

研究综述

# 类金刚石碳基涂层热稳定性研究进展

唐紫妍<sup>1,2</sup>, 魏菁<sup>2</sup>, 陈仁德<sup>2</sup>, 崔丽<sup>2</sup>, 郭鹏<sup>2</sup>, 汪爱英<sup>2\*</sup>

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;  
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 海洋关键材料重点实验室  
b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 类金刚石碳基 (Diamond-like Carbon, DLC) 涂层性能优异, 前景广阔, 但热稳定性不足制约了 DLC 涂层在严苛高温工况下的应用。首先, 综述了 DLC 涂层热稳定性研究方法的发展现状, 对比了热处理结合非原位测试、热分析、高温原位测试、模拟计算 4 种常用研究方法的优劣势。其次, 归纳总结了组分、制备方法和退火环境对 DLC 涂层热稳定性的影响过程和作用机制, 发现高  $sp^3$  含量的无氢 DLC 涂层呈现出最优异的热稳定性。而不同制备方法通过影响涂层结构、 $sp^3$  含量、氢含量获得热稳定性各异的 DLC 涂层。另外, 涂层在真空及惰性气体环境中的热稳定性比含氧环境更好。通过异质第三元素掺杂、多层结构、梯度结构, 可进一步提高 DLC 涂层热力学性能。其中, 元素掺杂通过改变 DLC 组分和键态结构, 实现对涂层热稳定性的调控; 而多层及梯度结构设计主要通过降低涂层应力, 突破厚膜关键制备技术, 进而提高涂层热稳定性。结合涂层微结构的演变规律, 进一步从涂层自身石墨化、氧化、脱氢和剥落行为, 阐述了 DLC 涂层的高温失效机理。最后, 对设计和发展 DLC 高温防护涂层材料技术的共性挑战和未来趋势做了分析展望。

**关键词:** 类金刚石涂层; 热稳定性; 高温; 调控方法; 微结构特征; 失效机理

**中图分类号:** TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)20-0001-18

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.20.001

## Research Progress on Thermal Stability of Diamond-like Carbon-based Coatings

TANG Ziyan<sup>1,2</sup>, WEI Jing<sup>2</sup>, CHEN Rende<sup>2</sup>, CUI Li<sup>2</sup>, GUO Peng<sup>2</sup>, WANG Aiyong<sup>2\*</sup>

(1. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Zhejiang Ningbo 315211, China;  
2. a. Key Laboratory of Advanced Marine Materials, b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China)

**ABSTRACT:** During the manufacturing and service processes, high-temperature conditions are likely to lead to product performance degradation and life loss. Surface coating protection technology is one of the ideal ways to prevent the failure of high temperature performance of products. Diamond-like carbon (DLC) coating has a wide application prospect due to its excellent comprehensive properties, such as high hardness, excellent wear resistance and corrosion resistance, low friction,

收稿日期: 2024-01-03; 修订日期: 2024-03-20

Received: 2024-01-03; Revised: 2024-03-20

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金 (52025014); 国家自然科学基金 (U20A20296, 52205237)

Fund: National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China(52025014); National Nature Science Foundation of China(U20A20296, 52205237)

引文格式: 唐紫妍, 魏菁, 陈仁德, 等. 类金刚石碳基涂层热稳定性研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(20): 1-18.

TANG Ziyan, WEI Jing, CHEN Rende, et al. Research Progress on Thermal Stability of Diamond-like Carbon-based Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(20): 1-18.

\*通信作者 (Corresponding author)

self-lubrication and good thermal stability. However, with the rapid development of photoelectric information field, the manufacturing and service environment of products is becoming increasingly complex and extreme, especially under high temperature conditions, which puts forward more stringent requirements for the protective performance of DLC coatings. The lack of thermal stability limits the application of DLC coatings under harsh high temperature conditions. In this paper, the research and development on thermal stability of DLC coatings were reviewed. Firstly, the advantages and disadvantages of various heat treatments combined with ex-situ testing, thermal analysis, high temperature in-situ test and simulation calculation were comparatively addressed. Heat treatments combined with ex-situ testing could not determine the fine change of composition structure of materials during heat treatment. Thermal analysis was mainly used to determine the transition temperature of coating structure, which could only indirectly reflect the evolution law of coating structure at high temperature. High temperature in-situ testing effectively overcame the shortcomings of the above research methods, and could observe the evolution process of morphology, structure and properties of coating materials in real time, dynamically and continuously during high-temperature treatment, which was the most ideal research way to reveal the changes of thermodynamic properties of coatings. Simulation calculation could break through the limitations of existing experimental characterization methods, efficiently and conveniently simulate the thermodynamic behavior of DLC coatings at high temperature from molecular and atomic scales, and at the same time promote and guide experimental research. Secondly, the influence process and mechanism of composition, preparation method and annealing environment on the thermal stability of DLC coatings were summarized, and it was found that the hydrogen-free DLC coatings with high  $sp^3$  content presented the best thermal stability. However, DLC coatings with different thermal stability could be obtained by different preparation methods by influencing the coating structure,  $sp^3$  content and hydrogen content. Moreover, the deposition temperature, substrate bias, deposition pressure and other preparation processes would also affect the thermal stability of the coating. In addition, the thermal stability of the coating in vacuum and inert gas environments was better than that in oxygen environments. It was revealed that adding third elements into amorphous carbon matrix and introducing multilayer structure and gradient structure in DLC matrix could significantly enhance the thermal stability of DLC coatings. Among them, element doping could regulate the thermal stability of the coating by changing the composition and bond structure of DLC. The multilayer and gradient layer structure design mainly improved the thermal stability of the coating by reducing the stress of the coating and breaking through the key preparation of thick films. Combined with the evolution law of coating microstructure, the failure mechanism of DLC coatings at high temperature was further expounded from the graphitization, oxidation, dehydrogenation of the coating itself and peeling behavior. Finally, the common challenges and future trends of designing and developing DLC high temperature protective coating materials were analyzed and prospected.

**KEY WORDS:** DLC; thermal stability; high temperature; regulation method; microstructure characteristics; failure mechanism

在生产制造及服役过程中,恶劣的高温工况极易导致产品性能退化和寿命损耗。例如,干式切削刀具在切削过程中承受高温(200~500℃)、高应力、剧烈磨损耦合氧化损伤<sup>[1-3]</sup>;柴油机发动机活塞、挺杆、缸套等关键部件在服役过程中,常面临高温(400~600℃)、高速、高压及润滑不良等严苛工况损伤加剧的性能挑战<sup>[4-5]</sup>。而在光学工业中,产品高温失效所造成的问题更为严重。光学元件是实现现代光学仪器技术的桥梁,广泛应用于科研和民用等领域,如卫星监控系统、光纤通信、手机镜头等<sup>[6]</sup>。随着电子信息技术和光电通讯的迅速发展,光学元件的需求日益增大。精密玻璃模压成形技术作为一种基于热压成形原理的新兴净成形加工技术,其克服了传统研磨和抛光在成本和生产效率上的不足,在光学元件的制造方面潜力巨大<sup>[7-10]</sup>。然而,在玻璃模压过程中,施加的高温(400~800℃)、机械作用、化学负荷会导致模具表面出现氧化、磨损等问题,进而出现玻璃黏附在模具表面的现象,严重

影响模具寿命和光学元件的表面质量<sup>[11]</sup>。

表面涂层防护技术是防止产品高温性能失效的理想途径之一。与传统的氮基和碳基化合物陶瓷涂层相比,类金刚石碳基(Diamond-like carbon, DLC)涂层是一类具有无定形结构的亚稳态碳材料,主要由金刚石结构( $sp^3$ 杂化键)和石墨结构( $sp^2$ 杂化键)杂化复合组成<sup>[12]</sup>。根据是否含氢,DLC涂层可细分为无氢DLC涂层和含氢DLC涂层两大类。进一步,根据 $sp^3$ 含量高低,无氢DLC涂层又可分为低 $sp^3$ 含量的非晶碳涂层(Amorphous Carbon, a-C)和高 $sp^3$ 含量的四面体非晶碳涂层(Tetrahedral Amorphous Carbon, ta-C);含氢DLC涂层则包括含氢非晶碳(Amorphous Hydrogenated Carbon, a-C:H)涂层和含氢四面体非晶碳(Hydrogenated ta-C, ta-C:H)涂层。具体的DLC涂层分类如图1a所示。基于DLC涂层的独特键态结构,DLC呈现出优异的综合性能,包括高硬度、优秀耐磨耐腐蚀能力、低摩擦、自润

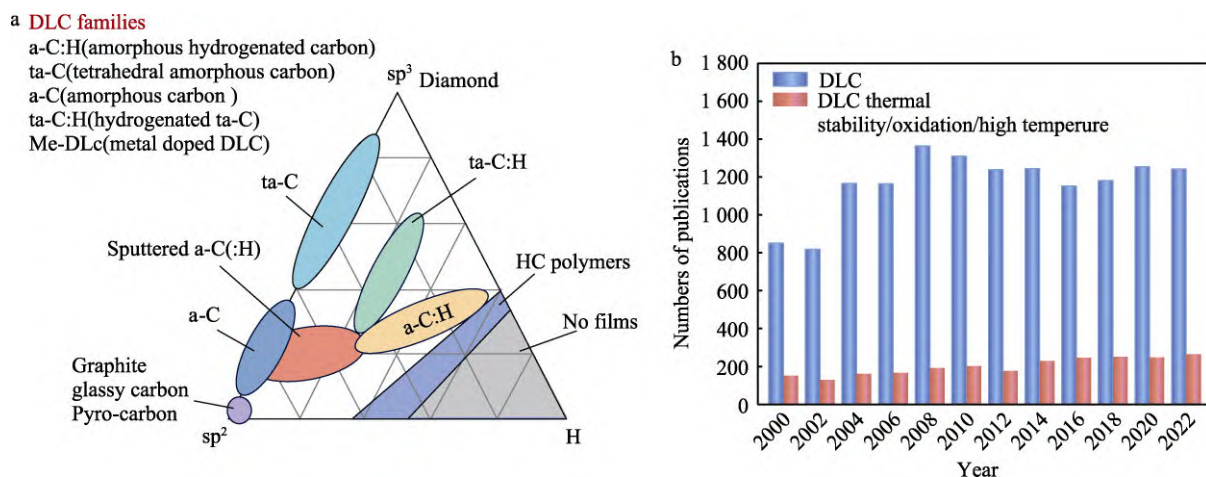


图 1 DLC 涂层的经典三元相图 (a) 及相关文献发表数量 (b)

Fig.1 Classic ternary phase diagram of DLC coating (a) and numbers of articles published on DLC coating (b)

滑及良好热稳定性等, 这使其应用非常广泛<sup>[13-15]</sup>。然而, 随着光电信息领域的迅速发展, 产品制造加工及服役环境日益复杂和极端化, 尤其是高温工况对 DLC 涂层防护性能提出更严苛的高要求。

当前, DLC 涂层高温应用的主要瓶颈在于涂层热稳定性不足, 具体指在外界热源作用下, DLC 涂层组分结构、键态结构、性能 (尤其是力学性能) 能够保持相对稳定的特性, 即涂层耐热性能<sup>[16]</sup>。当外界温度超过耐热温度时, DLC 涂层中的亚稳态  $sp^3$  类金刚石结构逐渐转变为稳态  $sp^2$  石墨结构, 并伴有硬度、摩擦因数及透光率、导电率等力学、光学、电学性能恶化, 导致 DLC 涂层在高温环境下防护功能不足<sup>[13,17-24]</sup>。因此, 结合 DLC 涂层材料体系特点, 系统研究和归纳涂层在高温下的微结构演变和性能变化规律, 掌握涂层高温失效机理, 突破提高热稳定性关键技术, 实现高温严苛环境长寿命服役, 具有重要的科学基础理论和工程应用价值。

围绕 DLC 涂层材料和相关的热稳定性研究, 国内外专家学者已经开展了深入广泛的研究工作。图 1b 是以 DLC、amorphous carbon 为关键词检索的 Web of Science 文章发表数据, 可以看出, 2020—2022 年全球 DLC 涂层仍是研究的热点领域, 尤其是 DLC 涂层高温热稳定性相关主题占到了年发表文章的 20%, 并且其关注度呈持续增长趋势。为了对 DLC 涂层的热稳定性研究有更加深入全面的了解, 本文主要归纳介绍了 DLC 涂层热稳定性的研究方法、影响因素、控制技术和优化延寿策略, 结合 DLC 涂层高温微结构演变规律, 分析了 DLC 涂层的高温失效机理, 最后总结展望了 DLC 涂层用于高温防护领域的共性挑战和发展趋势。

## 1 DLC 涂层热稳定性研究方法

DLC 涂层热稳定性研究常用方法包括热处理结合非原位测试和热分析 (如图 2 所示), 以及在热处

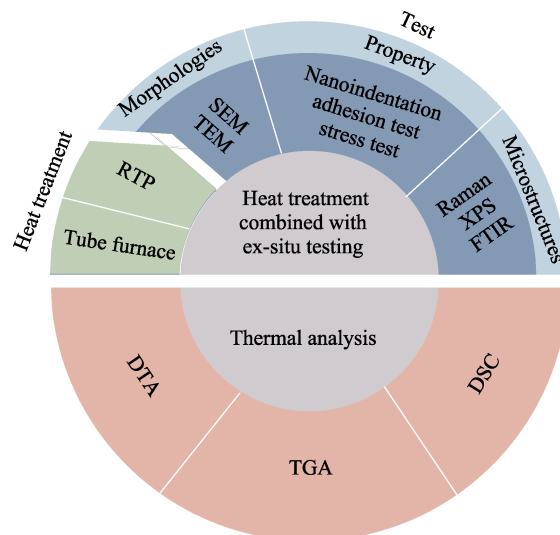


图 2 DLC 涂层的研究方法

Fig.2 Research method of DLC coating

理结合非原位测试基础上改进而来的高温原位测试。此外, 常利用模拟计算对 DLC 涂层的热稳定性进行理论研究。

### 1.1 热处理结合非原位测试

在研究 DLC 涂层热稳定性方面, 通过对 DLC 进行不同条件下的热处理, 再对比热处理前后涂层形貌、结构、性能等的变化程度, 判断出涂层服役退化情况, 这是最常用的 DLC 涂层热稳定性的研究方法。目前, 常用的热处理设备主要有真空管式炉、快速热处理 (Rapid Thermal Processing, RTP) 设备等, 根据使用场景不同, 热处理的温度、时间以及气氛均可调节。结合热退火过程, 采用多样化的表征手段方法, 可以澄清 DLC 涂层在高温下的形貌、结构、性能的演变规律。

扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 是分析涂层表面和截面形貌的常用手段。贾倩等<sup>[25]</sup>通过直流脉冲等离子体增强化学气相沉积 (DC Pulsed

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, DP-PECVD) 和双极脉冲等离子体增强化学气相沉积(Bipolar Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, BiP-PECVD) 方法, 分别制备了 a-C:H 涂层, 对比分析了退火前后涂层的表面形貌, 发现 DP-PECVD 制备的 DLC 涂层在退火前后表面始终保持光滑, 并且没有剥落; 而通过 BiP-PECVD 制备的涂层随温度升高, 出现严重的剥落现象, 表明 DP-PECVD 制备的 a-C:H 涂层相比 BiP-PECVD 而言具有更优异的热稳定性。除此之外, 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM) 还可用于观察涂层截面形貌、厚度和相结构变化, 其附带的电子能量损失谱(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) 也常用于定量分析 DLC 涂层中的  $sp^3$  含量, 以此判断涂层热稳定性的差异。Xie 等<sup>[26]</sup>使用 TEM 观察到热处理后 a-C:H 涂层厚度增加, 且 EELS 显示涂层内部  $sp^3$  含量降低, 而 a-C 涂层厚度及  $sp^3$  含量均无明显变化, 证明了 a-C 涂层比 a-C:H 涂层具有更好的热稳定性。

涂层的组分结构分析方法主要包括: 拉曼光谱(Raman Spectroscopy)、X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、傅里叶变换红外(Fourier Transform Infrared, FTIR) 光谱等。其中, 拉曼光谱是一种无损检测的体敏感表征技术。通常, 采用可见光激发的拉曼光谱只对 C- $sp^2$  敏感, 因此, 只能用于定性分析 DLC 涂层中  $sp^2$  团簇尺寸、数量以及无序性结构的变化。Yang 等<sup>[27]</sup>发现随热处理温度升高, 拉曼光谱中 a-C 涂层的无序结构降低, 有序结构增加, 石墨化程度增强; 而热处理时间对 a-C 涂层的石墨化影响很小, 仅影响涂层结构无序度。为了直接检测 C- $sp^3$  含量的变化, 可采用紫外光激发拉曼光谱或其他表征方法<sup>[16]</sup>。例如, XPS 可定量分析 DLC 涂层表面的元素含量和键态结构, 尤其是 C- $sp^3$  含量。Konkhunthot 等<sup>[28]</sup>利用 XPS 对比了纯 DLC 涂层和 Ti-DLC 涂层退火前后  $sp^3$  含量的变化。发现与纯 DLC 涂层相比, Ti-DLC 涂层  $sp^3$  含量降低的起始温度更高, 退化速度更慢, 说明 Ti 掺杂可以延缓涂层石墨化。FTIR 技术则能对键合方式复杂的含氢 DLC 和掺杂 DLC 涂层的碳涂层体系进行表征。Zhang 等<sup>[29]</sup>使用 FTIR 方法, 研究对比了 a-C:H 涂层和 a-C:H:Si:O 涂层在高温下的结构变化。发现 Si 掺入非晶碳网络中取代了部分 C 原子, 而 C 被 H 结构稳定, Si 被 O 结构稳定。在退火后, 除轻微氧化外, a-C:H:Si:O 涂层结构稳定。结合拉曼光谱、XPS 和力学性能结果, 进一步提出了 a-C:H:Si:O 涂层的热稳定机制, 即 Si 掺入非晶碳中, 有助于减少更容易断裂的高应变 C—C  $sp^3$  键, 形成高温稳定的 C—Si  $sp^3$  键, 最终提高涂层的抗高温性能。

纳米压痕、残余应力及结合力测试等手段, 则主要用于涂层力学性能的分析。Yang 等<sup>[30]</sup>使用纳米压

痕发现, 在 900 °C 的最佳热处理温度下, a-C 涂层的硬度提高了 35.15%, 杨氏模量提高了 39.51%。这说明热处理可以有效改善 a-C 涂层的力学性能。Zhang 等<sup>[29]</sup>通过对 a-C:H 涂层和 a-C:H:Si:O 涂层退火前后残余应力和结合力的分析表明, Si/O 共掺杂显著降低了 a-C:H 涂层中易断裂的高应变 C—C 键的比例, 这是 Si/O 共掺杂提高涂层热稳定性的主要作用机理。

## 1.2 热分析

除热处理结合非原位测试外, 部分研究者也采用热分析研究 DLC 涂层的热稳定性。与热处理结合非原位测试不同, 热分析有利于观察涂层在升温时的连续变化。常用的热分析手段主要包括热重分析法(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)、差热分析法(Differential Thermal Analysis, DTA)、差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)。考虑到一种热分析方法获得的信息较为单一, 结果存在片面性, 因此研究人员通常选择多种热分析手段联用, 来综合研究涂层在加热过程中的变化<sup>[31]</sup>。

TGA 可以检测在高温下的涂层重量变化, DTA 则用于确定涂层在加热过程中吸热和放热的温度点。TGA/DTA 联用可通过放热和重量变化判断 DLC 物相转变的温度。吴鹏等<sup>[32]</sup>采用 TGA/DTA 方法, 对在大气中的 Mo-DLC 进行了热分析研究, 发现 DTA 曲线上出现了 114、262 和 837 °C 3 个放热峰, 结合热重曲线的重量变化, 推断在这 3 个温度下涂层分别发生了氢的逸出、碳的氧化和高速钢基体的氧化。此外, Wang 等<sup>[33]</sup>通过 TGA/DTA 研究了 Ti-DLC 涂层的高温氧化行为, 发现涂层在 350 °C 和 450 °C 下氧化行为不同。第一阶段为碳的氧化挥发。在 450 °C 时, 除了 DLC 氧化之外, 还发生了 TiN/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 过渡层的氧化, TiO<sub>2</sub> 的形成导致重量增加。

DSC 可获得与 DTA 类似的信息, 但在其基础上, 还能定量测定吸放热过程中的热量变化。因此, DTA 目前已被 DSC 取代, 采用 DSC/TGA 联用来开展热分析研究更为常用。Louro 等<sup>[34]</sup>采用 DSC/TGA 结合拉曼光谱检测, 获得了在空气和保护气氛中不同的 a-C:H 涂层热行为。在保护气氛中, 涂层在 400 °C 以上出现析氢过程, 但仍然保持类金刚石特性; 在 500 °C 下有气体渗出, 同时涂层发生石墨化转变; 而在空气中, 涂层石墨化和氧化的起始温度均为 500 °C。

此外, 也有研究者将热分析技术与其他分析方法联用。气相色谱法(Gas Chromatography, GC) 是物质分离和定量分析的有效手段, 将 GC 与热分析手段联用, 不仅可以判断涂层物相变化, 还能对气体产物进行分析。Kim 等<sup>[35]</sup>通过 GC 与热分析技术联用并结合 FTIR, 研究了 a-C:H 受热时的微结构和性能变化。结果显示, 300 °C 以上开始出现气体解吸, 加热到 600 °C 时, FTIR 显示大部分 C—H 振动谱消失。此



外, 基于 GC 结果, 在 600 °C 以下时, 涂层解吸气体的保留时间比氢气长 (如图 3 所示), 说明解析气体不是氢气。作者综合分析后认为, 当温度小于 600 °C 时, 涂层中的碳氢化合物解吸; 高于 600 °C, 氢气解吸。质谱 (Mass Spectrometry, MS) 同样可用于气体产物的检测。Fernández-Ramos 等<sup>[36]</sup>采用 TGA、DTA 和 MS 联用, 评价了 N-DLC 涂层在 3 种不同气氛下的耐热性能。发现在真空或惰性气体中, N-DLC 涂层在 1 023 K 保持稳定; 温度升高, N<sub>2</sub> 开始析出; 但在空气中, 涂层在 573 K 时开始氧化, 在 673 K 时完全氧化消失。

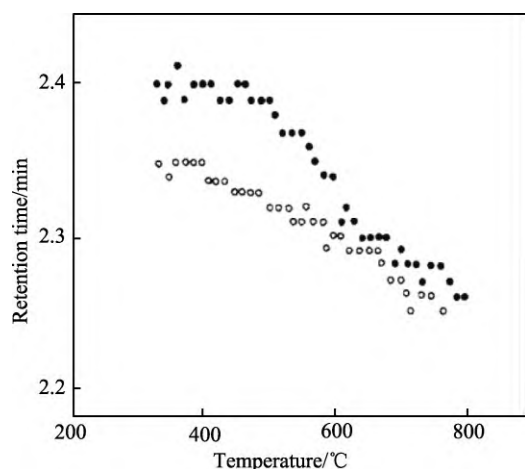
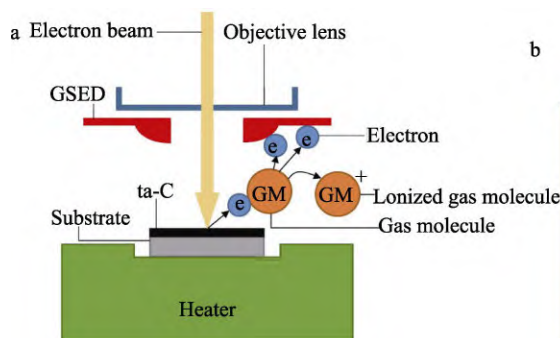


图 3 a-C:H 涂层的 GC 结果<sup>[35]</sup>  
Fig.3 GC results of a-C:H coating<sup>[35]</sup>



b

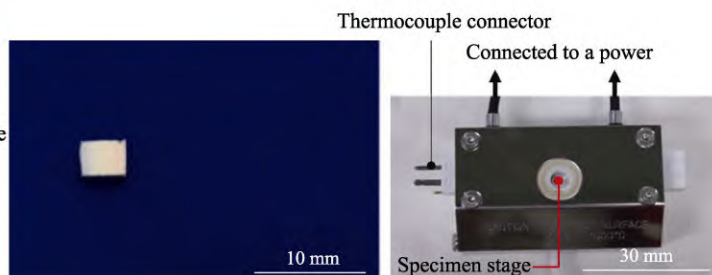


图 4 ESEM 工作原理图 (a) 和 ESEM 中的加热台与涂层样品 (b) <sup>[37]</sup>  
Fig.4 Working schematic diagram of ESEM (a) and photo images of heater in ESEM and coating sample (b) <sup>[37]</sup>

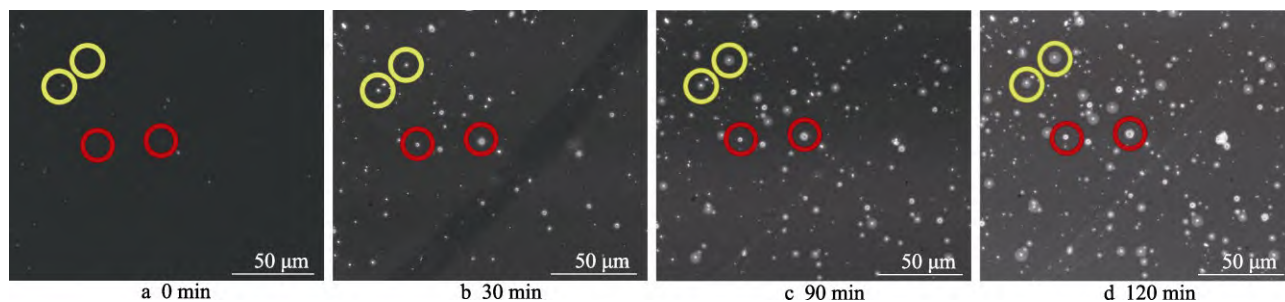


图 5 ta-C 涂层在空气气氛中不同退火时间下的 ESEM 图像<sup>[37]</sup>  
Fig.5 ESEM images of ta-C coatings at different annealing time in air atmosphere<sup>[37]</sup>

### 1.3 高温原位测试

如上所述, 热处理结合非原位测试无法明确材料在热处理过程中的组分结构精细变化; 而热分析主要用于判定涂层结构转变温度, 仅能间接反映涂层结构在高温下的演变规律。高温原位测试有效克服了以上研究方法的缺点, 能实时、动态、连续地观测涂层材料在高温处理过程中的形貌、结构、性能演变过程, 是揭示涂层热力学性能变化最理想的研究途径。

环境扫描电子显微镜 (Environment Scanning Electron Microscopy, ESEM) 能够实现涂层表面形貌在高温下的原位观察, 其工作原理如图 4a 所示, 即在常规 SEM 基础上添加了可调节气氛的加热台 (如图 4b 所示)。Murashima 等<sup>[37]</sup>使用 ESEM 在空气中 620 °C 高温下原位观察了 ta-C 表面两种缺陷的变化。其中, 1 型缺陷 (黄色圆圈) 初始为白点, 退火后色调逐渐变亮。白点周围的黑色区域在退火 30 min 后变成白色, 并且逐渐扩大。而 2 型缺陷 (红圈) 最初为暗点, 其周围区域在 30 min 退火后急剧变为白色。随着退火时间增加, 白色区域明显扩大, 颜色变亮 (如图 5 所示)。相关研究为阐明 ta-C 涂层在高温含氧环境中的缺陷诱导退化机制提供了支持。

