



调制比对磁控溅射法生长 DLC/WS_x 多层膜微结构和力学性能的影响

郑晓华, 林玲玲, 常新新, 王贡启, 杨芳儿

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘 要: 采用磁控溅射法在 200 °C Si(100) 基体上交替沉积 WS_x 和类金刚石碳膜(DLC)制备不同调制比的 DLC/WS_x 多层膜(周期为 10 nm)。利用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子谱(XPS)等手段分析调制比对多层膜成分、微观结构及界面的影响。利用薄膜应力测试仪、纳米压痕仪、涂层附着力划痕仪和球盘式摩擦磨损试验机测试多层膜的力学性能及大气中的摩擦磨损性能。结果表明: DLC/WS_x 多层膜结构致密而平整, 界面强化效应明显, 膜中 WS_x 均为非晶结构。随着调制比增大, 多层膜的 $n(S)/n(W)$ 由 0.77 增大至 1.08, 硬度先降低后升高, 膜内压应力逐渐减小, 结合力先增大后减小, 摩擦因数由 0.307 降至 0.171, 磨损率逐渐上升。调制比为 1:39 的多层膜性能最优, 硬度可达 11.4 GPa, 磨损率低至 $1.17 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 显著优于纯 WS_x 薄膜的。

关键词: WS₂; 类金刚石碳; 多层膜; 调制比; 显微组织; 摩擦; 磨损

文章编号: 1004-0609(2018)-07-1343-08

中图分类号: TH117

文献标志码: A

过渡族金属硫化物(MS_x)由于其特殊的六方层状结构, 层与层之间的剪切强度很低, 使其拥有优异的润滑特性^[1-2]。其中, WS₂ 因其在真空环境下摩擦因数低、工作温度高、耐磨性能好等优点而被广泛应用于机械加工和航天航空等领域中^[3-4]。然而, 纯 WS₂ 薄膜结构疏松, 其硬度及承载能力有限, 且在潮湿环境中易潮解和氧化形成 WO₃, 致使润滑性能急剧下降^[5-6]。

研究表明, 在 WS₂ 薄膜中掺入单质金属如 Ti^[7-8], Ag^[9]、Cr^[10]、Ni^[11-12]等元素, 可以改善薄膜的抗氧化性和耐磨性; 而在 WS₂ 薄膜中添加非金属元素如 C、N 以及化合物^[13-17]制成复合薄膜, 其硬度、弹性模量、耐磨性等也得到了明显提升, 如 WU 等^[18]采用磁控溅射和脉冲激光沉积技术制备了 WC/DLC/WS₂ 纳米复合膜(Diamond like carbon, DLC), 发现复合膜主要呈非晶结构, 表面平整致密, 具有很好的摩擦学性能和环境适应性。此外, 纳米多层化亦是薄膜性能改良的有效方法之一^[19-22], 由于纳米多层膜的界面强化效应有助于提高薄膜的硬度、韧性、耐磨性和抗氧化性能, 特别是在软硬交替的多层膜体系中。ZHU 等^[23]采用磁控溅射和低温离子渗硫复合技术制备了 WS₂/MoS₂ 多层膜, 发现 WS₂ 和 MoS₂ 之间产生交互作用, 提高薄

膜致密度, 增强抗氧化性, 并且多层膜较纯 WS₂ 膜具有较低的摩擦系数和较优的耐磨性。GONG 等^[24]采用等离子体化学气相沉积和中频脉冲非平衡磁控溅射相结合的方法制备了类石墨烯/MoS₂ 复合多层膜, 发现具有分层结构的纳米多层膜摩擦学性能较好, 在潮湿空气中可达到超滑(摩擦因数约 0.004)。杨芳儿等^[25-26]制备了不同层厚比和不同调制周期的 WS_x/a-C 多层膜, 发现多层膜结构致密, 表面平整, 其硬度、结合力以及在大气中的耐磨性有所改善。刘京京等^[27]制备了 CrAlN/WS₂ 纳米多层膜, 发现六方结构的 WS₂ 在 CrAlN 的模板作用下会转变为 B1-NaCl 型面心立方结构并与 CrAlN 层发生共格外延生长, 使薄膜的力学性能和耐磨性得到强化。WATANABE 等^[28]采用磁控溅射法制备了 WS₂/MoS₂ 纳米多层膜, 结果表明多层膜具有超晶格结构, 与单一薄膜相比, 表现出良好的力学性能以及较长的使用寿命; XU 等^[29]对 MoS₂/Mo-S-C 纳米多层膜的研究发现, 所制备的多层膜中 MoS₂ 呈现出明显的(002)晶面择优生长, 并且多界面设计可以改变相邻子层的结构, 使薄膜的韧性和耐磨性得到很大改善。

鉴于类金刚石碳膜(DLC)的高硬度、在大气环境中的优异摩擦学性能^[30-31]以及纳米多层界面效应对

薄膜性能的有益作用, 本文作者尝试构筑 DLC/WS_x 纳米多层膜, 通过研究不同调制比 DLC/WS_x 纳米多层膜的成分、结构、力学和摩擦磨损性能, 阐明 DLC 膜层与 WS_x 膜层之间的作用机理, 为理解 DLC/WS_x 纳米多层膜的性能奠定理论和实验基础, 也为进一步提升 WS₂ 薄膜在大气环境中的耐磨性, 拓展其应用范围提供实验依据和新思路。

