

表面摩擦磨损与润滑

# 类富勒烯薄膜的载荷依赖摩擦滞后行为研究

杨保平<sup>1</sup>, 薛勇<sup>1,2</sup>, 张斌<sup>2</sup>, 王永富<sup>2</sup>, 王兆龙<sup>1,2</sup>, 张俊彦<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 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:** **目的** 研究类富勒烯薄膜 (FL-C:H) 的载荷相关性摩擦滞后行为。**方法** 采用直流等离子体化学气相沉积技术 (DC-PECVD) 在硅基底上制备了 FL-C:H 薄膜, 通过场发射扫描电镜 (FE-SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 和拉曼光谱仪分别表征了薄膜的厚度、元素结合能状态以及微观结构, 利用纳米压痕仪测定了薄膜的硬度及弹性恢复, 借助往复摩擦磨损试验机考察了不同频率时变载荷条件下的摩擦滞后行为。**结果** 以 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 为前驱体制备的 FL-C:H 薄膜具有良好的机械性能, 硬度和弹性模量分别为 23.42 GPa 和 162.27 GPa, 弹性恢复高达~82%。所制备薄膜与 GCr15 球配偶摩擦时, 表现出良好的摩擦学性能, 在循环载荷条件下表现出摩擦滞后行为。**结论** FL-C:H 薄膜在循环载荷条件下的摩擦滞后现象与所对应的频率有关。主要是由于大气环境下, 摩擦界面处 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 吸附造成氧化反应和磨损的共同作用。

**关键词:** 类富勒烯薄膜; 力学性能; 循环载荷; 摩擦滞后; 吸附; 氧化反应

中图分类号: TG174.45 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)00-0107-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.017

## Load-dependent Friction Hysteretic Behaviors of Fullerene-like Films

YANG Bao-ping<sup>1</sup>, XUE Yong<sup>1,2</sup>, ZHANG Bin<sup>2</sup>, WANG Yong-fu<sup>2</sup>, WANG Zhao-long<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun-yan<sup>2</sup>

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

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the load-dependent friction hysteretic behavior of fullerene-like films (FL-C:H). The FL-C:H films were prepared on silicon substrate by direct current plasma enhanced chemical vapor deposition (DC-PECVD) technique. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Raman spectroscopy were used to characterize the film thickness, element binding energy state and microstructure, respectively. The mechanical properties (hardness and elastic recovery) and friction hysteretic behaviors of the films were investigated with a Nano-indenter and a reciprocating friction and wear tester at different frequencies under the changing loads. Results showed that the FL-C:H films prepared with CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> as the precursor had good mechanical properties, with the hardness and elastic modulus up to 23.42 GPa and 162.27 GPa, respectively.

收稿日期: 2017-04-05; 修订日期: 2017-05-10

Received: 2017-04-05; Revised: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51205383); 甘肃省自然科学基金 (1501RJZA012); 中国科学院“西部之光”; 中国科学院“青年促进会” (2017459); 重庆大学机械传动国家重点实验室开放课题 (SKLMT-KFKT-201402)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51205383), Gansu Provincial Natural Science Foundation, China (1501RJZA012), "Western Light" of Chinese Academy of Sciences, China, "Youth Association" of Chinese Academy of Sciences, China (2017459), Open Topics of State Key Laboratory of Mechanical Transmission of Chongqing University, China (SKLMT-KFKT-201402).

作者简介: 杨保平 (1968—), 男, 硕士, 主要研究方向为纳米润滑材料。

**Biography:** YANG Bao-ping (1968—), Male, Master, Research focus: nano-lubricated materials.

通讯作者: 张俊彦 (1968—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为纳米润滑材料。

**Corresponding author:** ZHANG Jun-yan (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: nano-lubricated materials.

The elastic recovery was as high as ~82%. Furthermore, for friction with the GCr15 ball as a dual, the FL-C:H films showed good tribological properties, and there was friction hysteretic phenomenon under the cyclic loading. The friction hysteretic phenomenon of the FL-C:H films under the cyclic loading is related to the corresponding frequency. The main reason for this phenomenon is the synergistic effect of oxidation reaction and wear caused by the adsorption of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> at the frictional interface in the atmospheric environment.

