

FULERENOM PODOBNE TANKE PLASTI CN_x

Andrej Furlan

Linköping University, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping, Švedska

POVZETEK

Fulerenom podobni karbonitridi (FL- CN_x) so bili prvič sintetizirani pred petnajstimi leti kot rezultat raziskav hipotetičnega $\beta-C_3N_4$. Razen nenavadne strukture je bil zaradi svojih izjemnih mehanskih lastnosti takoj zanimiv za raziskovalce. Večina raziskav je potekala na preučevanju njegovih mehanskih lastnosti. Zaradi svoje anizotropne strukture se je material pokazal kot precej nepredvidljiv. To dejstvo in tudi njegova slaba adhezija na železne podlage sta omejevala njegovo praktično uporabnost. Kljub temu so se fulerenom podobne tanke plasti pokazale kot izjemno uporabne, zato jih intenzivno raziskujejo.

Fullerene-like CN_x Thin Solid Films

ABSTRACT

Fullerene-like carbonitrides (FL- CN_x) have been synthesized for the first time some fifteen years ago, as a result of the efforts to synthesize the hypothetical $\beta-C_3N_4$. Because of its exceptional mechanical characteristics, as well as its unusual structure, this material became immediately interesting for the researchers. The research on this material has mostly been concentrated on its mechanical properties, but because of its anisotropic structure the material proved to be very unpredictable. This fact together with its weak adhesion to iron and steel substrates limit its practical utilisability. Despite these limitations, fullerene-like structures proved to be very useful and are subject to intensive research.

1 UVOD

Ko je bila leta 1990 teoretično predvidena faza $\beta-C_3N_4$ ⁽¹⁾, je bilo pričakovano, da bo ta, predvidoma izjemno trda kristalna faza tudi idealna zaščitna prevleka. Teoretično je bilo predvideno, da bi bila celo trša od diamanta. Številni poskusi sinteze te faze niso dali nobenega dobrega rezultata in do danes je $\beta-C_3N_4$ ostal nedosegljiv. Ena glavnih težav pri sintezi $\beta-C_3N_4$ je, da pri deležu dušika nad 30 % prihaja do njegove disociacije v plasti⁽²⁾, posledica tega pa je, da je praktično nemogoče vgraditi 57 % dušika, kolikor je potrebno za oblikovanje kristalnega C_3N_4 .

Čeprav sinteza kristalinične faze C_3N_4 do danes ni uspela, je kot nepričakovani rezultat teh poizkusov prišlo do sinteze nekristaliničnega karbonitrida CN_x ($0 \leq x \leq 0,3$). CN_x se pojavlja v dveh oblikah: kot amorfna faza ali v fulerenom¹ podobni strukturi CN_x (FL- CN_x). Struktura te faze je v osnovi zelo podobna grafitni. Grafitne ravnine so lepo vidne z uklonskih slik, posnetih s TEM. Zaradi substitucijske vgradnje dušika na položaje ogljikovih atomov so te ravnine zvite, vendar se nasprotno od pravih fulerenov nikoli ne zapirajo same vase. FL- CN_x je nasprotno od grafita zelo elastičen in obrabno odporen material, ki se lahko uporabi kot zaščitna prevleka, posebej pri trdih diskih za računalnike, kjer je že precej razširjen. V zadnjem času potekajo tudi raziskave za

možno uporabo kot trdo mazivo, saj se odlikuje z nizkim koeficientom trenja⁽³⁾.

Težava pri uporabi FL- CN_x je njegova slaba oprijemljivost na železne podlage. Dodatna težava je v tem, da se fulerenom podobne tanke plasti vedno nanašajo pri temperaturah podlage, ki so precej višje od sobne. Zaradi različnih koeficientov termičnega raztezka med plastjo in podlago to neizogibno povzroča nastanek notranjih napetosti v plasti, kar poslabša adhezijo plasti na podlago.