1 实验

采用磁控溅射法交替溅射 WS₂ 靶和石墨靶, 在 Si(100) 基体上沉积 DLC/WS_x 多层膜, 通过控制基体在 WS₂ 靶和石墨靶上方的停留时间, 获得调制周期约为 10 nm、调制比 $L_{\text{DLC}}/L_{\text{WS}_x}$ (单个周期内 DLC 膜和 WS_x 膜的厚度之比) 分别为 1:39、1:19、1:9、3:20、1:4 (分别编号为样品 2~6) 的 DLC/WS_x 多层膜, 薄膜总厚度约为 500 nm (50 个周期), 且先沉积 WS_x 层。镀膜前先将抛光的基体 (单晶硅片, P 型, <100> 晶向) 放入体积分数为 10% 氢氟酸溶液中清洗 5 min, 再分别用丙酮和无水乙醇各清洗 15 min, 烘干后装入 JPG-450 型真空镀膜机, 腔体内的本底真空度为 1.5×10^{-3} Pa, 随后采用如下条件进行溅射: 靶基距 70 mm, 溅射气压 0.6 Pa, 偏压 -50 V, 基体温度 200 °C, WS₂ 靶功率 60 W, 石墨靶功率 65 W。另外, 在相同工艺条件下制备了厚度约为 500 nm 的纯 WS_x 膜 (样品 1) 和 DLC 膜 (样品 7), 以便进行对比分析。

采用型号为 Bruker D8 Advance 的 X 射线衍射仪 (XRD) 分析多层膜的晶体结构, Cu 靶 K_α 射线 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 步长 $0.033\ (^{\circ})/\text{s}$, 扫描角度 $6^{\circ}\sim 63^{\circ}$ 。用型号为 ΣIGMA 的蔡司场发射扫描电镜 (SEM) 观察 DLC/WS_x 多层膜磨损前后的表面形貌, 并用电镜自带的能谱仪 (EDS) 分析多层膜的化学成分。采用型号为 AXIS ULTRA DLD 的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定元素的光电子谱, 激发源为 Al 靶 K_α 单色辐射 ($h\nu=1486.7\ \text{eV}$), 功率为 45 W, 步长 50 meV, 通能 20 eV, 所得谱线在 XPSPEAK 软件中用 Shirley 法扣除背景, 然后用洛伦兹-高斯函数进行拟合。采用型号为 LabRAM HR UV 的激光拉曼光谱仪对 DLC 膜样品的拉曼光谱进行分析, 激光波长为 632.8 nm, 所得谱线用线性插值法扣除背景, 用洛伦兹-高斯函数进行拟合。采用型号为 SuPro FST 150 的薄膜应力测试仪^[32] 测量基体镀膜前后曲率半径的变化, 从而计算出多层膜内应力, 硅基体的弹性模量为 190 GPa, 泊松比为 0.2。采用型号为 Nano Indenter G200 的纳米压痕仪及

连续刚度法测量薄膜的硬度, 压入深度约为 50 nm。采用型号为 WS-2005 的涂层附着力划痕仪^[33] 测定多层膜与基体间的结合力, 加载速率 100 N/min, 最大载荷 100 N, 划痕长度 4 mm, 划痕速度 4 mm/min。采用型号为 WTM-1E 的球盘式摩擦试验机测试薄膜在大气中 (相对湿度约 45%) 的摩擦学性能, 球试样为直径 3 mm 的 GCr15 钢球 (62HRC), 盘试样为薄膜样品, 试验载荷 0.5 N, 相对滑动速度 0.105 m/s, 测试时长 10 min。采用型号为 Dektak3 的台阶仪测量薄膜表面磨痕的截面轮廓并计算磨损体积, 然后依据滑行距离、法向载荷和磨损体积计算出多层膜的磨损率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 S、W 摩尔比与结构

众所周知, 磁控溅射制备的 WS_x 膜, 其 S、W 摩尔比一般小于 2, 这是因为离子辐射、选择性溅射、WS₂ 靶材中 S 元素和 W 元素的溅射产额差异、高沉积温度、低沉积气压等^[34-35] 诸多因素均能降低薄膜的 $n(\text{S})/n(\text{W})$ 。图 1 所示为能谱 (EDS) 分析法测得的薄膜 $n(\text{S})/n(\text{W})$, 可见纯 WS_x 膜的 $n(\text{S})/n(\text{W})$ 最高 (为 1.36), 而多层膜 (样品 2~6) 的 $n(\text{S})/n(\text{W})$ 远低于纯 WS_x 膜且随着调制比的增大而增大。这说明 DLC 膜层在 WS_x 膜中的插入显著降低 WS_x 膜的 $n(\text{S})/n(\text{W})$, 本文作者推测这可能是由于 S 元素与 Si 的亲合力优于 DLC 膜, 而 W 元素则相反, 从而导致 DLC 膜表面对 W 元素的吸附作用高于 S 元素, 致使多层膜的 $n(\text{S})/n(\text{W})$ 较低。另外, 较厚的 DLC 膜层可有效抵挡高能粒子对 WS_x 层的轰击, 抑制 S 元素的挥发, 继而降低 S 元素损失, 因而 WS_x 层的 $n(\text{S})/n(\text{W})$ 随 DLC 层膜厚的增加而增加。

