

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210324002

元素掺杂对类金刚石薄膜摩擦学性能的影响*

郭培林^{1,2} 贾倩³ 孟树文⁴ 刘广桥^{2,3} 赖振国³ 文欣宇¹ 张斌³

(1. 兰州交通大学材料科学与工程学院 兰州 730070;

2. 兰州城市学院培黎机械工程学院 兰州 730070;

3. 中国科学院兰州化学物理所材料磨损与防护重点实验室 兰州 730000;

4. 中核四〇四有限公司 嘉峪关 735100)

摘要: 类金刚石碳薄膜具有良好的润滑性能,摩擦界面的磨屑或摩擦层结构影响其摩擦行为。掺杂的类金刚石碳薄膜是一个重要类别,其特征是在非晶碳结构中结合不同的元素,改善其力学、摩擦学、电化学等性能。报告了不同非金属及金属元素的掺杂对类金刚石碳薄膜性能的影响,讨论了摩擦学性能随其化学组成和微观结构的变化,尽可能获得其间的一般趋势或相关性,并对元素掺杂类金刚石薄膜的发展进行了展望。

关键词: 类金刚石碳薄膜; 元素掺杂; 磨损; 摩擦; 内应力

中图分类号: TG174;TB321

Effect of Element Doping on the Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films

GUO Peilin¹ JIA Qian³ MENG Shuwen⁴ LIU Guangqiao^{2,3} LAI Zhenguo³
WEN Xinyu¹ ZHANG Bin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Bailie School of Mechanical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China;

3. Key Laboratory of Wear and Protection of Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

4. China National Nuclear Industry Corporation 404, Jiayuguan 735100, China)

Abstract: Diamond-like carbon film has good lubricating properties, and the wear debris or tribo-layer structure at the friction interface affect the friction behavior. Doped diamond-like carbon film is an important category, which is characterized by combining different elements with the structure of amorphous carbon to improve its mechanical, tribological, electrochemical and other properties. The effects of incorporation of different non-metals and metal elements on the mechanical properties of diamond-like carbon films are reported. The tribological properties are discussed to obtain the general trend or correlation based on their chemical composition. Finally, the development of element-doped diamond-like carbon films is prospected.

Keywords: diamond-like carbon films; element doping; wear; friction; internal stress

0 前言

类金刚石碳薄膜(DLC)是一种无定形碳,通常由氢、碳 sp^2 和 sp^3 化轨道组成^[1]。因此,调控 sp^2

键与 sp^3 键的比例可以调控 DLC 薄膜的性能,从而得获得不同工况环境的应用,如在机械和光学领域。DLC 薄膜因其独特的特性,如高耐磨性、低摩擦因数、高硬度、生物相容性和化学惰性等^[2-3]。其摩擦

* 国家自然科学基金(U1737213, 51865025)、甘肃省自然科学基金(18JR3RA218)和兰州市科技计划(2018-4-32)资助项目。

Fund: National Natural Science Foundation of China(U1737213, 51865025), Natural Science Foundation of Gansu Province(18JR3RA218), and Scientific Research Project of Lanzhou Science and Technology Bureau (2018-4-32).

20210324 收到初稿,20210716 收到修改稿

特性对机械系统的效率、耐久性产生了巨大的积极影响,如磁性硬盘、滑动和/或滚动接触轴承、齿轮、机械密封、耐刮擦玻璃、侵入性和可植入性医疗设备、微机电系统等^[4]。

然而,限制薄膜厚度的高压压缩应力是 DLC 薄膜的主要缺点。降低应力的方法之一是在薄膜中引入不同的成分。金属或非金属掺杂是较为常用的手段,可以通过掺杂元素改善 DLC 薄膜粘附性、热稳定性、韧性、硬度和弹性模量^[5-6]。例如具体表现为,异质元素的掺入可以通过调节 DLC 薄膜中 sp^2 、 sp^3 键的比例,降低薄膜内应力,缓解高度交联的碳网络,增强膜基结合力,从而改善薄膜的力学性能。不同于金属掺杂,非金属掺杂与碳膜的作用是复杂的。非金属元素既可以部分取代碳网络中的碳、氢原子,使碳网络发生改变,也可以取代氢原子和碳原子键合,获得更稳定的结构。

本文将以元素掺杂为着手点,探讨不同非金属或金属元素掺入对 DLC 薄膜性能,尤其是其内应力、粘附性及摩擦性能的影响。重点论述双金属及多组元掺杂的协同作用对 DLC 薄膜性能的影响。

1 元素掺杂与内应力

DLC 薄膜的极低磨损率归因于其低的摩擦因数和高硬度的结合。硬度主要与碳的三维网络结构、内应力及存在于薄膜中的各种纳米团簇等因素有关。高 sp^3 杂化键含量意味着高硬度,但也导致了薄膜中碳原子平均配位数相对较高,进而使得 DLC 薄膜的三维网络结构过度约束,从而产生较大的内应力,使其表面易产生裂纹、褶皱甚至脱落^[7]。

薄膜的内应力主要来源于三部分, $\sigma = \sigma_T + \sigma_g + \sigma_m$ 。其中 σ_T 为薄膜从沉积温度向室温冷却过程中的温度变化,由于 DLC 薄膜与基材之间的热膨胀系数不同,从而在 DLC 薄膜内部引起应力; σ_g 为 DLC 薄膜生长过程中由于荷能离子轰击导致 C-C 键长、键角变化,空间网络节点扭曲,从而在 DLC 薄膜内部引起应力,可以通过调节掺杂元素及荷能离子能量进行调控; σ_m 为金属掺杂 DLC 薄膜各组元材质力学性质不匹配引起的 DLC 薄膜内应力,可以通过调节组元种类、数量及分布形态进行调控^[8]。

目前,降低 DLC 薄膜内应力和改善膜基结合力的方法有四种^[9]:第一,选用和 DLC 薄膜热膨胀系数相近的铜(Cu)、硅(Si)、钼(Mo)等材料作为基材,减少 DLC 薄膜的热应力;第二,通过退火处理给予一定的活化能消除 DLC 薄膜沉积过程中产生的缺陷,降低 DLC 薄膜本征应力;第三,掺杂金属或非

金属元素,缓解 sp^3 杂化键的高度交联程度和扭曲变形,改善 DLC 薄膜残余应力;第四,添加过渡层,多层 DLC 复合薄膜和不同金属掺杂 DLC 薄膜的交叠复合。

2 非金属掺杂 DLC 薄膜摩擦学性能的影响因素

非金属元素掺杂是常用的降低内应力和改善膜基结合力的方法之一。较为常见的元素有 S、O、N、H、F、B、P 等^[10-11]。

SHARIFAHMADIAN 等^[12] 通过脉冲直流 PECVD 沉积了 N-DLC,研究了 N 掺杂对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响。薄膜内应力随着薄膜中 N 含量的增加而降低,归因于 N 原子进入碳网络抑制了 sp^3 原子的形成,使 sp^2 键和 N=C 键增加。DLC 薄膜的摩擦因数稳定性随着氮含量的增加而提高,但由于 sp^3 键含量的降低,其硬度降低,DLC 膜的摩擦因数也会增加。

