

掺杂类金刚石薄膜微观结构和摩擦学性能的研究进展

汪科良, 周晖, 张凯锋, 贵宾华, 蒋钊, 张延帅, 刘兴光, 郑玉刚

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 类金刚石 (Diamond like carbon, DLC) 薄膜具有高硬度、低摩擦系数、低磨损率的特点, 已广泛应用于各行各业, 但也存在内应力大、热稳定性差以及摩擦学性能对环境敏感等问题, 制约了 DLC 薄膜的应用。在 DLC 薄膜中, 掺入异质元素能够改变薄膜成分、微观结构和 sp^3 杂化键含量, 可有效地减小薄膜内应力, 提高结合力并改善摩擦学性能。首先介绍了掺杂 DLC 薄膜的起源和制备方法, 简要分析了各种制备方式的优缺点, 并从掺杂元素在 DLC 薄膜中的存在形式和 sp^3 杂化键含量两个方面, 讨论了掺杂对 DLC 薄膜微观结构的影响, 并简要介绍了掺杂对 DLC 薄膜机械性能的影响。金属元素掺入 DLC 薄膜后, 以原子溶解、单质纳米晶或金属碳化物纳米晶的形式, 分布于非晶基体中; 非金属元素掺入 DLC 薄膜后, 主要以原子溶解形式溶于非晶基体。随后, 系统讨论了掺杂对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响。S、Ag 元素的掺入能够有效减小真空环境下 DLC 薄膜的摩擦系数; B、N、F、Si 或过渡金属的掺入能够提高 DLC 薄膜的热稳定性, 拓宽 DLC 薄膜的使用温度范围; Si、F、B 以及钛等过渡金属元素的掺入能够降低 DLC 薄膜摩擦学性能对湿度的敏感性。最后, 提出了多元素掺杂和多种方法联合应用是 DLC 薄膜未来的重点研究方向。

关键词: 类金刚石薄膜; 掺杂; 制备工艺; 微观结构; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.4; TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0148-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.015

Research Progress on Microstructure and Tribological Properties of Doped Diamond-like Carbon Films

WANG Ke-liang, ZHOU Hui, ZHANG Kai-feng, GUI Bin-hua, JIANG Zhao,
ZHANG Yan-shuai, LIU Xing-guang, ZHENG Yu-gang

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory,
Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Diamond-like carbon (DLC) films have been widely used in various industries due to high hardness, low

收稿日期: 2020-06-06; 修订日期: 2020-10-23

Received: 2020-06-06; **Revised:** 2020-10-23

基金项目: 中央军委装备发展部装备预研重点基金项目 (61409230603); 国防科技重点实验室基金 (HTKJ2018KL510003)

Fund: Key Fund Project for Equipment Advanced Research of Equipment Development Department of the Central Military Commission (61409230603); Key Laboratory Fund for National Defense Science and Technology (HTKJ2018KL510003)

作者简介: 汪科良 (1994—), 男, 博士生, 主要研究方向为固体润滑薄膜。

Biography: WANG Ke-liang (1994—), Male, Doctor, Research focus: solid lubricating film.

通讯作者: 周晖 (1972—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为金属材料表面改性。邮箱: zhouhui201702@163.com

Corresponding author: ZHOU Hui (1972—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface modification of metal materials. E-mail: zhouhui201702@163.com

引文格式: 汪科良, 周晖, 张凯锋, 等. 掺杂类金刚石薄膜微观结构和摩擦学性能的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 148-159.

WANG Ke-liang, ZHOU Hui, ZHANG Kai-feng, et al. Research progress on microstructure and tribological properties of doped diamond-like carbon films[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 148-159.

coefficient of friction, and superior wear resistance. However, their applications are limited by the large internal stress, poor thermal stability, and environmental sensitivity of tribological properties. The doping of heterogeneous elements into DLC films can change the film composition, microstructure, and sp^3 hybrid bond content, which can effectively reduce the internal stress, improve the bonding force, and improve the tribological properties. First, the origin and preparation methods of the doped DLC films are briefly introduced, and the advantages and disadvantages of various preparation methods are briefly analyzed. Second, the effects of doping on the microstructure of DLC films are discussed from the aspects of the presence of doping elements in DLC films and the sp^3 hybrid bond content, and the effects of doping on the mechanical properties of DLC films are also briefly introduced. After being doped into DLC films, the metal elements are distributed in the amorphous matrix in the form of atomic dissolution, elemental nanocrystals or metal carbide nanocrystals, and the non-metal elements are mainly distributed in the amorphous matrix in the form of atomic dissolution. Third, the effects of doping on the tribological properties of DLC films are systematically discussed. The coefficient of friction of DLC films under vacuum can be effectively reduced by doping S and Ag elements; the thermal stability of DLC films can be improved by doping B, N, F, Si or transition metals, thus broadening the operating temperature range of DLC films; the environmental sensitivity of tribological properties of DLC films can be effectively reduced by doping Si, F, B and transition metals such as titanium. Finally, multi-element doping and combined application of multiple methods are proposed as the key future research directions of DLC films.

KEY WORDS: diamond-like carbon films; doping; preparation technology; microstructure; tribological properties

现代制造业的不断发展,造成了资源的日渐枯竭和环境污染,如何持续健康地发展是 21 世纪面临的重大问题。据统计^[1],全球约 1/3 的一次性能源浪费在摩擦过程中,约 80% 的机械零部件失效由摩擦磨损造成,导致工业化国家的经济损失高达 GDP 的 5%~7%。因此减小摩擦系数和提高材料耐磨性有重要的意义。类金刚石薄膜具有高硬度、优异的减磨抗磨性能、高热导率、良好的光学透过率、优异的化学惰性和生物相容性等优点,在航空航天、机械、电子、生物医学等领域具有广阔的应用前景^[2-5]。但 DLC 薄膜的应用仍受到以下三个方面的制约:第一, DLC 薄膜内应力大,不仅削弱了膜基结合力,也限制了薄膜的厚度;第二,薄膜的热稳定性差,一般情况下, DLC 薄膜使用的温度范围为 250~350 °C;第三, DLC 薄膜的摩擦系数对环境敏感,含氢 DLC 薄膜在真空条件下的摩擦系数低(0.1~0.001),在潮湿大气下的摩擦系数大(0.05~0.15)。不同氢含量、碳杂化键比率和内应力对 DLC 的摩擦系数也有很大的影响,使摩擦系数在 0.001~0.6 范围内变化^[4,6]。

国内外学者对改善 DLC 薄膜的性能进行了深入地研究,通过退火^[7]、工艺参数改进(偏压、沉积温度)^[8-10]、掺杂、多层结构^[11-13]等方法来释放内应力,提高 DLC 薄膜的热稳定性。其中,掺杂的异质元素能够和碳元素形成化学键,改变薄膜 sp^3/sp^2 杂化键比率,使其在化学组成、微观结构和性能等方面不同于未掺杂的 DLC 薄膜,能够有效提升 DLC 薄膜的摩擦学性能及光、电、磁学等功能性。但掺杂 DLC 薄膜的组织结构和性能受到各种内在和外在参数的影响,大量的实验研究了掺杂元素种类、浓度、制备方法对 DLC 薄膜结构和性能的影响^[14-16],但是关于掺杂 DLC 薄膜在不同服役环境下摩擦学性能变化的研究,

目前还鲜有报道。

本文结合国内外近年来的研究报道,从掺杂 DLC 薄膜的起源和制备方法出发,介绍了掺杂对 DLC 微观结构的影响,探究了掺杂 DLC 薄膜在不同服役条件下摩擦学性能的变化,并展望了掺杂 DLC 薄膜的发展方向,以期对 DLC 薄膜在更多领域中的应用提供理论依据和实践参考。

1 掺杂 DLC 薄膜的起源及制备技术

1971 年, Aisenberg 首次在室温下,通过离子束沉积,成功制备了 DLC 薄膜^[17]。在这之后,研究人员不断寻找提高 DLC 薄膜性能的途径。1982 年, Jone 等人^[18]首次使用含氮、硼和磷的前驱体(氮气、乙硼烷和磷化氢)沉积了非金属掺杂的 a-C:H:X 膜,发现掺杂后,薄膜的电阻率提高。当前,掺杂 DLC 薄膜的制备方法有:等离子增强化学气相沉积(PECVD)、脉冲激光沉积(PLD)、磁控溅射(MS)、磁过滤阴极真空电弧(FCVA)、离子束沉积(IBD)等。沉积工艺是影响 DLC 薄膜性能的重要因素之一,接下来对这些制备技术进行简要的介绍。

PECVD 法是利用离子源产生等离子体,而基板位于等离子体辉光区之外,从外部进入真空室的气体流经放电区域时,产生反应性物质,与基材碰撞并形成薄膜。该方法已广泛应用于含氢掺杂 DLC 薄膜的制备。Towe 等人^[19]用 PACVD 法沉积了 Ti 掺杂 DLC,采用四异丙醇钛($C_{12}H_{28}O_4Ti$)作为前驱体,利用电容耦合射频离子源,活化前驱体。离子源有电感耦合放电等离子体源(ICP)、阳极层霍尔型离子源、空心阴极离子源等,前驱体材料有 N_2 、 CF_4 、 $Si(CH_3)_4$ 、硅烷、二茂铁($Fe(C_5H_5)_2$)、环辛酸酯-三羰基铁

