

DOI: 10.16078/j.tribology.2019094

液氮激冷对含氢非晶碳膜性能的影响

王兆龙¹, 薛勇², 张斌^{1,3}, 高凯雄^{1,3*}, 强力^{1,3}, 牟志星^{1,4}, 王凯^{1,4}

(1. 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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中核四零四有限公司第三分公司, 甘肃 兰州, 732850;

3. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049;

4. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用等离子增强化学气相沉积系统制备了含氢非晶碳膜。加热到相应温度(200、250、300、350和400 °C)后, 对薄膜进行液氮激冷处理, 并研究其结构、机械及摩擦性能的变化。结果表明: 薄膜硬度在200~300 °C温度下液氮激冷后, 其硬度随热处理温度增加, C-C sp²键逐渐增加; 在350~400 °C温度下液氮激冷处理后, 薄膜的硬度逐渐减小, 薄膜呈石墨化趋势; 而其弹性恢复在整个处理过程(200~400 °C)中随温度升高持续增大, 和C-C sp²键变化趋势一致。液氮激冷处理后, 含氢非晶碳膜的摩擦系数及磨损量均得到改善, 在300 °C激冷处理的含氢非晶碳膜具备最低的摩擦系数及磨损量。

关键词: 含氢非晶碳膜; 激冷; 摩擦; 磨损; 热稳定性

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2020)01-0082-07

Effects of Liquid Nitrogen Shock Chilling on the Performance of Hydrogenated Amorphous Carbon Films

WANG Zhaolong¹, XUE Yong², ZHANG Bin^{1,3}, GAO Kaixiong^{1,3*}, QIANG Li^{1,3},
MU Zhixing^{1,4}, WANG Kai^{1,4}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. The Third Filiale of 404 Company Limited, CNNC, Gansu Lanzhou 732850, China

3. College of Materials Sciences and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China)

Abstract: The hydrogenated amorphous carbon films were deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition system. When the films were heated at the objective temperature, the liquid nitrogen was used for shock chilling. The structures, mechanical and frictional performances variation of the hydrogenated amorphous carbon films were investigated. The results suggest that hardness of films gradually increased with liquid nitrogen shock chilling at 200~300 °C, and decreased liquid nitrogen shock chilling at 350~400 °C. The elastic recovery and C-C sp² bond increased in all experiment. The friction coefficients and wear volumes were all reduced after liquid nitrogen shock chilling, particularly under the temperature of 300 °C which showed the minimum of friction coefficient and wear volume.

Key words: a-C:H film; shock chilling; friction; wear; thermal stability

Received 6 June 2019, revised 8 August 2019, accepted 17 September 2019, available online 28 January 2020.

*Corresponding author. E-mail: kxgao@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968005.

This work is supported by the National Natural Science Foundation of China (U1737213) and Youth Innovation Promotion Association CAS (2017459).

国家自然科学基金项目(U1737213)和青年创新促进会项目(2017459)资助。

非晶碳膜作为固体润滑材料, 具有低的摩擦系数、低磨损、高硬度和良好的化学惰性, 被广泛应用于光电、医学、加工、汽车、航空航天及微/纳设备等领域^[1-8]. 然而, 在高温及冷热交替等苛刻环境下服役, 对薄膜的热稳定性有很高的要求. 如易受到热冲击的刀、模具表面和外太空环境工作的航天器等. 因此, 非晶碳膜热稳定性一直是研究的热点^[9].

近年来, 对非晶碳膜热稳定性的相关研究已有报道^[10-14], 其研究结论大体一致, 即在300 °C以下对非晶碳膜进行加热退火处理, 薄膜的结构、硬度、杨氏模量和摩擦学性能没有显著变化, 当退火温度超过300 °C时, 退火处理会造成薄膜中氢的析出及 sp^3 碳原子转化为 sp^2 碳原子, 薄膜产生更多的石墨结构, 导致薄膜的机械和摩擦学性能变差.

然而, 目前对于非晶碳膜的热稳定性研究主要集中在加热退火后薄膜的结构、机械性能及摩擦性能的变化, 但对非晶碳膜在通过激冷处理后其结构性能的变化却鲜有报道. 为了揭示非晶碳膜在激冷后结构、机械及摩擦性能的变化, 本文作者采用等离子增强化学气相沉积系统制备了含氢非晶碳膜(a-C:H), 对薄膜分别加热到200、250、300、350和400 °C后进行液氮激冷处理, 采用拉曼、纳米压痕测量系统、球盘往复摩擦试验机等来研究了其结构、机械及摩擦学性能变化.

1 试验部分

1.1 薄膜的制备与表征

采用等离子增强化学气相沉积系统(PECVD), 通过单极脉冲偏压电源, 以甲烷为源气, 在单晶硅(Si, 100)上沉积a-C:H薄膜. 具体流程如下: 将单晶硅片(20 mm × 20 mm)在乙醇中超声清洗30 min后迅速放入真空室中. 在沉积薄膜之前, 用氩等离子体刻蚀衬底30 min(脉冲频率: 60 kHz, 负偏压: 980 V和占空比: 0.6), 以除去硅片表面的氧化层. 然后通入10 sccm的甲烷, 调节真空室气压为16 Pa, 设置偏压为870 V, 脉冲频率为60 kHz, 占空比为0.6. 薄膜沉积时间为3 h.