HE 等^[13] 同时溅射 B_4C 和石墨靶材制备了 B_4C 改性的 B-DLC 薄膜。 B_4C 的硬度仅次于金刚石和立方氮化硼,适当的 B_4C 掺入 DLC 薄膜,提高了薄膜的硬度和弹性模量。当掺入量超过 2.92 at. % 时,DLC 薄膜中大量存在的 B-B 键,导致硬度降低。同时在 20% RH 的特定湿度条件下力学性能的增强和石墨化转移膜的形成,使 B-DLC 薄膜具有优异的摩擦学性能。

SHARIFAHMADIAN 等^[14] 在 DLC 薄膜中掺 N, C=N 键的存在减少了碳网络之间的交联程度,并导致薄膜的硬度和内应力降低。通过沉积 N-DLC/DLC 薄膜,可以获得最佳的力学和摩擦性能,以及薄膜与基材之间的适当粘附性。

BOOTKUL 等^[15] 在单晶晶片衬底上沉积了 N-DLC 薄膜。N 掺杂降低了 sp^3 的含量,改善了膜基结合力,摩擦学性能显著提高,而硬度等力学性能降低。

ZHANG N 等^[16] 通过等离子增强化学气相沉积(PECVD)技术沉积 H-DLC 薄膜,并在宽剂量范围内注入 60 keV He 离子(He^+)。低辐照处理在 H-DLC 薄膜改性层中引起了石墨化的结构转变,而石墨的润滑作用而使得摩擦性能提高。H-DLC 薄膜的摩擦因数和磨损率的降低是石墨相变和低粗糙度综合作用的结果。高辐射诱导薄膜表面形成 He 气泡和孔,导致摩擦性能下降。

ZHANG R 等^[17] 使用 PECVD 系统沉积掺 F 和

F/S-DLC 薄膜。掺 F 的 DLC 膜的使用寿命长于 F/S-DLC 薄膜。F/S-DLC 薄膜的短寿命归因于高真空下的快速石墨化。FeF₂ 纳米层状晶体的形成有效避免了两个碳界面之间的黏合,并有助于延长 F-DLC 膜的磨损寿命。

ALMEIDA 等^[18]通过 PECVD 制备 DLC 薄膜和 N-DLC 薄膜。中间含量的 N 的引入减少了 sp³ 键,既保持了 DLC 膜的机械特性,同时改善了金属基材中的膜黏附性。在 DLC 膜中引入高百分比的 N 会增加 sp³ 键的含量,从而增加薄膜的硬度,同时降低了薄膜的附着力和耐磨性。证明了薄膜摩擦学性能与 DLC 薄膜的黏附性直接相关。

SALIMON 等^[19]通过 PECVD 合成了 Si-DLC 薄膜,适量的 Si 掺入提高了膜基结合力,薄膜摩擦学性能有所改善,摩擦因数降低了 4~6 倍。

MILEWSKI 等^[20]通过 PECVD 在 100Cr6 钢上制备的 Si-DLC 薄膜。相比未掺杂的 DLC 薄膜, Si-DLC 薄膜表面结构均匀,硬度高,与基体附着力好,摩擦因数更低,为未掺杂 DLC 薄膜的一半。

GUO 等^[21]通过反应性高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 和中频复合磁控溅射沉积技术制备了 Si-DLC 薄膜。随着 Si-DLC 膜中 Si 含量的增加,更多的 sp³ 键产生,导致硬度和弹性模量提高。高硬度和高弹性模量使得 Si-DLC 薄膜具有较高的耐磨性,较低的摩擦因数。同时, Si 的掺入,导致薄膜在摩擦过程中产生了更多的 sp² 键转移膜,降低了磨损率。

LAN 等^[22]研究了边界润滑条件下 DLC 薄膜与 Si-DLC 薄膜之间的滑动摩擦过程。随着 Si 原子的加入, DLC 薄膜的 sp² 键部分转变为 sp³ 键, sp³/sp² 比值随着 Si 含量的增加而增加。薄膜具有较高的硬度和弹性模量。在 DLC 和 Si-DLC 薄膜之间的摩擦滑动形成了转移膜。Si 的掺入促进了转移膜的形成,降低了摩擦因数。

ZHANG M 等^[23]合成了不同 Si 含量的 Si-DLC 薄膜。由于 Si 原子优先取代 sp² 杂化的碳原子,增加了 sp³ 键的数量, Si 的掺杂使 DLC 薄膜的 sp³/sp² 明显增加。掺 Si 提高了薄膜的力学性能,包括硬度和结合强度,同时降低了薄膜的残余应力。Si 原子抑制了 DLC 薄膜在高温下的石墨化,导致 DLC 薄膜具有更高的热稳定性和机械稳定性。在氧化条件下,由于薄膜热稳定性增强和在磨损表面形成了含 Si 润滑层,使得 Si-DLC 薄膜表现出较好的高温摩擦学性能。

BEAKE 等^[24]对 Si-DLC 薄膜的往复磨损和冲击性能进行了研究。Si-DLC 薄膜显示出了良好的抗磨性,最高的硬度和最高的 H³/E²,但容易在重复冲击条件下断裂。这是因为 Si 的掺入导致 DLC 薄膜中的 sp³ 含量增加,硬度和弹性模量的增大。

YU 等^[25]利用反应磁控溅射沉积了具有热稳定性的 Si-DLC 薄膜,其中 Si 不仅可以起到降低薄膜内应力的作用,而且还可以与 C 原子形成 sp³ 杂化,从而改善薄膜的热稳定性。而具有 W 中间层的 Si-DLC 薄膜,改善了 Si-DLC 薄膜在高温下的摩擦性能,普通 Si-DLC 薄膜在 500 °C 高温下无法保持低的摩擦因数, W 中间层的引入改善了 Si-DLC 薄膜的高温耐磨性。这归因于 W 中间层在 500 °C 时的摩擦化学作用下,形成了由氧化钨和碳化物组成的摩擦膜。摩擦膜的形成如图 1 所示,在高温摩擦测试中,原始致密膜(图 1a)变得疏松(图 1b),力学性能迅速下降,在摩擦过程中, Si 被氧化成 SiO₂, 然后从磨损轨迹中挤出。当 W 中间层暴露时(图 1c),一部分 W 被氧化,另一部分与残留的 C(或磨屑)反应生成 WC 相。图 1c 中接触区域放大图为图 1d。正是因为这些新形成的相镶嵌在碳基质中, Si-DLC 薄膜在高温下具有较低的摩擦因数。

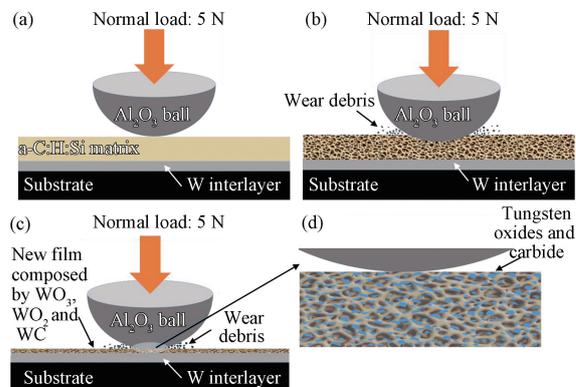


图 1 500 °C 下 Si-DLC 复合薄膜的形成机理示意图^[25]

