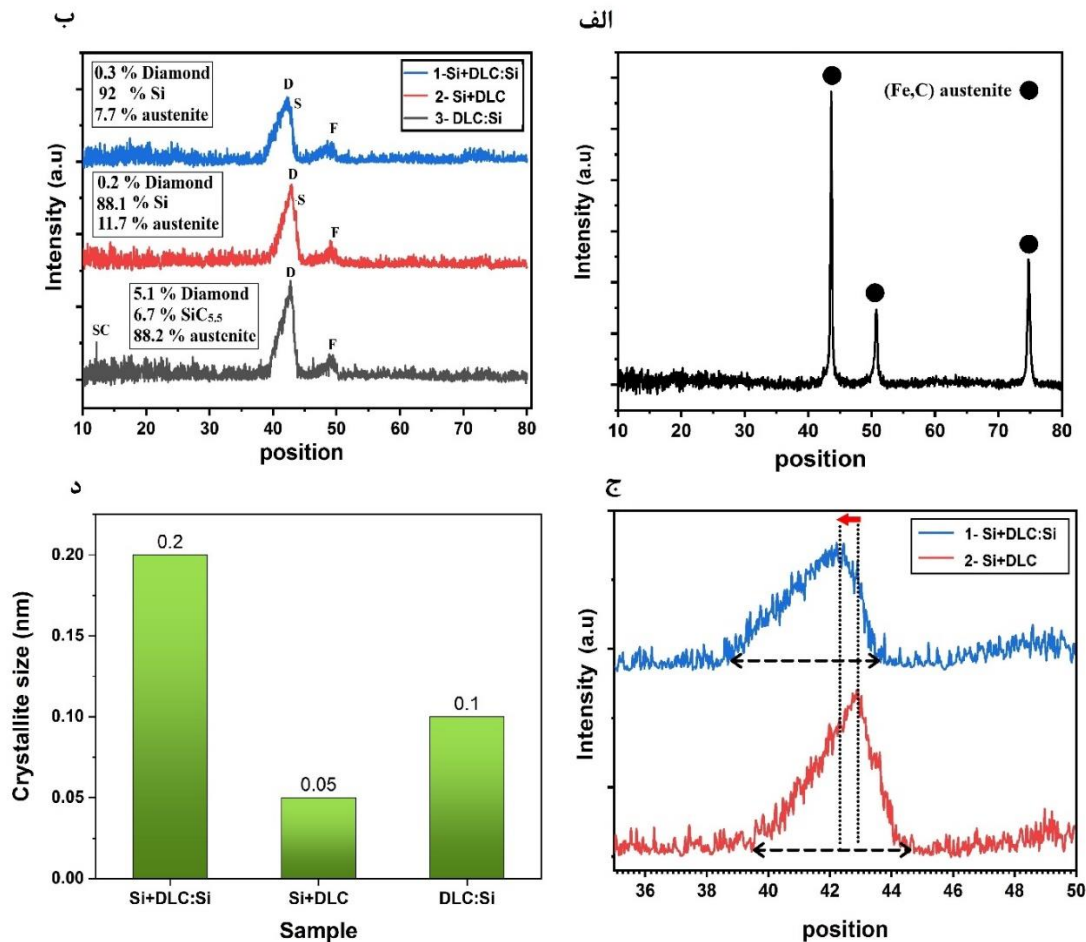
شد که توسط نرم‌افزار *X'Pert HighScore Plus* با برازش *Pawley* صورت گرفت. مطابق با نتایج حاصل از این آنالیز، فاز غالب در پوشش‌های Si+DLC و Si+DLC:Si، سیلیکون است که از لایه میانی Si ناشی می‌شود. علاوه بر این، بیشترین میزان فاز کربن شبه الماس در پوشش DLC:Si شناسایی شد که به ۵/۱ درصد وزنی رسیده است. در مقابل، مقدار این فاز در پوشش‌های Si+DLC و Si+DLC:Si به ترتیب برابر با ۰/۳ و ۰/۲ درصد وزنی شناسایی شد که با نتایج حاصل از آنالیز رامان مبنی بر وجود درصد بالای پیوندهای sp^3 در پوشش DLC:Si مطابقت دارد. آنچه که از الگوهای پراش مربوط به پوشش‌های ایجاد شده مشخص است، تشکیل ساختار آمورف همراه با مقادیر کم ساختار کریستالی مانند SiC و فاز کربن گرافیتی در تمامی پوشش‌هاست. برای مقایسه تأثیر دوپ کردن سیلیکون بر ویژگی‌های پوشش، پیک پراش مربوط به کربن الماسه (واقع در $43/6^\circ$ درجه) برای دو پوشش Si+DLC و Si+DLC:Si در شکل ۶-ج نشان داده شده است که نشانگر انتقال آن به زوایای کمتر است. این امر افزایش تنش داخلی پوشش (از نوع کششی) در اثر دوپ شدن کربن (با شعاع اتمی حدود $0/091 \text{ nm}$) با سیلیکون (با شعاع اتمی حدود $0/132 \text{ nm}$) را نشان می‌دهد که باعث انبساط موضعی شبکه و القای تنش پسماند کششی در آن می‌شود. مطابق با رابطه برآگ (رابطه ۳)، انبساط شبکه (افزایش d) باعث کاهش θ و لذا انتقال پیک به زوایای کمتر شده است.