基本原理同上, 在常规结构测试仪器上加装加热台就能够检测涂层结构在高温下随温度和时间变化。Tay 等<sup>[38]</sup>利用原位拉曼光谱连续研究了 ta-C 结构在空气中高温下的变化, 发现涂层在 300 °C 下保持稳定; 在 400 °C 以上开始石墨化; 而在 500 °C 以上,

涂层先发生石墨化,然后氧化。Wongpanya 等<sup>[39]</sup>使用高温原位近边 X 射线吸收精细结构(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)光谱连续观察了 ta-C、ta-C:Al、ta-C:N、ta-C:Al:N 从室温到 700 °C 的结构变化,证实了 Al/N 共掺杂涂层比 ta-C 和 Al、N 单元素掺杂 ta-C 涂层拥有更好的结构热稳定性。

但单一原位测试无法在高温下对涂层结构和性能进行同时观测,因此,研究者后来又通过两种或多种高温原位测试手段结合,建立了涂层在高温下结构与性能之间的关系。Rouhani 等<sup>[40]</sup>采用拉曼光谱与深度传感技术结合的同步系统,监测了 Si-DLC 在高温下力学性能和结构的同步变化,揭示了 Si 掺杂提高 DLC 涂层热稳定性的机制。对于无 Si 和低 Si 含量掺杂 DLC 涂层,硬度降低伴随着 G 峰变窄,表明硬度降低源于  $sp^2$  聚集和石墨化。而高 Si 含量掺杂 DLC 的硬度降低伴随着 G 峰增宽,证实了 Si 可以稳定  $sp^3$  结构(如图 6 所示)。此外,该研究团队还利用此系统对不同  $sp^3$  含量的 a-C 在空气中的微观结构、力学性能等进行了高温原位分析,证实了随  $sp^3$  含量提高,涂层热稳定性增大。此外,拉曼光谱检测到化学结构变化之前,涂层硬度就开始随着温度降低。并且在低于体层结构转变开始温度下涂层表面粗糙度开始增大,纳米划痕和纳米磨损测试也表明涂层表面发生了变化。证明了涂层表面对温度比体层更敏感的现象,但其机制仍不清晰,需要使用更多表面敏感的高温原位技术来进行研究<sup>[41]</sup>。

## 1.4 模拟计算

以上宏观测试手段都无法检测涂层在原子和分子层面的变化,导致目前对 DLC 加热过程中结构演化的理解仍不够深入。而模拟计算能够突破现有实验表征手段的局限,从分子、原子尺度高效便捷地模拟 DLC 涂层在高温下的热力学行为,同时推动并指导实验研究。

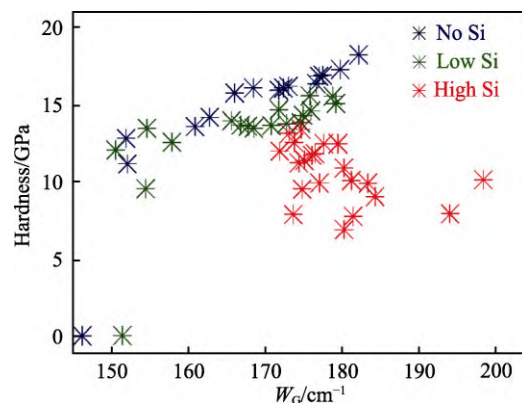


图 6 DLC 涂层的硬度与其对应的 G 峰宽度的相关性<sup>[40]</sup>  
Fig.6 Hardness correlation of DLC coatings with their corresponding G band width<sup>[40]</sup>

模拟计算主要包括分子动力学(Molecular Dynamics, MD)计算、第一性原理计算、有限元计算等方法。其中,分子动力学在研究材料在服役过程中的结构演变及能量变化有较大的优势。因此,研究人员常利用 MD 模拟 DLC 内部原子在高温下的运动过程,揭示涂层在高温下的结构演变,并逐渐成为研究热点。而针对不同类型的 DLC 涂层,势函数的选择是模拟的关键,会极大影响模拟结果的精确性和可靠性。

早期主要采用对势函数如 Lennard-Jones 势函数对 DLC 涂层进行 MD 模拟,但对势函数仅适用于单一种类原子系统,与多原子的 DLC 体系不符。因此,研究人员开发出多体势函数,包括 Tersoff、反应键序(Reactive Bond Order, REBO)、反应力场(Reactive Force Field, ReaxFF)势函数等<sup>[42]</sup>。Wang 等<sup>[43]</sup>采用 Tersoff 势函数对超薄 a-C 涂层进行了热退火的 MD 模拟,揭示其在不同退火温度和时间下结构和杂化状态的变化特性。在 300~450 °C 退火时,涂层  $sp^3$  含量在短时间内达到稳定状态(如图 7a 所示)。并且通过对涂层  $sp^3$  含量在退火过程中随温度和时间的深度分布的模拟,发现  $sp^3$  向  $sp^2$  转化的过程主要发生在

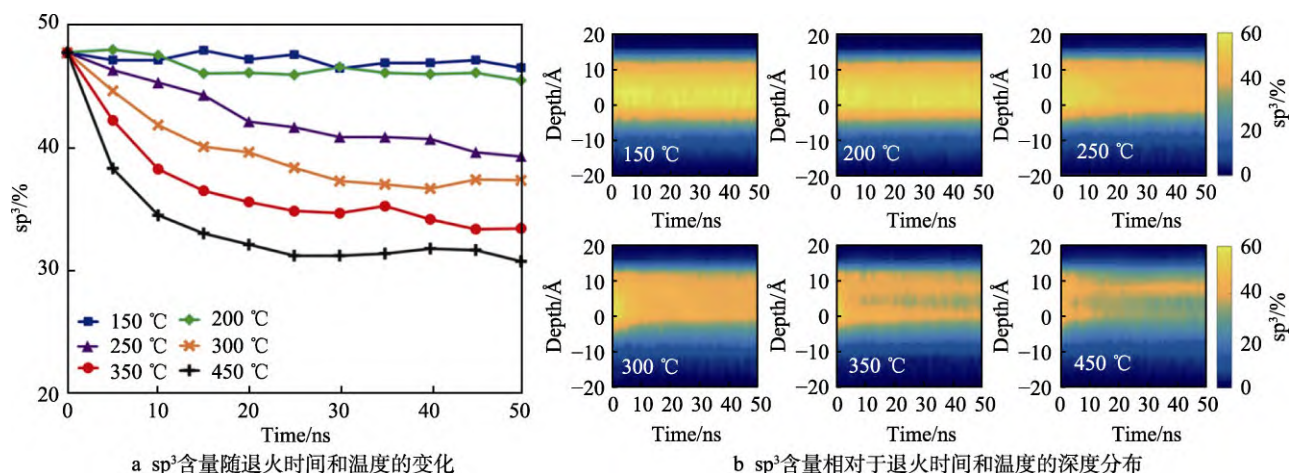


图 7 a-C 涂层的 MD 模拟结果<sup>[43]</sup>

Fig.7 MD simulation results of a-C coating<sup>[43]</sup>: a) variation of  $sp^3$  content with annealing time and temperature; b) depth profiles of  $sp^3$  content versus annealing time and temperature

主体层(如图 7b 所示)。结果证明了  $sp^3$  向  $sp^2$  转化是一个发生在主体层的快速的过程。

通过 Tersoff 势函数模拟获得的 ta-C 涂层的  $sp^3$  含量大约是实际值的一半, 且含有大量孤立存在的  $sp^2$  C 原子。Brenner 基于 Tersoff 势函数提出的 REBO 势函数可以更好地描述  $sp^2$  C 在 ta-C 涂层中的聚集, 并且修正改进后的 REBO 势函数能够模拟具有真实密度和  $sp^3$  含量的 ta-C 涂层的稳态生长<sup>[44-45]</sup>。因此, Belov<sup>[45]</sup>采用改进后的 REBO 势函数模拟了 ta-C 在高温下结构弛豫的过程, 揭示了 ta-C 网络中结构松弛导致平均本征应力降低, 预测了涂层应力在 1 000 K 下完全消除。同时, 对 ta-C 中原子体积的分析表明退火后  $sp^3$  C 原子体积不会发生膨胀。然而, 由于 REBO 势函数无法很准确地模拟  $\pi$  键的影响, 该势函数很难对高  $sp^2$  含量的涂层性质作出准确预测。

相较于上述两种势函数, ReaxFF 势函数的精度和计算效率更高, 可用于模拟复杂的大规模原子系统化学反应。Wang 等<sup>[46]</sup>采用 ReaxFF 势函数 MD 模拟解释了高温下高能氧原子对 a-C 涂层氧化行为的影响, 发现了临界氧动能的存在, 在低于该临界氧动能条件下, a-C 涂层不会发生碳损失。而涂层氧化机制为: 低  $sp^3$  表层以气态形式去除碳原子, 氧化表层逐渐耗损推动下层富含  $sp^3$  的体层弛豫, 促进体层  $sp^3$  向  $sp^2$  转化。通过不断优化修正得到的 ReaxFF 势函数可用于描述含硅氧元素的含氢 DLC 体系。Hilbert 等<sup>[47]</sup>使用 ReaxFF 势函数对比了 a-C:H 涂层和 a-C:H:Si:O 涂层热降解途径, 深入地研究了 Si/O 共掺杂对 a-C:H 涂层热稳定性的影响机制。a-C:H 涂层的主要热降解途径是处于拉伸应变的 C—C 键断裂, 导致  $sp^3$  向  $sp^2$  转变。Si 可降低未退火结构中高应变状态 C—C 键比例, 因此抑制了这一转变机制。此外, C—Si 键长比 C—C 键更长, Si 掺杂涂层能够适应更高的结构无序性。

## 2 DLC 涂层热稳定性影响因素

DLC 涂层热稳定性的影响因素较多, 包括涂层的组分、结构、厚度<sup>[48-49]</sup>等。此外, 制备工艺、退火环境等外界因素也显著影响涂层热稳定性。

### 2.1 组分的影响

#### 2.1.1 氢含量的影响

含氢 DLC 和无氢 DLC 主要以碳源和组分来区分。含氢 DLC 涂层的碳源主要为苯、甲烷和乙炔等碳氢化合物, 因此, 涂层中除 C—C 键外还含有一定数量的 C—H 键, 以及游离吸附于涂层空位或界面附近的 H<sup>[50-51]</sup>。含氢 DLC 在受热时, H 会优先从结构中释放, 引起结构变化, 导致涂层热稳定性较低<sup>[52]</sup>。在较低温度下, 仅少量游离 H 析出, 而涂层结构未显著改变。随着温度提高, 大量 H 析出且 C—H 键断裂, C—H 键断裂将诱导  $sp^3$  键转化为  $sp^2$  键, 并引起

$sp^2$  团簇增大, 石墨纳米晶长大, 致使涂层逐渐丧失类金刚石性质<sup>[53-56]</sup>。Tallant 等<sup>[57]</sup>制备的含氢 DLC 在 260 °C 时就已经发生析氢现象。拉曼光谱显示涂层在 300 °C 开始石墨化, 在 450~600 °C 时, 纳米晶石墨转化完成。Ito 等<sup>[58]</sup>对比了氢原子数分数为 10.8% 和 25.3% 的 DLC 涂层的热稳定性。氢原子数分数为 25.3% 的 DLC 在 428 °C 退火后, 其拉曼光谱出现了 D 峰和 G 峰分裂以及 G 峰峰位移动。而氢原子数分数为 10.8% 的 DLC 的拉曼光谱在 593 °C 才发生 D 峰和 G 峰分裂。Calliari 等<sup>[59]</sup>制备的 a-C:H 涂层在 100~150 °C 保持稳定; 温度高于 150 °C 时, H 和 O 脱附, 伴随  $sp^3$  位点转化为  $sp^2$  位点; 在 300 °C 以上,  $sp^2$  位点组织成逐渐增大的团簇。Zhang 等<sup>[60]</sup>制备的 ta-C:H 在 400 °C 以上石墨化明显加快, 在 200~600 °C 的退火温度范围内, 光学带隙从 2.3 eV 减小到 0.2 eV。

无氢 DLC 主要以石墨为碳源, 涂层中包含  $sp^3$  C、 $sp^2$  C, 并混合有少量  $sp^1$  C。与含氢 DLC 涂层相比, 无氢 DLC 涂层热稳定性较高。这是由于无氢 DLC 中 C—C 键和 C=C 键的结合较强。此外, 无氢 DLC 中  $sp^2$  C 集束化所需温度低于  $sp^3$  杂化向  $sp^2$  转化的温度 ( $sp^2$  C 扩散集束化活化能约为 2.5 eV, 而  $sp^3$  转化为  $sp^2$  的活化能约为 3.5 eV), 涂层在受热时, 优先发生  $sp^2$  C 的集束化释放应力, 同时,  $sp^3$  结构仍保持涂层骨架, 限制了  $sp^2$  C 的团簇尺寸<sup>[61]</sup>。Ferrari 等<sup>[62]</sup>采用磁过滤阴极真空电弧 (Filtered Cathodic Vacuum Arc, FCVA) 制备的无氢 DLC 在真空中 400 °C 下保持结构稳定, 在 1 100 °C 以上, 涂层性质才发生突变。Orwa 等<sup>[63]</sup>制备的无氢 DLC 在真空 500 °C 下退火时, 其结构仅发生细微变化, 在 750 °C 下, 仍然保持类金刚石性质。