**KEY WORDS:** fullerene-like films; mechanical properties; cyclic loading; friction hysteresis; adsorption; oxidation reaction

近年来,制备具有特殊纳米结构、低环境敏感性和极低摩擦系数的碳基薄膜成为固体润滑材料研究的前沿之一,如石墨烯复合碳薄膜、类富勒烯含氢碳薄膜等<sup>[1-4]</sup>。Ali等人对具有超滑性能含氢碳薄膜的报道,引发了制备超滑固体薄膜的“超滑热”<sup>[5]</sup>。然而制备的碳薄膜在空气中会受到水、氧气等的影响,进而影响其超滑性。为了解决这一问题,张俊彦等基于富勒烯特殊结构的斥水和高弹性性能,设计制备了具有类富勒烯结构的含氢碳薄膜,在大气环境下表现出超滑性能,并进一步揭示在微观尺度下的超滑机制——宏观尺度非共度微滚动模型<sup>[6-8]</sup>。

虽然在超滑方面取得了一些研究进展,但是大气下的超滑只能在湿度 35%以下的环境下表现出来。如何进一步拓展超滑薄膜的应用空间和范围,有必要对类富勒烯含氢碳薄膜在高湿度下的摩擦学性能进行研究,以揭示摩擦系数升高的机制和行为。鉴于此,本文主要对湿度为 50%左右大气下的类富勒烯含氢碳薄膜摩擦学性能进行了研究,考察了在频率、载荷变化下的摩擦系数行为,研究了在不同频率下摩擦力和摩擦系数随载荷变化的滞后行为。研究结果有助于理解在高湿度下类富勒烯含氢碳薄膜“超滑”行为抑制机制,为设计更好的超滑碳薄膜提供新思路。

## 1 试验

### 1.1 薄膜制备

以CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>为前躯体,采用直流等离子体化学气相沉积技术在单晶硅(100)基底表面制备厚度为~850 nm的FL-C:H薄膜。沉积之前先将裁好的硅片依次用丙酮、乙醇超声清洗10 min, N<sub>2</sub>吹干,备用。再将PECVD真空腔体在氩气(Ar)等离子体中清洗30 min,随后将先前清洗的硅片放置到真空腔体,抽真空至10<sup>-4</sup> Pa时,采用Ar等离子体在压强为6.5~7 Pa、偏压为-1000 V条件下轰击清洗10 min,以除去单晶硅表面污染物。最后通入CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>混合气体(压力比1:2),沉积气压控制在~15 Pa,直流偏压为-800 V,沉积时间为230 min。

### 1.2 薄膜表征

利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL)对所制备FL-C:H薄膜的断面厚度进行表征。采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, FEI Tecnai F30)和激光拉曼光谱仪(LABRAM HR-800)对FL-C:H薄膜的微观结构进行表征,其中拉曼光谱的激发波长为532 nm(2.3 eV),为了避免激光照射样品时产生热效应,激光能量密度控制在0.5 MW/m<sup>2</sup>,波数范围为800~2000 cm<sup>-1</sup>。利用X射线光电子能谱(XPS, PHI-5702)测定FL-C:H薄膜表面原子组成及其结合能。通过纳米压痕仪(Hysitron TI 950 TriboIndenter)测定薄膜的硬度及弹性恢复,要求最大压入深度不超过所制备薄膜的10%,试验过程控制最大压入深度在50 nm。

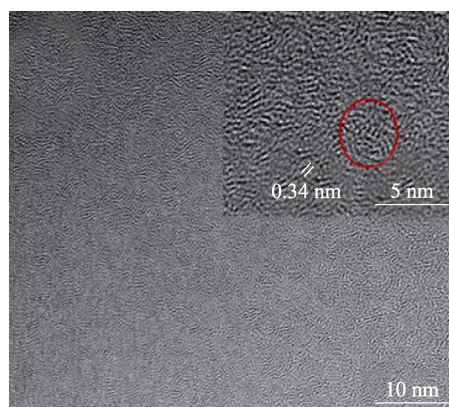
借助往复摩擦磨损试验机(MFT-R4000)考察了FL-C:H薄膜在不同频率时变载荷条件下的摩擦滞后行为,摩擦对偶件为GCr15球( $\phi=5$  mm),测试载荷为循环载荷5—30—5 N,振幅为2.5 mm,频率为1、2、4、6 Hz,测试温度为22~25 °C,测试湿度为~50%。

## 2 结果及分析

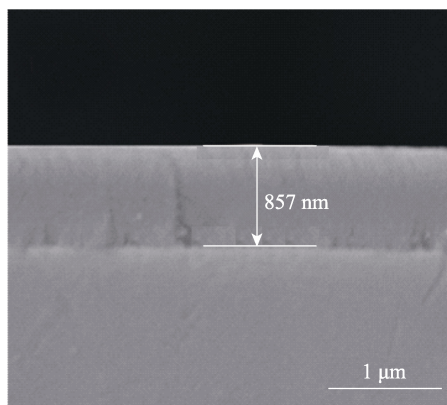
### 2.1 FL-C:H 薄膜的微观结构

图1a给出了所制备薄膜的HRTEM形貌。图中不同曲率半径弯曲片段相互挤压、铰链,形成“指纹”状结构,并均匀镶嵌在非晶结构中,这些弯曲片段的层间距为0.34 nm,与石墨的(002)晶面对应,弯曲片段的形成说明所制备薄膜中存在奇元环,进而形成类似于富勒烯C<sub>60</sub>分子的结构<sup>[8-10]</sup>。图1b给出了所制备薄膜断面的SEM图,从图可以得出FL-C:H薄膜的厚度为~857 nm。