($C_8H_8-Fe(CO)_3$)、甲基-环戊二烯基-二羰基铁($Cp-Fe-CH_3-(CO)_2$)。PACVD 技术结合了 PVD 和 CVD 工艺的优点,沉积温度低,基体变形小,适用的基体材料广泛。

PVD 法可用于制备含氢和不含氢的掺杂 DLC 涂层,常见的制备方法主要分为以下三类。一是使用复合靶。复合靶由石墨粉末和金属元素粉末混合压制而成,这种方法只需在原设备上更换靶材就可以实现掺杂 DLC 膜的制备。Zhang 等人^[20]通过 FCVA 蒸发复合靶的方法制备了 a-C:Al、a-C:Ti、a-C:Ni 和 a-C:Si。虽然这种方法不需要改变沉积设备,只需更换阴极靶材,但掺杂元素的含量和靶材有关,不能通过调整沉积参数改变掺杂元素的含量。二是采用多靶溅射、多源电弧沉积等方式。如在室温下,采用脉冲双阴极电弧沉积技术制备金属掺杂 DLC 膜,由计算机控制系统触发单个阴极上的脉冲电弧放电,以制备不同金属

含量的掺杂 DLC^[21]。三是电弧+溅射、混合离子束沉积、PLD+MS 等多种沉积方法的复合沉积。图 1 为几种典型的复合制备技术示意图。这种方法能够精确控制每种元素的含量,可以实现多元素共掺杂,但结构相对复杂。汪爱英等人^[22]采用直流磁控溅射 Al/Ti 复合靶和线性阳极层离子源(ALI)离子化 C_2H_2 气体组成的混合离子束系统,制备了含氢的 Al/Ti-DLC 薄膜。Savchenko 等人^[23]使用脉冲激光沉积石墨和磁控溅射 Cr 靶的混合技术,制备了 Cr 掺杂 DLC 膜。Cai 等人^[24]采用空心阴极离子源辅助阴极电弧离子镀体系,沉积了(Ti:N)-DLC 纳米多层复合涂层。Wu 等人^[25]采用直流磁控溅射 Ti 靶和(Cu,Ce)复合靶材,在 Ar 和 CH_4 混合气氛中,制备了 Ti、Cu 和 Ce 三种元素掺杂的 DLC 膜。随着制备技术的不断发展,掺杂元素从以前的单一元素向多元素发展,使 DLC 薄膜的微观结构和性能都有很大的改变。

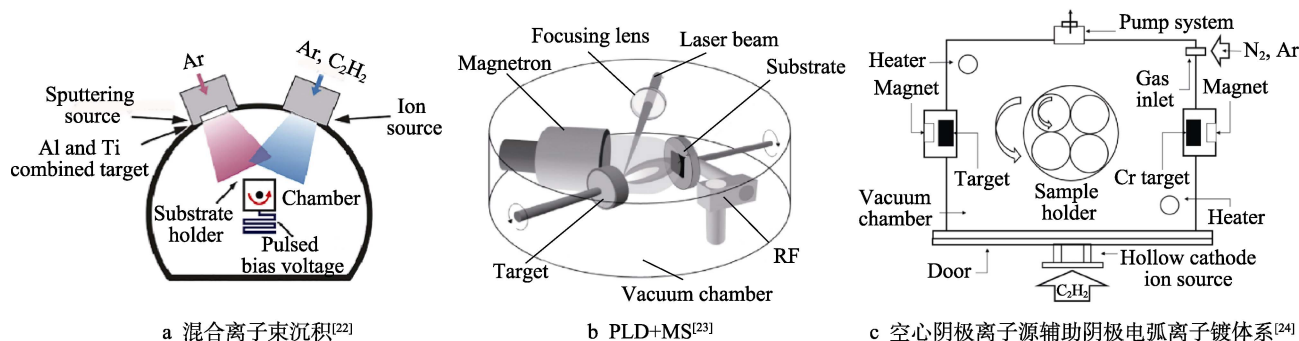


图 1 复合制备技术示意图

Fig.1 Schematic diagram of composite preparation technology: a) hybrid ion beam deposition; c) hollow cathode ion source assisted cathode arc ion plating system

2 掺杂对微观结构的影响

2.1 形态与相结构

根据掺杂的金属元素能否和碳元素形成碳化物,将掺入元素分为亲碳元素(Ti、Cr、W、Mo、Nb)和弱碳元素(Al、Cu、Ag 等),掺入的金属元素在 DLC 薄膜中的存在形式与其含量相关。亲碳金属元素能够以原子溶解、单质纳米晶或金属碳化物纳米晶的形式,分布于非晶基体中。图 2 为 W 掺杂 DLC 薄膜的 TEM 及 SAED 图。当钨元素含量(以原子数分数计) $<2.8\%$ 时,钨原子溶解在非晶态碳基体中,不形成 WC_{1-x} 相;当钨 $>2.86\%$ 时,出现非晶态 WC_{1-x} 相;当钨 $>3.6\%$ 时,出现晶态 WC_{1-x} 纳米粒子^[26]。

弱碳元素 Al 掺入 DLC 薄膜后,以原子溶解形式分布在非晶碳基体中。图 3a 为 0.68% Al 掺入 DLC 薄膜后的 TEM 图,此时为典型的非晶结构。当 Al 增加到 17.6% 时,Al 由于含量过高,从 DLC 基体中分离出来,形成富铝团簇,对应的 SAED 图为一个扩散光晕,但仍然是非晶结构(图 3b)。Cu、Ag 等弱碳过渡金属元素的 d 轨道电子已满,处于高能状态,不易

与碳原子发生化学键合,不会明显改变 C—C 键的结,掺入 DLC 薄膜后,以原子溶解或纳米团簇的形式存在。此外,弱碳元素还可能以氧化物形式存在,但不会形成碳化物。

当一种亲碳元素和一种弱碳元素同时掺入 DLC 时,亲碳元素形成碳化物,弱碳元素以单质形式固溶在非晶基体中。王立平等人^[27]研究发现,当亲碳元素 W 和弱碳元素 Al 共同掺入 DLC 薄膜后,W 元素以 WC_{1-x} 纳米晶形式分布在非晶基体上,Al 元素以单质形式固溶入非晶基体。此外,Al 和 Ti、Cu 和 Cr 共沉积也有相似的微观结构^[28,29]。

非金属元素掺入 DLC 薄膜后,取代了 DLC 薄膜中的碳原子,与碳原子形成灵活多样的成键形式且具有强烈的自组链能力,能够有效调节 DLC 薄膜的组织结构^[31]。常见的非金属掺杂元素主要有 F、Si、B、N、S 等元素。其中 F 元素具有最强的电负性,对电子的束缚能力很强,当掺入 DLC 薄膜时,能够形成—CF、—CF₂ 及—CF₃ 官能团。随着 F 元素含量增加,薄膜结构由非晶碳结构向石墨转变,当薄膜中的 F 超过 20% 时,薄膜转变为一种类似高分子的结构^[32]。B

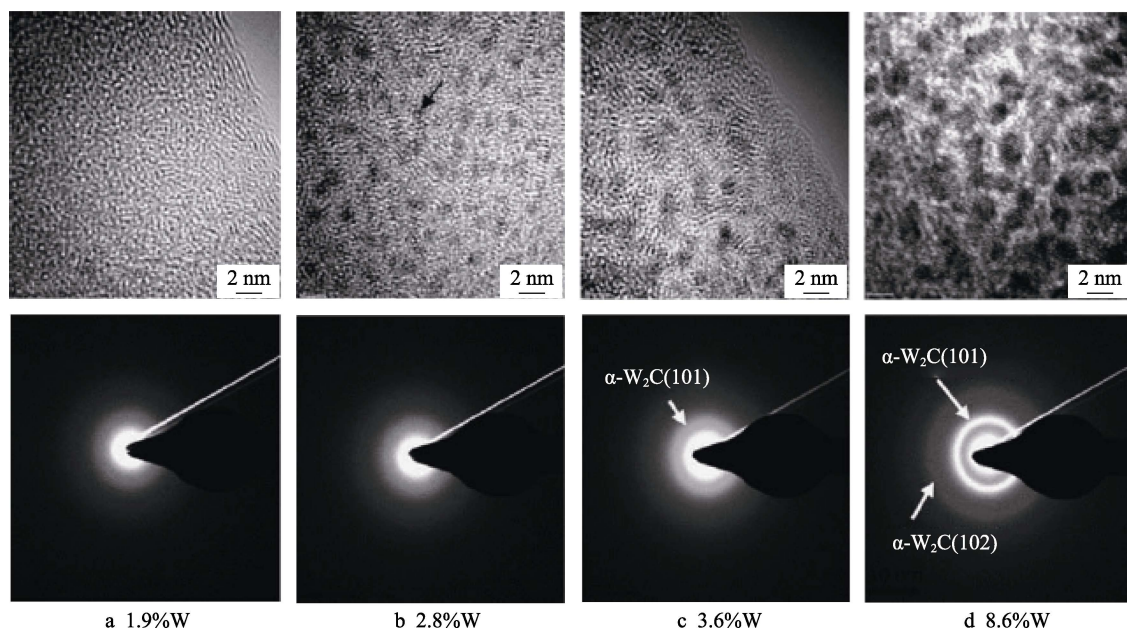


图 2 W 掺杂 DLC 薄膜的 HRTEM 及 SAED 图谱^[26]
Fig.2 HRTEM and SAED images of W-doped DLC films