#### 2.1.2 $sp^3$ 含量的影响

对于无氢 DLC 涂层,  $sp^3$  含量是影响其热稳定性的最主要因素。通常, 无氢 DLC 涂层热稳定性随初始  $sp^3$  含量的增大而提高 (如图 8 所示)。富含  $sp^3$  C 的 ta-C 在高温退火后,  $sp^3$  基体骨架保持稳定, 限制了可集束化的  $sp^2$  C 数量和  $sp^2$  团簇尺寸, 从而抑制了石墨纳米晶的形成。此外, 由于涂层中原有的  $sp^2$  C 扩散集束化所需的温度低于  $sp^3$  转化为  $sp^2$  的温度, 因此, ta-C 可通过原有  $sp^2$  C 集束化完全释放内应力, 并保持类金刚石特性, 使其具有高热稳定性<sup>[64]</sup>。Grierson 等<sup>[65]</sup>使用脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 技术制备的  $sp^3$  C 含量为 80% 的 ta-C 涂层, 在流动氩气环境中 600 °C 以上  $sp^2$  C 含量才显著增加。Anders 等<sup>[66]</sup>对 FCVA 沉积的  $sp^3$  含量为 85% 的 ta-C 进行真空退火处理。NEXAFS 光谱显示, 在 700 °C 下, 涂层性质没有变化, 800 °C 以上才出现石墨化。而在 850 °C 温度下, 涂层拉曼光谱只有轻微变化, 且硬度和弹性模量没有变化。在空气中,  $sp^3$  含量为 85% 的 ta-C 涂层在 500 °C 下保持结构稳定, 其拉曼光谱峰形无明显变化<sup>[66]</sup>。



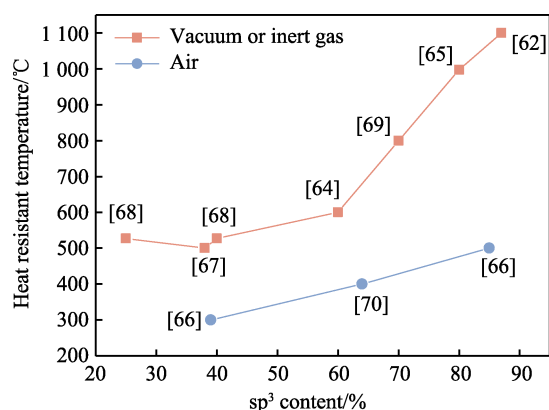


图8 不同  $sp^3$  含量无氢 DLC 涂层的耐热温度 [62,64-70]

Fig.8 Heat resistance temperature of hydrogen-free DLC coatings with different  $sp^3$  content [62,64-70]

低  $sp^3$  含量的 a-C 涂层热稳定性较差,这是因为 a-C 在较低温度尚未发生  $sp^3$  转化为  $sp^2$  情况下,涂层中原有  $sp^2$  C 集束化也能够产生较大石墨纳米晶团簇,而高温导致  $sp^3$  C 向  $sp^2$  C 转化,进一步促进  $sp^2$  C 集束化和涂层石墨化 [64]。王永欣等 [67] 制备的  $sp^3$  含量为 38% 的 a-C,在真空中 500 °C 以上退火时,  $sp^2$  结构开始显著增多, a-C 逐渐石墨化;当温度达到 700 °C, a-C 无序度进一步减弱,并逐渐晶化;而在 800 °C 时, a-C 氧化分解。Díaz 等 [68] 制备的  $sp^3$  含量为 40% 和 25% 的 a-C 涂层在真空中 800 K 以上,  $sp^3$  含量开始下降;在 1300 K, 涂层  $sp^3$  含量降为 0。Anders 等 [66] 制备的  $sp^3$  含量为 39% 的 a-C 涂层在空气中 300 °C 以上就出现明显石墨化。

## 2.2 制备方法的影响

如上所述,  $sp^3$  含量显著影响无氢 DLC 热稳定性,通过不同制备技术和工艺得到的无氢 DLC 涂层热稳定性差异主要源于  $sp^3$  含量的高低。在高  $sp^3$  含量的 ta-C 涂层沉积过程中,  $sp^3$  键合原子形成所需撞击的碳原子或离子的能量大约为 100 eV。因此,低粒子能量或低电离的制备技术如电子束蒸发或传统溅射沉积的涂层  $sp^3$  含量较低,热稳定性较差 [71]。而质量选择离子束 (Mass Selected Ion Beam, MSIB)、PLD、FCVA 等方法均能实现高热稳定 ta-C 涂层的制备 [72-73]。对于这几种制备技术,沉积温度显著影响涂层热稳定性,通常低温沉积的涂层热稳定性较高。在较低温度下沉积时,穿透到基体亚表面的 C 原子保持不动,应力使高  $sp^3$  C 涂层形成。而温度较高时,热扩散导致亚表面 C 原子迁移到表面,内应力释放,在表面形成  $sp^2$  相 [72,74-76]。此外,利用 FCVA 制备 ta-C 时,基体偏压显著影响涂层热稳定性, Ar 气气压也对涂层热稳定性有一定影响,二者都是通过影响碳等离子体能量改变  $sp^3$  含量,进而影响涂层热稳定性。碳等离子体在高偏压下会获得比低偏压下更多的能量,其中一小部分能量将用于离子穿透到基体表面并进入亚表面

生长,剩余的能量以热能形式释放,引起弛豫,使涂层中  $sp^3$  含量减少。而在更高的 Ar 气气压下, Ar 离子和原子与 C 离子的碰撞和散射增加,导致碳离子的能量和流量减少,因而在涂层生长过程中,较高含量的  $sp^2$  C 被引入涂层中 [41]。

而对于含氢 DLC,不同制备工艺主要通过影响涂层结构和氢含量使涂层表现出不同的耐热性。等离子体增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 是最常用的含氢 DLC 制备技术。利用 PECVD 在低沉积气压下制备的涂层更加致密,硬度更高,而高沉积气压下制备的涂层疏松多孔,大尺寸碳氢分子更容易逸出,致使退火后涂层厚度明显减小。此外,提高沉积温度可以进一步增强涂层热稳定性,并减弱沉积气压的影响 [77]。工作气体组成也会影响涂层热稳定性。毕君等 [78] 对比了在  $C_2H_2/Ar$  流量比分别为 100:0、75:25、50:50 下制备的 a-C:H 涂层的热稳定性。结果显示,含体积分数为 75% 乙炔的工作气体制备的涂层  $sp^3$  含量最低,而且在高于 490 °C 退火时,涂层  $I_D/I_G$  才迅速增加 (如图 9 所示),且在退火前后其硬度均为 3 种涂层中最高。

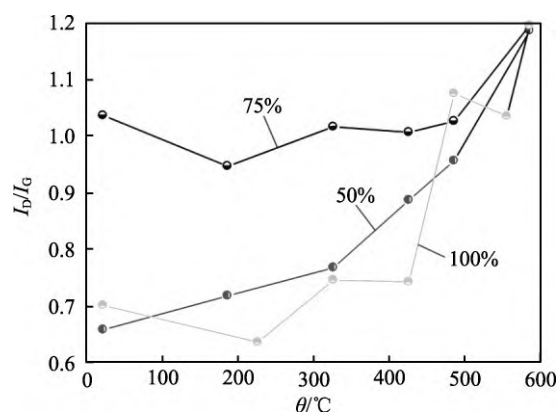


图9 不同乙炔流量比下 DLC 涂层拉曼光谱结果 [78]

Fig.9 Raman spectroscopic results of DLC coatings prepared by acetylene working gas with different proportions [78]

除了 PECVD,采用其他技术制备的含氢 DLC 涂层的热稳定性也有研究。利用辉光放电制备含氢 DLC 时,在高偏压下制备的涂层硬度和密度较大,在高温下,紧密交联的原子网络能够抑制气体扩散,并限制逸出气体分子的体积。射频等离子体制备含氢 DLC 时,在较高沉积温度下沉积 DLC 具有更高的热稳定性。Grill 等 [79] 利用射频等离子体分别在 100、180 和 250 °C 制备了含氢 DLC。在高温下,在 100 °C 下沉积的涂层的折射率 (反映氢含量) 在 400 °C 就开始增加,且变化速度最快。而在 250 °C 下沉积的涂层,其折射率在 440 °C 以上才开始变化。FTIR 也显示较低温度下沉积的涂层的光谱特征在高温下变化更快。说明在较高温度下沉积的涂层结构在高温下更稳定。Jacobsohn 等 [17] 采用直流磁控溅射分别在 1.4 Pa 和



0.36 Pa 的 Ar 气气压下制备了两种含氢 DLC 涂层。与 1.4 Pa 下制备的涂层相比, 0.36 Pa 下沉积的 DLC 更致密, 硬度和应力更高, 且氢含量更低, 因而石墨化起始温度更高, 且涂层硬度在 700 °C 下仅略微降低。

## 2.3 退火环境的影响

外界环境对 DLC 的热稳定性影响显著, 在不同气氛下退火时, DLC 会发生不同的结构变化导致其耐热性不同。一般而言, 涂层在真空及惰性气体 (如 Ar、N<sub>2</sub> 等) 环境下相比含氧气氛 (如氧气、大气等) 稳定性更好。

在真空环境下退火时, 无氢 DLC 会发生石墨化, 而在有氧环境下, 还会发生碳的氧化挥发, 导致涂层热稳定性降低。Orwa 等<sup>[63]</sup>用 FCVA 制备的 ta-C 在真空退火 1 000 °C 以上拉曼光谱才开始发生明显的 D 峰、G 峰分裂, 出现典型的微晶石墨特征双峰。而 Tay 等<sup>[38]</sup>同样采用 FCVA 制备的 ta-C 在氧气中退火 400 °C 下开始石墨化, 550 °C 退火 30 min 后涂层完全氧化消失。Murashima 等<sup>[37]</sup>分别在干燥氮气、空气、干燥氧气中对 ta-C 涂层进行了 650 °C 的热处理, 并使用 ESEM 原位观察了涂层表面两种热致缺陷的变化。在干燥氮气条件下退火时, 缺陷面积没有扩大; 而在空气和干燥氧气中, 缺陷面积随退火时间的延长而增大, 且在 90 min 内呈指数增长 (如图 10 所示)。

对于含氢 DLC, 在真空环境下退火时, 涂层会发生石墨化和 H 逸出。此外, 在有氧环境下, 涂层不仅会发生碳氧化, 氧还会促使游离 H 逸出以及 C—H 键断裂。Takabayashi 等<sup>[22]</sup>使用离子束制备的含氢 DLC 在真空下 450~600 °C 氢键断裂, 出现析氢现象, 温度进一步升高, 涂层开始石墨化。王永霞等<sup>[80]</sup>制备的 a-C:H 在空气中 400 °C 时表面出现细小孔洞, 这是由于 H<sub>2</sub> 及 C 氧化形成的 CO<sub>2</sub> 等大量逸出造成的; 在 500 °C 下, 由于涂层氧化, 暴露出基体。Zhang 等<sup>[81]</sup>将 a-C:H 分别在真空和氧气环境下退火。结果表明, 相

比真空退火, 氧气环境下涂层厚度、光学带隙和红外吸收的减小更为显著, 且涂层结构转变起始温度更低。

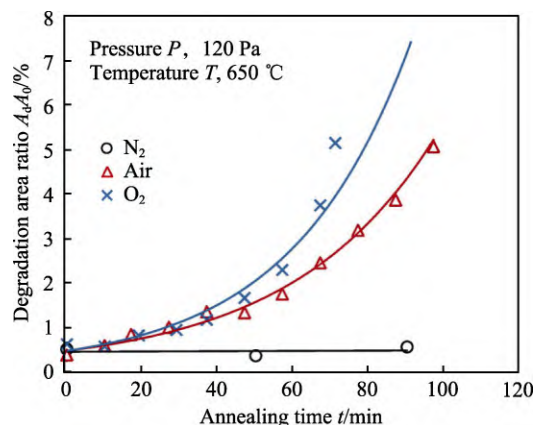


图 10 ta-C 在干氮、空气及干氧中退火后降解面积比的变化<sup>[37]</sup>

Fig.10 Evolution of degradation area ratio of ta-C coating annealed in air, dry oxygen and dry nitrogen<sup>[37]</sup>

## 3 DLC 涂层热稳定性调控

目前, DLC 涂层热稳定性的调控方法主要包括元素掺杂和多层及梯度结构设计, 不同类型 DLC 涂层在不同退火环境下的耐热温度如图 11 所示。

### 3.1 元素掺杂

在 DLC 结构中掺杂异质元素, 如 Si、N、过渡金属等, 可调控涂层 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 比例和 H 含量, 有效改变涂层结构, 进而提高涂层的热稳定性, 同时改善涂层膜基结合力、内应力等性能, 是提高 DLC 热稳定性的最主要途径。

#### 3.1.1 单一非金属元素掺杂

##### 3.1.1.1 Si 元素掺杂

Si 引入 DLC 中会提高 C 的平均配位数, 使结构

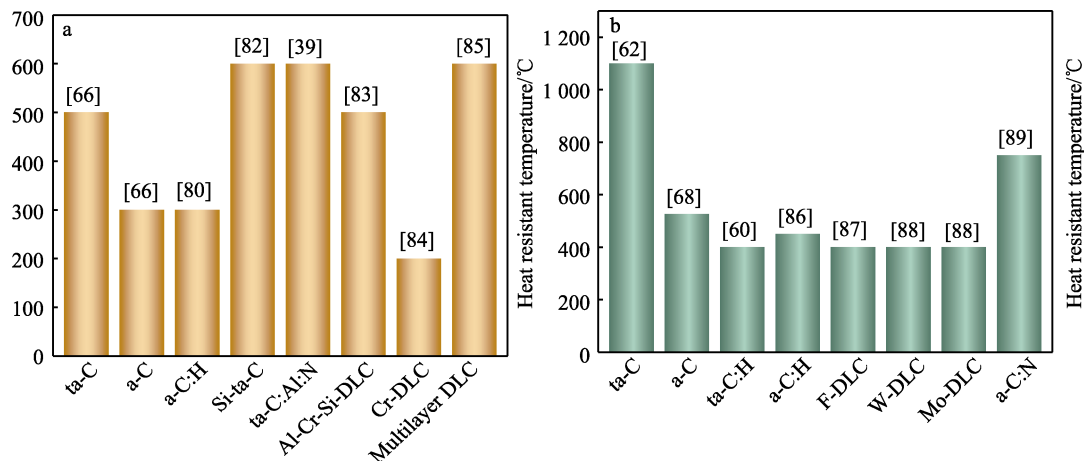


图 11 不同类型 DLC 涂层在空气 (a)、真空或者惰性气体环境中的耐热温度 (b) <sup>[39,60,62,66,68,70,80,82-89]</sup>