拉曼光谱作为一种常用的无损表征手段,常被用来区分碳膜微观结构。图2给出了所制备FL-C:H薄膜的Raman光谱,通常无定型碳膜的Raman光谱主要包含位于~1380 cm<sup>-1</sup>的D峰以及位于~1560 cm<sup>-1</sup>的G峰<sup>[11]</sup>。对于FL-C:H薄膜而言,不仅包含非晶结构,同时还有类富勒烯结构的片段镶嵌在非晶结构中。



a 表面 (HRTEM)



b 断面 (SEM)

图1 FL-C:H薄膜微观形貌

Fig.1 FL-C:H films' microtopography: a) surface, b) section

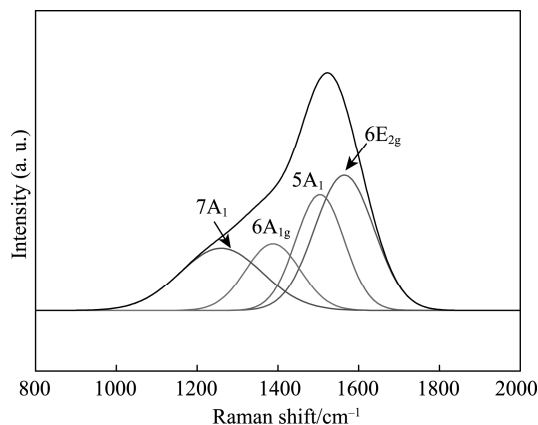


图2 FL-C:H 薄膜 Raman 光谱图

Fig.2 The Raman spectra of the FL-C:H films

同时,除了包含六元环之外,还包含五、七元环。因此,FL-C:H 薄膜 Raman 光谱还包含表征五、七元环结构的特征峰,分别为 $\sim 1500$ 、 $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$  [8,12,13]。基于此,在  $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  将 FL-C:H 薄膜 Raman 光谱分解为四个不同的峰,依次为 $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$  ( $7A_1$ )、 $\sim 1388 \text{ cm}^{-1}$  ( $6A_{1g}$ )、 $\sim 1504 \text{ cm}^{-1}$  ( $5A_1$ ) 以及 $\sim 1564 \text{ cm}^{-1}$  ( $6E_{2g}$ ),分别表征七元环、六元环、五元环的呼吸震动模式以及六元环的伸缩震动模式。其中, $7A_1$ ,  $5A_1$  用来表征 FL-C:H 薄膜中的类富勒烯结构,与 HRTEM 分析结果一致。通过  $7A_1$ 、 $5A_1$  分峰面积比 FL-C:H 薄

膜 Raman 图谱总面积,计算得出 FL-C:H 薄膜中七元环、五元环的含量分别为 22.9% 和 25.1% [14]。

XPS 利用 X 射线作为激发源,通过分析样品发射出来的具有特征能量的电子,实现样品化学成分及其对应束缚能的分析,能够提供原子间的键合状态,对样品无损坏,是目前最有效的薄膜成分分析技术之一 [15]。图 3 为 FL-C:H 薄膜 C1s 的 XPS 谱图,可以看出,FL-C:H 薄膜的 C1s 谱峰位于 284.7 eV。与纯石墨 ( $sp^2$ , 284.3 eV) 和金刚石 ( $sp^3$ , 285.3 eV) 的 C1s 谱峰相比,FL-C:H 薄膜的 C1s 谱峰更接近于纯石墨 C1s 谱峰,说明 FL-C:H 薄膜中的  $sp^2$  含量高于  $sp^3$  含量 [16]。通过 Gaussian 拟合,可以将 FL-C:H 薄膜的 C1s 图谱分解为三个不同区间,束缚能由低向高依次为薄膜中的  $sp^2$  杂化碳 (284.6 eV)、 $sp^3$  杂化碳 (285.1 eV) 以及表面 C—O 吸附 (286.1 eV),将拟合出的  $sp^2$ 、 $sp^3$  分面积与 C1s 图谱总面积作比,即可得到 FL-C:H 薄膜中  $sp^2$  杂化碳和  $sp^3$  杂化碳的含量分别为 41.3% 和 32.0% [10]。

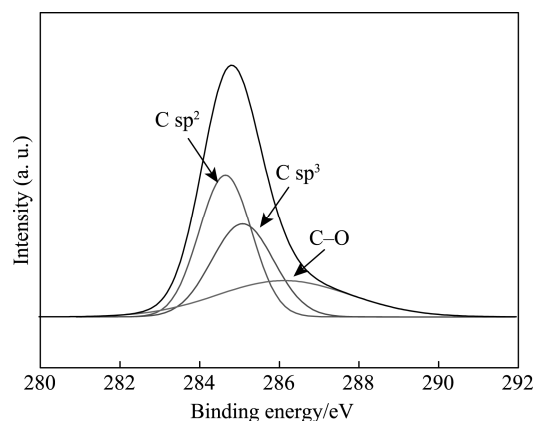


图3 FL-C:H薄膜原始表面C1s的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra for C1s on the original surface of the FL-C:H films