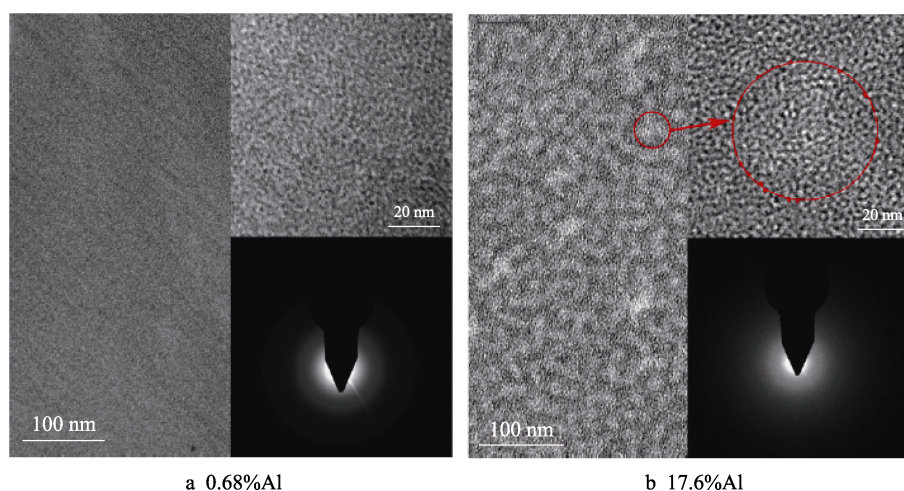


图 3 Al-DLC 薄膜的 TEM 图片及其对应的 SAED^[30]
Fig.3 TEM micrograph of Al-DLC films and corresponding SAED

掺入 DLC 薄膜后,在薄膜生长方向上形成了碳化硼非晶柱状结构。碳化硼(B_4C)是继金刚石和立方氮化硼之后,在室温下第三硬的无机材料,能够有效提升 DLC 薄膜的硬度。

2.2 sp^3 杂化键含量

碳是第四主族的第一个元素,电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^2$,碳原子有三种不同的杂化形态。 sp^3 杂化是碳原子与其他原子结合时形成的四个强 σ 键。 sp^2 杂化是三个价电子形成面内三角形配位的 σ 键,另一个价电子在垂直于 σ 键平面的 p_z 轨道与相邻原子形成弱 π 键,类似于石墨结构。对于 sp 杂化,两个价电子在 X 轴方向上形成 σ 键,另外两个价电子在 py 与 pz 轨道上形成了 π 键^[33]。根据碳原子杂化键的比率,将 DLC 薄膜分为 a-C (非晶碳) 和 ta-C (四面体非晶

碳, sp^3 杂化键大于 50%)。而掺杂能够改变 DLC 薄膜的 sp^3/sp^2 杂化键比值,进而改变 DLC 薄膜的硬度、热稳定性和摩擦学性能。

Bootkul 等人^[34]研究表明,随着 Ti 元素掺杂量的增加, sp^3/sp^2 比值减小,薄膜中 sp^2 杂化键成分更多。图 4a 为不同含量 Al 元素掺杂 DLC 薄膜的 XPS, Al 元素没有和 C 元素形成化学键,随着 Al 含量增加, sp^3 杂化键含量减小。此外, Mo^[35]、W^[36]、F 等元素掺入 DLC 薄膜后,薄膜 sp^3 杂化键含量减小。

Zou 等人^[37]的研究表明,当 N 小于 8% 时, N 原子取代了 DLC 薄膜中 C—C 键的 C 原子,对 sp^3 杂化键含量影响不大;当 N 大于 8% 时, N 原子取代 C=C 键中的 C 原子,使薄膜中 sp^2 杂化键含量增加。Cr 元素掺杂也有类似的趋势,随着 Cr 浓度的增加, sp^3/sp^2 比值首先降低,当 Cr 浓度增加到一定值时,

sp^3/sp^2 比值再次升高^[38]。

代明江等人^[39]利用磁控溅射 SiC 靶的方法制备了 Si-DLC 薄膜, 图 4b 为 Si-DLC 薄膜的 C1s 谱图, 可以看到 Si 元素优先取代 sp^2 杂化的碳原子, 形成四

面体 Si—C 键, DLC 薄膜的 sp^3/sp^2 比率显著增加。此外, Si 元素不会形成 π 键, 这抑制了 DLC 薄膜中芳香环结构的形成, 在高温下也会抑制薄膜的石墨化进程^[40]。

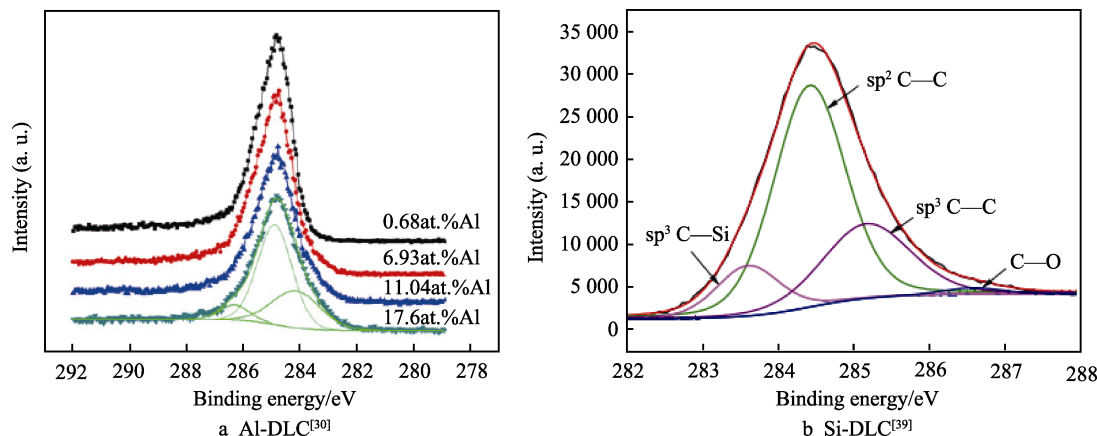


图 4 不同元素掺杂 DLC 薄膜的 XPS 图谱
Fig. 4 XPS of DLC films doped with different elements

2.3 机械性能

DLC 薄膜的高内应力限制了薄膜的生长厚度, 制约了 DLC 薄膜的实际应用。DLC 薄膜内应力主要来源于高能 C 离子对薄膜表面的轰击, 当亲碳金属元素掺入 DLC 薄膜后, 会与薄膜中的 C 原子键合, 从而减少薄膜中 C 原子的悬键, 缓解了薄膜中的三维碳基网络交联程度, 减小了内应力^[41]。在 DLC 薄膜中掺入弱碳金属元素后, 通过键角畸变可减少 DLC 薄膜的无序结构, 从而减轻薄膜的内应力^[30]。N、Si、F 等非金属元素掺入 DLC 薄膜也能减小内应力, 这是由于非金属元素替代了网格中的碳原子, 使周围碳原子的畸变得得到有效弛豫^[42]。DLC 薄膜的高内应力降低了薄膜与基体的结合力, 掺入异质元素降低了薄膜内应力, 膜基结合性能也随之改善。

一般来说, DLC 薄膜的硬度和 sp^3 杂化键呈线性关系, Si 掺杂后, DLC 薄膜的 sp^3 杂化键增加, 硬度增加。Al、Mo、W、N、F 等元素掺杂后, DLC 薄膜的 sp^3 杂化键含量减小, 硬度值减小。掺杂 DLC 薄膜的硬度还受到微观结构的影响, 亲碳金属元素掺杂后, 在非晶基体上形成碳化物纳米团簇, 虽然 sp^3 杂化键比率下降, 但这些特殊结构使 DLC 薄膜硬度提高。Zehnder 等人^[43]研究表明, 在 Ti 掺杂后形成的 TiC 纳米晶 (尺寸小于 10 nm) 且 DLC 薄膜致密的条件下, DLC 的硬度从 11 GPa 增加至 35 GPa。还有研究表明, 当 N 和金属元素共同掺入 DLC 薄膜后, 会形成硬质氮化物纳米晶, 提高了 DLC 薄膜的硬度。马林等人^[44]研究发现, 钛氮共掺杂 DLC 形成了 Ti(C,N) 纳米晶, 薄膜的硬度达到 34.3 GPa, 杨氏模量为 383.2 GPa。于大洋等人^[45]通过非平衡磁控溅射结合电弧离子镀, 制备了 Ti 和 N 共掺杂的 DLC 薄膜,

