

# Deposición de películas de carbono amorfo hidrogenado usando la técnica DC-pulsada PACVD

## Deposition of hydrogenated amorphous carbon films using the pulsed-DC PACVD technique

César Orlando Vargas Barrera<sup>1</sup>, Gil Capote Rodríguez<sup>1</sup>, Jesús Manuel Gutiérrez Bernal<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Dpto. de Física, Grupo de Ciencias de Materiales y Superficies, Bogotá D.C., Colombia

<sup>3</sup> Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Dpto. de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Grupo de Ciencias de Materiales y Superficies, Bogotá D.C., Colombia

covargasb@unal.edu.co

gcapoter@unal.edu.co

jmgutierrezb@unal.edu.co

**Resumen—** Películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) fueron depositadas por la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma, utilizando una fuente de corriente directa pulsada asimétrica (DC-pulsada PACVD). Las películas fueron crecidas sobre sustratos de silicio empleando metano como gas precursor y una presión de trabajo de 10 Pa. El estudio fue realizado variando la tensión negativa de autopolarización aplicada al cátodo. Los resultados obtenidos muestran que fue posible obtener recubrimientos protectores de a-C:H con una aceptable tasa de depósito, así como con propiedades atractivas en cuanto a su microestructura y propiedades mecánicas.

**Palabras clave—** Diamond-like carbon (DLC), Microestructura, PACVD, Propiedades mecánicas.

**Abstract—** Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) thin films were deposited using a plasma-assisted vapor deposition technique, employing an asymmetric pulsed direct current power supply (pulsed-DC PACVD). The films were grown on silicon substrates using methane as precursor gas and a working pressure of 10 Pa. The study was performed by varying the cathode applied negative self-voltage. The obtained results show that it is possible to obtain a-C:H protective coatings with an acceptable deposition rate, as well as with attractive properties in terms of their microstructure and mechanical properties.

**Key Word —** Diamond-like carbon (DLC), Mechanical properties, Microstructure, PACVD.

### I. INTRODUCCIÓN

El material conocido como *Diamond-like Carbon* (DLC) es una alternativa económica y competitiva para ser empleado ampliamente en la industria y en la biomedicina, teniendo una alta demanda como nuevo material nanoestructurado. La determinación de sus propiedades estructurales y mecánicas se hace cada vez más necesaria para definir sus diversas aplicaciones [1]. El DLC es un recubrimiento protector de última generación, que está siendo investigado ya que posee propiedades que son bastantes interesantes, tales como: elevada dureza, alto módulo de elasticidad, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia al desgaste, a la abrasión y a la corrosión, así como por ser un material con propiedades antibacterianas y por su hemocompatibilidad.

Las películas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) son una clase de DLC. Estas películas muestran resultados muy prometedores ya que se pueden producir de forma rápida y utilizando sistemas de deposición relativamente económicos. Al mismo tiempo, pueden ser depositadas en superficies de diversos materiales, en piezas de distintas formas y tamaños, siendo una magnífica opción como recubrimientos protectores debido a sus atractivas propiedades mecánicas y tribológicas [2]. Una superficie que se proteja con un recubrimiento de a-C:H puede aumentar considerablemente el tiempo de utilización de la pieza, trayendo un ahorro significativo en diferentes procesos industriales.

Los resultados presentados en este trabajo permitieron caracterizar el sistema de deposición química en fase vapor asistida por plasma que utiliza una fuente de corriente directa pulsada asimétrica (DC-pulsada PACVD), instalado en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Fueron obtenidas películas de a-C:H con propiedades diferentes, demostrando la dependencia que existe entre las condiciones de deposición empleadas y las propiedades microestructurales y mecánicas en las películas producidas.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### A. Deposición de las películas.