在沉积过程完成后, 将制备好的薄膜在氮气保护环境通过管式炉进行加热处理. 热处理温度分别设定为200、250、300、350和400 °C. 加热时间为30 min, 速率约为4 °C/min. 加热处理完成后, 将样品迅速转移至液氮容器中进行激冷处理.

通过纳米压痕(Hysitron Ti-950)系统考察了薄膜的机械性能, 压痕深度为50 nm. 利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN), 扫描电

子显微镜(SEM, JSM--6701F), 拉曼光谱(JobinYvon, Longjumeau, $\lambda=532$ nm), 表征了薄膜的结构特征. HRTEM样品的制备是与上述薄膜沉积相同的条件下, 在氯化钠(NaCl)晶体表面生长约20 nm的a-C:H薄膜, 然后NaCl薄膜样品在温度分别为200、250、300、350和400 °C下加热30 min. 加热处理完成后, 将样品迅速转移至液氮容器中进行激冷处理. 最后把NaCl薄膜样品放入超纯水中使NaCl溶解, 之后把超纯水中的薄膜转移到铜网中.

1.2 摩擦磨损测试

在往复球盘式摩擦试验机上研究了激冷处理后的a-C:H薄膜摩擦学性能. 摩擦试验的参数: 载荷, 摩擦长度和频率分别为10 N, 5 mm和5 Hz. 并且在每个摩擦过程中温度和相对湿度保持为25 °C和RH35%. 对偶球是氧化铝球(Al_2O_3 , $\phi 5$ mm), 摩擦时间为30 min. 在摩擦试验之后, 薄膜的磨损形貌是用三维表面轮廓仪(Micro-XAM)来表征, 光学显微镜(Olympus BX53)用来调查对偶球表面的磨损形貌.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构

由于对C-C sp^2 键有敏感性, 拉曼光谱通常用来研究碳基材料的结构变化^[15-17]. 图1为在不同温度下液氮激冷处理的a-C:H薄膜的拉曼光谱. 与未处理的a-C:H薄膜相比, 200~300 °C下液氮激冷处理的薄膜, 其G峰均向高波数移动(红移). 当热处理温度超过400 °C时, 其拉曼光谱的变化趋势是D峰强度的增加及G峰向高波数的偏移. 为了进一步研究a-C:H薄膜的结构变化, 利用Gaussian方法将拉曼光谱拟合成 1360 cm^{-1} (D峰)和 1580 cm^{-1} (G峰)处的两个峰, 并计算G峰半峰宽(FWHM)及 I_D/I_G 值. 图2(a)中显示了在不同温度下液氮激冷处理后a-C:H薄膜的G峰半峰宽及 I_D/I_G 值的变化.

