

WS_x 薄膜的脉冲激光沉积可控制备

张 继¹ 郑晓华¹ 寇云峰¹ 宋仁国²

(¹浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310014)
(²常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要 采用脉冲激光沉积法(PLD)在单晶硅基底上制备了 WS₂ 固体润滑薄膜。利用 X 射线能谱仪(EDS)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)对薄膜的成分、形貌和微观结构进行了分析,采用球盘式磨损试验机在大气(相对湿度为 50%~55%)环境下评价薄膜的摩擦学特性。结果表明:薄膜中 S 和 W 的原子数分数比(简称 S/W 比)在 1.05~3.75 之间可控,摩擦系数为 0.1~0.2;S/W 比高于 2.0 时薄膜成膜质量和摩擦系数显著恶化。正交试验法得出影响薄膜 S/W 比的因素主次顺序分别是气压、温度、靶基距和激光通量;最优工艺参数是温度 150 ℃、靶基距 45 mm、激光通量 5 J/cm²、气压 1 Pa,可获得结构致密、成分接近化学计量比的 WS₂ 薄膜。

关键词 薄膜; WS₂; 脉冲激光沉积; 固体润滑; 正交试验

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0407002

Controllable Preparation of WS_x Film by Pulsed Laser Deposition

Zhang Ji¹ Zheng Xiaohua¹ Kou Yunfeng¹ Song Renguo²

(¹ College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)
(² School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract WS_x solid lubrication films are deposited on monocrystalline silicon substrates by pulsed laser deposition (PLD). The composition, morphology and microstructure of the films are characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer respectively. The tribological behavior is investigated using a ball-on-disk tribometer in atmosphere (relative humidity is 50%~55%). The results show that the composition of the film was controllable while the atom fraction ratio of sulfur to tungsten ranges from 1.05 to 3.75 and the friction coefficient ranges from 0.1 to 0.2. The friction coefficient and film quality deteriorates dramatically when the ratio of sulfur to tungsten exceeds 2.0. It is well-established that the rank of main influence factors related to the ratio of sulfur to tungsten of the WS_x films are argon pressure, temperature, target-substrate distance and laser flux by orthogonal test, and a near-stoichiometric WS_x film with dense structure could be grown under optimized growth conditions, including deposit temperature at 150 ℃, distance between target and substrate at 45 mm and laser flux at 5 J/cm² and argon pressure at 1 Pa.

Key words thin films; WS₂; pulsed laser deposition; solid lubrication; orthogonal test

OCIS codes 310.3840; 310.1860; 310.6870

1 引 言

WS₂ 是一种具有六方晶格层状结构的固体润滑材料,因其摩擦系数低、承载能力高等优点而被广泛应用于航空、航天等高真空领域^[1~3]。自 20 世纪

80 年代初美国 MSC 公司将制备 WS₂ 技术引入到工业化生产以来,国内外许多学者便开始对 WS₂ 薄膜的制备方法及其性能进行了深入地研究。如 1997 年,美国学者 Rai 等^[4]采用离子溅射法使得 WS_x 薄

收稿日期: 2011-11-24; 收到修改稿日期: 2011-12-15

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4110645)资助课题。

作者简介: 张 继(1987—),男,硕士研究生,主要从事 WS₂ 薄膜制备及性能表征等方面的研究。

E-mail: zhangji_zjut@163.com

导师简介: 郑晓华(1971—),男,博士,副教授,从事材料摩擦与磨损、纳米涂层制备与应用等方面的研究。

E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

膜的硬度由原来的 3.75 GPa 上升到了 5.00 GPa, 且提高了其在潮湿环境中的耐磨性能, 但摩擦系数有所提高, 沉积速率较低; 2003 年, Carmalt 等^[5]采用化学气相沉积法在玻璃上制备接近化学计量比的 WS_x 薄膜, 但薄膜受到了前驱物的影响且薄膜成分不均匀; 2006 年, Sadale 等^[6]采用了硫化 WO₃ 法在石英基底上制备 WS_x 薄膜, 所得薄膜由 I 型和 II 型两种结构组成, 但扫描电子显微镜 (SEM) 照片显示薄膜表面存在较多裂纹。目前为止, 制备 WS_x 薄膜最主要的方法是磁控溅射法, 赖德明等^[7]利用磁控溅射法沉积的 WS_x 薄膜中硫元素与钨元素的原子数分数之比, 记作 S/W 比 (以下同), 在 1.35~1.52 之间。S/W 比的大小直接影响薄膜的层状结构, 理论上认为, 越接近化学计量比的 WS_x 薄膜, 其摩擦学性能越好。但磁控溅射法制备的 WS_x 薄膜 S/W 比偏低, 不利于层状结构薄膜的形成, 使得薄膜润滑性能下降。

