

调制比对 HiPIMS 制备多层 DLC 薄膜 耐腐蚀性能的影响^{*}

贾昆鹏 王 雪 徐 锋 施莉莉 赵延超 左敦稳
(南京航空航天大学机电学院 南京 210016)

摘要: 为获得具备优异耐腐蚀性能的一类金刚石(DLC)涂层,采用高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)在硅片表面制备软(低 sp^3 含量)硬(高 sp^3 含量)交替多层类金刚石薄膜,探究调制比对薄膜耐腐蚀性能的影响。采用XPS、四探针电阻仪、轮廓仪对薄膜成分、电阻率、残余应力进行检测分析,通过电化学测试获得多层DLC薄膜的极化曲线。结果表明:相较于低衬底偏压(-25 V)下沉积的纯软DLC薄膜,高衬底偏压(-75 V)下沉积的纯硬DLC薄膜 sp^3 含量明显升高;纯软薄膜电阻率为 $100.53\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$,纯硬DLC薄膜电阻率高达 $1585.21\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$,电阻率随着硬膜厚度的增加而增加;薄膜中残余应力随着调制比(软:硬)的减小而上升,纯硬DLC薄膜残余应力为 0.943 GPa ,而纯软薄膜残余应力仅为 0.095 GPa 。电化学试验结果显示,调制比为1:2的多层DLC薄膜自腐蚀电位为 -0.014 V ,自腐蚀电流密度为 $36.6\text{ nA}/\text{cm}^2$,具有相对最佳的耐腐蚀性能。

关键词: DLC薄膜;软硬交替;调制比;电阻率;残余应力;耐腐蚀性

中图分类号: TG174

Effects of Modulation Ratio on Corrosion Resistance of Multilayer DLC Films Prepared by HiPIMS

JIA Kunpeng WANG Xue XU Feng SHI Lili ZHAO Yanchao ZUO Dunwen
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to obtain diamond-like carbon (DLC) coatings with excellent corrosion resistance, soft (low sp^3 content) and hard (high sp^3 content) alternating multilayer DLC films were prepared on silicon wafers by high power pulsed magnetron sputtering (HiPIMS), and the influence of modulation ratio on the corrosion resistance of the films was investigated. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), four-probe resistance meter and surface profilometer were used to test composition, resistivity and residual stress of films. The polarization curve of the multi-layer DLC film were obtained through electrochemical experiment tests to study the effects of modulation ratio on the corrosion resistance of the films. Results show that compared with the low bias voltage (-25 V), the sp^3 content of the DLC film deposited under high bias voltage (-75 V) is significantly increased. The resistivity of pure soft film is $100.53\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$, and the resistivity of pure hard DLC film was as high as $1585.21\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$, the resistivity increased with the increase of the hard film thickness. The residual stress in the film increased with the modulation ratio (soft:hard) decreased. Electrochemical experimental results show that the self-corrosion potential of the multilayer DLC film with a modulation ratio of 1:2 is -0.014 V , the self-corrosion current density is $36.6\text{ nA}/\text{cm}^2$, and the multilayer DLC film has relatively optimal corrosion resistance. Results show that the alternating hard and soft multilayer structure can effectively reduce the residual stress in DLC films, the DLC films with excellent corrosion resistance can be obtained by reasonably adjusting the multilayer structure of films and the sp^3 content in the films.

Keywords: DLC film; soft and hard alternation; modulation index; resistivity; residual stress; corrosion resistance

^{*} 国家自然科学基金(51575269)、国家自然科学基金联合基金(U20A20293)和研究生创新基地开放基金立项(kfj20190509)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation (51575269), Joint Fund of National Natural Science Foundation of China (U20A20293), and Open Fund for Postgraduate Innovation Bases (kfj20190509).