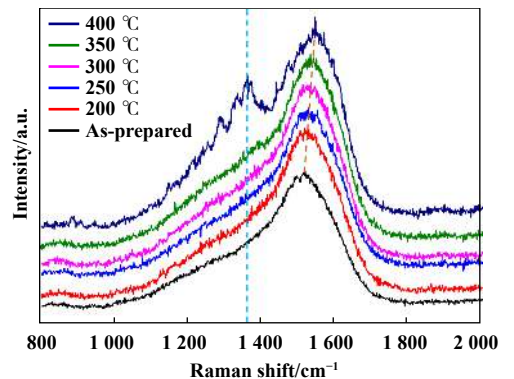


Fig. 1 Raman spectra of a-C:H

图1 a-C:H薄膜的拉曼光谱

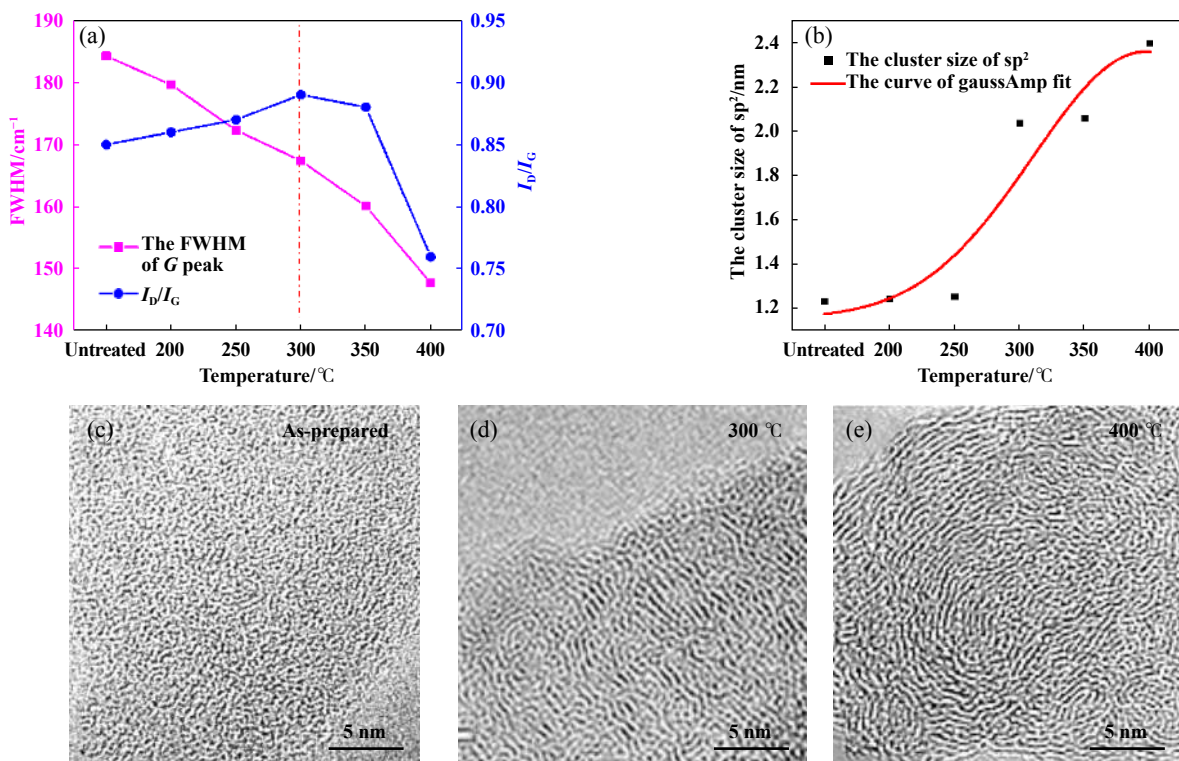


Fig. 2 The value of I_D/I_G and FWHM of G peak (a) and the size of cluster of sp^2 (b) of a-C:H films at different heat-treat temperature. The pictures of (c), (d) and (e) are HRTEM figures of untreated, 300 °C and 400 °C, respectively

图2 不同热处理温度下a-C:H薄膜的 I_D/I_G 和G峰半峰宽(a)和 sp^2 团簇的尺寸(b), (c), (d)和(e)分别是未处理的薄膜、在300 °C和400 °C下激冷的薄膜的HRTEM照片

从未处理的a-C:H薄膜到在400 °C下液氮激冷处理的薄膜,其G峰的半峰宽呈下降趋势.和G峰的位移结果一致,证明随着处理温度升高,C-C sp^2 键逐渐增加,C-C sp^3 键的减少^[18-19],这就说明薄膜变得越来越有序化.同时,在较低热处理温度下(200~300 °C),a-C:H薄膜的 I_D/I_G 值逐渐升高;而随着温度进一步升高(300~400 °C),薄膜的 I_D/I_G 值逐渐降低.高分辨电镜结果[图2(c)、(d)和(e)]表明,低于300 °C,处理后的薄膜从非晶向纳米晶转变,其尺寸小于2 nm,但是当处理温度高于300 °C(含300 °C),碳纳米团簇尺寸大于2 nm.这和Robertson^[20]研究结果一致,对于非晶碳膜薄膜, I_D/I_G 值的增加意味着有序度的提高^[21],对于纳米晶碳薄膜, I_D/I_G 值的降低意味着有序度的提高.这就说明了在较低热处理温度下(200~300 °C),薄膜中C-C sp^3 键转变为 sp^2 键,这一阶段薄膜中 sp^2 团簇尺寸可以用公式(1)来计算:

$$L_a = \sqrt{\frac{I_D/I_G}{C(\lambda)}} \quad (1)$$

其中: C 是比例系数(拉曼激发波长 λ 为532 nm时为 0.55 nm^{-2}), L_a 是当单位为纳米时团簇的平面尺寸^[20].

而在较热处理温度下(300~400 °C),薄膜石墨化迅速加快,可以从图1中可以看出,400 °C时D峰明显凸出.这一阶段,薄膜中 sp^2 团簇尺寸仍在增加,其团簇尺寸可以用公式(2)来计算^[20]:

$$L_a = \frac{(2.4 \times 10^{-10})\lambda}{I_D/I_G} \quad (2)$$

图2(b)是薄膜经过液氮激冷处理后其C-C sp^2 团簇尺寸的变化,其中,未处理的薄膜,200和250 °C下液氮激冷处理的薄膜的C-C sp^2 团簇尺寸是按照公式(1)来计算的;300、350和400 °C下液氮激冷处理的薄膜的C-C sp^2 团簇尺寸是按照公式(2)来计算的.在原始薄膜到250 °C下加热液氮激冷处理的薄膜,其 sp^2 团簇尺寸缓慢增加;而在300~400 °C下液氮激冷处理的薄膜,其 sp^2 团簇尺寸有明显变化.同时,与未处理的a-C:H薄膜的HRTEM照片相比,在300 °C下液氮激冷的薄膜中有明显的弯曲结构.在400 °C下,HRTEM照片显示薄膜明显石墨化,有大量的卷曲石墨烯结构.这就印证了拉曼分析结果.