$$2d = n\lambda / \sin\theta \quad (3)$$

که در این رابطه، d فاصله بین صفحات بلوری (nm)، λ طول موج پرتوی ایکس (nm) و θ زاویه پراش هستند. با توجه به اینکه افزایش تنش داخلی با تأمین انرژی لازم برای رشد باعث افزایش اندازه کریستالیت‌ها می‌شود، اندازه کریستالیت‌های پوشش‌های لایه‌نشانی شده در این پژوهش با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۴) محاسبه شد که در شکل ۶-د نشان داده شده است.

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (4)$$

در این رابطه D اندازه کریستالیت بر حسب نانومتر، k فاکتور شکل ($0/9$)، λ طول موج اشعه ایکس (nm) $0/154$ ، β پهنای در نصف ارتفاع ماکزیمم و θ زاویه براگ هستند. در پژوهش حاضر، اندازه کریستالیت پوشش‌های Si+DLC:Si و DLC:Si بیشتر است که ایجاد تنش داخلی بالای ناشی از دوپینگ سیلیکون را تأیید می‌کند.



شکل ۶- الف) الگوی XRD نرمال زیر لایه، ب) الگوی GIXRD پوشش‌های لایه‌نشانی شده (SC: SiC (JCPDS card no. 01-077-1084), G: Graphite (JCPDS 75-1621), D: Diamond (JCPDS card no. 96-901-1998), F: Fe (fcc, JCPDS card no. 96-901-3489, S: Si (JCPDS card no. 00-035-1158) ج) الگوی GIXRD پوشش‌های Si+DLC و Si+DLC:Si در محدوده ۳۵-۵۰ درجه، د) اندازه کریستالیت پوشش‌های مختلف.

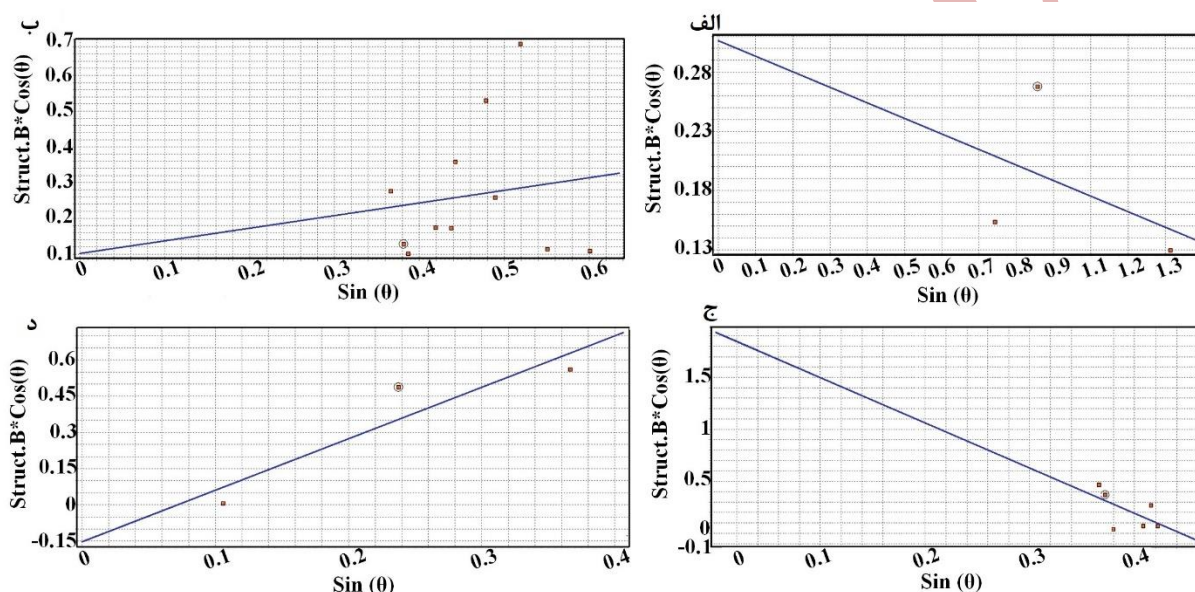
برای ارزیابی دقیق تنش پسماند داخلی ناشی از فرایند لایه‌نشانی، روش ویلیامسون-هال (W-H) به کار گرفته شد. نتایج مربوط به محاسبه تنش زیرلایه و پوشش‌ها در **شکل ۷** نشان داده شده است. برای محاسبه تنش پسماند در پوشش‌ها، از قانون هوک ($\sigma = E\varepsilon$) استفاده شد. بدین منظور مقادیر کرنش الاستیک (ε) هر پوشش با استفاده از آنالیز ویلیامسون-هال محاسبه گردید و مدول یانگ (E) نیز از آنالیز طیف‌سنجی رامان و **رابطه (۵)** محاسبه شد [۳۳، ۴۱]:

$$E = -511 + 4.66(FWHM_G) \quad (5)$$

که در این رابطه $FWHM_G$ پهنای باند G در نصف ارتفاع ماکزیمم است که مقادیر مربوط به آن برای هر نمونه در **جدول ۵** ارائه شده است. مقادیر به دست آمده برای مدول یانگ پوشش‌ها به همراه مقدار کرنش الاستیک و تنش پسماند در **جدول ۶** خلاصه شده است.

شکل ۷-الف نشان می‌دهد که پیش از پوشش‌دهی، زیرلایه تنش فشاری را تجربه می‌کند که پس از پوشش‌دهی با فیلم‌های دوپ شده با سیلیکون (**شکل ۷-ب، د**) به تنش کششی تبدیل می‌شود. تبدیل تنش پسماند فشاری به کششی پس از لایه‌نشانی با پوشش دوپ شده با سیلیکون ($2/6$ و $12/7$ گیگاپاسکال) ناشی از چندین مکانیزم مختلف است. اول، همانطور که قبلاً ذکر شد، جانشینی اتم سیلیکون با شعاع اتمی بزرگتر به جای برخی از اتم‌های کربن، باعث القای تنش پسماند کششی در آن شده است. دوم، وجود تنش حرارتی باعث ایجاد تنش پسماند کششی می‌شود [۴۲]. در حین سرمایش از دمای لایه‌نشانی، اختلاف بین ضرایب انبساط حرارتی (CTE) فیلم دوپ شده با سیلیکون ($\alpha \approx 5/7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) و زیرلایه فولاد زنگ نزن ($\alpha \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)، تنش کششی را در پوشش القا می‌کنند. پوشش Si+DLC:Si تنش کششی کمتری در مقایسه با پوشش DLC:Si نشان می‌دهد ($2/6 \text{ GPa}$) که نشانگر نقش لایه میانی سیلیکونی در آزادسازی تنش است. مطابق با **شکل ۷-ج**، فیلم Si+DLC تنش فشاری معادل 21 GPa را دارا است. این رفتار به اعمال لایه میانی سیلیکونی مربوط است که باعث رهاسازی تنش داخلی در حین لایه‌نشانی شده است. در واقع لایه سیلیکونی با

تشکیل پیوندهای Si-O و Si-C شبکه بازتری به وجود می‌آورد که امکان به دام افتادن مقادیر بیشتری هیدروژن را در حین لایه‌نشانی فراهم می‌کند. از آنجایی که اتم‌های هیدروژن، پیوندهای معلق تشکیل می‌دهند، چگالی پیوندهای عرضی کاهش یافته و زمینه کربنی ریلکس می‌شود [۴۳، ۴۴]. این امر پدیده قفل شدن اتمی که امری متداول در فیلم‌های DLC است را کاهش داده و باعث آزادسازی تنش می‌شود. در کل، تغییرات تنش پسماند در پوشش ناشی از برهمکنش بین انبساط شبکه القا شده با دوپینگ سیلیکون و آزادسازی تنش حاصل از اعمال لایه میانی سیلیکونی است.



شکل ۷- نتایج آنالیز ویلیامسون-هال الگوهای پراش مربوط به: الف) زیر لایه، و پوشش‌های ب) Si+DLC:Si، ج)

د) Si+DLC، DLC:Si.

