

文章编号 1004-924X(2017)06-1513-06

## 超润滑石墨表面的光谱表征研究

史云胜<sup>1,2</sup>, 刘秉琦<sup>1</sup>, 杨 兴<sup>2\*</sup>

(1. 机械工程学院 电子与光学工程系, 河北 石家庄 050003;

2. 清华大学 精密仪器系, 北京 100084)

**摘要:**为探寻解决微/纳机电系统中摩擦和磨损等界面效应问题的理想新方法,研究了石墨接触界面对石墨超润滑的影响及阻力来源。首先,利用电子束曝光、反应离子束刻蚀等微加工方法制备了微米级石墨平台,并使用微纳机械手推动石墨平台获得了具有超润滑特性的石墨表面。然后使用拉曼光谱、纳米级红外光谱和原子力显微镜对获得的超润滑石墨表面进行表征。最后使用了能谱仪对石墨平台进行了微区元素分析。结果表明,超润滑石墨表面具有原子级光滑的平整度,并具有极高的有序度,而石墨表面的边缘具有多种缺陷并在加工过程中及大气环境中吸附了多种分子,边缘的氧原子含量比面内氧原子含量高出了 24.2%。推动石墨平台的过程中,边缘吸附分子会阻碍超润滑石墨接触界面发生相对滑动,克服这些分子的吸附需要能量,这成为摩擦阻力的来源。

**关键词:**超润滑;光谱表征;拉曼光谱;红外光谱;石墨

**中图分类号:**O433.4 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20172506.1513

## Research on spectral characterization of superlubricity graphite surface

SHI Yun-sheng<sup>1,2</sup>, LIU Bing-qi<sup>1</sup>, YANG Xing<sup>2\*</sup>

(1. *Department of Electronics and Optics Engineering, Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;*

2. *Department of Precision Instruments, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

\* *Corresponding author, E-mail: yangxing@tsinghua.edu.cn*

**Abstract:** In order to seek for a new ideal method to solve friction, abrasion and other interfacial effect problems in micro/nano electro mechanical system, the influence of graphite contact interfaces on graphite superlubricity and the sources of resistance were researched. First, the electron beam lithography, ion beam etching and other micro-processing methods were used to prepare microscale graphite mesa, and graphite surface with superlubricity was obtained by using micro-nano manipulator to shear the graphite mesa. Then, the Raman spectrum, nanoscale infrared spectrum and atomic force microscope were used to characterize the surface of the obtained superlubricity graphite. Finally, energy dispersive spectrometer was taken to analyze micro-area elements in graphite platform. The result shows that the surface of superlubricity graphite has atomically smooth flatness and has high order degree, but there are multiple defects on the edge of the graphite surface; and multiple molecules are ab-

收稿日期:2016-10-10;修订日期:2017-01-16.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 51375263)

sorbed on the surface of the graphite in the process of machining and in the atmospheric environment. The content of marginal oxygen atom is 24.2% higher than the content of in-plane oxygen atom. In the process of pushing graphite platform, the marginally absorbed molecule will hinder the relative sliding of contact interface of superlubricity graphite. Moreover, energy is needed to overcome the absorption of these molecules, which becomes the source of frictional resistance.

**Key words:** Super lubrication; spectral characterization; Raman spectrum; infrared spectrum; graphite

## 1 引言

摩擦及其引发的磨损对能源、工业和经济等存在巨大影响,一直是人类面对的重大科技挑战。据统计,全世界约有三分之一的一次能源浪费在摩擦过程中,机械零部件失效约有百分之八十是由摩擦磨损引起的<sup>[1]</sup>。在微/纳机电系统及具有微纳摩擦副的器件中,由于比表面积大,摩擦和磨损等界面效应问题变得非常突出,往往是影响其设计制造及性能发展的瓶颈问题<sup>[2, 3]</sup>。

