

自组织梯度分层结构金属掺杂类 金刚石薄膜的制备及其性能研究

郭有志^{1,2,3} 孙丽丽^{2,3} 郭鹏^{2,3} 柯培玲^{2,3} 李强¹ 汪爱英^{2,3*}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院 上海 200072; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所
中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 宁波 315201)

Properties Modification of Diamond-Like-Carbon Films by Doping of Copper or Chromium

Guo Youzhi^{1,2,3}, Sun Lili^{2,3}, Guo Peng^{2,3}, Ke Peiling^{2,3}, Li Qiang¹, Wang Aiying^{2,3*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials
Technology and Engineering Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China

3. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of
Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract The diamond-like-carbon (DLC) coatings were synthesized and in-situ modified with metal dopant (Cu and/or Cr) by ion beam assisted magnetron sputtering, to reduce stress, on p-type Si substrate. The influence of the doped metal-type on the microstructures and tribological properties of the metal-doped (Me-DLC) coatings were investigated with high resolution transmission microscopy, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, plasma emission spectrometer and conventional mechanical probes. The results show that the Cu-DLC (or Cr-DLC) coating displayed a Cu-(or Cr-) distribution with a depth gradient, because of C-poisoned target. For example, the Cu-(or Cr-) content increased from below 1.0% (at.) on the surface to above 13% at the DLC/Si interface in the self-organized Me-DLC coatings. When it comes to properties, including the C-Cu (or C-Cr) bond, hardness, wear-rate and friction coefficient, little difference between the two Me-DLC coatings was observed.

Keywords Metal doping, Diamond-like carbon film, Self-organized gradient layered structure, Tribological properties

摘要 金属掺杂是降低类金刚石薄膜(DLC)内应力、提高其机械性能的一种有效方法。通常,金属掺杂类金刚石薄膜(Me-DLC)为均匀的纳米复合结构,但在一定条件下,会形成特殊的自组织分层结构。为了研究不同金属掺杂种类对自组织分层结构和薄膜性能的影响,本文筛选了两种典型的掺杂金属元素Cu和Cr,采用磁控溅射与阳极层离子源复合系统制备了Cu-DLC和Cr-DLC薄膜,同时使用等离子体发射光谱仪检测了沉积过程中金属粒子密度变化;通过能谱仪、辉光放电光谱仪、透射电镜、拉曼光谱仪、X射线光电子能谱仪等表征了薄膜成分和微结构;采用纳米压痕仪与摩擦磨损试验机考察了薄膜的力学和摩擦学性能。结果表明,在靶中毒模式下,溅射出的金属粒子密度逐渐降低,导致薄膜形成了自组织梯度分层结构,即膜基界面处为富金属层,表面为富碳层,沿膜基界面到表面金属含量从13%(原子比)以上逐渐降低至1%以下。Cu-DLC和Cr-DLC薄膜相似的表面碳键结构和力学性能,并且在干摩擦以及油润滑条件下分别表现出相似的摩擦学行为。以上研究表明

收稿日期: 2018-05-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51522106, 51611130061); 浙江省科技重点研发计划(2017C01001); 宁波市工业重点攻关项目(2017B10042); 宁波市自然科学基金项目(2017A610008)

* 联系人: E-mail: aywang@nimte.ac.cn

自组织梯度分层结构的形成降低了金属种类对 Me-DLC 薄膜结构和性能的影响。

关键词 金属掺杂 类金刚石薄膜 自组织梯度分层结构 摩擦性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjovst.2018.09.05

金属掺杂可以有效降低类金刚石(Diamond-like carbon, DLC)薄膜的本征内应力,提高 DLC 薄膜与基体材料的结合强度,改善力学及摩擦性能,同时赋予 DLC 薄膜不同的功能特性,极大地扩展了 DLC 薄膜材料的应用领域^[1-2]。研究表明,薄膜结构、性能强烈地依赖于掺杂金属元素的种类与含量^[1]。如强碳化物形成相金属元素(如 W、Cr、Ti 等)容易与碳键合,通常以金属碳化物相分布在 DLC 基质中,这种结构有利于限制位错运动和裂纹扩展,增大薄膜硬度^[3];而非碳化物形成相金属元素(如 Cu、Ag、Al 等)比较稳定,主要以金属纳米晶形式分布在 DLC 网络中,大大降低 DLC 压应力,并显著改善薄膜韧性,但同时会引起硬度下降^[4]。