La Figura 1 muestra el esquema del sistema de deposición DC-pulsada PACVD utilizado. El sistema permite preparar la superficie de los sustratos para la deposición a través de un plasma de argón, así como variar las condiciones de crecimiento en cuanto a la presión de trabajo del gas y a la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

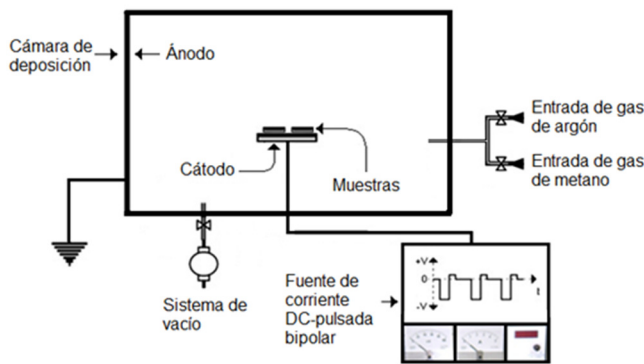


Fig. 1 Esquema del sistema de deposición DC-pulsada PACVD.

Las películas fueron directamente depositadas sobre sustratos de Si(100) de 10 x 5 x 0,5 mm. La preparación de la superficie del sustrato consistió de dos etapas: (1) limpieza en baño de acetona y ultrasonido por 10 minutos. Este procedimiento permite la remoción de cualquier contaminación de polvo y grasa de la superficie del sustrato; (2) una vez colocados los sustratos dentro de la cámara de deposición y alcanzado un vacío preliminar, se aplica un plasma de argón por 30 minutos para eliminar la capa de óxido nativo de la superficie. Posteriormente, se hace vacío en la cámara antes de proceder a la deposición de las películas utilizando el gas metano como precursor.

Para la generación del plasma, se aplicó una tensión de autopolarización al cátodo ( $V_b$ ) usando una fuente de corriente DC-pulsada asimétrica y bipolar. La fuente de corriente DC-pulsada fue desarrollada en el Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Brasil. Esta fuente emite pulsos negativos de amplitud variable (hasta -1000 V), seguidos de un pulso

positivo de amplitud constante (40 V), permitiendo la neutralización del plasma y el posterior enriquecimiento del mismo en cuanto a la presencia de iones positivos. Con el objetivo de estudiar la influencia de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato en las propiedades microestructurales y mecánicas de las películas de a-C:H, se varió  $V_b$  desde -500 V a -1000 V en intervalos de -100 V, mientras que la presión de trabajo del gas metano se mantuvo constante en 10 Pa, utilizando un flujo de 10 sccm. Las películas fueron crecidas hasta alcanzar espesores de aproximadamente 600 nm.

### B. Caracterización de las películas.

La tasa de deposición de las películas de a-C:H fue determinada utilizando un perfilómetro para medir el espesor del recubrimiento. El enmascaramiento de uno de los extremos del sustrato permite obtener la diferencia de alturas entre la superficie del sustrato y de la película depositada. Para obtener la tasa de deposición se divide el espesor de la película por el tiempo de deposición [3].

El estudio de la microestructura y la determinación del contenido de hidrógeno en las películas fue realizado por medio de la técnica de espectroscopía de dispersión Raman. Los espectros Raman fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Renishaw 2000 con un láser de iones de  $Ar^+$  ( $\lambda=514$  nm) en geometría de retrodispersión. La potencia del láser sobre la muestra fue de aproximadamente 0,6 mW, mientras que la región irradiada tenía un diámetro de 2,5  $\mu m$ . El espectrómetro Raman fue calibrado usando una película de diamante, la cual presenta un pico en la posición de 1332  $cm^{-1}$ . Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. El contenido de hidrógeno en las películas fue calculado usando el fondo fotoluminiscente de los espectros Raman y siguiendo la metodología descrita por Casiraghi [2].

La tensión interna compresiva en las películas fue determinada utilizando las medidas de la curvatura del sustrato de silicio antes y después de depositar la película, empleando un perfilómetro y realizando los cálculos con la ecuación de Stoney [3], [4], [5].