Hirano 和 Shinjo 于 1990 年提出了超润滑 (Superlubricity) 的概念<sup>[4]</sup>,他们理论预测两个理想原子级光滑的晶面以晶格非共度接触互相滑过时,接触面上不同部位的原子作用力沿滑移方向相互抵消,从而会出现整体摩擦力近乎为零的现象。此后,超润滑理论吸引了科研者的广泛关注并得到了深入的实验和理论研究<sup>[5-7]</sup>。Dienwiebel 在真空环境下研究了纳米级石墨接触面的摩擦问题,发现石墨层间摩擦力具有明显超润滑特性<sup>[8]</sup>。Dietzel 等人研究了结构超润滑的尺度规律<sup>[9]</sup>。Lee 等人比较了石墨烯与其他层状结构材料之间的纳米级的摩擦特性<sup>[10]</sup>。Koren 等人研究了石墨表面的粘附与摩擦<sup>[11]</sup>。近年来,郑泉水的课题组观察到了石墨平台的“自缩回”现象,实现了大气环境下微米尺度的超润滑,并证实这种超润滑具有耐磨损的特性,将超润滑的研究向应用推进了一大步<sup>[12-14]</sup>。

实验中发现,能实现超润滑的石墨接触面之间也会存在较小的摩擦阻力,并且具有一定的能量耗散<sup>[15]</sup>。D. Dietzel 和 A. Schirmeisen 等在超高真空环境下研究了金属颗粒的摩擦行为,发现摩擦可能来自于接触区边界<sup>[16]</sup>。E. Tosatti 课题组研究了稀有气体原子吸附在金属表面时的摩擦行为,结果表明边缘的钉扎效应在超润滑表面被破坏的过程中起到了非常重要的作用<sup>[17]</sup>。杨佳

瑞、王稳和郑泉水在不同的实验中发现,在 250℃ 范围内升温,可以将超润滑过程中的摩擦显著降低<sup>[14, 15]</sup>。但这些都是间接推测,并没有直接证据。上述研究说明界面的影响因素和规律比较复杂并将成为超润滑实现及应用的阻碍之一,而且超润滑石墨表面和边缘的表征还需要深入研究。为探寻超润滑石墨表面摩擦阻力的来源,了解超润滑石墨表面及其对超润滑实现的影响机理,获得更大面积超润滑的方法和规律,本文利用电子束曝光、反应离子束刻蚀等微加工方法制备了微米级石墨平台,并使用微纳机械手推动石墨平台获得了具有超润滑特性的石墨表面。由于原子力显微镜 (AFM) 不能给出待测样品的化学信息,作者还使用了拉曼光谱 (Raman) 和纳米级红外光谱对获得的超润滑石墨表面进行表征。为进一步验证结果,使用了能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 对石墨平台进行微区元素分析。

## 2 样品制备及检测方法

### 2.1 样品制备

样品采用高定向热解石墨 (HOPG) 制备,其具体加工制备方法为:首先用机械剥离的方法在 10 mm×10 mm×1 mm 的块体 HOPG 表面获得新鲜平整的石墨表面;然后通过等离子体辅助化学气相沉积 (PECVD) 的方法在石墨表面沉积厚度为 200 nm 的氧化硅层并在氧化硅表面涂覆 300 nm 厚的光刻胶如图 1 中①所示。之后用电子束曝光的方法将设计好的图案刻蚀出来,如图 1 中②所示,图案中的石墨平台可以设计为 2~10 μm 等多个尺寸和多种形状。最后进行两步反应离子刻蚀 (RIE):在氩气的保护下使用三氟甲烷气体刻蚀氧化硅并刻透,如图 1 中③所示;使用氧气刻蚀石墨,刻蚀深度设计为 1 μm,如图 1 中④所示,获得具有氧化硅保护盖的微米尺寸的石墨平台结构。