近年来,研究发现一些金属掺杂 DLC 薄膜(Metal doped DLC, Me-DLC)能够在沉积过程中自发形成特殊的分层结构,使薄膜同时具有金属掺杂纳米复合与多层结构的优点,并避免了自主设计多层薄膜制备的复杂工艺。这种自组织分层结构主要与掺杂元素、制备技术、沉积参数等因素相关,其中 Cr、Ti、W 等强碳化物形成相元素和 Ni、Cu、Pt 等弱碳化物形成相元素都能够形成自组织分层结构^[5-7],同时, Pardo 等^[8]指出,自组织分层结构形成还需要达到临界金属含量。聚焦于自组织分层结构的形成机理,研究学者发现,生长表面高能粒子的轰击作用是产生相分离和形成纳米多层结构的决定性因素,同时还要考虑原子在表面上的形核、生长、扩散、粘接,以及原子之间相互作用、兼并、失稳分解等一系列复杂的过程,并分别从金属催化作用、调幅分解作用以及金属晶簇稳定性等角度解释了自组织分层结构的形成过程^[7,9-10]。

由此可见,能够形成自组织分层结构的金属种类多样,但是,不同金属掺杂对具有特殊分层结构的 DLC 薄膜的性能作用规律尚不清楚。因此,本文选取了典型的非碳化物形成相元素 Cu 和强碳化物形成相元素 Cr,采用离子束复合磁控溅射沉积方法,制备了具有自组织分层结构的 Me-DLC 薄膜,考察了薄膜沉积过程中的等离子体密度变化及其对微结构的影响,并重点剖析了这种特殊分层结构对薄膜摩擦性能的影响,对设计、制备适应各种极端苛刻条件下的新型润滑材料具有重要的理论指导意义。

1 实验方法

1.1 样品制备

本文采用自主设计的磁控溅射与离子源复合设备(图 1)制备了 Cu、Cr 两种 Me-DLC 薄膜。基体选择厚度为 $450 \pm 20 \mu\text{m}$ 的 P 型(100)单晶 Si 片,首先将基体放入丙酮中超声清洗 15 min 后取出,并用吹风机烘干。然后将清洗过的基体固定在支架上,置入沉积腔室内,靶基距为 20 cm。待本底真空抽至 $2.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后,从离子源引入 40 mL/min(标准状态)的 Ar 气,采用 Ar^+ 刻蚀基体 10 min,以清除基体表面吸附的杂质。薄膜沉积时,分别从离子源和溅射源引入 10 mL/min 的 C_2H_2 和 70 mL/min 的 Ar 气。离子源工作电流固定在 0.2 A,基体偏压设定为 -100 V,频率为 350 kHz。由于低的金属掺杂含量能够降低薄膜内应力,同时保持薄膜较好的力学性能,因此,通过调控溅射电流控制掺杂金属在低含量范围,并通过调控沉积时间控制两种薄膜的厚度相同。两种薄膜的具体沉积参数如表 1 所示。在沉积薄膜过程中,采用等离子体发射光谱仪(Acton SpectraPro SP2500)表征等离子体相对强度随时间的变化,其中光电倍增管的最高分辨率为 0.05 nm,光谱仪的最大波长分辨率为 0.2 nm。

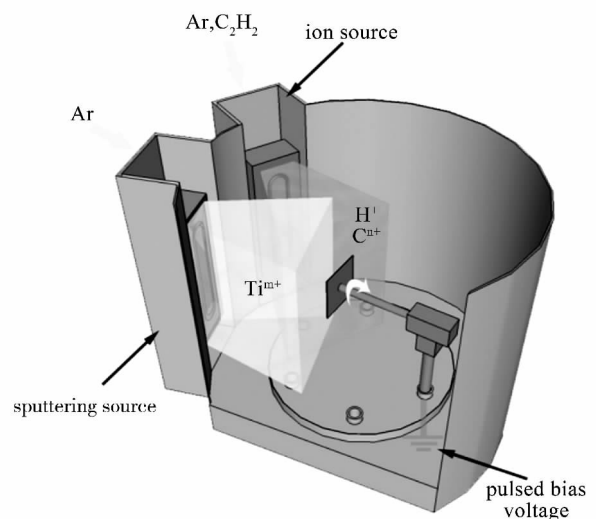


图 1 磁控溅射与阳极层离子源复合设备

Fig. 1 Schematic diagram of the lab-built Me-DLC growth reactor

表1 金属掺杂 DLC 薄膜的沉积参数

Tab. 1 Deposition Conditions of the Me-DLC thin films

Sample	target-substrate distance/cm	deposition temperature	DC sputtering current/A	substrate bias/V	deposition time/min	metal content(at.) /%	thickness /nm
Cu-DLC	20	RT	0.8	-100	27	4.9	425
Cr-DLC	20	RT	1.8	-100	30	6.0	458