La dureza, el módulo de elasticidad y el porcentaje de recuperación elástica de las películas se midieron utilizando la técnica de nanoindentación. Los cálculos fueron realizados a partir de las curvas de carga-descarga, siguiendo la metodología descrita por Oliver-Pharr [6]. Se utilizó un nanoindentador Hysitron TI 750<sup>TM</sup> con una punta Vickers. La carga máxima que se aplicó a cada muestra fue de 10 mN, realizando al menos 10 mediciones en diferentes puntos, considerado la dureza resultante como el valor medio obtenido. La profundidad alcanzada por la punta Vickers no sobrepasó el 10% del espesor de la película,

para así evitar la influencia del sustrato durante las mediciones. Para determinar el porcentaje de recuperación elástico (% ER), se usaron las curvas de carga-descarga y la relación descrita en [7].

La rugosidad promedio ( $R_a$ ) de las películas fue determinada a través de medidas de perfilometría. Una punta fina de contacto se desliza sobre la superficie de la película, realizando un barrido controlado en línea recta, acompañando la topografía de la superficie, en donde se registran y grafican las variaciones de altura [3], [8].

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Tasa de deposición.

En la Figura 2 se presenta la tasa de deposición en función de la tensión de autopolarización en las películas de a-C:H. Para las condiciones de deposición se observa un aumento lineal de la tasa de deposición a medida que aumenta  $V_b$ . Con el aumento de la tensión de autopolarización se produce una más eficiente ionización y disociación del plasma, produciendo consecuentemente la aparición de una mayor cantidad de iones positivos en el plasma. Por otro lado, la aplicación de un mayor potencial negativo en el cátodo (donde se encuentran apoyados los sustratos) conlleva a una mayor aceleración de los iones positivos hacia la superficie del sustrato. La más alta intensidad de bombardeo iónico contribuye al incremento del número de sitios de absorción, favoreciendo la formación de enlaces químicos y una mayor tasa de deposición en las películas crecidas con mayores  $V_b$ . Resultados similares fueron obtenidos en trabajos anteriores donde también se estudió la influencia de la tensión de autopolarización en el crecimiento de películas de DLC [1], [3], [9], [10], [11].

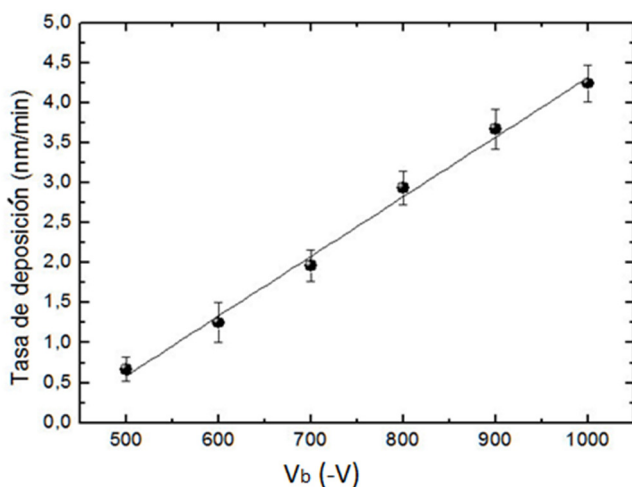


Fig. 2 Tasa de deposición en las películas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización para una atmósfera precursora de metano.

#### B. Análisis microestructural y contenido de hidrógeno.

Los espectros Raman de las películas depositadas en una atmósfera precursora de  $CH_4$  para algunas de las tensiones de autopolarización empleadas son mostrados en la Figura 3. En la figura se observa una variación en la inclinación del fondo fotoluminiscente de los espectros Raman, siendo mayor en la película depositada con  $V_b = -500$  V. En el cuadro superior de la figura se muestra la deconvolución del espectro Raman en las bandas D y G obtenido en la película de a-C:H depositada con  $V_b = -700$  V después de la sustracción del fondo luminiscente.