Fig. 1 Schematic diagram of the formation mechanism of Si-DLC composite film at 500 °C^[25]

3 金属掺杂 DLC 薄膜摩擦学性能的影响因素

金属掺杂的 DLC 薄膜,掺杂金属的种类和浓度对摩擦性能有着重要的影响。在不同的摩擦环境中, Me-DLC 的摩擦因数大有不同。当金属含量低于 30at. % 时,摩擦对湿度和环境有轻微的依赖性。据报道,掺杂的金属原子可以在 DLC 薄膜基体中形成二维纳米团簇阵列或者在 DLC 薄膜基体中形成

原子尺度的复合物,并且掺杂的金属原子的化学状态和存在形式将显著影响 DLC 薄膜的性质^[26]。软金属掺入 DLC 薄膜可以提高韧性,通过塑性变形释放内应力。硬质金属物掺入 DLC 薄膜可以提高硬度,同时也会导致内应力的增加。掺杂金属根据与碳的反应分为碳化物形成金属 ($\text{Ti}^{[27-29]}$, $\text{Cr}^{[30-32]}$, $\text{Zr}^{[33-34]}$, $\text{W}^{[35]}$, $\text{Mo}^{[36-37]}$ 等),非碳化物形成金属 ($\text{Al}^{[38]}$, $\text{Cu}^{[39]}$, $\text{Ag}^{[40]}$ 等)。其中碳化物元素以金属碳化物的小纳米晶形式分散在网络中,可以减少氢轰击化学腐蚀,从而提高沉积速率。非碳化物形成元素以非晶或纳米晶团簇形态弥散分布于非晶碳基质中。

Me-DLC 薄膜的摩擦因数与金属含量、载荷和湿度有复杂的关系。除了高的膜基结合力,非常小的磨损也是 Me-DLC 薄膜的一个特征^[41]。

3.1 碳化物形成金属

ZHOU 等^[29]通过离子束辅助增强不平衡磁控溅射在 304 不锈钢基底上制备了不同含量 Ti-DLC 薄膜。探讨了 Ti 掺入量和 TiC 纳米微晶对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响。微含量 Ti 掺杂的 Ti-DLC 薄膜的力学性能优于纯 DLC 薄膜和 Ti 掺杂含量相对较高的 Ti-DLC 薄膜的力学性能。如图 2 所示,对于 DLC 薄膜,在滑动过程中,无定形碳结构的存和光滑表面可作为润滑层,使得摩擦过程较为稳定。微 Ti 掺杂时,TiC 纳米微晶主要作用是调节碳基体,进而改善了 DLC 薄膜的硬度和断裂韧性,使 DLC 薄膜具有优异的摩擦学性能。随着 Ti 掺杂含量的增加逐渐形成更大的 TiC 纳米晶体时,DLC 薄膜的结构和表面光滑度可能被破坏,造成磨粒磨损从而

导致了高而波动的摩擦因数。CHEN 等^[42]使用直流磁控溅射制备了 Ti-DLC 薄膜,Ti 的掺入导致在 DLC 薄膜中形成纳米石墨和纳米碳化物。较高的 sp^2 含量和 DLC 薄膜的石墨团簇增大,这导致 DLC 薄膜具有更好的自润滑性能,更高的韧性,更低的内应力,良好的黏附性以及更高的摩擦学性能。CUI 等^[43]在 CH_4 和 Ar 混合气氛下,用磁控溅射制备了 Ti-DLC 薄膜。探讨了 Ti 掺入量对 DLC 薄膜性能的影响。强碳化物形成元素 Ti 在碳膜中的存在形式和其浓度有关,将 Ti 的浓度控制在很低的水平以保证掺杂的 Ti 以金属状态存在是使 DLC 薄膜具有优异摩擦学性能的关键因素。0.41% 的 Ti 掺杂使 DLC 薄膜在保持硬度的同时降低了内应力,并赋予 DLC 薄膜较低的摩擦因数和优异的耐磨性。当 Ti 含量超过 6.7% 时会形成 TiC 纳米晶粒造成磨粒磨损,DLC 薄膜摩擦学性能恶化。GUO 等^[44]采用线性离子束沉积了 $\text{Ti}_{4\text{at.}\%}$ -DLC 和 $\text{Ti}_{27\text{at.}\%}$ -DLC 薄膜,分别在干摩擦和 PAO 油中进行了摩擦实验,研究了不同含量的金属掺杂 DLC 薄膜在贫油和富油条件下具有不同的润滑效果。发现在干摩擦条件下, $\text{Ti}_{4\text{at.}\%}$ -DLC 由于形成了附着在钢球上转移膜和石墨化碳层,摩擦磨损较小;在 PAO 油中,两种膜均表现出相似的低摩擦和磨损。PAO 油可以抑制转移膜的形成,并将 TiO_2 和 TiC 硬粒子从滑动界面中逐出。WANG 等^[45]研究了不同浓度 Ti-DLC 在水润滑条件下的摩擦性能,发现当 Ti 以 Ti-C 键存在时具有较低的摩擦因数和较好的耐磨性,以硬质 TiC 纳米晶形式存在时,会造成磨粒磨损,导致摩擦磨损性能下降。

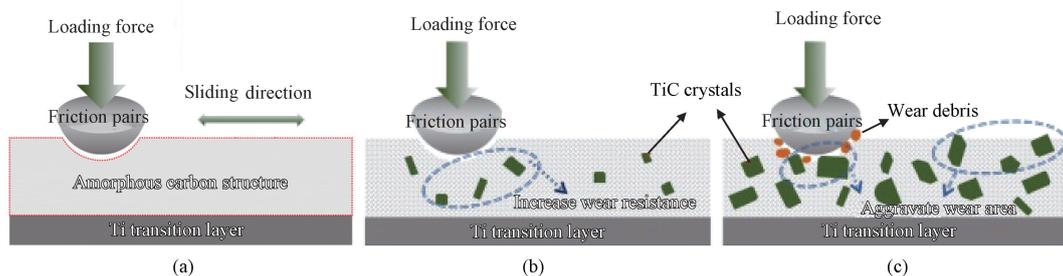


图 2 DLC 薄膜的摩擦机理示意图

Fig. 2 Schematics diagram of frictional mechanism for the films (a) DLC (b) Ti-DLC with micro doping (c) Ti-DLC with macro doping

SANTIAGO 等^[46]通过低频 HiPIMS 沉积 Cr-DLC 薄膜并对其摩擦学性能进行了研究。少量的 Cr 掺入,不会破坏 sp^3 网络,并且降低了 DLC 薄膜内应力,使 Cr-DLC 具有更好的力学性能以及更好的高温耐磨性能。ZOU 等^[47]证明在室温下不同浓

