

# 自组织分层金属掺杂类金刚石薄膜的研究进展

崔丽<sup>1</sup>, 孙丽丽<sup>1</sup>, 郭鹏<sup>1</sup>, 柯培玲<sup>1,2</sup>, 汪爱英<sup>1,2</sup>

(1.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 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;  
2.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:**近年来, 研究学者发现在沉积过程中, 某些金属元素掺杂类金刚石薄膜时能够形成一种特殊的自组织分层纳米结构, 这种纳米结构克服了人为调控多层薄膜的工艺复杂性及局限性, 同时赋予了薄膜更加优异的性能。主要综述了国内外对金属掺杂类金刚石薄膜中自组织分层结构的影响因素、形成机理等方面的研究现状。详细阐述了金属类型及含量、沉积条件(脉冲频率、基体偏压、气流比、沉积温度、沉积时间)、沉积方法等参数对自组织分层结构的生成及富金属层厚、富碳层厚、层数等尺寸的作用规律。重点介绍了离子重排机理、金属催化机理、强离子辐照诱导机理和靶中毒机理四种自组织分层结构形成机理的特点, 并探讨了目前研究工作中存在的一些不足, 如自组织分层结构的形成机理尚不清晰。上述四种机理模型均具有一定的局限性, 且如何设计工艺参数实现自组织分层结构的内在调控仍是一个科学难点。针对这些问题, 提出了自组织分层结构碳基薄膜的未来研究方向。

**关键词:** 金属掺杂类金刚石; 相分离; 自组织分层; 富金属层; 富碳层; 影响因素; 形成机理

**中图分类号:** TG174; TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0023-13

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.003

## Research Progress in Metal-doped Diamond-like Carbon Films with Self-organized Multilayer Structure

CUI Li<sup>1</sup>, SUN Li-li<sup>1</sup>, GUO Peng<sup>1</sup>, KE Pei-ling<sup>1,2</sup>, WANG Ai-ying<sup>1,2</sup>

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China;  
2.Research Center of Materials and Photoelectricity, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT:** In recent years, scientists have found that some metal elements doped diamond-like carbon (Me-DLC) films can form a special self-organized layered nanostructure in the deposition process. This nanostructure can overcome the complexity and limitation of artificially controlled preparation for multilayer films, and endow the films more excellent performance. Here,

收稿日期: 2019-06-18; 修订日期: 2019-10-15

Received: 2019-06-18; Revised: 2019-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(51601211); 中国科学院 A 类战略性先导科技专项(XDA22010303); 宁波市科技创新重大专项(2018B10014); 宁波市江北区重大科技项目(201801A03)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51601211), A-class Pilot of the Chinese Academy of Sciences (XDA22010303), Ningbo Science and Technology Innovation Project (2018B10014), Major Science and Technology Project of Jiangbei District, Ningbo (201801A03)

作者简介: 崔丽(1989—), 女, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为表面强化涂层材料与功能改性。

Biography: CUI Li (1989—), Female, Master, Assistant researcher, Research focus: strengthening and functional modification for surface coating materials.

通讯作者: 汪爱英(1975—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面强化涂层材料与功能改性。邮箱: aywang@nimte.ac.cn

Corresponding author: WANG Ai-ying (1975—), Female, Doctor, Professor, Research focus: strengthening and functional modification for surface coating materials. E-mail: aywang@nimte.ac.cn

the formation mechanism and influencing factors of the self-organized multilayer (SOM) structure in Me-DLC films were mainly illustrated. The effects of metal types, metal contents, deposition conditions (pulse frequency, substrate bias, flow ratio, deposition temperature and deposition time) and deposition methods on the formation of SOM structures and dimensions of metal-rich layer thickness, carbon-rich layer thickness, layer number, etc. were elaborated. Four types of the formation mechanisms for the SOM structure consisting of the ion rearrangement, the metal catalysis, the induction by strong ion irradiation and the target poisoning were emphatically introduced. Moreover, some deficiencies in the current research work were also discussed. For instance, the formation mechanism of the SOM structure was unclear yet. All of the four mechanisms mentioned above had limitations, and it was still a scientific difficulty to realize the internal control of the SOM structure by designing process parameters. On this basis, the further researches of the SOM structure in carbon-based films were also proposed.

**KEY WORDS:** metal-doped diamond-like carbon; phase separation; self-organized multilayer; metal-rich layer; carbon-rich layer; influencing factors; formation mechanism

类金刚石 (Diamond-Like Carbon, DLC) 薄膜是一类主要由金刚石相的  $sp^3$  和石墨相的  $sp^2$  杂化碳键组成的亚稳非晶碳材料的统称<sup>[1-3]</sup>, 其具有硬度高、耐磨性优异、化学惰性好等特性, 可用于航空航天、海工装备、生物医药等众多领域<sup>[4-7]</sup>。但由于沉积过程中高能离子对基体表面的轰击和注入, 使得 DLC 薄膜存在较大残余应力<sup>[8-12]</sup>, 易导致薄膜开裂、剥落, 厚膜制备困难。为了克服上述问题, 通常采用掺杂异质元素<sup>[13-15]</sup>, 添加过渡层<sup>[16-18]</sup>, 制备多层薄膜<sup>[19-20]</sup>或热处理<sup>[21]</sup>等方法。其中, 金属掺杂 DLC 薄膜 (Me-DLC) 形成非晶包裹纳米晶的复合结构, 能够有效改善薄膜性能, 是目前应用较为广泛的方法<sup>[14,22-27]</sup>。Guo 等<sup>[28-32]</sup>基于密度泛函理论计算, 发现 Cu-DLC 薄膜中 Cu 与碳形成了 Cu-C 反键, 增大了  $sp^2/sp^3$  杂化比及 C—C 键角扭曲率和键长松弛度, 从而降低了薄膜残余应力。Pauleau 等<sup>[33]</sup>采用 Ti 掺杂 DLC, 使薄膜的摩擦系数  $< 0.1$ 。Wang 等<sup>[34]</sup>发现仅添加 2.8% W, W-DLC 薄膜应力可下降至 1.5 GPa, 而薄膜其他性能几乎不受影响。

近年来, 一些科学工作者发现某些金属元素或金属化合物掺杂 DLC 时, 在沉积过程中会形成一种特殊的自组织分层 (Self-Organized Multilayer, SOM) 结构, 膜中自发形成了周期性交替 (厚度一般为  $10^0 \sim 10^1$  nm) 的富金属层和富 C 层相分离结构<sup>[35-37]</sup>。这种 SOM 纳米结构不仅避免了传统多层薄膜制备工艺的复杂性<sup>[38-40]</sup>, 同时可赋予涂层更加优异的性能, 如较好的减摩耐磨性和机械性能、多环境摩擦适应性等, 成为目前碳基薄膜领域的研究热点<sup>[35-36]</sup>。

国内外相关研究学者对 Me-DLC 薄膜中 SOM 结构的影响因素进行了研究, 如金属类型及含量、沉积条件 (脉冲频率、基体偏压、气流比、沉积温度、沉积时间)、沉积方法等, 并分析了 SOM 结构的成因, 提出了几种 SOM 结构的形成机理。但由于 Me-DLC 薄膜生长过程较复杂 (包括膜表面和内部原子扩散、重复成核、包覆等)<sup>[41]</sup>, 且膜内相分离现象一般是几

种动力学与热力学交互作用的结果。因此, 目前研究学者对 Me-DLC 薄膜中 SOM 结构的形成机制仍存在一些分歧, 缺乏较普适性的解释。

本文详细介绍了近年来 Me-DLC 薄膜中 SOM 结构的研究进展, 主要从 SOM 结构的影响因素 (如掺杂金属类型、沉积条件以及 SOM 结构的形成机理) 进行了阐述, 并展望了碳基薄膜中 SOM 结构的未来研究方向。

## 1 SOM 结构的影响因素

### 1.1 金属类型、种类及含量

#### 1.1.1 金属类型

据报道, 目前为止, 仅发现有部分金属元素或金属化合物 ( $MoS_2$ <sup>[37]</sup>、 $WS_2$ <sup>[42]</sup>) 单一或二元掺杂 DLC 薄膜时, 一定条件下才能形成 SOM 结构。这些金属元素主要以过渡金属为主, 含少量的活性金属, 包括 Al<sup>[35,43-44]</sup>、Cu<sup>[45-48]</sup>、Fe<sup>[49]</sup>、W<sup>[50-51]</sup>、Ti<sup>[50,52-54]</sup>、Cr<sup>[53]</sup>、Ni<sup>[47,49,55-56]</sup>、Mo<sup>[57]</sup>、Pt<sup>[47,49,58-59]</sup>、Ag<sup>[45-46]</sup>、Au<sup>[47]</sup>、Nb<sup>[50]</sup> 等。活波金属一般较难形成 SOM 结构。Biró 等<sup>[43]</sup>在 350 °C 溅射共沉积了 Al-C 薄膜, 结果发现, 当 C 含量达到 15%, 薄膜厚度为 0.5  $\mu m$  厚时, 膜内生成了周期交替的  $Al_4C_3$  微晶复合层和金属 Al 层。 $Al_4C_3$  层具有非晶/纳米晶结构, Al 层为多晶碎片状, 层结构呈波纹状, 厚度不均一, 与室温下制备的薄膜相比, 层状结构较规则, 但 SOM 结构仍不够清晰。一些过渡金属元素则较易形成 SOM 结构。Abrasonis 等<sup>[56]</sup>在常温下制备了不同掺杂含量 (16%~53%) 的 Ni-DLC 薄膜, 当 Ni 掺杂含量为 53% 时, 薄膜中生成了层次分明的 SOM 结构。除此之外, 对于能够形成 SOM 结构的某些金属元素, 其硫化物也能获得 SOM 结构。Noshiro 等<sup>[42,60]</sup>在常温下将  $WS_2$  和石墨靶材共溅射, 获得了具有显著 SOM 结构的薄膜, 薄膜结构较平坦, 且层间间隙清晰, 同时研究还发现该薄膜具有较低的硬度和摩擦系数。Xu 等<sup>[37]</sup>通过  $MoS_2$  和石墨靶材共溅