2 SPLOŠNE KARAKTERISTIKE TANKIH PLASTI FL- CN_x

Osnova za pripravo fulerenom podobnih plasti je grafit. Pri magnetronskega nanašanju v dušikovi atmosferi se del ogljikovih atomov v grafitnih obročih nadomesti z dušikovimi. Dušik in ogljik imata visoko elektronegativnost – pri čemer je elektronegativnost dušikovega atoma nekoliko višja, nizko stopnjo polarizabilnosti in podobno porazdelitev valenčnih elektronov. Štirje ogljikovi valenčni elektroni (eden 2s in trije 2p-elektroni) lahko ustvarijo tri različne vezi C–C (hibridizacija sp , sp^2 in sp^3). Hibridizacija sp^2 je odgovorna za močne vezi v grafitnih obročih, medtem ko hibridizacija sp^3 omogoča močne vezi v treh dimenzijah oz. med posameznimi grafitnimi obroči.

Ena najpomembnejših posledic vgradnje dušikovih atomov na substitucijske položaje v grafitnih obročih je, da postanejo razen šesterokotnikov energijsko ugodni tudi peterokotniki⁽⁴⁻⁶⁾. Iz geometrijskih razlogov peterokotniki vedno povzročajo ukrivljenost grafitnih obročev. Ukrivljeni in popačeni grafitni obroči prehajajo eden v drugega, ne da bi se medsebojno presekali in se sklenejo v fulerenu podobnih strukturah, kar daje takšnemu materialu izjemno trdoto. V navadnem grafitu, kjer ploskve lahko drsijo ena po drugi, je takšno drsenje onemogočeno. Struktura je dodatno ojačana s prejemljenimi vezmi med grafitnimi obroči zaradi hibridizacije sp^3 .

Prav zaradi zvityh grafitnih obročev so ta material poimenovali "fulerenom podoben". Pomembno je omeniti, da fulerenom podoben material ni nikakor enak pravim fulerenom. Ti so vedno zaprte strukture v obliki žoge, v katerih je ogljik dominantni element. Pri fulerenom podobnih molekulah se ogljik lahko zamenja z drugimi elementi, ogljik pa ni vedno dominantni element.

Samo reaktivno naprševanje ogljika v dušikovi atmosferi ne bo nujno omogočilo rasti tanke plasti s strukturo, podobno fulerenom. Za rast tankih plasti FL je nujno potrebno, da je temperatura podlage najmanj okoli 300 °C⁽⁷⁾. Plasti FL je uspelo raziskovalcem pripraviti

¹ FL prihaja iz angleškega izraza "fullerene-like".

tudi pri nižjih temperaturah, vendar samo pri visokih delnih tlakih dušika. V grafitne obroče je možno na substitucijsko mesto vgraditi največ okoli 30 % dušika. Pri deležih dušika v delovnem plinu, višjih od 30 %, se lahko zgodi, da ostane nekaj dušika ujetega v plast v obliki mehurčkov. Rezultat je porozna plast s slabšimi mehanskimi lastnostmi.

Čeprav je FL-CN_x zelo trd material, je hkrati ekstremno elastičen. To je posledica zelo trdnih vezi v grafitnih obročih. Za prekinitev teh vezi oz. plastično deformacijo potrebujemo veliko energije.

Lastnost fulerenom podobnih tankih plasti, da so hkrati trde in elastične, je nekaj izjemnega. Zaradi teh nenavadnih karakteristik ga je dnevni tisk na Švedskem poimenoval "gumijasti diamant", čeprav njegova struktura nima prav nič skupnega z diamantno.

Zaradi teh izjemnih lastnosti je FL-CN_x seveda postal zanimiv za industrijo. Danes se zelo pogosto uporablja kot zaščitna prevleka za trde diske pri računalnikih, kjer se je pokazal kot izjemno uporaben, čeprav še ni popolnoma odpravljen problem absorpcije vlage. Če se računalnik nahaja v preveč vlažnem prostoru, se prevleka "napije", kar lahko povzroči, da glava diska, namesto da bi "lebdela" nad diskom, dejansko plava po njem. Raziskave, ki naj bi našle pot do rešitve tega problema, intenzivno potekajo⁽⁸⁾.

Še ena zelo zanimiva in potencialno uporabna lastnost fulerenom podobnih snovi je njihov relativno majhen koeficient trenja, ki je okoli 0,2. Pravzaprav je njegova vrednost odvisna od količine dušika v plasti. Navedena vrednost velja za vsebnost dušika okoli 15 %, to je pri tisti koncentraciji dušika, pri kateri ima FL-CN_x najboljše mehanske lastnosti. Zaradi tega je FL-CN_x potencialno uporaben kot trdo mazivo, zato raziskave na tem področju intenzivno potekajo.

