



脉冲激光沉积无氢钨掺杂类金刚石膜的摩擦与机械性能

陆益敏 黄国俊 程勇 王赛 刘旭 韦尚方 米朝伟

Tribological and mechanical properties of non-hydrogenated W-doped diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition

Lu Yi-Min Huang Guo-Jun Cheng Yong Wang Sai Liu Xu Wei Shang-Fang Mi Chao-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 046801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201505

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201505>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高功率脉冲磁控溅射技术制备掺氮类金刚石薄膜的磨蚀性能

Tribocorrosion performance of Nitrogen-doped diamond like carbon coating by high power impulse magnetron sputtering technique
物理学报. 2020, 69(10): 108101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200021>

高质量FeSe单晶薄膜的制备及相关性能表征

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films
物理学报. 2018, 67(20): 207416 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究

Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond
物理学报. 2019, 68(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190133>

界面结构对Cu/Ni多层膜纳米压痕特性影响的分子动力学模拟

Influence of interface structure on nanoindentation behavior of Cu/Ni multilayer film: Atomic scale simulation
物理学报. 2018, 67(19): 190202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180958>

硫离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films
物理学报. 2019, 68(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190394>

掺钨VO₂薄膜的电致相变特性

Characteristics of electrically-induced phase transition in tungsten-doped vanadium dioxide film
物理学报. 2017, 66(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.238101>

脉冲激光沉积无氢钨掺杂类金刚石膜的摩擦与机械性能*

陆益敏 黄国俊 程勇[†] 王赛 刘旭 韦尚方 米朝伟

(陆军工程大学军械士官学校, 武汉 430075)

(2020年9月9日收到; 2020年9月26日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积技术制备出无氢钨掺杂非晶态类金刚石膜. 膜中的钨含量与靶材中的钨含量保持稳定的线性关系, 显示了脉冲激光沉积在难熔金属掺杂技术方面的亮点. 由于碳-钨结构的形成和表面粗糙度影响, 膜层的干摩擦系数随着钨含量的增加显现出先减后增的趋势, 钨含量为 9.67 at.% 时达到最低值 0.091. 钨含量的增大降低了类金刚石膜纳米硬度和杨氏模量, 但最佳的膜层耐磨性参数并非表现在硬度最大 (52.2 GPa) 的纯类金刚石膜中, 而是出现在低掺杂含量 (6.28 at.%) 的类金刚石膜中. 研究为脉冲激光沉积技术制备低摩擦、高硬度无氢钨掺杂类金刚石膜的应用提供了技术实践.

关键词: 脉冲激光沉积, 钨掺杂金刚石膜, 摩擦性能, 纳米压痕

PACS: 68.35.-p, 68.37.-d, 68.60.Bs, 81.15.Fg

DOI: 10.7498/aps.70.20201505

1 引言

类金刚石 (diamond-like carbon, DLC) 膜是一种富含 sp^3 杂化键的非晶碳膜, 具有高硬度、低摩擦、耐磨损、宽光谱透过和生物相容性等特点, 在力学、摩擦学、光学和生物医药等领域具有广泛的应用潜力^[1-4]. 与其他沉积方法相比, 脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 技术在制备多组分复杂化合物膜、难熔材料薄膜、低温成膜及微区沉积等方面具有自身的独特优势^[5-7]; 利用 PLD 技术制备的无氢 DLC 膜在干摩擦条件下具有更好的摩擦性能^[8], 受到越来越广泛的关注. 不过, PLD 技术沉积的 DLC 膜内应力较高, 一般达到 2 GPa 以上^[9-11], 导致其在基底上的附着性能很难得到应用满足; 通过掺杂、多层结构膜等技术手段可以改善 DLC 膜的摩擦和附着性能; 从报道可知, 掺杂元素多为过渡金属. Jelinek 等^[12] 利

用 KrF 准分子紫外激光 (波长 248 nm) 在 Ti-6Al-4V 合金基底上制备出钛掺杂 DLC 膜, 其摩擦系数最低可降低至 0.11, 而临界载荷 (表征附着性能的参数) 最多可提高 80% (因临界载荷测试的环境、参数、约束条件不同, 测试结果大相径庭, 此处不罗列具体数值, 而是仅以提高百分比来比较); Gayathri 等^[13] 采用 Nd:YAG 激光 (波长 1064 nm) 在不锈钢基底上制备铬掺杂 DLC 膜, 当掺杂含量在 5—20 at.% 范围内时, 摩擦系数可降至 0.05, 临界载荷提高 70% 以上; Constantinou 等^[14] 采用 KrF 准分子紫外激光在硅基底上沉积出银掺杂 DLC 膜, 其产含量约为 7.8 at.% 时, 摩擦系数可降至 0.122, 临界载荷也大幅提高; Grigoriev 等^[15] 采用调 Q 的 Nd:YAG 激光制备出钼、镍、硒多组分掺杂 DLC 膜, 摩擦系数降低至 0.06 左右. 其他过渡金属, 如钼、铜、锌、金及组合等^[16-20], 均有掺杂改善 DLC 膜摩擦性能和附着性能的相关报道.