也得到相同的结果。此外, Cr 和 N、V 和 N、Zr 和 N^[46-48] 共同掺入 DLC 薄膜后, 生成的 MeN (Me 为 Cr、Ti、V 等) 纳米晶都能够提高薄膜硬度。

3 掺杂对摩擦学性能的影响

DLC 薄膜的摩擦学性能受到薄膜结构、载荷、速度、温度等因素的影响, 其摩擦系数在很宽的范围内变化。尤其在测试环境下, DLC 薄膜的摩擦学性能表现得截然不同, 如含氢 DLC 薄膜在真空条件下摩擦系数低 (0.1~0.001), 在潮湿大气下摩擦系数大 (0.05~0.15)。本文通过分析掺杂 DLC 薄膜在真空、高温环境和不同湿度下的摩擦学性能, 总结掺杂对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响。

3.1 真空环境

在真空摩擦条件下, 不含氢 DLC 薄膜表面的碳原子只能和三个碳原子形成 σ 键, 第四个键是自由的, 并存在于表面。当滑动界面接触时, 悬空键相互作用, 形成强键, 界面粘着力增加, 有很高的摩擦系数 (COF=0.4) 和磨损率。含氢 DLC 薄膜表面悬键被氢原子钝化, 摩擦副界面以范德瓦尔斯力为主, 在摩擦过程中, 只需要很低的剪切力就可以滑动, 在真空条件下, 含氢 DLC 薄膜的摩擦系数远低于不含氢 DLC 薄膜 (COF<0.01)。图 5 为含氢 34% 和 40% 的 DLC 薄膜在高真空条件下的摩擦系数和磨痕照片, 可以看到, 氢含量低的薄膜在 40 次循环后, 摩擦系数就迅速上升至 0.6, 而氢含量高的 DLC 薄膜在 500 次循环后, 依然保持 0.003 的超低摩擦系数, 磨痕也非常浅, 只能看到轻微的擦痕。虽然含氢量高的 DLC 薄膜在高真空条件下摩擦学性能优异, 润滑寿命也较

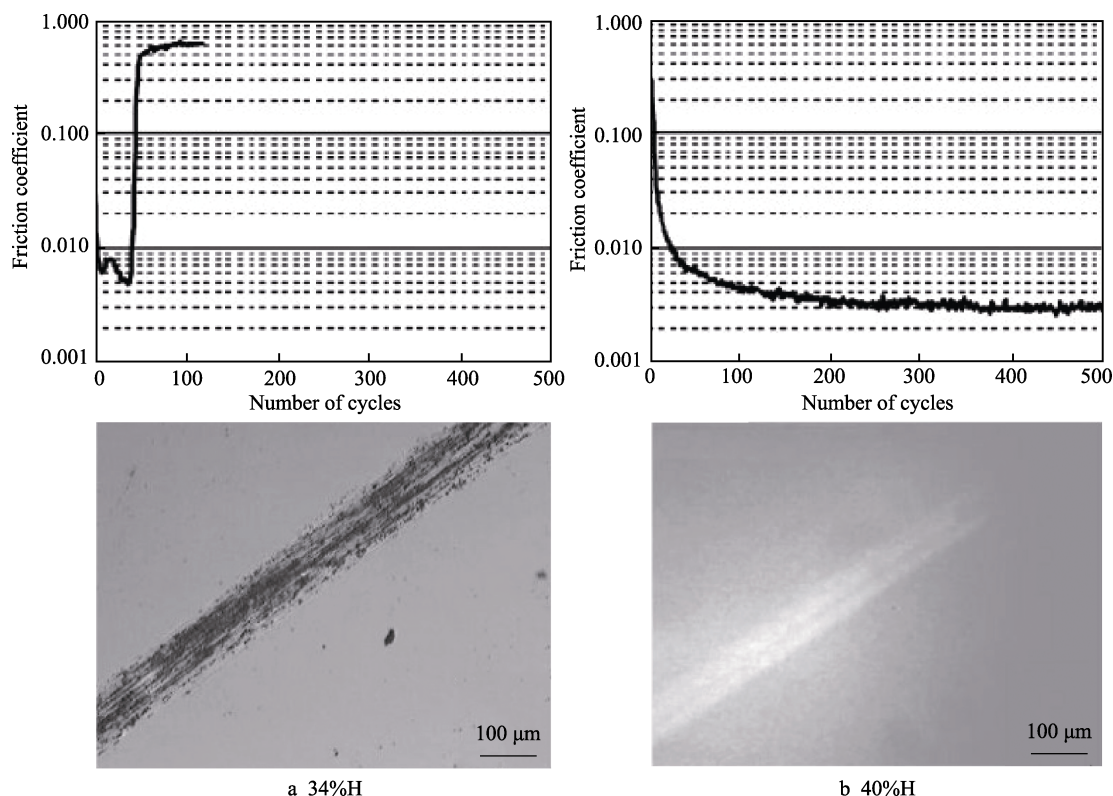


图 5 超高真空条件下薄膜的摩擦系数与循环次数的关系及相应的光学磨损痕迹^[49]

Fig.5 Relationship between coefficient of friction of the films and the number of cycles under ultrahigh vacuum conditions and corresponding optical wear tracks

长, 但 DLC 薄膜在长时间的滑动过程中, 由于周期性摩擦副的作用, 吸附的钝化氢原子不断解吸, 造成薄膜中的含氢量不断减小, 导致钝化层失效, 表面悬键再次暴露出来, 增加了粘着力, 因此含氢 DLC 薄膜在高真空条件下的润滑寿命很有限。

为了提高含氢 DLC 薄膜在真空条件下的摩擦学性能, 必须延缓 DLC 薄膜表面氢原子的脱附, 或掺入其他元素, 持续钝化 DLC 薄膜表面的悬键。此外, 真空环境下没有气体对流传热作用, 长时间滑动后, 接触界面温度比空气高得多, 因此还需要提高 DLC 薄膜的热稳定性, 以此来减缓 DLC 薄膜的失效。

S 掺入 DLC 后, 在表面形成了 C—S 键, 其键能大于 C—H 键, 在真空摩擦条件下不易脱附, 可以延长 DLC 薄膜在高真空环境下的润滑寿命^[50]。第一性原理计算也表明, 表面含 S 的 DLC 薄膜在接触界面处存在很强的斥力, 最小摩擦系数可达 0.003, 这从

理论上解释了 S 掺杂 DLC 薄膜在真空条件下有低的摩擦系数^[51]。Ag 掺杂也可以提高 DLC 薄膜在真空条件下的摩擦学性能。Ag 是一种弱碳元素, 掺入 DLC 薄膜后, 以单质纳米颗粒嵌入非晶基体, 使 DLC 薄膜表面具有较高的比表面积及更高的化学活性, 在摩擦过程中, 易向对偶材料界面转移, 形成转移膜, 降低摩擦系数^[52-54]。

多元素掺杂也可以提高 DLC 薄膜在真空条件下的摩擦学性能。王立平等人^[55]利用 CVD 的方法制备了 S、F 共掺杂的不含氢 DLC 薄膜, 相比于含氢 DLC 薄膜, 结构更加有序。在高真空条件下, 与 GCr15 的稳定摩擦系数为 0.01~0.02, 摩擦机理如图 6 所示。在滑动过程中, 钢球表面形成了一层类似于石墨结构的高氟化转移层, DLC 薄膜表面形成一层类似“噻吩”的结构, 转移层与“噻吩”之间的静电斥力使其在真空条件下具有低的摩擦系数。Liu 等人^[56-58]研究

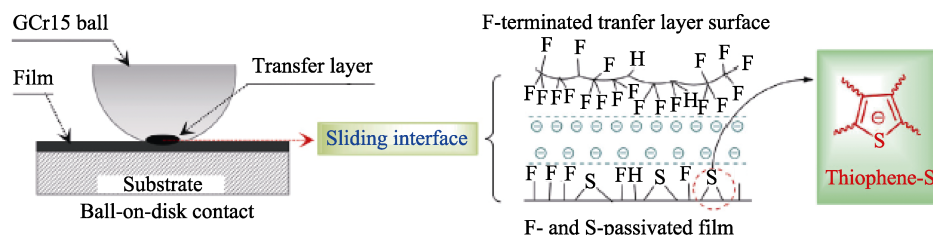


图 6 在高真空下实现 a-C:S:F 薄膜超低摩擦力的滑动界面的原理示意图^[55]

Fig.6 Schematic diagram of the sliding interface for achieving ultra-low friction of a-C:S:F films under high vacuum conditions

发现, Al、Si 共掺杂 DLC 薄膜形成了类似于交联聚合物的纳米结构和类富勒烯结构, 在真空条件下与 AISI 52100 钢球的摩擦实验中, 发现摩擦系数小于 0.002。虽然 DLC 薄膜的硬度仅有 1 GPa, 但磨损率却很低, 仅有 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 这与其他人的研究有很大不同。

