

DOI: 10.16078/j.tribology.2017.03.005

# Al-DLC 薄膜结构及其在水介质下 摩擦学性能研究

韩熙<sup>1,2</sup>, 郑建云<sup>1,3\*</sup>, 张帅拓<sup>1</sup>, 刘金玉<sup>1,2</sup>, 郝俊英<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 青岛市资源化学与新材料研究中心, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 采用磁控溅射技术, 以 Al 为溅射靶材, 甲烷为溅射气体, 在不同射频功率下制备了一系列 Al 含量不同的类金刚石碳基薄膜 (AL-DLC). 分析了 Al 含量对薄膜成分、结构及机械性能的影响, 并探讨了其在空气和水介质下的摩擦磨损行为. 结果表明: Al 掺杂使得薄膜中  $sp^3$ -C 的生长受到抑制,  $sp^2$ -C 增加, 表面吸附水分子能力变强, 在水介质摩擦过程中的剪切阻力变小, 从而使得摩擦磨损减小. 通过调整射频功率可以对薄膜中 Al 含量进行调控, 在最优 Al 含量时, Al-DLC 在空气和水介质中均具有优异的摩擦学性能.

**关键词:** 类金刚石薄膜; Al 掺杂;  $sp^3$  结构; 水介质

中图分类号: TG135<sup>+</sup>5

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2017)03-0310-08

## Microstructure and Tribological Properties of Al-DLC Coatings in Water

HAN Xi<sup>1,2</sup>, ZHENG Jianyun<sup>1,3\*</sup>, ZHANG Shuaituo<sup>1</sup>, LIU Jinyu<sup>1,2</sup>, HAO Junying<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Qingdao Center of Resource Chemistry and New Materials, Shandong Qingdao 266000, China)

**Abstract:** A series of Al doped diamond-like carbon films were deposited on N (100) Si substrates by radio frequency magnetron sputtering Al target in methane atmosphere. The effects of Al content on the composition, microstructure and mechanical properties of deposited films were investigated. The tribological properties of deposited films were investigated in air and water. The results indicate that the  $sp^2$ -C in the films increased, while the  $sp^3$ -C in the films was restrained with the increasing metal content. With the increase of the  $sp^2$ -C, the tribological properties of the films in water were improved because of the enhanced surface graphitization. Meanwhile, the content of Al of the films was adjusted by varying R.F power. Because of the appropriate Al content, the films exhibited excellent tribological performance both in water and air.

**Key words:** DLC films; Al-doping;  $sp^3$ -C; water

Received 23 January 2017, revised 3 March 2017, accepted 15 March 2017, available online 28 May 2017.

\*Corresponding author. E-mail: wetrainzjy@163.com; jyhao@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968236.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB632302), National Natural Science Foundation of China (51375471) and the Independent Innovation Plan Foundations of Qingdao City of China (16-5-1-97-jch).

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2013CB632302), 国家自然科学基金项目(51375471)和青岛市自主创新计划(16-5-1-97-jch)资助.

类金刚石薄膜具有高硬度、低摩擦系数、优异的抗磨损能力及良好的化学惰性等特性,作为固体润滑材料,在众多摩擦学应用技术领域均显示出了广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。但由于制备方法和沉积工艺不同,DLC薄膜对环境敏感性强,大多数DLC薄膜在潮湿或水环境中表现出比干摩擦更高的摩擦系数和磨损率,部分DLC薄膜甚至在水介质中迅速磨损失效<sup>[5]</sup>。这在极大程度上限制了DLC薄膜的应用。另一方面,由于环保和节能的需求,水润滑技术的研究和开发引起了人们极大的关注。水作为一种廉价易得的清洁能源,水润滑系统有望在某些领域代替油<sup>[6]</sup>。因此,研究DLC薄膜在水介质下的摩擦学行为有重要意义。

为了改善DLC薄膜对水环境的敏感性,使其固有的低摩擦性能在水介质中得以发挥,研究人员对基于水环境应用DLC薄膜材料的改性做了大量研究。研究表明,DLC薄膜在潮湿环境下摩擦系数急剧升高是由于在摩擦过程中薄膜表面吸附了碳氢化合物或氢原子使得表面石墨化受到抑制,对薄膜进行元素掺杂(Si、F、Ti、Al等)可以有效改善这种现象<sup>[7]</sup>。

Al掺入DLC薄膜中可以大幅度增强DLC薄膜的摩擦学性能和多环境服役适应性<sup>[8-10]</sup>。目前关于Al掺杂的DLC薄膜在水介质下的摩擦学性能的研究还鲜有报道。本文作者采用磁控溅射技术,在不同射频功率下制备了一系列Al含量不同的Al-DLC薄膜,对其结构、成分及机械性能进行分析,并研究了其在水介质下的摩擦学性能。