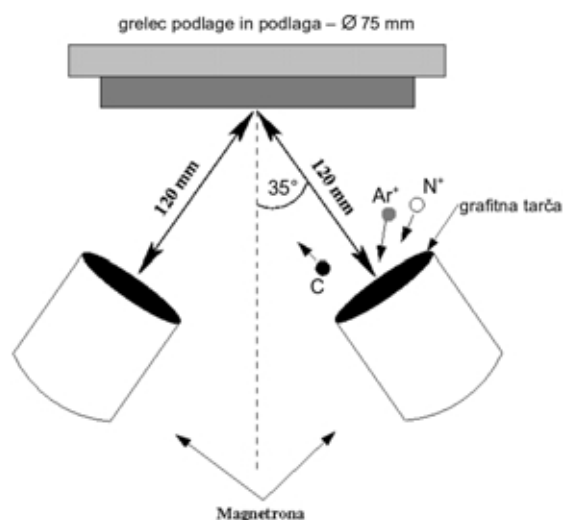
3 NANAŠANJE TANKIH PLASTI CN_x

Fulerenom podobne tanke plasti CN_x se nanašajo z reaktivnim magnetronskim naprševanjem v ultravisokem vakuumu (UHV) pri tlaku, nižjem od 10⁻⁷ Pa. Magnetronsko naprševanje je postopek nanašanja tankih plasti, pri katerem se delci snovi – večinoma posamezni atomi, uparijo iz trde tarče z obstreljevanjem le-te z ioni⁽⁹⁾. Delovni plin je najpogosteje argon ali mešanica argona in kriptonu, delovni tlak pa je nekaj milibarov. Pri t. i. enosmernem (DC) naprševanju nastane ionizacija delovnega plina z razelektritvijo med anodo – tarčo in katodo – stenami vakuumske posode. Te ione proti tarči pospeši stalni potencial tarče, ki je odgovoren za vzdrževanje razelektritve. Elektroni se v bližini tarče "ujamejo" v magnetno polje in se zgostijo. Magnetno polje zgosti plazmo v obliki zaključene zanke. Posledica tega je, da je obraba tarče najmočnejša na mestu te zanke in ima obliko meandra, kar povzroča, da večji del tarče ostaja neizrabljen.

Fulerenom podobne plasti nanašamo s postopkom reaktivnega naprševanja. Bistvo postopka je, da se v vakuumsko posodo razen delovnega plina uvaja tudi

reaktivni plin, ki kemijsko reagira z razpršenimi atomi tarče. Pri velikih tokovih reaktivnega plina že med preletom razpršenih atomov nastanejo molekule oz. gruče. Ti t. i. prekursorji se na podlagi med seboj povezujejo in ustvarjajo tanko plast. Da bi ioni imeli večjo kinetično energijo, jih na podlago pospešimo z dodatno negativno prednapetostjo na podlagah (t. i. *bias*). Uporaba negativne prednapetosti na podlagah seveda pride v poštev samo, če je podlaga prevodnik ali polprevodnik. V primeru, ko je podlaga izolator, se prevodnost podlage zagotovi tako, da se nanjo nanese tanka prevodna plast. Tudi v primeru, ko na podlagi ni negativne prednapetosti, je njen potencial nekoliko drugačen od potenciala vakuumske posode. To je t. i. plavajoči potencial, ki je približno -5 V. Če imamo samo plavajoči potencial, je energija delcev, ki prispejo na podlago, bistveno manjša. Zaradi tega so delci na podlagi manj gibljivi in v tem primeru je zgradba plasti bolj trdna ali celo bistveno drugačna, kot če bi bila uporabljena prednapetost. Shematsko je sistem za nanašanje prikazan na sliki 1.