射，得到了周期交替、富 MoS<sub>2</sub>层和 Mo-S-C 化合物层<sup>[61]</sup>的 SOM 结构，见图 1、表 1。由图 1 和表 1 可以看出，沿膜基界面至膜表面，富 MoS<sub>2</sub>层厚由 4 nm 逐渐增至 9 nm，Mo-S-C 化合物层厚由 2 nm 逐渐增至 4 nm。膜基界面至膜表面层状结构越来越不明显，富 Mo-S 层周期层数为 7 左右时，已无明显层状结构。

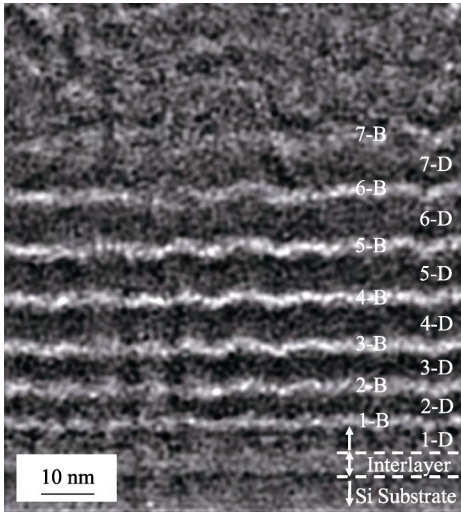


图 1 MoS<sub>2</sub>/Mo-S-C 薄膜截面的 TEM 图<sup>[37]</sup>  
Fig.1 Cross-sectional TEM observations of the MoS<sub>2</sub>/Mo-S-C film<sup>[37]</sup>

表 1 图 1 中 MoS<sub>2</sub>/Mo-S-C 薄膜内富 MoS<sub>2</sub>层和 Mo-S-C 化合物层的厚度<sup>[37]</sup>

Tab.1 Thickness of MoS<sub>2</sub>-rich layers and Mo-S-C composition layers for the MoS<sub>2</sub>/Mo-S-C film in Fig.1<sup>[37]</sup>

MoS <sub>2</sub> -rich layers	1-D	2-D	3-D	4-D	5-D	6-D	7-D	n-D (>7)
Thickness/nm	4.1	4.6	5.7	7.1	7.3	8.0	8.0	8~9
Mo-S-C layers	1-B	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B	n-B (>7)
Thickness/nm	2.3	2.5	2.7	2.7	2.7	2.1	2.5	2~4

### 1.1.2 金属种类

金属种类不同时，SOM 结构的生成条件、层厚等参数将会发生变化。Wu 等<sup>[58-59]</sup>使用直流反应磁控溅射技术，在常温下分别将 Ni、Cu、Pt 与 C 共沉积在硅基片上，并对三种薄膜的沉积过程及性能进行了系列研究。如图 2 所示，当 Ar/CH<sub>4</sub> 气流比为 1 时，Ni-DLC 薄膜中没有出现明显的 SOM 结构，薄膜内呈现出纳米 Ni 粒子镶嵌 DLC 网络基质的微观结构。而 Cu-DLC 和 Pt-DLC 薄膜中均表现出较显著的 SOM 结构，且富 C 层厚分别为 13、10 nm。Ar/CH<sub>4</sub> 气流比增大至 3 时，三种金属掺杂的 DLC 薄膜中均出现了 SOM 结构，富 C 层厚分别为 15 nm (Ni-DLC)、15 nm (Cu-DLC)、22 nm (Pt-DLC)。

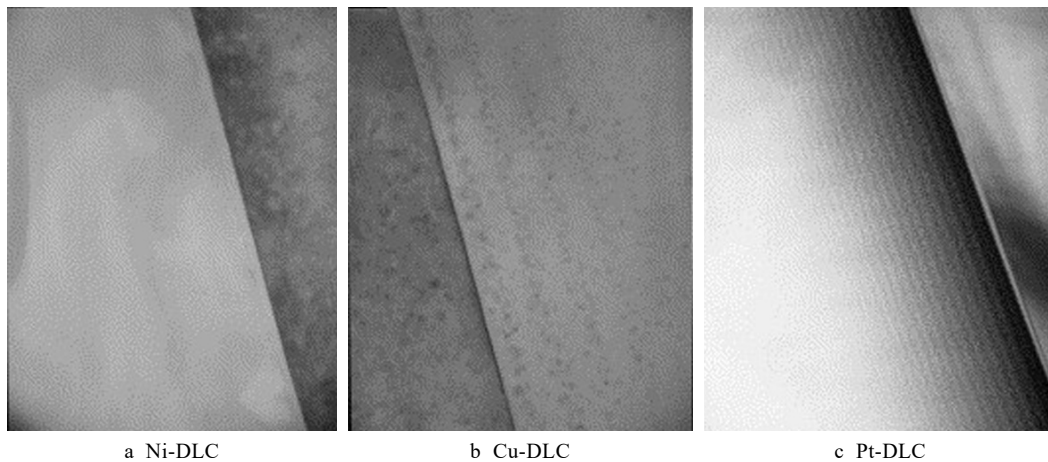


图 2 Ar/CH<sub>4</sub> 气流比为 1 时 Ni-DLC、Cu-DLC、Pt-DLC 薄膜截面 TEM 图 (放电功率 100 W, 压力 1.33 Pa)<sup>[59]</sup>  
Fig.2 TEM cross-sectional images of Ni-DLC films, Cu-DLC films and Pt-DLC films at Ar/CH<sub>4</sub> ratio of 1 (a power of 100 W, and a pressure of 1.33 Pa)<sup>[59]</sup>

### 1.1.3 金属含量

金属含量对 SOM 结构的生成和形态也起一定的决定作用。一般情况下，SOM 结构随金属含量的增大而增强，存在使薄膜内生成 SOM 结构的临界最小金属含量。对于不同的金属元素，其临界最小含量可能不同。Pardo 等<sup>[62]</sup>使用脉冲过滤阴极真空电弧沉积技术，探讨了 Cu 含量在 0%~28% 内变化对 Cu-DLC 薄膜结构的影响。研究发现，薄膜中纳米 SOM 结构随 Cu 含量的增大而显著增强，Cu 含量的临界最小值为 5.0%。Abrasonis 等<sup>[55]</sup>在硅基体表面 (500 °C) 沉

积了不同 Ni 含量的 Ni-DLC 薄膜。研究发现，Ni 总掺杂含量由 ~7% 逐渐增大至 ~30% 时，膜内晶相生长形态逐渐由柱状晶转变为层状，Ni 晶粒发生了延迟成核现象，膜基界面处生成了富碳少 Ni 层 (见图 3)。Ni 总含量为 ~7% 和 ~15% 时，Ni 元素以柱状晶生长，且沿基体表面至膜表面，柱状晶半径逐渐增大。Ni 总含量为 ~30% 时，膜内形成了较清晰的富 Ni 层和富 C 层相分离结构：靠近硅基体表面处为富 C 层；靠近薄膜表面处富 Ni 层厚度 (约几十纳米) 不均一，且有少量 Ni 原子侵入到下面的富碳层。

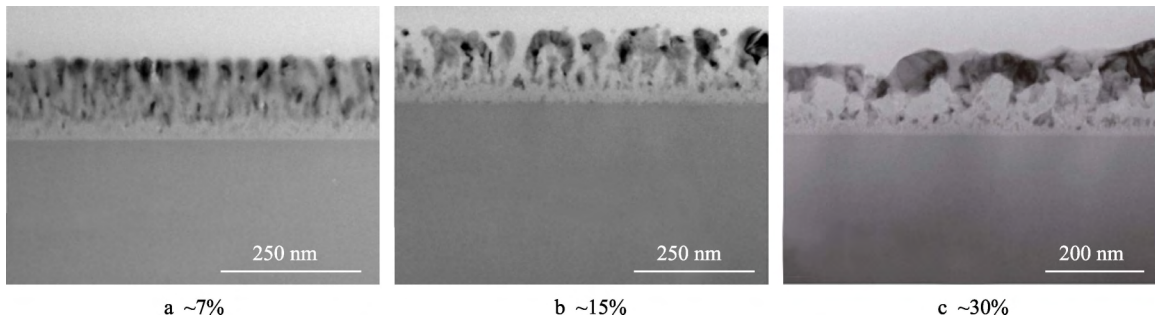


图3 500 °C下不同Ni掺杂含量Ni-DLC薄膜截面的TEM图<sup>[55]</sup>

Fig.3 TEM cross sectional images of the Ni-DLC films grown at 500 °C with different Ni contents<sup>[55]</sup>