脉冲激光沉积法 (PLD) 作为现代重要的薄膜制备方法之一, 其最大特点是薄膜与靶材的成分容易保持一致, 工艺简单、易于制备多层膜^[8~11]。但目前国内尚未见到有用 PLD 制备 WS_x 薄膜等相关方面的报道。因此, 本文尝试开展 PLD 法制备 WS_x 薄膜的研究, 利用正交试验对制备参数的初步优化, 探索 S/W 比可控的薄膜制备条件, 以利于获得接近化学计量比的 WS_x 薄膜。通过薄膜的组织形貌和摩擦系数测试, 获得 S/W 比对薄膜表面质量和摩擦学特性的作用规律。

2 实验方法和过程

PLD 技术制备薄膜的工艺参数主要包括: 激光通量、靶基距、沉积气压和沉积温度等。本文采用四因素三水平正交表 [L₉ (3⁴)] 进行试验, 因素和水平选择如表 1 所示, 以样品的 S/W 比偏离 WS₂ 化学计量比的程度作为正交试验的优化指标。

表 1 脉冲激光沉积 WS_x 薄膜试验因素水平表

Table 1 Factor-level table for pulsed laser deposited WS_x films

Level	Factor			
	Temperature /	Distance /	Laser flux /	Pressure /
	℃	mm	(J/cm ²)	Pa
	(A)	(B)	(C)	(D)
1	RT	35	5.0	1
2	150	40	6.7	5
3	300	45	8.3	10

试验所用激光器为德国产 KrF 受激准分子激光器 (Lamda Compex pro-201 型, $\tau = 25$ ns, $\lambda = 248$ nm)。实验时设定激光器工作在恒定能量模式, 脉冲输出频率为 5 Hz, 通过改变脉冲能量获得靶面所需的激光通量。实验中采用的 WS₂ 靶材尺寸为 $\Phi 60$ mm \times 5 mm、质量分数为 99.9%, 基底材料为单面抛光单晶硅片 (P 型, $\langle 100 \rangle$ 晶向)。试验前先用低能量激光脉冲对靶材工作区进行烧蚀清洗, 以去除表面氧化物杂质; 单晶硅基底被置于体积分数为 10% 的 HF 中浸泡 15 min, 然后分别在丙酮和无水乙醇中超声波清洗 30 min, 在高纯氮气中快速吹干并装入沉积室。当沉积室内本底气压抽至 2×10^{-4} Pa 后, 通入高纯氩气, 设定好各参数并开始沉积, 沉积时间为 2 h; 待样品温度降至室温时, 停止氩气供应, 取出样品。所得薄膜样品用于成分、形貌及摩擦学特性等分析。为保障所获薄膜的均匀性, 在沉积过程中始终保持靶材和基底反向自转。

薄膜在摩擦磨损前后的表面形貌采用 HITACHI-S4700 型 SEM 进行观察; 用扫描电镜自带的能谱仪 (EDS) 分析薄膜的化学成分, 加速电压 20 kV, 采样时间 100 s。薄膜的晶体结构采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析, 探测器为 X'Celerator, Cu 靶, K α 射线 ($\lambda = 0.154056$ nm), X 射线管电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.033°/s。

薄膜的摩擦学特性采用 HT-600 型球盘式磨损试验机进行测试, 以薄膜样品为摩擦盘, 直径 4 mm 的 GCr15 钢球为对偶件。试验条件: 法向载荷 100 g, 相对滑动速度 0.176 m/s, 测试时长 15 min, 室温, 空气相对湿度 50%~55%。将样品摩擦系数瞬时值的平均值作为薄膜最终的摩擦系数, 以便于比较。

3 结果分析与讨论

3.1 正交试验

根据能谱法测得的样品化学成分计算出样品 S/W 比, 结果如表 2 所示。可以看到, 样品 S/W 比在 1.05~3.75 之间波动, 分散性较大。试验中将 S/W 比为 2.0 视为最优 (满足化学计量比), 并规定相对应的得分为 100, 其他样品的得分计算方式为

$$Y = 100 - \frac{|R_{sw} - 2|}{2} \times 100, \quad (1)$$

式中 R_{sw} 表示 S/W 比, Y 值为最终计算时的优化指标, 其值反映了样品 S/W 比偏离 WS₂ 化学计量比的程度大小, 计算结果如表 2 所示。

表 2 脉冲激光沉积 WS_x 薄膜正交表
Table 2 Orthogonal table for pulsed laser deposited WS_x film