Tanke plasti FL-CN_x smo naprševali iz grafitne tarče s premerom treh inčev (76 mm), v večini primerov pri napetosti na podlagah -25 V. Razdalja med podlago in tarčo je bila 12 cm. Kot delovni plin smo uporabljali argon, kot reaktivni plin pa dušik pri delnem tlaku od 16 % do 100 % celotnega tlaka, ki je bil okoli 3 mbar. Četudi sta v sistemu dva magnetrona, smo za naprševanje večinoma uporabljali le enega. Drugi pa je s svojim magnetnim poljem dodatno vplival na del plazme, ki jo je prvi magnetron s svojim magnetnim poljem projiciral proti podlagi in jo pri temu še bolj zgoščeval v bližini podlage. Ioni iz plazme, ki pridejo do podlage, vplivajo na gibljivost atomov na njeni površini oziroma na naraščajoči plasti, kar seveda vpliva na rast same plasti. Kot podlago za nanos FL-CN_x se najpogosteje uporablja silicij, ker je oprijemljivost CN_x na njem dobra. Silicij je relativno poceni in ker je polprevodnik, nimamo težav glede napetosti na podlagah.



Slika 1: Shematski prikaz sistema za nanašanje, ki smo ga uporabljali za nanos tankih plasti FL-CN_x.

Pri nanašanju na safir ali železne podlage je bilo zaradi slabe oprijemljivosti nujno na podlago najprej nanesti vmesno plast čistega titana ali volframa ali pa njihovih karbidov.

Atomi ogljika, ki so izbiti iz tarče, reagirajo z atomi dušika, še preden prispejo do podlage. Rezultat teh reakcij so gruče C_xN_y oz. prekursorji, ki se, ko prispejo do podlage, razgradijo in vgradijo v tanko plast. Pri FL-CN_x imajo prekursorji obliko C_xN_y ($x \leq 0, y \leq 2$), najpogostejši so C_2 , CN, C_2N in C_2N_2 ⁽¹⁰⁾. Prisoten je seveda tudi N_2 , ki pa za rast FL-CN_x ni relevanten, ker je energija, potrebna za vgradnjo vezi N–N v grafitne ploskve, precej velika⁽¹¹⁾. Zaradi tega se dva atoma dušika na sosednjih substitucijskih položajih v grafitnih ravninah ne pojavljata.

4 KARAKTERIZACIJA MEHANSKIH LASTNOSTI PLASTI FL-CN_x

V središču pozornosti naših novejših raziskav plasti FL-CN_x so bile mehanske lastnosti in oprijemljivost na podlago, kar je pomembno z vidika industrijske uporabe. Zato se bomo v nadaljevanju omejili na opis metod za karakterizacijo teh lastnosti. To sta metodi neposredne meritve notranjih napetosti in vtiskovanje v nanometriškem področju (nanoindentacija).

4.1 Meritev notranjih napetosti in-situ

Napetosti v tankih plasteh delimo v dve glavni skupini, odvisno od tega, kaj jih povzroča. Prva skupina so t. i. intrinzične (notranje) napetosti, ki nastajajo med rastjo plasti in jih povzroča neenakomerna porazdelitev atomov na njeni površini. Te napetosti so lokalnega značaja, kar pomeni, da so uravnotežene v posameznem sloju tanke plasti in večinoma nimajo nikakršnega vpliva na podlago, na kateri plast raste.

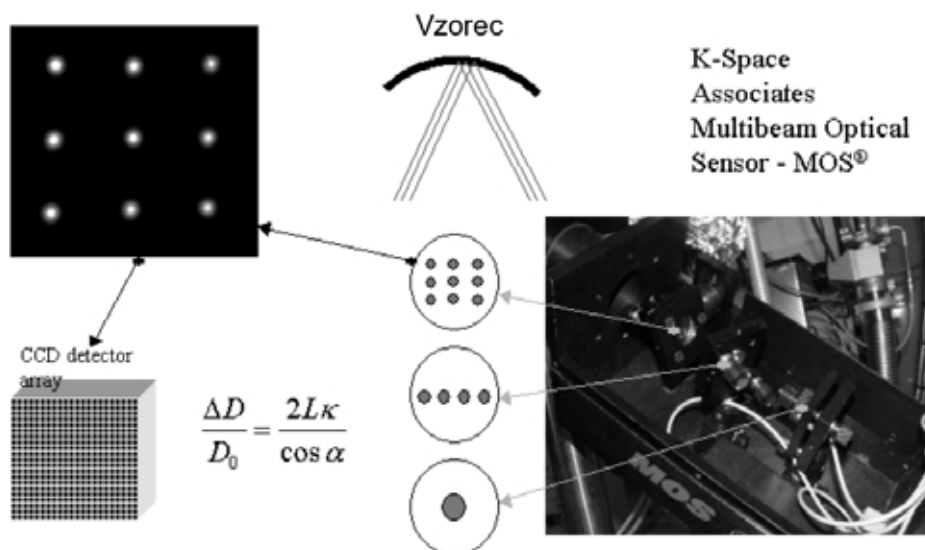
Druga skupina so t. i. ekstrinzične (zunanje) napetosti. Te nastanejo zaradi interakcije plasti s podlago. To so napetosti, ki nastajajo na stični površini med podlago in plastjo zaradi različne kristalne strukture plasti in podlage, in termične napetosti, ki nastanejo zaradi različnih koeficientov termičnega raztezka plasti in podlage.