### 1.2 沉积条件

相同金属元素，在不同的沉积条件下，获得的SOM结构形态也会不同。影响SOM结构的沉积条件较多，目前已报道的主要有脉冲频率、基体偏压、气流比、沉积温度和沉积时间。

#### 1.2.1 脉冲频率

随着脉冲频率的增加(100~350 kHz)，SOM结构将越来越明显，双层厚(富金属层厚加富碳层厚)也将逐

渐增大，同时存在临界最小脉冲频率，使得薄膜内产生SOM结构。Chen等<sup>[54]</sup>使用脉冲直流磁控溅射技术研究了脉冲频率对Ti-DLC薄膜结构的影响(见图4)。由图可知，100 kHz条件下，薄膜中呈现较均一的纳米结构；当脉冲频率为250~350 kHz，薄膜内则呈现出较规律的SOM结构，富Ti层和富C层周期交替(图4黑色层为富Ti层)，且富C层厚度随脉冲频率的升高而增大。但当脉冲频率>350 kHz，薄膜内SOM结构随脉冲频率的变化规律，目前还没有研究涉及，需要进一步扩展探索。

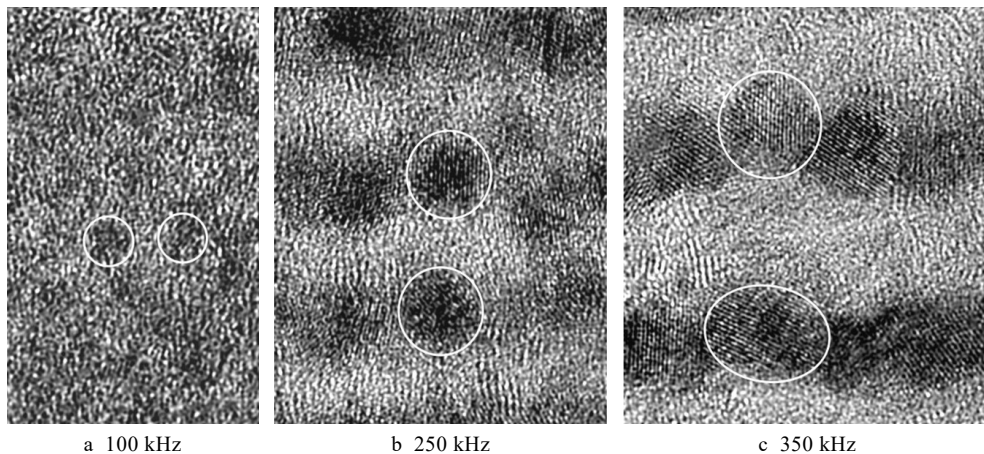


图4 不同脉冲频率制备的Ti-DLC薄膜截面HR-XTEM图(白色圆圈部分为TiC纳米颗粒，基体偏压-40 V)<sup>[54]</sup>

Fig.4 TEM cross-sectional images of Ti-DLC films deposited with increasing pulse frequencies (circles in white color mark TiC nanoparticles, the substrate bias voltage is -40 V)<sup>[54]</sup>

#### 1.2.2 基体偏压

基体偏压对SOM结构的影响存在最优值。当基体偏压<最优值，随着基体偏压的增大，SOM结构呈现逐渐增强的趋势，双层厚也逐渐增大；当基体偏压≥最优值，SOM结构随基体偏压的增大而越来越不清晰，但双层厚仍呈现逐渐增大的趋势，存在临界最小基体偏压，使得薄膜中产生SOM结构。Hovsepian等<sup>[63-66]</sup>使用组合导向阴极电弧/非平衡磁控溅射技术共沉积了C/Cr薄膜，研究了基体偏压( $U_b = -65 \sim -550$  V)对C/Cr薄膜结构的影响。结果表明，C/Cr薄膜晶相结构将随 $U_b$ 的增大而变化。 $U_b$ 为-65 V和-95 V时，膜内均形成了金属簇与C柱状晶结构； $U_b$ 为-120 V时，膜内形成了C—Cr洋葱状结构； $U_b$ 为-350、-450 V时，

膜内均出现了较显著的Cr富集层和C富集层交替的SOM结构，双层厚分别20、25 nm，见图5； $U_b$ 为-550 V时，膜内又形成了均一颗粒结构。这是由于C/Cr薄膜在强离子轰击(高基体偏压)下，生长得到的离子与中性原子比超过 $J_i/J_n = 6$ ，导致C原子的扩散迁移率和反应性较高，进而使涂层的微观结构和相组成发生了变化。当 $U_b \geq -350$  V，C/Cr薄膜中碳化物随着 $U_b$ 的增大而增加；薄膜内组成逐渐由类石墨( $sp^2$ 键C—C)结构转变为Me—C(Cr—C键)结构。Chen等<sup>[54]</sup>以Ti和石墨为靶材、TiCr为过渡层，通过非反应脉冲直流磁控溅射方法镀膜，发现在350 kHz下， $U_b$ 为-40、-100 V时，膜内SOM结构中双层厚分别为9.8 nm和14.2 nm。

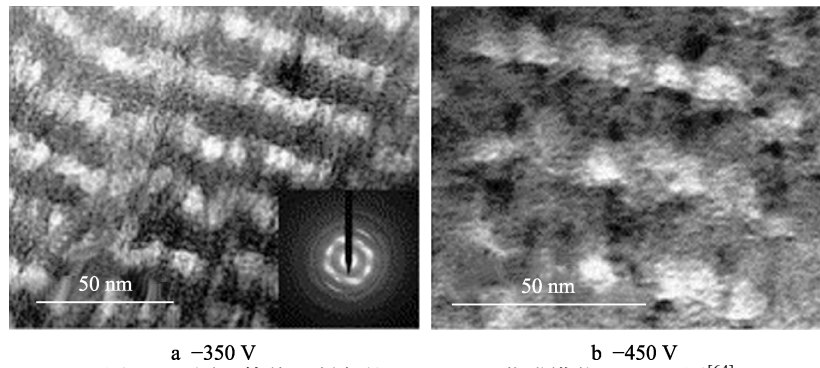


图 5 不同基体偏压制备的 C/Cr-DLC 薄膜横截面 TEM 图<sup>[64]</sup>

Fig.5 Cross-sectional TEM views of C/Cr-DLC films deposited at different bias voltage<sup>[64]</sup>

### 1.2.3 气流比

气流比也是影响 SOM 结构的一个重要因素。孙丽丽<sup>[67]</sup>使用线性离子束和磁控溅射复合技术 ( $U_b = -200\text{ V}$ 、沉积温度  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) 制备了 Cu/Cr 共掺杂 DLC 薄膜。研究发现, 如图 6 所示, Ar : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比为 70 : 10 时, Cu/Cr-DLC 膜中无较明显的 SOM 结构, 此时金属掺杂含量较高, 膜内金属纳米颗粒较多, 并以金属碳化物形式存在<sup>[68-69]</sup>。图 6 中黑色颗粒为金属纳米簇, 白色部分为碳颗粒。Ar : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比为 68 : 12 时, 靠近膜基界面处生成了富金属层和富碳层交替的 SOM 结构, 沿膜基界面至膜表面, Cu

和 Cr 粒子的掺杂含量均逐渐减少, 层状结构越来越不明显, 由衍射分析可以看出, 靠近膜表面处呈现非晶结构。Ar : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比为 63 : 17 时, 膜内仍能出现 SOM 结构, 但富金属层变薄, 富碳层明显增厚。这些研究结果说明, 存在临界最大 Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比使得薄膜中产生 SOM 结构, 同时当  $63 : 17 \leq \text{Ar} : \text{C}_2\text{H}_2$  气流比  $\leq 70 : 10$ , 随着 Ar : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比的减少, 双层厚呈逐渐增大的趋势, 存在最优的 Ar : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 使 SOM 结构较显著。为了更全面地探讨气流比对 SOM 结构的影响, 还需研究当 Ar : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比  $\leq 63 : 17$  时对 SOM 结构形态的影响情况。

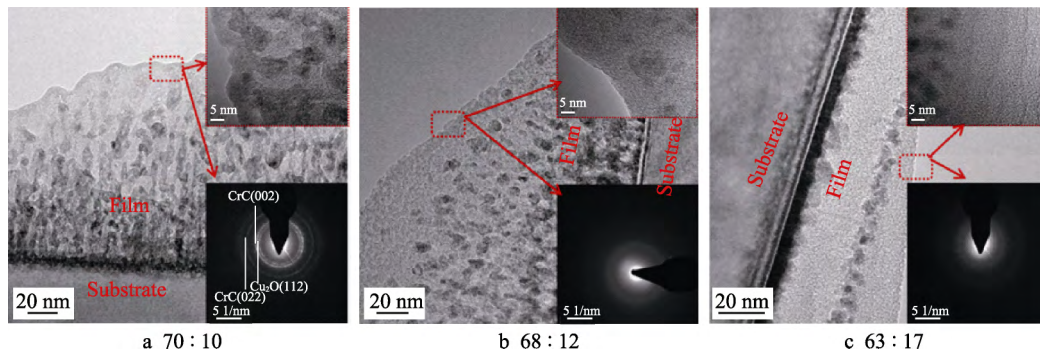


图 6 不同 Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比制备的 Cu/Cr-DLC 薄膜横截面 TEM 图及对应的选区衍射<sup>[67]</sup>

Fig.6 TEM cross-sectional images and SAED patterns of Cu/Cr-DLC films prepared with different flow ratios of Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[67]</sup>