## 2.2 FL-C:H 薄膜的力学性能

薄膜力学性能好坏对其应用至关重要,而纳米压痕技术是最简单、最常用的力学性能测试方法之一,可以在纳米尺度上测量薄膜的载荷-位移曲线、弹性模量和硬度等。图 4 给出了 FL-C:H 薄膜的纳米压入加载-卸载曲线。从测试结果可以得出,所制备 FL-C:H 薄膜的硬度和弹性模量分别为 23.42 GPa 和 162.27 GPa。同时,FL-C:H 薄膜具有优异的弹性性能,其弹性恢复  $R$  计算公式见式 (1) [17]。

$$R = \frac{d_{\max} - d_{\text{res}}}{d_{\max}} \times 100\% = \frac{d_{\text{elastic}}}{d_{\max}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $d_{\max}$ 和 $d_{\text{res}}$ 分别表示加载最大时的最大位移和卸载后的残余位移。通过计算可以得出所制备 FL-C:H 薄膜的弹性恢复系数为 $\sim 82\%$ 。

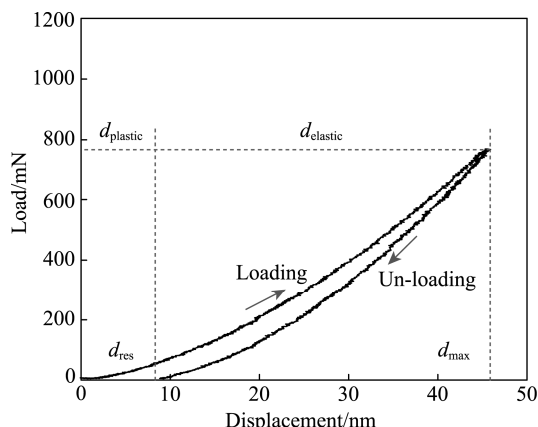


图4 FL-C:H薄膜的纳米压入加载-卸载曲线图  
Fig.4 The nanoindented load-unloading curves of the FL-C:H films

## 2.3 FL-C:H 薄膜的摩擦性能及摩擦滞后行为

图 5a、5b 分别给出了以 GCr15 球为对偶时, 所制备 FL-C:H 薄膜在循环载荷 (加载过程 5—30 N, 卸载过程 30—5 N)、不同频率下的摩擦力 ( $F$ ) 和摩擦系数 (COF) 与对应时间关系曲线。由图可知, 在同一频率条件下, 整个摩擦过程中的摩擦力、摩擦系

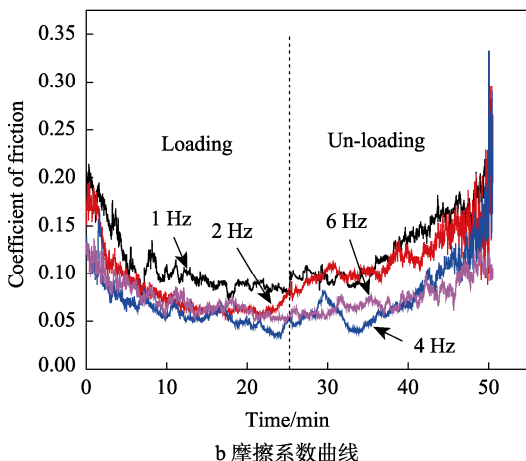
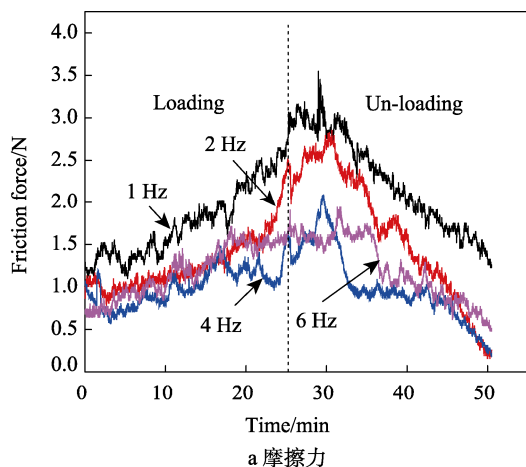


图5 FL-C:H 薄膜的摩擦力和摩擦系数曲线  
Fig.5 The curves of friction force (a) and coefficient of friction (b) of FL-C:H films

数都表现出载荷依赖性。摩擦力与载荷呈正相关性 (载荷增大, 摩擦力增大; 载荷减小, 摩擦力减小), 而摩擦系数与载荷呈负相关性 (载荷增大, 摩擦系数减小; 载荷减小, 摩擦系数增大)。在同一载荷 (5—30—5 N) 条件下, 摩擦力、摩擦系数随频率增加均表现为先降低再增加的趋势 ( $F_{1\text{ Hz}} > F_{2\text{ Hz}} > F_{6\text{ Hz}} > F_{4\text{ Hz}}$ ,  $\text{COF}_{1\text{ Hz}} > \text{COF}_{2\text{ Hz}} > \text{COF}_{6\text{ Hz}} > \text{COF}_{4\text{ Hz}}$ )。