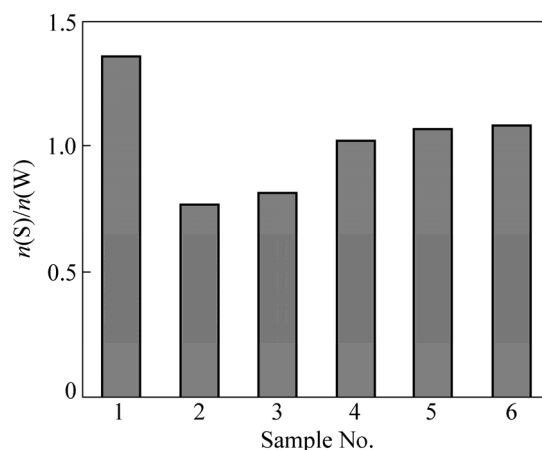


图 1 薄膜的 S、W 摩尔比

Fig. 1 Molar ratio of S and W of films

由薄膜的 XRD 谱(见图 2)可知, 纯 WS_x 膜在 $2\theta \approx 34^\circ$ 处出现了明显的 WS₂(101)衍射峰, $2\theta \approx 14^\circ$ 处的 WS₂(002)衍射峰极其微弱, 而多层膜均未出现与 WS₂ 相相关的衍射峰, 这表明多层膜中的 WS_x 均为非晶(或微晶)结构, 即 DLC 层的插入显著降低 WS₂ 相的结晶度。此外, 所有多层膜和 DLC 膜中均未出现石墨和金刚石相的衍射峰, 说明碳膜也以非晶或微晶的形式存在。DLC 膜的拉曼光谱分析表明, 其谱线由位于 1331 cm^{-1} 的 D 峰和位于 1530 cm^{-1} 的 G 峰叠加而成, 其 I_D/I_G (D 峰与 G 峰的强度之比)为 1.45。

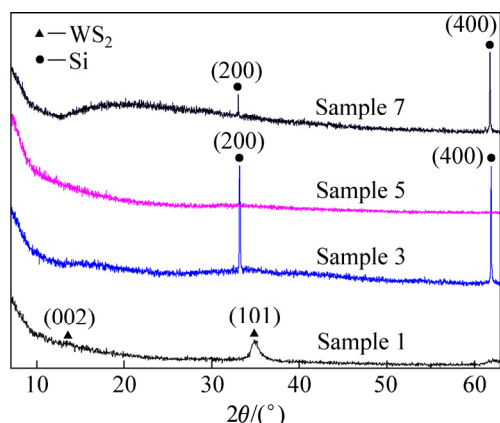


图 2 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of films

采用 XPS 技术对多层膜样品 2 的价键结构进行分析。图 3 所示为经过 30s 氩离子刻蚀后样品 2 的 S2p 和 W4f XPS 谱图及拟合结果, 多层膜中的 S 元素主要以 WS₂((162.0 ± 0.1) eV、(163.2 ± 0.1) eV)的形式存在(见图 3(a)), 而 W 元素主要以 WS₂((32.6 ± 0.1) eV、(34.8 ± 0.1) eV)、WS_xO_y((33.8 ± 0.2) eV、(35.9 ± 0.2) eV)和 WO₃((35.7 ± 0.2) eV、(37.9 ± 0.2) eV)的形式存在(见图 3(b)), 其中, WS_xO_y 是 WS₂ 发生部分氧化的产物, WO₃ 则是薄膜长时间暴露大气后的完全氧化产物。可见, 多层膜中的 W 元素和 S 元素主要以 WS₂ 相的形式存在, 无单质 W 或单质 S。样品 2 的 C1s 谱图信噪比很低, 这是因为 DLC 膜厚度很小(约 0.25 nm), 刻蚀之后已被完全清除, 从而难以判断膜中是否形成 WC 相。事实上, 样品 2 刻蚀前的 C1s 和 W4f 谱图中未发现 W—C 键对应的结合能峰(283.5 和 32.0 eV), 因而可以断定多层膜中未形成 WC 相。

图 4(a1)~(a4)所示为薄膜的 SEM 像。从图 4(a1)中可知, 纯 WS_x 膜表面由“小颗粒”状物质聚集而成, “小颗粒”的尺寸约 10~50 nm, 结构较为疏松, 这种结构易在大气中发生潮解氧化。而多层膜样品表面与纯 DLC 膜类似(见图 4(a2)~(a4)), 致密而平整, 表现

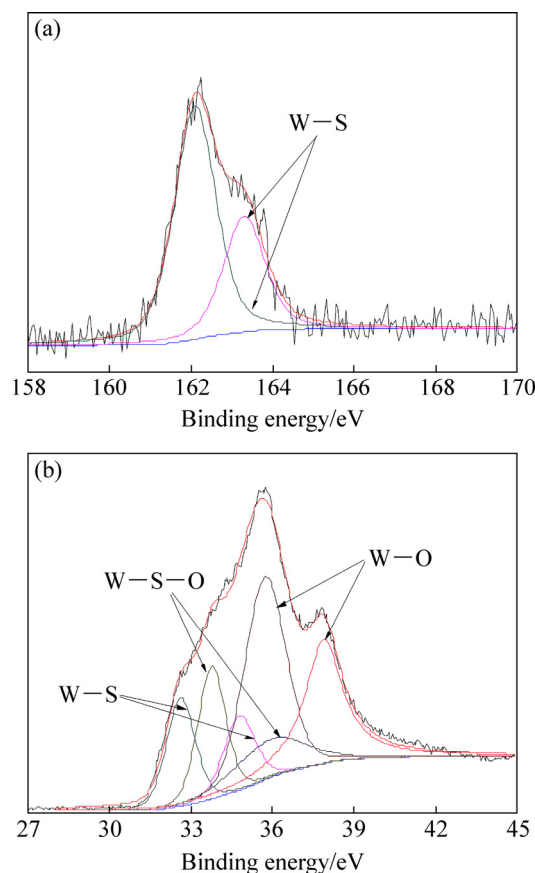


图 3 多层膜样品 2 表面各元素的结合能

Fig. 3 Binding energy of elements in multilayer film (sample 2): (a) S 2p; (b) W 4f

为无特征膜形式。图 4(b1)~(b4)所示为薄膜横截面的 SEM 像。从图 4(b1)中可以看到, 纯 WS_x 膜底部组织致密, 上部呈疏松柱状结构生长, 与文献[26]的结果一致。从图 4(b2)和(b3)中可以看到, 多层膜与基体结合良好, 结构致密, 表面比纯 WS_x 膜光滑得多, 调制比为 3:20 样品的层状几何结构明显(见图 4(b3))。可见, 多层结构设计以及 DLC 层的引入, 能够有效抑制 WS_x 膜的柱状生长、降低表面粗糙度、提高薄膜致密度, 从而有利于抑制其吸潮氧化。