Sample	Temperature /°C	Distance /mm	Laser flux /(J/cm ²)	Pressure /Pa	S/W ratio	Y
	(A)	(B)	(C)	(D)		
1#	1	1	1	1	1.55	77.5
2#	1	2	2	2	3.75	12.5
3#	1	3	3	3	2.98	51.0
4#	2	1	2	3	2.70	65.0
5#	2	2	3	1	1.55	77.5
6#	2	3	1	2	2.09	95.5
7#	3	1	3	2	1.06	53.0
8#	3	2	1	3	1.05	52.5
9#	3	3	2	1	1.52	76.0
K1	141	195.5	225.5	307	/	/
K2	238	142.5	153.5	161	/	/
K3	181.5	222.5	181.5	168.5	/	/
R	32.3	26.7	24.0	48.7	/	/
Factor order	D>A>B>C					
Level	A ₂	B ₃	C ₁	D ₁		
Combination	A ₂ B ₃ C ₁ D ₁					

依据文献[12],计算得到表 2 中的 K 和 R 值为

$$K_{A1} = Y_1 + Y_2 + Y_3 = 77.5 + 12.5 + 51 = 141, K_{A2} \dots, \quad (2)$$

$$R = \max(K_i) - \min(K_i), \quad (3)$$

式中,极差 R 表示该因素在其取值范围内试验指标变化的幅度;R 越大,表示该因素水平对试验指标的影响越大,因素越重要。由以上分析可见,D、A 为主要因素,B、C 为次要因素;最优组合为 A₂B₃C₁D₁,即沉积温度 150 °C,靶基距 45 mm,激光通量 5 J/cm²,气压 1 Pa。

表 2 中 S/W 比在 1.05~3.75 之间波动变化,说明通过改变实验中的工艺参数可能获得接近化学计量比的 WS_x 薄膜。实验中多数样品的 S/W 比小于 2.0,表明沉积过程中有 S 元素的缺失,这与磁控溅射法制备 WS_x 薄膜所得到的结果相似^[13]。但是,2#、3# 和 4# 样品的 S/W 比大于 2.0 且偏离较大,这和脉冲激光沉积机理密切相关。脉冲激光沉积涉及靶材的烧蚀、产物在空间的输运以及在基底上的成膜等复杂过程,所得薄膜成分受诸多因素影响。一般认为,薄膜的 S/W 比取决于烧蚀产额、粒子(或团簇)动能、平均自由程、基底温度等因素。S 元素与沉积室内残余氧发生反应生成气体被真空系统抽出、基底温度高导致 S 元素挥发、提高激光通量使 W 元素平均自由程增大、缩小靶基距等,都能降低薄膜的 S/W 比。相反,较低的基底温度、激光通量和较大的靶基距下易获得高 S/W 比。

3.2 薄膜的表面形貌及微观结构

图 1 为 1#~9# 样品的表面形貌 SEM 照片。可以看出,图 1(a)中 1# 样品虽然表面存在 50~200 nm 的颗粒物,但最为光滑、致密,类似于 Lauwerens 等^[14]提到的无特征膜;图 1(i)中 9# 样品的表面也比较光滑,再者是图 1(f)中 6# 样品和图 1(b)中 2# 样品,而其他样品表面由胞块状物质构成,颗粒尺寸为 150~500 nm。

理论分析认为,脉冲激光沉积过程中基底通过收集等离子体羽辉中的粒子和大液滴而成膜,靶基距对薄膜的表面粗糙度影响显著,并且在较大距离时因大液滴不易到达基底而可以获得相对光滑的表面。对比图 1(d)、(e)和(f)可以看出,4#~6# 样品的表面粗糙程度依次下降;而从图 1(g)、(h)和(i)也可看出,7#~9# 样品遵循相同的变化趋势;结合表 2 中薄膜制备参数可知,靶基距越大薄膜越光滑的结论得到了良好验证。但是,对比 1#~3# 样品,如图 1(a)、(b)和(c),却呈现相反结论。这是因为激光通量对表面粗糙度的影响比靶基距更为显著。由于试验中激光光斑的尺寸是固定的,因此,作用于靶面的激光通量越高,等离子体羽辉的体积将越大,导致更多大液滴被基底收集,样品表面将越粗糙。如图 1(c)、(e)和(g)所示,3#、5# 和 7# 样品表面非常粗糙,都是激光通量在水平 3 (8.3 J/cm²) 时制备的。试验中 1#~3# 样品靶基距依次增大,且激光通量同步提高,由于激光通量对样品表面粗