20210108 收到初稿, 20210322 收到修改稿

0 前言

类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 薄膜是一种含有 sp^3 键和 sp^2 键的非晶碳膜^[1], 集高硬度、低摩擦因数、耐磨损、耐腐蚀等优异性能于一体, 近些年来深受广大研究者关注^[2-3]。DLC 薄膜具有良好的化学惰性和高电阻率, 可以有效阻挡腐蚀介质的渗透, 保护基底材料, 大幅提高材料在腐蚀介质中的使用寿命^[4-5]。

DLC 薄膜的耐腐蚀性能主要由薄膜电阻率、致密度以及薄膜与基底之间的结合强度来决定^[6]。薄膜中的 sp^3 杂化碳原子使其具有高电阻率, 但随着 sp^3 含量的升高, 薄膜内应力增大, 致使薄膜与基底之间的结合强度减弱, 不利于薄膜耐腐蚀性能的提高。高功率脉冲磁控溅射 (High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 作为一种新兴的低温磁控溅射技术, 与传统直流磁控溅射相比, 靶材离子化率高^[7-9], 且制备出的薄膜结构致密, 结合力良好, 可在一定程度上平衡薄膜中 sp^3 含量和内应力的关系。HASAN 等^[10] 分别使用 HiPIMS 和传统直流磁控溅射制备 TiN 薄膜, 试验发现, HiPIMS 技术制备的薄膜具有更紧致的截面和更光滑的表面, 在 3.5% 的氯化钠溶液中的耐腐蚀性能也明显优于后者。IGA 等^[8] 将 HiPIMS 技术应用于 DLC 薄膜制备, 发现薄膜结构、致密度及膜基结合力较传统直流磁控溅射均明显改善。DLC 薄膜的内应力是薄膜耐腐蚀性能的一大影响因素, 对于内应力的调控一直以来就是 DLC 薄膜研究者关注的热点^[11-12]。NATTHAPHONG 等^[13] 采用直流磁控溅射技术制备出 Ti 掺杂 DLC 薄膜, 检测结果表明纯 DLC 薄膜残余应力明显高于 Ti 掺杂 DLC 薄膜, 且后者有更优异的耐腐蚀性能。合理设计薄膜结构, 同样可以起到降低薄膜内应力的效果, CAI 等^[14] 采用非平衡磁控溅射技术制备梯度偏压 DLC 薄膜, 偏压从 0 增加到 -150 V, 最后测得残余应力为 0.36 GPa, 与 -150 V 恒偏压下测得的 0.88 GPa 相比, 显著下降,

相应的膜基结合力提高 37.5%。LIN 等^[15] 采用非平衡磁控溅射方法沉积总厚度为 600 nm 的软 (低 sp^3 含量)、硬 (高 sp^3 含量) 交替的 DLC 薄膜, 研究不同硬膜比例下残余应力差异, 结果表明, 当硬膜比例从 0 升到 100% 时, 残余应力从 0.5 GPa 上升到 5 GPa, 相应的膜基结合力明显下降。

由先前研究可知^[10-15], HiPIMS 技术可改善薄膜结构, 提高膜基结合力, 软硬交替多层结构可明显降低薄膜内应力。本文将 HiPIMS 技术和薄膜软硬交替结构相结合, 在 Si 衬底上沉积总厚度和调制周期相同, 调制比不同的软硬交替 DLC 薄膜。通过测试薄膜的电阻率、残余应力、电化学性能, 综合分析电阻率、残余应力等因素对 DLC 薄膜耐腐蚀性能的影响。

1 试验准备

1.1 样品制备

采用 HiPIMS 技术在单晶硅 (100) 衬底上沉积软硬交替的 DLC 薄膜, 靶材为 99.999% 纯度的进口石墨靶。试验所需硅片尺寸为 10 mm×10 mm, 用来测量薄膜电阻率和耐腐蚀性能; 5 mm×20 mm, 测量薄膜残余应力。首先将硅片放到 5% 的氢氟酸中超声清洗 10 min, 去除硅片表面氧化层和有机物; 再在去离子水中超声清洗 10 min, 除去表面氢氟酸和反应产物; 最后在水乙醇中超声清洗 10 min, 氩气吹干, 装样。将真空抽至 400 μ Pa 以下后, 通入氩气, 调节气流量和调压阀, 氩气流量为 60 mL/min, 气压稳定在 0.6 Pa。正式沉积之前, 开启阳极源, 调节阳极源功率为 100 W, 衬底偏压为 -200 V, 轰击 20 min, 去除污染物。HiPIMS 电源频率设定为 500 Hz, 占空比 10%, 石墨靶以较低功率预热 5 min, 去除靶表面杂质。沉积 DLC 薄膜时, 靶平均电流设定为 0.4 A, 软层使用 -25 V 衬底偏压, 硬层在 -75 V 衬底偏压下沉积, 薄膜总厚度为 1 050 (± 50) nm, 多层薄膜调制周期均为 350 nm, 具体的调制比和各层厚度见表 1。