## 1 试验部分

### 1.1 薄膜的制备

试验采用射频磁控溅射技术制备了一系列Al-DLC薄膜,以纯度为99.9%的Al靶为溅射靶材,基底选用N(100)单晶硅片。将基底分别在无水乙醇和丙酮中超声清洗10 min,干燥处理后置于沉积室内;抽真空至 $1.0 \times 10^{-4}$  Pa以下,在压强为1.5 Pa、基底偏压为-1 100 V的条件下通入流量为60 sccm的氩气对基底表面进行等离子体溅射清洗20 min,以去除表面的氧化物和杂质;关闭氩气,通入流量为90 sccm的甲烷,在基底偏压和占空比分别为-1 100 V和80%,工作压强为3.0~3.5 Pa,靶-基间距为9 cm,射频功率分别为30、40和50 W的条件下,制备一系列Al-DLC薄膜。薄膜的厚度在1.09~1.65  $\mu\text{m}$ 范围内。

### 1.2 结构表征和性能测试

采用ESCALAB 250Xi型光电子能谱仪(XPS)分析

了薄膜的成分,仪器以Al K $\alpha$ 为靶源,图谱采集时通过能量为100 eV,结合能测量精度为 $\pm 0.3$  eV。采用LABRAM HR800型拉曼光谱仪表征了薄膜的结构和化学键合,激发波长532 nm(氩离子激光器),分辨率为 $2 \text{ cm}^{-1}$ 。采用JSM-6701型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对薄膜进行了表面形貌和膜厚的分析。采用JSM-5601LV型扫描电子显微镜观察了摩擦后对偶球的表面形貌。

采用Nano Indenter II型纳米压痕仪表征了薄膜的机械性能,每个样品取5个点测试,以获取硬度和弹性模量的平均值。采用CFT-1型往复式摩擦试验机,接触方式为球-盘式,对偶球采用直径为6 mm的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>球,在加载载荷为2 N,频率为9.65 Hz的条件下分别在空气和去离子水介质中进行了摩擦试验。采用Micro-MAX型非接触三维轮廓仪观察薄膜磨痕,利用公式 $\omega=V/(N \cdot L)$ 计算其磨损率,其中 $V$ 是磨损体积,单位为 $\text{mm}^3$ , $N$ 是法向载荷,单位为N, $L$ 是滑动距离,单位为m。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的成分及厚度

图1为不同射频功率下所制备的Al-DLC复合薄膜表面及断面FE-SEM图像,薄膜厚度在1.09~1.65  $\mu\text{m}$ 范围内。由于在沉积过程中对基底施加适当的负偏压使得表面扩散速率得以提高,沉积膜均匀性更好,因此薄膜呈现出致密的非晶结构。表1列出了薄膜的厚度、沉积速率以及XPS成分分析结果。由表1可知,复合薄膜的沉积速率和厚度随射频功率的增加而增加。这主要是由于溅射功率增加会使溅射气体CH<sub>4</sub>的离化率提高,使得成膜活性粒子的数量增加,从而提高了薄膜的沉积速率。另一方面,当溅射功率增加时,高能等离子体轰击Al靶产生出更多的Al原子,这些铝原子迅速堆积到单晶Si基底表面,导致沉积速率增加。这也是薄膜中Al元素含量增加的原因。当溅射功率由30 W增加到40 W时,薄膜的厚度和溅射速率显著增加,当溅射功率进一步增加到50 W时,薄膜的厚度和沉积速率继续增加,但是幅度变缓。这是由于初始能量增大使得沉积粒子对已形成的薄膜产生刻蚀作用使得薄膜沉积速率增速变缓。

### 2.2 薄膜微观结构

为了研究Al掺杂对DLC薄膜微观结构的影响,图2给出了不同射频功率下所制备薄膜的XPS C1s拟合图谱。从拟合结果来看,所制备薄膜的C1s谱图均可被拟合为3个峰,分别是位于 $285.1 \pm 0.2$  eV的sp<sup>3</sup>C-C峰,位于 $284.4 \pm 0.2$  eV的sp<sup>2</sup>C-C峰以及位于 $286.5 \pm 0.2$  eV的