Fig.11 Heat resistant temperature of different types of DLC coatings in air (a) and vacuum or inert gas environment (b) <sup>[39,60,62,66,68,70,80,82-89]</sup>

倾向于 SiC 四面体结构,减小  $sp^2$  团簇尺寸,稳定  $sp^3$  结构,提高 DLC 析氢温度,延缓涂层石墨化,并减弱涂层在高温下的性能劣化<sup>[90-93]</sup>。此外,在含氧环境中, Si 的氧化使 Si-DLC 涂层表面形成了氧化硅层,阻挡了氧气进一步扩散,抑制了涂层氧化<sup>[94-97]</sup>。Si 含量会影响 Si-DLC 的热稳定性,由于 Si 不形成  $\pi$  键,随 Si-DLC 中 Si 含量的增加,更多的 Si 键合到 C 上并形成更多的  $sp^3$  C,稳定了 Si-DLC 结构,涂层热稳定性增强。高 Si 原子数分数 ( $\geq 21\%$ ) 的 Si-DLC 涂层在 500 °C 拉曼光谱波形无明显变化,硬度仅略微下降。而低 Si 原子数分数 (4%) Si-DLC 涂层拉曼光谱的 D 峰和 G 峰发生明显分裂,且硬度急剧下降<sup>[98]</sup>。Si 原子数分数为 33.9% 的 Si-DLC 涂层在 650 °C 保持结构稳定,在 550 °C 下保持其硬度。而 Si 含量为 10.6% 的涂层在 450 °C 下由于氢从  $sp^2$  团簇边缘解吸,削弱了涂层对基体的附着,发生分层现象;在 600 °C 以上,发生碳的气化<sup>[40]</sup>。此外,由于 ta-C 本身具有较高热稳定性,在其基础上掺入 Si 制备的 Si-ta-C 涂层能在空气中高达 600 °C 下保持稳定。与常规 Si-DLC 涂层不同, Si-ta-C 涂层的硬度在退火后反而增加,这是由于 C—Si 键的增加<sup>[82]</sup>。

### 3.1.1.2 N 元素掺杂

N 掺杂对含氢 DLC 涂层热稳定性的影响存在争议,这是由涂层结构差异造成的。由于沉积工艺多样,成键环境和离子能量不同, N 掺杂含氢 DLC 键型复杂,结构各异,因而涂层结构在高温下的演变方式不同,导致有关此类涂层热稳定性的研究结果普遍不同。通常, N 掺入含氢 DLC 中,将取代 H 与 C 键合形成强共价键 C—N、C=N (异氰基) 和 C≡N (氰基),其耐热性从大到小为 C≡N>C=N>C—N>C—C,因而能够稳定碳骨架,提高涂层热稳定性<sup>[99-101]</sup>。此外, Son 等<sup>[102]</sup>指出,氰基中 N 原子核外电子处于饱和态, C 原子也仅剩 1 个孤对电子可与其他基团键合,这种终端基团与芳香环连接会限制石墨团簇的生长,抑制涂层石墨化。Peng 等<sup>[103]</sup>利用 PECVD 制备的低 N 含量 (<3%) 的 a-C:H:N 涂层的  $sp^3$  含量相较于 a-C:H

涂层有所提高,主要包括 C—C  $sp^3$  键和 C—N  $sp^3$  键,具有致密交联的  $sp^3$  网络,并且, C=N 键键合在石墨团簇边缘,限制了团簇尺寸。与 a-C:H 相比, a-C:H:N 涂层在沉积时硬度略有下降,但在高温下仍然保持较高硬度 (如图 12 所示) 和  $sp^3$  含量。然而, Wang 等<sup>[104]</sup>使用直流脉冲 PECVD 制备的 a-C:H:N 涂层未表现出高热稳定性。在该涂层中, N 掺杂提高了  $sp^2$  含量,并且, N 主要以 C=N 形式的芳香环存在,其余 N 以末端基团形式键合在团簇边缘,构成线性类聚体结构。在高温下, C=N 键局部结构重排优先转变为 C=C 键, N 原子重新结合成 C—N 键或者以  $N_2$  形式逸出,导致 N 含量显著减少,促使涂层石墨化。

对于无氢 DLC, N 掺杂会提高其热稳定性。N 掺杂通过两种方式增强无氢 DLC 热稳定性:一是增加  $sp^2$  键相对含量,导致 DLC 在退火过程中密度变化较小,因而膨胀较小;二是与 C 原子形成强共价键,降低结构弛豫<sup>[105]</sup>。采用磁控溅射制备的 N 原子数分数为 30% 的 a-C:N 涂层在真空中 600 °C 下,结构和表面粗糙度无明显改变;在 600 °C 以上,涂层才出现显著 N 损失和类石墨结构;在 750 °C 下仍含有约 13% (原子数分数) 的 N<sup>[106]</sup>。采用电子回旋共振脉冲激光沉积 (Electron Cyclotron Resonance Plasma Pulsed Laser Deposition, ECR-PLD) 技术制备的 a-C:N 涂层,由于活性 ECR 氮等离子体的辅助会增强 N 的结合,在 750 °C 下,涂层 N 含量和结构保持稳定<sup>[89]</sup>。Li 等<sup>[107]</sup>研究了在 750 °C 下退火时间对 a-C:N 涂层的影响,发现 C—N 键比 C=N 键更稳定。在 30 min 内,由于 C=N 键的去除, N 含量显著降低,粗糙度增大,而 C—N 键保持稳定。随着退火时间延长到 120 min, C—N 键受到较小影响, N 含量、粗糙度仅发生微小变化。

### 3.1.1.3 F 元素掺杂

电负性极强的 F 掺入 DLC 中会取代 H 形成 C—F 键,而 C—F 键键能强于 C—H 键,可以增强 DLC 热稳定性<sup>[108]</sup>。F-DLC 的热稳定性强烈依赖于涂层中 C 和 F 原子的化学键合及碳网络的交联程度<sup>[109]</sup>。高 F

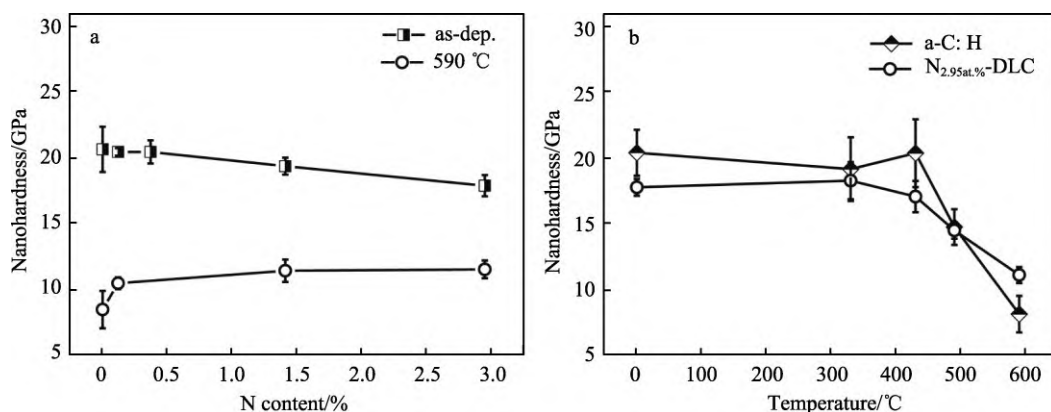


图 12 N 含量 (a) 和退火温度 (b) 对 a-C:H:N 涂层纳米硬度的影响<sup>[103]</sup>

Fig.12 Effects of N content (a) and annealing temperature (b) on nanohardness of a-C:H:N coatings<sup>[103]</sup>

含量 DLC 涂层热稳定性较差, 在高温下出现厚度明显减小<sup>[110-111]</sup>和起泡分层<sup>[112]</sup>等现象。F-DLC 涂层总 F 含量的增大与未键合 F 的增加有关, 高 F 含量的涂层具有大量孔洞及未键合的 F, 且结构交联程度低, 因而热稳定性较低<sup>[113]</sup>。采用 F/C 比不同的前驱气体以及在前驱气体中加入 H<sub>2</sub> 或碳氢化合物均能够有效降低 F 含量<sup>[114]</sup>。Yi 等<sup>[115]</sup>以 C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> 为原料制备的 F 含量较高的 a-C:F 涂层热稳定性较差, 在 300 °C 以上, 涂层中 C—F 键含量显著减少。而 Nobili 等<sup>[87]</sup>以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 CF<sub>4</sub> 为前驱气体制备的 F-DLC 在 500 °C 下经过长时间退火才会产生 F 释放, 但涂层仍保持完整, 且在 16 h 后保持良好硬度。

### 3.1.2 单一金属元素掺杂

在 DLC 结构中掺杂 Ti、W、Mo 等强碳化物形成元素, 会形成高热稳定性的金属碳化物, 从而阻碍 DLC 结构转变, 提高其转变温度。同时, 金属与碳键合会降低碳原子平均配位数, 从而降低涂层内应力。此外, 金属氧化形成的氧化层能够阻止 DLC 进一步氧化。Ti 掺入无氢 DLC 中, Ti—C 键取代 C—C 键形成热稳定的 TiC 相, 抑制涂层石墨化, 从而稳定 DLC 结构。并且低 Ti 含量掺杂会诱导 DLC 发生轻微石墨化, 略微提高 sp<sup>2</sup> 键比例, 降低 DLC 结构的应变, 改善膜基结合力, 而涂层力学性能保持良好<sup>[28]</sup>。Lin 等<sup>[116]</sup>研究了等离子体浸没离子注入 (Plasma Immersion Ion Implantation, PIII) 制备的 Ti-DLC 涂层的热稳定性。由于高能 Ti<sup>+</sup> 的轰击破坏了 DLC 结构, 使涂层产生大量缺陷, 降低了涂层硬度。但随着温度升高到 400 °C, 涂层硬度增加, 因为诱导缺陷在退火过程中被修复; 在 600 °C 下, 由于纳米晶石墨的数量和尺寸增加, 涂层硬度降低。然而, 相对于 DLC 涂层, 高热稳定的纳米晶 TiC 的存在使 Ti-DLC 涂层在高温下具有较高的硬度。在 a-C:H:Mo 涂层中, Mo<sub>2</sub>C 颗粒嵌入 DLC 交联结构中, 在退火过程中阻碍了碳结构的转变<sup>[88]</sup>。除了减缓碳网络的弛豫, W、Mo 掺入 DLC 结构中还会减缓 H 释放<sup>[117]</sup>。Byon 等<sup>[118]</sup>通过 PIII 技术将 W 和 Mo 掺入了 DLC 涂层中。离子注入过程中产生的位移损伤, 促使涂层表面石墨化, sp<sup>2</sup> C 增多, 导致涂层氧化起始温度降低。然而, 注入金属元素的氧化形成的氧化层防止了 DLC 涂层本身因氧化而升华。而 Cr 掺入 a-C:H 中未表现出较高热稳定性。Chiu 等<sup>[84]</sup>采用阴极电弧蒸发法制备的 Cr-DLC 在 290~342 °C 就发生了氧化, 导致涂层重量显著下降, 且在 200~400 °C 就发生石墨化。

### 3.1.3 二元及多元共掺杂

单一元素掺杂可以有效改善 DLC 热稳定性, 但往往伴随着某些性能 (如力学性能) 的降低。而二元或者多元掺杂可以产生附加增强作用或者协同效应, 进一步提高 DLC 热稳定性, 并补偿单一元素掺杂造

成的部分性能降低, 提升 DLC 的综合性能。

目前, 以非金属元素为主的共掺杂 DLC 涂层研究较多。Si-DLC 中 C—Si 键的突出缺点是会降低涂层硬度<sup>[40,98]</sup>, 而通过 Si/O、Si/N 掺杂形成 Si—O 键、Si—N 键, 在一定程度上可以补偿 C—Si 键带来的硬度损失, 同时保持优异的热稳定性<sup>[29,119-121]</sup>。在 Si/O 共掺杂 DLC 中, Si 和 O 倾向于形成 C—Si 键和 Si—O 键, 以减少 sp<sup>2</sup> 键的相对比例, 松弛残余应力, 抑制石墨团簇生长, 同时保持高硬度<sup>[119]</sup>。Zhang 等<sup>[29]</sup>认为 Si/O 共掺杂增强 DLC 热稳定性是由于 Si 结合到 C 网络中, 有助于产生在高温下保持稳定的 C—Si sp<sup>3</sup> 键, 而结合的 O 可以稳定 C—Si sp<sup>3</sup> 键及 C—C sp<sup>3</sup> 键, 并减少在提供热能时更可能断裂的高应变 C—C sp<sup>3</sup> 键的比例。而在 Si/N 共掺杂 DLC 中, 热稳定的 Si—N sp<sup>3</sup> 键和 C—N sp<sup>3</sup> 键的形成促进了 C 结构稳定, 防止了涂层氧化<sup>[122]</sup>。为了进一步提高涂层综合性能, Peng 等<sup>[123]</sup>对 DLC 进行了 Si/O/N 三元共掺杂。结果表明, N 掺杂有利于稳定 Si—C 和 Si—O 键, 并在退火过程中阻碍石墨化。研究人员认为这可能是因为退火过程中, N 掺杂可以诱导表面原子排列, 在表面上形成更多的 Si—N 键, 或者由于含 N 键诱导的表面极性变化, 使氧的吸收减少。并且含 Si 键的键能从小到大为: Si—O>Si—N>Si—C, 在低 Si—O 键分数下, Si—N 键和 Si—O 键可以起到弥散强化作用, 补偿 Si—C 键的弱化效应, 提高涂层硬度。在 500 °C 退火后, 涂层仍保持 16.5 GPa 的硬度。