表 1 DLC 薄膜的制备方案
Table 1 preparation scheme of DLC films

Sample number	Soft DLC		Hard DLC		Modulation index (Soft:Hard)	Total thickness/nm
	Bias/V	Thickness/nm	Bias/V	Thickness/nm		
M1		1050		0		1 050
M2	-25	700	-75	350	2:1	1 050
M3	(DC)	525	(DC)	525	1:1	1 050
M4		350		700	1:2	1 050
M5		0		1 050		1 050

Note: In Table 1, M1 is pure soft DLC film, M5 is pure hard DLC film, and M2, M3 and M4 are soft and hard alternating DLC films.

1.2 结构表征与耐腐蚀性能分析

采用日本公司生产的 X 射线光电子能谱仪 (XPS, PHI Quantera II) 分析薄膜表面化学成分和化学状态,进而计算薄膜中 sp^3 含量。采用 RTS-8 型四探针电阻仪测量薄膜电阻率,测量过程中为减小试验误差,分别选取三个不同点测量,最后求取平均值。采用曲率法测残余应力,使用轮廓仪 (NanoMap-500LS) 测量薄膜厚度及镀膜后长条硅片的曲率,根据 Stoney 公式计算薄膜残余应力^[16-17]。

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right) \quad (1)$$

式中, σ 为残余应力; E_s 为单晶硅基体的弹性模量,为 180 GPa; ν_s 为单晶硅基体的泊松比,为 0.26; d_s 和 d_f 分别为基体厚度、薄膜厚度,分别为 0.50 mm、1.05 μm ; R_s 和 R_f 分别为镀膜前、镀膜后的基体曲率半径,单位 mm。

通过 CS310H 电化学工作站对薄膜的电化学性能进行评价。腐蚀介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。测试前,样品在腐蚀介质中浸泡,测试样品的开路电位,开路电位基本稳定后进行极化试验。动电位极化测试扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为 -1.5 V ~ 1 V,采样频率 2 Hz。

2 结果与讨论

2.1 薄膜厚度及 XPS 结果与分析

使用 NanoMap-500LS 轮廓仪测量薄膜厚度,几组样品厚度均在 $1\,050 \pm 50$ nm,与设计的薄膜厚度在误差允许范围之内。

XPS 受电子逃逸深度的限制,其测试深度一般在 10 nm 以下^[18],其测量结果只能反映最表层的化学成分和化学状态信息。本文中所用多层类金刚石薄膜最外层均是 -75 V 偏压下制备,因此仅对沉积偏压为 -25 V (M1) 和 -75 V (M5) 条件下制备的单层类金刚石薄膜进行 XPS 分析。

图 1a、1b 分别为沉积偏压 -25 V 和 -75 V 下制备的单层类金刚石薄膜的 XPS 全谱图,图中 3 个明显的强峰,分别对应 C1s、O1s、OKLL (碳的 KLL 俄歇转移峰),结合能分别在 286 eV、532 eV、960~1 030 eV 位置。图谱中表明,薄膜中主要存在 C、O 两种元素,氧元素主要来自于薄膜制备完成后对空气中氧的吸附。由于本文中 XPS 检测主要用于确定薄膜中 sp^2 和 sp^3 杂化键的相对含量,测试之前没有使用氩离子对样品表面进行刻蚀处理,因此有一定量氧的存在。经过分析计算,薄膜表面的 C 元素和 O 元素的相对原子质量分数分别为 85.5% 和 14.5%。