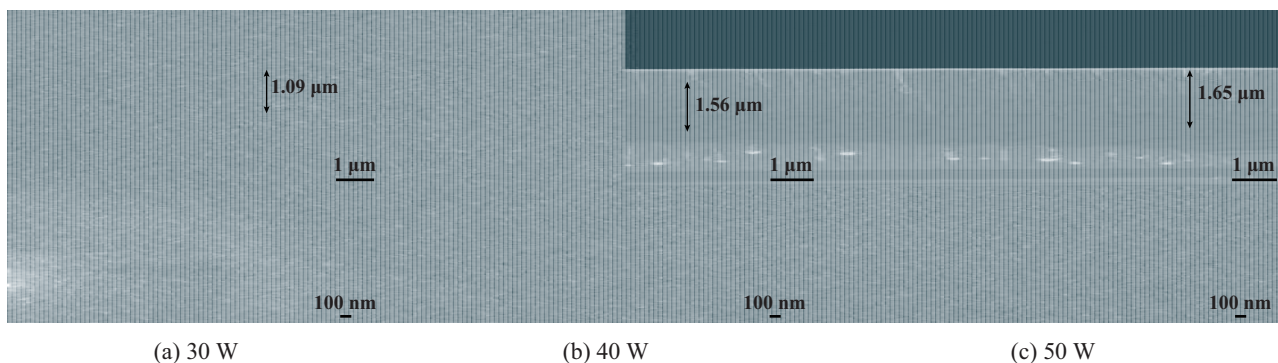


Fig. 1 FE-SEM micrographs of deposited films

图1 薄膜的FE-SEM图像

表1 薄膜的厚度、沉积速率以及XPS分析结果

Table 1 Thickness, depositing rate and XPS analysis results of deposited films

Sample	Sputtering power/W	sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup>	Atomic fraction of Al /%	Film thickness/μm	Depositing rate/(nm·min <sup>-1</sup> )
1	30	1.25	0.21	1.10	5.50
2	40	1.20	0.39	1.56	7.80
3	50	1.17	0.43	1.65	8.25

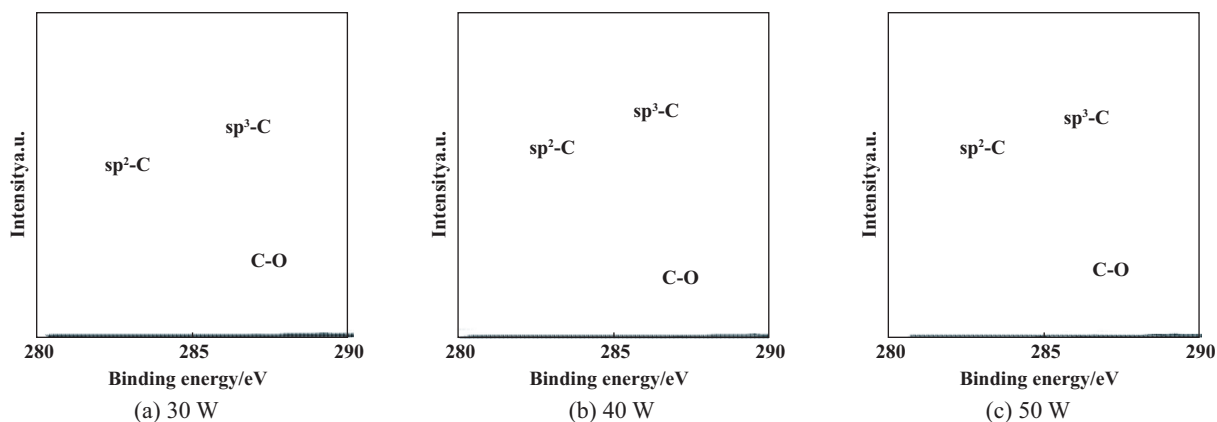


Fig. 2 XPS C1s spectra of deposited films

图2 薄膜的XPS C1s谱图

C-O峰<sup>[11]</sup>. 薄膜中C-O峰的出现可能是由于薄膜暴露在空气中, 致使其表面吸附了空气中的氧气和水分子. 薄膜的C1s谱图中并未发现C-Al键的存在. 对于DLC薄膜来说, 当掺杂金属含量较低时, 金属难以和碳原子结合生成金属碳化物, 而更易以原子形式存在于薄膜中. 另外, 由于Al原子与C原子较弱的键和性质, 本身就难以形成键合<sup>[12-14]</sup>. 图3为射频功率30 W时所制备薄膜的Al2p谱图. Al与C形成化合物的C1s结合能为281.0 eV<sup>[13]</sup>, 而所制备薄膜的Al2p电子结合能均在75 eV左右. 由此可以推断, 金属元素Al是以原子的形式存在于薄膜中. 根据sp<sup>3</sup>-C与sp<sup>2</sup>-C峰面积比值可以计算出薄膜中sp<sup>3</sup>-C与sp<sup>2</sup>-C含量的比值, 结果列于表1中. 当射频功率由30 W增加到50 W时, sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>的比值从1.25下降到了1.17, 这表明Al掺杂使薄膜中sp<sup>2</sup>相增

加, 薄膜的石墨化程度增强.