2.2 薄膜的力学性能

图 5 所示为薄膜硬度实测值和多层膜的理论混合硬度计算值。其中, DLC/WS_x 多层膜的理论混合硬度采用下式计算^[36]:

$$H_{\text{composite}} = (L_{\text{WS}_x}/L_{\text{total}}) \times H_{\text{WS}_x} + (L_{\text{DLC}}/L_{\text{total}}) \times H_{\text{DLC}} \quad (1)$$

式中: L_{WS_x} 、 L_{DLC} 分别为单个多层周期中 WS_x 和 DLC 膜的厚度; H_{WS_x} 、 H_{DLC} 分别为 WS_x 和 DLC 单层膜的硬度, 也即相同参数条件下制备的 WS_x 和 DLC 膜硬

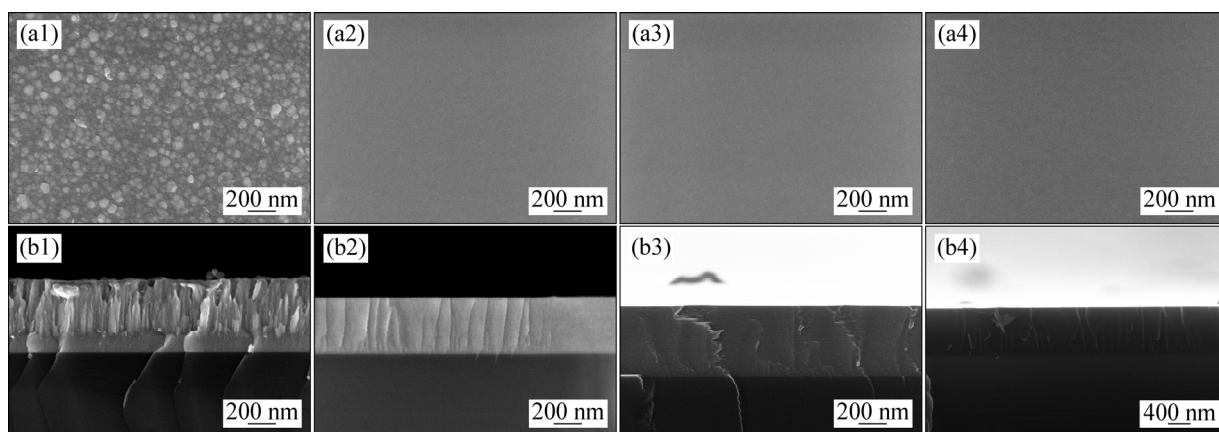


图4 薄膜的表面与横截面的SEM像

Fig. 4 SEM images of surface and cross-section of film: (a1) Sample 1, WS_x ; (a2) Sample 2, $L_{DLC}/L_{WS_x}=1:39$; (a3) Sample 5, $L_{DLC}/L_{WS_x}=3:20$; (a4) Sample 7, DLC; (b1) Sample 1, WS_x ; (b2) Sample 2, $L_{DLC}/L_{WS_x}=1:39$; (b3) Sample 5, $L_{DLC}/L_{WS_x}=3:20$; (b4) Sample 7, DLC

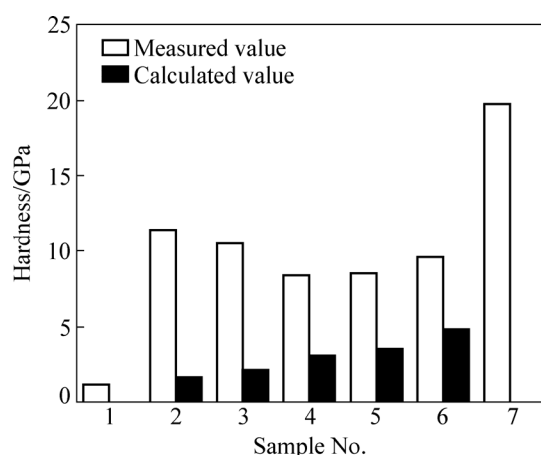


图5 薄膜硬度和多层膜的理论混合硬度

Fig. 5 Measured hardness of films and calculated hardness of multilayer films based on rule of mixture

度值(1.2 GPa 和 19.8 GPa), $H_{\text{composite}}$ 为纳米多层膜的理论混合硬度。

由图5可知,多层膜的硬度随着调制比的增大先降低后升高,并显著高于其理论混合硬度值,这一方面说明多层膜的硬度服从复合材料混合法则,另一方面说明多层膜内出现了明显的多层界面强化效应;小调制比多层膜内的界面强化效应十分强烈,比调制周期为50 nm的 $WS_x/a-C$ 多层膜^[37]中观察到的要强烈得多。这是由于多层膜相邻两层材料的晶格常数不同,晶格常数较小的受到拉应力,晶格常数较大的受到压应力,从而在多层膜的生长方向上形成了交变应力场^[38],导致多层膜硬度升高。此外,硬质相DLC与基质 WS_2 剪切应力不同,位错运动需要更大能量,从而