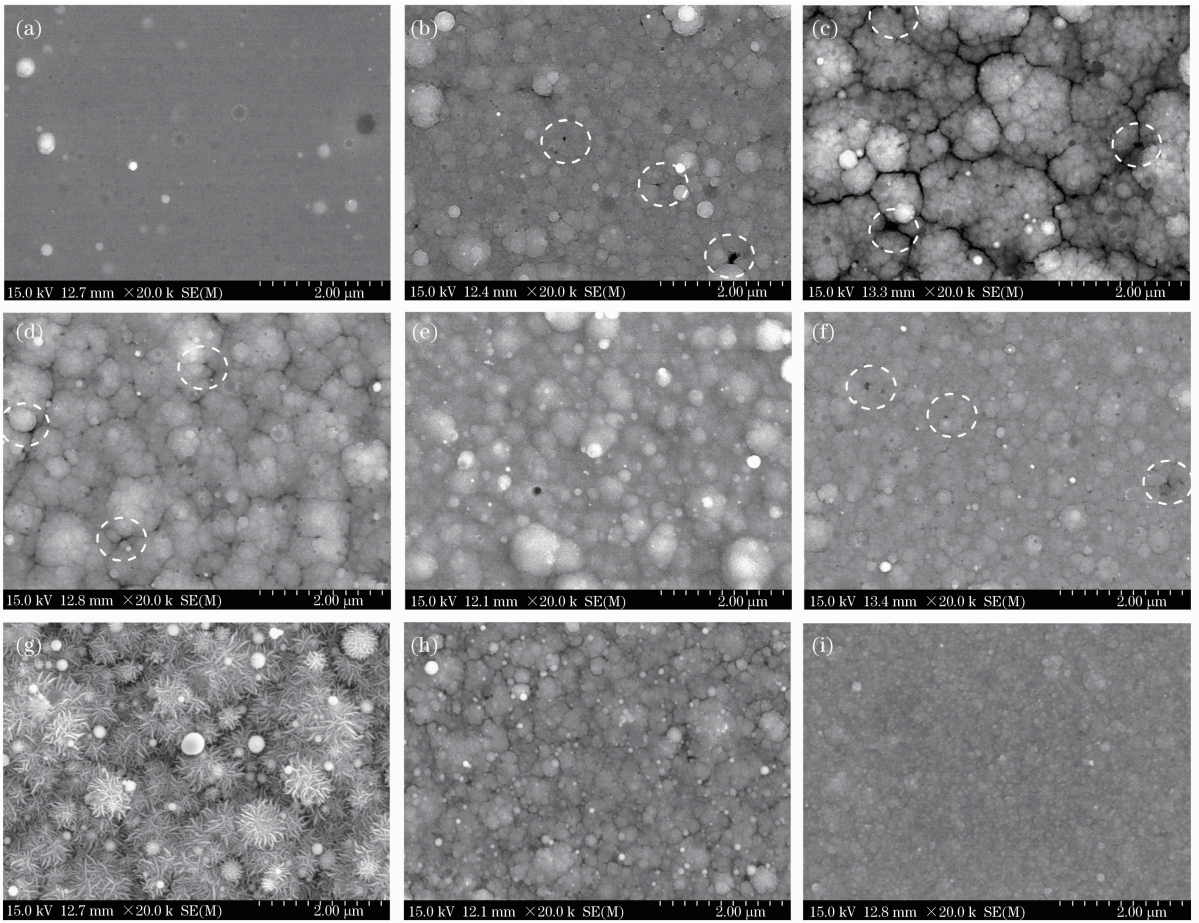


图 1 样品表面形貌 SEM 照片(20000×)。(a)~(i) 1#~9#

Fig. 1 Morphology SEM images of samples (20000×). (a)~(i) 1#~9#

糙度的增加量高于靶基距对样品表面粗糙度的降低量,因此,靶基距增加时样品的表面粗糙度反而升高。

薄膜的致密程度也存在明显差异。如图 1(b)、(c)、(d)和(f)中虚线圈出的部位,存在较多孔隙,致密性差,3#样品甚至出现裂纹。注意到这些薄膜的S/W比高于2.0,因此可以推断:高S/W比薄膜存在较多缺陷。这些缺陷可归因于薄膜中过量的S。