度 Cr-DLC 的摩擦因数均高于纯 DLC 薄膜,而在 400 °C 高温时,未掺杂 DLC 薄膜具有较高的摩擦因数其容易失效,而低 Cr-DLC 薄膜稳定的摩擦因数而不失效。这是由于低 Cr 掺杂 DLC 薄膜具有较低的内应力和相对较高的硬度综合保护。ZHU 等^[48]

采用非平衡磁控溅射技术制备了各种 Cr 掺杂量的 DLC 薄膜。得出适当的 Cr 掺杂可以有效地改善 DLC 薄膜的力学性能。通过 Cr 掺杂形成的金属碳化物、氧化物和金属纳米晶颗粒均匀地分布在 DLC 薄膜的三维网络的间隙中,以减小表面粗糙度。当掺杂含量小于 15at. % 时,掺入 Cr 主要以硬质金属化合物形式存在,硬度和韧性比纯 DLC 薄膜好。随着掺杂含量的继续增加,掺入 Cr 主要以金属元素形式存在,并且力学性能严重降低。Cr 掺杂过量,由于 sp^3 相的生成以及硬质碳化物和氧化物的形成,导致 DLC 薄膜自润滑性能下降,摩擦因数增加。这是因为过量掺杂引起过度可塑性不仅破坏了 DLC 薄膜的力学性能,而且还极大降低了 DLC 薄膜的耐磨性。DAI 等^[49]验证了低浓度(<0.3at. %) Cr 掺杂的 DLC 薄膜具有优异的摩擦性能,其摩擦因数和磨损率略高于纯 DLC 膜。与纯 DLC 薄膜相比,由于 Cr 掺入引起原子键变形和 Cr 离子轰击引起吸附原子迁移率提高,薄膜的残余应力显著降低。在低金属掺杂态下,由于掺杂的金属原子分散溶解在 DLC 基体中,呈现非晶态微观结构。掺杂的金属原子不会通过破坏碳网的连续性而影响微观结构,而是会造成局部原子键的扭曲,从而保留了依赖于碳网络的 DLC 薄膜优异的力学性能。

3.2 非碳化物形成金属

DAI 等^[50]探究了 Al 掺入对 DLC 薄膜性能的影响。通过调控 Al 掺入量制备出了同时具有高硬度和低内应力的 Al-DLC 薄膜。Al-DLC 薄膜具有非晶结构特征,掺入的 Al 原子溶解在基体中,不与碳原子结合。随着 Al 原子的加入,DLC 薄膜的结构无序度有降低的趋势,这导致 DLC 薄膜内应力明显降低。与纯 DLC 薄膜相比,所有的 Al-DLC 薄膜都表现出较低的摩擦因数,这是由于转移层的形成和摩擦引起的石墨化。XU 等^[51]在不同偏压下制备了

Al-DLC 薄膜。发现与纯 DLC 薄膜相比,Al-DLC 薄膜的残余应力显著降低。Al-DLC 薄膜表现出非晶态特征,碳基体中的 Al 原子主要以氧化铝的形式存在,不与碳原子形成键合。在 -50 V 偏置电压下沉积的 DLC 薄膜具较大的表面粗糙度,有类似聚合物的结构,硬度极低(2.3 GPa),摩擦学性能差。另一方面,在 -100 V 偏置电压下沉积的薄膜具有较光滑的表面,高硬度、低摩擦因数和良好的耐磨性。过高的偏压具有过量的离子能量,会促进 sp^3 向 sp^2 的石墨化转变。通过调节外加偏置电压,在偏置电压为 -150 V, DLC 薄膜具有较好的综合性能,残余应力为 -1.23 GPa,高硬度为 16.9 GPa,摩擦因数为 0.045,磨损率为 $2.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

GONG 等^[52]通过 HiPiMS 制备了不同 Cu 含量的 Cu-DLC 薄膜,研究了 Cu-DLC 薄膜摩擦界面磨屑的形成以及 Cu 含量对 Cu-DLC 薄膜摩擦性能的影响。如图 3 所示,Cu 掺杂改善了 DLC 薄膜的摩擦性能,随着 Cu 掺入量的增加,磨损轨迹深度和磨损率逐渐降低,薄膜耐磨性得到改善。Cu 含量为 3.19 at. % 和 8.21 at. % 时,Cu 在 DLC 薄膜中分布均匀。对于 Cu 含量为 11.28 at. % 的 Cu-DLC 薄膜,纳米晶 Cu 被无定形碳基质包围。Cu-DLC 薄膜的耐磨性优于不含纯 DLC 薄膜。此外,Cu-DLC 薄膜摩擦界面上形成了棒状磨屑,Cu 在磨屑中积累,可以提高摩擦界面上磨屑的石墨化程度,进而提高了 Cu-DLC 薄膜的耐磨性。KHAMSEH 等^[53]发现 Cu-DLC 薄膜的内应力值随着 Cu/C 比的增加而降低。金属 Cu 在碳基质中的结合会导致薄膜内应力下降以及更好的薄膜粘附。在 DLC 薄膜中加入少量的 Cu,提高了复合薄膜的硬度和 H^3/E^2 比。然而,具有较高 Cu 含量的 Cu-DLC 薄膜呈现出较高的 sp^2 团簇的聚集,薄膜具有较低的 sp^3 键合,硬度下降,摩擦学性能恶化。

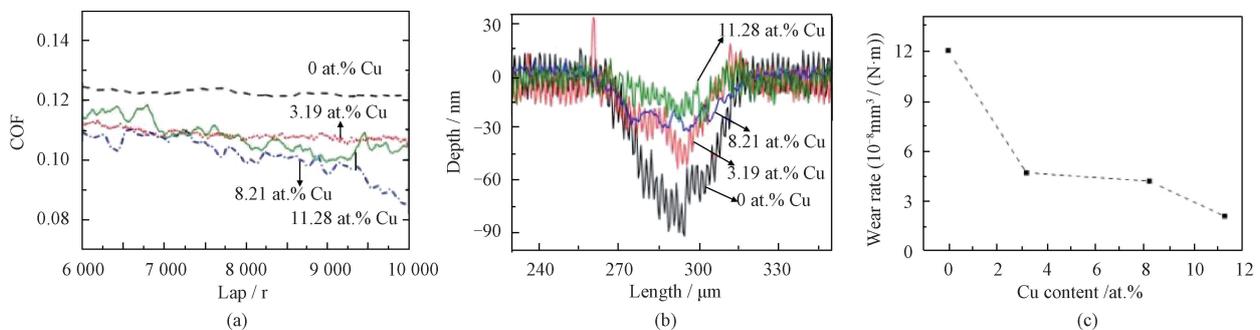


图 3 不同 Cu 含量 Cu-DLC 薄膜的(a)摩擦因数、(b)磨损轨迹和(c)磨损率

Fig. 3 COF (a), wear tracks (b) and wear rate (c) of Cu-DLC films with different Cu contents

