

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180213001

# 沉积温度对钢球表面含氢碳薄膜结构和摩擦学性能的影响

付宇<sup>1,2</sup>, 路阳<sup>1</sup>, 杨效田<sup>1</sup>, 王永富<sup>2</sup>, 张俊彦<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** 目前, 含有类富勒烯碳结构的氢化碳薄膜 (FL-C:H) 主要通过等离子体增强化学气相沉积技术 (PECVD) 在单晶硅表面制备。文中在碳薄膜 PECVD 沉积工艺之前, 通过额外引入原位渗氮方法在钢球表面沉积过渡层以增强薄膜与基材结合力, 从而成功制备了具有类富勒烯结构的含氢碳薄膜。通过改变钢球表面碳膜沉积时间 (30、60、90、120、150 和 180 min) 获得厚度不同、结构变化的碳膜, 进而研究碳膜的结构演变与摩擦学性能之间的关系。结果表明: FL-C:H 薄膜 PECVD 沉积工艺 (采用了比额外引入的原位渗氮工艺更低的基底偏压) 使钢基底温度随沉积时间增加而下降, 导致薄膜结构转变。碳膜结构最初为类石墨结构, 随着沉积时间的增长逐渐转变为类富勒烯结构; 沉积时间为 180 min 的碳基薄膜具有超低摩擦因数 (0.009) 和超长磨损寿命 (53 000 个周期)。

**关键词:** 超低摩擦; 含氢碳膜; 类石墨; 类富勒烯

中图分类号: TG174.444; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)04-0113-09

## Effects of Deposition Temperature on Structure and Tribological Properties of Hydrogenated Carbon Films on Steel Balls

FU Yu<sup>1,2</sup>, LU Yang<sup>1</sup>, YANG Xiao-tian<sup>1</sup>, WANG Yong-fu<sup>2</sup>, ZHANG Jun-yan<sup>2</sup>

(1. College of Materials and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract:** Currently, hydrogenated carbon films containing the fullerene-like structures (FL-C:H) are mainly prepared on single-crystal Si substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). In-situ plasma nitriding was additionally introduced prior to the PECVD process, to enhance the adhesion between the carbon films and steel substrates. The samples were prepared with different deposition times (30, 60, 90, 120, 150 and 180 min). Thickness, nanostructural evolution and tribological behavior of the coating were investigated. The results show that the FL-C:H film PECVD deposition process causes the temperature of the steel substrate to decrease as the deposition time increases (using a lower substrate bias than the extra in-situ nitriding process introduced), resulting in the structure transformation of the film. The films present a graphite-like structure at the starting stage and gradually transform into a fullerene-like structure. The films deposited for 180 min exhibit super-low friction (0.009) and superlong wear life (53 000 cycles).

**Keywords:** super-low friction; hydrogenated carbon film; graphite-like; fullerene-like

收稿日期: 2018-02-13; 修回日期: 2018-06-08

网络出版日期: 2018-07-24 13:53; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180724.1353.002.html>

通信作者: 张俊彦 (1968—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 纳米结构薄膜和纳米润滑; E-mail: zhangjunyan@licp.cas.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (中瑞: 51611530704; 中俄: 51661135022)

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation of China (NSFC-SNSF: 51611530704; NSFC-RFBR: 51661135022)

引用格式: 付宇, 路阳, 杨效田, 等. 沉积温度对钢球表面含氢碳薄膜结构和摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 113-121.

FU Y, LU Y, YANG X T, et al. Effects of deposition temperature on structure and tribological properties of hydrogenated carbon films on steel balls[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 113-121.

## 0 引言

含氢碳薄膜具有高硬度, 低磨损率, 超低摩擦因数以及良好的力学性能, 被广泛应用于机械减摩涂层领域<sup>[1-3]</sup>。受富勒烯、石墨烯和碳纳米管发现的驱动, 引入富含  $sp^2$  杂化团簇是含氢碳薄膜的研究热点。类富勒烯碳薄膜 (FL-C:H) 由弯曲和交联的石墨层构成, 具有优异的力学性能和摩擦性能<sup>[4-6]</sup>。类富勒烯排列、功能和纳米结构特征 (涉及石墨层的取向、褶皱和交联) 与宏观性能之间的关联已被详细地报道<sup>[7-8]</sup>。然而, 这种富含  $sp^2$  杂化碳薄膜在机械零部件上的应用和相关报道较少, 主要原因是薄膜寿命短和膜基结合力弱等问题没有得到有效改善。同时, 这类碳薄膜通常被用于两个滑动表面中一面。此外, 碳薄膜内富含的  $sp^2$  杂化团簇易受温度影响而发生石墨化, 导致其力学和摩擦学性能发生变化<sup>[9-10]</sup>。因此, 将该薄膜沉积在两个滑动表面上, 并考察自配对薄膜摩擦组的摩擦行为将是一个非常有意义的工作。

文中采用等离子体增强化学气相沉积 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 技术, 以甲烷和氢气为气源, 在硅片上制备类富勒烯碳结构的含氢碳薄膜 (FL-C:H)。在 PECVD 沉积工艺之前, 通过额外引入原位渗氮技术在钢球表面沉积过渡层以解决膜基结合力弱的问题。将不同沉积时间下制备的钢球表面碳薄膜与硅基底 (60 min) 碳薄膜组成摩擦配对, 考察其摩擦学性能, 分析碳薄膜的微观组织形貌和结构特性, 探讨沉积温度对钢球表面类富勒烯含氢碳薄膜结构和摩擦学性能的影响机制。