使多层膜硬度变大。再者,多层膜相邻两层的相不一样,使材料生长状况交替改变,阻碍位错运动。

图6所示为薄膜的内应力和结合力变化趋势。从

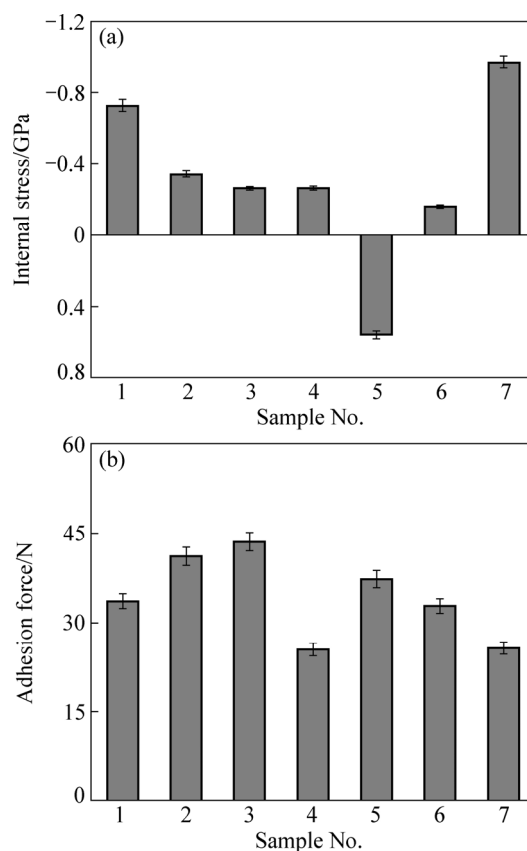


图6 薄膜的内应力和结合力

Fig. 6 Internal stress (a) and adhesion force (b) to substrate of films

图 6(a)中可以发现, 样品 5 多层膜样品呈现拉应力, 而其他多层膜样品为压应力(用负值显示), 幅值低于纯 WS_x 膜和 DLC 膜且随着调制比的增大而减小。研究表明, 薄膜内应力主要源于薄膜生长过程中的非平衡性、薄膜特有的微观结构以及不同材料的热膨胀系数差异^[39]。纳米多层结构以及 DLC 层的引入可以使薄膜形成复杂的界面结构, 抑制 WS_x 晶粒的柱状生长, 从总体上改善界面间热膨胀系数的差异和结构错配度, 从而降低内应力。另外, 界面强化效应增强, 会阻碍位错的产生和增殖, 进而为内应力释放提供更大的空间。从图 6(b)中可以发现, 随着调制比增大, 薄膜结合力先增大后减小(4 号多层膜例外), 这是由于少量的 DLC 就能阻断 WS_x 膜层的柱状生长, 使薄膜变得平整致密, 从而提高结合力。随着 DLC 层厚度进一步增大, 多层膜界面强化效应减弱, 层间滑动阻力减小且更易于出现层间分离, 致使结合力下降。至于多层膜 5 号样品的内应力和 4 号样品的结合力出现反常的具体原因, 需要进一步深入研究。

2.3 薄膜的摩擦磨损性能

图 7 所示为薄膜在大气环境(相对湿度(RH)45%)中摩擦测试后的 SEM 像。从图 7 中可以看出, 纯 WS_x 膜(见图 7(a))表面磨痕宽度较大, 犁沟数量众多, 这与其硬度低、耐磨性能差等因素相关。样品 2(见图 7(b))

的表面磨痕宽度较小, 仅有少量磨屑粘附于磨斑两边, 薄膜未被磨穿; 样品 4(见图 7(c))磨损严重, 膜层脱落严重, 磨斑两边磨屑尺寸较大, Si 基底大面积裸露, 这与薄膜的结合力差, 在摩擦过程中极易发生剥落结果相符; 而纯 DLC 膜(见图 7(d))表面基本完好, 只有少量磨屑。

图 8(a)所示为薄膜在大气环境中的平均摩擦因数。由图 8(a)可知, 纯 WS_x 膜的摩擦因数最低(0.138), 而多层膜的摩擦因数随调制比的增大出现逐渐降低的趋势。这是由于多层膜的摩擦因数不仅与薄膜的剪切强度有关, 也与多层膜中润滑相 WS₂ 的含量和 S/W 比、致密度、表面粗糙度等因素有关。随着调制比增大, 多层膜的界面强化效应逐渐减弱, 薄膜的剪切强度下降, 因而多层膜的剪切阻力降低, 此外, WS_x 层中 S、W 摩尔比增大也有利于降低摩擦因数。图 8(b)所示为薄膜在大气环境中(相对湿度 45%)的磨损率, 多层膜的磨损率低于纯 WS_x 膜, 并且随着调制比增加磨损率逐渐增大(样品 4 的除外), 导致这一结果的原因与薄膜的结构、硬度和结合力等因素相关。本文作者认为, 样品 2 的结构致密、硬度和结合力较高, 因而磨损率较低, 约为 $1.17 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; 而样品 4 由于结合力低, 容易从基体上剥落, 加上硬度也较低, 因此, 样品很快被磨穿, 出现如图 7(c)所示的磨损形貌。