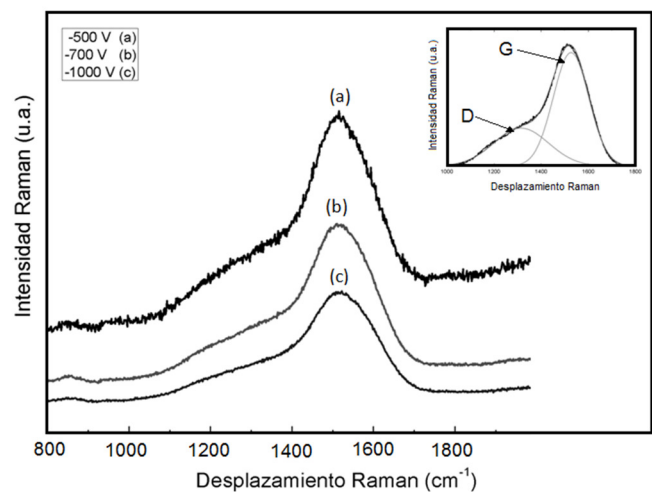


Fig. 3 Espectros Raman de las películas de a-C:H depositadas utilizando tensiones de autopolarización de -500 V, -700 V y -1000 V, respectivamente. En el cuadro superior derecho se muestra la deconvolución del espectro Raman obtenido en la película de a-C:H depositada con  $V_b = -700$  V después de la sustracción del fondo luminiscente. Las bandas D y G aparecen señalizadas.

La deconvolución de los espectros permitió obtener la razón de las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ), la posición centro de la banda G ( $\omega_G$ ), y el ancho a media altura de la banda G ( $FWHM_G$ ) en función de la tensión de autopolarización y los resultados son presentados en la Figura 4. El estudio de los espectros Raman permitió observar un aumento de la razón  $I_D/I_G$  y un desplazamiento en la posición centro de la banda G hacia frecuencias mayores, mientras que  $FWHM_G$  primero aumenta ligeramente hasta alcanzar un valor máximo en  $V_b = -700$  V y después comienza a disminuir. Los resultados obtenidos están relacionados con un aumento en número o tamaño de estructuras de grafito y un cambio estructural en una distribución aleatoria de los ángulos de enlace de una estructura que contiene enlaces con hibridación  $sp^2$ , probablemente debido a que la temperatura aumenta durante el proceso de deposición cuando la tensión de autopolarización se incrementa [12], [13], [14]. Este

comportamiento sugiere que las películas están sometidas a un proceso de grafitización a medida que  $V_b$  aumenta. Para la banda D, independientemente de la tensión de autopolarización aplicada, la posición centro de la banda ( $\omega_D$ ), así como en el ancho a media altura de la banda D ( $FWHM_D$ ) se observaron valores prácticamente constantes en todos los espectros. Un valor relativamente alto de ( $FWHM_D$ ) (aproximadamente  $300\text{ cm}^{-1}$ ) podría estar asociado con clústeres  $sp^2$  de diferentes tamaños en los recubrimientos [12]. Resultados similares fueron obtenidos anteriormente por otros autores [1], [3], [9], [11].

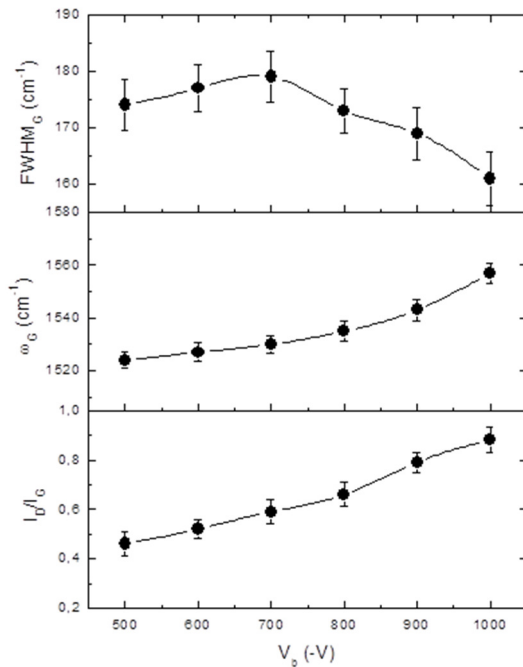


Fig. 4 Razón de las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ), posición centro de la banda G ( $\omega_G$ ), y ancho a media altura de la banda G ( $FWHM_G$ ) en función de la tensión de autopolarización.