典型的薄膜横截面形貌如图 2 所示。薄膜截面按柱状结构方式生长,内部多孔,结构疏松,为典型的桑顿模式 1 区形态^[15];与 Scharf 等^[16]观察到的结果相同。图中可测得 4#样品 WS₂ 薄膜的厚度约为 3.9 μm,其他样品的横截面形貌与 4#样品类似。

由于 7#样品的表面形貌与其他样品差异明显,因此对其进行了 XRD 分析,结果如图 3 所示。谱图中存在较强的 WS₂ 和单质 W 衍射峰,说明薄膜在此工艺条件下形成了 WS₂ 晶态结构。从图 1(g)可以看出,薄膜表面有许多大小不一的颗

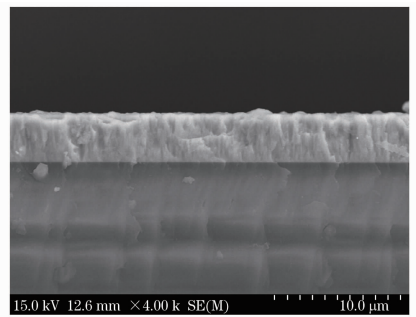


图 2 4#样品截面的 SEM 照片

Fig. 2 Cross-sectional morphology SEM image of sample 4#

粒,且颗粒上长满了“蠕虫”状结构,类似文献[10]中给出的 WS₂ 薄膜表面形貌,但其 XRD 谱图中并未出现单质 W。因此,可推断“蠕虫”状结构物质是 WS₂ 晶体。单质 W 的出现主要归因于薄膜的低S/W比(见表 2)。由于没有足量的 S 元素用于生成 WS₂ 晶体,剩余的 W 元素在条件合适时(比如较高的沉积温度)结晶形成单质 W。注意到 XRD 谱图中 WS₂ 衍射峰的强度相对于单质 W 更弱,因此可以

推断薄膜中 WS₂ 并未完全结晶。这是因为,若 WS₂ 完全结晶,其在薄膜中的摩尔分数将达到 53% (余量为单质 W), WS₂ 的衍射峰应呈现出更高的相对强度。一般地说,提高沉积温度,形成晶态薄膜的倾向增大^[7]。

3.3 薄膜的摩擦系数

在实验室环境下(相对湿度 50%~55%)对 1#~9# 样品进行摩擦系数测定,所得结果如表 3 所示。在不同的沉积参数下,薄膜的摩擦系数波动范围较大,其中 2#、3#、4# 和 6# 样品的摩擦系数都高于 0.15。结合表 2 中薄膜的 S/W 比可知,这些样品的 S/W 比都在 2.0 之上。由此可知,S/W 比对薄膜的摩擦系数产生显著影响,且 S/W 比高于

表 3 1#~9# 样品的摩擦系数

Table 3 Friction coefficient of sample 1#~9#

Sample	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
Friction coefficient	0.15	0.18	0.20	0.16	0.10	0.19	0.11	0.12	0.15

3.4 优化参数下薄膜的成分与摩擦系数

在正交试验得到的最优工艺组合(优化参数)条件下制备了 WS_x 薄膜。能谱成分分析表明,该薄膜的 S/W 比为 1.7。薄膜在磨损测试过程中摩擦系数的变化如图 4 所示。在测试最初的 2 min 内,薄膜的摩擦系数上升较快并保持较高值。这与薄膜在大气环境下的摩擦机理有关,因为薄膜在法向载荷作用下,大气中的水分和氧等开始迅速进入到薄膜内部并破坏 WS_x 薄膜的层状结构,使得部分薄膜润滑作用失效,最终摩擦系数上升较快^[14]。但随后摩擦系数开始下降并持续上下波动,一般认为这是由于 WS_x 转移膜的形成及其在摩擦过程中逐渐被氧化成 WO₃ 所形成的结果^[17,18]。薄膜的摩擦系数平均值为 0.11,明显优于优化前的大部分样品。