Raman光谱是表征DLC薄膜中sp<sup>3</sup>-C相对含量和微观结构的有效工具<sup>[15]</sup>. 图4为不同射频功率下所得

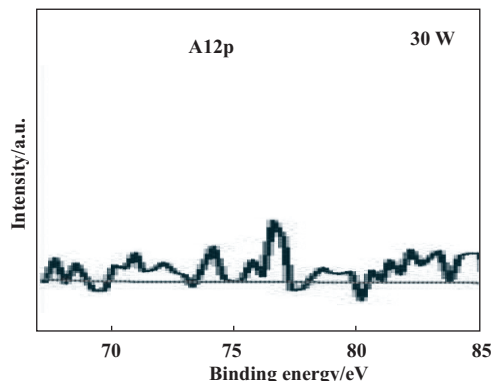


Fig. 3 XPS Al2p spectrum of the film deposited under 30 W

图3 射频功率30 W时薄膜XPS Al2p谱图

薄膜位于 $1\ 100\sim 1\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 的Raman图谱的高斯拟合结果. 由图4可见, 拟合后可分为三个主要的特征峰, 分别是位于 $1\ 200\pm 15\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰, 位于 $1\ 380\pm 10\ \text{cm}^{-1}$ 的D峰以及位于 $1\ 550\pm 8\ \text{cm}^{-1}$ 的G峰. 其中位于 $1\ 200\pm 15\ \text{cm}^{-1}$ 的峰是由 $\text{sp}^3\text{C-C}$ 键的伸缩振动模式产生的<sup>[16]</sup>; D峰是

由芳香环中 $\text{sp}^2$ 碳原子呼吸振动模式引起的, 而G峰是由链状或环状中 $\text{sp}^2$ 碳原子对的伸缩振动模式产生的<sup>[17]</sup>. 对于未掺杂的DLC薄膜一般只会出现D峰和G峰, 位于 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 峰的出现表明金属掺杂DLC薄膜会增强键角的缺陷造成 $\text{sp}^3\text{C-C}$ 键变形<sup>[16]</sup>.

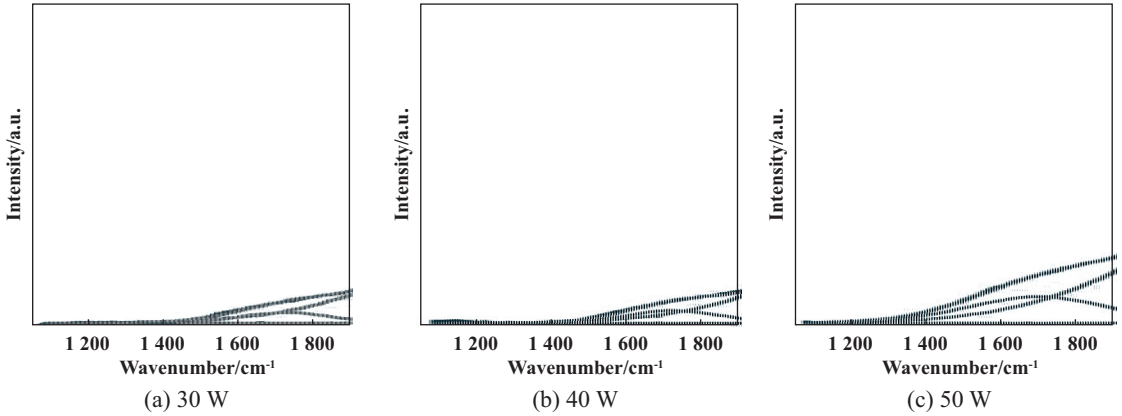


Fig. 4 Raman spectra of deposited films

图 4 薄膜的拉曼光谱

对DLC薄膜来说,  $I_D/I_G$ 可以用来估算薄膜中 $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ 的比率大小和 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸.  $I_D/I_G$ 值越小, 则认为 $\text{sp}^2$ 团簇尺寸越小,  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ 比率越大<sup>[18]</sup>. 由表2可知, 随着射频功率增加, 薄膜的 $I_D/I_G$ 值呈现增大趋势, 这说明薄膜中 $\text{sp}^3$ 碳的含量随着射频功率的增加而下降, 薄膜中 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸随着射频功率的增加而增加. 根据文献<sup>[19-22]</sup>报道, 对于金属元素掺杂的DLC薄膜, 由于金属元素的存在会破坏DLC薄膜中碳的三维网络结构, 从而使 $\text{sp}^3$ 相的生长受到抑制. 薄膜中金属Al原子并未与碳原子形成键合, 但是掺杂导致了碳原子键角无序度的增加, 从而薄膜的石墨化程度增加. 随着射频功率增加, 薄膜中Al含量增加, 薄膜中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 含量增加,  $\text{sp}^3\text{-C}$ 含量下降, 这与XPS分析结果一致.

表 2 薄膜的 $I_D/I_G$ 值

Table 2 The  $I_D/I_G$  ratio of deposited films

Sputtering power/W	$I_D/I_G$
30	0.46
40	0.53
50	0.61

### 2.3 薄膜的机械性能

薄膜纳米压痕试验测试结果列于表3中. 当射频功率为30 W时薄膜表现出较高的硬度和弹性模量, 分别为18.50和137.50 GPa, 随着射频功率增加, 薄膜的硬度和弹性模量呈现单调下降. 研究表明,  $\text{sp}^3$ 杂化键

对DLC薄膜的硬度和弹性模量有着重要影响<sup>[23-24]</sup>. 四面体结构的 $\text{sp}^3$ 杂化键以强共价键相连接, 可以增强薄膜的硬度和弹性模量; 而 $\text{sp}^2$ 杂化键由较弱的 $\pi$ 键相连接, 从而减弱了薄膜的硬度和弹性模量<sup>[25]</sup>. 当射频功率为30 W时薄膜中Al含量较少,  $\text{sp}^3$ 杂化键含量较高, 这意味着薄膜具有更好的类金刚石结构. 金刚石具有高硬度, 因此薄膜展现出较高的硬度和弹性模量. 随着 $\text{sp}^3$ 含量减少和 $\text{sp}^2$ 含量增加, 薄膜石墨化程度增强, 硬度和弹性模量也随之下降.