La Figura 5 muestra el contenido de hidrógeno en las películas en función de la tensión de autopolarización, en donde se puede observar que la mayoría de los recubrimientos presentan bajos contenidos de hidrógeno ( $\leq 25\text{ at.}\% \text{ H}$ ). El valor relativamente alto de H (aproximadamente  $30\text{ at.}\%$ ) determinado en la muestra depositada con  $V_b = -500\text{ V}$  sugiere que esa película tenga propiedades poliméricas. Se aprecia una disminución del contenido de hidrógeno con el aumento de  $V_b$ . Una alta  $V_b$  conduce a un bombardeo iónico más energético, produciendo la remoción del hidrógeno de la superficie de la película, una vez que la fuerza de los enlaces C-H es más débil que la de los enlaces C-C [15]. Además, con el aumento de  $V_b$ , aumenta la ionización del plasma y por consiguiente también aumenta la fragmentación de moléculas e iones del  $\text{CH}_4$  en el plasma que puede contribuir a la disminución de la cantidad de moléculas de hidrógeno que pueden formar enlaces con la superficie en crecimiento [3]. Para películas depositadas en atmósferas de metano puro, la

disminución del contenido de hidrógeno para altas  $V_b$  ha sido previamente reportado [1], [3], [9], [16], [17].

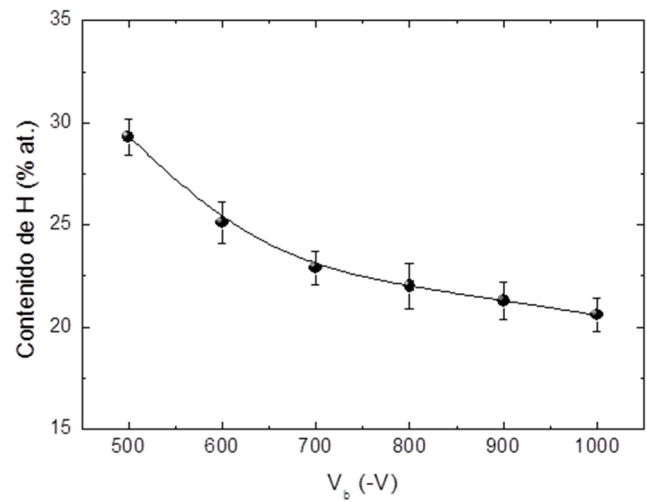


Fig. 5 Contenido de hidrógeno en las películas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización para una atmósfera precursora de metano.

### C. Propiedades mecánicas.

La Figura 6 presenta los valores de tensión interna compresiva y dureza en las películas en función de la tensión de autopolarización. Los valores más elevados de tensión interna compresiva ( $\geq 1,6\text{ GPa}$ ) se presentan para  $V_b$  entre  $-600\text{ V}$  y  $-800\text{ V}$ , mientras que valores menores ( $\leq 1,3\text{ GPa}$ ) se observan en las muestras depositadas a menor  $V_b$  ( $-500\text{ V}$ ) (presentando esta muestra características poliméricas como fue observado en los espectros Raman) y a mayores  $V_b$  ( $-900\text{ V}$  y  $-1000\text{ V}$ ) (presentando estas películas una tendencia a la grafitización). Estos valores relativamente pequeños de la tensión interna compresiva en todas las películas sugieren un incremento en la adherencia de las películas a los sustratos de silicio, una vez que la fuerza de adhesión es directamente proporcional al inverso de la tensión residual [18], [19], [20]. Al mismo tiempo, la reducción en la tensión interna compresiva observada en las películas depositadas a altas  $V_b$  sugiere una progresiva grafitización [16], [21], confirmando los resultados obtenidos en los espectros Raman.