图 5 给出了薄膜磨损前后的 SEM 照片。图 5(a)中薄膜表面依然存在许多颗粒物,但大小相

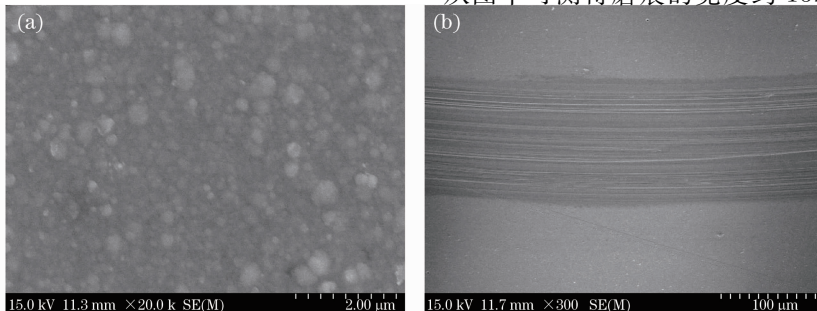


图 5 优化参数下薄膜 SEM 照片。(a)磨损前,20000×; (b)磨损后,300×

Fig. 5 SEM images of the film deposited at optimal parameters. (a) Before wear, 20000×; (b) after wear, 300×

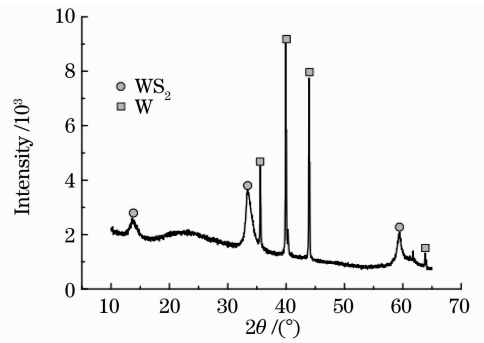


图 3 7# 样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of sample 7#

2.0 时薄膜摩擦系数较高。过量的 S 导致薄膜组织结构改变、表面缺陷增加、致密度下降以及较大的表面粗糙度,最终致使薄膜的摩擦系数偏高。

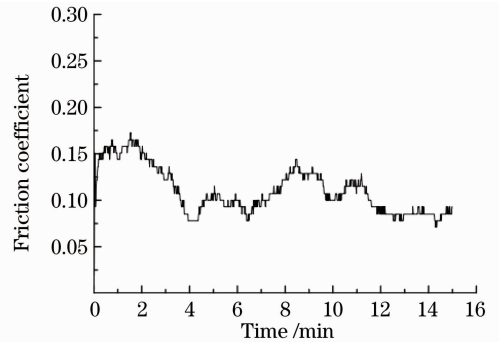


图 4 优化参数下薄膜的摩擦系数波动

Fig. 4 Variation of friction coefficient of the film deposited at optimal parameters

对较均匀,尺寸为 100~250 nm,未见有明显的裂纹和孔隙等缺陷。图 5(b)为薄膜磨损后的磨痕形貌图,没有见到光亮的硅基底且磨痕也较均匀、光滑,这说明在优化工艺参数下制备的 WS_x 薄膜较致密。从图中可测得磨痕的宽度约 132 μm。

可以看到,优化参数下制备的薄膜,虽然表面粗糙度未显著改善,但成分更接近化学计量比,摩擦系数更低,成膜质量得到提高。

4 结 论

1) 以 S/W 比为试验指标,正交试验法得出影响 WS_x 薄膜 S/W 比的主次顺序分别是气压、温度、靶基距和激光通量。激光通量对薄膜表面形貌的影响最大,其次是靶基距。最优沉积参数为温度 150 °C,靶基距 45 mm,激光通量 5 J/cm²,气压 1 Pa。

2) 薄膜在大气(相对湿度 50%~55%)中的摩擦系数位于 0.1~0.2 之间。S/W 比低于 2.0 的薄膜的摩擦系数和成膜质量显著优于 S/W 比高于 2.0 的薄膜。