### 1.2.4 沉积温度

沉积温度与基体偏压对 SOM 结构的影响可能存在相似规律。随着沉积温度的增加, SOM 结构呈现逐渐增强 (层间界限清晰) 的趋势, 也存在临界最小沉积温度使薄膜内产生 SOM 结构。Abrasonis 等<sup>[55]</sup>研究了 Ni 掺杂总含量为 ~15% 时, 不同沉积温度 (常温、300、500 °C) 对薄膜结构的影响。结果表明, 沉积温度 ( $t_{\text{沉积}}$ ) 将影响膜内相分离形态。由图 7 可以看出, 当  $t_{\text{沉积}} < 300\text{ }^\circ\text{C}$  (常温) 时, Ni 原子均匀分布在薄膜内, Ni 在薄膜中形成了纳米颗粒, Ni 纳米颗粒相和 C 基质相中均无结晶形成。 $t_{\text{沉积}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$  时, Ni 纳米颗粒沿膜垂直方向生长形成了纳米柱阵列, 这些纳米柱呈六方晶体结构, 以碳化镍晶体形式存在。 $t_{\text{沉积}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$  时, Ni 柱状晶半径增大, 导致碳相和 Ni 纳米

相完全分离, Ni 原子发生了延迟成核现象, 在基体表面先形成了富 C 层, 然后生成了富 Ni 层, Ni 纳米团簇颗粒直径沿基体表面至膜表面逐渐增大, 膜内 Ni 原子深度含量分布不再均匀。当  $t_{\text{沉积}} \geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{沉积}}$  的继续升高有助于 Ni 原子在薄膜上部的横相分离, 同时碳基质侧面相分离包覆 Ni 纳米柱的特征仍然存在。但对于  $t_{\text{沉积}} > 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{沉积}}$  对 SOM 结构的影响规律还需进一步研究。

### 1.2.5 沉积时间

沉积时间对薄膜中 SOM 结构的影响规律则较复杂。不同的沉积条件下, 沉积时间对 SOM 结构参数的影响规律可能会发生变化, 说明 SOM 结构的形成存在多种因素的耦合作用。如薄膜低碳含量时, 沉积时间的增加有助于膜内 SOM 结构的形成, 而薄膜高

碳含量时，沉积时间的增加将减少膜内 SOM 结构的层数。Wang 等<sup>[70]</sup>以 Ar/CH<sub>4</sub> 为气源，采用反应磁控溅射法制备了 Cu-DLC 薄膜，并研究了 1.2 Pa 沉积气压

下，不同沉积时间（5、20、40 min）对薄膜结构的影响。研究发现，如图 8 所示，CH<sub>4</sub> 浓度为 20%、沉积时间为 5 min 时，薄膜呈无序状态，随着沉积时间

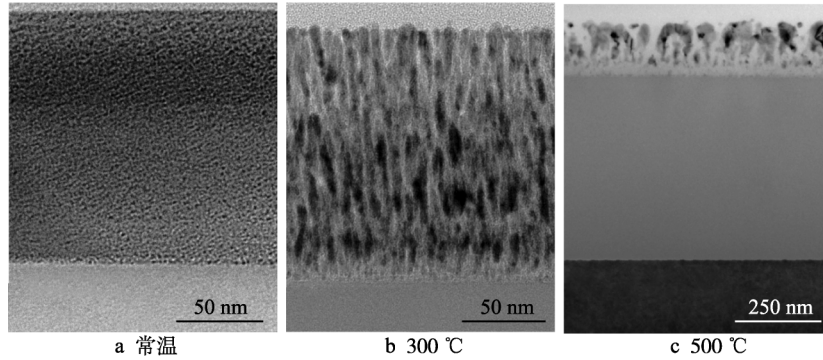


图 7 Ni 掺杂总含量为~15%时，不同沉积温度制备的 Ni-DLC 薄膜截面 TEM 图<sup>[55]</sup>

Fig.7 TEM cross-sectional images of Ni-DLC films with the Ni content of ~15% grown at RT (a), 300 °C (b), and 500 °C (c), respectively

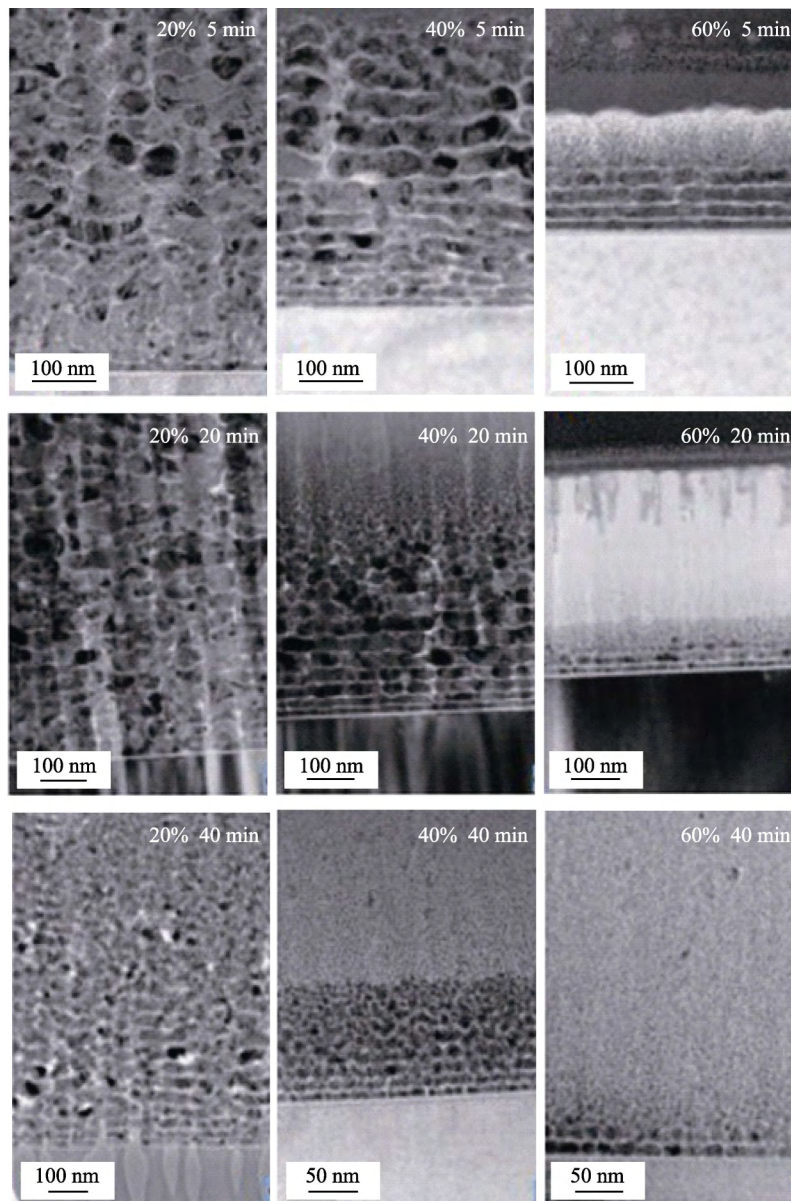


图 8 不同 CH<sub>4</sub> 浓度及沉积时间（5、20、40 min）下制备的 Cu-DLC 薄膜横截面 TEM 图<sup>[70]</sup>

Fig.8 TEM cross-sectional images of Cu-DLC films at various CH<sub>4</sub> concentrations with the deposition time of 5 minutes, 20 minutes, and 40 minutes

的增大, 靠近膜基界面处 SOM 结构越来越显著。CH<sub>4</sub> 浓度为 40% 和 60% 时, 随着沉积时间的增加, 薄膜中 SOM 结构均表现出层数逐渐减少的趋势, 靠近膜表面处无序性逐渐增大。

### 1.3 沉积方法

不同沉积方法获得的 SOM 结构差别一般较小。Ronning 等<sup>[47]</sup>通过直流反应溅射沉积技术和质量分离离子束沉积技术 (Mass Separation Ion Beam Deposition, MSIBD), 分别制备了金属与碳掺杂涂层。结果表明, 使用直流反应磁控溅射法获得的 Ni-DLC、Cu-DLC 和 Pt-DLC 薄膜中均形成了 SOM 结构。MSIBD 法实验中, 选用 100~150 eV 的 <sup>12</sup>C<sup>+</sup> 和 <sup>197</sup>Au<sup>+</sup> 常温下共沉积在硅基体表面, C : Au 离子比为 80 : 20 时, Au-DLC 薄膜中也产生了 SOM 结构, 层厚度约为 9~13 nm。同时采用 MSIBD 法成功获得了具有 SOM 结构的 Fe-DLC 薄膜, 层厚度约为 6~7 nm。这两种 PVD 沉积方法所得 SOM 结构仅有微小差别, 推测两者可能具有相似的形成机制。

## 2 SOM 结构形成机理

基于对 SOM 结构影响因素的研究结果, 一些研究学者提出了 SOM 结构的形成机理, 目前阐述较为完善的模型主要有离子重排、强离子辐照诱导、金属催化 and 靶中毒机理。