为了进一步探究摩擦过程中是否存在滞后行为, 分别对摩擦力-载荷以及摩擦系数-载荷的相关性进行了探讨。由图可知, 当频率为 1 Hz 时, 卸载时的摩擦力、摩擦系数分别大于加载时的摩擦力、摩擦系数, 存在明显的摩擦滞后现象 (见图 6a、6b); 当频率为 2 Hz 时, 情况与频率为 1 Hz 时的一致 (见图 6c、6d); 而当频率为 4 Hz 时, 卸载时的摩擦力、摩擦系数与加载时的摩擦力、摩擦系数交替变化, 部分区域存在摩擦滞后现象 (见图 6e、6f); 当频率为 6 Hz 时, 卸载时的摩擦力、摩擦系数近似等于加载时的摩擦力、摩擦系数, 不存在摩擦滞后现象 (见图 6g、6h)。

对于含氢碳膜而言, 大气环境, 尤其是较高湿度条件下, 摩擦过程中会发生严重的摩擦化学反应 (主要是氧化反应), 因而造成高摩擦。Chen<sup>[18]</sup>研究了高湿度条件下含氢碳膜 (类金刚石薄膜 DLC) 的摩擦化学反应, 认为 DLC 薄膜的摩擦化学反应主要是摩擦力剪切作用下的氧化反应。随后 Wang 等人<sup>[19]</sup>研究了湿度条件下 FL-C:H 薄膜的摩擦学性能, 发现在湿度条件下, FL-C:H 薄膜同样存在氧化反应。为了研究 FL-C:H 薄膜摩擦滞后行为是否也是由氧化造成的, 借助背散射 SEM 对磨痕元素进行分析, 图 7 给出了相同载荷 (循环载荷 5—30—5 N)、相同时间 (50 min), 不同频率 (1、2、4、6 Hz) 对应的磨痕背散射扫描电镜图 (O 的 EDS 图)。从图可以看出, 随着频率的增加, 摩擦界面处 O 的含量增多。这是由于在低频时, 往复周期长, 相同时间内摩擦界面暴露时间比较长, 水分子和氧分子有足够的时间吸附在摩擦界面 (吸附模型见图 8), 在钢球的催化作用下加速界面处薄膜的氧化, 毛细管力会增加摩擦力, 因而在卸载时摩擦系数会增加。相反, 当频率足够快时, 尽管钢球催化氧化作用依然存在, 但是水分子和氧分子吸附较少或来不及吸附, 所以加、卸载时的摩擦力、摩擦系数能重合到一起。

相同时间内, 不同频率条件下对应的路程不同, 为了研究摩擦滞后与路程的关系, 以 6 Hz 所对应的路程为基准, 对低频率条件进行同路程摩擦实验, 发现相同循环载荷条件下, 依然存在明显摩擦滞后现象 (以 2 Hz 为例, 见图 9)。对比具有相同路程的图 6g、6h 与图 9, 发现相同路程对应的滞后现象不同, 这说明摩擦滞后不是路程不同引起的。当路程、载荷相同时, 不同频率条件对应的磨损相近 (理论上相同), 磨损对摩擦滞后的贡献也近似相同。摩擦界面暴露时间不同 (水分子和氧分子的吸附不同), 氧化程度不