## 1 试验与方法

采用单极脉冲等离子体增强化学气相沉积方法制备薄膜。首先, 将沉积室气压抽到  $10^{-4}$  Pa, 用氩气在  $-1\ 000$  V、脉冲频率 80 kHz、占空比 80% 的条件下蚀刻直径为 5 mm 的 GCr15 轴承钢球表面。然后, 为了减少内应力提高薄膜与球面结合力, 在钢球表面使用等离子体渗氮预处理。渗氮工艺参数为: 电压  $-1\ 200$  V、脉冲频率 80 kHz、占空比 80%、氮气流量 90 mL/min、气体压力 55 Pa、渗氮时间 2 h, 最后通入分压比为 2 : 1 的甲烷和氢气作为反应气体, 在相同电源条件 ( $-1\ 000$  V, 脉冲频率为 75 kHz, 占空比为 50%) 不同沉积时

间 (30、60、90、120、150 和 180 min) 下在钢球表面制备含氢碳薄膜。因为渗氮工艺与碳薄膜沉积工艺之间存在基底偏压差异, 由等离子体的加热效应造成了钢球温度的升高, 导致钢球表面碳薄膜结构随沉积时间 (或沉积温度) 发生变化。在上述试验操作过程中, 沉积时间与衬底表面温度息息相关, 因此在控制沉积时间的基础上测得各个时间段的沉积温度, 如图 1 所示。

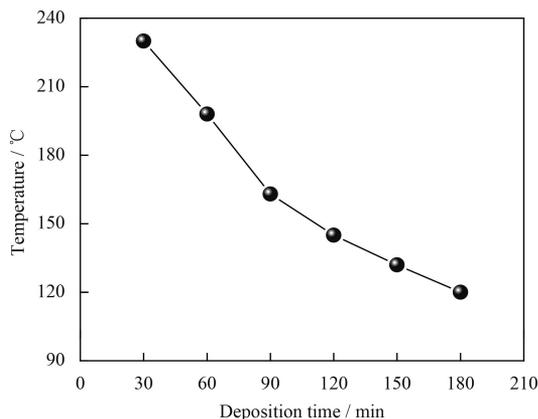


图 1 衬底表面温度随沉积时间的变化

Fig.1 Varies of substrate surface temperature as a function of deposition time

薄膜沉积完成后, 通过高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, FEI Tecnai F30, FEI, Eindhoven, Netherlands) 观察薄膜微观组织形貌。HRTEM 样品制备过程为: 首先将薄膜 (厚度为 15 nm) 镀在可溶于蒸馏水的 NaCl 单晶上, 然后用微栅将其捞出并烘干, 透射电子显微镜通过在 300 kV 电子束加速电压下获得薄膜的 HRTEM 形貌。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-6701F, Japan) 观察薄膜的断面形貌。

采用 X 射线光电子能谱仪 (Physical Electronics Inc., USA) 测定薄膜中碳元素的电子结合能。利用显微共焦拉曼光谱仪 (Jobin-Yvon HR-800, Horiba/Jobin Yvon, Longjumeau, France) 分析含氢非晶碳基薄膜的微观结构特性。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, IFS120HR, Bruker, Germany) 分析薄膜中 C-H 基团的类型。

利用纳米压痕仪 (Nano-indenter II Ti 950, Hysitron, USA) 以极小的力将金刚石针尖压入薄膜表面, 通过测试针尖在加载和卸载过程中的深度变化, 测量薄膜的硬度和弹性恢复, 此过程中

压痕深度是根据薄膜厚度的 10% 确定的。将不同沉积时间制备的钢球表面碳薄膜, 与硅基底碳薄膜 (60 min) 组成摩擦配伍对, 并采用往复式球盘摩擦磨损试验机评估薄膜摩擦配伍对的摩擦学性能。所有摩擦测试均在相对湿度 (Relative humidity, RH) 约 25%、载荷 5 N、振幅 5 mm 以及频率 5 Hz 的条件下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同沉积时间含氢碳薄膜的形貌