另外, 为了获得综合性能良好的 DLC 涂层, 研究者们尝试将金属元素与非金属元素共同掺入 DLC 结构中。与 ta-C:Al、ta-C:N 涂层相比, ta-C:Al:N 涂层具有更高的硬度和韧性, 研究人员认为这可能是由于涂层结构中形成了 NC 金刚石相。此外, 涂层中 N 主要以 sp<sup>3</sup> N—C 键形式存在, 同时, 弱碳化物形成元素 Al 不与 C 成键, 而氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。二者协同作用能显著减缓石墨化, 使涂层表现出高达 600 °C 的优异热稳定性<sup>[39]</sup>。另外, 有研究<sup>[83]</sup>表明, 当 DLC 涂层中同时掺入 Al、Cr、Si 三种元素时, 弱碳化物形成元素 Cr 优先形成有利于涂层硬度的硬质碳化物组分, 而弱碳化物形成元素 Al 以金属状态溶解在 DLC 基体中, 有效释放 DLC 涂层的应力。Si 与 sp<sup>2</sup> C 结合形成 sp<sup>3</sup> C—Si 键, 从而保持了 sp<sup>3</sup> C 结构的稳定性。

## 3.2 多层及梯度结构设计

DLC 涂层的高应力使厚膜沉积相对困难, 而多层及梯度结构, 可以有效降低涂层应力, 实现厚膜制备, 进而提高涂层热稳定性。

在软硬交替多层 DLC 结构中, 高 sp<sup>3</sup> 含量碳层高压应力与低 sp<sup>3</sup> 含量碳层低压应力或拉伸应力相互抵消, 使这种多层 DLC 平均内应力非常低, 并且高 sp<sup>3</sup> 含量碳层内压应力能够稳定 sp<sup>3</sup> 结构, 因此, 软硬多

层结构能够提高涂层热稳定性<sup>[124]</sup>。Wei 等<sup>[125]</sup>利用 FCVA 制备的硬顶层的软硬交替多层 ta-C 涂层在空气中 500 °C 下保持结构稳定以及高硬度；在 600 °C 下，涂层氧化。McCulloch 等<sup>[85]</sup>对比了通过 PIII 和 FVCA 制备的软硬交替多层 DLC 涂层在 600 °C 下的热稳定性。PIII 制备的涂层的软层（富含  $sp^2$ ）在退火后膨胀，厚度增大，且产生择优取向。而 FCVA 制备的涂层由于在高偏压下沉积时温度较高，其软层在退火前就产生择优取向，退火后结构没有显著改变，应力仅略微降低。但在两种涂层中，硬层（富含  $sp^3$ ）的结构在退火时都保持稳定。此外，Teo 等<sup>[126]</sup>发现软/硬层的比例和层数会影响多层 DLC 涂层的机械热稳定性。多层碳基涂层退火前后硬度的改变主要是由于软层内部结构的重排，意味着软层数越多，退火后其硬度降低越大。此外，沿碳层界面存在的缺陷也会影响涂层的硬度。在高温下，热能使缺陷修复，从而强化了涂层结构。因此，层数较多的多层碳基涂层在退火过程中，这种强化效果可以在一定程度上补偿软层硬度的降低。

在梯度结构中，下层低  $sp^3$  含量的软碳层提高了膜基结合力，而上层高  $sp^3$  含量的碳层稳定了涂层结构。Ziebert 等<sup>[127]</sup>采用磁控溅射通过改变偏压制备了三层梯度 DLC 涂层（从上到下各层硬度逐渐降低），并对涂层在真空下进行 650 °C 的热处理。各层硬度在 500~550 °C 才开始加速降低， $sp^3$  含量也显著下降；而在 600 °C 下，涂层整体保持稳定；在 650 °C 退火 1 h 后，顶层出现分层现象。

## 4 DLC 涂层高温失效机理研究

由于高温环境的复杂性，且检测分析手段有限，DLC 涂层的高温失效机理目前还不够明晰，研究者们从不同角度进行了初步揭示。如上所述，在高温下，DLC 涂层失效的原因主要包括：1) 涂层自身发生石墨化、氧化、脱氢等现象；2) 涂层从基体剥落。

各类 DLC 涂层在高温下的弛豫机制具有相似性，包括：1) 输入热峰作用导致的瞬间局部弛豫；2) 在热能作用下，涂层内部原子发生扩散或重排导致长程弛豫。而弛豫途径包括  $sp^3$  向  $sp^2$  转化以及  $sp^2$  C 集束化，涂层中的类金刚石结构逐渐向石墨结构转变，即石墨化，伴随涂层性能劣化，防护效果减弱<sup>[64]</sup>。在较低温度下，涂层结构无明显变化，但涂层中原有的  $sp^2$  C 将发生扩散集束化；当温度超过涂层耐热温度时， $sp^3$  逐渐向  $sp^2$  转化，进一步促进  $sp^2$  C 集束化，致使  $sp^2$  团簇数量增多，尺寸增大，最终形成石墨纳米晶，涂层丧失类金刚石性质。此外，Wang 等<sup>[43]</sup>发现高温下无氢 DLC 涂层中  $sp^3$  向  $sp^2$  转化是一个极其快速的过程，主要发生在涂层的体层，同时，体层的碳原子将会向表层迁移。随温度升高，体层  $sp^3$  向  $sp^2$  转化和

碳原子迁移逐渐增强。

在高温含氧环境中，氧化对无氢 DLC 涂层结构的不利影响甚至比热效应推动的石墨化更为明显。DLC 与环境中的氧气接触，将造成涂层表面碳氧化和材料损失，甚至完全挥发消失。Wang 等<sup>[46]</sup>的研究表明，无氢 DLC 涂层氧化是一个表面主导的过程，其机制为：富  $sp^2$  的表层碳首先氧化挥发，表层逐渐损耗推动下层富含  $sp^3$  的体层弛豫，激活近表层的体层发生  $sp^3$  向  $sp^2$  转化，并充当新的表层继续氧化挥发，由上至下，逐步消耗。此外，Zhang 等<sup>[128]</sup>对无氢 DLC 涂层在空气中的热分解过程提出了一个等温分解热动力学机理：

$$g(\alpha) = -[\ln(1-\alpha)]^n \quad (1)$$

式中： $n$  为表观反应级数，受退火温度和涂层结构的影响，变化范围为  $1/3 \sim 2$ ； $\alpha$  为固体在时间  $t$  内受热分解的比例分数。涂层中的较强键合结构表明其具有高抗热分解能力或较高活化能，而致密结构能够阻碍高温分解产物扩散，可减小表观反应级数  $n$ ，因此，通过提高涂层键合强度和结构密度可以显著改善无氢 DLC 的耐热性，使其在空气中的分解起始温度从 335 °C 提高到 525 °C。

在含氢 DLC 涂层中，H 可与 C 键合，也可游离吸附于涂层空位或界面附近，对稳定  $sp^3$  结构和控制涂层性能有关键作用，因此，H 的逸出和涂层结构变化决定了涂层的耐热性。当温度较低时，仅少量弱吸附的未键合 H 和弱键合的 C—H 键从涂层中缓慢逸出，不会引起涂层结构显著变化；随温度升高，大量 H 以  $H_2$  或者碳氢化合物的形式逸出，导致 H 含量快速降低。同时，大量 C—H 键断裂，脱氢后的碳结构在热能的驱动和扩散机制作用下进行重排，发生石墨化<sup>[21]</sup>。

在含氧环境中，由于涂层中 C—H 键的键能高于 C—C 键，而 H—O 键的键能高于 C—O 键，因此，C—C 键容易与  $O_2$  反应形成 C—O 键，并以 CO 或者  $CO_2$  形式从涂层中释放，导致涂层在较低温度下就开始快速失重<sup>[16]</sup>。除氧化外， $O_2$  也会促进脱氢过程。大量  $O_2$  分子与涂层表面作用会形成氧吸附层，减小涂层的表面势垒，导致涂层内部形成的  $H_2$  和气态碳氢分子更容易逸出。另外，部分  $O_2$  分子也可能扩散进涂层内部，直接与 C—H 键作用，减小 C—H 键的断裂能，促使 H 和碳氢基团脱附<sup>[81]</sup>。

此外，在高温下，各类 DLC 涂层结合力会降低，出现起泡、分层、屈曲等脱粘现象，导致涂层失效<sup>[40,48,129-130]</sup>。涂层开裂的应变能释放率  $G$  可由式 (2)<sup>[131]</sup> 计算：

$$G = Z \frac{\sigma^2 h}{E} \quad (2)$$

式中： $\sigma$  为涂层应力； $h$  为涂层厚度； $E$  为涂层平面应变弹性模量； $Z$  为无量纲参数，取决于涂层和基体之间的开裂模式和弹性失配，可以分析可能的脱粘模式。当  $G$  达到界面韧性临界值时，涂层将会脱



粘。DLC 涂层在高温下剥落的机制主要有: 1) 在沉积过程中, 惰性气体或者碳氢化合物被引入 DLC 结构中, 在加热时, 由于应力释放和界面处气体聚集, 促进涂层起泡, 气泡逐渐增大, 导致涂层开裂, 最终剥落<sup>[48,129-130]</sup>; 2) 在没有气体析出的情况下, 压应力会导致涂层剪切开裂, 随后剥落<sup>[130]</sup>; 3) 当基体材料与涂层热膨胀系数不匹配时, 在高温下, 两者有不同的体积膨胀/压缩速率, 界面处应力增加, 结合力下降<sup>[67]</sup>。

## 5 总结与展望

DLC 高温防护涂层的设计和开发对推动我国光电信息领域的发展具有重要的科学意义, 展现出重要的研究价值和广阔的应用前景。近年来, 科研人员在 DLC 涂层热稳定性调控及其高温失效机理探究等方面已经取得一系列的成果。然而, 由于传统的实验测试方法和仪器设备的局限, 对 DLC 涂层热稳定性的深入研究仍然存在很多挑战。

1) 由于 DLC 涂层制备方法复杂, 组分结构多样, 且非块体, 目前对其热力学性能的评价仍然存在问题。基于当前新兴的高温原位测试手段, 如高温原位 TEM、XPS 等, 有望实时、准确、定量表征 DLC 涂层热力学性能的稳定性, 但目前仍缺少能够实现涂层形貌、结构、性能以及表面敏感和体敏感测试手段结合的全方位同步原位表征系统。

2) 由于缺乏系统的精细结构分析, 以及原子和分子水平的原位分析技术, 目前对 DLC 涂层加热过程中组分、结构演化的理解不够深入, 相关机理仍有待完善, 例如各类 DLC 涂层高温失效具体机理、元素掺杂改善 DLC 涂层热稳定性的机制, 以及涂层在实际模压过程中高温、摩擦等多因素耦合作用下的损伤机理均有待深入研究。通过 MD 等模拟计算方法有望实现对涂层在高温下的机理探究, 但基于势函数的 MD 模拟受限于模拟精度及掺杂原子种类等问题, 需要优化改进。

3) 基于 ta-C 涂层的多元掺杂改性及多层/梯度结构设计可解决现有体系应力过大、结合强度弱等问题, 并在提高热稳定性的同时保持其他优异性能。然而, 目前 ta-C 模压模具防护涂层寿命仅数百次或上千次。进一步优化涂层组分调控和结构设计, 提高其高温防护效果, 对于延长模具寿命具有重大实际意义。

4) 现有实验结果无法提供足够的数据来开发理论或计算模型, 以预测涂层失效和优化涂层设计。因此, 必须进行更深入的研究, 建立模具寿命与各种制备工艺(如基体偏压、占空比、工作气体流量等)和涂层参数(如  $sp^3$  含量、厚度等)之间关系的定量模型。

5) 在实际玻璃模压过程中, 模具面临高温、摩擦、腐蚀等多因素耦合损伤, 目前研究工作已开始围绕高温摩擦性能展开, 但相关测试条件与实际变温、

特定载荷、多周期循环等工况差别显著, 模拟实际工况的服役测试平台还不成熟, 这都极大地限制了高温防护 DLC 涂层的开发与实际应用。因此, 设计开发模拟实际玻璃模压工况的仪器设备, 模拟模压过程中高温交替热循环结合力学撞击的测试条件, 实现涂层台架性能评价也是未来 DLC 涂层高温防护领域的发展方向之一。