表 3 薄膜的机械性能

Table 3 Themechanical properties of deposited films

Sputtering power/W	Hardness/GPa	Elastic modulus/GPa
30	18.50	137.50
40	17.70	132.00
50	16.13	127.50

### 2.4 薄膜在水介质下的摩擦学性能

图5(a)为薄膜在水介质中的摩擦系数曲线. 当射频功率由30 W上升到50 W时, 薄膜的平均摩擦系数由0.08下降到了0.04, 摩擦系数也从剧烈波动趋于稳定状态. 在水介质中, 薄膜的摩擦系数随着射频功率的增加而降低. 由于射频功率增加导致了薄膜中Al含量增加, 从而抑制了薄膜中金刚石相( $\text{sp}^3\text{-C}$ )的增长, 增加了石墨相( $\text{sp}^2\text{-C}$ ). 石墨层间以较弱的分子键结合, 弱键使得摩擦过程中的剪切强度更低, 且弱键对水分子更强的吸附作用可以使得薄膜表面形成具有润滑作



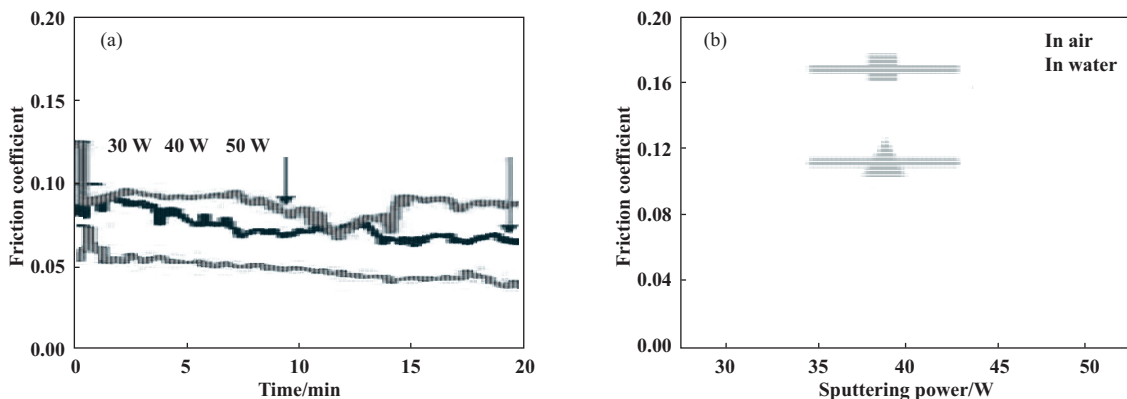


Fig. 5 Friction coefficients of deposited films in water (a) and variation trend of friction coefficients of deposited films in air and water(b)

图5 薄膜在水介质中的摩擦系数曲线(a)及薄膜在空气和水介质中的摩擦系数变化趋势(b)

用的水膜<sup>[26-27]</sup>. 由于水膜的形成和石墨相的增加使得薄膜在水介质下的摩擦过程中有更低的摩擦阻力,且薄膜的摩擦阻力随着石墨相的增加而减小.

为了更好地研究薄膜的摩擦学行为,将薄膜在水中介质和在空气中的摩擦试验结果进行对比. 同时还在表4中给出了未掺杂DLC薄膜的摩擦试验结果,纯DLC薄膜在水介质和空气介质中摩擦学性能变化不大,适当掺杂可以同时改善薄膜在水介质和空气中的摩擦学性能. 图5(b)给出了不同射频功率下所得薄膜在水介质和空气介质中的平均摩擦系数变化曲线,可以看出薄膜在水介质中的摩擦系数明显低于空气中. 值得注意的是,薄膜的摩擦系数随着射频功率和铝元素含量的增加在水介质和空气介质中表现出了完全相反的变化趋势. 在空气中薄膜的摩擦系数随着射频功率的增加而增加. 周升国等<sup>[28]</sup>研究了溅射功率对Al掺杂的类金刚石薄膜在空气中的摩擦学性能的影响,其结果表明:当铝含量增加时,Al-DLC薄膜的摩擦系数也会随之增加,这是由于薄膜中的软质金属Al使

表4 薄膜的摩擦学性能

Table 4 Thetribological properties of deposited films

Sample	Friction coefficient		Wear rate/[ $10^{-12} \text{mm}^3(\text{Nm})^{-1}$ ]	
	Air	Water	Air	Water
DLC	0.13	0.14	133	142
Al-DLC 30 W	0.11	0.08	179	132
Al-DLC 40 W	0.12	0.07	121	63
Al-DLC 50 W	0.15	0.04	244	43

得摩擦界面黏着磨损程度加剧,从而使得薄膜的摩擦学性能变差.