Pri plasteh FL-CN_x so posebej pomembne termične napetosti. Visoka temperatura podlage, ki je potrebna pri nanašanju plasti FL-CN_x, je vzrok za nastanek termičnih napetosti pri sobni temperaturi. Zaradi slabe oprijemljivosti plasti FL-CN_x na nekatere podlage, ki so pomembne za industrijsko uporabo, zlasti železni materiali, je vpliv zunanjih napetosti še bolj pomemben.

Napetosti v tankih plasteh se lahko neposredno (*in-situ*) merijo z metodo merjenja upogiba podlage (*bending beam*). Naprava, ki se uporablja v ta namen, je t. i. večžarkovno optično tipalo (*multi-beam optical sensor*, MOS) podjetja K-Space⁽¹²⁾. Vpadni laserski žarek se najprej razdeli na pramen vzporednih žarkov, ki se potem odbijejo od podlage (slika 2). Odbite laserske žarke zazna kamera, v kateri je CCD-tipalo. Program na osnovi števila pik tipala določa medsebojno oddaljenost med žarki. Ker sprememba v topografiji podlage vpliva na spremembo kota med vpadnimi in odbitimi žarki, se medsebojna oddaljenost žarkov na kameri spreminja. Program določa polmer ukrivljenosti podlage na osnovi spremembe medsebojne oddaljenosti laserskih žarkov in geometrije sistema iz enačbe:

$$\frac{\Delta D}{D_0} = \frac{2L\kappa}{\cos \alpha} \quad (1)$$

kjer je $\Delta D/D_0$ relativna sprememba medsebojne oddaljenosti med laserskimi žarkimi na CCD-tipalu, L oddaljenost podlage od CCD-tipala, α je vpadni kot laserskih žarkov na ravno podlago in κ krivinski radij podlage. Napetosti se določajo neposredno iz ukrivljenosti podlage z uporabo Stoneyjeve enačbe:



Slika 2: Shematski prikaz delovanja večžarkovnega optičnega tipala (*multi-beam optical sensor*, MOS) podjetja K-Space; D – oddaljenost med posameznimi laserskimi žarki, L – oddaljenost podlaga–CCD, κ – ukrivljenost, α – kot vpada laserskih žarkov na podlago

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6R(1-\nu_s)d_f} \quad (2)$$

kjer so E_s , ν_s in d_s Youngov modul, Poissonovo razmerje in debelina podlage, d_f pa je debelina plasti.