钨 (W) 是一种过渡金属, 在 DLC 膜中掺入有

* “核高基”科技重大专项 (批准号: 2014ZX01005-101-003) 和国家自然科学基金 (批准号: 61705268) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: gdyjs@263.net

助于降低膜的摩擦系数、改善内应力^[21,22]；但它又是一种高熔点的难熔金属，原位掺杂不易操作^[5]。利用 PLD 技术输出能量密度高、在制备难熔材料方面的优势，沉积出不同含量的钨掺杂类金刚石膜 (W:DLC)，计算了膜中掺杂含量与靶中掺杂含量的差异，研究了钨掺杂含量对 DLC 膜的晶体结构、摩擦性能及机械性能的影响，并分析了钨元素在 DLC 膜中的影响机制。基于高硬度、低摩擦 (干摩擦条件) 的优势特性，无氢钨掺杂 DLC 膜可以应用于传统的切削刀具、轴承、无油转子/滑片等部件的润滑保护；同时，钨掺杂 DLC 膜还具有高导热特性，因此，能够以微纳尺寸的厚度在微电子机械系统 (EMES) 中发挥高效导热、耐磨的优势功用，提高该系统的小型化和稳定性。研究采用 PLD 技术制备钨掺杂 DLC 膜，拓展了无氢钨掺杂 DLC 膜的制备手段，优势具体体现在两方面：一是发挥了 PLD 技术对难熔材料无差别沉积、保持靶膜化学计量比的特点，可精准控制 DLC 膜掺杂含量；二是获得的钨掺杂 DLC 膜具有高硬度 (40 GPa 以上)、低摩擦 (干摩擦条件下低于 0.1) 性能，具有较高的应用价值。

2 实验方法

2.1 样品制备

基底采用直径 25.0 mm、厚 2.16 mm 的本征 Si (111)。靶材具有多种规格，其中，纯石墨靶材为纯度 4N 的高定向热解石墨 (high oriented pyrolytic graphite, HOPG)，四个钨掺杂石墨靶材的浓度分别为 10, 15, 20 和 25 at.%；沉积出来的样品依次编号为 P-DLC (纯 DLC 膜), W:DLC-1, W:DLC-2, W:DLC-3, W:DLC-4。靶材与基底平面平行，两者距离 100 mm。激光器为相干公司 Compex 205 型准分子紫外激光器，其波长与脉宽分别为 248 nm 和 30 ns；采用脉冲能量 450 mJ、重频 30 Hz，测得靶材表面上的聚焦光斑面积约为 5.63 mm²，计算得到脉冲能量密度约 8.0 J/cm²；根据之前的实验测试结果，发射 64000 个脉冲，膜层厚度约 400 nm；每发射 20000—25000 个激光脉冲更换一次窗口，以消除窗口内侧污染对激光能量的影响。激光烧蚀靶材形成的等离子体轴线偏离基底自转轴 12 mm (如图 1 中 Δ 所示)，可以在基底范围内获得均匀的膜层，从而保证各项测试的可靠性。本底真空为

5×10^{-4} Pa，在沉积过程中，真空气压维持在 8×10^{-4} — 10×10^{-4} Pa。

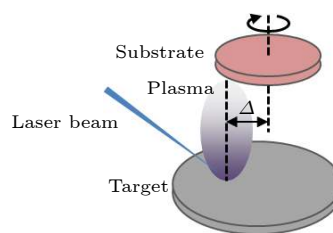


图 1 实验示意图。

Fig. 1. Experimental sketch.

2.2 测试手段

利用 X 射线衍射 (X-ray diffractometer, XRD) 测试不同掺杂含量 DLC 膜的晶态结构；采用布鲁克公司的 D8 DISCOVER，其采用波长 1.54 Å 的 Cu K α 发射源，扫描范围为 20°—80°，扫描精度为 0.02°；X 射线光电电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 由 VG ESCALAB MK II 测试，其发射源为 Al K α ，针对 C1s 精细谱和 W4f 精细谱的测量精度为 0.05 eV。采用 UMT 微摩擦磨损试验机对钨掺杂 DLC 膜样品进行微摩擦性能测试，摩擦副为球形 Si₃N₄；载荷为 2 N，滑动距离为 5 mm，振动频率为 0.5 Hz。膜层表面的均方根 (root mean square, RMS) 粗糙度采用 VEECO Multimode 8 进行 AFM (atomic force microscope) 测量，视场范围 2 μ m。压痕测试采用配有 Berkovich 压头的安捷伦纳米压痕仪 (Nano Indenter G200) 进行，采用动态接触模块 (dynamic contact module, DCM)，经计算可获得膜层样品的纳米硬度、杨氏模量等参数；每个样品测试五个点，对所有测试的最大压入深度均为 350 nm，每个测点之间的距离保持 30 倍压入深度以上，以消除相互之间的影响。