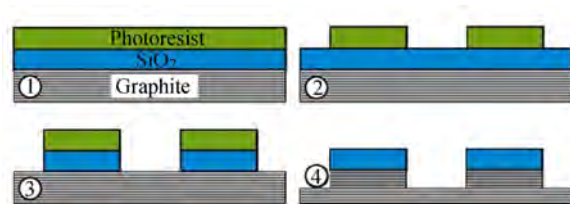


图 1 微米石墨平台的微加工工艺过程①沉积二氧化硅并涂覆光刻胶 ②刻蚀光刻胶 ③刻蚀二氧化硅层 ④刻蚀石墨层

Fig. 1 Micromachining process of microscale graphite mesa ① Deposition of silicon dioxide and coating photoresist ② Etching of photoresist ③ Etching of the silicon dioxide layer ④ Etching of the graphite layer

为获得超润滑石墨表面,使用微纳机械手操纵钨针尖推动氧化硅盖子使石墨平台从中间某层剪切分开,保留能实现“自缩回”的石墨平台,将上层石墨平台推掉就获得了露出来的超润滑石墨表面<sup>[12]</sup>。

## 2.2 检测方法

为避免使用 AFM 时针尖可能损坏石墨表面及边缘,首先使用拉曼光谱仪分别获取超润滑石墨表面、边缘和基底的拉曼光谱,然后使用纳米级红外光谱仪分别获取超润滑石墨表面、边缘和基底的红外光谱,最后使用 AFM 获得超润滑石墨表面的形貌信息。拉曼光谱测试使用的仪器为法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR Evolution 显微共焦拉曼光谱仪,使用的光源波长为 532 nm(2.33 eV),使用 100 倍的物镜。红外光谱仪使用的是美国 Anasys 公司的第二代多功能光热诱导纳米红外光谱(nanoIR2),该仪器联合使用 AFM 与 IR 技术,使红外光谱的空间分辨率提高至 100 nm 以下,突破了光学衍射极限,揭示了试样在纳米尺度下表面界面的化学信息。AFM 是 NT-MDT 公司型号为 NTEGRA Solaris 的原子力显微镜,仪器扫描头配有放大倍率为 100 的物镜,配合光学 CCD,可以在待测样品上找到并指定感兴趣的微米大小区域进行扫描。

## 3 检测结果与讨论

图 2(彩图见期刊电子版)是方形石墨平台表面的 AFM 形貌图,左图为右侧三维形貌图中方

框处的二维放大图,该石墨平台尺寸约为  $4 \mu\text{m}$ ,石墨表面极为平滑。石墨表面的起伏如图 2 左侧图中曲线所示,其中纵坐标代表石墨表面的起伏高度,横坐标代表石墨表面的测量位置。超润滑石墨表面在  $1.8 \mu\text{m}$  内的起伏小于 1 nm,认为整个石墨表面是同一个晶面。从形貌图中也可以看出,石墨表面边缘较为陡峭,参差不齐。

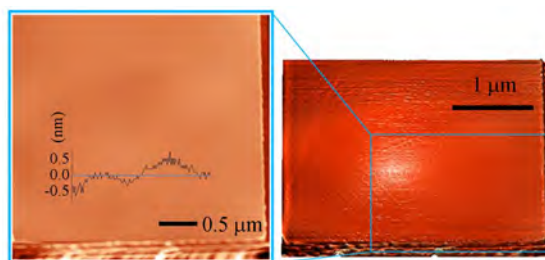


图 2 超润滑石墨表面的 AFM 形貌图

Fig. 2 Topography of superlubricity graphite surface obtained by AFM

图 3(彩图见期刊电子版)是超润滑石墨表面的拉曼光谱图,其中黑色点画线代表石墨表面外的石墨基底的拉曼光谱,红色实线和蓝色虚线谱线分别代表石墨表面边缘和石墨表面内的拉曼光谱,插图是 D 峰的放大图。