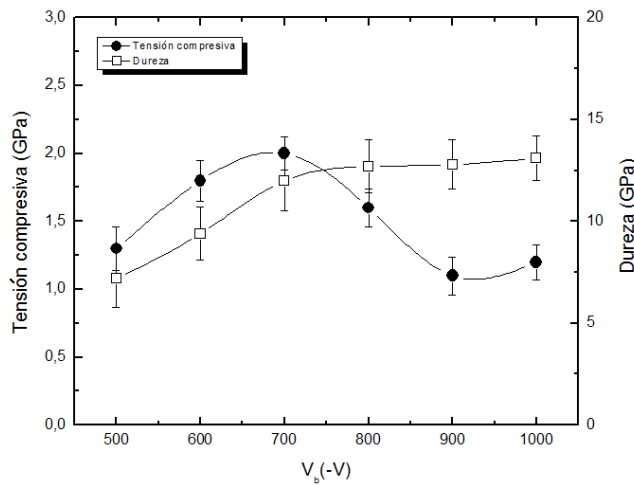


Fig. 6. Tensión interna compresiva y dureza de las películas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización.

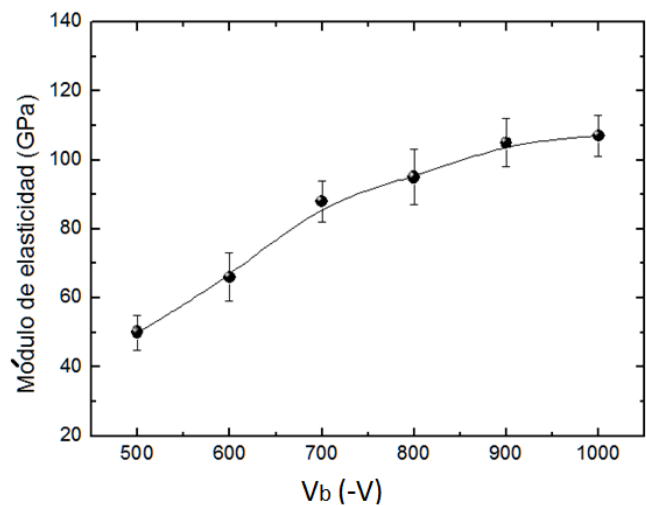


Fig. 7. Módulo de elasticidad de las películas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización.

En la Figura 6 se puede ver que la dureza en las películas aumenta con el incremento de la  $V_b$  aplicada al sustrato, variando entre 7 y 13 GPa. A partir de los resultados mostrados en la Figura 6, se observan dos grupos de recubrimientos: (1) a-C:H depositados a bajas  $V_b$  (-500 V y -600 V), los cuales presentan bajos valores de dureza ( $\leq 10$  GPa) y alto contenido de hidrógeno ( $\geq 25$  at.%), siendo películas con características poliméricas. Estas películas presentan elevado fondo de luminiscencia y una apreciable inclinación (ver Figura 3); y (2) a-C:H depositados con valores mayores de tensión de autopolarización ( $V_b \geq -700$  V), presentando mayor dureza ( $\geq 12$  GPa), y bajo contenido de hidrógeno ( $\leq 23$  at.%), mostrando las bandas D y G bien definidas (ver Figura 3). Los resultados muestran que para maximizar la dureza de las películas es necesario disminuir el contenido de hidrógeno, confirmando los resultados obtenidos previamente en otras investigaciones [1], [22]. Los valores más elevados de  $V_b$ , y por lo tanto donde existen mayores energías de bombardeo iónico, inducen la formación de átomos de carbono enlazados a través de hibridaciones  $sp^3$  que favorecen el crecimiento de películas de a-C:H con propiedades mecánicas más atrayentes [16], [21], [23].

Un comportamiento similar fue obtenido para los valores del módulo de elasticidad presentados en la Figura 7, donde un incremento con los valores de  $V_b$  es observado. En las películas depositadas con  $V_b$  menores (-500 V y -600 V), las cuales presentan características poliméricas, los valores medidos fueron menores a 70 GPa, mientras que el módulo elástico va aumentando hasta llegar a valores cercanos a los 110 GPa. En la Tabla 1 se resumen las principales propiedades mecánicas determinadas en las películas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