1.2 样品表征

采用多功能摩擦磨损试验机(Center for Tribology UMT-3) 进行薄膜的摩擦行为测试,如图 2 所示。摩擦对偶球为 $\Phi 6$ mm 的 GCr15 轴承钢球,润滑油为 PAO 基础油,载荷 5 N,往复频率 5 Hz,振幅 5 mm,摩擦时间 30 min。测试温度和湿度分别为 25℃ 和 70% RH。为了保证结果的准确性,每种条件下的摩擦测试均重复三次。

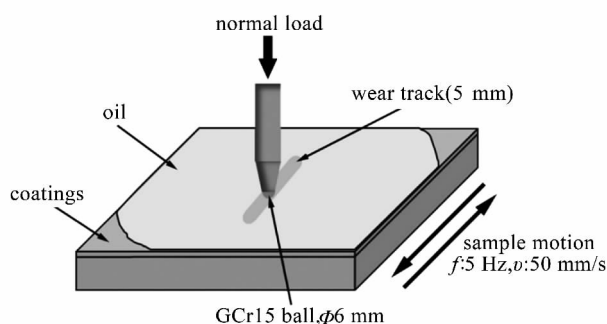


图2 往复摩擦测试示意图

Fig. 2 Schematic representation of the reciprocating tribo-test

采用纳米压痕仪(Nano Indenter G200) 测试薄膜硬度和弹性模量,测试为连续刚度模式(CSM),每个样品测试 6 次。高分辨透射电子显微镜(HR-TEM, FEI Tecnai F20) 用于表征薄膜微观结构,工作

电压为 200 kV,点分辨率为 0.24 nm。采用辉光放电光谱仪(GD-OES, GDA 750HP) 进行薄膜成分的深度剖析。通过显微激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Renishaw in Via Reflex) 表征薄膜中的碳原子键结构,采用的激光波长和能量分别为 532 nm 和 1.2 mW,测试范围选取 $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Axis ultradld) 表征薄膜表面化学键结构。采用配有能谱仪(EDS) 的扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta FEG250) 表征沉积态以及摩擦测试后磨痕、磨斑的形貌和成分。

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜组分及结构分析

采用 EDS 测量了薄膜中金属元素的平均含量,结果表明金属 Cu 和 Cr 的平均含量分别为 4.9% 和 6.0% (原子比)。同时,为了研究金属的分布特性,采用 GD-OES 对薄膜进行了深度剖析,如图 3 所示。发现从膜基界面到表面位置, Cu-DLC 薄膜中的 Cu 含量从 13.2% 逐渐降低至 0.88%,类似地, Cr-DLC 薄膜中的 Cr 含量从 13.0% 逐渐降低至 0。该成分变化曲线说明,在没有改变任何实验参数的条件下, Cu-DLC 和 Cr-DLC 两种薄膜中金属含量分布的掺杂金属含量都沿着从膜基界面到表面方向自发出现了梯度降低趋势分布。