4.2 Vtiskovanje

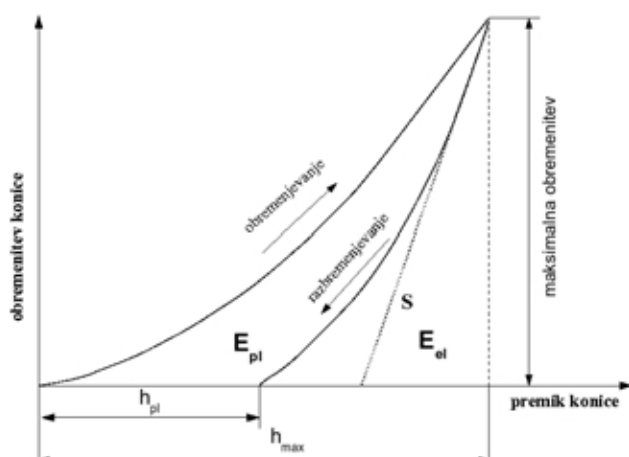
Za karakterizacijo mehanskih lastnosti materiala, kot sta trdota in elastičnost, je zelo uporabna metoda vtiskovanja. Pri tej metodi konico znane oblike obremenimo z določeno silo in merimo, kako globoko se je konica vdrla v material. Rezultat takšne meritve je krivulja obremenitev–globina odtisa, ki je shematsko prikazana na sliki 3. Iz takšne krivulje je mogoče določiti niz parametrov. h_{pl} določa, za kolikšen premik se je konica pri razbremenitvi gibala, ne da bi nanjo vplivala površina vzorca. To pa neposredno določa, prek razmerja h_{pl}/h_{max} , koliko se je vzorec plastično deformiral pod vplivom konice. Ploščina, ki jo oklepata obremenitvena in razbremenitvena krivulja, določa plastično energijo vtiskovanja (E_{pl}), ploščina med krivuljo razbremenitve in navpičnico na os za premik konice pa določa elastično energijo vtiskovanja (E_{el}). Togost (S) je določena z nagibom linearne prilagoditve začetnega dela razbremenitvenega dela krivulje. Togost lahko neposredno izračunamo s Sneddonovo enačbo ⁽¹³⁾:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3)$$

kjer je E_r reducirani modul, ki je po analitični metodi Oliverja in Pharra ⁽¹⁴⁾ podan z enačbo:

$$E_r^{-1} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

kjer sta E in ν Youngov modul in Poissonovo razmerje za vzorec ter E_i in ν_i za konico. Parameter A v enačbi (3) je t. i. funkcija površine (*area function*) in opisuje stično površino med konico in površino vzorca. Ker je ta



Slika 3: Krivulja vtiskovanja obremenitev konice – premik konice; h_{pl}/h_{max} – plastična deformacija vzorca, E_{pl} – plastična energija vtiskovanja; E_{el} – elastična energija vtiskovanja; S – togost vzorca

parameter odvisen od oblike konice, je pomembno, da jo natančno poznamo. Stvar je dodatno zapletena, ker se z uporabo konica s časom obrabi, to pa pomeni spremembo njene oblike. Funkcija površine se določa tako, da naredimo vtis pri nekoliko različnih obremenitvah v material, za katerega je Youngov modul znan, da bi dobili krivulje vtiskovanja pri nekoliko različnih globinah odtisa. Za kalibracijski material smo uporabljali kremenovo steklo. Sile na konico morajo biti takšne, da so globine odtisa v kremenovemu steklu primerljive z globinami odtisa v materialu, na katerega vtiskujemo, ker je stična površina med konico in površino vzorca odvisna od globine odtisa. Potem iz enačbe (3) pri različnih obremenitvah in ustreznih h_{max} izračunamo S in prilagodimo A razbremenitveni krivulji v obliki polinoma:

$$A_{hc} = C_1 h_c^2 + C_2 h_c + C_3 h_c^{1/2} + \dots + C_6 h_c^{1/16} \quad (5)$$