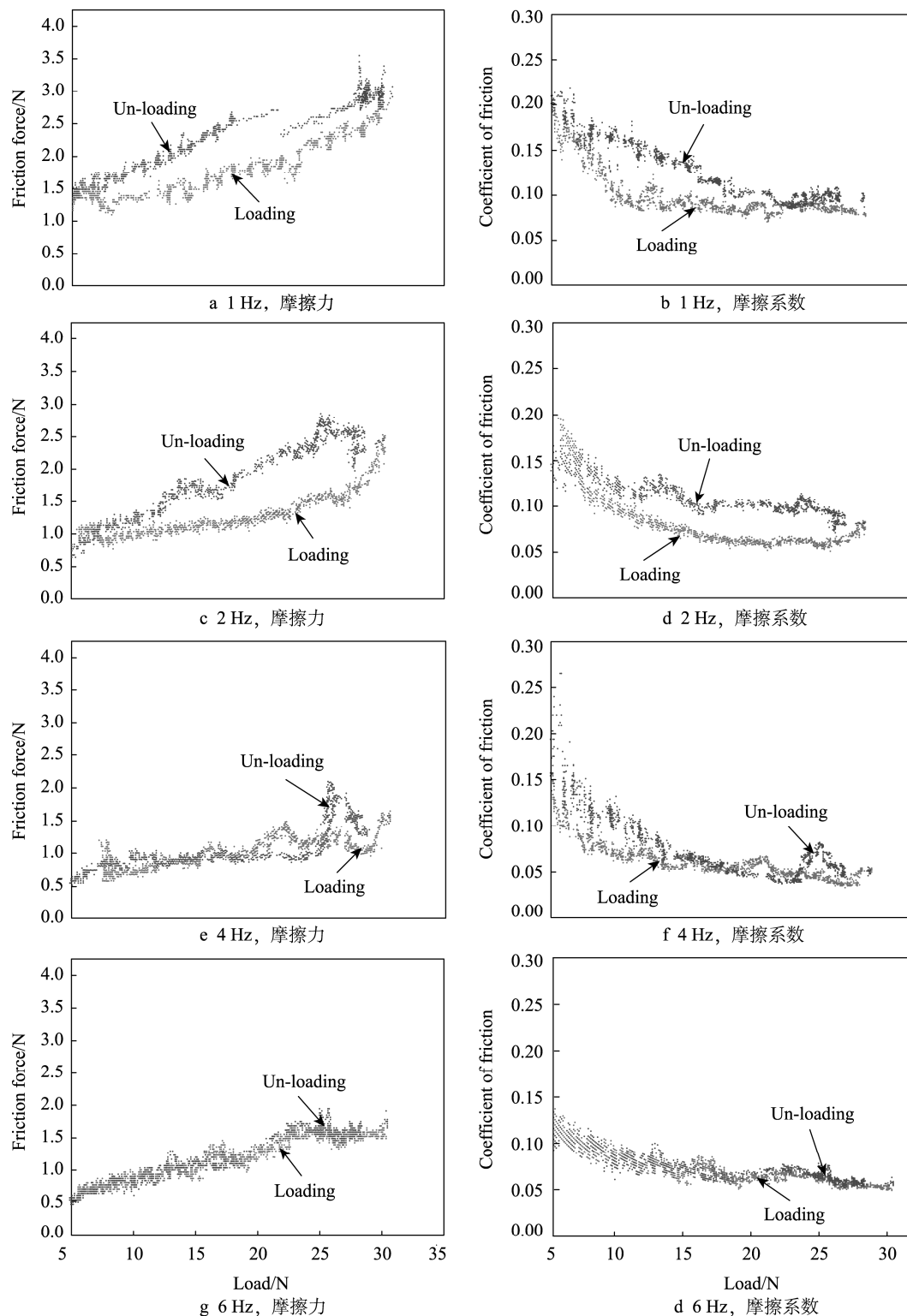


图 6 FL-C:H 薄膜的摩擦力和摩擦系数随载荷变化曲线

Fig.6 The curves of friction force and coefficient of friction changing with the load: a) 1 Hz, friction force, b) 1 Hz, coefficient of friction, c) 2 Hz, friction force, d) 2 Hz, coefficient of friction, e) 4 Hz, friction force, f) 4 Hz, coefficient of friction, g) 6 Hz, friction force, h) 6 Hz, coefficient of friction

同,生成的氧化聚合物结构较为疏松<sup>[20]</sup>,致使薄膜的硬度和弹性恢复降低,在摩擦剪切力作用下易于磨损,摩擦界面处粗糙度增大,造成明显的摩擦滞后现象。

此外,也有文献报道磨损是产生摩擦滞后行为的原因之一<sup>[21]</sup>。为此,在不同位置处单独进行了加载和

卸载试验,结果发现并不存在摩擦滞后行为,可见磨损也是造成FL-C:H薄膜摩擦滞后的另一原因。不考虑氧化作用,磨损过程破坏了薄膜中的类富勒烯(FL)结构,同样造成弹性恢复降低、粗糙度增大,进而影响摩擦滞后的现象。