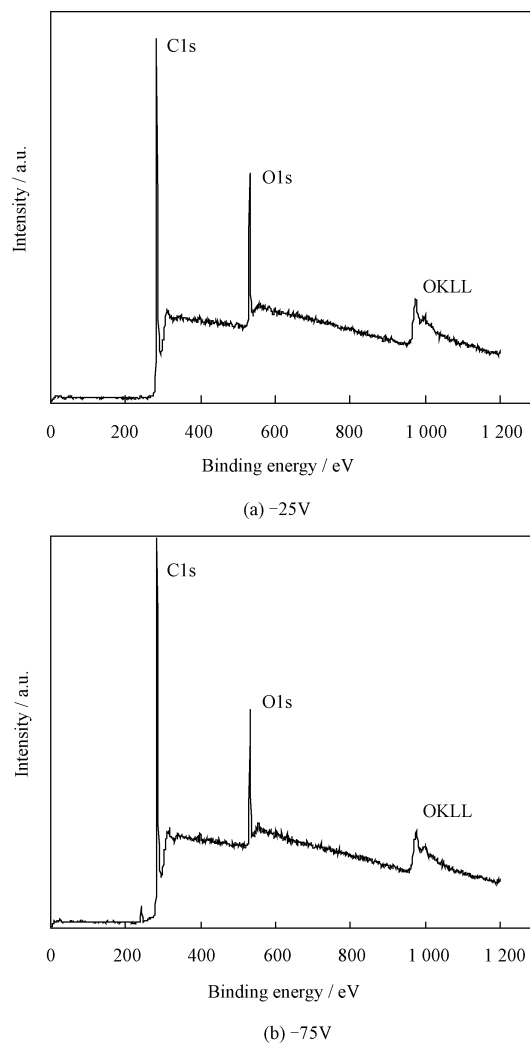


图 1 不同沉积偏压下的 DLC 薄膜 XPS 全谱

Fig. 1 XPS full spectrum of DLC films under different deposition bias voltages

利用 XPSPEAK 软件可将 C1s 峰高斯拟合合成 4 个峰,分别对应于 $sp^2\text{C}=\text{C}$ 、 $sp^3\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 键的峰位。图 2a、2b 分别是 -25 V 和 -75 V 沉积偏压下制备的 DLC 薄膜 C1s 峰高斯分峰拟合图谱,从图中可以看出 $sp^2\text{C}=\text{C}$ 和 $sp^3\text{C}-\text{C}$ 峰的叠加与原始图谱吻合良好,表明 $sp^2\text{C}=\text{C}$ 和 $sp^3\text{C}-\text{C}$ 峰的强弱和位置基本与试验结果相符。C1s 峰的拟合数据如表 2 所示,计算 sp^2 和 sp^3 峰的面积比,即可得到两种杂化键的相对含量。由表 2 中数据可知,当沉积偏压从 -25 V 上升到 -75 V 时,薄膜中 sp^3 含量明显升高。分析认为,偏压升高,到达衬底的离子能量升高,一定范围内高离子能量有利于 sp^3 相的形成^[19]。