#### 2.1.1 断面形貌

因钢球表面薄膜厚度较难直接测量, 故通过测定硅基底碳薄膜厚度大致判定钢基底薄膜厚度。图 2 为含氢非晶碳基薄膜的断面形貌, 随着

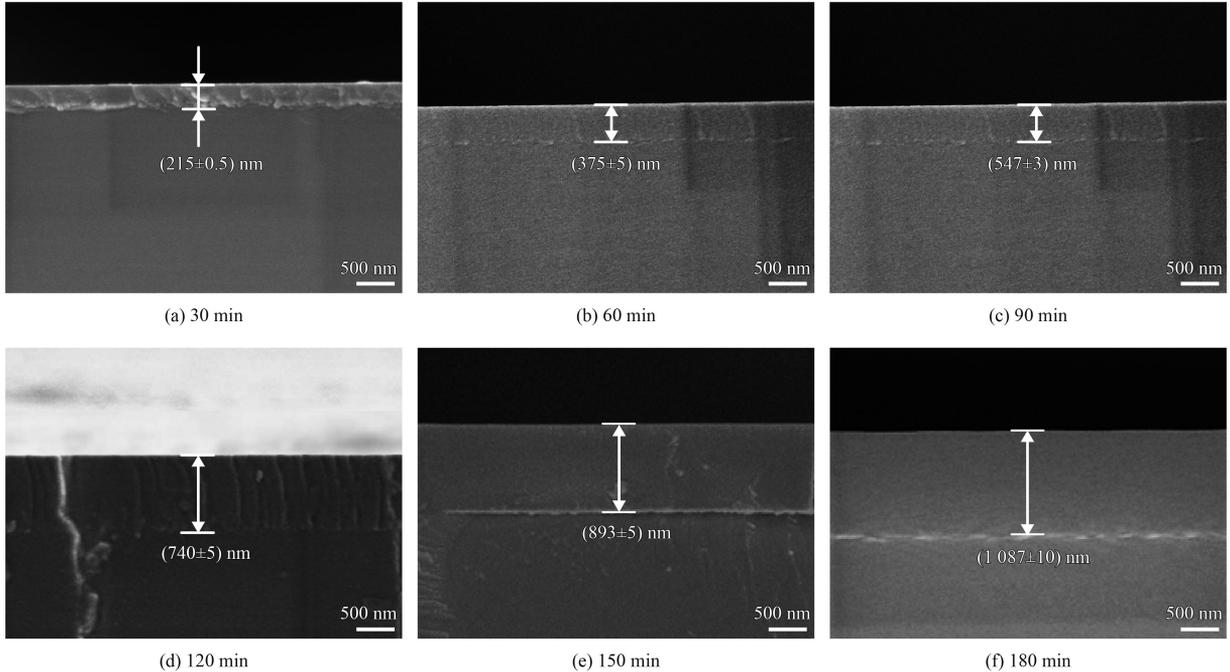


图 2 不同沉积时间下含氢碳薄膜的断面形貌

Fig.2 Cross section morphologies of the hydrogenated carbon films deposited for different times

沉积时间的增加, 薄膜厚度由  $(215 \pm 0.5)$  nm 逐渐增加到  $(1\ 087 \pm 10)$  nm; 薄膜具有较高的均匀性和致密性, 且与基底存在明显的分界面。

#### 2.1.2 HRTEM

图 3 为含氢碳薄膜的 HRTEM 形貌。碳薄膜

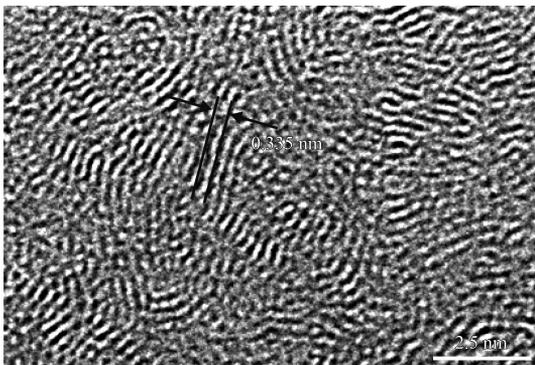


图 3 类富勒烯结构含氢碳薄膜的 HRTEM 形貌

Fig.3 HRTEM image of the hydrogenated carbon films containing fullerene-like structure

包含了大量弯曲和频繁交联的石墨层。石墨层内六重苯环簇上随机镶嵌着五元环和七元环结构, 因此产生了类似于富勒稀分子的高度弯曲结构。在下面 2.2 部分, 五元环和七元环的拉曼峰 (约  $1\ 200$  和  $1\ 470\text{ cm}^{-1}$ ) 强度逐渐增加, 证实了石墨层内奇环结构的形成。同时, 石墨层之间的间距约为  $0.335\text{ nm}$ , 与石墨 (0002) 面间距基本一致<sup>[11-12]</sup>。因此可以证明, 利用 PECVD 方法在单晶硅表面成功制备了具有类富勒烯结构的含氢碳薄膜。

### 2.2 沉积时间对钢球表面含氢碳薄膜微观结构的影响

通过将单晶硅表面制备具有类富勒烯结构碳薄膜的 PECVD 工艺和原位渗氮工艺<sup>[8]</sup>复合, 在钢球表面制备了类富勒烯结构含氢碳薄膜。因为渗氮工艺与碳薄膜沉积工艺之间存在基底偏压差异, 钢球表面碳薄膜结构随沉积时间 (或沉积温

度,如图1以及试验部分的详细阐述所示)发生变化。采用拉曼光谱区分碳基薄膜不同微观结构,是一种经常使用且非常有效的表征手段。基于无序纳米晶石墨或玻璃碳的活性振动模式,碳薄膜拉曼光谱通常分解为石墨峰(G峰)和无序诱导峰(D峰)<sup>[13-14]</sup>。G峰和D峰皆与 $sp^2$ 键合的碳簇有关,即G峰起源于所有环状和链状 $sp^2$ 碳簇的伸缩振动模式,D峰只与环状 $sp^2$ 碳簇的呼吸振动模式有关。因此,D峰与G峰强度比值 $I_D/I_G$ 是碳薄膜 $sp^2$ 碳簇含量变化的标志<sup>[15]</sup>。然而,因D峰和G峰的双峰拟合方案无法识别碳薄膜中的拓扑缺陷或纳米团簇,故对称四峰拟合方案被提出并普遍采用。四峰拟合包括六元环 $A_{1g}$ 振动模式、六元环 $E_{2g}$ 振动模式、五元环 $A_{1g}$ 振动模式和七元环 $A_{1g}$ 振动模式4个拉曼峰。其对应的拉曼峰位分别为 $1360$ 、 $1550$ 、 $1470$ 和 $1200\text{ cm}^{-1}$ <sup>[16-18]</sup>。

图4为不同沉积时间下含氢碳薄膜拉曼光谱四峰拟合结果。沉积30 min的薄膜样品出现了峰位为 $1550\text{ cm}^{-1}$ 的G峰和峰位为 $1380\text{ cm}^{-1}$ 的D峰<sup>[19]</sup>(图4(a))。对比分析图4(a)与图4(b)~(f),发现30 min薄膜的G峰明显向高波数偏移(例如:沉积180 min薄膜的G峰位置大约在 $1520\text{ cm}^{-1}$ )。

因此,沉积30 min的薄膜具有类石墨结构特征。当沉积时间从30 min增加到90 min,D峰逐渐消失,G峰从 $1550\text{ cm}^{-1}$ 下降到 $1520\text{ cm}^{-1}$ (图4(a)~(c))。