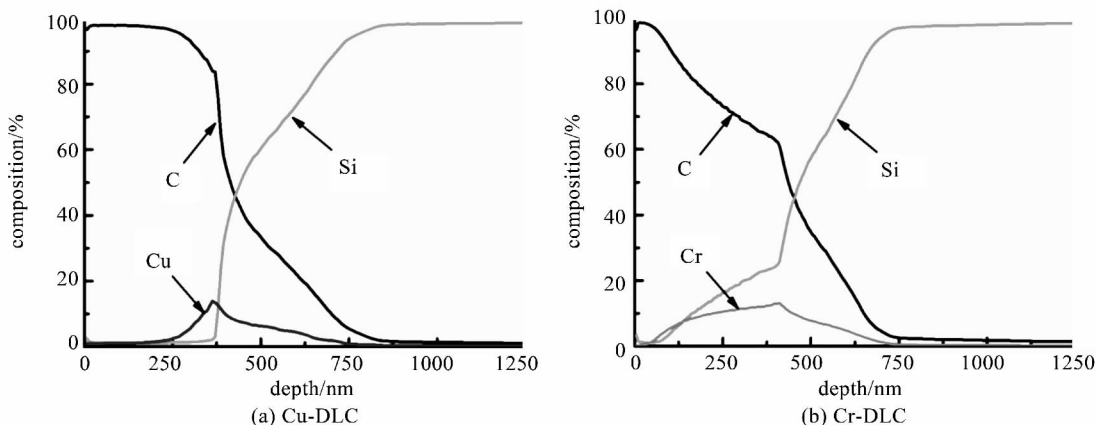


图3 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的 GD-OES 成分深度剖析

Fig. 3 Depth profiles of the Cu-DLC and Cr-DLC films measured with GD-OES

为了进一步确认薄膜界面结构特性,采用聚焦离子束(FIB, Carl Zeiss Auriga)获得薄膜截面透射电镜(TEM)试样。图4为两种薄膜截面的低倍TEM、HRTEM形貌图以及对应SAED结果。图4(a)和(d)表明Cu-DLC和Cr-DLC薄膜均出现分层现象,呈现自组织梯度分层结构。图4(b)是Cu-DLC薄膜靠近界面处(位置A)的HRTEM形貌及对应SAED,薄膜中出现了纳米级别柱状晶,对应SAED图中的衍射环则分别对应Cu纳米晶(PDF# 65-9743)的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,表明在膜基界面附近的DLC基质中形成了大量柱状Cu纳米晶。插图是晶格位置的傅里叶变换(FFT)结果,对应Cu纳米晶(111)晶格,晶面间距0.209 nm。图4(c)是Cu-DLC薄膜在靠近表面处(位置B)的HRTEM形貌及对应SAED,从图中只能观察到典型的非晶碳结构,且相应SAED结果显示为弥散的衍射晕。该结果表明,Cu-DLC薄膜形成了自组织梯度分层结构,在沉积初期形成了含有大量柱状Cu纳米晶的富金属区,随着沉积时间的增加,Cu掺杂含量逐渐减少,并最终在近表面区域形成了以非晶碳

占主导的富碳区。

图4(e)是Cr-DLC薄膜在靠近界面处(位置C)的HRTEM形貌,不同于Cu-DLC体系,在薄膜界面处出现了周期约为15 nm的层状结构,在形成2~3个周期后,转变成梯度结构(图4(d))。FFT和晶面间距结果表明,在膜基界面附近形成了大量CrC纳米晶。图4(f)是Cr-DLC薄膜在靠近表面处(位置D)的HRTEM形貌及对应SAED,和Cu-DLC薄膜相同,在表面处也是呈典型的非晶碳结构。结果表明Cr-DLC薄膜也形成了自组织梯度分层结构,在沉积初期形成了含有大量CrC纳米晶的富金属区,随着Cr掺杂含量逐渐减少,最终在近表面形成了非晶碳占主导的富碳区。

2.2 自组织梯度分层结构分析

为了分析这种自组织梯度分层结构的形成原因,采用等离子体光学发射光谱仪检测沉积过程中金属等离子体相对强度,图5(a)是波长为655 nm的Cu原子光谱图,图5(b)是波长为426 nm的Cr原子光谱图。通过谱线强度可以看出,在薄膜沉积过程中,金属Cu的溅射产额先降低,大约经过400 s