2.2 调制比对多层类金刚石电阻率的影响

通过四探针电阻仪测得的单层和多层类金刚石薄膜电阻率数值如表 3 所示。由表 3 可知, M1 样品电阻率最低, M5 样品电阻率最高。根据 XPS 分析

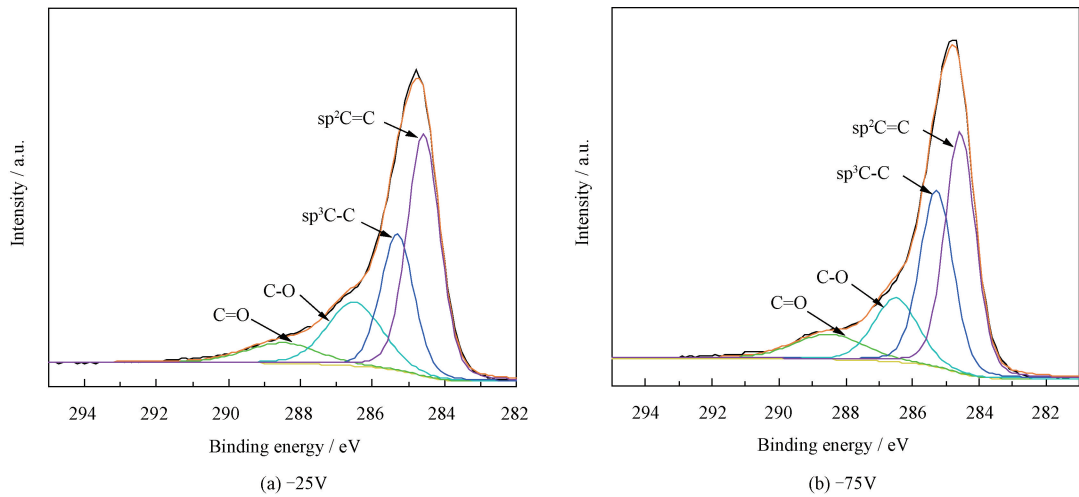


图2 不同沉积偏压下制备的 DLC 薄膜 C1s 峰高斯分峰

Fig. 2 Gaussian splitting of C1s peak of DLC films prepared under different deposition bias voltages

表2 DLC 薄膜 XPS 的 C1s 峰拟合数据

Table 2 C1s peak fitting data of DLC film XPS

Sample number	sp^2 peak		sp^3 peak		sp^3 content/%
	Binding energy/eV	Area/ cm^2	Binding energy/eV	Area/ cm^2	
M1	284.5 ± 0.1	20 337.6	285.3 ± 0.1	11 432.6	36
M5	284.5 ± 0.1	18 182.6	285.2 ± 0.1	14 402.2	44

表3 DLC 薄膜电阻率测量值

Table 3 DLC film resistivity measurements

Sample number	Resistivity/($k\Omega \cdot cm$)
M1	100.53
M2	248.64
M3	300.98
M4	466.34
M5	1 585.21

结果,采用-25 V 偏压沉积的 M1 样品具有较低的 sp^3 杂化键含量,相对应的电阻率也较低;而采用 -75 V 偏压沉积的 M5 样品具有较高的 sp^3 杂化键含量,与之对应的电阻率也较高。M2、M3、M4 样品中,随着高 sp^3 相膜层厚度的增大,电阻率也随之上升。

2.3 调制比对多层类金刚石薄膜残余应力的影响

表4所示为制备的单层、多层类金刚石薄膜的残余应力值,表中显示,纯硬类金刚石薄膜中残余应力远大于多层类金刚石薄膜,这说明多层结构可有效降低薄膜中残余应力。所制备的样品中,单层硬 DLC 薄膜具有最大的残余应力(0.943 GPa),单层软 DLC 薄膜具有最小的残余应力(0.095 GPa),多层 DLC 薄膜残余应力均小于单层硬 DLC 薄膜。这主要源于薄膜中软、硬 DLC 交替的结构,二者组合使得内应力较低的软层充当内应力较高的硬层的应力缓冲层,使多层 DLC 薄膜残余应力得到释

放^[20]。从表4可以看出,多层 DLC 薄膜的残余应力随着调制比(软:硬)的增加而下降,这是因为当调制比较大时,薄膜中的软层厚度较大,对薄膜残余应力的缓冲作用更有效^[21]。此外,多层 DLC 薄膜的调制周期均为 350 nm,薄膜总厚度为 $1\,050 \pm 50$ nm,即软、硬交替三次,薄膜结构中相对多的界面能够允许硬 DLC 层释放更多的应力,所以多层 DLC 薄膜残余应力整体较低。

表4 DLC 薄膜残余应力

Table 4 DLC film residual stress

Sample number	Residual stress/GPa
M1	0.095
M2	0.126
M3	0.272
M4	0.340
M5	0.943

2.4 调制比对多层类金刚石薄膜电化学性能的影响

薄膜动电位极化曲线的测量结果如图3所示,使用 CS310 H 电化学工作站自带的软件对极化曲线进行了拟合,结果如表5所示。一般来说,涂层发生腐蚀时,可以用自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(I_{corr})来定量描述材料的化学稳定性^[22]。其中,自腐蚀电流是从电解液对薄膜材料的腐蚀程度考虑的,即腐蚀电流越小,薄膜的腐蚀速率越慢,表明薄膜耐腐蚀性越强;而腐蚀电位是从材料的腐蚀倾向