薄膜的摩擦系数在水介质下低于在空气中的主要原因在于以下两点:首先, $\text{Si}_3\text{N}_4$ 作为对偶球与Al-DLC在水介质下对摩时,会与水发生化学反应生成 $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2$ 与水进一步通过摩擦化学反应生成氧化硅胶体颗粒 $[\text{SiO}_x(\text{OH})_y]$ . 图6是对薄膜表面Si元素进行XPS分析的结果. 可以看出,薄膜表面的Si主要是以Si-O和Si-C形式存在,其结合能为100.7和101.7 eV. 摩擦试验后薄膜表面磨痕处的Si主要以无定型的 $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ 存在,其结合能为103.4 eV左右<sup>[29]</sup>. 这种溶胶颗粒不仅

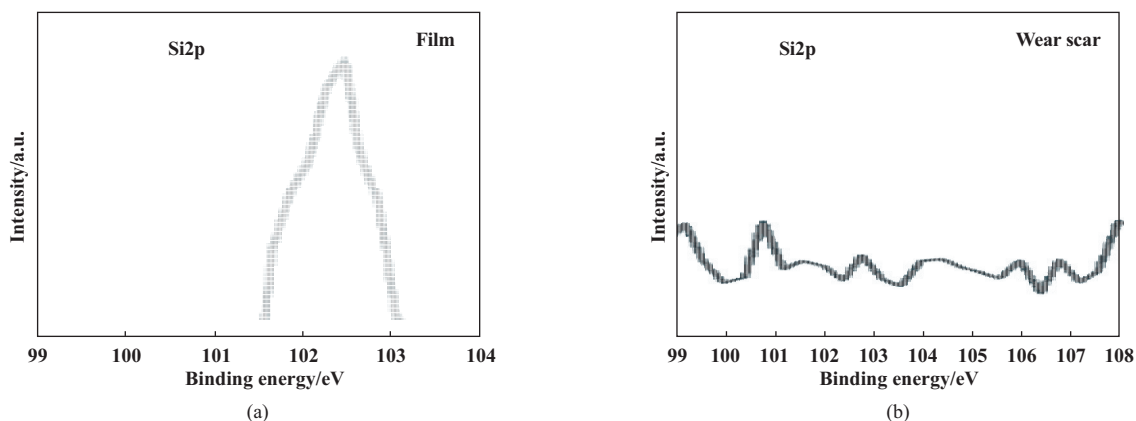


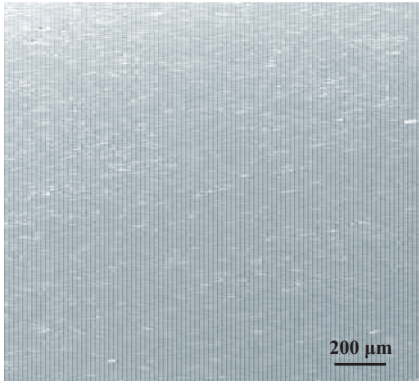
Fig. 6 XPS Si2p spectra of the film deposited under 30 W and its wear scar

图6 射频功率30 W的薄膜及其磨痕的XPS Si2p谱图

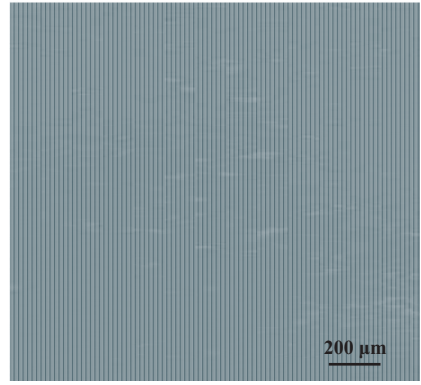
可以在薄膜表面形成保护层防止固-固直接接触起到边界润滑的作用, 而且由于其剪切强度较低, 还可以有效降低摩擦<sup>[30-31]</sup>. 其次, 由图7可以看出, 在空气摩擦试验中Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对偶球表面形成了一层连续的转移膜, 并且周围集中分布着一些磨屑. 而当摩擦介质为水时, 由于水的流动性带走了大部分磨屑, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对偶球表面只有非常分散的少量磨屑. 流动的水介质将摩擦过程

中生成的磨屑冲走, 这就避免了因为磨屑加入摩擦过程而导致的摩擦系数升高.