3 测试结果与讨论

3.1 掺杂含量

尽管已知靶材的掺杂含量，但沉积过程中各种因素的影响会导致膜层中的含量有所变化。因此，对各样品膜层进行 XPS 测试，计算膜中的实际钨掺杂含量，并与靶材中含量对比。钨掺杂 DLC 膜样品 (W:DLC-1) 的 W 4f 精细谱 (30—45 eV) 和 C 1s (280—292 eV) 精细谱如图 2 所示。其中，在 288.5 eV 附近出现的特征峰是由 C=O 键造成的^[6,23]，同时，

35—40 eV 之间的两个特征峰则是由 WO_3 结构引起的 [21], 说明膜中含有氧元素, 可能由两个原因造成: 一是样品表面接触空气后的氧污染和本底真空中的氧残留; 二是靶材中可能含有一定的氧化物成分.

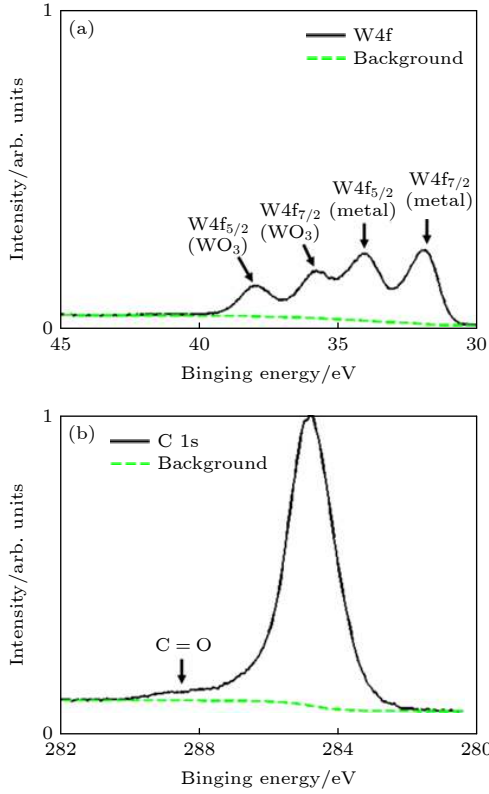


图 2 钨掺杂 DLC 膜的 XPS 光谱 (a) W4f 谱; (b) C1s 谱
Fig. 2. XPS spectra of the W-doped DLC films: (a) W4f spectrum; (b) C1s spectrum.

通过对比精细谱的面积, 可以获得膜中的钨掺杂含量 β (at.%), 即

$$A_i = \frac{S_i}{SF_i \cdot TF_i \cdot ECF_i}, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{A_{W4f}}{A_{C1s} + A_{W4f}}. \quad (2)$$

式中, S 表示精细谱中去除背景后特征峰的原始面积; A 表示特征峰的修正面积; 下脚标 i 表示 C1s 谱或 W4f 谱; SF, TF 和 ECF 分别表示测试的敏感因子、传递因子和能量校准因子, 其中 C1s 谱的分别为 1, 1548.12 和 1, W4f 谱的分别为 11.059, 1280.07 和 1.

钨掺杂靶材的掺杂含量与相应 DLC 膜中掺杂含量的关系如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 膜中钨掺杂含量略低于靶中含量, 但两者保持较好的线性

关系, 体现了 PLD 技术对难熔材料无差别沉积、保持靶-膜化学计量比的特点, 也为根据靶中标称掺杂含量换算膜中实际含量提供了可靠的依据.

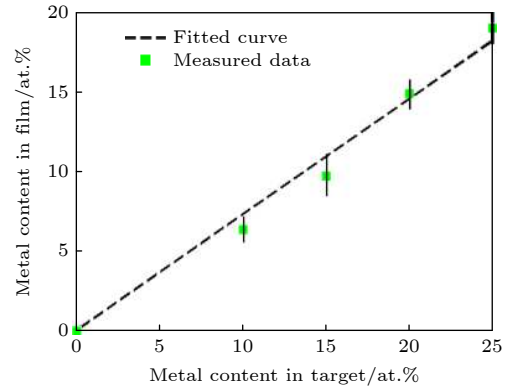


图 3 靶材与对应膜层的掺杂含量

Fig. 3. Tungsten content in the targets and their related films.