جدول ۶- مقادیر تنش، کرنش و مدول الاستیک محاسبه شده برای پوشش‌های لایه‌نشانی شده

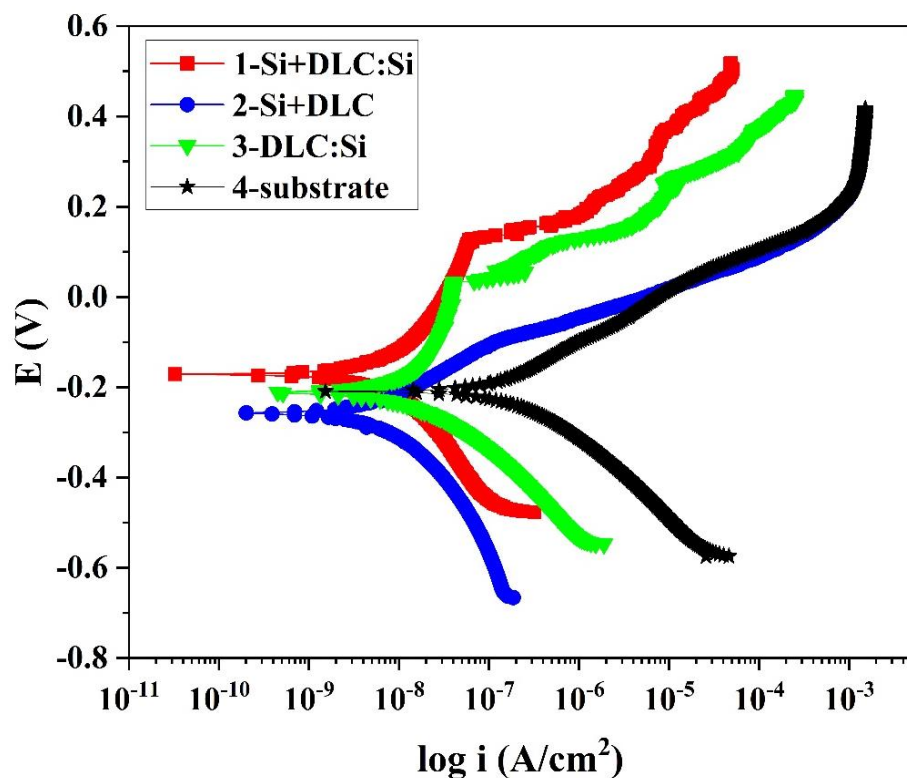
نمونه	کرنش (ϵ)	مدول الاستیک (E / GPa)	تنش (σ /GPa)
Si+DLC:Si	۰/۰۰۲	۱۳۱۶	۲/۶
Si+DLC	-۰/۰۲	۱۰۵۰	-۲۱
DLC:Si	۰/۰۰۹	۱۴۰۹	۱۲/۷

۳-۳- مطالعه رفتار خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون حاصل از آنالیز پوشش‌های DLC دوپ شده با سیلیکون در شکل ۸ رسم شده‌اند. پارامترهای الکتروشیمیایی از جمله دانسیته جریان خوردگی (i_c)، پتانسیل خوردگی (E_c) و شیب شاخه‌های کاتدی و آندی (β_a و β_c) با استفاده از روش اکستراپوله تافلی منحنی پلاریزاسیون و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) با روش پلاریزاسیون خطی در ناحیه $E_{ocp} \pm 0.02$ V محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۷ ارائه شده‌اند. همچنین مقادیر نرخ خوردگی (C.R.) هر یک از نمونه‌ها با اندازه‌گیری تغییرات وزن آنها قبل و پس از آزمون پلاریزاسیون، مطابق با رابطه ۵ محاسبه شدند که مقادیر آنها در جدول ۷ ارائه شده است.

$$C.R. = \frac{534W}{DAT} \quad (5)$$

در این رابطه W مقدار کاهش وزن بر حسب میلی گرم، D چگالی بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب، A سطح نمونه بر حسب اینچ مربع و T زمان آزمون بر حسب ساعت هستند. بدیهی است که دانسیته جریان خوردگی کم و مقاومت پلاریزاسیون بالا که به ترتیب نشانگر سرعت خوردگی و مقاومت سطح در برابر عبور الکترولیت خورنده هستند، مقاومت در برابر خوردگی بالای ماده را نشان می‌دهند.