同时,由图4(b)(c)还可以观察到五元环( $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ )和七元环( $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ )峰强明显增高,这意味着碳薄膜内类石墨层中逐渐产生拓扑缺陷(如:奇环)、键角畸变,和因紊乱而导致的振动频率减弱,即类石墨簇变得越来越小且发生了弯曲。也就是说,沉积60 min和90 min的薄膜开始含有弯曲石墨层,即类富勒烯结构。当沉积时间增加至120 min,在 $1200\text{ cm}^{-1}$ 处可以观察到较为微弱的鼓峰(图4(d))。文献[19]表明该峰源于弯曲的石墨层和碳纳米洋葱结构。这意味着在120 min类富勒烯结构含量进一步增多(图4(e)),当沉积时间增加至180 min,类富勒烯结构含量稍有下降(图4(f))。

对于纯碳结构而言,在六元苯环结构边缘引入五元环和七元环会导致石墨基面弯曲。因此,从某种意义上讲,五元环和七元环比例在一定程度上可以反映碳基薄膜中类富勒烯含量的变化。文中通过四峰拟合后五元环和七元环面积比来计算其含量比。表1为不同沉积时间下类富勒烯含

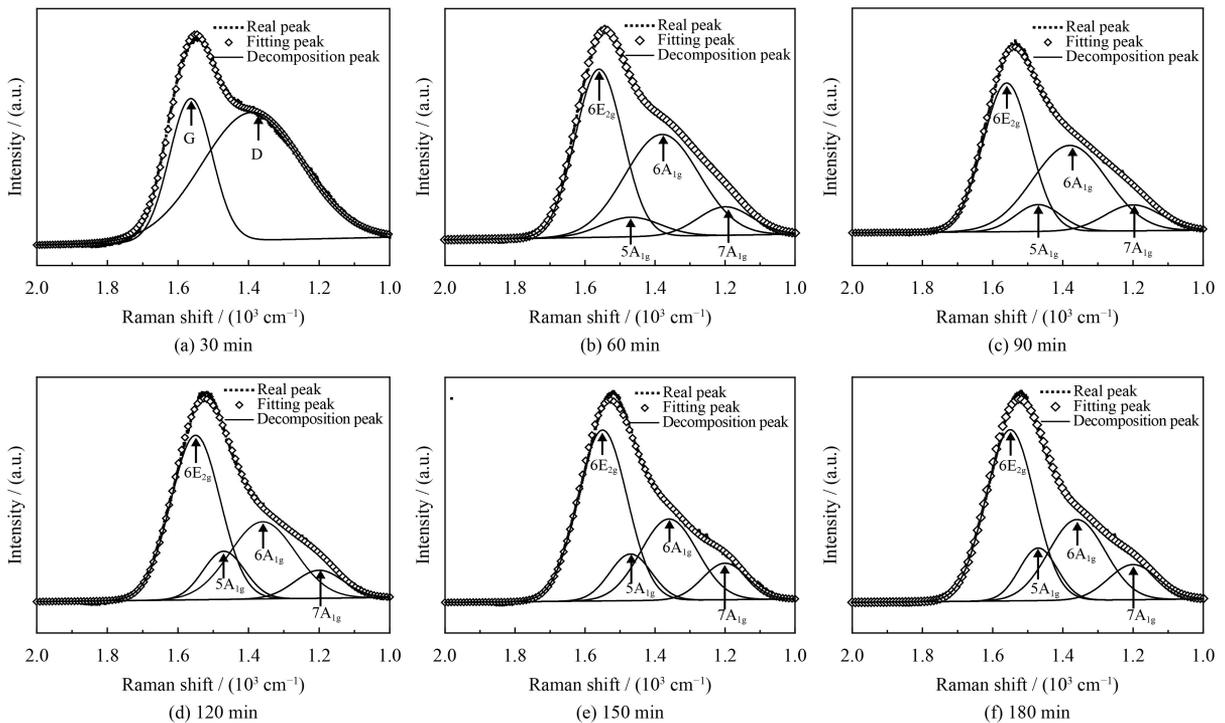


图4 不同沉积时间下含氢碳薄膜的四峰拟合拉曼光谱图

Fig.4 Four-peak fitting Raman spectra of the hydrogenated carbon films deposited for different times

表1 不同沉积时间下含氢碳薄膜五元环与七元环的含量比  
Table 1 Content ratio of pentagons and heptagons of the hydrogenated carbon films deposited for different times

Deposition time / min	30	60	90	120	150	180
Pentagons/Heptagons	-	2.57	1.82	1.34	1.03	0.99

氢碳薄膜内五元环与七元环之间含量比。如图4(a)所示,沉积时间为30 min碳薄膜不含有五元环和七元环结构,因此该薄膜无法计算获得五元环与七元环含量比。随沉积时间增加,薄膜五元环与七元环之间含量比逐渐接近1。综上所述,随沉积时间增加,钢球表面碳膜最初为类石墨结构,逐渐转变为类富勒烯结构,并最终使类富勒烯结构中五元环与七元环之间含量比接近1:1。

受拉曼光谱可见光激发源的探测深度限制(50~100 nm),拉曼光谱只反映薄膜表面性质,无法反映薄膜本体性质。为了采集薄膜样品本体性质信息,反射红外光谱被采用,以进一步核实上述结构变化。由图5可知:薄膜具有两个峰位约为1450和2950  $\text{cm}^{-1}$ 的C-H吸收峰,和一个峰位约为1600  $\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{sp}^2$ 碳混合物吸收峰<sup>[20]</sup>。沉积30、60和90 min的薄膜厚度偏薄,可探测信号较弱,导致3个样品吸收峰强度明显弱于其余样品,相应红外光谱未能反映薄膜结构演变。当沉积120和150 min,因薄膜厚度的增加,峰位约为1600  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰被明显地观察到。当沉积时间增至180 min,1600  $\text{cm}^{-1}$ 峰变弱,进一步证实了类石墨结构随沉积时间增长而逐渐消失。