3.2 非晶结构

图 4 所示为纯 DLC 膜和钨掺杂 DLC 膜典型的 XRD 衍射图样. 未标注的样品 W:DLC-2 和 W:DLC-3 均具有相同图样. 图 4 中显示, XRD 图样在 28° 附近出现了强烈的衍射峰, 这是单晶硅 (111) 基底引起的. 除此之外, 没有其他衍射峰, 说明纯 DLC 膜及钨掺杂 DLC 膜中均不存在晶体结构, 即实验所制备的均是非晶 DLC 膜或非晶钨掺杂 DLC 膜. 对比表明, 钨掺杂含量对于脉冲激光沉积 DLC 膜的晶态结构没有影响. 这是由于碳-钨结构在非晶碳 (即类金刚石) 网络结构中, 其晶态生长受到非晶碳相的限制和约束 [7], 在无加热的条件下, 这些碳-钨结构没有足够的表面活性、不易发生扩散和迁移, 因此, 很难生成晶态结构. 另外,

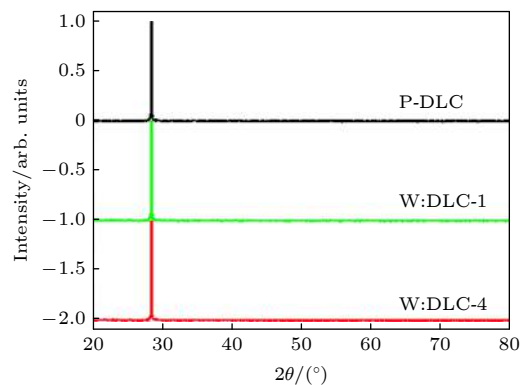


图 4 DLC 膜的典型 XRD 衍射图样

Fig. 4. Typical XRD patterns of the DLC films.

还有一部分钨则是以钨原子团簇的形式存在于 DLC 膜中, 更无法促成晶态结构的形成.

3.3 摩擦性能

图 5 显示了未镀膜 Si 基底、纯 DLC 膜和部分钨掺杂 DLC 膜典型的微摩擦测试曲线, 以及钨掺杂含量对摩擦系数的影响.

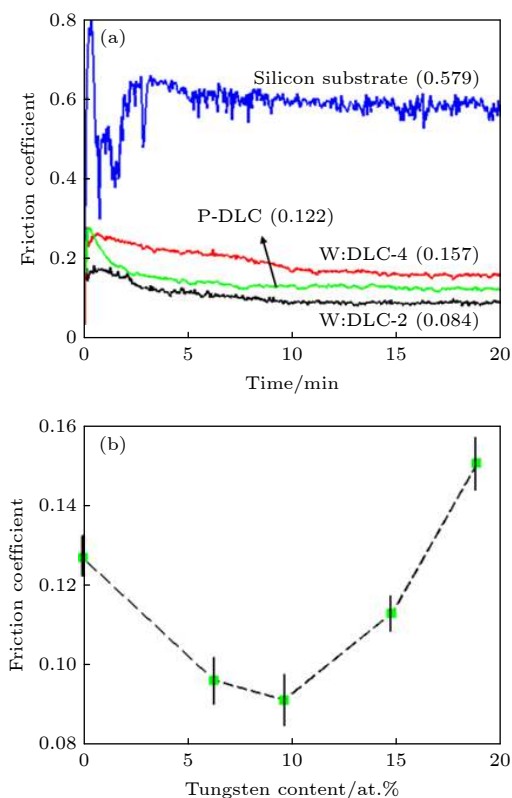


图 5 钨掺杂 DLC 膜的摩擦系数 (a) 典型的微摩擦测试曲线; (b) 掺杂含量对摩擦系数的影响

Fig. 5. Friction coefficient of the W-doped DLC films: (a) Typical measured curves of the micro-tribometer; (b) influences of the doping content on the friction coefficient.

由图 5(a) 可知, 经过跑合时间 5—10 min, 样品的摩擦曲线趋于稳定, 则可以获得其摩擦系数. 对比表明, 未镀膜 Si 基底的摩擦系数约为 0.6, 表面沉积纯 DLC 膜后大幅下降 (平均值 0.127), 对硅基底的摩擦性能具有本质上的改变. 随着钨掺杂含量的增加, DLC 膜的摩擦系数逐步降低, 在钨含量为 9.67 at.% 时达到最低值 (平均值 0.091); 而后随着掺杂含量的进一步增加, 其摩擦系数明显增大, 至钨含量为 18.92 at.% 时, 摩擦系数增至最高 (平均值 0.151).