2.2 薄膜的机械性能

为了研究在不同温度下经过液氮激冷后a-C:H薄

膜的机械性能, 采用纳米压痕系统来测试薄膜的硬度、弹性模量及弹性恢复. 图3(a)展示了不同温度下薄膜液氮激冷后的硬度及弹性恢复的变化. 可以看出, 从原始a-C:H薄膜到300 °C液氮激冷处理的薄膜, 其硬度是逐渐增大的. 当温度再升高时, 硬度逐渐下降, 但下降幅度不大. 但是, 薄膜的弹性恢复是一直升高的. 研究表明: 对薄膜进行退火处理可以诱导弯曲石墨烯的生长, 使薄膜具备良好的机械性能. 当温度升高到400 °C后, 薄膜快速石墨化^[22]. 因此, 根据拉曼分析结果, 在300 °C下液氮激冷的a-C:H薄膜的硬度最高可归因于弯曲石墨烯结构的增多使薄膜硬度增加^[23], 同时, 在300 °C下液氮激冷的a-C:H薄膜的HRTEM照片也表明薄膜中产生了大量弯曲石墨烯结构[见图2(d)].

而高于300 °C后薄膜硬度下降则是弯曲石墨烯结构的长大, 非晶碳网络对其形变限制变弱. 但是, 液氮激冷处理可能会冻结薄膜的弯曲石墨烯结构, 使其在高温下也具备超弹性(弹性恢复在98%以上). 此外, 图3(b)为未处理的a-C:H薄膜和液氮激冷后薄膜的 H^3/E^2 值. 可以看出, 与未处理的a-C:H薄膜相比, 其 H^3/E^2 值均增高. 具体为, 从200 °C到300 °C, 其 H^3/E^2 值一直升高, 而从300 °C到400 °C, 其 H^3/E^2 值却又有所减小. 此外, 薄膜厚度的变化也印证了经过液氮激冷后a-C:H薄膜硬度的变化. 图4为a-C:H薄膜在不同温度下经液氮激冷处理后截面的扫描电镜照片, 可以看出未处理的a-C:H薄膜最厚; 从200 °C到300 °C, 薄膜厚度逐渐变薄, 薄膜变得更加致密, 因而硬度逐渐升高; 而随着温度

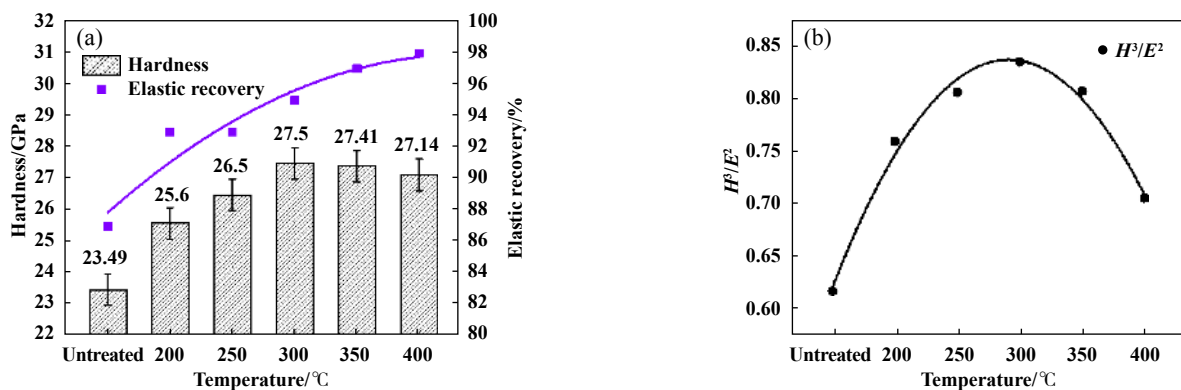


Fig. 3 Hardness and elastic recovery of a-C:H films (a) and the value of H^3/E^2 (b)

图3 a-C:H薄膜的硬度和弹性恢复(a)和 H^3/E^2 的值(b)