JING 等^[54]使用结合了 HiPIMS 和 PECVD 的复合沉积技术,系统地研究了 Ag 掺杂对 DLC 薄膜的微观结构,化学键合,力学性能和黏附稳定性的影响。Ag 掺杂可以加速沉积原子的表面和层间扩散,填充了 DLC 薄膜中的孔和缺陷,从而改善了 DLC 薄膜的柱状结构。随着 Ag 浓度的增加,DLC 薄膜中的残余应力降低,抑制了裂纹的生成和传播,有效地改善了薄膜与基材之间的粘附性。 sp^3 键的分数随着 Ag 浓度的增加而降低,当 Ag 浓度高于 3.2at. % 时,导致膜硬度降低。Ag-DLC 薄膜耐磨性的改善归因于摩擦过程中产生了棒状磨屑,将滑动摩擦转变为了滚动摩擦。可以通过调节 Ag 掺入量,获得具有低的摩擦因数和较好耐磨性的 DLC 薄膜。CLOUTIER 等^[55]通过 PECVD 方法制备了 Ag-DLC 薄膜,深入研究了关键等离子体沉积参数对 Ag-DLC 薄膜中金属分布的影响。金属团簇的形成主要归因于银对碳基体的亲和力低和内聚能高。Ag 在 DLC 薄膜中的结合被证明是由表面能、表面偏析和聚集所控制的。偏压可以控制 Ag 在 Ag-DLC 薄膜中的存在形式,偏压较低时,薄膜特征是小,稀疏的扁球形球状团簇,当偏压较高时,Ag 形成紧密堆积的 Ag 纳米颗粒。偏压同时也控制了 DLC 薄膜硬度及 sp^3 的含量。随着偏压增大薄膜从柔软的一类聚合物薄膜(0 V)转变为坚硬的 DLC 薄膜(>50 V)。MANNINEN 等^[40]通过直流磁控溅射制备了不同含量的 Ag-DLC 薄膜。在 Ag 含量小于 6.1at. % 时薄膜呈现无定型碳结构,并且不能通过 XRD 检测出。随着 Ag 的含量为 13.1 at. % 时,形成了 2~3 nm 的 Ag 结晶相,这导致薄膜中环形的石墨状键(sp^2)的增加,薄膜内应力下降,膜基结合力增强。DLC 薄膜结构的变化与力学性能的变化密切相关,只有 13.1 at. % 的 Ag 促进了 DLC 薄膜结构变化,降低了压缩残余应力和硬度。Ag 在摩擦过程中易于在 DLC 薄膜表面偏析,这在 Ag-DLC 薄膜的摩擦学行为中起着主要作用,从而掩盖了结构和化学性质对摩擦学行为的内在影响。GAYATHRI 等^[56-57]发现 Ag 的掺入促进了大量 sp^2 相的形成,掺入纳米晶 Ag 的 DLC 薄膜表现出了低摩擦行为。PATNAIK 等^[58]采用阴极电弧沉积技术沉积了含 Cr 中间层,掺有 Ag 的 DLC 薄膜(Ag-DLC/Cr)。沉积 Cr 中间层上可改善基材与 DLC 薄膜的结合力。此外,Ag 掺杂会在碳基质中形成延性桥,使其在变形过程中吸收更多能量。DLC 薄膜表现出较高的应变硬化指数和较低的塑性,从而有助于提高划痕硬度,降低变形。摩擦过程中由于 Ag 团簇的分散,导

致较低的摩擦因数。

PAUL 等^[59]采用化学气相沉积的方法制备了 Ni-DLC 膜,随着 Ni 纳米晶的加入 sp^2 相含量增加且薄膜变得更加致密,摩擦性能得到改善。ZHOU 等^[60]采用阴极电弧沉积,通过过滤大的中性颗粒获得致密 Ni-DLC 膜。MIYAKE 等^[61]对 Fe-DLC 薄膜在润滑剂中边界摩擦性能的影响,发现金属 Fe 的掺入可以改善 DLC 薄膜的边界润滑性能,含 Fe 的 DLC 薄膜具有在摩擦条件下与极压添加剂反应的活性位点,故随着摩擦循环次数的增加,Fe-DLC 薄膜摩擦因数会变低。REN 等^[62]通过离子源制备了多层 DLC/Fe-DLC 薄膜, Ar^+ 的轰击使得掺杂的 DLC 薄膜具有相对光滑的表面。Fe 离子注入改善了 DLC 薄膜的力学性能,与未掺杂 DLC 薄膜相比,应力降低,硬度保持不变,摩擦因数降低。SHEN 等^[63]对 Ni 离子注入后的 a-C 和 ta-C 薄膜的摩擦学性能进行了探讨。Ni 离子的注入导致 ta-C 薄膜的 I_p/I_C 比增加,但导致 a-C 薄膜的 I_p/I_C 比减少。Ni 注入的 a-C 薄膜比未注入 a-C 薄膜具有更好的耐磨性,这主要归因于改性层中的高弹性回复率。

单一元素掺入虽然改善了 DLC 薄膜摩擦学性能,但在不同程度上牺牲 DLC 薄膜的力学性能。碳化物形成元素掺入,在 DLC 薄膜中会形成硬质碳化物纳米晶,造成磨粒磨损。非碳化物形成元素掺入,会提高 DLC 薄膜韧性,降低了 DLC 薄膜内应力,提高了膜基结合力,但同时 DLC 薄膜硬度降低,较易磨穿。因此单一元素掺杂难以制备处满足复杂工程应用的 DLC 薄膜。

3.3 双金属掺杂对 DLC 膜摩擦性能的影响

单一金属掺杂对 DLC 薄膜性能的改善受到所掺杂元素种类的限制,很难满足实际工程应用中中对综合性能的要求,双金属掺杂通过不同元素之间的互补可以使这一问题得到解决。

双金属掺杂根据掺杂种类的不同,又可分为三大类:两种非碳化物形成金属共掺杂;一种碳化物形成金属与一种非碳化物形成金属共掺杂;两种碳化物形成金属共掺杂。其中,两种非碳化物形成金属共掺杂的非晶碳膜报道较少。两种碳化物形成金属共掺杂的非晶碳薄膜,显微结构与掺入金属含量和沉积温度相联。当微量掺杂或沉积温度较低时,金属原子不与碳原子发生反应,DLC 薄膜仍保持原有非晶状态;当掺杂金属较多或沉积温度较高时,两种掺杂金属与碳原子发生反应,以纳米晶的形式镶嵌在非晶碳膜中;最为常见的,因为共掺杂金属之间的相互抑制作用,更易与碳原子发生反应的金属以纳