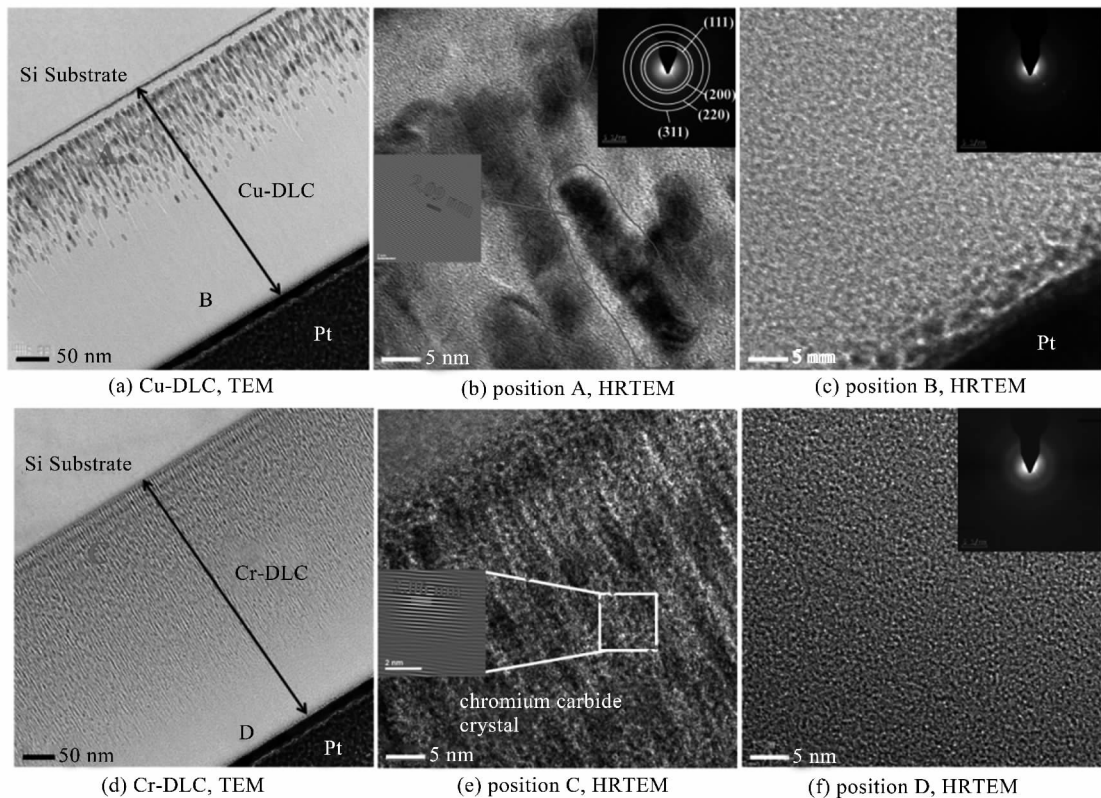


图4 Cu-DLC和Cr-DLC薄膜截面TEM、HRTEM及对应SAED

Fig. 4 TEM and HRTEM cross-sectional images and SAED spectra of the Cu-DLC and Cr-DLC films

后开始趋于平稳;金属 Cr 的溅射产额在前 200 s 内迅速降低,随后下降的幅度减小。两类金属的这种产额变化程度与薄膜中金属分布的空间尺度 (TEM) 基本符合。因此,可以推断,由于 C_2H_2 气体的离化,含 C 粒子在靶材表面的沉积导致金属靶中毒,从而使沉积腔体内溅射出的金属原子密度逐渐

降低,引起了薄膜出现自发梯度结构,而由于 Cu、Cr 金属成键特征差异,所以两种薄膜分别形成了金属纳米晶和碳化物纳米晶。当金属原子密度低于某一值时,沉积金属将以原子形式分布在非晶碳中,所以在薄膜表面没有出现结晶相^[11]。

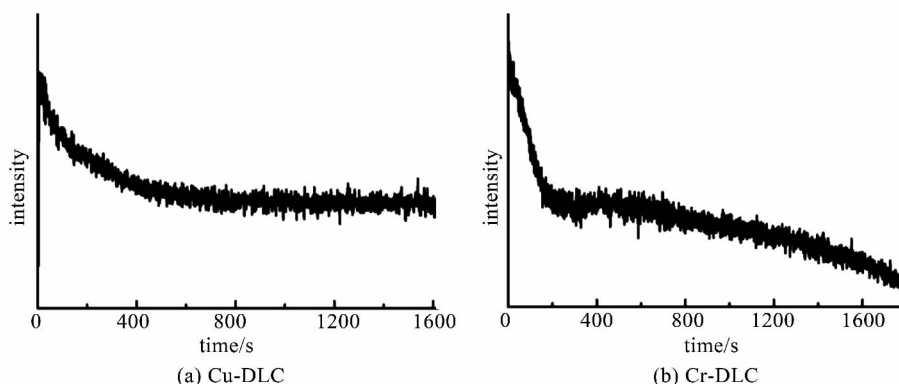


图5 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的等离子体发射光谱

Fig. 5 Plasma emission spectra of the Cu-DLC and Cr-DLC coatings

2.3 薄膜碳键结构表征

采用拉曼光谱对薄膜碳结构进行表征。图6为 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的拉曼光谱结果。两种薄膜在 $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内均呈现宽化的拉曼特征谱,说明薄膜具有典型的 DLC 结构。对拉曼谱图进行 Gaussian 拟合可以分成 D 峰(环状 sp^2 的呼吸振动模式)和 G 峰(所有 sp^2 原子的拉伸振动模式),可根据 D 峰与 G 峰强度比 (I_D/I_G), G 峰位置等参数变化判断碳膜网络的结构演化^[12]。拟合结果表明, Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的拉曼谱图峰位没有明显变化,其 I_D/I_G 比值分别为 0.66 和 0.65,表明两种薄膜具有相似的 sp^2 团簇尺寸和数量。

为了进一步分析薄膜的化学键态结构,对两种薄膜进行了 XPS 表征。图7(a)为两种薄膜的全谱,所有谱图都能明显看到 $C1s$ 和 $O1s$ 谱峰。但是 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜均没有出现 Cu 和 Cr 的特征峰,这主要是 XPS 技术对表面信息敏感,而由于薄膜表面为富碳区,因此无法检测到金属元素。图7(b)和7(c)分别为 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的 $C1s$ 精细谱剖析结果。 $C1s$ 谱图均表现出非对称特征峰,表明碳元素是以多种化学状态形式存在。对两种薄膜的 $C1s$ 谱图进行 Gaussian-Lorentz 拟合分峰,两种薄膜在结合能 284.3、285.1、285.9 eV 的位置