### 2.1 离子重排机理

Gerhards 等<sup>[45]</sup>依据离子与固体表面相互作用原理, 如溅射、离子束诱导膜内原子重排等, 提出了 SOM 结构生成的离子重排模型。该模型指出 SOM 结构是以下四种因素的相互作用: 1) 离子碰撞引发原子聚集; 2) 金属原子在表面的偏析; 3) 表面金属原子的优先再溅射; 4) 离子冲击下金属或金属碳化物团簇的稳定性。该模型首先假设金属原子沉积过程中会被周围离子无定向碰撞<sup>[71-73]</sup>, 当金属原子遇到其他金属原子时, 将聚集形成金属二聚体或金属团簇<sup>[74]</sup>。金属二聚体或金属团簇较稳定, 在离子冲击过程中不会发生解离<sup>[75-77]</sup>, 同时由于金属离子与碳离子的不相容性, 导致金属团簇沉淀, 从而形成了富金属层。此外, 随着碳原子的不断聚集逐渐形成了富碳层, 金属在富碳层表面的偏析过程及表面金属的再溅射, 导致金属从富碳层中析出逐渐生成新的富金属层。该模型提出了与 SOM 结构形成相关联的  $S_M$  因子,  $S_M$  可由公式 (1) 计算得到:

$$S_M = \gamma_{\text{fluence}} S_{CM} + S_{MM} \quad (1)$$

式中,  $\gamma_{\text{fluence}}$  是碳/金属通量比,  $S_{CM}$ 、 $S_{MM}$  分别是 C 原子、金属原子撞击金属原子引起金属原子的再溅射率。若金属团簇在离子轰击过程中较稳定, 这些

金属团簇将不会因离子碰撞而解离扩散, 碳离子与金属离子将形成均一碳包覆金属团簇分散体。若金属团簇体在离子轰击过程处于亚稳态状态, 金属原子将发生表面偏析。 $S_M > 1$  时, 沉积表面的金属原子将全部被再溅射;  $S_M < 1$  时, 沉积表面金属原子将逐渐聚集形成较大团簇体, 从而形成富金属层。随着碳原子的沉积, 碳原子逐渐填充金属团簇体间及层间空隙, 从而形成了富碳层。此机理模型解释了 SOM 结构中富金属层的形成机制, 但对于富碳层形成的具体过程阐述较少。

### 2.2 强离子辐照诱导机理

同样基于薄膜生长表面离子轰击及原子偏析作用, Hovsepian 等<sup>[63-66]</sup>通过研究基体偏压对 C/Cr 薄膜中 SOM 结构的影响, 提出了与金属催化不同的 SOM 结构形成机制。该机理模型认为 SOM 结构的生成与以下几个因素有关: 强离子辐照诱导离子混合<sup>[78]</sup>、C 原子再溅射、薄膜生长面温度、成核和动力学偏析过程、膜内各元素的扩散。该机理具体阐述如下。

1) MeC+C 层的形成。沉积初始阶段, 金属碳化物的形成、金属碳化物团簇中不相容 C 原子的偏析以及游离 C 原子的二次溅射这三个过程将同时发生, 从而在基体表面形成一层均匀的金属碳化物与碳混合物。虽然固体碳的溅射产额与其他材料相比较小 (500 eV、0.1、Ar<sup>+</sup><sup>[79]</sup>), 但高能辐照下, 自由碳原子与其他原子的相互作用较弱, 且碳原子不相容于其他相, 游离过程中易被沉积面 Ar<sup>+</sup> 轰击而再溅射<sup>[80]</sup>; 同时, 由于沉积层的高温及沉积面与轰击高能离子间的温度差, 导致偏析出的高度游离 C 原子由沉积层内部向表面扩散<sup>[81-82]</sup>; 强离子混合将导致金属碳化物晶体相的形成, 并加速碳化物中过量 C 原子的偏析。

2) C 原子团簇的形成。当 MeC+C 层增长到某一厚度时, 碳原子在沉积面浓度逐渐增加, 自发聚集成核, 并以 3-D 模型增长, 逐渐形成了富碳层。由于碳富集层中固态碳具有非常小的溅射率, 碳原子的溅射产额增大效应将受到抑制。富碳层的碳原子主要是由表面游离碳原子和从金属碳化物中偏析的过量碳原子组成。

3) 周期层的重复过程。一旦过量的碳原子被耗尽, C 团簇的生长 (过度生长) 将被金属碳化物相包围, 逐渐形成 MeC+C 层, 然后进行新一周期的 C 偏析过程。当 MeC+C 层增加到某一厚度, 即偏析碳原子和过量游离碳原子在沉积面达到某一临界值时, C 原子成核过程将再次发生以形成富碳层, 如此周期循环逐渐形成了 SOM 结构。这个模型较好地解释了 SOM 结构中 MeC+C 层厚随基体偏压的升高而增大的现象: 高基体偏压导致 C 原子具有更强的再溅射率, 使 MeC+C 层中 C 原子的总浓度降低, 因此为了获得 C 团簇在表面成核的临界碳原子量, 将需要更大

体积或更厚的 MeC+C 层,进而导致了 MeC+C 层增厚。Chen 等<sup>[54]</sup>也发现随着基体偏压的升高,薄膜中碳含量逐渐降低,分析可能是由于碳原子的再溅射越来越显著,说明了此机理具有一定的合理性。该机理模型虽然能够很好地解释同种金属在不同基体偏压下薄膜中 SOM 结构的形成机制,但也存在一些不足之处,如该机理无法较充分地解释对于一些能够产生 SOM 结构的金属在不同气流比下(基体偏压不变时),薄膜内 SOM 结构不同的原因,因此具有一定的局限性。

### 2.3 金属催化机理

Wu 等<sup>[58-59]</sup>依据沉积速率和金属催化作用,提出了与上述两种机理模型完全不同的 SOM 结构形成机理。该机理具体阐述如下:1) 由于金属原子沉积速率大于碳原子,沉积开始阶段,膜基界面处金属原子沉积量多于碳原子,逐渐形成了金属富集层。2) 随着沉积过程的进行,金属原子沉积量达到一定值后,金属催化作用导致碳原子的沉积,逐渐形成碳富集层。3) 随着碳富集层的生长,金属催化作用受到抑制,碳原子沉积速率越来越慢,金属原子沉积量逐渐增多,再次形成了金属富集层,如此循环交替进行,逐渐形成了 SOM 结构。富碳层和富金属层的厚度与沉积速率呈正相关关系,即随沉积速率的增加而增大。SOM 结构中碳原子呈无序杂乱状态,金属原子则呈现一定的结晶度。此机理模型引入金属催化作用,详细阐述了富碳层的形成过程,能够较好地解释金属种类对 SOM 结构的影响机制:不同金属对碳原子的催化作用有差异,从而导致了 SOM 结构中富碳层的厚度不同。但该机理模型对于某一金属在不同沉积条件下 SOM 结构形成机制的解释尚不够充分,如对于一些能够产生 SOM 结构的金属在一定沉积条件下,薄膜内无分层现象时,该机理则不具有较好的适用性。

### 2.4 靶中毒机理

在上述金属催化机理的基础上,孙丽丽<sup>[67]</sup>通过研究不同 Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比对 SOM 结构的影响,提出了靶中毒机理。Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体源中 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的离化会在金属靶表面形成一定的含碳化合物层,使靶面产成部分中毒或完全中毒,这种含碳化合物的形成与 Ar<sup>+</sup>对靶材的轰击(金属原子溅射)形成竞争,并最终达到动态平衡。Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比较高时,Ar<sup>+</sup>轰击靶表面速率较快,两种竞争很快达到平衡,靶表面形成了少量碳层。Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气流比较低时,靶材处于中毒状态,Ar 离子对靶材的轰击速率小于含碳化合物的形成速率,因此靶材表面逐渐积累含碳化合物层。随着沉积时间的增加,靶表面金属碳化合物的覆盖面积和厚度将逐渐增大,导致靶材表面溅射的金属粒子减少,使得薄膜内沿膜基界面至膜表面金属含量逐渐降低。当靶表面完

全被碳化物覆盖时,膜内 SOM 结构无法继续生长。此模型通过引入靶中毒因素,较好地解释了金属原子由膜基界面至膜表面浓度递减的现象,但它仍存在金属催化机理的一些不足。

郭有志等<sup>[83]</sup>采用磁控溅射与阳极层离子源复合技术(气源为 Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,基体偏压-100 V),常温下分别制备了 Cu-DLC、Cr-DLC 薄膜,并使用等离子体发射光谱仪测定了沉积过程中金属粒子密度随时间的变化曲线。如图 9 所示,在沉积过程中,Cu 粒子溅射产额先大幅度降低,大约经过 400 s 后开始趋于平稳;Cr 粒子溅射产额在前 200 s 内快速减少,随后小幅度降低。同时,由 TEM 表征可以看出(见图 10),膜基界面至膜表面,Cu-DLC 薄膜中 Cu 原子含量由 13.2% 逐渐降低至 0.88%,Cr-DLC 薄膜中的 Cr 原子含量也由 13.0% 逐渐降低至 0,说明 Cu、Cr 随沉积时间的溅射产额变化规律与膜内这两种金属的空间分布基本一致。由于金属靶材表面的中毒现象,使得腔体内溅射出的 Cu、Cr 原子密度随沉积时间逐渐降低,导致膜内 Cu、Cr 含量分布出现了沿着膜基界面至膜表面方向自发的梯度降低趋势,临近薄膜表面处几乎无 Cu 或 Cr 粒子的存在,呈现非晶结构。这些研究结果与靶中毒机理相吻合,说明靶中毒机理具有一定的合理性。