3.2 高温摩擦学性能

DLC 薄膜在高温作用下, 原子通过扩散和重排, sp^3 杂化键向 sp^2 杂化键转变, 薄膜力学性能降低。FCVA 制备的 ta-C 薄膜, 能够在 300 °C 下的大气环境中保持结构稳定, 但当温度超过 400 °C 后, sp^3/sp^2 杂化键比值明显减小, 薄膜出现石墨化转变。 sp^3 杂化键含量更低的 a-C 薄膜在 200 °C 下开始发生氧化, 出现力学性能下降的现象, 在 500 °C 以上时, 薄膜氧化非常严重, 几乎消失。

为了使 DLC 薄膜在更高温度下使用, 掺杂 B、N、F、Si 和过渡金属元素, 是提高 DLC 薄膜高温摩擦学性能的有效手段。在 DLC 薄膜中掺入 Si 元素, 随着含量增加, 薄膜在高温退火后的硬度也增加。Si 元素掺入 DLC 薄膜倾向于形成四面体 SiC 结构, 这能够增强 sp^3 杂化键的稳定性。在大气环境下退火时, 掺入 Si 的 DLC 薄膜表面能形成一层 SiO_2 薄膜, 抑制氧化, 提升热稳定性^[59,60]。Zhang 等人^[40]研究了 Si-DLC

薄膜在高温氧化环境下的摩擦学性能, 发现 Si-DLC 薄膜在 300 °C 下的摩擦系数为 0.08, 远低于未掺杂 DLC 薄膜的摩擦系数 0.5, 如图 7a 所示。这是由于 Si 元素能够增强 DLC 薄膜的热稳定性, 在滑动过程中, 形成含 Si 的润滑层, 进一步减小了摩擦系数^[61]。

N 元素掺杂也能增强 DLC 薄膜的热稳定性, 这主要是由于 N 原子和 C 原子形成强共价键, 在退火过程中, 减少了 sp^3 杂化键的转变。过渡金属 Ti 元素掺入 DLC 薄膜后, 形成的 TiC 纳米晶可以作为扩散势垒, 抑制氧侵蚀以及向基体的扩散, 增强薄膜的热稳定性。Dai 等人^[62,63]通过 HiPIMS 的方法, 在 DLC 薄膜中掺入 Cr、Al 和 Si 三种元素, 在 500 °C 下, 薄膜依然保持高的 sp^3 杂化键, 热稳定性增强 (图 7a)。

除了以上几种元素, 在 DLC 薄膜中掺入 F、Cr、W、Mo 等元素, 也可以提高 DLC 薄膜的热稳定性。Xue 等人^[64]发现, 在 200 °C 时, 未掺杂 Cr 元素的 DLC 薄膜的摩擦系数为 0.41; 在 400 °C 下, 掺杂 Cr 元素的 DLC 薄膜的摩擦系数 (0.35) 更小。但也有研究表明, 掺杂 Cr 元素后, 薄膜的摩擦寿命会缩短^[65]。在 400 °C 下, Mo 掺杂 DLC 薄膜 (Mo 为 3.8%) 的摩擦系数从未掺杂薄膜的 0.9 下降至 0.19, 如图 7b 所示。在高温摩擦条件下, 金属掺杂 DLC 薄膜的 sp^2 杂化键含量增加, 薄膜表面形成石墨结构, 可有效减小摩擦力。

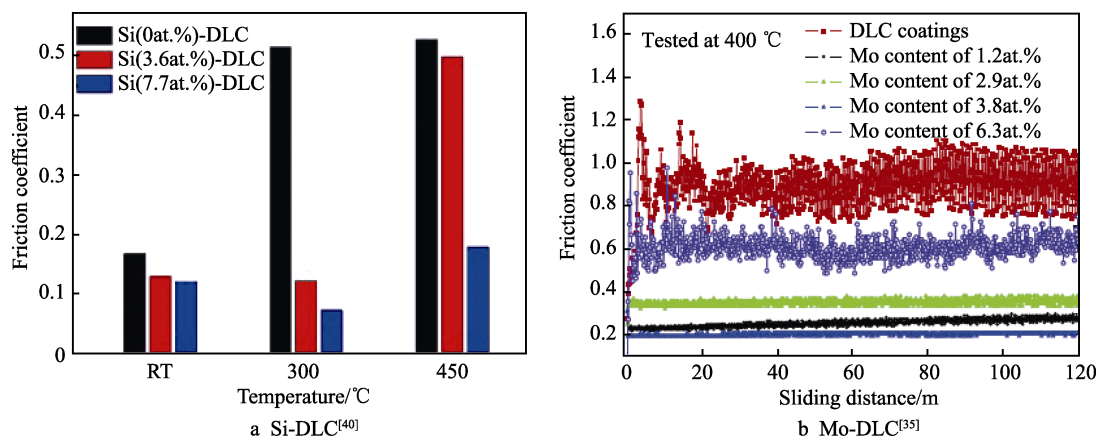


图 7 掺杂 DLC 薄膜高温摩擦学性能

Fig. 7 Tribological properties of doped DLC films at high temperature

3.3 不同湿度下的摩擦学性能

在大气环境下, 湿度对 DLC 薄膜的摩擦学性能有很大影响。图 8 为不同湿度下 DLC 薄膜的摩擦曲线。不含氢 DLC 薄膜的摩擦系数随湿度的增加而减小, 这是由于空气中的水蒸气和 O_2 能持续钝化 DLC 薄膜表面的悬键, 从而获得稳定的低摩擦系数 (0.05~0.2)。对于含氢 DLC 薄膜, 在干燥气氛下, 具有超低的摩擦系数, 随着湿度的增加, 水分子在接触表面之间引起的偶极作用和毛细力增强, 使接触界面的粘着力增加。此外, 在摩擦化学作用下, 薄膜表

面的 C—H 键断裂, 生成高键能的 C=O 双键, 增加了滑动过程的剪切力, 使摩擦系数增加。

DLC 薄膜的摩擦学性能对湿度极其敏感, 湿度的改变使摩擦系数在很宽的范围内变化, 这限制了 DLC 薄膜的应用。研究表明^[67], 在 DLC 薄膜中掺入 Si、F、B 以及 Ti 等过渡金属元素, 能够降低湿度变化对摩擦系数的影响。当空气的相对湿度在 15%~95% 时, 未掺杂的 DLC 薄膜的摩擦系数变化范围是 0.02~0.5, 掺杂后的 DLC 薄膜的摩擦系数变化范围为 0.03~0.2^[68]。Zhang 等人^[69,70]通过 RF-CVD 的

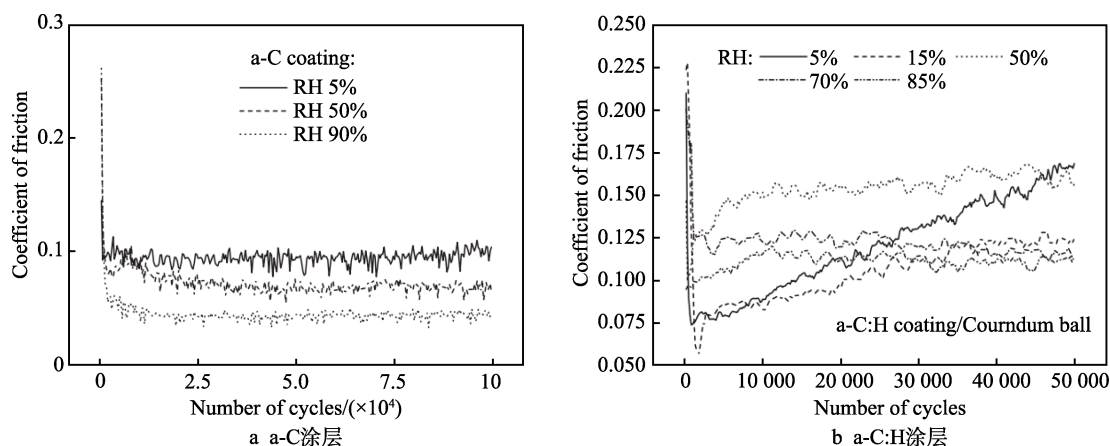
图 8 湿度对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响^[66]

Fig.8 Effects of humidity on tribological properties of DLC films: a) a-C film; b) a-C:H film

方法, 制备了 N、Si 元素共掺杂的 DLC 薄膜, 相比于 Si 掺杂 DLC 薄膜, 有更低的摩擦系数, 而且摩擦系数对环境湿度的敏感性降低。这是由于薄膜中的 C=N 和 C≡N 基团作为强电子受体, 可以降低滑动过程中形成的悬挂键的电子密度和亲核反应性, 从而减小不同湿度条件下的摩擦系数和磨损率。Ti 掺杂 DLC 薄膜的摩擦系数对湿度的敏感性也明显降低, 如图 9 所示。当相对湿度小于 40% 时, 摩擦系数几乎保持不变; 随着相对湿度逐渐升高到 100%, 摩擦系数缓慢增加到 0.03, 但仍远低于含氢 DLC 薄膜在该湿度条件下的摩擦系数^[71]。