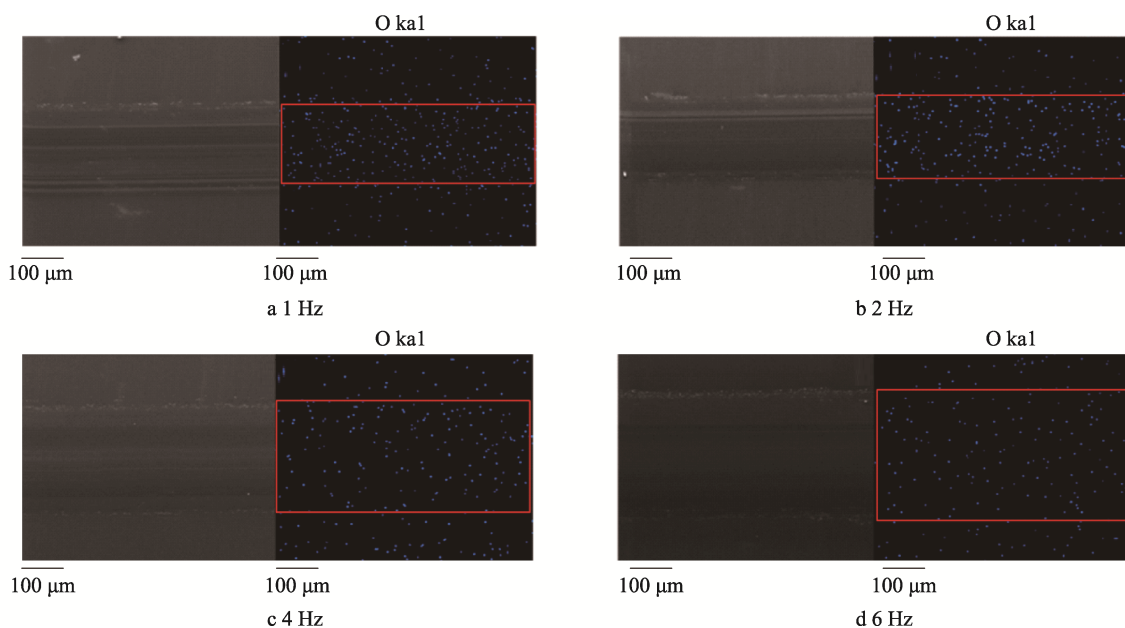
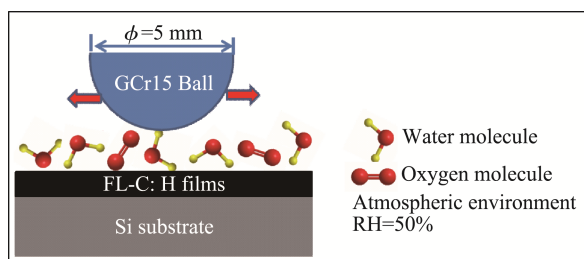


图7 磨痕背散射扫描电镜图

Fig.7 The backscattered SEM image of the wear track

图8 FL-C:H薄膜摩擦界面处H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>吸附模型Fig.8 The adsorption model of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> at the frictional interface of FL-C:H films

综上所述,在一定的湿度大气环境中,H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>的吸附造成的薄膜氧化反应、磨损、弹性恢复、粗糙度均不同程度影响FL-C:H薄膜的摩擦滞后行为。归根结底,弹性恢复、粗糙度是由于氧化反应和磨损造成的。因此,产生滞后现象的原因主要是薄膜表面的磨损以及由H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>的吸附而造成的氧化反应。

### 3 结论

1)以CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>为前躯体,采用直流等离子体化学气相沉积技术在单晶硅基底表面制备厚度为~850 nm的FL-C:H薄膜,所得FL-C:H薄膜的硬度和弹性模量分别为23.42 GPa和162.27 GPa,弹性恢复高达~82%。

2)FL-C:H薄膜与GCr15球配偶摩擦时表现出良好的摩擦学性能,且摩擦性能对载荷、频率具有依赖性。

3)FL-C:H薄膜在循环载荷条件下,表现出摩擦滞后行为。且产生滞后现象的原因为薄膜表面的磨损以及由H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>的吸附而造成的氧化反应。

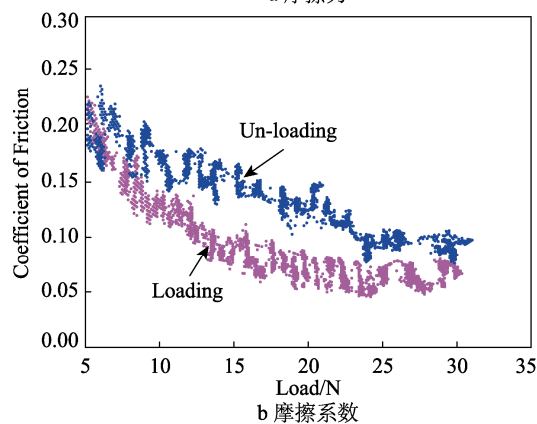
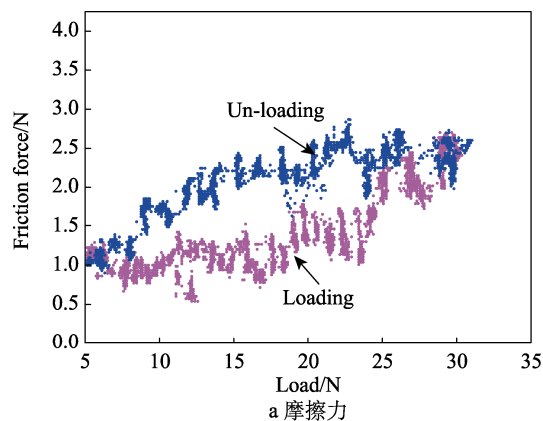


图9 2 Hz条件下FL-C:H薄膜的摩擦力和摩擦系数随载荷变化曲线

Fig.9 The curves of friction force (a) and coefficient of friction (b) changing with the load under 2 Hz