X射线光电子能谱是测定碳基薄膜化学键结合能的主要手段。纯石墨的C 1s结合能为284.3 eV,

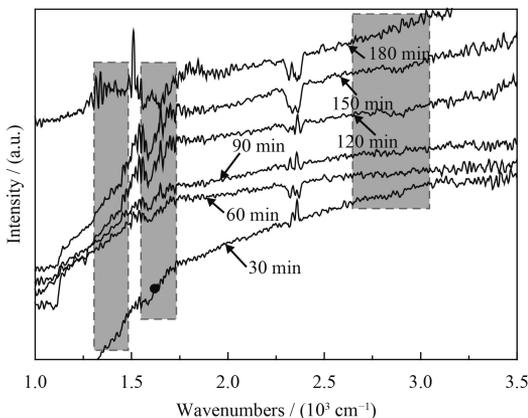


图5 不同沉积时间下含氢碳薄膜的傅里叶变换红外光谱

Fig.5 FTIR results of the hydrogenated carbon films deposited for different times

金刚石的C 1s结合能是285.3 eV。由图6所示,相比于沉积时间为60和120 min薄膜的C 1s峰位,沉积时间为180 min薄膜的C 1s峰位更接近于金刚石。上述结果表明:沉积时间为180 min薄膜具有更低的 $\text{sp}^3$ 碳含量。这归因于,随沉积时间增加,类石墨结构内石墨基平面发生弯曲和交联而形成类富勒结构,而石墨基平面是通过 $\text{sp}^3$ 键合位发生交联的<sup>[12]</sup>。

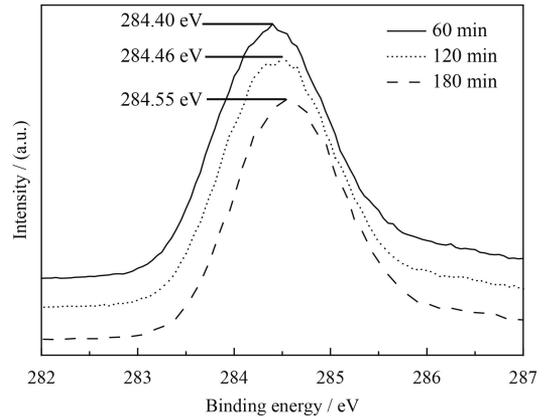


图6 不同沉积时间下含氢碳薄膜的X射线光电子能谱

Fig.6 XPS spectra of the hydrogenated carbon films deposited for different times

### 2.3 不同沉积时间含氢碳薄膜的结构演变

根据2.1和2.2的结果,钢球表面薄膜结构演变为:类石墨结构(30 min时出现,且随沉积时间增加而减少)→类富勒烯结构(逐渐增加)→类富勒烯结构(含量相对稳定)。这些结构差异可能与薄膜的沉积过程有关。为了增强碳膜与钢球表面的结合力,在氩气刻蚀结束后对钢球表面进行了原位等离子体氮化处理,正是由于等离子体的加热效应造成了钢球温度的升高。在渗氮之后或沉积碳膜之前,钢球温度约为230  $^{\circ}\text{C}$ 。通常较高的衬底温度有利于在薄膜沉积过程中形成类石墨团簇<sup>[21-22]</sup>,沉积时间30 min的薄膜样品因为较高基底温度而呈现类石墨结构特征。通常含氢碳膜内类富勒烯结构在较低基底温度下形成(基底温度约120  $^{\circ}\text{C}$ )<sup>[8,23]</sup>,其形成机理一般认为与高能粒子(尤其是氢离子)轰击诱发的高内应力有关。类富勒烯结构内奇元环的形成易导致应力弛豫。如图1所示,原位渗氮结束后因基底偏压的降低,等离子体轰击诱发温升效应变弱,即随沉积时间增加,基底温度逐渐下降,薄膜结构转变为类富勒烯结构。综合

所述, 钢球表面薄膜的结构演变可能是由渗氮后的高起始温度和高能粒子轰击所诱导的高压应力弛豫之间竞争所引起的。

## 2.4 钢球表面含氢碳薄膜的力学性能

表 2 为类富勒烯结构含氢碳薄膜的力学性能。当沉积时间从 30 min 上升到 180 min 时, 薄膜结构由类石墨结构转向类富勒烯结构, 样品的硬度和杨氏模量逐渐增加。沉积时间为 30 min 的碳薄膜具有最低的硬度 (~13.46 GPa), 而沉积时间升至 180 min 后薄膜的硬度增加到 25.66 GPa。这说明类富勒烯结构碳薄膜具有高于类石墨结构碳薄膜的硬度。通常, 类富勒烯碳材料因其高度弯曲和频繁交联石墨层结构的存在, 具有极高弹性恢复率<sup>[24-25]</sup>。随沉积时间增加 (或沉积温度下降), 薄膜结构演变将伴随薄膜弹性恢复率 ( $R$ ) 的变化。

$$R = (d_{\max} - d_{\text{res}}) / d_{\max} \quad (1)$$

其中,  $d_{\max}$  和  $d_{\text{res}}$  分别为最大加载位移和卸载后薄膜残余位移<sup>[26]</sup>。

从纳米压痕试验中载荷-位移关系可以看到, 随着沉积时间增加, 薄膜的弹性恢复率逐渐上升。通常情况下碳薄膜中  $sp^3$  含量越高, 硬度越

表 2 不同沉积时间下含氢碳薄膜的硬度, 杨氏模量和弹性回复率

Table 2 Hardness, Young's modulus and elastic recovery rate of the hydrogenated carbon films deposited for different times

Deposition time / min	Hardness / GPa	Young's modulus / GPa	Elastic recovery / %
30	13.46	58.19	74.75
60	16.80	87.38	78.08
90	20.31	142.71	84.37
120	23.58	154.82	86.46
150	24.47	161.79	86.98
180	25.66	165.03	88.54