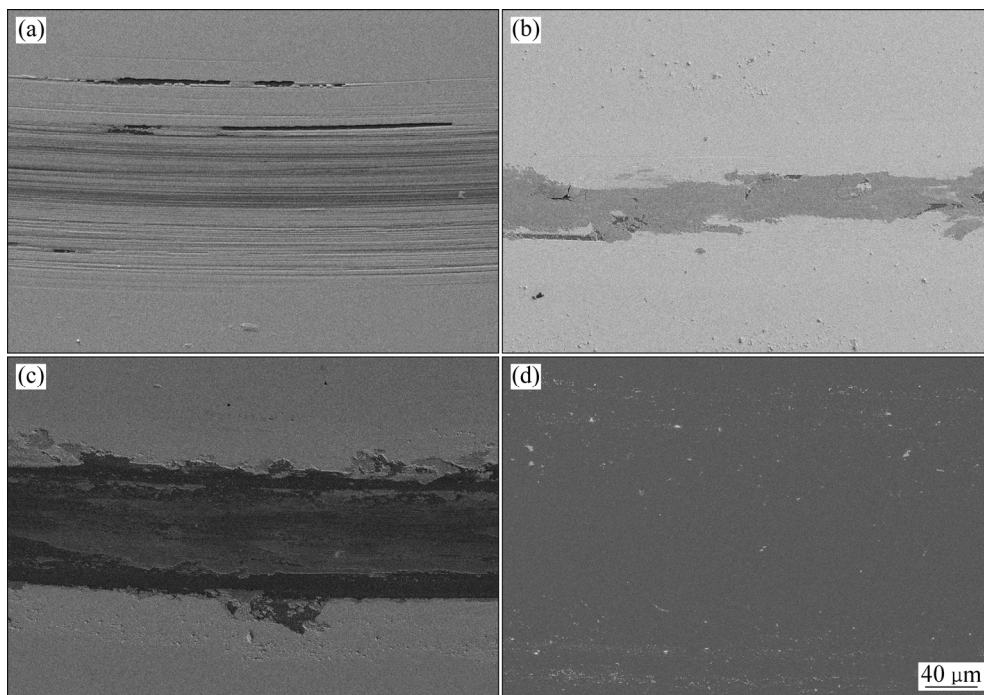


图 7 薄膜在大气中(相对湿度 45%)摩擦测试后的磨痕形貌

Fig. 7 Morphologies showing wear tracks of films after wear test in humid air (RH of 45%): (a) Sample 1, WS_x; (b) Sample 2, $L_{\text{DLC}}/L_{\text{WS}_x}=1:39$; (c) Sample 4, $L_{\text{DLC}}/L_{\text{WS}_x}=1:9$; (d) Sample 7, DLC

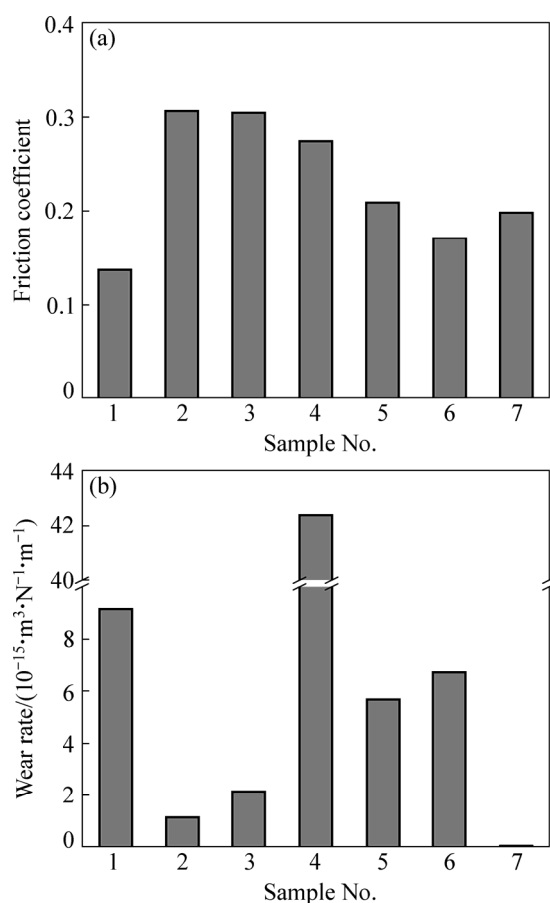


图8 薄膜在大气(相对湿度 45%)环境中的摩擦因数和磨损率

Fig. 8 Friction coefficient (a) and wear rate (b) of films in humid air (RH≈45%)

3 结论

1) 多层结构设计以及 DLC 层的引入可显著降低 WS_x 膜层的 S 和 W 的摩尔比, 有效抑制 WS_x 膜层的柱状生长, 并诱导强烈的界面强化效应, 大幅度提高薄膜硬度, 且 WS_x 膜层为非晶结构。

2) 多层结构有利于降低薄膜内应力, 显著提高薄膜的耐磨性能, 而大气环境中的摩擦因数高于纯 WS_x 薄膜的。调制比为 1:39 的多层膜性能最优, 其硬度可达 11.4 GPa, 磨损率低至 $1.17 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

REFERENCES

[1] SPALVINS T. Coatings for wear and lubrication[J]. Thin solid Films, 1978, 53(3): 285–300.
[2] HILTON M R, FLEISCHAUER P D. Applications of solid

lubricant films in spacecraft[J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 54/55: 435–441.