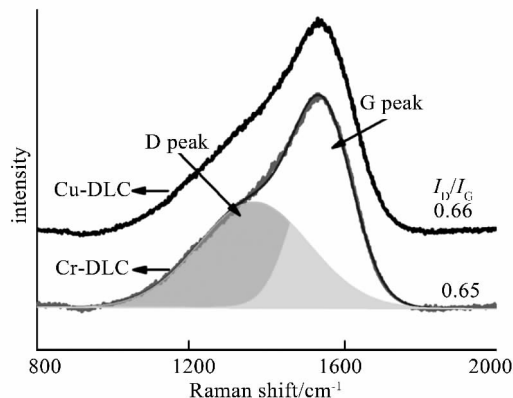


图6 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的拉曼光谱

Fig. 6 Ramanspectra of the Cu-DLC and Cr-DLC thin films

均可以分出谱峰,分别对应着 sp^2 -C、 sp^3 -C 和 C-O^[13-14]。

通过拉曼和 XPS 分析可以看出,自组织梯度分层结构使薄膜表面富碳层的掺杂金属含量极低,因此 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜表现出相似的碳键结构。

2.4 力学性能分析

两种薄膜的硬度和弹性模量值如图8所示。Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的硬度分别为 20.1 和 19.4 GPa,弹性模量分别为 192.3 和 190.0 GPa,两种薄膜表现出相同的高硬度和高弹性模量。通常,Me-

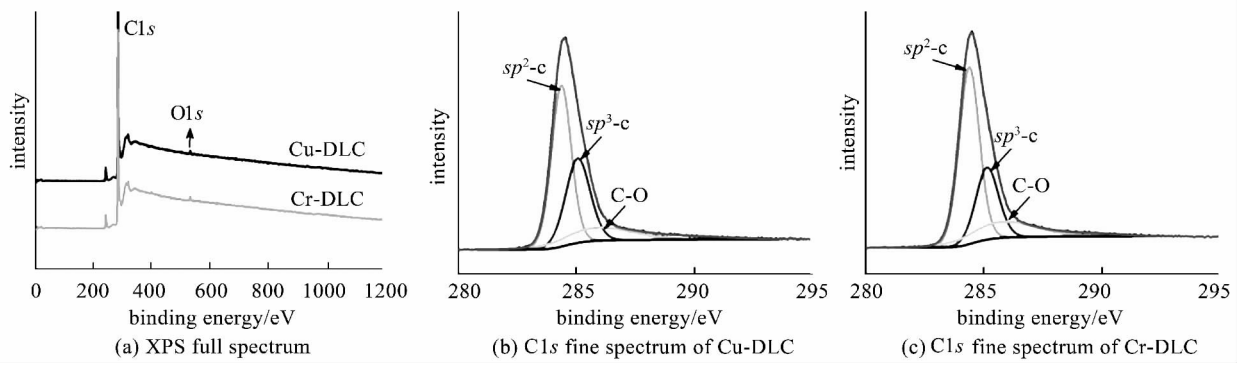


图 7 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的 XPS 全谱及 C1s 精细谱
Fig. 7 XPS fullspectra and C1s fine spectra of the Cu-DLC and Cr-DLC films

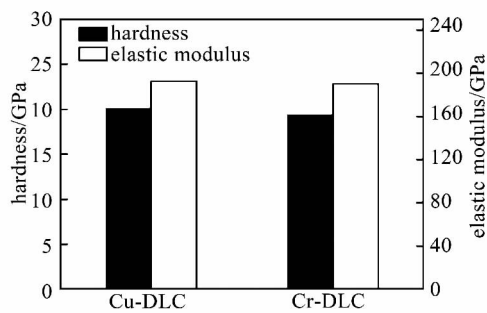


图 8 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的硬度与弹性模量
Fig. 8 Hardness and modulus of elasticity of the Cu-DLC and Cr-DLC thin films

DLC 薄膜的硬度和弹性模量和薄膜的 sp^2/sp^3 比值密切相关,在低掺杂含量时,掺杂金属会引起薄膜石墨化转变,生成更多的 sp^2 C-C 键,而且掺杂金属会破坏非晶碳网络结构的连续性,导致硬度降低^[11,15]。

但是,由于 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的自组织梯度分层结构,表面富碳层导致两种不同金属掺杂的 DLC 薄膜表现出相同的高硬度特性。