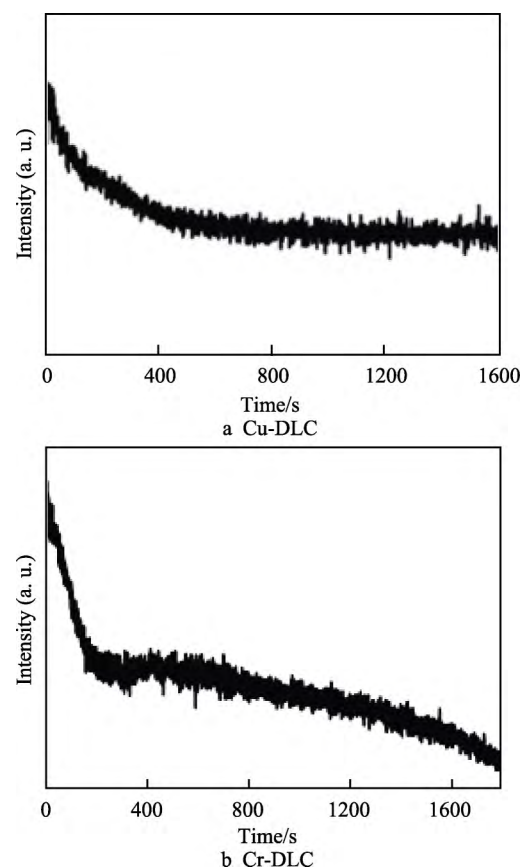


图9 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜生成过程中 Cu、Cr 粒子的等离子体发射光谱<sup>[83]</sup>

Fig.9 Plasma emission spectra of the Cu and Cr during the deposition process for Cu-DLC (a) and Cr-DLC films (b)



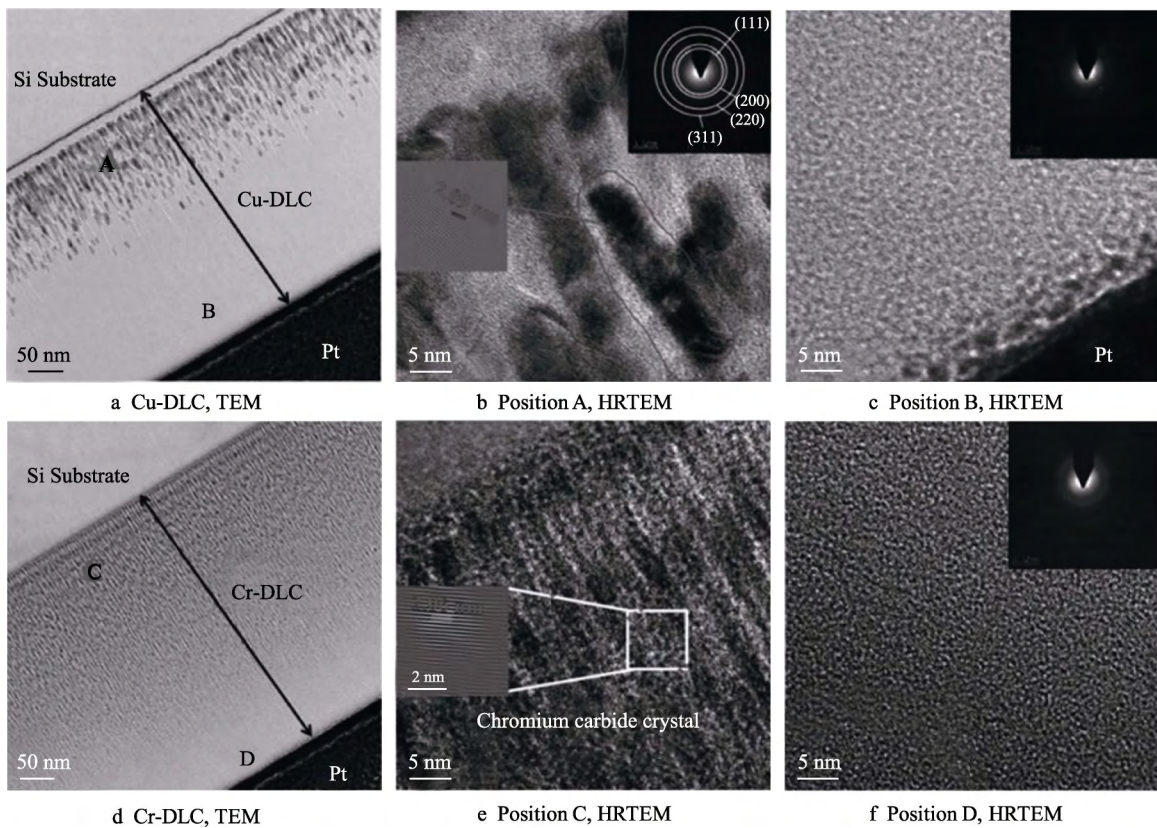


图 10 Cu-DLC 和 Cr-DLC 薄膜横截面的 TEM 图及对应的选区衍射<sup>[83]</sup>  
Fig.10 TEM cross-sectional images and SAED patterns of the Cu-DLC and Cr-DLC films<sup>[83]</sup>

由表 2 可以看出，这四种机理模型对 SOM 结构的形成过程和影响因素的解释各有差异，其中离子重排和强离子辐照诱导机理两者除了偏析原子种类不同外，有很多相似阐述，更侧重于离子撞击而引发的相分离现象。而金属催化机理与前两个机理模型差异

较大，靶中毒机理则是在金属催化机理上的延伸。此外，这四种机理均不具有普适性，单一机理可能只能较好地适用于某一变化参数，如金属种类-金属催化机理、基体偏压-强离子辐照诱导机理等。因此，对于这些机理的合理性还需进一步的研究确认。

表 2 四种机理模型的信息对比  
Tab.2 Information comparison for four mechanism models

Mechanism type	Major factors	Distinction	References
Ion rearrangement	Ion collisions, segregation and preferential re-sputtering of metal atoms, stability of metal or metal carbide clusters	Segregation of metal atoms	[45]
Strong ion irradiation induction	Strong ion irradiation, re-sputtering of C atoms, temperature of the film growth surface, segregation and diffusion of C atoms, nucleation of C atoms, stability of C clusters	Segregation of carbon atoms	[63-66]
Metal catalysis	Deposition rate, metal catalysis	No target poisoning	[58-59]
Target poisoning	Deposition rate, metal catalysis and coverage of metal carbides on the target surface	Target poisoning included	[67]

## 2.5 其他机理

除了上述四种机理模型，一些研究学者还提出了其他的 SOM 结构生成机理，但阐述不够详细清晰。如 Biró 等<sup>[43]</sup>在研究 Al-C 生成的 SOM 结构过程中，提出了由于 Al 和 C 两种元素的强烈相互偏析和长距离扩散，以及 C 元素在纯 Al 晶体表面上的低吸附率，生成 SOM 结构。Abrasonis 等<sup>[55]</sup>认为高温下 Ni-DLC 薄

膜中 SOM 结构的生成，主要由 Ni 原子平均扩散长度（表面扩散率/生长速率比值）决定。薄膜生长过程中存在以重复成核为主的生长动力学。常温下 Ni 原子平均扩散长度较小，使得无定形碳较易捕获包覆 Ni 原子，阻止了 Ni 原子与 Ni 纳米颗粒的聚集，导致常温下薄膜形成均一体相。 $t_{沉积}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，Ni 原子表面扩散速率增加，使得 Ni 原子平均扩散长度增大，导致 Ni 原子可以到达共存相边界，随后再被 C

原子包覆；碳基质的存在阻止了 Ni 纳米团簇的横向发展，使得它们沿薄膜垂直方向生长，从而形成了膜内柱状结构。当  $t_{\text{沉积}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，Ni 平均扩散长度较大，导致 Ni 原子在薄膜上部的横相分离，同时较高的  $t_{\text{沉积}}$  将引起 Ni 催化碳基质形成六元环团簇（石墨状结构）。除此之外，Abrasonis 等<sup>[56]</sup>还提出常温下高 Ni 浓度（30%~40%）生成的 SOM 结构，主要是由于离子诱导弹道效应，其影响因素包括离子能量、离子入射角度和入射通量。该机理认为沉积过程中存在高能离子通道，离子通过富碳或富 Ni 介质的位置取决于离子的撞击位置。Ni 离子通过离子通道与 Ni 团簇聚集，从而形成富 Ni 层，富 Ni 层的厚度由进料中 Ni/C 原子比决定。

### 3 结语

Me-DLC 薄膜中 SOM 结构的生成与很多因素有关。金属种类及含量、沉积方法、工艺参数等均对富金属层和富碳层厚度、周期层数等参数有一定的影响。此外，虽然国内外一些研究学者对 SOM 结构提出了几种不同的生成机理，如离子重排、金属催化、强离子辐照诱导和靶中毒等，但均存在一定的局限性，亟需进一步深入的研究探索。因此，为了更全面、清晰地认识 SOM 结构及其作用，未来还需要加强以下几个方面的工作：

1) 系统研究 Me-DLC 薄膜中 SOM 结构的关键影响因素，探索各因素对 SOM 结构的交互作用规律及内在影响机制，提出合理、适用的 SOM 结构形成机制。