在钨掺杂 DLC 膜沉积过程中, 钨与碳结合形成 W_2C , WC , WC_2 等碳-钨结构 [21,22]; 这些碳-钨

结构散布于非晶碳网络结构里, 不仅有利于释放 DLC 膜的内应力, 还降低了 DLC 膜中的配位碳原子, 有助于降低 DLC 膜的摩擦系数 [24]. 另外, DLC 膜层中含有少量 WO_3 结构 (如图 2 中 W 4f 精细谱所示), 也有利于降低摩擦系数 [7]. 但是, 当钨掺杂含量进一步增加时, 不能与碳原子形成碳-钨结构的钨原子团簇越来越多, 保留于 DLC 膜中, 直接增大了膜层表面的粗糙度 (如图 6 所示), 并逐渐成为影响摩擦系数的主导因素 [25]. 因此, 在高掺杂 DLC 膜中, 摩擦系数反而随着钨掺杂含量的增加而提高.

3.4 纳米压痕

对纯 DLC 膜和钨掺杂 DLC 膜进行纳米压痕测试, 典型的载荷-压入深度曲线如图 7(a) 所示. 一般而言, 对于测试设定的相同最大压入深度, 压到最大压入深度时使用的荷载越大, 反映了膜层对外力的抵抗能力越强, 即膜层的纳米硬度越高, 反之, 膜层纳米硬度越低. 由此可见, 随着钨掺杂含量的增加, DLC 膜的纳米硬度逐渐降低; 根据测试曲线可计算出平均纳米硬度和杨氏模量 [26,27], 如图 7(b) 所示.

由于钨原子的引入, 无论是形成了碳-钨结构, 还是以原子团簇形式存在于 DLC 膜中, 都会引起碳网络结构的松弛及膜层局部压力松弛, 由此降低了单位体积内键能密度; 根据焓能密度 (enthalpy density) 理论 [27], 材料的纳米硬度正比于单位体积内的键能密度 (而不仅仅是质量密度), 因此, 尽管金属钨的掺入可能增加了 DLC 膜的质量密度, 但其单位体积内的键能密度却有所下降, 从而导致钨掺杂 DLC 膜的纳米硬度随着掺杂含量的增加而下降.

纳米硬度与杨氏模量之比 H/E 不仅仅是一个弹性-塑性形变特性, 更重要的是它反映了膜层耐磨性能 [19,28]. 一般而言, DLC 膜的 H/E 比值处于 0—0.1 之间, 数值越高反映耐磨性能越好. 根据测量结果的计算, 钨掺杂 DLC 膜的 H/E 比值如图 7(b) 所示. 虽然钨掺杂 DLC 膜的硬度随着钨含量的增大而逐渐降低, 但其 H/E 比值却有着不同的变化趋势: 在低含量 (6.28 at.%) 时, 钨掺杂 DLC 膜具有最好的 H/E 比值, 即其耐磨性能最好; 而随着钨掺杂含量的增大, H/E 比值则逐步减小. 考虑到制备样品的钨掺杂含量具有一定的离散性及测试误差的存在, 可以认为, 随着掺杂含量的增大,