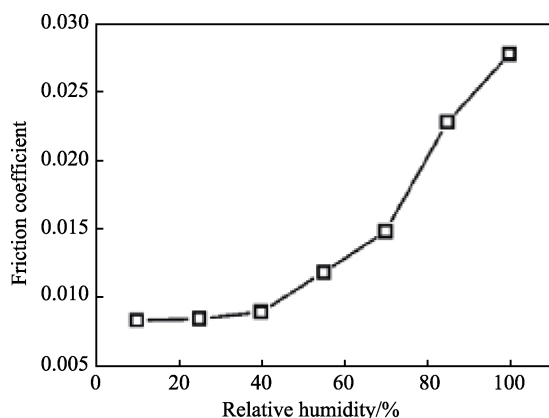
图 9 Ti-DLC 薄膜摩擦系数和相对湿度的关系^[71]

Fig.9 Relationship between coefficient of friction of Ti-DLC films and relative humidity

掺杂不仅能够降低 DLC 薄膜摩擦学性能对湿度的敏感性, 还能提高 DLC 薄膜在空气中的摩擦学性能。适量掺杂 B 元素也能够降低 DLC 薄膜摩擦系数, 摩擦学性能的改善主要是由于在特定湿度条件下, 在对偶材料上形成了完整的石墨转移层, 降低了摩擦系数^[72]。含氟 DLC 薄膜在接触界面形成了静电斥力, 减小了接触界面的粘着力, 而且 F-DLC 薄膜在滑动过程中, 形成转移膜, 能够减小摩擦力^[73]。Al-DLC 薄膜中, 随着 Al 含量的增加, 更多的材料从薄膜表

面转移到对偶材料表面, 形成连续稳定的转移膜, 摩擦系数减小至 0.025, 磨损率增加^[74]。除此之外, W、Al 共掺杂的 DLC 薄膜在滑动接触界面处形成致密连续的石墨膜, 摩擦系数低至 0.05, 而掺杂单一元素 W 的 DLC 薄膜的摩擦系数为 0.12^[27]。Wang 等人^[22]的研究表明, 当 Al/Ti 比为 3.0 时, Al、Ti 共掺杂 DLC 薄膜的摩擦系数为 0.06, 磨损率为 $4.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

并不是所有掺杂元素对 DLC 薄膜的摩擦学性能都有正面影响。铜掺入 DLC 薄膜后, 摩擦系数随铜含量增加而逐渐增大, 并伴随着明显的波动, 磨损轨迹的宽度变宽, 含铜 DLC 薄膜的磨损更为严重^[75]。N 掺杂对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响还存在争议。Witit 等人^[76]认为, 掺杂 N 元素后形成 CN_x 化合物, 摩擦系数增大, 薄膜的摩擦机理已不再是 DLC 薄膜的经典理论, 但也有研究表明 N-DLC 薄膜摩擦系数减小^[77,78]。陈青云等人^[78]利用直流磁控溅射技术制备梯度 N 掺杂的 DLC 薄膜, 相比普通 N 掺杂 DLC 薄膜, 有更好的摩擦学性能。

4 总结及展望

DLC 薄膜拥有高硬度、低摩擦的独特性能, 可广泛应用于各行各业, 但 DLC 薄膜的应用仍受到内应力大、热稳定性差、摩擦学性能对环境敏感等问题的制约, 寻找合适的解决方法具有极其重要的意义。元素掺杂使 DLC 薄膜有独特的微观结构和优异的性能, 为 DLC 薄膜的应用提供了巨大空间。从现有的研究成果可见, 掺杂 DLC 薄膜的微观结构和性能受到掺杂元素的种类和含量的影响, 金属以原子溶解、单质纳米晶或金属碳化物纳米晶的形式分布于非晶基体中, 非金属元素主要以原子溶解形式溶于非晶基体。在真空环境条件下使用的 DLC 薄膜, 掺入 S、Ag 元素能够有效减小摩擦系数; B、N、F、Si 或过渡金属的掺入, 能够提高 DLC 薄膜的热稳定性, 拓宽 DLC 薄膜的使用温度范围; Si、F、B 以及 Ti 等过

渡金属元素的掺入,能够降低 DLC 薄膜对湿度的敏感性。掺杂使 DLC 薄膜在不同工况下都能保持较低的摩擦系数,具有广阔的应用前景和推广价值。

目前,掺杂 DLC 薄膜以单元素掺杂为主,制备工艺简单,技术相对成熟。但是,单元素掺杂一般只能提高 DLC 薄膜的一种性能,如钛掺杂能够降低 DLC 薄膜对湿度的敏感性,当 Ti 元素含量较少时,薄膜的硬度和 sp^3 杂化键含量都有所降低,掺入较多 Ti 元素时,形成 TiC 纳米晶,虽然硬度增加,但摩擦系数和磨损率都增加。如何在降低薄膜硬度和 sp^3 杂化键含量的前提下提高 DLC 薄膜摩擦学性能,是一项重要课题。多元素掺杂的 DLC 薄膜,结合了不同掺杂元素之间的特性,使 DLC 薄膜兼具良好的力学性能和摩擦学性能,是一种研发高性能 DLC 薄膜的新思路。当前,改善 DLC 薄膜性能的方法还有梯度薄膜、多层薄膜、增加过渡层等,如何将这些方法联合应用,制备多用途高性能 DLC 薄膜,是另一种研究思路,有待进一步的研究与发展。

相信随着不断地深入研究,能够进一步降低 DLC 薄膜在不同环境下的摩擦系数,改善机械传动效率,可以预见未来 DLC 薄膜在传统机械工程和微纳机械系统领域有巨大的应用前景。

参考文献:

- [1] 郑泉水, 欧阳稳根, 马明, 等. 超润滑: “零”摩擦的世界[J]. 科技导报, 2016, 34(9): 12-26.
ZHENG Quan-shui, OUYANG Wen-gen, MA Ming, et al. Superlubricity: The world of "zero" friction[J]. Science & technology review, 2016, 34(9): 12-26.
- [2] ZHANG S, YAN M, YANG Y, et al. Excellent mechanical, tribological and anti-corrosive performance of novel Ti-DLC nanocomposite thin films prepared via magnetron sputtering method[J]. Carbon, 2019, 151: 136-147.
- [3] DHANDAPANI V S, KANG K M, SEO K J, et al. Enhancement of tribological properties of DLC by incorporation of amorphous titanium using magnetron sputtering process[J]. Ceramics international, 2019, 45(9): 11971-11981.
- [4] AL MAHMUD K A H, KALAM M A, MSAJUKI H H, et al. An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology[J]. Critical reviews in solid state and materials sciences, 2015, 40(2): 90-118.
- [5] 熊礼威, 彭环洋, 张莹, 等. 类金刚石薄膜的摩擦学性能及其应用[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 80-88.
XIONG Li-wei, PENG Huan-yang, ZHANG Ying, et al. Tribological properties and application of diamond-like carbon film[J]. Surface technology, 2016, 45(1): 80-88.
- [6] ZAHID R, MASJUKI H H, VARMAN M, et al. Influence of intrinsic and extrinsic conditions on the tribological characteristics of diamond-like carbon coatings: A review[J]. Journal of materials research, 2016, 31(13): 1814-1836.
- [7] ZHANG S, BUI X L, LI X. Thermal stability and oxidation properties of magnetron sputtered diamond-like carbon and its nanocomposite coatings[J]. Diamond & related materials, 2006, 15(4-8): 972-976.
- [8] LAUMER J, O'LEARY S K. An adhesion analysis of thin carbon films deposited onto curved and flat Ti6Al4V substrates using rf magnetron sputtering and plasma enhanced chemical vapor deposition techniques[J]. Journal of materials science-materials in electronics, 2019, 30(5): 5185-5193.
- [9] IN J H, KIM Y B, HWANG Y, et al. Control of residual stress of tetrahedral amorphous carbon thin film deposited on dielectric material by filtered cathodic vacuum arc source by using mid-frequency pulse bias voltage[J]. Surface and coatings technology, 2018, 349: 909-916.
- [10] XU S, LI X, HUANG M, et al. Stress reduction dependent on incident angles of carbon ions in ultrathin tetrahedral amorphous carbon films[J]. Applied physics letters, 2014, 104(14): 141908.
- [11] CAO H, QI F, OUYANG X, et al. Effect of Ti transition layer thickness on the structure, mechanical and adhesion properties of Ti-DLC coatings on aluminum alloys[J]. Materials, 2018, 11(9): 1742.
- [12] RISMANI E, YEO R, SINHA S K, et al. Developing an (Al,Ti) N_xC_y interlayer to improve the durability of the ta-C coating on magnetic recording heads[J]. Tribology letters, 2013, 50(2): 233-243.
- [13] KANG S, LIM H P, LEE K. Effects of TiCN interlayer on bonding characteristics and mechanical properties of DLC-coated Ti-6Al-4V ELI alloy[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2015, 53: 13-16.
- [14] 马国佳, 张华芳, 武洪臣, 等. 类金刚石膜 Ti,Zr 掺杂对 DLC 性能的影响[J]. 材料工程, 2009(S1): 77-79.
MA Guo-jia, ZHANG Hua-fang, WU Hong-chen, et al. Influence of Ti and Zr doping on properties of DLC[J]. Journal of materials engineering, 2009(S1): 77-79.
- [15] ERDEMIR A, ERYILMAZ O. Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry[J]. Friction, 2014, 2(2): 140-155.
- [16] SUTTON D C, LIMBERT G, STEWART D, et al. The friction of diamond-like carbon coatings in a water environment[J]. Friction, 2013, 1(3): 210-221.
- [17] AISENBERG S, CHABOT R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon[J]. Journal of vacuum science & technology, 1971, 42(7): 2953-2958.
- [18] JONES D I, STEWART A D. Properties of hydrogenated amorphous carbon films and the effects of doping[J]. Philosophical magazine B, 1982, 46(5): 423-434.
- [19] TÖWE M, BENNDORF C. Titanium containing DLC coatings from a PACVD process using titanium (IV) isopropylate as a precursor[J]. Diamond and related materials, 2000, 9(3-6): 811-814.
- [20] ZHANG P, TAY B K, YU G Q, et al. Surface energy of metal containing amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc[J]. Diamond and related