3 条光谱均具有很高的 G 峰,并且强度相近。石墨基底与石墨表面的光谱中 D 峰对比明显,石墨基底具有较高的 D 峰,而超润滑石墨表面没有 D 峰。代表石墨表面边缘的红色实线光谱中具有 D 峰,但强度较小。这说明超润滑石墨表面是完美的石墨晶面,有序度极高<sup>[18]</sup>,几乎没有缺陷,这也是超润滑能实现的基础。石墨基底由于在 RIE 加工过程中被氧等离子体刻蚀过,缺陷密度较高,所以具有较高的 D 峰。而石墨表面边缘是石墨晶体被加工截断的部分,主要缺陷类型为边缘缺陷,并且会吸附氧等非碳原子,故这些无序因素在拉曼光谱的 D 峰上也会反映出来。

使用纳米级红外光谱仪获取超润滑石墨的特征红外光谱( $900 \sim 2\,000 \text{ cm}^{-1}$ 与  $2\,500 \sim 3\,600 \text{ cm}^{-1}$ 波段),最终得到的红外光谱吸收谱如图 4(彩图见期刊电子版)所示。红色实线、黑色点画线和蓝色虚线谱线分别代表超润滑石墨表面内部、石墨基底和石墨表面边缘的红外光谱。

分析 3 条谱线发现在  $3\,000 \sim 3\,500 \text{ cm}^{-1}$  区间都有吸收(黄色光谱区间),说明这 3 处均吸附

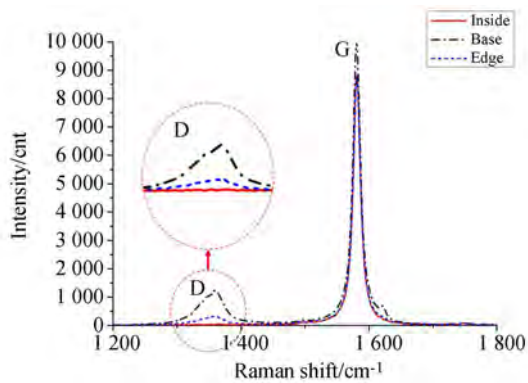


图 3 超润滑石墨表面基底、边缘和面内的拉曼光谱  
Fig. 3 Raman spectra of base, edge, inner of superlubricity graphite surface

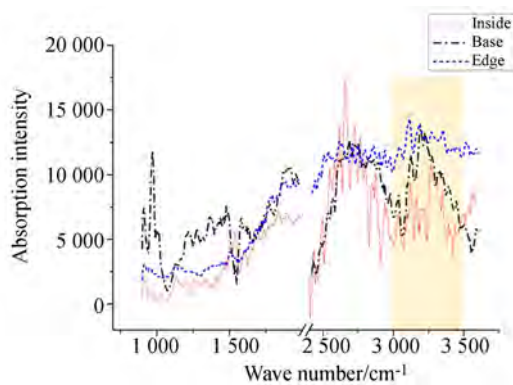


图 4 超润滑石墨表面基底、边缘和面内的红外吸收光谱  
Fig. 4 Infrared absorption spectra of base, edge, inner of superlubricity graphite surface

有水分子。黑色点画线谱线在  $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  区间的峰很高很明显,红色实线谱线在  $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  区间的峰有明显的收窄且峰强最小,而蓝色虚线谱线在  $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  区间的峰强度最大并且展宽很大。

样品表面吸附的水分子和石墨平台加工刻蚀过程中,由于氧等离子体在碳基材料中形成的 C-OH 也会在红外光谱的  $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  区间产生振动峰。为了进一步了解水分子和 C-OH 对此振动峰的影响权重,对石墨平台的基底、边缘及面内进行了 EDS 分析,测试点的位置示意图如图 5 所示。

EDS 分析对比如表 1 所示,对基底、石墨台边缘和面内分别进行了 3 次测试分析,并分别计算了氧元素平均值。由于石墨平台内没有被加工过,所以不存在 C-OH 只存在水分子。发现基底