考虑的,极化曲线对应的腐蚀电位越负,说明薄膜材料越容易被腐蚀,即薄膜的耐腐蚀性能越差^[6]。

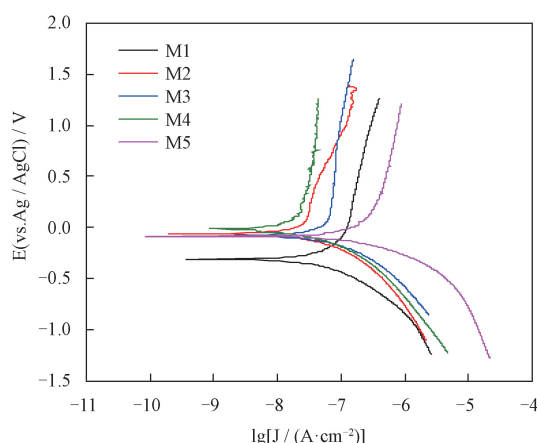


图3 DLC 薄膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 polarization curve of DLC film in 3.5%NaCl solution

由表5可以看出,相对于多层和纯硬 DLC 薄膜,纯软 DLC 薄膜具有最低的自腐蚀电位 (-0.311 V),即有相对最大的腐蚀倾向,同时纯软 DLC 薄膜的自腐蚀电流密度也是相对最高的,为 180.1 nA/cm^2 ,表明电解液对其腐蚀程度较强。这是因为 M1 样品完全采用低偏压 (-25 V) 沉积,薄膜中 sp^2 含量较高,薄膜中 sp^2 杂化键有利于薄膜和腐蚀液的电子迁移和交换,电阻率较低,具有较大的腐蚀倾向,因此耐腐蚀性能也相对较差。表中显示, M5 样品的自腐蚀电位与 M2、M3、M4 样品相差不大,但自腐蚀电流密度远大于这三个样品,这说明该样品不易被腐蚀,可一旦被腐蚀,其腐蚀速率会很高。分析认为, M5 样品的沉积偏压较高, sp^3 含量是这些样品中相对最高的,由前面的测量结果可知电阻率也是最大的。因此,其腐蚀倾向较弱,但同时该样品具有相对最大的残余应力,其膜基结合力相对较差,腐蚀一旦发生,腐蚀产物就会沿着膜基结合弱区迅速扩散,加快腐蚀,因此其具有相对较大的自腐蚀电流密度。对于 M2、M3、M4 样品来说, M4 样品具有最高的自腐蚀电位 -0.014 V 和最低的自腐蚀电流密度 36.6 nA/cm^2 ,具有相对最佳的耐腐蚀性能。由前面的试验结果可知,薄膜的电阻率和残余应力均与薄膜中高 sp^3 含量层厚度成正相关, sp^3 含量越高,薄膜电阻率越高,残余应力越大,过高的残余应力会降低膜基结合强度,不利于薄膜耐腐蚀性能的提升。 M4 样品在拥有较厚的高 sp^3 含量层的同时,具备相应的应力释放层,薄膜整体残余应力不高,使得薄膜中 sp^3 含量与残余应力达到一定的平衡状态,表现出良好的耐腐蚀性能。

表5 单层及多层 DLC 薄膜 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀参数

Table 5 Corrosion Parameters of Single and Multilayer DLC Films in 3.5%NaCl Solution

Sample number	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{nA/cm}^2)$
M1	-0.311	180.1
M2	-0.062	42.1
M3	-0.081	104.5
M4	-0.014	36.6
M5	-0.087	167.5

3 结论

(1) XPS 测试结果表明,相比于低偏压 (-25 V),较高偏压 (-75 V) 下沉积的 DLC 薄膜具有相对较高的 sp^3 杂化键含量,且薄膜电阻率也随着高 sp^3 含量膜层厚度的增加而上升。

(2) 采用软硬交替多层结构可有效降低 DLC 薄膜内应力,薄膜内应力随着硬膜厚度的增加而增加。

(3) 电化学试验结果表明,调制比为 1:2 的多层 DLC 薄膜具有相对最佳的耐腐蚀性能。合理的多层结构使薄膜内应力与 sp^3 含量达到一定的平衡,薄膜在拥有相对较高的电阻率的同时,兼备良好的膜基结合力,有效降低了腐蚀发生的可能性,抑制了腐蚀产物的扩散,表现出优良的耐腐蚀性能。