3) 脉冲激光沉积法可制备出成分接近化学计量比、表面致密、摩擦学特性良好的 WS_x 薄膜。

参 考 文 献

- 1 Zhu Lina, Wang Chengbiao, Wang Haidou *et al.*. Tribological properties of WS_2 composite film prepared by a two-step method [J]. *Vacuum*, 2010, **85**(1): 16~21
- 2 Ba Dechun, Du Guangyu, Wang Xiaoguang. Growth techniques and mechanical properties of tungsten disulfide films[J]. *Chinese Journal Vacuum Science and Technology*, 2009, **29**(1): 73~77
巴德纯, 杜广煜, 王晓光. 硫化钨薄膜制备方法的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2009, **29**(1): 73~77
- 3 Yin Sumin, Ye Yong, Feng Aixin *et al.*. Experimental study on non-bounding layer TiN coating by pulsed-laser shock scratching [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 316~320
殷苏民, 叶 勇, 冯爱新等. 脉冲激光冲击划痕无约束层的 TiN 涂层的实验研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 316~320
- 4 A. K. Rai, R. S. Bhattacharya, J. S. Zabinski *et al.*. A comparison of the wear life of as-deposited and ion-irradiated WS_2 coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, **92**(1): 120~128
- 5 Claire J. Carmalt, Ivan P. Parkin, Emily S. Peters. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of WS_2 thin films on glass[J]. *Polyhedron*, 2003, **22**(11): 1499~1505
- 6 S. B. Sadale, P. S. Patil. Synthesis of type-I textured tungsten disulfide thin films on quartz substrate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **286**(2): 481~486
- 7 Lai Deming, Tu Jiangping, Zhang Shengcai *et al.*. Friction and wear properties of sputtered WS_2/Ag nanocomposite films in different environments[J]. *Tribology*, 2006, **26**(6): 515~519
赖德明, 涂江平, 张升才等. 溅射沉积 WS_2/Ag 纳米复合薄膜

- 在不同环境中的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, **26**(6): 515~519
- 8 Lin Xiaodong, Hu Juguang, Liu Yi *et al.*. Time-resolved spectral characteristics of carbon emission for diamond-like film prepared by pulsed laser deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 815~818
林晓东, 胡居广, 刘 毅等. 脉冲激光沉积类金刚石膜时碳发射谱的时间分辨特性[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 815~818
- 9 Luo Le, Wang Yi, Chu Yaqiong *et al.*. Influence of nitrogen ressure on diamond-like carbon film deposited by pulsed laser and its infrared property [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(9): 0907001
罗 乐, 汪 毅, 储雅琼等. 氮气压强对脉冲激光沉积类金刚石薄膜和红外光学特性的影响[J]. *中国激光*, 2011, **38**(9): 0907001
- 10 Liu Yunyan, Cheng Chuanfu, Song Hongsheng *et al.*. Morphology analysis of ZnO:Ga thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0131003
刘云燕, 程传福, 宋洪胜等. 激光溅射沉积制备的 ZnO:Ga 薄膜表面形貌分析[J]. *光学学报*, 2011, **31**(1): 0131003
- 11 Deng Zechao, Luo Qingshan, Ding Xuecheng *et al.*. Calculation of nucleation region width of Si nano-crystal grains prepared by pulsed laser deposition with extra helium gas flow[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(10): 1007001
邓泽超, 罗青山, 丁学成等. 外加氦气流下脉冲激光沉积制备纳米硅晶粒成核区宽度的计算[J]. *中国激光*, 2011, **38**(10): 1007001
- 12 Shen Bangxing. Engineering Experimental Design [M]. Zhuozhou: Survey and Mapping Press, 1990. 96~102
沈邦兴. 工程实验设计[M]. 涿州: 测绘出版社, 1990. 96~102
- 13 B. Deepthi, Harish C. Barshilia, K. S. Rajam *et al.*. Structure, morphology and chemical composition of sputter deposited nanostructured Cr- WS_2 solid lubricant coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, **205**(2): 565~574
- 14 W. Lauwerens, J. H. Wang, J. Navratil *et al.*. Humidity resistant MoS_x films prepared by pulsed magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **131**(1-3): 216~221
- 15 J. A. Thornton. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources[J]. *Thin Solid Film*, 1978, **54**(1): 23~31
- 16 T. W. Scharf, A. Rajendran, R. Banerjee *et al.*. Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulfide (Ti- WS_2) nanocomposite thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(19): 5666~5675
- 17 S. V. Prasad, N. T. McDevitt, J. S. Zabinski. Tribology of tungsten disulfide films in humid environments; the role of a tailored metal-matrix composite substrate [J]. *Wear*, 1999, **230**(1): 24~34
- 18 B. Deepthi, Harish C. Barshilia. Mechanical and tribological properties of sputter deposited nanostructured Cr- WS_2 solid lubricant coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, **205**(7): 1937~1946