2) 开发能够形成 SOM 结构的新材料体系或新方法，并实现对 SOM 结构的调控。

3) 建立 SOM 结构-薄膜性能之间的关联规律，通过调控 SOM 结构参数，设计不同性能的薄膜材料，拓展碳基薄膜的应用领域。

#### 参考文献：

- [1] ISABEL D B B M, MARTIN J M, AVILA José, et al. Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction [J]. *Scientific reports*, 2017, 7: 46394.
- [2] BIANCONI P A, JORAY S J, ALDRICH B L, et al. Diamond and diamond-like carbon from a preceramic polymer[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2004, 126: 3191-3202.
- [3] LI X W, KE P L, WANG A Y. Probing the stress reduction mechanism of diamond-like carbon films by incorporating Ti, Cr, or W carbide-forming metals: Ab initio molecular dynamics simulation[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2015, 119: 6086-6093.
- [4] 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.
- [5] XUE Qun-ji, WANG Li-ping. Diamond-like carbon-based film materials[M]. Beijing: Science Publishing Company, 2012.
- [6] ERDEMIR A, RAMIREZ G, ERYILMAZ O L, et al. Carbon-based tribofilms from lubricating oils[J]. *Nature*, 2016, 536: 67-71.
- [7] BAI L, SRIKANTH N, KANG G Z, et al. Influence of third particle on the tribological behaviors of diamond like carbon films[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 38279.
- [8] SUN L L, ZUO X, GUO P, et al. Role of deposition temperature on the mechanical and tribological properties of Cu and Cr co-doped diamond-like carbon films[J]. *Thin solid films*, 2019, 678: 16-25.
- [9] ZHANG S, BUI X L, ZENG X T, et al. Towards high adherent and tough coatings[J]. *Thin solid films*, 2005, 482(1): 138-144.
- [10] 吴雁, 赵杰, 李艳峰. 过渡层厚度对类金刚石薄膜结合强度的影响[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(20): 141-143.
- [11] WU Yan, ZHAO Jie, LI Yan-feng. Effect of transition layer thickness on bonding strength of diamond-like carbon films [J]. *Hot processing technology*, 2018, 47(20): 141-143.
- [12] DWIVEDI N, KUMAR S, CAREY J D, et al. Influence of silver incorporation on the structural and electrical properties of diamond-like carbon thin films[J]. *Applied materials & interfaces*, 2013, 5: 2725-2732.
- [13] MANIMUNDA P, AL-AZIZI A, KIM S H. Shear-induced structural changes and origin of ultralow friction of hydrogenated diamond-like carbon (DLC) in dry environment [J]. *Applied materials & interfaces*, 2017, 9: 16704-16714.
- [14] ZHOU L Q, XU G F, LI X, et al. Stress measurement at the interface between a Si substrate and diamond-like carbon/Cr/W films by the electronic backscatter diffraction method [J]. *Applied physics express*, 2016, 9: 025504.
- [15] SRIVIDYA C, BABU S V. Corrosion resistance of diamond-like carbon-coated aluminum films[J]. *Chemistry of materials*, 1996, 8: 2528-2533.
- [16] SUN L L, GUO P, LI X W, et al. Comparative study on structure and wetting properties of diamond-like carbon films by W and Cu doping[J]. *Diamond and related materials*, 2017, 73: 278-284.
- [17] XU W, ZHOU K S, LIN S S, et al. Structural properties of hydrogenated Al-doped diamond-like carbon films fabricated by a hybrid plasma system[J]. *Diamond and related materials*, 2018, 87: 177-185.
- [18] CHEN X C, PENG Z J, FU Z Q, et al. Microstructural, mechanical and tribological properties of tungsten-gradually doped diamond-like carbon films with functionally graded interlayers[J]. *Surface and coatings technology*, 2011, 205 (12): 3631-3638.
- [19] BERNOULLI D, RICO A, WYSS A. Improved contact damage resistance of hydrogenated diamond-like carbon (DLC) with a ductile  $\alpha$ -Ta interlayer[J]. *Diamond and related materials*, 2015, 58: 78-83.

- [18] WU G S, SUN L L, DAI W, et al. Influence of interlayers on corrosion resistance of diamond-like carbon coating on magnesium alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 204: 2193-2196.
- [19] BUCHEGGER S, SCHUSTER N, STRITZKER B, et al. Multilayer diamond-like amorphous carbon coatings produced by ion irradiation of polymer films[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 327: 42-47.
- [20] ZHANG J, YU X, ZHAO X A. Influences of interfacial carbonization on the structure and mechanical properties of multilayered Cr-containing diamond-like carbon films[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2017, 121: 6781-6787.
- [21] ZIA A W, ZHOU Z F, SHUM P W, et al. The effect of two-step heat treatment on hardness, fracture toughness, and wear of different biased diamond-like carbon coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 320: 118-125.
- [22] LI X W, JOE M W, WANG A Y, et al. Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 228: 190-193.
- [23] LI X W, GUO P, SUN L L, et al. Ti/Al co-doping induced residual stress reduction and bond structure evolution of amorphous carbon films: An experimental and ab initio study[J]. *Carbon*, 2017, 111: 467-475.
- [24] SRINIVASAN N, BHASKAR L K, KUMAR R, et al. Residual stress gradient and relaxation upon fatigue deformation of diamond-like carbon coated aluminum alloy in air and methanol environments[J]. *Materials and design*, 2018, 160: 303-312.
- [25] LI X W, SUN L L, GUO P, et al. Structure and residual stress evolution of Ti/Al, Cr/Al or W/Al co-doped amorphous carbon nanocomposite films: Insights from abinitio calculations[J]. *Materials and design*, 2016, 89: 1123-1129.
- [26] DAI W, WANG A Y. Deposition and properties of Al-containing diamond-like carbon films by a hybrid ion beam sources[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2011, 509: 4626-4631.
- [27] KONG C C, GUO P, SUN L L, et al. Tribological mechanism of diamond-like carbon films induced by Ti/Al codoping[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 342: 167-177.
- [28] GUO P, LI X W, SUN L L, et al. Stress reduction mechanism of diamond-like carbon films incorporated with different Cu contents[J]. *Thin solid films*, 2017, 640: 45-51.
- [29] LI X W, WANG A Y, LEE K R. First principle investigation of interaction between impurity atom (Si, Ge, Sn) and carbon atom in DLC system[J]. *Thin solid films*, 2012, 520: 6064-6067.
- [30] LI X W, GUO P, SUN L L, et al. Ab initio investigation on Cu/Cr codoped amorphous carbon nanocomposite films with giant residual stress reduction[J]. *Applied materials & interfaces*, 2015, 7: 27878-27884.
- [31] LI X W, KE P L, WANG A Y. Stress reduction of Cu-doped diamond-like carbon films from ab initio calculations[J]. *AIP advances*, 2015, 5: 017111.
- [32] LI X W, KE P L, WANG A Y. Ab initio molecular dynamics simulation on stress reduction mechanism of Ti-doped diamond-like carbon films[J]. *Thin solid films*, 2015, 584: 204-207.
- [33] PAULEAU Y, THIERY F. Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 180-181: 313-22.
- [34] WANG A Y, AHN H S, LEE K R, et al. Unusual stress behavior in W-incorporated hydrogenated amorphous carbon films[J]. *Applied physics letters*, 2005, 86(11): 111902-3.
- [35] BÍRÓ I D, KOVÁCS A, MISJÁK F. Self organised formation of layered structure in co-deposited Al-C thin films[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 180-181: 425-428.
- [36] WATANABE S, NOSHIRO J, MIYAKE S. Friction properties of WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> multilayer films under vacuum environment[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 188-189: 644-648.
- [37] XU J, HE T F, CHAI L Q, et al. Growth and characteristics of self-assembled MoS<sub>2</sub>/Mo-S-C nanoperiod multilayers for enhanced tribological performance[J]. *Scientific reports*, 2016, 5(6): 25378.
- [38] ALI R, SEBASTIANI M, BEMPORAD E. Influence of Ti-TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion[J]. *Materials and design*, 2015, 75: 47-56.
- [39] WANG Y F, LI Z X, WANG H N, et al. Effect of multilayered structure on properties of Ti/TiN coating[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2017, 46(5): 1219-1224.
- [40] YAN J Y, LI D J, DONG L, et al. The modulation structure induced changes in mechanical properties of TiAlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers[J]. *Nuclear instruments and methods in physics research B*, 2013, 307: 123-126.
- [41] DAI W, KWON S H, WANG Q M, et al. Influence of frequency and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 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.
- [42] NOSHIRO J, WATANABE S, SAKURAI T, et al. Deposition of WS<sub>2</sub>/DLC nano-composite films and their tribological properties[J]. *Surface technology*, 2005, 56: 535-540.
- [43] BÍRÓ I D, KOVÁCS A, SZÉKELY L, et al. Microstructures in co-sputtered Al-C thin films developing at elevated temperatures[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 200: 6263-6266.
- [44] 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 part A, 2016, 388: 503-509.
- [45] GERHARDS I, STILLRICH H, RONNING C, et al. Self-organized nanoscale multilayer growth in hyperthermal ion deposition[J]. Physical review B, 2004, 70: 245418.
- [46] GERHARDS I, RONNING C, VETTER U, et al. Ion beam synthesis of amorphous carbon thin films containing metallic nanoclusters[J]. Surface and coatings technology, 2002, 158-159: 114-119.
- [47] RONNING C, GERHARDS I, SEIBT M, et al. Self-assembled nano-scale multilayer formation using physical vapor deposition methods[J]. Nuclear instruments and methods in physics research B, 2006, 242: 261-264.
- [48] ABRASONIS G, KOVÁCS G J, TUCKER M D, et al. Sculpting nanoscale precipitation patterns in nanocomposite thin films via hyperthermal ion deposition[J]. Applied physics letters, 2010, 97: 163108.
- [49] WU W Y, TING J M, ZUTZ H, et al. Comparative study of self-assembling of multilayers using reactive sputter deposition and mass selective ion beam deposition[J]. Diamond and related materials, 2008, 17: 1494-1497.
- [50] BEWILOGUA K, COOPER C V, SPECHT C, et al. Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC Me-DLC coatings[J]. Surface and coatings technology, 2000, 127: 224-232.
- [51] STRONDL C, CARVALHO N M, DE H J T M, et al. Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings[J]. Surface and coatings technology, 2003, 162: 288-293.
- [52] CORBELLA C, ECHEBARRIA B, RAMÍREZ P L, et al. Spontaneous formation of nanometric multilayers of metal-carbon films by up-hill diffusion during growth[J]. Applied physics letters, 2005, 87: 213117.
- [53] PEI Y T, CHEN C Q, SHAHA K P, et al. Microstructural control of TiC/a-C nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering[J]. Acta materialia, 2008, 56: 696-709.
- [54] CHEN C Q, PEI Y T, SHAHA K P, et al. Tunable self-organization of nanocomposite multilayers[J]. applied physics letters, 2010, 96: 073103.
- [55] ABRASONIS G, KOVÁCS G J, RYVES L, et al. Phase separation in carbon-nickel films during hyperthermal ion deposition[J]. Journal of applied physics, 2009, 105: 083518.
- [56] ABRASONIS G, OATES T W H, KOVÁCS G J, et al. Nanoscale precipitation patterns in carbon-nickel nanocomposite thin films: Period and tilt control via ion energy and deposition angle[J]. Journal of applied physics, 2010, 108: 043503.
- [57] BERTRAN E, CORBELLA C, PINYOL A. Comparative study of metal/amorphous-carbon multilayer structures produced by magnetron sputtering[J]. Diamond and related materials, 2003, 12: 1008-1012.
- [58] WU W Y, TING J M. Growth and characteristics of metal-containing diamond-like carbon using a self-assembled process[J]. Carbon, 2006, 44: 1210-1217.
- [59] WU W Y, TING J M. Self-assembled alternating nano-scaled layers of carbon and metal[J]. Chemical physics letters, 2004, 388: 312-315.
- [60] NOSHIRO J, WATANABE S, SAKURAI T, et al. Friction properties of Co-sputtered sulfide/DLC solid lubricating films[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200: 5849-5854.
- [61] CHOI J H, LEE S C, LEE K R. A first-principles study on the bond characteristics in carbon containing Mo, Ag, or Al impurity atoms[J]. Carbon, 2008, 46: 185-188.
- [62] 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.
- [63] KOK Y N, HOVSEPIAN P E, LUO Q, et al. Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings[J]. Thin solid films, 2005, 475: 219-226.
- [64] HOVSEPIAN P E, KOK Y N, EHIASARIAN 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: 1572-1579.
- [65] HOVSEPIAN P E, KOK Y N, EHIASARIAN A P, et al. Structure and tribological behaviour of nanoscale multilayer C/Cr coatings deposited by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering technique[J]. Thin solid films, 2004, 447-448: 7-13.
- [66] KOK Y N, HOVSEPIAN P E, HAASCH R, et al. Raman spectroscopy study of C/Cr coatings deposited by the combined steered cathodic ARC/unbalanced magnetron sputtering technique[J]. Surface and coatings technology, 2005, 200: 1117-1122.
- [67] 孙丽丽. 铜铬共掺杂类金刚石碳基薄膜的制备、结构与物性研究[D]. 宁波: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 2017.
- SUN Li-li. Study on synthesis, structure and properties of copper/chromium co-doped diamond-like carbon based films[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Materials Tecnology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [68] GUO P, KE P L, WANG A Y. Incorporated W roles on microstructure and properties of W-C:H films by a hybrid linear ion beam systems[J]. Journal of nanomaterials, 2013, 530959: 1-8.
- [69] SUN L L, GUO P, LI X W, et al. Synergistic effect of Cu/Cr co-doping on the wettability and mechanical properties of diamond-like carbon films[J]. Diamond and related materials, 2016, 68: 1-9.
- [70] WANG W Q, JI L, LI H X. Controllable fabrication of