شکل ۸- منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به پوشش‌های ایجاد شده در محلول 3.5 wt.% NaCl

جدول ۷- پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج از منحنی‌های پلاریزاسیون

نمونه	E_c (V)	i_c (A/cm ²)	$R_p \times 10^6$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	β_c (V/decade)	β_a (V/decade)	$C.R. \times 10^{-5}$ (mpy)
Si+DLC:Si	-۰/۱۷۲	4×10^{-9}	۱/۹	-۰/۱۲	۰/۱۵	۴/۷
Si+DLC	-۰/۲۶	$3/5 \times 10^{-9}$	۱/۷	-۰/۱۲	۰/۰۹	۴/۱۲
DLC:Si	-۰/۲۱	$7/9 \times 10^{-9}$	۰/۹	-۰/۱	۰/۱۷	۹/۲
Substrate	-۰/۲۱	1×10^{-9}	۰/۰۵۷	-۰/۰۹	۰/۱۲	۱۲۰

همانطور که از نتایج جدول ۷ مشخص است، مقادیر دانسیته جریان کاتدی و سرعت خوردگی زیرلایه از

نمونه‌های پوشش داده شده بیشتر است که ناشی از وجود عیب در سطح زیرلایه بدون پوشش و در نتیجه سرعت بالای واکنش احیای اکسیژن در این عیوب است که چگالی جریان کاتدی بالایی را در پی دارد. ایجاد پوشش‌های DLC با پوشش دادن نقاط عیب و ایجاد مانع بین زیرلایه و الکترولیت، باعث کاهش سرعت واکنش‌های کاتدی و لذا بهبود رفتار مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌ها شده‌اند. علاوه بر این، جریان آندی زیرلایه نیز که به انحلال آن مربوط است، بیشتر از جریان آندی دیگر نمونه‌های پوشش داده شده است که این امر از مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون مشخص می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهند که هرچه کسر پیوندهای sp^3 بیشتر باشند، انتقال الکترون در سطح دشوارتر بوده و لذا مقاومت به خوردگی بیشتر خواهد بود [۴۵]. در پژوهش حاضر مطابق با نتایج **جدول ۷**، نمونه‌های $Si+DLC$ و $Si+DLC:Si$ علیرغم دارا بودن پیوندهای نوع sp^3 کمتر (۱۵٪) در مقایسه با نمونه $DLC:Si$ (۳۰٪)، کمترین مقدار i_c و بالاترین R_p را نشان داده‌اند. این امر نشانگر تأثیرگذار بودن ایجاد لایه میانی سیلیکونی در افزایش مقاومت به خوردگی است. همانطور که در **جدول ۶** ارائه شد، ایجاد لایه میانی سیلیکونی با رهاسازی تنش، تنش فشاری ایجاد کرده است که می‌تواند مانع از رشد حفرات شود و مقاومت به خوردگی را افزایش دهد [۴۶، ۴۷]. در حالی که وجود تنش کششی بالا در نمونه $DLC:Si$ ، تمایل به باز کردن حفرات و ریزترک‌های موجود در پوشش دارد. این امر نفوذ الکترولیت به سمت زیرلایه را تسهیل می‌کند. لذا تأثیر تنش فشاری ناشی از ایجاد لایه میانی سیلیکونی در جلوگیری از رشد حفرات مؤثرتر از نقش پیوندهای نوع sp^3 در بهبود مقاومت به خوردگی بوده است.

علاوه بر این، با مقایسه رفتار خوردگی این دو نمونه می‌توان دریافت که دوپ پوشش DLC با سیلیکون تنها باعث بهبود جزئی پتانسیل خوردگی و افزایش نجابت آن شده است که به پر شدن حفرات و عیوب سطحی توسط ذرات سیلیکونی مربوط می‌شود. همانطور که دیده می‌شود، علیرغم سرعت خوردگی کمتر نمونه $Si+DLC$ نسبت به $DLC:Si$ به خاطر وجود لایه سیلیکونی، پوشش $DLC:Si$ به خاطر دوپ شدن با سیلیکون، نجیب‌تر است. علاوه بر این، دوپ پوشش DLC با Si باعث تشکیل لایه SiO_x در سطح فیلم DLC و ایجاد رفتار

پسیو شده است [۴۸, ۳۱] که در منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های Si+DLC:Si و DLC:Si قابل مشاهده است. مطابق با منحنی‌های پلاریزاسیون، پتانسیل شکست ($E_{breakdown}$) و مقاومت به خوردگی نمونه Si+DLC:Si در مقایسه با نمونه DLC:Si بیشتر است که این امر از اثر ترکیبی ایجاد لایه میانی سیلیکونی (ایجاد تنش فشاری) و دوپینگ پوشش DLC با سیلیکون (پر شدن حفرات و افزایش پیوندهای نوع sp^3) ناشی شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نقش دوپینگ سیلیکون و اعمال لایه میانی سیلیکونی بر ویژگی‌های ساختاری، تنش‌های داخلی و رفتار خوردگی پوشش‌های کربن شبه‌الماس (DLC) ایجاد شده به روش PACVD مورد ارزیابی قرار گرفت. یافته‌های اصلی این تحقیق به شرح زیر است:

- افزودن سیلیکون به ساختار DLC موجب افزایش کسر حجمی پیوندهای الماسی (sp^3) تا حدود ۳۰٪ (در نمونه DLC:Si) در مقایسه با نمونه‌های دارای لایه میانی (با حدود ۱۵٪ sp^3) شد. این امر با افزایش چگالی و مدول الاستیک (تا ۱۴۰۹ گیگاپاسکال) همراه بود، اما از طرفی باعث القای تنش‌های پسماند کششی قابل توجه (تا ۱۲/۷ گیگاپاسکال) در ساختار گردید.
- اعمال لایه میانی سیلیکونی پیش از لایه‌نشانی DLC، با ایجاد پیوندهای Si-C و Si-O و به دام انداختن هیدروژن، تنش‌های داخلی را آزادسازی کرده و حتی در نمونه Si+DLC منجر به ایجاد تنش فشاری (۲۱- گیگاپاسکال) شد. این امر کاهش مدول الاستیک (تا ۱۰۵۰ گیگاپاسکال) و افزایش نظم ساختاری را به همراه داشت.
- به کار بردن همزمان هر دو رویکرد اعمال لایه میانی سیلیکونی و دوپینگ سیلیکون (Si+DLC:Si)، ضمن دستیابی به کسر متوسطی از پیوندهای sp^3 (حدود ۱۵٪)، تنش کششی باقیمانده را به کمترین

مقدار (۲/۶ گیگاپاسکال) کاهش داد. این نشان‌دهنده نقش کلیدی لایه میانی در مدیریت تنش ناشی از دوپینگ است. همچنین، این نمونه با کمترین دانسیته جریان خوردگی $4 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ و بیشترین مقاومت پلاریزاسیون $1/9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ، بهترین مقاومت به خوردگی را در میان نمونه‌ها نشان داد. این عملکرد برتر به دلیل اثر ترکیبی تنش فشاری ناشی از لایه میانی (که از رشد حفرات جلوگیری می‌کند) و تشکیل لایه غیرفعال SiO_x (ناشی از دوپینگ سیلیکون) حاصل شد.

- اگرچه دوپینگ سیلیکون به تنهایی باعث افزایش سختی و محتوای فاز الماسی در پوشش DLC می‌شود، اما اعمال لایه میانی سیلیکونی نقشی حیاتی در مدیریت تنش پسماند، کاهش مدول الاستیک و بهبود چشمگیر مقاومت به خوردگی ایفا می‌کند. بنابراین، ایجاد تعادل بین این دو استراتژی (دوپینگ و لایه میانی) می‌تواند مسیری بهینه برای دستیابی به پوشش‌های DLC با عملکرد مطلوب ارائه دهد.

مراجع

- [1] A.A. Voevodin, M.S. Donley, Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review, *Surface and Coatings Technology* 82(3) (1996) 199-213.
- [2] J. Li, H. Chae, Hydrogenated amorphous carbon films deposited using plasma enhanced chemical vapor deposition processes, *Korean Journal of Chemical Engineering* 40(6) (2023) 1268-1276.
- [3] S. Jang, S.H. Kim, Distinct effects of endogenous hydrogen content and exogenous hydrogen supply on superlubricity of diamond-like carbon, *Carbon* 202 (2023) 61-69.
- [4] V.H. Tapia-Ramírez, G.C. Mondragón-Rodríguez, M. Bravo-Sanchez, F. Martínez-Olvera, L.A. Cáceres-Díaz, C. Félix-Martínez, J.M. González-Carmona, Effect of nitrogen doping on the mechanical and tribological properties of hydrogen-free DLC coatings deposited by arc-PVD at an industrial scale, *Surface and Coatings Technology* 499 (2025) 131825.