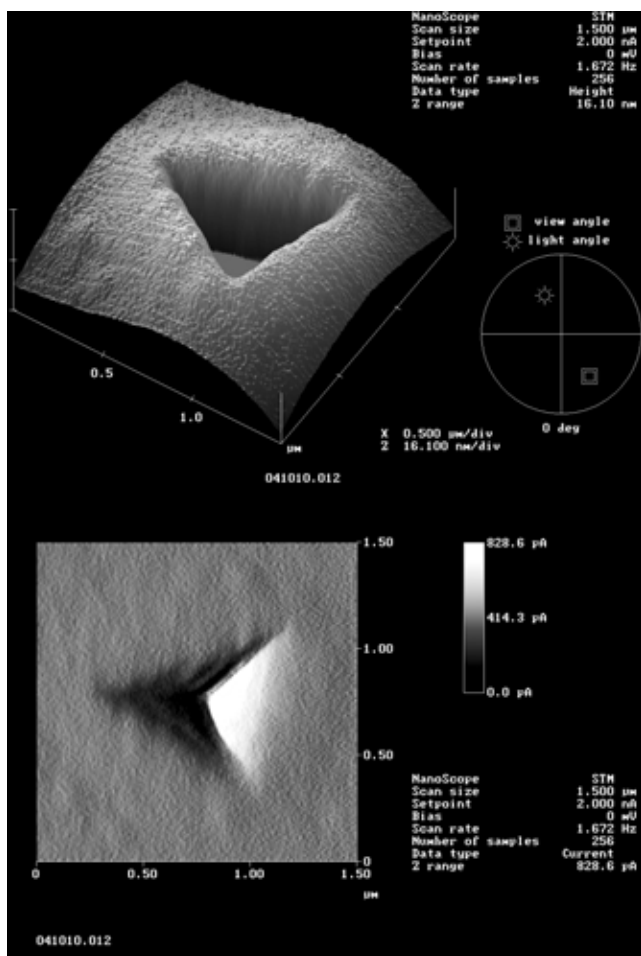
kjer so C_i prilagoditvene konstante. Trdoto definiramo kot povprečni pritisk pod obremenitvijo in jo izračunamo iz:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (6)$$

kjer je P_{max} največja obremenitev.

Karakterizacija mehanskih lastnosti tankih plasti FL-CN_x je bila narejena z eksperimenti vtiskovanja z uporabo konice (slika 4) v obliki tristrane piramide, podobne Berkovichevi konici, s to razliko, da je kot na vrhu konice 90° v primerjavi s kotom 142,3° Berkovicheve konice. Tristrana konica je izbrana namesto Berkovicheve, ker je področje napetosti pod tristrano konico manjše, saj je ostrejša. Ker smo v večini primerov uporabili vzorce z debelino manjšo od 1 μm, je bila velika nevarnost, da se področje napetosti pod konico razširi do podlage. Če se to zgodi, začne tudi podlaga vplivati na premik konice, posledica pa so napačne vrednosti za trdoto in modul. Na sliki 5 je prikazana značilna krivulja vtiskovanja za tanke plasti FL-CN_x. Značilno je, da se konec razbremenitvene krivulje skoraj popolnoma prekriva z začetkom obremenitvene krivulje, da torej h_{pl} skoraj ne obstaja. To pomeni, da plastične deformacije skoraj ni. To velja pri vzorcih, ki vsebujejo 16 % dušika in so bili naneseni pri temperaturi podlage okrog 450 °C vse do obremenitev približno 800 μN. Pri takšnih obremenitvah in s tristrano konico material, kot je diamantu podoben ogljik (DLC), kaže precejšnjo plastično deformacijo. Poleg tega je maksimalni premik konice pri določeni obremenitvi manjši kot za DLC, kar seveda pomeni večjo trdoto.

Trdota in reducirani modul za plasti FL-CN_x sta precej odvisna od deleža dušika v plasti in od temperature podlage. Za prej omenjene parametre nanašanja je bila trdota okoli 10 GPa, reducirani modul pa okrog 75 GPa. Pri teh parametrih nanašanja zagotovo vedno dobimo fulerenom podobno strukturo in plasti imajo najboljše mehanske lastnosti. Za določanje Youngovega modula iz reduciranega modula moramo

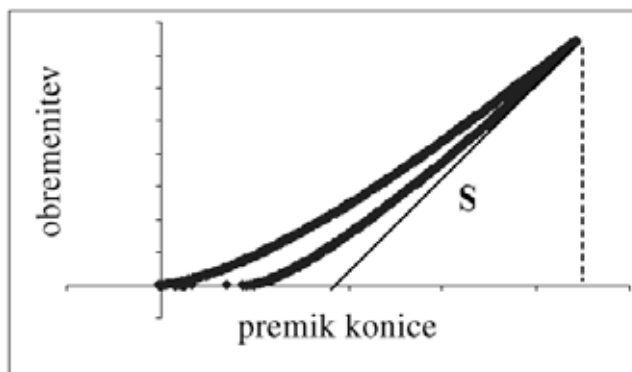


Slika 4: Slika z mikroskopom na atomsko silo odtisa tristrane konice na vzorcu tanke plasti FL-CN_x pri največji obremenitvi konice 4000 μN

poznati Poissonovo razmerje. Zaradi anizotropne strukture FL-CN_x je določitev le-tega precej težavna. Raziskave na tem področju so v teku. Iz istega razloga se je FL-CN_x pokazal kot zelo nepredvidljiv material, zato je njegova uporabna vrednost precej manjša, vendar je kljub temu kot zaščitna prevleka in trdo mazivo še vedno zelo zanimiv.