### 参考文献:

- [1] WANG C, DIAO D F, FAN X, et al. Graphene Sheets

- Embedded Carbon Film Prepared by Electron Irradiation in Electron Cyclotron Resonance Plasma[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(23): 666.
- [2] ZHANG J Y, ZHANG B, XUE Q J, et al. Ultra-elastic Recovery and Low Friction of Amorphous Carbon Films Produced by a Dispersion of Multilayer Graphene[J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 23: 5-9.
- [3] ZHANG L F, WANG J, ZHANG J Y, et al. Increasing Fluorine Concentration to Control the Microstructure from Fullerene-like to Amorphous in Carbon Films[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(26): 21719-21724.
- [4] WANG C B, YANG S R, 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.
- [5] 郑泉水, 欧阳稳根, 马明, 等. 超润滑: “零”摩擦的世界[J]. *科技导报*, 2016, 36(9): 12-26.  
ZHENG Quan-shui, OUYANG Wen-gen, MA Ming, et al. Super Lubrication: The World of "Zero" Friction[J]. *Science & Technology Review*, 2016, 36(9): 12-26.
- [6] GONG Z B, SHI J, MA W, et al. Correction: Engineering-scale Superlubricity of the Fingerprint-like Carbon Films Based on High Power Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(6): 3506.
- [7] WANG P, WANG X, LIU W M, et al. Growth and Structure of Hydrogenated Carbon Films Containing Fullerene-like Structure[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(8): 085401.
- [8] WANG Y F, GUO J M, GAO K X, et al. Understanding the Ultra-low Friction Behavior of Hydrogenated Fullerene-like Carbon Films Grown with Different Flow Rates of Hydrogen Gas[J]. *Carbon*, 2014, 77: 518-524.
- [9] ALEXANDROU I, SCHEIBE H J, KIELY C, et al. Carbon Films with an  $sp^2$  Network Structure[J]. *Physical Review B*, 1999, 60(15): 10903.
- [10] 王鹏. 碳基纳米复合薄膜的设计、制备及其性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2008.  
WANG Peng. Study on the Design, Preparation and Properties of Nanocomposite Carbon-based Films[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [11] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095-14197.
- [12] WANG C B, YANG S R, LI H X, et al. Elastic Properties of a-C:N:H Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101: 129.
- [13] LIU G Q, ZHOU Y, ZHANG B, et al. Monitoring the Nanostructure of a Hydrogenated Fullerene-like Film by Pulse Bias Duty Cycle[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(64): 59039-59044.
- [14] 欧玉静, 郭俊猛, 王永富, 等. 直流法制备类富勒烯碳氢薄膜的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2015(1): 82-89.  
OU Yu-jing, GUO Jun-meng, WANG Yong-fu, et al. Tribological Performance of Fullerene-like Hydrogenated Carbon Films Prepared by Direct Current Method[J]. *Tribology*, 2015(1): 82-89.
- [15] HAERLE R, RIEDO E, PASQUARELLO A, et al.  $sp^2/sp^3$  Hybridization Ratio in Amorphous Carbon from C1s Core-level Shifts: X-ray Photoelectron Spectroscopy and First-principles Calculation[J]. *Physical Review B*, 2001, 65(4): 045101.
- [16] DÍAZ J, PAOLICELLI G, FERRER S, et al. Separation of the  $sp^3$  and  $sp^2$  Components in the C1s Photoemission Spectra of Amorphous Carbon Films[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(11): 8064-8069.
- [17] ZHENG W, SJÖSTRÖM H, IVANOV I, et al. Reactive Magnetron Sputter Deposited  $CN_x$ : Effects of  $N_2$  Pressure and Growth Temperature on Film Composition, Bonding, and Microstructure[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1996, 14(5): 2696-2701.
- [18] LI H X, XU T, WANG C B, et al. Tribochemical Effects on the Friction and Wear Behaviors of Diamond-like Carbon Film under High Relative Humidity Condition[J]. *Tribology Letters*, 2005, 19(3): 231-238.
- [19] WANG X, WANG P, ZHANG B, et al. The Tribological Properties of Fullerene-like Hydrogenated Carbon (FL-C: H) Film under Different Humidity Conditions[J]. *Tribology Transactions*, 2009, 52(3): 354-359.
- [20] 王霞, 王鹏, 张斌, 等. 一种类富勒烯碳膜与不同偶件对摩时的摩擦学行为及其机制研究[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(4): 304-310.  
WANG Xia, WANG Peng, ZHANG Bin, et al. Study on Tribological Behavior and Mechanism of Fullerene-like Hydrogenated Carbon (FL-C) Film Sliding against Different Counterparts[J]. *Tribology*, 2008, 28(4): 304-310.
- [21] GOSVAMI N N, EGBERTS P, BENNEWITZ R. Molecular Order and Disorder in the Frictional Response of Alkanethiol Self-assembled Monolayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(25): 6942-6947.