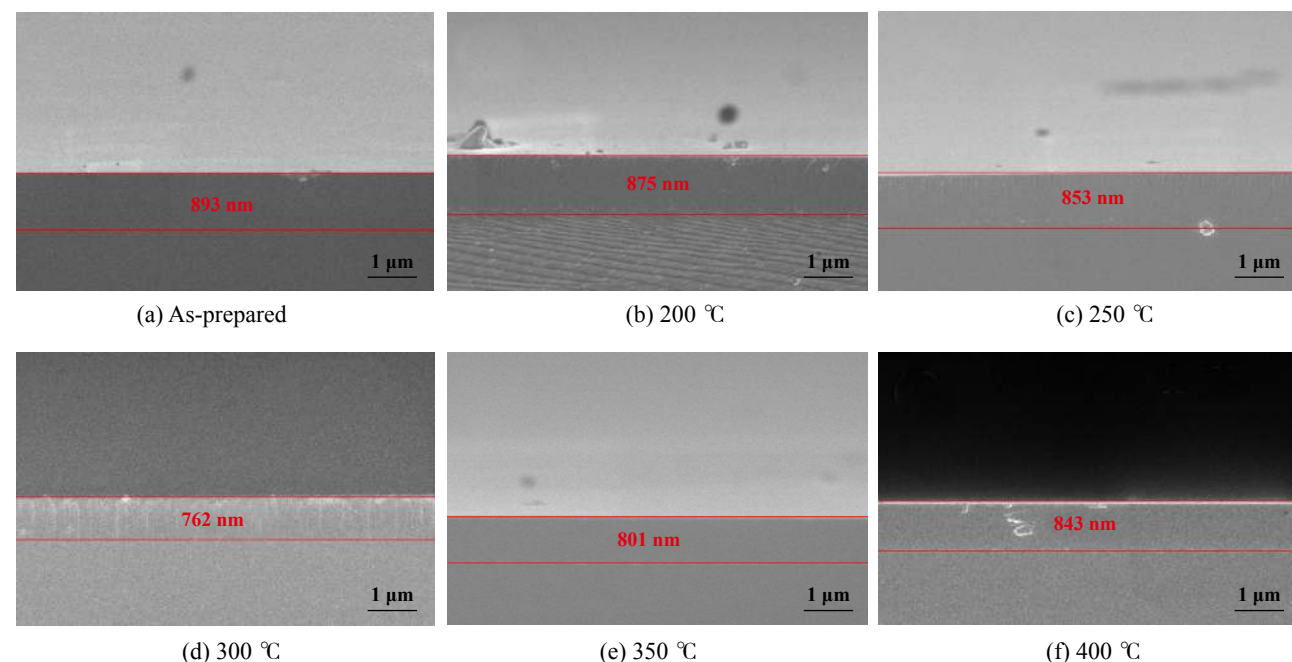


Fig. 4 SEM micrographs of a-C:H films
图4 a-C:H薄膜的截面扫描电子显微镜照片

进一步升高,薄膜中 sp^2 团簇迅速增加,薄膜石墨化程度加剧,薄膜内部变得松散,故厚度逐渐增加,硬度又有所下降。

2.3 薄膜的摩擦学性能

为了研究经过液氮激冷处理后a-C:H薄膜摩擦性能的变化,对不同温度下液氮激冷处理的薄膜进行了摩擦试验。图5(a)展示的是不同温度下液氮激冷的a-C:H薄膜的摩擦系数曲线。可以看出,原始的a-C:H薄膜在稳定阶段的摩擦系数最高(0.024),a-C:H薄膜液氮激冷后,其稳定阶段的摩擦系数分别为0.021(200 °C)、

0.020(250 °C)、0.011(300 °C)、0.015(350 °C)和0.017(400 °C)。从200 °C到300 °C,其摩擦系数降低;而从300 °C到400 °C,其摩擦系数升高。可以从薄膜的 H^3/E^2 这一层面来解释摩擦系数的变化。Leyland等^[24]提出,控制纳米薄膜摩擦过程中的 H 和 E 的变化可以改善薄膜的摩擦学行为。高 H^3/E^2 值意味着薄膜具备高韧性^[25],从200 °C到300 °C下液氮激冷处理,a-C:H薄膜的 H^3/E^2 值一直升高,而从300 °C到400 °C,a-C:H薄膜的 H^3/E^2 值却又减小[见图5(b)]。此外,薄膜的磨痕截面如图6所示。根据磨痕截面得出薄膜磨损体积,从大到小依

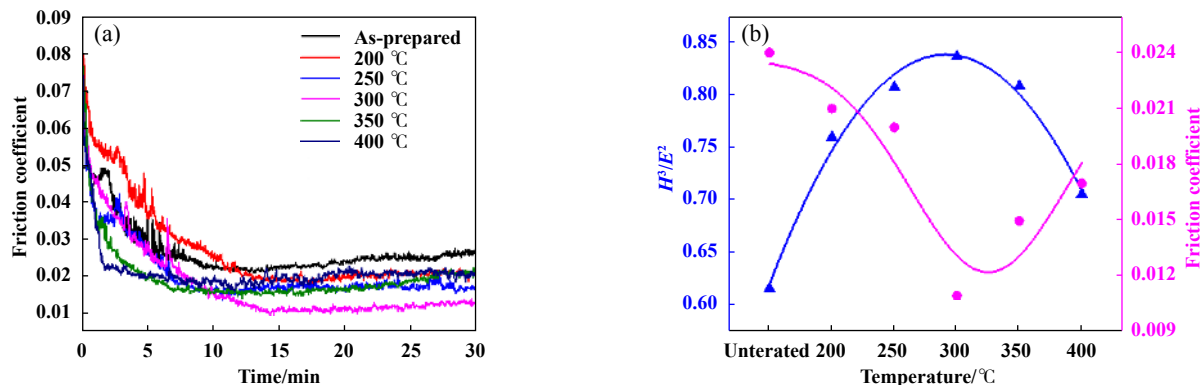


Fig. 5 The friction coefficient curve of a-C:H films (a), The steady stage friction coefficient of a-C:H films and the value of H^3/E^2 of a-C:H films (b)