图8为薄膜在水介质中和空气中的磨损率. 可以看出水介质显著影响了薄膜的磨损行为, 当摩擦介质为水时薄膜的磨损率明显下降, 且随着射频功率的增加呈现下降趋势. 当射频功率为50 W时, 薄膜在水介质下的磨损率低至 $4.3 \times 10^{-11} \text{mm}^3/(\text{Nm})$ . 这说明在摩擦过程中薄膜表面形成的水膜对薄膜起到了很好的保



(a) In air



(b) In water

Fig. 7 SEM micrographs of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>balls after friction tests in air and water

图 7 分别在空气和水介质中进行摩擦试验后Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>球表面的SEM照片

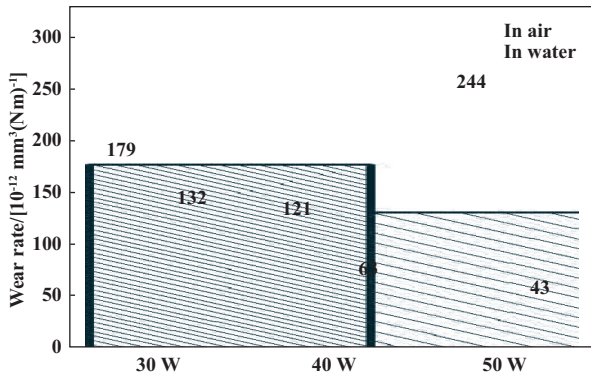
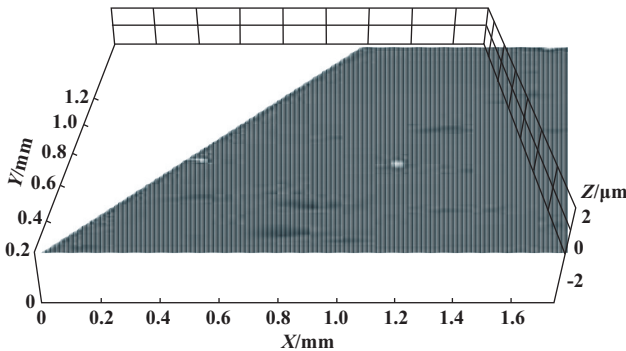


Fig. 8 Wear rate of deposited films

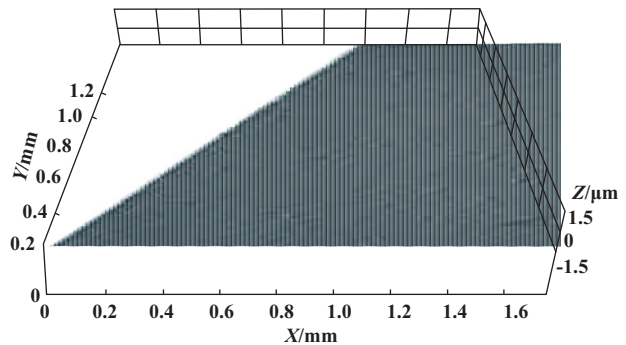
图 8 薄膜的磨损率

护作用. 由于水中存在的溶胶颗粒与摩擦表面所带电荷恰好相反, 如果在摩擦过程中薄膜发生局部破裂, 这些溶胶颗粒会迅速吸附到断裂面上形成保护层, 显著地降低了薄膜的磨损.

为了进一步研究水介质对薄膜摩擦学行为的影响, 图9给出了射频功率50 W时所得薄膜在空气和水介质中表面磨痕的三维图像. 可以看出薄膜在空气中的磨痕周围有一些凹陷, 而在水介质中的磨痕周围凹陷较少. Tanaka等<sup>[32]</sup>在研究DLC薄膜在潮湿环境和空气中的摩擦学性能时也发现了这种现象, 并认为这是由于在空气中摩擦表面更易受到脆性破坏而导致的.



(a) In air



(b) In water

Fig. 9 3D images of wear scar in air and water from the film deposited under 50 W

图 9 射频功率为50 W时薄膜的在空气和水介质中的磨痕三维图像

薄膜在水中的磨痕要比在空气中更窄、更浅,这表明在水中薄膜的抗磨损能力更强<sup>[33]</sup>。在空气中的磨损可视为机械作用占主导的磨损方式,而在水中中较轻微的磨损和磨痕为化学产物产生的复合润滑占主导的磨损方式。

### 3 结论

a. 利用磁控溅射技术在不同射频功率下制备了一系列Al-DLC薄膜,且随着射频功率增加,薄膜厚度和薄膜中Al元素含量增加。

b. 根据Raman和XPS数据分析显示,随着薄膜中金属元素的含量增加,sp<sup>3</sup>-C生长受到抑制,sp<sup>2</sup>-C增加,硬度和弹性模量也随之降低。

c. 由于Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>作为对偶球容易与在摩擦过程中与水发生摩擦化学反应,生成能保护薄膜且降低摩擦剪切作用的胶体颗粒,使得薄膜在水介质下表现出比空气中更低的摩擦系数和磨损率。

### 参考文献

[1] Kaivosoja E, Sainio S, Lyytinen J, et al. Carbon thin films as electrode material in neural sensing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 259: 33–38.

[2] Al Mahmud K A H, Kalam M A, Masjuki H, et al. An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2014, 40(2): 90–118.

[3] Hauert R, Thorwarth, Thorwarth G. An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 233: 119–130.