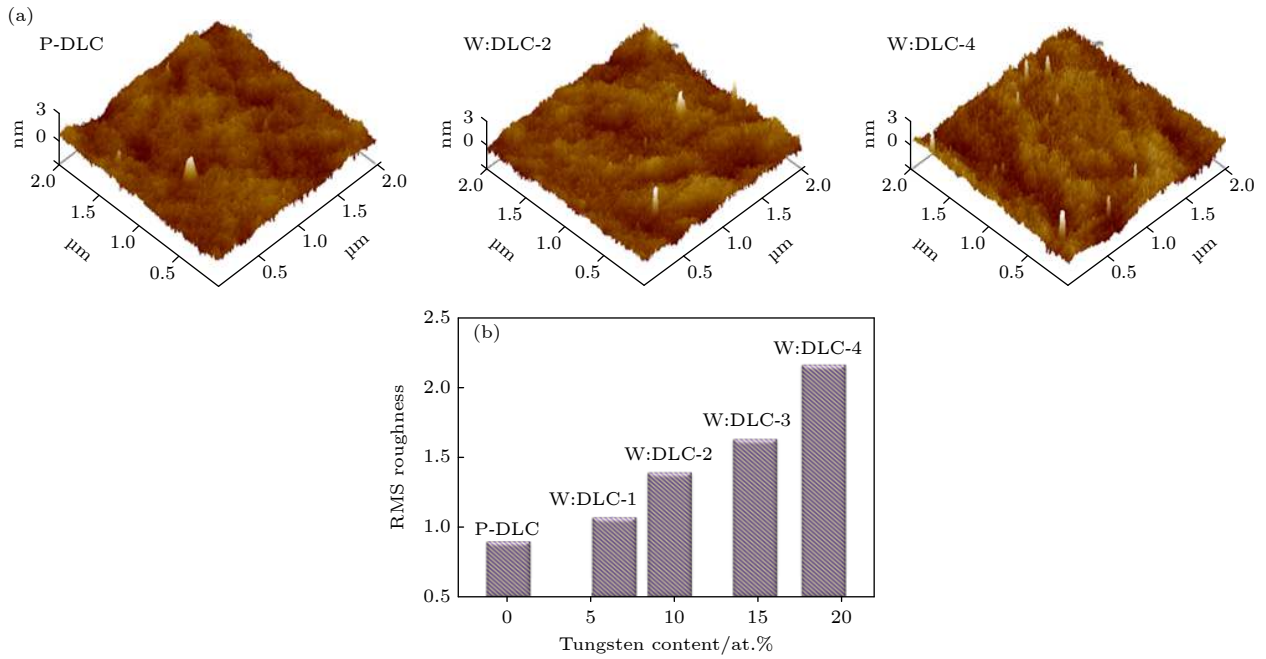


图 6 DLC 膜的 AFM 形貌及表面粗糙度 (a) AFM 形貌; (b) 均方根粗糙度

Fig. 6. AFM imaging and RMS roughness of the DLC films: (a) AFM imaging; (b) RMS roughness.

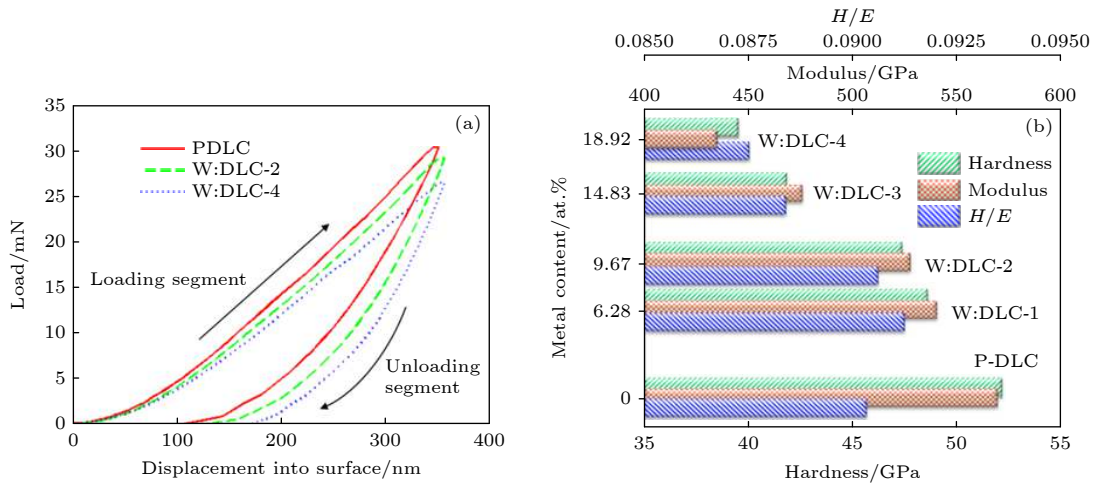


图 7 DLC 膜的纳米压痕 (a) 载荷-压入深度曲线; (b) 纳米压痕计算结果

Fig. 7. Nano-indentation of the DLC films: (a) Curve of the load vs. indentation depth; (b) calculated results of the nano-indentation.

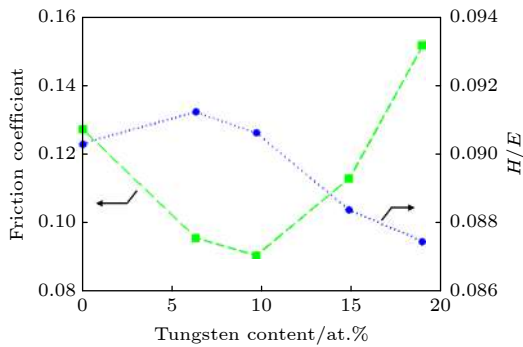


图 8 钨掺杂含量对 DLC 膜的摩擦系数和耐磨性能的影响
Fig. 8. Influence of the tungsten content on friction coefficient and H/E of DLC films.

采用 PLD 技术实验制备的钨掺杂 DLC 膜的耐磨性能变化趋势与摩擦系数的变化趋势总体上是一致的, 如图 8 所示. 从图 8 中的对比可以初步判断, 钨掺杂 DLC 膜的最佳摩擦性能最可能出现在钨掺杂含量 6.28—9.67 at.% 之间; 通过进一步优化有望获得更好摩擦特性的钨掺杂 DLC 膜.