- [3] SIMMONDS M C, SAVAN A, SWYGENHOVEN H V, PFLUGER E, MIKHAILOV S. Structural, morphological, chemical and tribological investigations of sputter deposited MoS_2 /metal multilayer coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 340–344.
- [4] 周磊, 尹桂林, 王玉东, 余震, 何丹农. 反应溅射 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合薄膜的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 483–487.
ZHOU Lei, YIN Gui-lin, WANG Yu-dong, YU Zhen, HE Dan-nong. Tribological and wear properties of reaction-sputtered $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ composite films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 483–487.
- [5] 王均安, 于德洋, 欧阳锦林. 二硫化钨溅射膜在潮湿空气中贮存后润滑性能的退化与失效机理[J]. 摩擦学学报, 1994(1): 25–32.
WANG Jun-an, YU De-yang, OUYANG Jin-lin. Study on the mechanism of lubrication degradation and failure of MoS_2 sputtered films stored in the moist air[J]. Tribology, 1994(1): 25–32.
- [6] 尹桂林, 黄平华, 余震, 何丹农, 涂江平. MoS_2/WS_2 共溅射复合薄膜的微结构及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2007(1): 41–44.
YIN Gui-lin, HUANG Ping-hua, YU Zhen, HE Dan-nong, TU Jiang-ping. Microstructure and tribological properties of Co-sputtered MoS_2/WS_2 composite films[J]. Tribology, 2007(1): 41–44.
- [7] SCHARF T W, RAJENDRAN A, BANERJEE R, SEQUEDA F. Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS_2) nanocomposite thin films[J]. Thin Solid films, 2009, 517(19): 5666–5675.
- [8] BANERJEE T, CHATTOPADHYAY A K. Structural, mechanical and tribological properties of WS_2 -Ti composite coating with and without hard under layer of TiN[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 849–860.
- [9] XU Shu-sheng, GAO Xiao-ming, HU Ming, SUN Jia-yi, WANG De-sheng, ZHOU Feng, WENG Li-jun, LIU Wei-min. Morphology evolution of Ag alloyed WS_2 films and the significantly enhanced mechanical and tribological properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 238: 197–206.
- [10] DEEPTHI B, BARSHILIA H C, RAJAM K S, KONCHADY M S, PAI D M. Structure, morphology and chemical composition of sputter deposited nanostructured Cr- WS_2 solid lubricant[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 565–574.
- [11] XU Shu-sheng, GAO Xiao-ming, HU Ming, SUN Jia-yi, JIANG Dong, ZHOU Feng, LIU Wei-min, WENG Li-jun. Nanostructured WS_2 -Ni composite films for improved oxidation, resistance and tribological performance[J]. Applied Surface Science, 2014, 288: 15–25.

- [12] 杜广煜, 巴德纯, 王晓光. Ti/Ni 过渡层对 WS₂ 薄膜摩擦学性能影响[J]. 摩擦学学报, 2009(2): 146–151.
DU Guang-yu, BA De-chun, WANG Xiao-guang. Effects of Ti/Ni transition layers on frictional behavior of tungsten disulfide thin film[J]. Tribology, 2009(2): 146–151.
- [13] NYBERG H, SUNDBERG J, SARHAMMAR E, GUSTAVSSON F, KUBART T, NYBERG T, JANSOON U, JACOBSON S. Extreme friction reductions during initial running-in of W-S-C-Ti low-friction coating[J]. Wear, 2013, 302(1): 987–997.
- [14] 宋玉波, 代明江, 余志明, 韦春贝, 侯惠君, 林松盛. WS₂-C 固体润滑薄膜的制备及其摩擦磨损性能[J]. 材料研究与应用, 2010(4): 530–533.
SONG Yu-bo, DAI Ming-jiang, YU Zhi-ming, WEI Chun-bei, HOU Hui-jun, LIN Song-sheng. Preparation and tribological properties of WS₂-C solid lubrication films[J]. Materials Research and Application, 2010(4): 530–533.
- [15] 王松, 岳文, 李星亮, 姚克, 方鹏. 超低摩擦 WS₂/W-DLC 固体润滑薄膜的制备与性能[J]. 材料热处理学报, 2016(2): 159–163.
WANG Song, YUE Wen, LI Xing-liang, YAO Ke, FANG Peng. Fabrication, microstructure and properties of super-low friction WS₂/W-DLC solid lubrication film[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016(2): 159–163.
- [16] ZHU Li-na, WANG Cheng-biao, WANG Hai-dou, XU Bin-shi, ZHUANG Da-ming, LIU Jia-jun, LI Gou-lu. Tribological properties of WS₂ composite film prepared by a two-step method[J]. Vacuum, 2010, 85: 16–21.
- [17] DAI Ming-jiang, WEI Chun-bei, ZHOU Ke-song, ZHU Min, HOU Hui-jun, LIN Song-sheng, TONG Xin. Properties of W/DLC/W-S-C composite films fabricated by magnetron sputtering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 3002–3011.
- [18] WU J H, RIGNEY D A, FALK M L, SANDERS J H, VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Tribological behavior of WC/DLC/WS₂ nanocomposite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189: 605–611.
- [19] LI J L, WANG Y X, WAND L P. Structure and protective effect of AlN/Al multilayered coatings on NdFeB by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2014, 68(4): 87–93.
- [20] WANG Tao, ZHANG Guo-jun, JIANG Bai-ling. Comparison in mechanical and tribological properties of CrTiAlMoN and CrTiAlN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2016, 363: 217–224.
- [21] 李琪, 代明江, 韦春贝, 侯惠君, 林松盛. 钛合金表面 MoS₂-Ti/Cu-Ni-In 多层固体润滑膜的制备及其抗微动磨损性能[J]. 表面技术, 2017(1): 111–117.
LI Qi, DAI Ming-jiang, WEI Chun-bei, HOU Hui-jun, LIN Song-sheng. Preparation and anti-fretting wear resistance of MoS₂-Ti/Cu-Ni-In multilayer solid lubrication film on titanium alloy surface[J]. Surface Technology, 2017(1): 111–117.
- [22] XU Zhao-ying, ZHENG Y J, JANG F, LENG Y X, SUN Hong, HUANG Nan. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios[J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 207–212.
- [23] ZHU Li-na, WANG Cheng-biao, WANG Hai-dou, XU Bin-shi, ZHUANG Da-ming, LIU Jia-jun, LI Guo-lu. Microstructure and tribological properties of WS₂/MoS₂ multilayer films[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 1944–1948.
- [24] GONG Zhen-bin, JIA Xiao-long, MA Wei, ZHANG Bin, ZHANG Jun-yan. Hierarchical structure graphitic-like/MoS₂ film as superlubricity material[J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 381–386.
- [25] YANG Fang-er, LU Ye, ZHANG Rong, ZHANG Xiang-hua, ZHENG Xiao-hua. Microstructure and tribological properties of WS₂/a-C multilayer films with various layer thickness ratios in different environments[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 187–194.
- [26] 杨芳儿, 史玉龙, 章荣, 沈淑康, 鲁叶, 郑晓华. 不同调制周期 WS₂/a-C 多层膜的组织结构及摩擦学特性[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(1): 96–102.
YANG Fang-er, SHI Yu-long, ZHANG Rong, SHEN Shu-kang, LU Ye, ZHENG Xiao-hua. Microstructure and tribological properties of WS₂/a-C multilayer films with various modulation periods[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(1): 96–102.
- [27] 刘京京, 李伟, 孟佳, 刘平, 张柯, 马凤仓, 刘新宽, 陈小红, 何代华. CrAlN/WS₂ 纳米多层膜的微观结构和力学性能研究[J]. 功能材料, 2016(12): 12118–12123.
LIU Jing-jing, LI Wei, MENG Jia, LIU Ping, MA Feng-cang, LIU Xin-kuan, CHEN Xiao-hong, HE Dai-hua. Study on microstructure and mechanical properties of CrAlN/WS₂ nanomultilayered films[J]. Journal of Functional Materials, 2016(12): 12118–12123.
- [28] WATANABE S, NOSHIRO J, MIYAKE S. Friction properties of WS₂/MoS₂ multilayer films under vacuum environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189: 644–648.
- [29] XU Jiao, HE Teng-fei, CHAI Li-qiang, QIAO Li, WANG Peng, LIU Wei-ming. Growth and characteristics of self-assembled MoS₂/Mo-S-C nano period multilayers for enhanced tribological performance. Scientific Reports, 2016, 6: 25378.
- [30] VETTER J. 60 years of DLC coatings: historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 213–240.
- [31] MASUKO M, ONO T, AOKI S, SUZUKI A, ITO H. Friction and wear characteristics of DLC coatings with different hydrogen content lubricated with several Mo-containing compounds and their related compounds[J]. Tribology International, 2015, 82: 350–357.