$V_b$ (-V)	$\sigma$ (GPa)	H (GPa)	E (GPa)	% ER (%)
500	1,3 ± 0,2	7,2 ± 1,4	50 ± 5	58 ± 5
600	1,8 ± 0,2	9,4 ± 1,3	66 ± 7	61 ± 6
700	2,0 ± 0,1	12,0 ± 1,5	88 ± 6	69 ± 4
800	1,6 ± 0,1	12,7 ± 1,3	95 ± 8	72 ± 6
900	1,1 ± 0,1	12,8 ± 1,2	105 ± 7	77 ± 5
1000	1,2 ± 0,1	13,1 ± 1,1	107 ± 6	81 ± 5

Tabla 1. Tensión interna compresiva ( $\sigma$ ), dureza (H), módulo de elasticidad (E) y porcentaje de recuperación elástico (% ER) en las películas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización aplicada al sustrato.

#### D. Rugosidad

El valor de la rugosidad promedio ( $R_a$ ) de las superficies de las películas en función de la tensión de autopolarización se muestra en la Figura 8. En todas las superficies de las películas se muestran bajos valores de rugosidad entre 6 y 17 nm. Los menores valores de rugosidad se observaron en las películas depositadas a baja tensión de autopolarización (-500 V y -600 V), mientras que la rugosidad aumenta a medida que las películas son depositadas utilizando  $V_b$  mayores ( $V_b \geq -700$  V). Este comportamiento puede ser explicado debido a que las superficies en crecimiento son sometidas a un bombardeo iónico más energético, el cual favorece un proceso de erosión en la superficie de estas películas.

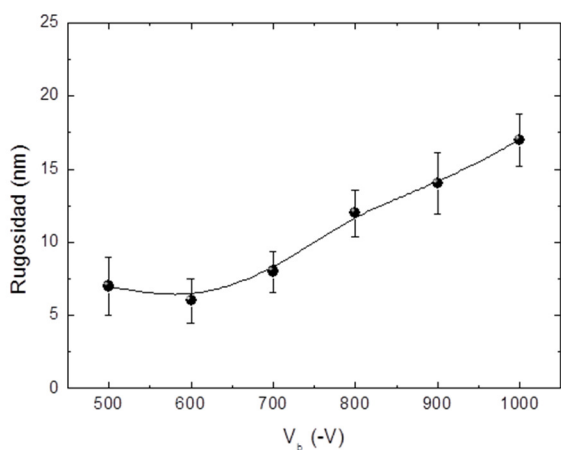


Fig. 8 Rugosidad de las películas de a-C:H en función de la tensión de autopolarización.

#### IV. CONCLUSIONES

Con la realización de este estudio se demostró que la técnica de deposición DC-pulsada PACVD es viable para la producción de recubrimientos protectores de a-C:H con características DLC. Un aumento en la dureza, el módulo de elasticidad, la tasa de deposición y la rugosidad de la superficie de las muestras fue observado a medida que los valores de la tensión de autopolarización aplicada aumentaban. Por otro lado, se observó una disminución del contenido de hidrógeno en las películas. Dos tipos de películas de a-C:H fueron obtenidas dependiendo del valor de  $V_b$  usados en la deposición: (1) películas tipo poliméricas, presentando un mayor contenido de hidrógeno ( $\geq 25$  at.%) y bajos valores de dureza ( $\leq 10$  GPa) y (2) películas tipo DLC, las cuales presentan bajo contenido de hidrógeno ( $\leq 23$  at.%) y mayores valores de dureza ( $\geq 12$  GPa). Por otro lado, el estudio de los espectros Raman permitió observar un aumento de la razón  $I_D/I_G$ , la posición del centro de la banda G desplazándose a frecuencias mayores y una disminución de  $FWHM_G$ . Este comportamiento sugiere una tendencia a la grafitización de las películas a medida que aumenta  $V_b$ .

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que la tensión de autopolarización y por consiguiente la energía de bombardeo iónico, influye significativamente en las propiedades microestructurales y mecánicas de las películas de a-C:H, confirmando que el principal mecanismo de deposición de estas películas es el de sub-implantación iónica

#### AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Universidad Nacional de Colombia – proyecto DIB con código QUIPU

201010027014. Los autores agradecen al Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Brasil, y a la Pontificia Universidade Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio), Brasil, por el apoyo brindado en la caracterización de las películas de a-C:H.