## 参考文献:

- [1] BARZEGAR Z, OZLU E. Analytical Prediction of Cutting Tool Temperature Distribution in Orthogonal Cutting Including Third Deformation Zone[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 67: 325-344.
- [2] 程谟力. 基于陶瓷刀具高温力学行为演变的刀具失效机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.  
CHENG M L. Research on tool failure mechanism based on the evolution of mechanical behavior of ceramic tools at high temperature[D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [3] 范其香, 林静, 王铁钢. 刀具涂层材料的最新研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51(2): 1-19.  
FAN Q X, LIN J, WANG T G. The Latest Research Progress of Tool Coating Materials[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(2): 1-19.
- [4] 程瑶. 轻型柴油机活塞典型失效的分析研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.  
CHENG Y. Analysis and research on typical failure of piston in light diesel engine[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.
- [5] JING Q, DONG Y, LIU J M, et al. Analysis and Optimization Study of Piston in Diesel Engine Based on ABC-OED-FE Method[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2021: 3205695.
- [6] 龚峰, 李康森, 闫超. 玻璃精密模压成形的研究进展[J]. *光学 精密工程*, 2018, 26(6): 1380.  
GONG F, LI K S, YAN C. Progress on Precision Glass Molding[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(6): 1380.
- [7] 张越. 光学玻璃模压关键技术的研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.  
ZHANG Y. Study on key technology of optical glass molding[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [8] FENG C, HUANG X F, LI K S, et al. Tailoring Growth Structure and Oxidation Performance of CrWN Glass Molding Coating via Pt and Ir Doping[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(8): 10574-10578.
- [9] PENG Z R, ROHWERDER M, CHOI P P, et al. Atomic Diffusion Induced Degradation in Bimetallic Layer Coated Cemented Tungsten Carbide[J]. *Corrosion Science*, 2017, 120: 1-13.
- [10] HUANG X F, XIE Z W, LI K S, et al. Microstructure, Wear and Oxidation Resistance of CrWN Glass Molding

- Coatings Synthesized by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2020, 174: 109206.
- [11] SUN S D, LI K S, CHU W Y, et al. Tungsten Carbide Molds for Precision Glass Molding Process: Mechanism of High-Temperature Degradation[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 105: 105841.
- [12] BEWILOGUA K, HOFMANN D. History of Diamond-Like Carbon Films—From First Experiments to Worldwide Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242: 214-225.
- [13] ROBERTSON J. Diamond-Like Amorphous Carbon[J]. Materials Science & Engineering R, 2002, 37(4): 129-281.
- [14] 李昊, 郑贺, 李淑钰, 等. 氮表面改性非晶碳基涂层的摩擦及腐蚀行为[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 61-69.
- LI H, ZHENG H, LI S Y, et al. Effect of Nitrogen Surface Modification on Tribology and Corrosion Behavior of Amorphous Carbon Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 61-69.
- [15] 石佳东, 韩翠红, 刘倩, 等. 常用碳基固体润滑薄膜的研究现状与展望[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 81-96.
- SHI J D, HAN C H, LIU Q, et al. Research Status and Prospect of Common Carbon-Based Solid Lubricating Films[J]. Surface Technology, 2020, 49(8): 81-96.
- [16] 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.
- XUE Q J, WANG L P. Diamond-Like Carbon-Based Thin Film Materials[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [17] JACOBSON L G, PRIOLI R, FREIRE F L, et al. Comparative Study of Anneal-Induced Modifications of Amorphous Carbon Films Deposited by Dc Magnetron Sputtering at Different Argon Plasma Pressures[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3/4/5/6): 680-684.
- [18] KHAMNUALTHONG N, SIANGCHAEW K, LIMSUWAN P. Influence of Thermal Heating on Diamond-Like Carbon Film Properties Prepared by Filtered Cathodic Arc[J]. Thin Solid Films, 2013, 544: 477-481.
- [19] KULIKOVSKY V, VORLIČEK V, BOHÁČ P, et al. Thermal Stability of Microhardness and Internal Stress of Hard A-C Films with Predominantly Sp<sup>2</sup> Bonds[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(8): 1378-1384.
- [20] LIU Z T, XU N K, GENG D S, et al. Thermostability of Diamondlike Carbon Films[J]. Surface Engineering, 1993, 9(2): 148-150.
- [21] LI H X, XU T, WANG C B, et al. Annealing Effect on the Structure, Mechanical and Tribological Properties of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 2153-2160.
- [22] TAKABAYASHI S, OKAMOTO K, NAKATANI T. Influence of Post-Annealing on a Diamondlike Carbon Film Analyzed by Raman Spectroscopy[J]. Surface and Interface Analysis, 2018, 50(4): 441-447.
- [23] JIANG L H, WANG T, PENG Y, et al. The Influence of the Thermal Annealing Treatments on the Microstructure and Optical Properties of A-C: H Films Prepared by PECVD Method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 514: 60-68.
- [24] JUNG H S, PARK H H, PANG S S, et al. The Structural and Electron Field Emission Characteristics of Pulsed Laser Deposited Diamond-Like Carbon Films with Thermal Treatment[J]. Thin Solid Films, 1999, 355: 151-156.
- [25] 贾倩, 张斌, 赖振国, 等. 非晶含氢碳薄膜本征结构对退火行为的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 98-106.
- JIA Q, ZHANG B, LAI Z G, et al. Annealing Treatment of Hydrogenated Amorphous Carbon Film Is Affected by Its Intrinsic Structure[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 98-106.
- [26] XIE J, KOMVOPOULOS K. Thermal Stability of Ultrathin Amorphous Carbon Films Synthesized by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Filtered Cathodic Vacuum Arc[J]. Philosophical Magazine, 2017, 97(11): 820-832.
- [27] YANG L, WANG X F, ZOU L H, et al. Effect of Heat Treatment on Microstructures of Magnetron Sputtered Amorphous Carbon Films[J]. Diamond and Related Materials, 2019, 100: 107572.
- [28] KONKHUNTHOT N, PHOTONGKAM P, WONGPANYA P. Improvement of Thermal Stability, Adhesion Strength and Corrosion Performance of Diamond-Like Carbon Films with Titanium Doping[J]. Applied Surface Science, 2019, 469: 471-486.
- [29] ZHANG D, LI S Y, ZUO X, et al. Structural and Mechanism Study on Enhanced Thermal Stability of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films Doped with Si/O[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 108: 107923.
- [30] YANG L, CHEN Y, XU Z Z, et al. Effect of Heat Treatment on Mechanical Property of Amorphous Carbon Films by Magnetron Sputtering[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 129: 109328.
- [31] 王晨, 万冲, 陈苏杭, 等. 热分析联用技术在含能材料热分析研究中的应用进展[J]. 含能材料, 2023, 31(4): 411-423.
- WANG C, WAN C, CHEN S H, et al. Advances in the Application of Hyphenated Techniques in the Thermal Analysis of Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2023, 31(4): 411-423.
- [32] 吴鹏. 类金刚石薄膜的性能及结构的研究[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- WU P. Study on properties and structure of diamond-like carbon films[D]. Jinan: Shandong University, 2009.
- [33] WANG D Y, CHANG C L, HO W Y. Oxidation Behavior of Diamond-Like Carbon Films[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120: 138-144.
- [34] LOURO C, MOURA C W, CARVALHO N, et al. Thermal Stability in Oxidative and Protective Environments of A-C: H Cap Layer on a Functional Gradient

- Coating[J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(2): 57-63.
- [35] KIM M H, LEE J Y. Thermal Analysis of Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(17): 4787-4794.
- [36] FERNÁNDEZ-RAMOS C, SAYAGUÉS M J, ROJAS T C, et al. Study of the Thermal Stability of Carbon Nitride Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(2): 212-218.
- [37] MURASHIMA M, DENG X R, IZUOKA H, et al. Effect of Oxygen on Degradation of Defects on Ta-C Coatings Deposited by Filtered Arc Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 362: 200-207.
- [38] TAY B K, SHEEJA D, LAU S P, et al. Time and Temperature-Dependent Changes in the Structural Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130(2/3): 248-251.
- [39] WONGPANYA P, SILAWONG P, PHOTONGKAM P. Nanomechanical Properties and Thermal Stability of Al-N-Co-Doped DLC Films Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 424: 127655.
- [40] ROUHANI M, HOBLEY J, HONG F C N, et al. In-Situ Thermal Stability Analysis of Amorphous Si-Doped Carbon Films[J]. *Carbon*, 2021, 184: 772-785.
- [41] ROUHANI M, HONG F C N, JENG Y R. In-Situ Thermal Stability Analysis of Amorphous Carbon Films with Different Sp<sup>3</sup> Content[J]. *Carbon*, 2018, 130: 401-409.
- [42] 黄雷, 袁军堂, 李超, 等. 类金刚石薄膜热稳定性及热磨损机理研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(4): 599-607.
- HUANG L, YUAN J T, LI C, et al. Research Progress on Thermal Stability and Thermal Wear Mechanism of Diamond-Like Carbon Films[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(4): 599-607.
- [43] WANG S X, KOMVOPOULOS K. Structure Evolution during Deposition and Thermal Annealing of Amorphous Carbon Ultrathin Films Investigated by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 8089.
- [44] JÄGER H U, ALBE K. Molecular-Dynamics Simulations of Steady-State Growth of Ion-Deposited Tetrahedral Amorphous Carbon Films[J]. 2000, 88(2): 1129-1135.
- [45] BELOV A Y. Atomic Scale Simulation of Structural Relaxation Processes in Tetrahedral Amorphous Carbon[J]. *Computational Materials Science*, 2003, 27(1/2): 30-35.
- [46] WANG S X, KOMVOPOULOS K. A Molecular Dynamics Study of the Oxidation Mechanism, Nanostructure Evolution, and Friction Characteristics of Ultrathin Amorphous Carbon Films in Vacuum and Oxygen Atmosphere[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11: 3914.
- [47] HILBERT J, MANGOLINI F, MCCLIMON J B, et al. Si Doping Enhances the Thermal Stability of Diamond-Like Carbon through Reductions in Carbon-Carbon Bond Length Disorder[J]. *Carbon*, 2018, 131: 72-78.
- [48] LU W, KOMVOPOULOS K, YEH S W. Stability of Ultrathin Amorphous Carbon Films Deposited on Smooth Silicon Substrates by Radio Frequency Sputtering[J]. 2001, 89(4): 2422-2433.
- [49] MCCANN R, ROY S S, PAPAKONSTANTINOU P, et al. The Effect of Thickness and Arc Current on the Structural Properties of FCVA Synthesised Ta-C and Ta-C: N Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(3/4/5/6/7): 983-988.
- [50] KIM S W, KIM S G. Prospects of DLC Coating as Environment Friendly Surface Treatment Process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23: S8-S13.
- [51] 张而耕, 牛帅, 陈强, 等. 含氢和无氢类金刚石涂层的制备及切削性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(5): 637-643.
- ZHANG E G, NIU S, CHEN Q, et al. Preparation and Cutting Performance of Hydrogen-Containing and Hydrogen-Free Diamond-Like Coating[J]. *Journal of Ceramics*, 2019, 40(5): 637-643.
- [52] KAMIYA M, TANOUE H, TAKIKAWA H, et al. Preparation of Various DLC Films by T-Shaped Filtered Arc Deposition and the Effect of Heat Treatment on Film Properties[J]. *Vacuum*, 2008, 83(3): 510-514.
- [53] PENG J H, YANG M Z, BI J, et al. Hydrogen Existence State of a Hydrogenated Amorphous Carbon Coating and Its Thermal Stability[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 99: 107535.
- [54] ROSE F, WANG N, SMITH R, et al. Complete Characterization by Raman Spectroscopy of the Structural Properties of Thin Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films Exposed to Rapid Thermal Annealing[J]. 2014, 116(12): 123516.
- [55] SHAH N M R, SONG J G, YEO C D. Thermomechanical Properties and Frictional Contact Behavior of Oxygen Doped DLC Film through Molecular Dynamics Simulation[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 120: 108653.
- [56] MARTINU L, RAVEH A, BOUTARD D, et al. Properties and Stability of Diamond-Like Carbon Films Related to Bonded and Unbonded Hydrogen[J]. *Diamond and Related Materials*, 1993, 2(5/6/7): 673-677.
- [57] TALLANT D R, PARMETER J E, SIEGAL M P, et al. The Thermal Stability of Diamond-Like Carbon[J]. *Diamond and Related Materials*, 1995, 4(3): 191-199.
- [58] ITO H, YAMAMOTO K, MASUKO M. Thermal Stability of UBM Sputtered DLC Coatings with Various Hydrogen Contents[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517(3): 1115-1119.
- [59] CALLIARI L, FILIPPI M, GOTTARDI G, et al. An Electron Spectroscopy Study of A-C: H under Thermal Annealing[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2006,