- [32] 张国炳, 郝一龙, 田大宇, 刘诗美, 王铁松, 武国英. 多晶硅薄膜应力特性研究[J]. 半导体学报, 1999, 6: 24–28.
ZHANG Guo-bing, HAO Yi-long, TIAN Da-yu, LIU Shi-mei, WANG Tie-song, WU Guo-ying. Residual stress properties of polysilicon thin film[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 6: 24–28.
- [33] 王春明. 掺杂纳米 SiC 的硫化物等离子喷涂复合涂层摩擦学性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2006: 17–20.
WANG Chun-ming. The tribology of plasma sprayed sulphide with added nano-sic composite coating[D]. Nanjing: Southeast University, 2006: 17–20.
- [34] BAKER M A, GILMORE R, LENARDI C, GISSLER W. XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS₂ and determination of MoS_x stoichiometry from Mo and S peak positions[J]. Applied Surface Science, 1999, 150: 255–262.
- [35] ZHANG Xiao-ling, LAUWERENS W, HE Jia-wen, CELIS J P. Structure and growth of basal and random oriented MoS_x coatings deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2003, 21: 416–421.
- [36] KIM H S. On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 289: 30–33.
- [37] 郑晓华, 章 荣, 史玉龙, 沈靖枫, 李 昂, 杨芳儿. 不同层厚比 WS_x/a-C 多层膜的组织结构及摩擦学特性[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(6): 659–665.
ZHENG Xiao-hua, ZHANG Rong, SHI Yu-long, SHEN Jing-feng, LI Ang, YANG Fang-er. Microstructure and tribological properties of WS_x/a-C multilayer films with various layer thickness ratio[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2016, 36(6): 659–665.
- [38] KATO M, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by spinodal modulated structure[J]. Acta Metallurgica, 1980, 28(3): 285–290.
- [39] 徐可为, 高润生, 陈 瑾. 沉积方式与基体材料对 TiN 薄膜内应力的影响[J]. 真空科学与技术学报, 1993(2): 108–115.
XU Ke-wei, GAO Run-sheng, CHEN Jin. Effects of deposition and substrate on the evolution of internal stress in TiN films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1993(2): 108–115.

Effect of modulation ratio on microstructure and mechanical properties of DLC/WS_x multilayer films by magnetron sputtering

ZHENG Xiao-hua, LIN Ling-ling, CHANG Xin-xin, WANG Gong-qi, YANG Fang-er

(College of materials science and engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The DLC/WS_x multilayer films with various modulation ratios and modulation period of 10 nm were layer-by-layer deposited on Si(100) substrates by magnetron sputtering method at 200 °C. The effects of modulation ratio on the chemical composition, microstructure and interface of the films were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The mechanical properties and tribological properties in atmosphere of the films were evaluated by residual stress tester, nano-indentation tester, scratch tester and ball-on-disc tribotester. The results show that DLC/WS_x multilayers are compact and smooth, the strengthening of interfacial effect is remarkable and WS_x phase is defined as amorphous structure. As the modulation ratio increasing, the molar ratio of S and W increases from 0.77 to 1.08, the hardness decreases first and then increases while the compressive stress decreases in the film gradually, the adhesion to substrate increases first and then decreases, the friction coefficient decreases from 0.307 to 0.171, and the wear rate increases. Compared with pure WS_x film, DLC/WS_x multilayer films have much better mechanical properties, and the film with modulation ratio of 1:39 has the best performance, its hardness is 11.4 GPa and its wear rate is of $1.17 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Key words: WS₂; diamond like carbon; multilayer; modulation ratio; microstructure; friction; wear

Foundation item: Project(LY15E010007) supported by Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-06-16; **Accepted date:** 2018-01-12

Corresponding author: YANG Fang-er; Tel: +86-571-88320479; E-mail: yfe1230@163.com

(编辑 李艳红)