参 考 文 献

- [1] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 37 (4-6): 129-281.
- [2] 苟成学,王顺花,尚伦霖,等. 类金刚石薄膜在腐蚀介质中的摩擦磨损行为研究[J]. 表面技术, 2019, 48 (10): 172-179. (in Chinese)
GOU C X, WANG S H, SHANG L L, et al. Friction and wear behavior of diamond-like carbon films in corrosive medium[J]. Surface Technology, 2019, 48 (10): 172-179.
- [3] ZHANG S D, YAN M F, 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.
- [4] SHARMA R, BARHAI P K, KUMARI N. Corrosion resistant behaviour of DLC films[J]. Thin Solid Films, 2008, 516 (16): 5397-5403.
- [5] ZHU H K, MA L, LIU N, et al. Improvement in anti-corrosion property of hydrogenated diamond-like carbon film by modifying CrC interlayer[J]. Diamond & Related Materials, 2017, 72: 99-107.
- [6] 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 Q J, WANG L P. Diamond-like carbon-based film material

- [M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)
- [7] GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, LUNDIN D, et al. High power impulse magnetron sputtering discharge [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012, 30(3): 030801.
- [8] IGA K, ODA A, KOUSAKA H, et al. Formation of diamond-like carbon film using high-power impulse magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2019, 672: 104-108.
- [9] 左潇, 孙丽丽, 汪爱英, 等. 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 53-63. (in Chinese)
- ZUO X, SUN L L, WANG A Y, et al. Research progress of amorphous carbon films prepared by high power impulse magnetron sputtering[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(9): 53-63.
- [10] HASAN E, FARIDREZA A, ARASH F A, et al. Microstructural and electrochemical comparison between TiN coatings deposited through HIPIMS and DCMS techniques [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 422-429.
- [11] 陈青云, 施凯敏, 苏敏华, 等. 类金刚石膜研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(3): 119-128.
- CHEN Q Y, SHI K M, SU M H, et al. Research progress of diamond-like carbon films [J]. *Materials Engineering*, 2017, 45(3): 119-128. (in Chinese)
- [12] 彭雅利, 郭朝乾, 林松盛, 等. 综述金属掺杂对类金刚石薄膜结构和性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(15): 826-832.
- PENG Y L, GUO C Q, LIN S S, et al. The effects of metal doping on the structure and properties of diamond-like carbon films are reviewed[J]. *Electroplating and Finishing*, 2019, 38(15): 826-832. (in Chinese)
- [13] NATTHAPHONG K, PAT P, PORNWASA W. Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 471-486.
- [14] CAI J B, WANG X L, BAI W Q, et al. Bias-graded deposition and tribological properties of Ti-contained a-C gradient composite film on Ti6Al4V alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279: 450-457.
- [15] LIN Y Y, ABDUL W Z, ZHOU Z F, et al. Development of diamond-like carbon (DLC) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 320: 7-12.
- [16] LACONTE J, IKER F, JOREZ S, et al. Thin films stress extraction using micromachined structures and wafer curvature measurements [J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, 76(1-4): 219-226.
- [17] CAO H S, QI F G, OUYANG X P, 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). [2021-01-08]. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30223611/>.
- [18] VICKERMAN J C, GILMORE I S. *Surface analysis: the principal techniques* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- [19] AN X K, WU Z Z, LIU L L, et al. High-ion-energy and low-temperature deposition of diamond-like carbon (DLC) coatings with pulsed kV bias [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 365: 152-157.
- [20] XU Z Y, ZHENG Y J, JIANG F, et al. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 207-212.
- [21] WANG S, ZHU J, WANG J, et al. Raman spectroscopy and mechanical properties of multilayer tetrahedral amorphous carbon films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(15): 4906-4909.
- [22] WANG Y, NORTHWOOD D O. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(1): 293-298.

作者简介: 徐锋(通信作者),男,1976 年出生,教授,博士。主要研究方向为超硬涂层工具技术。

E-mail: xufeng@nuaa.edu.cn