[4] Zhang Yan, Dong Mei, Li Mei, et al. Investigation on the nano-friction properties of diamond-like carbon films[J]. *Tribology*, 2015, 35(2): 242–248 (in Chinese) [张艳, 东梅, 李媚, 等. 纳米尺度下类金刚石(DLC)薄膜摩擦性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(2): 242–248].

[5] Ronkainen H, Varjus S, Holmberg K. Tribological performance of different DLC coatings in water-lubricated conditions[J]. *Wear*, 2001, 249(3-4): 267–271.

[6] Uchidate M, Liu H, Yamamoto K, et al. Effects of hard water on tribological properties of DLC rubbed against stainless steel and brass[J]. *Wear*, 2013, 308(1-2): 79–85.

[7] 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: 199–204.

[8] Pu J B, Zhang G A, Wan S H, et al. Synthesis and characterization of low-friction Al-DLC films with high hardness and low stress[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49(2): 199–207.

[9] Dai W, Liu J M, Geng D S, 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.

[10] Dai W, Ke P L, Wang A Y. Influence of bias voltage on microstructure and properties of Al-containing diamond-like carbon films deposited by a hybrid ion beam system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 229: 217–221.

[11] Li L H, Zhang H Q, Zhang Y H, et al. Structural analysis of arc deposited diamond-like carbon films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2002, 94(1): 95–101.

[12] Liu X Q, Yang J, Hao J Y, et al. A near-frictionless and extremely elastic hydrogenated amorphous carbon film with self-assembled dual nanostructure[J]. *Advanced materials*, 2012, 24(34): 4614–4617.

[13] Wilhelmsson O, Räsander M, Carlsson M, et al. Design of nanocomposite low-friction coatings[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(10): 1611–1616.

[14] 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.

[15] Irmer G, Dörner-Reisel A. Micro-Raman studies on DLC coatings[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(8): 694–705.

[16] 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.

[17] Schwan J, Ulrich S, Batori V, et al. Raman spectroscopy on amorphous carbon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(1): 440.

[18] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(8): 1–14.

[19] Dwivedi N, Kumar S, Malik H K, et al. Investigation of properties of Cu containing DLC films produced by PECVD process[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73(2): 308–316.

[20] Cui J F, 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.

[21] 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.

[22] Gao Pu, He Dongqing, Zheng Shaoxian, et al. In-situ of tribocorrosion behavior of carbon-based and nitride-based coatings[J]. *Tribology*, 2015, 35(2): 138–146 (in Chinese) [高涛, 何东青, 郑韶先, 等. 碳基和氮化物基涂层的摩擦-腐蚀交互行为的原位研究[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(2): 138–146].

[23] Modabberasl A, Kameli P, Ranjbar M, et al. Fabrication of DLC thin films with improved diamond-like carbon character by the

- application of external magnetic field[J]. *Carbon*, 2015, 94: 485–493.
- [24] Forsich C, Heim D, Mueller T. Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C: H: Si coatings on nitrated and postoxidized steel deposited by DC-PACVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(5-7): 521–525.
- [25] Tabbal M, Merel P, Chaker M, et al. Effect of laser intensity on the microstructural and mechanical properties of pulsed laser deposited diamond-like-carbon thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(7): 3860–3865.
- [26] Wang Yongxin, Wang Liping, Xue Qunji. Microstructure and tribological performance of highly hard graphhhiite-like carbon films doped with different matalas[J]. *Tribology*, 2011, 31(1): 72–77 (in Chinese) [王永欣, 王立平, 薛群基. 金属掺杂高硬度类石墨薄膜结构及其摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2011, 31(1): 72–77].
- [27] Ohana T, Suzuki M, Nakamura T, et al. Low-friction behaviour of diamond-like carbon films in a water environment[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(4-8): 962–966.
- [28] Zhou Shengguo, Wang Liping, Xue Qunji. Effect of target power of magnetron sputtering on the structureandtribological properties of diamond-like carbon films[J]. *Tribology*, 2011, 31(3): 304–310 (in Chinese) [周升国, 王立平, 薛群基. 磁控溅射Al靶功率对类金刚石薄膜结构和摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2011, 31(3): 304–310].
- [29] Wu X, Suzuki M, Ohana T, et al. Characteristics and tribological properties in water of Si-DLC coatings[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(1): 7–12.
- [30] Xu J G, Kato K, Hirayama T. The transition of wear mode during the running-in process of silicon nitride sliding in water[J]. *Wear*, 1997, 205(1-2): 55–63.
- [31] Wu W J, Pai T M, Hon M H. Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings[J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7(10): 1478–1484.
- [32] Tanaka A, Nishibori T, Suzuki M, et al. Characteristics of friction surfaces with DLC films in low and high humidity air[J]. *Wear*, 2008, 257(3-4): 297–303.
- [33] Wang Y X, Wang L P, Wang S C, et al. Nanocomposite microstructure and environment self-adapted tribological properties of highly hard graphite-like film[J]. *Tribology Letters*, 2010, 40(3): 301–310.