高。有研究表明,  $sp^3$  含量并不是决定类富勒烯薄膜力学性能的关键因素。独特的类富勒烯结构也可起到关键作用<sup>[27]</sup>。另有研究表明, 氢化非晶碳膜的力学性能与  $sp^2$  键含量有关<sup>[28-29]</sup>。因此, 随着沉积时间增加, 薄膜的弹性恢复率逐渐上升, 间接地证实了 2.1 和 2.2 中薄膜结构的演变过程。

## 2.5 钢球表面含氢碳薄膜的摩擦学性能

选择沉积时间为 60 min 硅基底薄膜作为摩擦对偶件, 与不同沉积时间 (0、30、60、90、120、150 和 180 min) 镀有含氢碳膜的钢球组成摩擦配对, 考察其摩擦学性能。图 7 为摩擦配伍对的

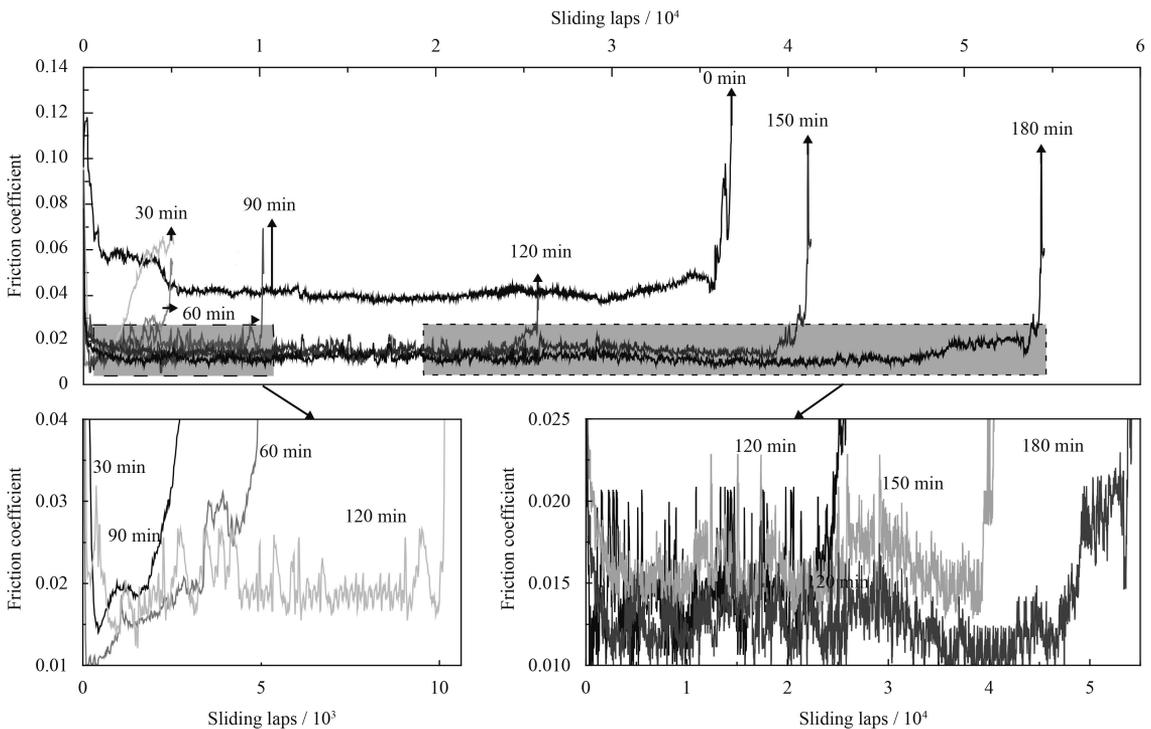


图 7 不同沉积时间下含氢碳薄膜的摩擦因数

Fig.7 Friction coefficient of the hydrogenated carbon films deposited for different times

摩擦因数与耐磨损寿命图。由图7可见: 沉积时间不同, 钢球薄膜的磨损寿命有明显差异 (沉积30 min的薄膜在 $2 \times 10^3$ 圈被磨穿; 沉积60 min的薄膜在 $3 \times 10^3$ 圈被磨穿; 沉积90 min的薄膜在 $1 \times 10^4$ 圈被磨穿; 沉积120 min的薄膜在 $2.5 \times 10^4$ 圈被磨穿; 沉积150 min的薄膜在 $3.8 \times 10^4$ 圈被磨穿; 沉积180 min的薄膜在 $5.3 \times 10^4$ 圈被磨穿)。沉积180 min的薄膜寿命最长且摩擦因数最低( $\sim 0.009$ )。以图7中180 min的摩擦曲线为例, 该曲线中 $5 \times 10^3$ 个周期之前为跑合磨损阶段;  $(0.5 \sim 4.8) \times 10^4$ 为稳定磨损阶段; 后续一直到摩擦失效为急剧磨损阶段。

依据磨损寿命柱状图8, 薄膜沉积时间影响了钢球薄膜的耐磨损寿命。随着沉积时间增加碳薄膜逐渐变厚, 其耐磨损寿命随之增加, 例如, 60 min薄膜寿命为 $3 \times 10^3$ 圈, 而180 min薄膜寿命是 $5.3 \times 10^4$ 圈。薄膜寿命增加可归因于薄膜厚度增加以及由结构变化所引发薄膜硬度和弹性恢复率的变化。通常类富勒烯结构含氢碳薄膜能实现极低摩擦因数和磨损率。伴随碳薄膜内类富勒烯结构元素增加, 薄膜的摩擦因数和磨损寿命有着显著改善。由此可得, 类富勒烯结构对磨是在大气条件下实现超低摩擦的有效途径。另外, 沉积时间为180 min薄膜具有最长寿命, 这可能与类富