米晶碳化物形式存在并被非晶碳化物或非晶碳包裹。

XU 等^[64]采用混合离子束沉积技术制备了 Al/Ti-DLC 薄膜,系统研究了 Al/Ti-DLC 薄膜在 3.5% NaCl 溶液中的摩擦腐蚀性能与 Al/Ti 比的关系。Al 的掺入削弱了 TiC 晶粒的形成。通过调整 Al/Ti 比率可以调整 DLC 薄膜中的碳结构和 TiC 晶粒的大小。随着 Al/Ti 比从 6.6 降至 2.0 时,由于 DLC 薄膜中 TiC 和 sp^2 的含量增加,DLC 薄膜的硬度和弹性模量等力学性能得到改善,薄膜的摩擦因数和磨损率明显降低。电化学腐蚀中机械磨损和腐蚀侵蚀之间的协同效应对材料损失的贡献随着 Al/Ti 比的下降而增加,这是由于腐蚀诱发的磨损。KONG 等^[65]采用混合离子束系统制备了不同金属浓度的 Al/Ti-DLC 薄膜。共掺杂 Al/Ti 金属对 DLC 薄膜的摩擦学行为起着重要作用。在 2.5 A ($Ti_{10.06at. \%}$ $Al_{4.78at. \%}$) 下沉积的 DLC 薄膜显示出约 0.05 的最低摩擦因数和磨损率。如图 4 所示,在摩擦过程中,适当的 Al 浓度有利于在磨损轨迹中形成石墨化转移膜。转移层中的 Al 主要以金属铝和氧化铝的团簇形式存在。金属 Al 纳米晶在高温下溶解于 TiC 基体中,并产生将碳化物颗粒从 DLC 薄膜中分离的驱动力,导致了交联的无定形碳网络和结晶纳米颗粒的双重纳米结构(主要是 TiC 和氧化铝)。这种特殊的双纳米结构提供了更多界面,促进了剪切滑移,生成较厚的转移层,使 DLC 薄膜具有优异的摩擦性能。其次 DLC 薄膜表面富集的金属碳化物和氧化物层防止了 O 侵入破坏交联碳网络,使其抗氧化性提高。GUO 等^[66]采用混合离子束系统制备 Al/Ti-DLC 薄膜。Al 的掺入在很大程度上抑制了薄膜中形成的 TiC 相的出现。残余应力是由碳离子引起的结构弛豫的主要结果,而力学性能主要由 TiC 的特征决定。当电流小于 1.5 A 时,Ti、Al 原子溶解在非

晶碳网络中降低了残余应力,电流增加至 2.5 A 时,掺杂的 Al 原子以纯的和氧化的铝团簇的形式存在,而 Ti 原子形成硬的 TiC 纳米晶体并嵌入非晶碳网络中,导致较高的残余应力和硬度,由于高浓度 Al 的协同作用薄膜在不降低韧性的情况下获得了更高的残余应力和硬度。当电流达到 3 A 时, Al_2O_3 纳米晶与 DLC 基体的分离导致残余应力降低。JI 等^[67]以 Ar 和 CH_4 为源气体,制备了 Ag/Ti-DLC 薄膜。在掺杂 Ag 的含量和形式保持不变的情况下,研究了 Ti 靶溅射电流对薄膜显微组织、力学性能和摩擦性能的影响。薄膜中的 TiC 硬质相增加了 DLC 薄膜的硬度。Ag 晶体可以增加 DLC 薄膜的韧性,小尺寸的 TiC 纳米晶体嵌入非晶碳基体中可以防止滑动和晶粒错位。随着 Ti 靶溅射电流的增加,DLC 薄膜中的 Ti 浓度和 sp^2 含量增加。此外,随着 Ti 浓度的增加,掺杂的 Ti 从金属相转变为 TiC,薄膜的硬度和内应力先降低后升高,这与微量 Ti 的引入导致的微结构变化有关。最后,1.6 at. % Ti 掺杂的双纳米复合膜表现出相对较高的硬度和 H/E 以及 H^3/E^2 ,这是其优越的摩擦学性能的主要原因。ZHOU 等^[68]通过磁控溅射和阴极电弧沉积 Ni 和 Cr 共掺杂的 DLC 薄膜并对其结构和力学性能进行了讨论。其中 Cr 以 CrC 的形式存在,Ni 以金属形式存在于 DLC 薄膜中,Cr、Ni 可以通过调控原子之间的比例来调控形成的结构。Ni 和 Cr 共掺杂的 DLC 薄膜的 sp^3/sp^2 比降低,共掺杂具有较低的磨损率。

4 金属与非金属共掺杂对 DLC 膜摩擦学性能的影响

ZHANG Y G 等^[69]用电化学方法合成了 Ni/B-DLC 薄膜。与 Ni-DLC 薄膜相比 Ni/B-DLC 薄膜具有光滑且致密的形态。Ni/B-DLC 膜中的芳香环簇的数量和大小均较小,并且可以减少 sp^2 对 sp^3 位点的取代。B 掺杂有助于碳原子的 sp^3 杂化,降低了 Ni/B-DLC 薄膜的键合畸变和固有应力,有效地提高了膜基结合力。 B_4C 硬质相的存在,使 DLC 薄膜硬度增加。在滑动摩擦过程中易于形成石墨化转移膜,使其具有较低的摩擦因数。 B_4C 的硬质相可以起到支撑作用,减少了 DLC 薄膜与其对应物之间的接触面积,并提高了薄膜的耐磨性。LIU 等^[70]用射频磁控溅射法,在不同负偏压下,沉积了 Si/Al-DLC 薄膜。通过偏压控制了 DLC 薄膜表面形貌和力学性能。在“零”偏压下沉积的 DLC 薄膜高度氢化,薄膜表面粗糙,摩擦性能较差。在-400 V 高压下 DLC

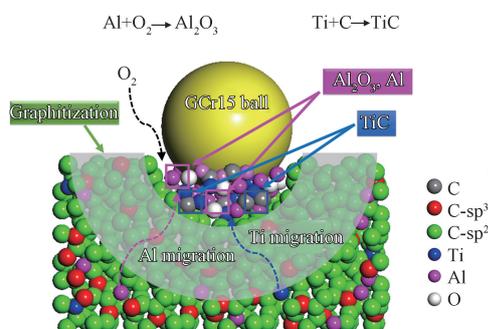


图4 大气环境下 Ti/Al-DLC 薄膜对钢球的摩擦机理示意图^[65]

Fig. 4 Schematic representation of tribological mechanism of Ti/Al-DLC film against steel ball under atmospheric environment condition^[65]

薄膜发生了显著的石墨化和厚度减小,也不利于薄膜的沉积。而-200 V 偏压可以得到光滑的表面,尽管它显示出相对较低的硬度,但在高赫兹接触应力(高达 1.6 kPa)下,在空气环境中表现出超低摩擦行为(0.008 5)和长磨损寿命($> 10^5$ 转)。RODRIGUEZ 等^[71]通过非平衡磁控溅射研究了 Si/Cr-DLC 薄膜高温摩擦学性能的影响。随着 Cr 含量的增加,H/E 比降低。少量的 Si(< 1.3 at. %)掺杂减小了 sp^3 团簇的尺寸,并对薄膜的热稳定性产生了积极的影响,而 Cr 的添加增强了 sp^3 团簇,抵消了 Si 的影响,并且降低了热稳定性。两种元素之间形成了一种动态平衡。通过调控 Si、Cr 掺入量调控薄膜的高温摩擦学性能。

5 结语与展望

元素掺杂对 DLC 薄膜摩擦性能的影响是多种因素共同作用的结果。其研究内容从单一元素、双元素向更多元掺杂发展,碳薄膜结构也从非晶向多元多相结构转变,期望不同元素间的协同耦合以获得综合性能更为优异的碳薄膜。随着计算机模拟技术的发展,从原子角度出发,研究不同元素与原子键合方式在优化改进碳薄膜性能方面发挥着越来越重要的作用。