图5 (a)为a-C:H薄膜摩擦系数变化曲线,(b)为a-C:H薄膜稳定阶段的摩擦系数和 H^3/E^2 的值

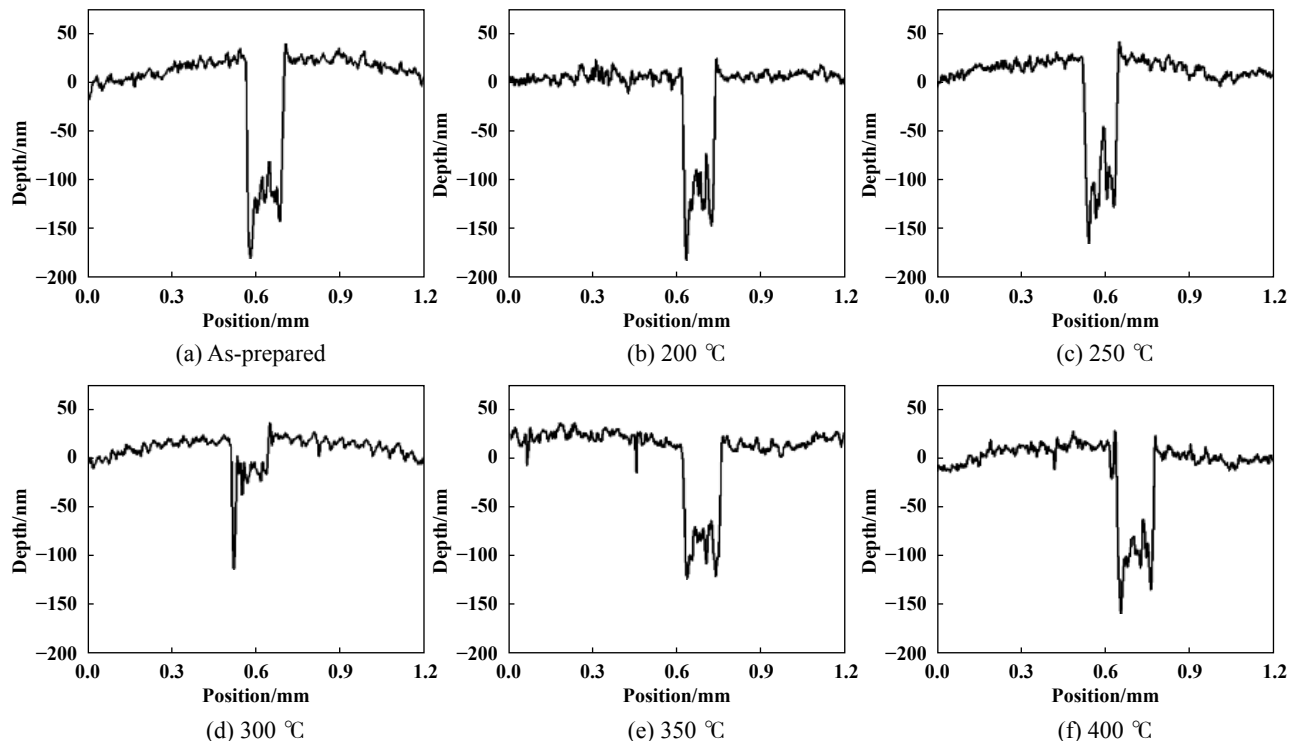


Fig. 6 The section of frictional cracks for a-C:H films at different heat-treat temperature, a of untreated² a-C:H film, b~f of 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, respectively

图6 在不同热处理温度下a-C:H薄膜的磨痕截面尺寸,(a)为未处理的薄膜,(b~f)分别为200、250、300、350和400 °C

次是 $4\ 676.76\ \mu\text{m}^3$ (原始薄膜)、 $4\ 125.6\ \mu\text{m}^3$ (200 °C)、 $3\ 773.28\ \mu\text{m}^3$ (250 °C)、 $3\ 475.68\ \mu\text{m}^3$ (400 °C)、 $3\ 144.96\ \mu\text{m}^3$ (350 °C) 和 $1\ 281.6\ \mu\text{m}^3$ (300 °C). 可以用薄膜机械性能的变化来解释这一现象. 如图3(a)所示, 在300 °C下薄膜硬度最高, 根据艾查德公式(3)^[26]:

$$V = \frac{k \times L \times W}{H} \quad (3)$$

其中: V 为磨损体积; k 为磨损系数; L 为摩擦长度; W 为

载荷; H 为硬度. 即, 硬度 H 与磨损体积 V 成反比例关系, 即硬度越高, 磨损也就越小. 此外, 摩擦对偶球磨斑尺寸(图7)也验证了这一观点. 总之, 结合HRTEM和拉曼结果, 可以解释薄膜中弯曲的石墨烯能够在接触面形成滚动石墨烯从而形成低摩擦^[26], 而且短烃链和石墨烯的生长及有序化决定了薄膜的硬度和 H^3/E^2 比率, 进而影响磨损量.