4 结 论

脉冲激光沉积制备出钨掺杂非晶 DLC 膜, 其掺杂含量略低于钨掺杂靶材的掺杂含量, 但保持稳

定的线性关系, 显示了高能激光在制备难熔材料膜层应用中的优点. 随着钨掺杂含量的增加, W_2C , WC 和 WC_2 等碳-钨结构散布于非晶碳网络结构里, 降低了 DLC 膜的摩擦系数, 在钨掺杂含量为 9.67 at.% 时达到最低值 0.091; 但是当钨含量进一步增大后, 钨原子团簇继续增多, 直接增大了膜层表面的粗糙度, 并逐渐成为影响摩擦系数的主导因素, 从而导致膜层的摩擦系数增大. 掺杂钨原子的引入, 引起了碳网络结构的松弛及膜层局部压力降低, 从而逐渐降低了 DLC 膜的纳米硬度和杨氏模量; 另一方面, 从弹性-塑性形变特性 H/E 比值来看, 最佳的膜层耐磨性能并非表现在纳米硬度最大的纯 DLC 膜中, 而是在低掺杂含量的 DLC 膜中, 其变化与膜层摩擦系数的变化基本一致.

采用 PLD 技术制备钨掺杂 DLC 膜, 拓展了可精准控制钨掺杂含量的 DLC 膜制备手段, 从而有利于优膜层的摩擦性能和机械性能, 能够以微纳尺寸厚度发挥耐磨、抗划和导热等功能. 尽管钨掺杂 DLC 膜有如上优点, 但由于理化性能差异大, 在很多材料 (尤其是金属/合金、陶瓷等) 上的附着性能很差, 下一步将开展多层膜缓冲结构的设计和 optimization 研究, 旨在将钨掺杂 DLC 膜牢固镀制在以金属/合金、陶瓷等为基材的微纳电子器件上, 发挥其耐磨、抗划、导热的保护特性.

参考文献

- [1] Li J, Tong H H, Dan M, Jin F Y 2020 *Funct. Mater.* **51** 08204 (in Chinese) [李建, 童洪辉, 王坤, 但敏, 金凡亚 2020 功能材料 **51** 08204]
- [2] Reichenbach T, Mayrhofer L, Kuwahara T, Moseler M, Moras G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 8805
- [3] Das D, Dey R, Das S, Hussain S, Ghosh A K, Pal A K 2020 *J. Polym. Environ.* **28** 284
- [4] Modabberasl A, Sharifi M, Shahbazi F, Kameli P 2019 *Appl. Surf. Sci.* **479** 639
- [5] Tyagi A, Walia R S, Murtaza Q, Pandey S M, Tyagi P K, Bajaj B 2019 *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* **78** 107
- [6] Triroj N, Saensak R, Porntheeraphat S, Paosawatyanong B, Amornkitbamrung V 2020 *Anal. Chem.* **92** 3650
- [7] Xue Q J, Wang L P 2012 *Thin Film Materials of Carbon-based Diamond-like Carbon* (Beijing: Science Press) p32 (in Chinese) [薛群基, 王立平 2012 类金刚石碳基薄膜材料 (北京: 科学出版社) 第32页]
- [8] Guo Y Z, Guo P, Sun L L, Li X W, Ke P L, Li Q, Wang A Y 2019 *Surf. Interface Anal.* **51** 361
- [9] Wang S Y, Liu X, Liu Y, Zhang W X, Li Z L, Guo Y L 2019 *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* **371** 042014
- [10] Boubiche N, Hamouchi J E, Hulik J, Abdesslam M, Speisser C, Djéffal F, Normand F L 2019 *Diamond Relat. Mater.* **91** 190
- [11] Cheng Y 2017 *Technology of Diamond-like Carbon Film Prepared by Pulsed Laser Deposition* (Beijing: Science Press) p26 (in Chinese) [程勇 2017 脉冲激光沉积类金刚石膜技术 [北京: 科学出版社] 第26页]
- [12] Jelinek M, Zemek J, Kocourek T, Remsa J, Mikovsky J, Pisarik P, Jurek K, Tolde Z, Travnickova M, Vandrovcov M, Filova E 2016 *Laser Phys.* **26** 105605
- [13] Gayathri S, Kumar N, Krishnan R, Ravindran T R, Dash S, Tyagi A K, Sridharan M 2015 *Mater. Chem. Phys.* **167** 194
- [14] Constantinou M, Pervolaraki M, Nikolaou P, Prouskas C, Patsalas P, Kelires P, Giapintzakis J, Constantinides G 2017 *Surf. Coat. Technol.* **309** 320
- [15] Grigoriev S N, Fominski V Y, Romanov R I, Gnedovets A G 2014 *Thin Solid Films* **556** 35
- [16] Constantinou M, Pervolaraki M, Koutsokeras L, Prouskas C, Patsalas P, Kelires P, Giapintzakis J, Constantinides G 2017 *Surf. Coat. Technol.* **330** 185
- [17] Foong Y M, Koh A T T, Lim S R, Hsieh J, Chua D H C 2012 *Diamond Relat. Mater.* **25** 103
- [18] Panda M, Krishnan R, N Krishna G, Amirthapandian S, Magudapathy P, Kamruddin M 2019 *Ceram. Int.* **45** 8847
- [19] Kiryukhantsev-Korneeva F V, Bondarev A V 2019 *Phys. Metals Metallogr.* **120** 702
- [20] Saikat P, Maity R, Kumar S 2020 *Ceram. Int.* **46** 22805
- [21] Xu L P, Lin S S 2019 *Electroplat. Finish.* **38** 663 (in Chinese) [徐丽萍, 林松盛 2019 电镀与涂饰 **38** 663]
- [22] He S, Sun D E, Zeng X G, Wang J C 2019 *New Chem. Mater.* **47** 162 (in Chinese) [何帅, 孙德恩, 曾宪光, 王建川 2019 化工新型材料 **47** 162]
- [23] Chen J L, Ji P Y, Jin C G, Zhuge L J, Wu X M 2019 *Plasma Sci. Technol.* **21** 025502
- [24] Zhou S, Liu L, Ma L 2017 *J. Non-Cryst. Solids* **455** 35
- [25] Vengudusamy B, Green J H, Lamb G D, Spikes H A 2013 *Wear* **298-299** 109
- [26] Hatada R, Flege S, Ashraf M N, Timmermann A, Schmid C, Ensinger W 2020 *Coatings* **10** 360
- [27] Neuville S 2011 *Surf. Coat. Technol.* **206** 703
- [28] Luo J, Ou Y X, Zhang Z Q, Pang P, Chen L, Liao B, Shang H Z, Zhang X, Wu X Y 2019 *Mater. Res. Express* **6** 096418