目前而言,单一元素掺杂理论体系并不完善,双元素及多元素掺杂元素间的协同耦合机理也不清楚,这些有待于从杂化键等物理角度进一步去研究。在应用研究方面,通过元素掺杂探索具有多种结构的或可同时适用于多种环境的自适应自修复 DLC 薄膜也越来越引起人们的广泛关注。

总之,对单元素或元素共掺杂组合来说,材料组合和沉积参数的优化是一个具有挑战性的课题。通过调控不同的掺杂组合和沉积参数制备出适用于不同应用环境的润滑性薄膜在海洋,航空航天,医疗设备,各种机械领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] GHADAI R K, SINGH K, SHARMA A, et al. Mechanical and tribological properties of metal incorporated DLC thin film[M]// Nanostructured Materials and their Applications. Singapore: Springer: 229-263.
- [2] SHARIFAHMADIAN O, MAHBOUBI F, OSKOUIE A. Structural evolution and tribological behavior of nitrogen-doped DLC coatings deposited by pulsed DC PACVD method [J]. Diamond and Related Materials, 2019, 91: 74-83.
- [3] TOKUTA Y, ITOH T, SHIOZAKI T, et al. Low friction mechanism of chlorine-doped amorphous carbon films sliding against an aluminium alloy [J]. Tribology International, 2017, 115: 573-579.
- [4] ERDEMIR A, FONTAINE J, DONNET C. An overview of superlubricity in diamond-like carbon films[M]//DONNET C, ERDEMIR A. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications. Boston: Springer US, 2008: 237-262.
- [5] BOUABIBSA I, LAMRI S, SANCHETTE F. Structure, mechanical and tribological properties of Me-doped diamond-like carbon (DLC) (Me = Al, Ti, or Nb) hydrogenated amorphous carbon coatings [J]. Coatings, 2018, 8(10): 370.
- [6] BROITMAN E, HULTMAN L. Tribology of carbon-based coatings: Past, present, and future [M]. 2nd International Workshop of Tribology Tribaries, May 7-9, Ciudad de Buenos Aires, Argentina. 2013: 7-10.
- [7] 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 M J. Doping mechanism and tribological properties of diamond-like carbon films [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016. (in Chinese)
- [8] 孙德恩, 董洪铭, ZHANG Sam, 等. 元素掺杂类金刚石碳膜内应力研究综述[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 95-103.
- SUN D E, DAONG H M, ZHANG S, et al. Internal stress reduction in diamond-like carbon coatings via elemental doping: A Review [J]. Surface Technology, 2018, 47(6): 95-103. (in Chinese)
- [9] 张婷, 何娟, 任瑛, 等. 类金刚石薄膜残余应力的研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30(1): 84-87, 95.
- ZHANG T, HE J, REN Y, et al. Progress and perspectives of the residual stress of diamond-like carbon thin film [J]. Materials Reports, 2016, 30(1): 84-87, 95. (in Chinese)
- [10] LI A, CHEN Q, WU G, et al. Probing the lubrication mechanism of multilayered Si-DLC coatings in water and air environments [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 105: 107772.
- [11] XU P, WANG Y, CAO X, et al. The tribological properties of DLC/SiC and DLC/Si3N4 under different relative humidity: The transition from abrasive wear to tribo-chemical reaction [J]. Ceramics International, 2021, 47(3): 3901-3910.
- [12] SHARIFAHMADIAN O, MAHBOUBI F, OSKOUIE A. Structural evolution and tribological behavior of nitrogen-doped DLC coatings deposited by pulsed DC PACVD method [J]. Diamond and Related Materials, 2019, 91: 74-83.
- [13] 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.
- [14] SHARIFAHMADIAN O, MAHBOUBI F. A comparative study of

- microstructural and tribological properties of N-DLC/DLC double layer and single layer coatings deposited by DC-pulsed PACVD process [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (6): 7736-7742.
- [15] BOOTKUL D, SUPSERMPOL B, SAENPHINIT N, et al. Nitrogen doping for adhesion improvement of DLC film deposited on Si substrate by Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) technique[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 310: 284-292.
- [16] ZHANG N, LIN L, LIU B, et al. Tribological properties improvement of H-DLC films through reconstruction of microstructure and surface morphology by low-energy helium ion irradiation[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 109: 108080.
- [17] ZHANG R, SHEN M, HE Z. The unusual tribological behavior of diamond-like carbon films under high vacuum[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2020, 52(6): 339-347.
- [18] ALMEIDA L S, SOUZA A R M, COSTA L H, et al. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti6Al4V substrate[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(6): 065601.
- [19] SALIMON I A, TEMIROV A A, KUBASOV I V, et al. Characterization of Si-DLC films synthesized by low cost plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [20] MILEWSKI K, MADEJ M. Structure and mechanical properties of diamond-like carbon (DLC) coatings doped with silicon[J]. *Metalurgija*, 2020, 59(4): 481-484.
- [21] GUO C Q, LIN S S, GAO D, et al. Modulation of Si on microstructure and tribo-mechanical properties of hydrogen-free DLC films prepared by magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145381.
- [22] LAN H, KATO T, LIU C. Molecular dynamics simulations of atomic-scale tribology between amorphous DLC and Si-DLC films [J]. *Tribology International*, 2011, 44(11): 1329-1332.
- [23] ZHANG M, XIE T, QIAN X, et al. Mechanical properties and biocompatibility of Ti-doped diamond-like carbon films[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(36): 22772-22777.
- [24] BEAKE B D, MCMASTER S J, LISKIEWICZ T W, et al. Influence of Si- and W-doping on micro-scale reciprocating wear and impact performance of DLC coatings on hardened steel[J]. *Tribology International*, 2021: 107063.
- [25] YU W, WANG J, HUANG W, et al. Improving high temperature tribological performances of Si doped diamond-like carbon by using W interlayer[J]. *Tribology International*, 2020, 146: 106241.
- [26] DAI W, LIU J, GENG D, et al. Microstructure and property of diamond-like carbon films with Al and Cr co-doping deposited using a hybrid beams system [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 388: 503-509.
- [27] CAO H, YE X, LI H, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of multilayer Ti-DLC thick films on Al alloys by filtered cathodic vacuum arc technology[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109320.
- [28] HUANG L, YUAN J, LI C, et al. Microstructure, tribological and cutting performance of Ti-DLC/ α -C: H multilayer film on cemented carbide[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 353: 163-170.
- [29] ZHOU Y, LI L, SHAO W, et al. Mechanical and tribological behaviors of Ti-DLC films deposited on 304 stainless steel: Exploration with Ti doping from micro to macro [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 107: 107870.
- [30] DUMINICA F D, BELCHI R, LIBRALESSO L, et al. Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 396-403.
- [31] 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.
- [32] KHADEM M, KIM D-E. Friction and wear behaviors of bare and diamond-like carbon/chromium bi-layer coated SKH51 steel at low temperatures[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 412: 127018.
- [33] VITU T, ESCUDEIRO A, POLCAR T, et al. Sliding properties of Zr-DLC coatings: The effect of tribolayer formation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 734-745.
- [34] MA G, LIN G, SUN G, et al. Characteristics of DLC containing Ti and Zr films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Physics Procedia*, 2011, 18: 9-15.
- [35] CAO L, LIU J, WAN Y, et al. Corrosion and tribocorrosion behavior of W doped DLC coating in artificial seawater [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 109: 108019.
- [36] GHASEMI M H, GHASEMI B, SEMNANI H R M. Wear performance of DLC coating on plasma nitrided astaloy Mo[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 93: 8-15.
- [37] 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.
- [38] ZHOU B, XU B, XU Y, et al. Selective bonding effect on microstructure and mechanical properties of (Al, N)-DLC composite films by ion beam-assisted cathode arc evaporation[J]. *Applied Physics A*, 2018, 125(1): 34.
- [39] GOTO M. Preparations and tribological properties of soft-metal/DLC composite coatings by RF magnetron sputter using composite targets[J]. *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 2018, 14(3): 313-327.
- [40] MANNINEN N K, RIBEIRO F, ESCUDEIRO A, et al. Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 232: 440-446.
- [41] DIMIGEN H, KLAGES C-P. Microstructure and wear behavior of metal-containing diamond-like coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1991, 49(1): 543-547.