2.5 摩擦学行为分析

图 9 是两种薄膜在干摩擦和油润滑条件下的摩擦系数和磨损率。干摩擦条件下,Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜的摩擦系数和磨损率分别为 0.22、0.20 和 3.06×10^{-17} 、 $3.69 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,这可能是由于薄膜表面石墨化程度较低以及表面悬键的作用^[16],导致了较高的摩擦系数;油润滑条件下,两种薄膜的摩擦系数分别为 0.09、0.10,薄膜表面几乎没有受到磨损。可以看出,在不同摩擦环境中,Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜都表现出相似的摩擦学行为,这是因为薄膜的自组织梯度分层结构使薄膜表现出相同的碳键结构及力学性能,降低了金属掺杂种类对薄膜摩擦的影响。

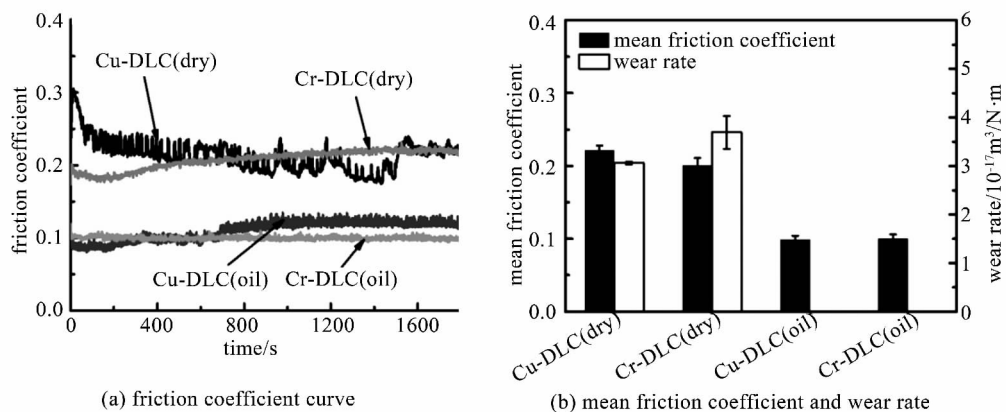


图 9 两种薄膜在干摩擦和油润滑条件下的摩擦系数和磨损率
Fig. 9 Friction coefficient and wear-rate of the two Me-DLC coatings in dry and oil lubrications

为了进一步探索两种薄膜摩擦界面的相互作用,对磨痕与磨斑形貌进行了分析。图10给出了磨痕的SEM形貌,插图为磨痕的截面轮廓。在干摩擦和油润滑条件下,两种薄膜的磨痕宽度几乎相同,说明对偶球的磨损程度相同,磨痕上没有明显的沟壑存在,表明没有出现严重的磨粒磨损,因此磨损率较低。

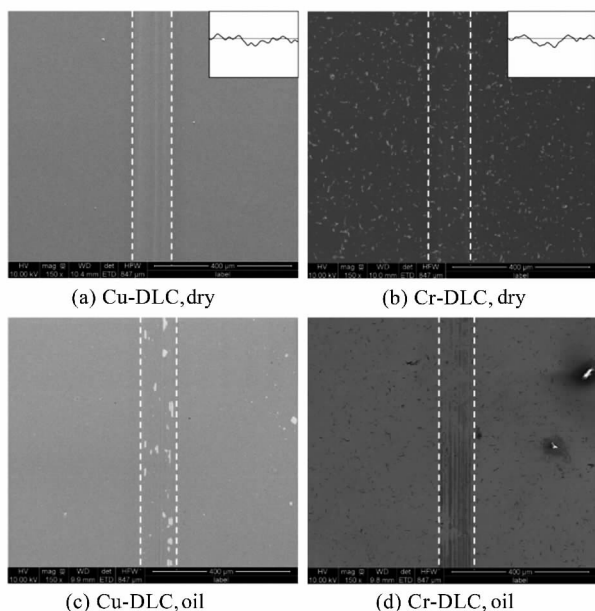


图10 两种薄膜的磨痕SEM形貌

Fig. 10 SEM images of wear tracks on the two Me-DLC coatings in air and oil lubrications

图11是相应磨斑的SEM形貌以及EDS成分分析。在两种摩擦环境中,Cu-DLC和Cr-DLC薄膜对应的磨斑大小相同,且均没有摩擦转移膜的粘附,只有在磨斑周围存在一些氧化物磨屑以及未去除干净的油渍。这是因为薄膜的梯度结构导致表面掺杂金属含量极低,在摩擦过程中难以通过摩擦化学反应生成含有金属成分的摩擦转移膜。