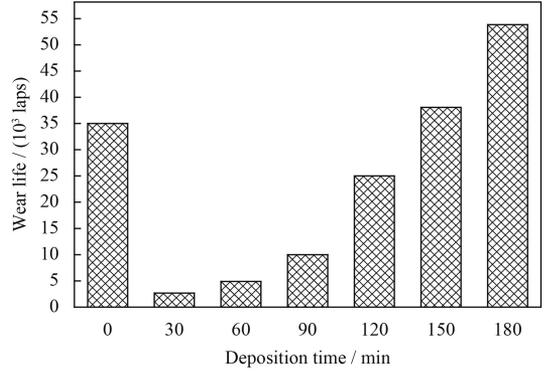


图8 不同沉积时间下含氢碳薄膜耐磨损寿命与沉积时间的关系  
Fig.8 Relationships between wear life and deposition times of the hydrogenated carbon films deposited for different times

勒烯的微观结构有关。依据2.2部分拉曼光谱高斯拟合结果, 180 min时五元环与七元环之间含量比近似为1。由此可提出一个设想, 五元环与七元环之间比值近似为1:1的类富勒烯结构含氢碳薄膜具有最佳的摩擦学性能。

采用拉曼光谱进一步分析镀膜钢球 (沉积时间为60、120和180 min) 与硅基底薄膜 (60 min) 所组成摩擦组的界面结构变化 (图9)。对于薄膜摩擦副而言, 初始表面常被富碳层快速覆盖, 且在摩擦过程中历经重复的应变和热效应, 从而会引发结构转变, 因此磨斑具有相当高的研究价值。且

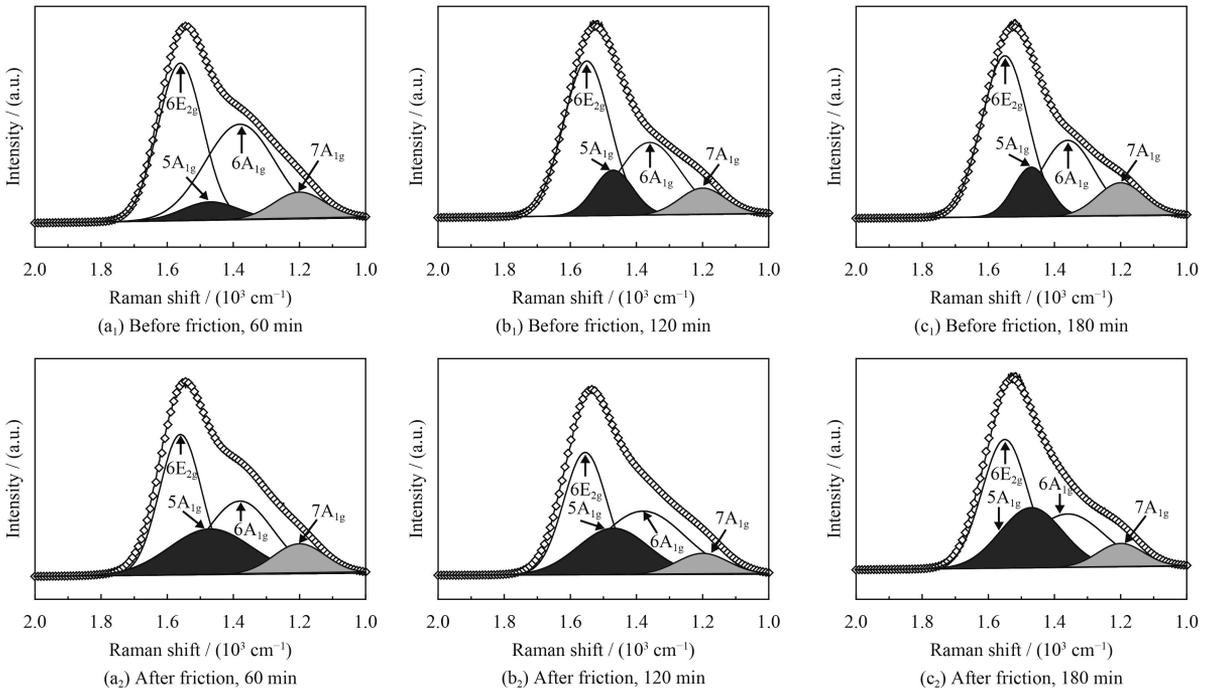


图9 不同沉积时间钢球碳膜摩擦前后的拉曼光谱

Fig.9 Raman spectra of the spherical membrane before and after rubbing deposited for different times

沉积时间为 60、120 以及 180 min 的薄膜在摩擦后均出现奇环含量高于原始薄膜的现象。磨斑处较高的奇环含量表明类富勒烯结构在摩擦界面处进一步形成。另外,含有高含量类富勒烯结构的摩擦副都具有超低摩擦因数。因此碳膜中类富勒烯结构和奇环含量比可能是产生超低摩擦的原因。这与之前摩擦原位诱导薄膜滑动表面类富勒烯结构含量提升的超低摩擦机制相一致<sup>[12, 30]</sup>。

## 4 结 论

通过在制备类富勒烯结构碳薄膜 PECVD 工艺基础上额外引入原位渗氮技术,在钢球表面成功制备了不同沉积时间(原位渗氮结束后因基底偏压的降低,由等离子体轰击诱发温升效应变弱,沉积温度随沉积时间逐渐下降)下类富勒烯结构含氢碳薄膜,考察了其力学性能、摩擦学性能和纳米结构演变。

薄膜初始沉积阶段结构为类石墨结构(30 min),之后逐渐转变为类富勒烯结构。这种结构差异可能是由于钢基体上额外附加的氮化预处理导致基体温度过高(高于薄膜沉积的温度)和薄膜沉积中粒子轰击引起的应力驰豫之间竞争所引起的。

沉积时间为 180 min 的类富勒烯结构含氢碳薄膜具有超低的摩擦因数( $\sim 0.009$ )和超长的磨损寿命( $\sim 53\ 000$  个周期)。其超低摩擦行为可归因于随沉积时间增加(或沉积温度降低)钢球表面碳薄膜内类富勒烯结构含量增加,以及摩擦界面类富勒烯结构含量进一步提升。

## 参考文献

[1] ERDEMIR A. Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films[J]. *Tribology International*, 2004, 37(11-12): 1005-1012.