5 SKLEP

Fulerenom podobne karbonitridne tanke plasti, ki so jih prvič sintetizirali skoraj naključno, imajo izjemno strukturo in mehanske lastnosti. Zamenjava razmeroma majhnega deleža ogljikovih atomov v grafitnem obroču z atomi dušika povzroči izrazite spremembe v strukturi in še izrazitejše spremembe mehanskih lastnosti. Te izjemne mehanske lastnosti imajo velik pomen za industrijsko uporabo, kjer se je FL-CN_x že uveljavil kot prevleka za računalniške trde diske. Možna širša uporaba FL-CN_x za industrijske namene je sedaj še nekoliko omenjena zaradi slabe adhezije na železne podlage, ki se v industriji zelo pogosto uporabljajo.



Slika 5: Krivulja vtiskovanja za tanke plasti FL-CN_x pri največji obremenitvi konice 1000 μN. Značilno je, da je področje plastične deformacije (h_{pl}) zelo kratko. Pri podobnih obremenitvah je za materiale, kot sta kremenovo steklo ali TiN, h_{pl} neprimerno večji

Razen neposredne uporabe FL-CN_x kot zaščitne prevleke ali trdega maziva se je ta material pokazal kot obetavna izhodiščna točka za nadaljnje raziskave. Za izboljšave mehanskih lastnosti obstaja možnost zamenjave dušika z nekaterimi drugimi elementi. Na to kažejo rezultati teoretičnih raziskav, ki so že zdaj zelo obetavni^(15, 16), eksperimentalne raziskave pa se bodo verjetno kmalu začele.

6 LITERATURA

- ¹A. Y. Liu, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 41 (1990) 10727
- ²J. Neidhardt, H. Högborg, L. Hultman, Thin Solid Films 478 (2005) 34–41.
- ³E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand, M. P. Johansson, T. Berlind, H. Sjöström, J.-E. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman, Wear 248 (2001) 55–64
- ⁴H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, J.-E. Sundgren, Phys. Rev. Lett. 75 (1995), 1336–1339
- ⁵H. Sjöström, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page, G. S. A. M. Theunissen, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 56–62
- ⁶N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J.-E. Sundgren, Phys. Rev. B 59 (1999), 5162–5169
- ⁷J. Neidhardt, L. Hultman, E. Broitman, T. W. Scharf, I. L. Singer, Diamond. Relat. Mater. 13 (2004), 1882–1888
- ⁸E. Broitman, V. V. Pushkarev, A. J. Gellman, J. Neidhardt, A. Furlan, L. Hultman, Water Adsorption on Lubricated Fullerene-like CN_x Films; sprejeto v objavo v Thin Solid Films
- ⁹M. Ohring: Materials Science of Thin Films, Academic Press, 2002
- ¹⁰J. Neidhardt, L. Hultman, B. Abendroth, R. Gago, W. Möller, J. Appl. Phys. 94 (2003), 7059–7066
- ¹¹G. K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, L. Hultman, Chem. Phys. Lett. 401 (2005), 288
- ¹²http://www.k-space.com
- ¹³I. N. Sneddon, Int. J. Eng. Sci. 3 (1967), 47–57
- ¹⁴W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992), 1564–1583
- ¹⁵A. Furlan, G. K. Gueorguiev, H. Högborg, S. Stafström, L. Hultman, Fullerene-like CP_x: a first-principles study of the relative stability of precursors and defect energetics during synthetic growth; sprejeto v objavo v Thin Solid Films
- ¹⁶G. K. Gueorguiev, A. Furlan, H. Högborg, S. Stafström, L. Hultman, First-principles calculations on the structural evolution of solid fullerene-like CP_x; sprejeto v objavo v Chemical Physics Letters