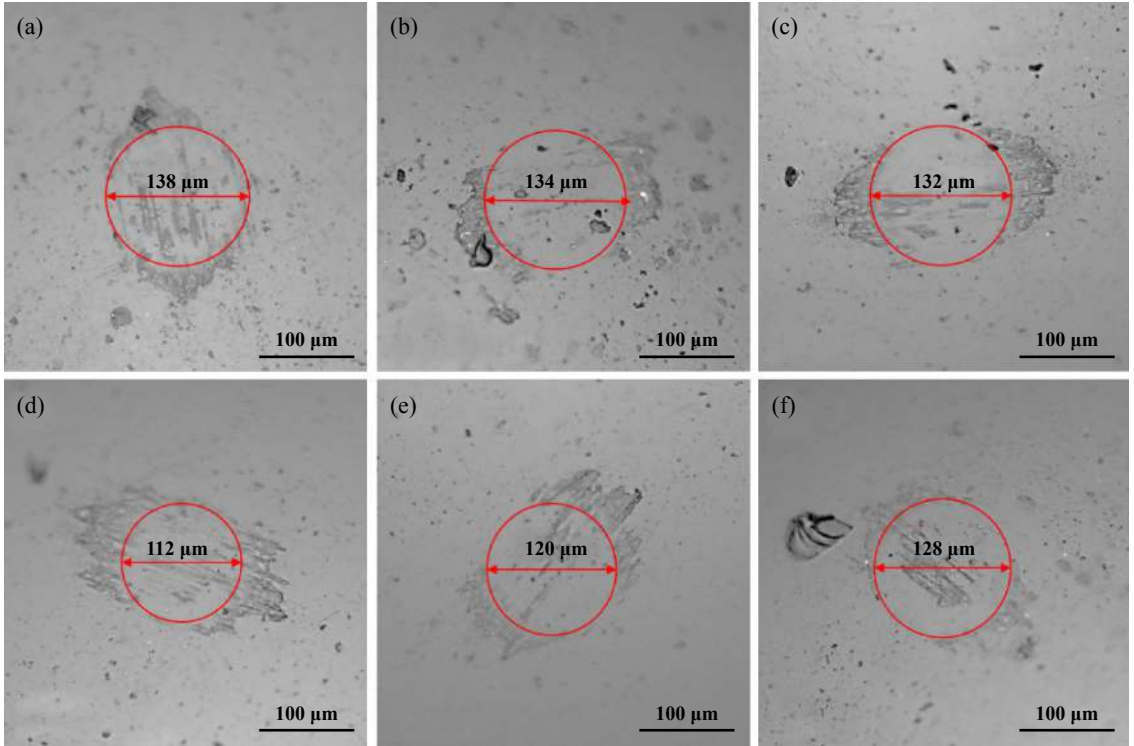


Fig. 7 The size of wear scars for a-C:H films at different heat-treat temperature, (a) of untreated a-C:H film, (b~f) of 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, respectively

图7 在不同热处理温度下a-C:H薄膜的对偶球磨痕尺寸, (a)为未处理的薄膜, (b~f)分别为200、250、300、350和400 °C

3 结论

a. 在200~300 °C温度下液氮激冷处理后, a-C:H薄膜的硬度逐渐增加, 其原因可归结为薄膜中弯曲石墨烯结构的增多使其硬度增加; 经300~400 °C液氮激冷处理后, a-C:H薄膜的硬度逐渐减小, 但是减小幅度很弱, 其原因为弯曲石墨烯结构的长大, 非晶碳网络对其形变限制变弱; 而经200~400 °C液氮激冷处理后, 薄膜的弹性恢复变好, 可能的原因是液氮激冷处理会冻结薄膜的弯曲石墨烯结构, 使其在高温下也具备超弹性(弹性恢复在98%以上).

b. 从原样到在300 °C下液氮激冷处理的薄膜, 薄膜的 I_D/I_G 值逐渐升高, C-C sp^2 键逐渐增加; 而随着温

度进一步升高(300~400 °C), 薄膜的 I_D/I_G 值逐渐降低, 薄膜发生石墨化转变. 随着热处理温度升高, C-C sp^2 键逐渐增加, C-C sp^3 键减少, 表明薄膜有序化程度增加.

c. 与未处理的a-C:H薄膜相比, 在200~400 °C液氮激冷处理后, 薄膜的摩擦系数及磨损量均得以改善, 在300 °C液氮激冷处理下的a-C:H薄膜具备最低的摩擦系数(0.011)及磨损量. 因为在300 °C液氮激冷处理下的a-C:H薄膜硬度和 H^3/E^2 最高, 高 H^3/E^2 值意味着薄膜具备高韧性, 高的硬度则意味着低磨损. 薄膜中弯曲的石墨烯能够在接触面形成滚动石墨烯从而形成低摩擦, 而且短烃链和石墨烯的生长及有序化决定了薄膜的硬度和 H^3/E^2 比率, 进而影响磨损量.