- [5] J. Li, S.J. Kim, S. Han, H. Chae, Characterization of sp²/sp³ hybridization ratios of hydrogenated amorphous carbon films deposited in C₂H₂ inductively coupled plasmas, *Surface and Coatings Technology* 422 (2021) 127514.
- [6] B. Schultrich, Tetrahedrally bonded amorphous carbon films I: Basics, structure and preparation, Springer 2018.
- [7] M.A. Caro, V.L. Deringer, J. Koskinen, T. Laurila, G. Csányi, Growth mechanism and origin of high sp³ content in tetrahedral amorphous carbon, *Physical review letters* 120(16) (2018) 166101.
- [8] O. Sharifahmadian, C. Zhai, J. Hung, G. Shineh, C.A.C. Stewart, A.A. Fadzil, M. Ionescu, Y. Gan, S.G. Wise, B. Akhavan, Mechanically robust nitrogen-rich plasma polymers: Biofunctional interfaces for surface engineering of biomedical implants, *Materials Today Advances* 12 (2021) 100188.
- [9] M.S. Kabir, Z. Zhou, Z. Xie, P. Munroe, Designing multilayer diamond like carbon coatings for improved mechanical properties, *Journal of Materials Science & Technology* 65 (2021) 108-117.
- [10] J. Hilbert, F. Mangolini, J.B. McClimon, J.R. Lukes, R.W. Carpick, Si doping enhances the thermal stability of diamond-like carbon through reductions in carbon-carbon bond length disorder, *Carbon* 131 (2018) 72-78.
- [11] J. Chengyan, Z. Zhenyu, J. Jinlong, L. Deke, W. Xudong, Comparative study of mechanical properties and tribological behavior of Si-DLC and B-DLC films, *Vacuum* 248 (2026) 115215.
- [12] T.F. Zhang, Z.X. Wan, J.C. Ding, S. Zhang, Q.M. Wang, K.H. Kim, Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films, *Applied Surface Science* 435 (2018) 963-973.
- [13] H.H. Tayeb, S. Ahangarani, S.M. Rafiaei, Mechanical and tribological performance of CVD-deposited Diamond-like carbon (DLC) coatings: challenges, strategies, and perspectives, *Engineering Research Express* 7(4) (2025) 042503.
- [14] X. Wei, L. Chen, M. Zhang, Z. Lu, G. Zhang, Effect of dopants (F, Si) material on the structure and properties of hydrogenated DLC film by plane cathode PECVD, *Diamond and Related Materials* 110 (2020) 108102.
- [15] H.H. Tayeb, S. Ahangarani, S.M. Rafiaei, Tailoring Internal Stress and Bonding Structure of Diamond-Like Carbon Coatings via Synergistic Silicon Doping and Interlayer Engineering, *Thin Solid Films* (2026) 140946.
- [16] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37(4) (2002) 129-281.
- [17] R.K. Ghadai, S. Das, D. Kumar, S.C. Mondal, B.P. Swain, Correlation between structural and mechanical properties of silicon doped DLC thin films, *Diamond and Related Materials* 82 (2018) 25-32.
- [18] H. Sun, L. Yang, H. Wu, L. Zhao, Effects of element doping on the structure and properties of diamond-like carbon films: a review, *Lubricants* 11(4) (2023) 186.
- [19] X.-W. Li, M.-W. Joe, A.-Y. Wang, K.-R. Lee, Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study, *Surface and Coatings Technology* 228 (2013) S190-S193.
- [20] G. Liu, Z. Wen, K. Chen, L. Dong, Z. Wang, B. Zhang, L. Qiang, Optimizing the Microstructure, Mechanical, and Tribological Properties of Si-DLC Coatings on NBR Rubber for Its Potential Applications, *Coatings*, 2020.