- materials, 2004, 13(3): 459-464.
- [21] ENDRINO J L, HORWAT D, GAGO R, et al. Electronic structure and conductivity of nanocomposite metal (Au, Ag, Cu, Mo)-containing amorphous carbon films[J]. Solid state sciences, 2009, 11(10): 1742-1746.
- [22] ZHOU Y, GUO P, SUN L L, et al. Microstructure and property evolution of diamond-like carbon films co-doped by Al and Ti with different ratios[J]. Surface & coatings technology, 2019, 361: 83-90.
- [23] JELINEK M, ZEMEK J, VANDROVCOVA M, et al. Bonding and bio-properties of hybrid laser/magnetron Cr-enriched DLC layers[J]. Materials science and engineering: C, 2016, 58: 1217-1224.
- [24] CAI Y, WANG R Y, LIU H D, et al. Investigation of (Ti:N)-DLC coatings prepared by ion source assisted cathodic arc ion-plating with varying Ti target currents[J]. Diamond and related materials, 2016, 69: 183-190.
- [25] WU Y M, MA L Q, ZHOU S G, et al. Effect of methane flow rate on microstructure and tribological properties of (Cu,Ce)/Ti co-doped DLC films fabricated via reactive magnetron sputtering technology[J]. Materials research express, 2018, 5(7): 076405.
- [26] WANG A Y, LEE K R, AHN J P, et al. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1826-1832.
- [27] ZHOU S G, WANG L P, WANG S C, et al. Comparative study of simplex doped nc-WC/a-C and duplex doped nc-WC/a-C(Al) nanocomposite coatings[J]. Applied surface science, 2011, 257(15): 6971-6979.
- [28] KONG C C, GUO P, SUN L L, et al. Tribological mechanism of diamond-like carbon films induced by Ti/Al co-doping[J]. Surface & coatings technology, 2018, 342: 167-177.
- [29] 周永, 柯培玲, 孔翠翠, 等. Ti/Al 过渡层对共掺杂类金刚石薄膜性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 268-275.
- ZHOU Yong, KE Pei-ling, KONG Cui-cui, et al. Effect of Ti/Al transition layer on properties of Co-doped diamond-like carbon films[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 268-275.
- [30] DAI W, WANG A. Deposition and properties of Al-containing diamond-like carbon films by a hybrid ion beam sources[J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509(13): 4626-4631.
- [31] 陈旺寿, 朱嘉琦, 韩杰才, 等. X 光电子谱辅助 Raman 光谱表征 N 含量对非晶金刚石薄膜的结构影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 268-272.
- CHEN Wang-shou, ZHU Jia-qi, HAN Jie-cai, et al. XPS and Raman spectral analysis of nitrogenated tetrahedral amorphous carbon(ta-C:N) films with different nitrogen content[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2009, 29(1): 268-272.
- [32] RONNING C, BUTTNER M, VETTER U, et al. Ion beam deposition of fluorinated amorphous carbon[J]. Journal of applied physics, 2001, 90(8): 4237-4245.
- [33] 韩潇. 多层四面体非晶碳作为红外保护膜的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- HAN Xiao. Preparation and investigation of multilayer tetrahedral amorphous carbon films for infrared protection coatings[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [34] BOOTKUL D, SAENPHINIT N, SUPSERMPOL B, et al. Synthesis of Ti-doped DLC film on SS304 steels by Filtered Cathodic Vacuum Arc(FCVA) technique for tribological improvement[J]. Applied surface science, 2014, 310: 293-299.
- [35] TANG X S, WANG H J, FENG L, et al. Mo doped DLC nanocomposite coatings with improved mechanical and blood compatibility properties[J]. Applied surface science, 2014, 311: 758-762.
- [36] GU K M, ZHENG Y, LUO J X, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of DLC/Cu-DLC/W-DLC composite films on SUS304 stainless steel substrates[J]. Materials research express, 2019, 6(8): 086406.
- [37] ZOU Y S, WANG Q M, DU H, et al. Structural characterization of nitrogen doped diamond-like carbon films deposited by arc ion plating[J]. Applied surface science, 2005, 241(3-4): 295-302.
- [38] SAVCHENKO D, VORLIČEK V, PROKHOROV A, et al. Raman and EPR spectroscopic studies of chromium-doped diamond-like carbon films[J]. Diamond and related materials, 2018, 83: 30-37.
- [39] 代明江. 类金刚石薄膜掺杂作用机理及其摩擦学性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- DAI Ming-jiang. Mechanism and tribological behavior of doped diamond-like carbon films[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [40] ZHANG T F, WAN Z X, DING J C, et al. Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films[J]. Applied surface science, 2018, 435: 963-973.
- [41] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- XUE Qun-ji, WANG Li-ping. Diamond-like carbon-based thin films [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [42] DONNET C, ERDEMIR A. Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007.
- [43] ZEHNDER T, SCHWALLER P, MUNNIK F, et al. Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering[J]. Journal of applied physics, 2004, 95(8): 4327-4334.
- [44] ZHANG L, MA G J, LIN G Q, et al. Influences of nitrogen flow rate on the structures and properties of Ti and N co-doped diamond-like carbon films deposited by arc ion plating[J]. Chinese physics B, 2014, 23(4): 048102.
- [45] 于大洋, 马胜歌, 张以忱, 等. 非平衡磁控溅射结合电弧离子镀制备掺杂 DLC 硬质膜性能研究[J]. 中国表面工程, 2006, 19(6): 43-46.
- YU Da-yang, MA Sheng-ge, ZHANG Yi-chen, et al. The