- self-organized nano-multilayers in copper-carbon films[J]. Chinese physics B, 2019, 28(3): 036802.
- [71] LIFSHITZ Y, KASI S R, RABALAIS J W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond[J]. Physical review letters, 1989, 62(11): 1290-1293.
- [72] LIFSHITZ Y, KASI S R, RABALAIS J W, et al. Subplantation model for film growth from hyperthermal species [J]. Physical review B, 1990, 41(15): 10468-10480.
- [73] MCKENZIE D R, MULLER D, PAILTHORPE B A. Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition[J]. Diamond and related materials, 1991, 1: 51-59.
- [74] PETROV I, BARNA P B, HULTMAN L, et al. Microstructural evolution during film growth[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2003, 21: 117.
- [75] WINSTON A S. Fission and liquid-drop behavior of charged gold clusters[J]. Physical review letters, 1990, 64(25): 3046-3049.
- [76] CHEY J S, HUANG L, WEAVER J H. Interface bonding and manipulation of Ag and Cu nanocrystals on Si(111)-(7×7)-based surfaces[J]. Physical review B, 1999, 59(24): 16033-16041.
- [77] WINTER B J, PARKS E K, RILEY S J. Copper clusters: The interplay between electronic and geometrical structure [J]. The journal of chemical physics, 1991, 94(12): 8618.
- [78] MINEAR R L, NELSON D G, GIBBONS J F. Enhanced diffusion in Si and Ge by light ion implantation[J]. Journal of applied physics, 1972, 43: 3468.
- [79] BEHRISCH R, ECKSTEIN W. Sputtering by particle bombardment[M]. Springer: Behrisch, 1981: 223.
- [80] BERG S, BARKLUND A M, GELIN B, et al. Atom assisted sputtering yield amplification[J]. Journal of vacuum science & technology A, 1992, 10: 1592.
- [81] WAKAGI M, HONG B, NGUYEN H V. Characterization of substrate temperature and damage in diamond growth plasmas by multichannel spectroellipsometry[J]. Journal of vacuum science & technology A, 1995, 13: 1917.
- [82] DAI NEKA D, SUENDO V, ROCA P, et al. Temperature dependence of the optical functions of amorphous silicon-based materials: application to in situ temperature measurements by spectroscopic ellipsometry[J]. Thin solid films, 2004, 468: 298-302.
- [83] 郭有志, 孙丽丽, 郭鹏, 等. 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[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(9): 764-771.
- GUO You-zhi, SUN Li-li, GUO Peng, et al. Properties modification of diamond-like-carbon films by doping of copper or chromium[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2018, 38(9): 764-771.

(上接第 22 页)

- [48] 陈国进, 张冲, 唐群华, 等. 含 B 量对激光熔覆 FeCoCrNiB<sub>x</sub>(x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25)高熵合金涂层组织结构与耐磨性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1418-1422.
- CHEN Guo-jin, ZHANG Chong, TANG Qun-hua, et al. Effect of boron addition on the microstructure and wear resistance of FeCoCrNiB<sub>x</sub> (x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25) high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare metal material and engineering, 2015, 44(6): 1418-1422.
- [49] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings[J]. Surface and coatings technology, 2013, 240(7): 184-190.
- [50] JIANG L, WU W, CAO Z, et al. Microstructure evolution and wear behavior of the laser clad CoFeNi<sub>2</sub>V<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.75</sub> and CoFeNi<sub>2</sub>V<sub>0.5</sub>Nb high-entropy alloy coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 2016, 25(4): 806-814.
- [51] LAI C H, CHENG K H, LIN S J, et al. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings[J]. Surface & coatings technology, 2008, 202(15): 3732-3738.
- [52] ZHANG H, HE Y Z, PAN Y, et al. Thermally stable laser clad CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 600: 210-214.
- [53] WANG L M, CHEN C C, YEH J W, et al. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni<sub>x</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>AlTi<sub>0.2</sub> high-entropy alloys[J]. Materials chemistry & physics, 2011, 126(3): 880-885.
- [54] SHEN W J, TSAI M H, TSAI K Y, et al. Superior oxidation resistance of (Al<sub>0.34</sub>Cr<sub>0.22</sub>Nb<sub>0.11</sub>Si<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.22</sub>)<sub>50</sub>N<sub>50</sub> high-entropy nitride[J]. Journal of the electrochemical society, 2013, 160(11): 531-535.
- [55] SHEN W J, TSAI M H, YEH J W. Machining performance of sputter-deposited (Al<sub>0.34</sub>Cr<sub>0.22</sub>Nb<sub>0.11</sub>Si<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.22</sub>)<sub>50</sub>N<sub>50</sub> high-entropy nitride coatings[J]. Coatings, 2015, 5(3): 312-325.
- [56] BRAIC V, BALACEANU M, BRAIC M, et al. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2012, 10: 197-205.
- [57] TSAI M H, YEH J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. Thin solid films, 2008, 516(16): 5527-5530.