- [42] CHEN C, TANG W, LI X, et al. Structure and cutting performance of Ti-DLC films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 104: 107735.
- [43] CUI J, QIANG L, ZHANG B, et al. Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(12): 5025-5030.
- [44] GUO Y, GUO P, SUN L, et al. Tribological properties of Ti-doped diamond-like carbon coatings under dry friction and PAO oil lubrication [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2019, 51(3): 361-370.
- [45] WANG Q, ZHOU F, ZHOU Z, et al. Influence of Ti content on the structure and tribological properties of Ti-DLC coatings in water lubrication[J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 25: 163-175.
- [46] SANTIAGO J A, FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ I, SÁNCHEZ-LÓPEZ J C, et al. Tribomechanical properties of hard Cr-doped DLC coatings deposited by low-frequency HiPIMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 382: 124899.
- [47] 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.
- [48] ZHU L N, LI J C, KANG J J, et al. Different Cr contents on the microstructure and tribomechanical properties of multi-layered diamond-like carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(11): 7131-7140.
- [49] DAI W, WANG A. Synthesis, characterization and properties of the DLC films with low Cr concentration doping by a hybrid linear ion beam system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(8-9): 2882-2886.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] GONG Y L, JING P P, ZHOU Y J, et al. Formation of rod-shaped wear debris and the graphitization tendency of Cu-doped hydrogenated diamond-like carbon films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 102: 107654.
- [53] KHAMSEH S, ALIBAKHSI E, MAHDAVIAN M, et al. Magnetron-sputtered copper/diamond-like carbon composite thin films with super anti-corrosion properties [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 333: 148-157.
- [54] JING P P, MA D L, GONG Y L, et al. Influence of Ag doping on the microstructure, mechanical properties, and adhesion stability of diamond-like carbon films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020: 126542.
- [55] CLOUTIER M, TURGEON S, BUSBY Y, et al. Controlled distribution and clustering of silver in Ag-DLC nanocomposite coatings using a hybrid plasma approach [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(32): 21020-21027.
- [56] GAYATHRI S, KUMAR N, KRISHNAN R, et al. Influence of transition metal doping on the tribological properties of pulsed laser deposited DLC films[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 1797-1805.
- [57] MARCIANO F R, BONETTI L F, SANTOS L V, et al. Antibacterial activity of DLC and Ag-DLC films produced by PECVD technique[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(5-8): 1010-1014.
- [58] PATNAIK L, MAITY S R, KUMAR S. Comprehensive structural, nanomechanical and tribological evaluation of silver doped DLC thin film coating with chromium interlayer (Ag-DLC/Cr) for biomedical application [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(14): 22805-22818.
- [59] PAUL R, PAL A K. Ni-DLC composite films prepared by CVD technique: Synthesis and characterization[J]. *Advanced Science Letters*, 2010, 3(3): 323-332.
- [60] ZHOU H, HOU Q, XIAO T, et al. The composition, microstructure and mechanical properties of Ni/DLC nanocomposite films by filtered cathodic vacuum arc deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 75: 96-104.
- [61] MIYAKE S, SAITO T, YASUDA Y, et al. Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition[J]. *Tribology International*, 2004, 37(9): 751-761.
- [62] REN N, MA Z J, ZHAO D C, et al. Preparation and property of a Fe-Doped DLC multilayer by ion sources[J]. *Materials Science Forum*, 2010, 654-656: 1908-1911.
- [63] SHEN Y, ZHANG Z, LIAO B, et al. Comparative study on effects of Ni ion implantation on amorphous carbon (a-C) coating and tetrahedral amorphous carbon (ta-C) coating[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2020, 467: 1-8.
- [64] XU X, GUO P, ZUO X, et al. Understanding the effect of Al/Ti ratio on the tribocorrosion performance of Al/Ti co-doped diamond-like carbon films for marine applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 402: 126347.
- [65] KONG C, GUO P, SUN L, et al. Tribological mechanism of diamond-like carbon films induced by Ti/Al co-doping [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 342: 167-177.
- [66] GUO T, KONG C, LI X, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti/Al co-doped DLC films: Dependence on sputtering current, source gas, and substrate bias[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410: 51-59.
- [67] JI L, WU Y, LI H, et al. The role of trace Ti concentration on the evolution of microstructure and properties of duplex doped Ti (Ag)/DLC films[J]. *Vacuum*, 2015, 115: 23-30.
- [68] ZHOU B, PILIPTSOV D G, JIANG X, et al. Structure and

- mechanical properties of Ni and Cr binary doped amorphous carbon coatings deposited by magnetron sputtering and pulse cathodic arc[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 701: 137942.
- [69] ZHANG Y G, SUN W C, DONG Y R, et al. Electrodeposition and microstructure of Ni and B co-doped diamond-like carbon (Ni/B-DLC) films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405: 126713.
- [70] LIU X, YANG J, HAO J, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of Si and Al co-doped hydrogenated amorphous carbon films deposited at various bias voltages [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19): 4119-4125.
- [71] RODRIGUEZ B J, SCHILLER T L, PROPENTNER D, et al. Effect of chromium doping on high temperature tribological properties of silicon-doped diamond-like carbon films [J].

Tribology International, 2020, 152: 106546.

作者简介: 郭培林,女,1995年出生,硕士研究生。主要研究方向为固液复合润滑。

E-mail: 1744038155@qq.com

贾倩,女,1995年出生,硕士研究生。主要研究方向为固体薄膜润滑超滑机制。

E-mail: jiaqian1@qq.com

刘广桥(通信作者),男,1968年出生,教授。主要研究方向为碳基薄膜的制备及性能。

E-mail: liuguangll@sina.com

张斌,男,1982年出生,研究员。主要研究方向为减摩、耐磨材料及表面防腐技术。

E-mail: bzhang@licp.cas.cn