Tribological and mechanical properties of non-hydrogenated W-doped diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition^{*}

Lu Yi-Min Huang Guo-Jun Cheng Yong[†] Wang Sai
Liu Xu Wei Shang-Fang Mi Chao-Wei

(*Ordnance NCO Academy in Army Engineering University of PLA, Wuhan 430075, China*)

(Received 9 September 2020; revised manuscript received 26 September 2020)

Abstract

Non-hydrogenated W-doped amorphous diamond-like carbon films with different tungsten content are prepared by pulsed laser deposition through using the W-doped graphite targets. The variation of the tungsten content in the doped diamond-like carbon films has a stable linear relation with tungsten content in the doped targets, which shows the importance of pulsed laser deposition in the field of the refractory metal doping technology. The doped tungsten has no effect on the crystal structure of the diamond-like carbon film according to X-ray diffraction test. In the W-doped diamond-like carbon film, most of the tungsten atoms form the tungsten carbides with the carbon atoms when the tungsten content is relatively low, and inlay in the network of the amorphous carbon, reducing the carbon coordination atoms and local density. In addition, the tungsten oxides formed from the tungsten atoms and oxygen atoms help to reduce the friction coefficient. Therefore, the friction coefficient of the films decreases with the tungsten content increasing, and the lowest friction coefficient is 0.091 at the doping content of 9.67 at.%. However, more and more tungsten clusters form with the tungsten content further increasing according to the results of atomic force microscope, thus increasing the surface roughness of the diamond-like carbon films and resulting dominantly in the increase of the friction coefficient. On the other hand, the increasing of tungsten content reduces the nano-hardness and Yang's modulus of the doped diamond-like carbon film due to the reduction of the local atomic binding energy in the per unit volume. However, the best wear-resistance is shown in the W-doped diamond-like carbon film with relatively low tungsten content of 6.28 at.%, instead of the pure diamond-like carbon film with the highest hardness of 52.2 GPa. This research offers an experimental base for practical applications of the non-hydrogenated W-doped diamond-like carbon film with low friction coefficient and high hardness grown by pulsed laser deposition. An optimized W-doped diamond-like carbon film has low friction coefficient and high hardness, along with the high heat conduction and resistance, and can be used as protective tribological coatings for the micro- and nano-electron devices to improve their working stability and reduce the sizes.

Keywords: pulsed laser deposition, tungsten-doped diamond-like carbon film, tribological property, nano-indentation

PACS: 68.35.-p, 68.37.-d, 68.60.Bs, 81.15.Fg

DOI: [10.7498/aps.70.20201505](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201505)

^{*} Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2014ZX01005-101-003) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61705268).

[†] Corresponding author. E-mail: gyjs@263.net