[2] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science and Engineering R Reports*, 2002, 37(4-6): 129-281.

[3] LETTINGTON A H. Applications of diamond-like carbon thin films[J]. *Thin Film Diamond*, 1993, 342(1664): 287-296.

[4] WANG Z, WANG C B, ZHANG B, et al. Ultralow friction behaviors of hydrogenated fullerene-like carbon films: effect of normal load and surface tribochemistry[J]. *Tribology Letters*, 2011, 41(3): 607-615.

[5] WANG P, WANG X, ZHANG B, et al. Structural, mechan-

ical and tribological behavior of fullerene-like carbon film[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(21): 5938-5943.

[6] JI L, LI H, ZHAO F, et al. Fullerene-like hydrogenated carbon films with super-low friction and wear, and low sensitivity to environment[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2009, 43(1): 015404-015408.

[7] WANG C, YANG S, WANG Q, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(22): 225709-225712.

[8] WANG Y, WANG Y, ZHANG X, et al. Hydrogenated amorphous carbon films on steel balls and Si substrates: Nanostructural evolutions and their triggering tribological behaviors[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 586-593.

[9] CHHOWALLA M, FERRARI A C, ROBERTSON J, et al. Evolution of  $sp^3$  bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(11): 1419-1421.

[10] WANG Y, GAO K, SHI J, et al. Bond topography and nanostructure of hydrogenated fullerene-like carbon films: A comparative study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 660: 160-163.

[11] WANG Y, GUO J, GAO K, et al. Understanding the ultralow friction behavior of hydrogenated fullerene-like carbon films grown with different flow rates of hydrogen gas[J]. *Carbon*, 2014, 77: 518-524.

[12] WANG Z, ZHANG J. Deposition of hard elastic hydrogenated fullerenelike carbon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): 103303-103306.

[13] FERRARI A C, BONACCORSO F, FAL'KO V, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(11): 4598-4810.

[14] SUPUR M, SMITH S R, MCCREERY R L. Characterization of growth patterns of nanoscale organic films on carbon electrodes by surface enhanced raman spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(12): 6463-6471.

[15] FERRARI A C, BASKO D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 235-246.

[16] LEJEUNE M, BENLAHSEN M, BOUZERAR R. Stress and structural relaxation in amorphous hydrogenated carbon films[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(3): 344-346.

[17] WANG Y, GUO J, ZHANG J, et al. Ultralow friction regime from the in situ production of a richer fullerene-like nanostructured carbon in sliding contact[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(129): 106476-106484.

- [18] WANG Y, LING X, WANG Y, et al. The tribological behaviors between fullerene-like hydrogenated carbon films produced on Si substrates, steel and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls[J]. *Tribology International*, 2017, 115: 518-524.
- [19] 王永军, 李红轩, 吉利, 等. 非平衡磁控溅射沉积类石墨碳膜结构及其摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(3): 17-22.  
WANG Y J, LI H X, JI L, et al. Microstructure and tribological properties of graphite-like carbon film prepared by unbalanced magnetron sputtering[J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(3): 17-22 (in Chinese).
- [20] WANG Y, GAO K, WANG Q, et al. The correlation between nano-hardness and elasticity and fullerene-like clusters in hydrogenated amorphous carbon films[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 692: 258-263.
- [21] QIAN J, PANTEA C, HUANG J, et al. Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure-high temperature[J]. *Carbon*, 2004, 42(12-13): 2691-2697.
- [22] ROUHANI M, HONG F C N, JENG Y R. In situ high temperature characterization of diamond-like carbon films[J]. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 2018, 5(6): 1307-1313.
- [23] GRIFFITHS C A, REES A, KERTON R M, et al. Temperature effects on DLC coated micro moulds[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 307: 28-37.
- [24] HULTMAN L, NEIDHARDT J, HELLGREN N, et al. Fullerene-like carbon nitride: A resilient coating material[J]. *Materials Research Society Bulletin*, 2003, 28(3): 194-202.
- [25] WANG Q, WANG C, WANG Z, et al. Fullerene nanostructure-induced excellent mechanical properties in hydrogenated amorphous carbon[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(14): 141902-141904.
- [26] ZHENG W T, SJÖSTRÖM H, IVANOV I, et al. Reactive magnetron sputter deposited CN<sub>x</sub>: Effects of N<sub>2</sub> pressure and growth temperature on film composition, bonding, and microstructure[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, & Films*, 1996, 14(5): 2696-2701.
- [27] 刘广桥, 董丽梅, 张俊彦. 类富勒烯/非晶多层碳膜的制备及性能[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(1): 51-57.  
LIU G Q, DONG L M, ZHANG J Y, et al. Preparation and properties of fullerene-like/amorphous multilayer carbon-based film[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(1): 51-57 (in Chinese).
- [28] RYBACHUK M, BELL J M. The effect of sp<sup>2</sup> fraction and bonding disorder on micro-mechanical and electronic properties of a-C:H films[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(20-21): 7855-7860.
- [29] 吴艳霞, 李红轩, 吉利, 等. 真空中不同转速和对偶对 a-C:H 膜摩擦学性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2012, 25(6): 90-95.  
WU Y X, LI H X, JI L, et al. Effect of rotational speeds and mated balls on the vacuum tribological properties of a-C:H film[J]. *China Surface Engineering*, 2012, 25(6): 90-95 (in Chinese).
- [30] WANG Y, GAO K, ZHANG J. Structure, mechanical, and frictional properties of hydrogenated fullerene-like amorphous carbon film prepared by direct current plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(4): 045303-045309.

(责任编辑: 黄艳斐)