参考文献

- [1] Zhou B, Prorok B C, Erdemir A, et al. Microfabrication issues in constructing freestanding membranes of near-frictionless carbon and diamond-like films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(2): 342–349. doi: [10.1016/j.diamond.2006.06.021](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.021).
- [2] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2002, 37(4-6): 129–281.
- [3] Wang Chengbin, Li Hongxuan, Xu Tao. Tribological property of diamond-like carbon film at different humidity in air[J]. *Tribology*, 2005, 25(5): 426–430 (in Chinese) [王成兵, 李红轩, 徐兆. 相对湿度对类金刚石薄膜摩擦磨损性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(5): 426–430]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2005.05.010](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2005.05.010).
- [4] Vanhulsel A, Velasco F, Jacobs R, et al. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications[J]. *Tribology International*, 2007, 40(7): 1186–1194. doi: [10.1016/j.triboint.2006.12.005](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.12.005).
- [5] Hauert R. A review of modified DLC coatings for biological applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3-7): 583–589. doi: [10.1016/S0925-9635\(03\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00081-5).
- [6] Zhang Junyan. Design and research advances of tribological films and coating[J]. *Tribology*, 2006, 26(4): 387–396 (in Chinese) [张俊彦. 涂层的摩擦学设计及其研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(4): 387–396]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2006.04.020](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2006.04.020).
- [7] Cruz R, Rao J, Rose T, et al. DLC-ceramic multilayers for automotive applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(11-12): 2055–2060. doi: [10.1016/j.diamond.2006.07.006](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.07.006).
- [8] Zhang Yan, Dong Mei, Li Mei, et al. Investigation on the nano-friction properties of diamond-like carbon films[J]. *Tribology*, 2015, 35(2): 242–248 (in Chinese) [张艳, 东梅, 李媚, 等. 纳米尺度下类金刚石(DLC)薄膜摩擦性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(2): 242–248]. doi: [10.16078/j.tribology.2015.02.017](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2015.02.017).
- [9] 汪佳, 王富国, 曹忠跃, 等. 运动黏度在FLC薄膜-白油固液复合润滑体系中的作用[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(4): 438–444. doi: [10.16078/j.tribology.2016.04.006](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2016.04.006).
- [10] Li Hongxuan, Xu Tao, Wang Chengbing, et al. Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 2153–2160. doi: [10.1016/j.tsf.2006.04.018](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.018).
- [11] Orwa J O, Andrienko I, Peng J L, et al. Thermally induced sp³ clustering in tetrahedral amorphous carbon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96: 6286–6297. doi: [10.1063/1.1808918](https://doi.org/10.1063/1.1808918).
- [12] 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. doi: [10.1016/S0257-8972\(00\)00699-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00699-X).
- [13] Akkerman Z L, Efstathiadis H, Smith F W. Thermal stability of diamond-like carbon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80: 3068–3057. doi: [10.1063/1.363167](https://doi.org/10.1063/1.363167).
- [14] Zhang Q, Yoon S F, Rusli, et al. Influence of oxygen on the thermal stability of amorphous hydrogenated carbon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83: 1349–1353. doi: [10.1063/1.367311](https://doi.org/10.1063/1.367311).
- [15] Irmer G, Dorner-Reisel A. Micro-Raman studies on DLC coatings[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7: 694–705. doi: [10.1002/adem.200500006](https://doi.org/10.1002/adem.200500006).
- [16] Ferrari A C, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon[J]. *Physical Review B*, 2001, 64: 075414. doi: [10.1103/PhysRevB.64.075414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414).
- [17] Filik J, May P W, Pearce S R J, et al. XPS and laser raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 974–978. doi: [10.1016/S0925-9635\(02\)00374-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00374-6).
- [18] Jones P M, Ahner J, Plat C L, et al. Understanding disk carbon loss kinetics for heat assisted magnetic recording[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, 50: 144–147. doi: [10.1109/TMAG.2013.2285599](https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2285599).
- [19] Zhang Y, Polychronopoulou K, Humood M, et al. High temperature nanotribology of ultrathin hydrogenated amorphous carbon coatings[J]. *Carbon*, 2017, 123: 112–121. doi: [10.1016/j.carbon.2017.07.047](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.047).
- [20] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 37: 129–281. doi: [10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0).
- [21] Gong Z B, Jia X, Ma W, et al. Hierarchical structure graphitic-like/MoS₂ film as superlubricity material[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 413: 381–386. doi: [10.1016/j.apsusc.2017.04.057](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.057).
- [22] Wang Z, Gong Z, Zhang B, et al. Heating induced nanostructure and superlubricity evolution of fullerene-like hydrogenated carbon films[J]. *Solid State Sciences*, 2019, 90: 29–33. doi: [10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.011](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.011).
- [23] Sjostrom H, Stafstrom S, Boman M, et al. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75(7): 1336–1339. doi: [10.1103/PhysRevLett.75.1336](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.1336).
- [24] Leyland A, Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior[J]. *Wear*, 2000, 246: 1–11. doi: [10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9).
- [25] Galvan D, Pei Y T, De Hosson J T M D. Deformation and failure mechanism of nano-composite coatings under nano-indentation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200: 6718–6726. doi: [10.1016/j.surfcoat.2005.10.010](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.010).
- [26] Donnet, C, Erdemir, A. *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*[M]. New York: Springer, 2008.
- [27] Gong Z, Shi J, Ma W, et al. Engineering-scale superlubricity of the fingerprint-like carbon films based on high power pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *RSC Advance*, 2016, 6: 115092. doi: [10.1039/C6RA24933G](https://doi.org/10.1039/C6RA24933G).