3 结论

(1) 本文采用离子束复合磁控溅射技术,制备了具有自组织梯度分层结构的Cu-DLC和Cr-DLC薄膜。在界面处形成富金属层,在表面处形成富碳层,掺杂金属含量从13%以上逐渐降低至1%以下。通过光谱等离子体诊断发现靶中毒是形成自组织梯度分层结构的主要原因,碳在金属靶材的沉积时溅射出的金属原子数量逐渐降低,因此自发形成了梯度结构。

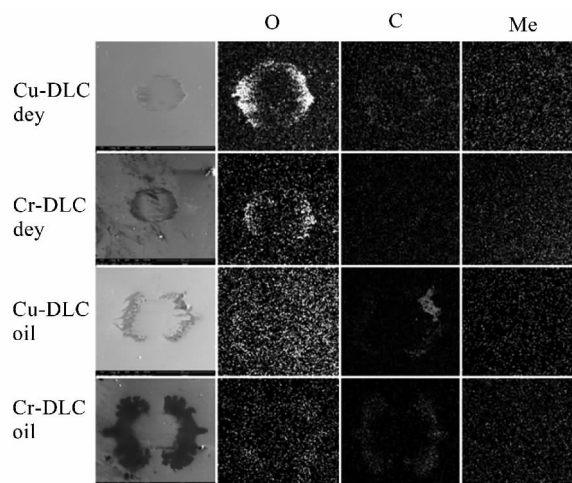


图11 两种薄膜对应磨斑SEM形貌及EDS成分

Fig. 11 SEM and EDS images of the worn spots on the two Me-DLC coatings

(2) Cu-DLC和Cr-DLC薄膜具有相似的碳键结构和力学性能,并且在干摩擦以及油润滑条件下分别表现出相似的摩擦学行为,表明自组织梯度分层结构可以降低金属种类对掺杂DLC薄膜的影响。

参考文献

- [1] 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
- [2] Yong Q S, Wang H D, Xu B S, et al. Research Status of the Tribological Property of Diamond-Like Carbon Films [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(11): 95-107
- [3] Wang Y J, Li H X, Ji L, et al. Synthesis and Characterization of Titanium-Containing Graphite-Like Carbon Films with Low Internal Stress and Superior Tribological Properties [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45(29): 295301
- [4] Choi H W, Choi J H, Lee K R, et al. Structure and Mechanical Properties of Ag-Incorporated DLC Films Prepared by a Hybrid Ion Beam Deposition System [J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2-4): 248-251
- [5] Hovsepian P E, Kok Y N, Ehasarian A P, et al. Phase Separation and Formation of the Self-Organised Layered Nanostructure in C/Cr Coatings in Conditions of High Ion Irradiation [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5-6): 1572-1579
- [6] Chen C Q, Pei Y T, Shaha K P, et al. Tunable Self-Organization of Nanocomposite Multilayers [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(7): 073103
- [7] Wu W Y, Ting J M. Self-Assembled Alternating Nano-

- scaled Layers of Carbon and Metal [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 388(4-6): 312-315
- [8] Pardo A, Buijnsters J G, Endrino J L, et al. Effect of the Metal Concentration on the Structural, Mechanical and Tribological Properties of Self-Organized a-C: Cu Hard Nanocomposite Coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 791-798
- [9] Corbella C, Echebarria B, Ramírez-Piscina L, et al. Spontaneous Formation of Nanometric Multilayers of Metal-Carbon Films by Up-hill Diffusion during Growth [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(21): 213117
- [10] Gerhards I, Stillrich H, Ronning C, et al. Self-Organized Nanoscale Multilayer Growth in Hyperthermal Ion Deposition [J]. *Physical Review*, 2004, B70(24): 245418
- [11] Dai W, Ke P L, Moon M W, et al. Investigation of the Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Behaviors of Ti-Containing Diamond-Like Carbon Films Fabricated by a Hybrid Ion Beam Method [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(19): 6057-6063
- [12] Ji L, Wu Y X, Li H X, 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
- [13] Yamamoto K, Chemical Bond Analysis of Amorphous Carbon Films [J]. *Vacuum*, 2009, 84(5): 638-641
- [14] Wang P, Wang X, Chen Y M, et al. The Effect of Applied Negative Bias Voltage on the Structure of Ti-doped a-C:H Films Deposited by FCVA [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(7): 3722-3726
- [15] 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
- [16] Shi J, Gong Z B, Wang Y F, et al. Friction and Wear of Hydrogenated and Hydrogen-free Diamond-like Carbon Films: Relative Humidity Dependent Character [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 147-154