#### REFERENCIAS

- [1] G. Capote, D. M. Marulanda y J. J. Olaya, *Producción, caracterización y aplicaciones de recubrimientos producidos por plasma*, 1ra ed., Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [2] C. Casiraghi, A. Ferrari, and J. Robertson, "Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons," *Phys Rev B*, vol. 72, p. 08540, 2005.
- [3] G. Capote, "Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres," Tese de Doutorado, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- [4] G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci.*, vol. Series A 82, p. 172, 1909.
- [5] L. Jacobsohn, and F. Freire Jr., "Influence of the plasma pressure on the microstructure and on the optical and mechanical properties of amorphous carbon films deposited by direct current magnetron sputtering," *J Vac Sci Technol A.*, vol. 17, p. 2841, 1999.
- [6] W. Oliver, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater Res.*, vol. 7, p. 1564, 1992.
- [7] M. Lejeune, M. Benlarsen, and P. Lemoine, "Effect of air post contamination on mechanical properties of amorphous carbon nitride thin films," *Solid State Commun.*, vol. 135, p. 434, 2005.
- [8] M. Rivera, y M. Reyes, "La rugosidad de las superficies: Topometría," *Ingenierías*, vol. IV, p. 27, 2001.
- [9] G. Capote, and F. Freire Jr, "Production and characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films deposited in methane plasmas diluted by noble gases," *Mater Sci Eng B.*, vol. 112, p. 101, 2004.
- [10] G. Capote, R. Prioli, P. Jardim, A. Zanatta, L. Jacobsohn, and F. Freire Jr, "Amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD: influence of the substrate temperature on film growth and microstructure," *J Non Cryst Solids.*, vol. 338, p. 503, 2004.
- [11] G. Capote, L. Bonetti, L. Santos, V. Trava-Airoldi, and E. Corat, "Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films.*, vol. 516, p. 4011, 2008.
- [12] S. Neuville, "Quantum electronic mechanisms of atomic rearrangements during growth of hard carbon films," *Surf Coat Technol.*, vol. 206, p. 703, 2011.
- [13] R. Dillon, J. Woollam, and V. Katkanant, "Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films," *Phys. Rev. B.*, vol. 29, p. 3482, 1984.
- [14] A. Ferrari, S. Rodil, and J. Robertson, "Resonant Raman spectra of amorphous carbon nitrides: the G peak dispersion," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, p. 905, 2003.
- [15] J. Robertson, "Hard amorphous (diamond-like) carbons," *Progress in Solid State Chemistry.*, vol. 21, p. 199, 1991.
- [16] M. Tamor, and W. Vassell, "Raman 'fingerprinting' of amorphous carbon films," *Journal of Applied Physics.*, vol. 76, p. 3823, 1994.
- [17] L. Jacobsohn, G. Capote, N. Cruz, A. Zanatta, and F. Freire Jr, "Plasma deposition of amorphous carbon films from  $CH_4$  atmospheres highly diluted in Ar," *Thin Solid Films.*, vol. 419, p. 46, 2002.
- [18] S. Takeuchi, T. Akira, M. Hajime, and M. Masao, "Synthesis of thick DLC film for micromachine components," *Thin Solid Films.*, vol. 447, p. 208, 2004.

- [19] S. Bull, "Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond," *Diam Relat Mater.*, vol. 4, p. 827, 1995.
- [20] M. Morshed, B. McNamara, D. Cameron, and S. Hashmi, "Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source," *J Mater Process Technol.*, vol. 141, p. 127, 2003.
- [21] J. Robertson, "Diamond-Like Amorphous Carbon," *Mater Sci Eng R Rep.*, vol. 37, p. 129, 2002.
- [22] S. Neuville, and A. Matthews, "A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications," *Thin Solid Films.*, vol. 515, p. 6619, 2007.
- [23] R. Lacerda, and F. Marques, "Hard hydrogenated carbon films with low stress," *Appl Phys Lett.*, vol. 73, p. 617, 1998.