- 38(4): 761-764.
- [60] ZHANG L, CHEN M, LI Z Y, et al. Effect of Annealing on Structure and Haemocompatibility of Tetrahedral Amorphous Hydrogenated Carbon Films[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(6/7): 1040-1043.
- [61] 周琼, 黄彪, 张而耕, 等. DLC 涂层的制备及内应力、热稳定性改善措施研究现状[J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(5): 555-564.
- ZHOU Q, HUANG B, ZHANG E G, et al. The Research Status on Preparation of Diamond-Like Carbon Coating and Measures to Improve Its Internal Stress and Thermal Stability[J]. *Journal of Ceramics*, 2019, 40(5): 555-564.
- [62] FERRARI A C, KLEINSORGE B, MORRISON N A, et al. Stress Reduction and Bond Stability during Thermal Annealing of Tetrahedral Amorphous Carbon[J]. 1999, 85(10): 7191-7197.
- [63] ORWA J O, ANDRIENKO I, PENG J L, et al. Thermally Induced Sp<sup>2</sup> Clustering in Tetrahedral Amorphous Carbon (Ta-C) Films[J]. 2004, 96(11): 6286-6297.
- [64] KALISH R, LIFSHITZ Y, NUGENT K, et al. Thermal Stability and Relaxation in Diamond-Like-Carbon. a Raman Study of Films with Different Sp<sup>3</sup> Fractions (Ta-C to A-C)[J]. 1999, 74(20): 2936-2938.
- [65] GRIERSON D S, SUMANT A V, KONICEK A R, et al. Thermal Stability and Rehybridization of Carbon Bonding in Tetrahedral Amorphous Carbon[J]. 2010, 107(3): 033523.
- [66] ANDERS S, AGER J W III, PHARR G M, et al. Heat Treatment of Cathodic Arc Deposited Amorphous Hard Carbon Films[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 308: 186-190.
- [67] 王永欣. 水环境用高性能类石墨碳基薄膜的制备及其特性研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- WANG Y X. Preparation and characteristics of high performance graphite-like carbon-based thin films for water environment[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [68] DÍAZ J, PAOLICELLI G, FERRER S, et al. Separation of the Sp<sup>3</sup> and Sp<sup>2</sup> Components in the C1s Photoemission Spectra of Amorphous Carbon Films[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(11): 8064-8069.
- [69] FRIEDMANN T A, MCCARTY K F, BARBOUR J C, et al. Thermal Stability of Amorphous Carbon Films Grown by Pulsed Laser Deposition[J]. 1996, 68(12): 1643-1645.
- [70] 覃礼钊, 张旭, 吴正龙, 等. 磁过滤阴极弧制备四面体非晶碳膜热稳定性研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 789-793.
- QIN L Z, ZHANG X, WU Z L, et al. Thermal Stability of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Fabricated by Filtered Cathodic Arc Technique[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(4): 789-793.
- [71] KAULFUSS F, WEIHNACHT V, ZAWISCHA M, et al. Effect of Energy and Temperature on Tetrahedral Amorphous Carbon Coatings Deposited by Filtered Laser-Arc[J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2176.
- [72] CUOMO J J, PAPPAS D L, BRULEY J, et al. Vapor Deposition Processes for Amorphous Carbon Films with Sp<sup>3</sup> Fractions Approaching Diamond[J]. 1991, 70(3): 1706-1711.
- [73] FERRARI A C, RODIL S E, ROBERTSON J, et al. Is Stress Necessary to Stabilise Sp<sup>3</sup> Bonding in Diamond-Like Carbon?[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3/4/5/6): 994-999.
- [74] ONOPRIENKO A A, YANCHUK I B. Temperature Dependence of the Mechanical Properties of Amorphous Carbon Films Deposited by Magnetron Sputtering[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006, 45(3): 190-195.
- [75] NAKAZAWA H, YAMAGATA Y, SUEMITSU M, et al. Thermal Effects on Structural Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared by Pulsed Laser Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 467(1/2): 98-103.
- [76] TAY B K, SHI X, LIU E J, et al. Effects of Substrate Temperature on the Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 346(1/2): 155-161.
- [77] WÄCHTER R, CORDERY A. Effects of Post-Deposition Annealing on Different DLC Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(2/3/4/5): 504-509.
- [78] 毕君, 彭继华, 李烈军, 等. 工作气体对含氢 DLC 涂层热稳定性及力学性能的影响[J]. *材料保护*, 2021, 54(6): 16-21.
- BI J, PENG J H, LI L J, et al. Effect of Working Gas on the Thermal Stability and Mechanical Property of Hydrogenated DLC Coatings[J]. *Materials Protection*, 2021, 54(6): 16-21.
- [79] GRILL A, PATEL V, MEYERSON B S. Optical and Tribological Properties of Heat-Treated Diamond-Like Carbon[J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5(11): 2531-2537.
- [80] 王永霞, 冶银平, 李红轩, 等. 退火温度对 a-C: H 膜结构及摩擦学性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(2): 209-213.
- WANG Y X, YE Y P, LI H X, et al. Effect of Annealing Temperature on the Structure and Tribological Property of A-C: H Film[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(2): 209-213.
- [81] ZHANG Q, YOON S F, Rusli, et al. Influence of Oxygen on the Thermal Stability of Amorphous Hydrogenated Carbon Films[J]. 1998, 83(3): 1349-1353.
- [82] JANG Y J, KIM J I, KIM W S, et al. Thermal Stability of Silicon-Doped Tetrahedral Amorphous Diamond-Like Carbon Coatings and Improvement of Tribological Properties through High- Temperature Annealing[J]. *Research square*, 2021: 1-19.
- [83] DAI W, GAO X, LIU J M, et al. Microstructure, Mechanical Property and Thermal Stability of Diamond-Like Carbon Coatings with Al, Cr and Si Multi-Doping[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 70:



- 98-104.
- [84] CHIU M C, HSIEH W P, HO W Y, et al. Thermal Stability of Cr-Doped Diamond-Like Carbon Films Synthesized by Cathodic Arc Evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 476(2): 258-263.
- [85] MCCULLOCH D G, XIAO X L, PENG J L, et al. The Structure and Annealing Properties of Multilayer Carbon Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 198(1/2/3): 217-222.
- [86] ALOTAIBI S, NAMA MANJUNATHA K, PAUL S. Stability of Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films for Application in Electronic Devices[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 90: 172-180.
- [87] NOBILI L, GUGLIELMINI A. Thermal Stability and Mechanical Properties of Fluorinated Diamond-Like Carbon Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 219: 144-150.
- [88] FU R K Y, MEI Y F, SHEN L R, et al. Molybdenum-Carbon Film Fabricated Using Metal Cathodic Arc and Acetylene Dual Plasma Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 186(1/2): 112-117.
- [89] DONG Z B, LU Y F, GAO K, et al. Thermal Stability of Carbon Nitride Thin Films Prepared by Electron Cyclotron Resonance Plasma Assisted Pulsed Laser Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8594-8598.
- [90] CAMARGO S S, BAIA NETO A L, SANTOS R A, et al. Improved High-Temperature Stability of Si Incorporated A-C: H Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7(8): 1155-1162.
- [91] CAMARGO S S, SANTOS R A, BAIA NETO A L, et al. Structural Modifications and Temperature Stability of Silicon Incorporated Diamond-Like A-C: H Films[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 332(1/2): 130-135.
- [92] HATADA R, FLEGE S, BABA K, et al. Temperature Dependent Properties of Silicon Containing Diamondlike Carbon Films Prepared by Plasma Source Ion Implantation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(8): 083307.
- [93] OGWU A A, LAMBERTON R W, MORLEY S, et al. Characterisation of Thermally Annealed Diamond Like Carbon (DLC) and Silicon Modified DLC Films by Raman Spectroscopy[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1999, 269(3/4): 335-344.
- [94] YANG B P, ZHENG Y, ZHANG B, et al. The High-Temperature Tribological Properties of Si-DLC Films[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2012, 44(13): 1601-1605.
- [95] HATADA R, BABA K, FLEGE S, et al. Long-Term Thermal Stability of Si-Containing Diamond-Like Carbon Films Prepared by Plasma Source Ion Implantation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 305: 93-98.
- [96] WU W J, HON M H. Thermal Stability of Diamond-Like Carbon Films with Added Silicon[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 111(2/3): 134-140.
- [97] ROUHANI M, HOBLEY J, HONG F C N, et al. Spectroscopic Investigation of Thermally Induced Structural Evolution of A-C: H: Si Film[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148413.
- [98] CHOI J, NAKAO S, MIYAGAWA S, et al. The Effects of Si Incorporation on the Thermal and Tribological Properties of DLC Films Deposited by PBI&D with Bipolar Pulses[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(19/20): 8357-8361.
- [99] ZOU Y S, WU Y F, HUANG R F, et al. Mechanical Properties and Thermal Stability of Nitrogen Incorporated Diamond-Like Carbon Films[J]. *Vacuum*, 2009, 83(11): 1406-1410.
- [100] ZHANG W L, XIA Y B, JU J H, et al. Raman Analysis of Laser Annealed Nitrogen Doped Amorphous Carbon Film[J]. *Solid State Communications*, 2002, 123(3/4): 97-100.
- [101] KULISCH W, POPOV C, ZAMBOV L, et al. Investigation of the Thermal Stability of Nitrogen-Rich Amorphous Carbon Nitride Films[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377: 148-155.
- [102] SON M J, ZHANG T F, JO Y J, et al. Enhanced Electrochemical Properties of the DLC Films with an Arc Interlayer, Nitrogen Doping and Annealing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 329: 77-85.
- [103] PENG J H, YANG M Z, ZENG J W, et al. Influence of Nitrogen Doping on the Thermal Stability of Hydrogenated Amorphous Diamond Coating[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 709: 138188.
- [104] WANG Z, WANG C B, WANG Q, et al. Annealing Effect on the Microstructure Modification and Tribological Properties of Amorphous Carbon Nitride Films[J]. 2008, 104(7): 073306.
- [105] BAI H L, JIANG E Y. Improvement of the Thermal Stability of Amorphous Carbon Films by Incorporation of Nitrogen[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 353(1/2): 157-165.
- [106] LI J J, ZHENG W T, JIN Z S, et al. Thermal Stability of Magnetron Sputtering Amorphous Carbon Nitride Films[J]. *Vacuum*, 2003, 72(3): 233-239.
- [107] LI J J, GU C Z, XU P, et al. Field Emission Enhancement of Carbon Nitride Films by Annealing with Different Durations[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 126(1): 74-79.
- [108] HARUYAMA Y, KANG Y J, OKADA M, et al. Electronic Structure of Fluorinated Diamond-Like Carbon Thin Films as a Function of Annealing Temperature Using Photoelectron Spectroscopy[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2011, 184(3/4/5/6): 276-279.
- [109] ENDO K, TATSUMI T. Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films Grown by Helicon Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics[J]. 1996, 68(20): 2864-2866.
- [110] YOKOMICHI H, HAYASHI T, MASUDA A. Changes in Structure and Nature of Defects by Annealing of

- Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films with Low Dielectric Constant[J]. 1998, 72(21): 2704-2706.
- [111] YOKOMICHI H, MASUDA A. Effect of Sputtering with Hydrogen Dilution on Fluorine Concentration of Low Hydrogen Content Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films with Low Dielectric Constant[J]. 1999, 86(5): 2468-2472.
- [112] HAKOVIRTA M, VERDA R, HE X M, et al. Heat Resistance of Fluorinated Diamond-Like Carbon Films[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(8): 1486-1490.
- [113] VALENTINI L, BRACA E, KENNY J M, et al. Analysis of the Role of Fluorine Content on the Thermal Stability of A-C: H: F Thin Films[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(3/4/5/6): 1100-1105.
- [114] 杨慎东. a-C: F 薄膜热稳定性及 N<sub>2</sub> 热处理对其结构和性质的影响[D]. 苏州: 苏州大学, 2002.
- YANG S D. Thermal stability of A-C: F thin Films and Effect of N<sub>2</sub> Heat Treatment on Their Structures and Properties[D]. Suzhou: Soochow University, 2002.
- [115] YI J W, LEE Y H, FAROUK B. Annealing Effects on Structural and Electrical Properties of Fluorinated Amorphous Carbon Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Thin Solid Films, 2003, 423(1): 97-102.
- [116] LIN Y H, LIN H D, LIU C K, et al. Annealing Effect on the Structural, Mechanical and Electrical Properties of Titanium-Doped Diamond-Like Carbon Films[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(5): 1503-1507.
- [117] FU R K Y, MEI Y F, FU M Y, et al. Thermal Stability of Metal-Doped Diamond-Like Carbon Fabricated by Dual Plasma Deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2005, 14(9): 1489-1493.
- [118] BYON E, KIM J K, RHA J J, et al. Effect of Metal Ion Implantation on Thermal Instability of Diamond-Like Carbon Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(15): 6670-6673.
- [119] BI J, YANG M Z, PENG J H, et al. Effect of Si/O Doping on the Thermal Stability of Non-Bonded Hydrogenated Diamondlike Carbon Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 1006-1014.
- [120] SCHWARZ F, HAMMERL C, THORWARTH G, et al. Thermal Stability of PIII Deposited Hard-Coatings with Compositions between Diamond-Like Carbon and Amorphous Silicon-Carbonitride[J]. Plasma Processes and Polymers, 2007, 4(S1): S254-S258.
- [121] MANGOLINI F, MCCLIMON J B, SEGERSTEN J, et al. Silicon Oxide-Rich Diamond-Like Carbon: A Conformal, Ultrasoother Thin Film Material with High Thermo-Oxidative Stability[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(2): 1801416.
- [122] WANG X Y, ZHANG X, WANG C, et al. High Temperature Tribology Behavior of Silicon and Nitrogen Doped Hydrogenated Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings[J]. Tribology International, 2022, 175: 107845.
- [123] PENG J H, XIAO Y, YANG M Z, et al. Effect of Nitrogen Doping on the Microstructure and Thermal Stability of Diamond-Like Carbon Coatings Containing Silicon and Oxygen[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 421: 127479.
- [124] MATHIOUDAKIS C, KELIRES P C, PANAGIOTATOS Y, et al. Nanomechanical Properties of Multilayered Amorphous Carbon Structures[J]. Physical Review B, 2002, 65(20): 205203.
- [125] WEI J, GUO P, LI H, et al. Insights on High Temperature Friction Mechanism of Multilayer Ta-C Films[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97: 29-37.
- [126] TEO E H T, LEE M L, LEE C K, et al. Thermal Stability of Nonhydrogenated Multilayer Amorphous Carbon Prepared by the Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007, 25(3): 421-424.
- [127] ZIEBERT C, RINKE M, STÜBER M, et al. Interfaces and Temperature Stability of Stepwise Graded DLC Films Studied by Nanoindentation and Raman Spectroscopy[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1/2/3/4): 1127-1131.
- [128] ZHANG L H, GONG H, WANG J P. Kinetics and Mechanisms of the Thermal Degradation of Amorphous Carbon Films[J]. 2002, 91(12): 9646-9651.
- [129] CHOI H W, MOON M W, KIM T Y, et al. The Thermal Annealing Effect on the Residual Stress and Mechanical Property in the Compressive Stressed DLC Film[J]. Materials Science Forum, 2005, 475/476/477/478/479: 3619-3622.
- [130] PENG X L, CLYNE T W. Mechanical Stability of DLC Films on Metallic Substrates Part II—Interfacial Toughness, Debonding and Blistering[J]. Thin Solid Films, 1998, 312(1/2): 219-227.
- [131] HUTCHINSON J W, THOULESS M D, LINIGER E G. Growth and Configurational Stability of Circular, Buckling-Driven Film Delaminations[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1992, 40(2): 295-308.