- properties of DLC hard film prepared by combining unbalanced magnetron sputtering with arc plating[J]. China surface engineering, 2006, 19(6): 43-46.
- [46] GUO C Q, PEI Z L, FAN D, et al. Microstructure and tribomechanical properties of (Cr,N)-DLC/DLC multilayer films deposited by a combination of filtered and direct cathodic vacuum arcs[J]. Diamond and related materials, 2015, 60: 66-74.
- [47] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. Journal of chemical physics, 2010, 132(15): 154104.
- [48] 吴忠振, 田修波, 程思达, 等. 高结晶度 CrN 纳米粒子掺杂的 DLC 薄膜的显微结构及力学性能[J]. 金属学报, 2012, 48(3): 29-34.
- WU Zhong-zhen, TIAN Xiu-bo, CHENG Si-da, et al. Microstructure and mechanical properties of DLC films doped with high crystallinity crn nanoparticles[J]. Acta metallurgica sinica, 2012, 48(3): 29-34.
- [49] FONTAINE J, DONNET C, GRILL A, et al. Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films[J]. Surface and coatings technology, 2001, 146-147: 286-291.
- [50] MOOLSRADOO N, WATANABE S. Modification of tribological performance of DLC films by means of some elements addition[J]. Diamond & related materials, 2010, 19(5): 525-529.
- [51] ZHANG R, ZHAO J, YANG Y, et al. Understanding the friction behavior of sulfur-terminated diamond-like carbon films under high vacuum by first-principles calculations[J]. Current applied physics, 2018, 18(3): 317-323.
- [52] TSUBOTA T, KURATSU K, MURAKAMI N, et al. Attempt of deposition of Ag-doped amorphous carbon film by Ag-cathode DC plasma with CH₄ flow[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2015, 15(6): 4619-4631.
- [53] WANG C F, SHI-YUNG C, CHANG Y C, et al. Microstructures and properties of Ag-DLC films prepared by magnetron reactive sputtering[J]. Materials science & engineering of powder metallurgy, 2014, 19(1): 108-115.
- [54] ABDOLGHADERI S, ASTINCHAP B, SHAFIEKHANI A. Electrical percolation threshold in Ag-DLC nanocomposite films prepared by RF-sputtering and RF-PECVD in acetylene plasma[J]. Journal of materials science materials in electronics, 2016, 27(7): 6713-6720.
- [55] WANG F, WANG L P, XUE Q J. Fluorine and sulfur co-doped amorphous carbon films to achieve ultra-low friction under high vacuum[J]. Carbon, 2016, 96: 411-420.
- [56] LIU X Q, HAO J Y, XIE Y T. Silicon and aluminum doping effects on the microstructure and properties of polymeric amorphous carbon films[J]. Applied surface science, 2016, 379: 358-366.
- [57] LIU X Q, HAO J Y, YANG J, et al. Preparation of superior lubricious amorphous carbon films co-doped by silicon and aluminum[J]. Journal of applied physics, 2011, 110(5): 053507.
- [58] LIU X Q, YANG J, HAO J Y, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of Si and Al co-doped hydrogenated amorphous carbon films deposited at various bias voltages[J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(19-20): 4119-4125.
- [59] HILBERT J, MANGOLINI F, MCCLIMON J B, et al. Si doping enhances the thermal stability of diamond-like carbon through reductions in carbon-carbon bond length disorder[J]. Carbon, 2018, 13: 72-78.
- [60] BYSTRZYCKA E, PROWIZOR M, PIWONSKI I, et al. The effect of fluoroalkylsilanes on tribological properties and wettability of Si-DLC coatings[J]. Materials research express, 2018, 5(3): 036411.
- [61] TANAKA I, NAKANO T, KOUSAKA H, et al. Tribological behavior of unlubricated sliding between a steel ball and Si-DLC deposited by ultra-high-speed coating employing an MVP method[J]. Surface & coatings technology, 2017, 332: 128-134.
- [62] DAI W, KWON S H, WANG Q M, et al. Influence of frequency and C₂H₂ flow on growth properties of diamond-like carbon coatings with AlCrSi co-doping deposited using a reactive high power impulse magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2018, 647: 26-32.
- [63] DAI W, GAO X, LIU J M, et al. Microstructure, mechanical property and thermal stability of diamond-like carbon coatings with Al, Cr and Si multi-doping[J]. Diamond and related materials, 2016, 70: 98-104.
- [64] ZOU C W, WANG H J, FENG L, et al. Effects of Cr concentrations on the microstructure, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings[J]. Applied surface science, 2013, 286: 137-141.
- [65] AMANOV A, WATABE T, TSUBOI R, et al. Fretting wear and fracture behaviors of Cr-doped and non-doped DLC films deposited on Ti-6Al-4V alloy by unbalanced magnetron sputtering[J]. Tribology international, 2013, 62: 49-57.
- [66] LIU E, DING Y F, LI L, et al. Influence of humidity on the friction of diamond and diamond-like carbon materials[J]. Tribology international, 2007, 40(2): 216-219.
- [67] RUBIO-ROY M, CORBELLA C, BERTRAN E, et al. Effects of environmental conditions on fluorinated diamond-like carbon tribology[J]. Diamond and related materials, 2009, 18(5-8): 923-926.
- [68] GILMORE R, HAUERT R. Control of the tribological moisture sensitivity of diamond-like carbon films by alloying with F, Ti or Si[J]. Thin solid films, 2001, 398(1): 199-204.
- [69] CHEN T, WU X Y, GE Z, et al. Achieving low friction and wear under various humidity conditions by co-doping nitrogen and silicon into diamond-like carbon films[J]. Thin solid films, 2017, 638: 375-382.
- [70] 吴行阳, 陈腾, 葛宙, 等. 不同湿度条件下 N、Si 共掺杂 DLC 膜的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(4): 501-509.
- WU Xing-yang, CHEN Teng, GE Zhou, et al. Tribological properties of n and Si co-doped DLC films under different humidity conditions[J]. Tribology, 2017, 37(4): 501-509.

- [71] ZHAO F, LI H, JI L, et al. Ti-DLC films with superior friction performance[J]. *Diamond and related materials*, 2010, 19(4): 342-349.
- [72] HE D, SHANG L, LU Z, et al. Tailoring the mechanical and tribological properties of B₄C/a-C coatings by controlling the boron carbide content[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 329: 11-18.
- [73] SUNG J C, KAN M C, SUNG M. Fluorinated DLC for tribological applications[J]. *International journal of refractory metals & hard materials*, 2009, 27(2): 421-426.
- [74] XU W, LIN S, DAI M, et al. Effects of bias voltage on the microstructure and properties of Al-doped hydrogenated amorphous carbon films synthesized by a hybrid deposition technique[J]. *Vacuum*, 2018, 154: 159-166.
- [75] REN N, ZHAO D C, MA Z J, et al. Study on the mechanical properties of DLC thin films doped with Cu[J]. *Key engineering materials*, 2013, 589: 411-415.
- [76] JANCHOCKTAWEE W, RACHPECH V, WANNASIN J. Comparison of DLC and N-doped DLC synthesized by RF-PECVD[J]. *Advanced materials research*, 2014, 893: 528-532.
- [77] CHEN J, JI P, JIN C, et al. The properties of N-doped diamond-like carbon films prepared by helicon wave plasma chemical vapor deposition[J]. *Plasma science and technology*, 2019, 21(2): 025502.
- [78] ZENG C, CHEN Q Y, XU M, et al. Enhancement of mechanical, tribological and morphological properties of nitrogenated diamond-like carbon films by gradient nitrogen doping[J]. *Diamond and related materials*, 2017, 76: 132-140.

(上接第 122 页)

- [53] LU Xiao-bin, KHONSARI M M. An experimental Investigation of dimple effect on the stribeck curve of journal bearings[J]. *Tribology letters*, 2007, 27: 169-176.
- [54] ZHANG Z, AN M. Modeling of directional friction on a fully lubricated surface with regular anisotropic asperities[J]. *Meccanica*, 2011, 46(3): 535-545.
- [55] SORIN-CRISTIAN V, FOWELL M T, MATTSSON L, et al. The effects of laser surface texture applied to internal combustion engine journal bearing shells—An experimental study[J]. *Tribology international*, 2019(2): 317-327.
- [56] SINANOĞLU C, NAIR F, KARAMIŞ M B. Effects of shaft surface texture on journal bearing pressure distribution[J]. *Journal of materials processing technology*, 2005, 168(2): 344-353.
- [57] ISHIZAKI T, SAITO N, TAKAI O. Correlation of cell adhesive behaviors on superhydrophobic, superhydrophilic, and micropatterned superhydrophobic/superhydrophilic surfaces to their surface chemistry[J]. *Langmuir*, 2010, 26: 8147-8154.
- [58] PIRET G, GALOPIN E, COFFINIER Y, et al. Culture of mammalian cells on patterned superhydrophilic/superhydrophobic silicon nanowire arrays[J]. *Soft matter*, 2011, 7(18): 8642-8649.
- [59] GEYER F L, UEDA E, LIEBEL U, et al. Superhydrophobic-superhydrophilic micropatterning: Towards genome-on-a-chip cell microarrays[J]. *Angewandte chemie*, 2011, 50(36): 8424-8427.
- [60] WEN L, WEAVER J C, LAUDER G V. Biomimetic shark skin: Design, fabrication and hydrodynamic function[J]. *Journal of experimental biology*, 2014, 217(10): 1656-1666.
- [61] BIXLER G D, BHUSHAN B. Fluid drag reduction and efficient self-cleaning with rice leaf and butterfly wing bioinspired surfaces[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 7685-7710.

(上接第 147 页)

- [87] TIAN Jia-yu, XU Peng, LIU Qi-bin. Effects of stress-induced solid phase transformations on residual stress in laser cladding a Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy coating[J]. *Materials & design*, 2020, 193: 108824.
- [88] 孙德平, 苑海超, 鞠恒. Fe-Mn-Si 记忆合金激光熔覆层残余应力的数值模拟[J]. *热加工工艺*, 2020, 49(16): 114-117.
- SUN De-ping, YUAN Hai-chao, JU Heng. Numerical simulation of residual stress in Fe-Mn-Si memory alloy laser cladding layer[J]. *Hot working technology*, 2020, 49(16): 114-117.
- [89] 刘晓东, 姜洪雷, 谢蒙. Q345 钢激光熔覆的残余应力分析[J]. *金属热处理*, 2020, 45(3): 226-230.
- LIU Xiao-dong, JIANG Hong-lei, XIE Meng. Analysis on residual stress of Q345 steel in laser cladding process[J]. *Heat treatment of metals*, 2020, 45(3): 226-230.
- [90] LI Chang, YU Zhi-bin, GAO Jing-xiang, et al. Numerical simulation and experimental study of cladding Fe60 on an ASTM 1045 substrate by laser cladding[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 357: 965-977.
- [91] GAO Jia-li, WU Cheng-zu, LIANG Xu-dong, et al. Numerical simulation and experimental investigation of the influence of process parameters on gas-powder flow in laser metal deposition[J]. *Optics and laser technology*, 2020, 125: 106009.
- [92] 张健, 张津超, 潘晓铭, 等. 宽带光束与同轴粉末流耦合规律及熔覆层成形特征[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(5): 141-149.
- ZHANG Jian, ZHANG Jin-chao, PAN Xiao-ming, et al. Coupling rules between broadband beam and coaxial powder flow and forming characteristics of cladding[J]. *China surface engineering*, 2017, 30(5): 141-149.