- [21] S.M. Fayed, P. Gao, D. Chen, S. Li, Y. Zhou, H. Wang, M.M. Sadawy, Corrosion inhibition characteristics of multilayer Si-DLC, phosphating and anodizing coatings deposited on 2024 Al alloy: A comparative study, *Diamond and Related Materials* 117 (2021) 108460.
- [22] K. Kyzioł, J. Rajczyk, K. Wolski, A. Kyzioł, B. Handke, Ł. Kaczmarek, Z. Grzesik, Dual-purpose surface functionalization of Ti-6Al-7Nb involving oxygen plasma treatment and Si-DLC or chitosan-based coatings, *Materials Science and Engineering: C* 121 (2021) 111848.
- [23] M. Ban, M. Ryoji, S. Fujii, J. Fujioka, Tribological characteristics of Si-containing diamond-like carbon films under oil-lubrication, *Wear* 253(3) (2002) 331-338.
- [24] F. Zhao, H.X. Li, L. Ji, Y.F. Mo, W.L. Quan, W. Du, H.D. Zhou, J.M. Chen, Superlow friction behavior of Si-doped hydrogenated amorphous carbon film in water environment, *Surface and Coatings Technology* 203(8) (2009) 981-985.
- [25] I. Tanaka, T. Nakano, H. Kousaka, H. Hashitomi, Tribological behavior of unlubricated sliding between a steel ball and Si-DLC deposited by ultra-high-speed coating employing an MVP method, *Surface and Coatings Technology* 332 (2017) 128-134.
- [26] B.P. Swain, Influence of process pressure on HW-CVD deposited a-SiC: H films, *Surface and Coatings Technology* 201(3-4) (2006) 1132-1137.
- [27] S.i. Nakashima, H. Harima, Raman investigation of SiC polytypes, *physica status solidi (a)* 162(1) (1997) 39-64.
- [28] E.D. Rejowski, M.C.L. de Oliveira, R.A. Antunes, M.F. Pillis, Structural characterization and corrosion stability of a Si-doped DLC coating applied on cylinder liner, *Journal of materials engineering and performance* 23 (2014) 3926-3933.
- [29] H. Liu, Q. Xu, C. Wang, X. Zhang, B. Tang, Investigating the microstructure and mechanical behaviors of DLC films on AISI52100 bearing steel surface fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition, *Surface and Coatings Technology* 228 (2013) S159-S163.
- [30] P.V. Bharathy, Q. Yang, M. Kiran, J. Rha, D. Nataraj, D. Mangalaraj, Reactive biased target ion beam deposited W-DLC nanocomposite thin films—Microstructure and its mechanical properties, *Diamond and related materials* 23 (2012) 34-43.
- [31] Q. Zhao, S. Kang, F. Zou, Z. Huo, Structure and properties of Si and N co-doping on DLC film corrosion resistance, *Ceramics International* 49(2) (2023) 2121-2129.
- [32] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical review B* 61(20) (2000) 14095.
- [33] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media 2007.
- [34] A. Singha, A. Ghosh, A. Roy, N.R. Ray, Quantitative analysis of hydrogenated diamondlike carbon films by visible Raman spectroscopy, *Journal of applied physics* 100(4) (2006).
- [35] B. Marchon, J. Gui, K. Grannen, G.C. Rauch, J.W. Ager, S.R.P. Silva, J. Robertson, Photoluminescence and Raman spectroscopy in hydrogenated carbon films, *IEEE transactions on magnetism* 33(5) (1997) 3148-3150.
- [36] T. Omiya, A. Welle, M. Evaristo, P. Sharma, A. Cavaleiro, A.C. Serra, J.F.J. Coelho, M.C. Righi, F. Ferreira, Polymer derived tribofilm on silicon-doped diamond-like carbon coatings, *Applied Surface Science* (2025) 164200.
- [37] L. Qiang, C. Bai, Z. Gong, A. Liang, J. Zhang, Microstructure, adhesion and tribological behaviors of Si interlayer/Si doping diamond-like carbon film developed on nitrile butadiene rubber, *Diamond and Related Materials* 92 (2019) 208-218.

- [38] A.S. Chaus, X.H. Jiang, P. Pokorný, D.G. Piliptsov, A.V. Rogachev, Improving the mechanical property of amorphous carbon films by silicon doping, *Diamond and Related Materials* 82 (2018) 137-142.
- [39] B.B. Ramos, F.A. Vicente, G. Hammes, T. Bendo, C. Binder, Enhancing corrosion and tribology performance of stainless steel with DLC coatings: Effects of doping and multilayered structures, *Surface and Coatings Technology* 477 (2024) 130334.
- [40] S. Asadi, T. Saeid, Y. Kim, F. Habibi, M.H. Jang, A. Sugiarto, A. Valanezhad, N. Park, Microstructural evolution in the heat-affected zone of laser-welded superelastic NiTi alloy wire, *Materials Letters* 304 (2021) 130606.
- [41] A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362(1824) (2004) 2477-2512.
- [42] F. Habibi, A. Samadi, M. Nouri, The correlation between the microstructural evolution, mechanical properties, and wetting behavior in dissimilarly brazed WC-Co/steel joints, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2025) 107359.
- [43] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials* 14(3-7) (2005) 1098-1102.
- [44] M. Joe, M.-W. Moon, K.-R. Lee, Atomistic simulations of diamond-like carbon growth, *Thin Solid Films* 521 (2012) 239-244.
- [45] D.C. Saad M. Fayed, Shengli Li, Yanwen Zhou, Hongbin Wang, M. M. Sadawy, Corrosion behavior and passive stability of multilayer DLC-Si coatings, *Surface & Coatings Technology* 431(128) (2022) 1-17.
- [46] C. Mou, L. Zhang, Z. Liu, X. Cao, F. Wang, G. Zhang, Y. Fu, Q. Xue, Diamond and diamond-like carbon for tribology and corrosion protection: a retrospective review, *Functional Diamond* 5(1) (2025) 2599451.
- [47] C. Cui, C. Yang, Enhanced wear and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy via adherent Si-DLC coating with Si-interlayer: impact of biasing voltage, *Coatings* 14(3) (2024) 341.
- [48] P. Yin, Z. Liu, X. Cao, Z. Lu, G. Zhang, Evaluation of the corrosion protection effect of amorphous carbon coating through the corrosion behaviors on different substrates, *Diamond and Related Materials* 142 (2024) 110771.