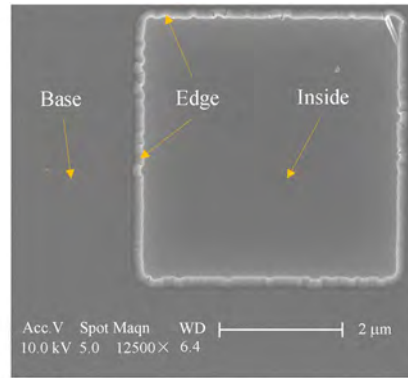


图 5 石墨平台的 EDS 分析位置示意图  
Fig. 5 Sketch of EDS analysis locations on graphite mesa

和边缘均比面内的氧元素含量高,但基底只比面内高不足 10%,这说明 C-OH 不是氧元素的主要来源,所以  $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  区间形成的振动峰主要来源是水分子的吸附。

EDS 的测试分析结果还验证了拉曼光谱和 nanoIR2 的红外光谱结果,即石墨基底上吸附了很多水分子,超润滑石墨表面由于有序度高所以吸附的水分子较少并且吸附物成分单一,而石墨表面边缘由于加工过程中引入的悬键等原因吸附的水分子最多。根据石墨表面边缘该光谱区间吸收峰展宽的情况推测出边缘吸附物成分复杂,可能还有较多氢键的存在。

表 1 石墨台 3 个不同位置的 EDS 分析对比

Tab. 1 Comparison of EDS of three different positions

测试区 序号	in graphite mesa					
	基底		边缘		面内	
	C	O	C	O	C	O
1	97.37	2.4	96.91	2.89	97.55	2.39
2	97.66	2.29	96.74	3.18	97.3	2.67
3	97.3	2.65	97.72	2.24	98.33	1.65
平均值	-	2.45	-	2.77	-	2.23

结合 AFM 的形貌图和拉曼光谱、红外光谱对石墨表面和边缘的表征结果发现,超润滑石墨表面具有原子级光滑特征,并且具有高度的有序性,石墨表面的边缘由于加工等原因具有较大的缺陷。石墨表面边缘还吸附了大量的水分子及其他分子,导致边缘的氧原子含量比面内氧原子含量高 24.2%。由于石墨表面发生相对滑动破坏这些吸附键时需要提供能量,所以这些吸附可能

是超润滑实现过程中阻力的主要来源。

## 4 结 论

本文介绍了制备微米尺寸石墨平台的微加工工艺,描述了利用微纳机械手操纵获得微米级超润滑石墨表面的方法。然后使用AFM表征超润滑石墨表面形貌,获得了其表面的超润滑特征。再分别使用拉曼光谱仪和纳米级红外光谱仪对超

润滑石墨表面内部、边缘及石墨基底进行了表征。最后对石墨平台的不同区域进行微区元素分析。实验结果表明,超润滑石墨表面的有序度极高,具有原子级光滑的特征,1.8  $\mu\text{m}$  范围内起伏小于1 nm。石墨表面边缘由于存在缺陷,以及来自加工过程和大气环境的多种吸附,边缘的氧原子含量比面内氧原子含量高出了24.2%。这些吸附是超润滑石墨接触面发生相对滑动时摩擦阻力的来源。

### 参考文献:

- [1] ERDEMIR A, MARTIN J M. *Superlubricity* [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2007: 253.
- [2] EWEN J P, GATTINONI C, THAKKAR F M, *et al.*. Nonequilibrium molecular dynamics investigation of the reduction in friction and wear by carbon nanoparticles between iron surfaces [J]. *Tribology Letters*, 2016, 63(3): 38.
- [3] YAN H X, LI S, JIA Y, *et al.*. Hyperbranched polysiloxane grafted graphene for improved tribological performance of bismaleimide composites [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(17): 12578-12582.
- [4] HIRANO M, SHINJO K. Atomistic locking and friction [J]. *Physical Review B*, 1990, (41): 11837.
- [5] SHARP T A, PASTEWKA L, ROBBINS M O. Elasticity limits structural superlubricity in large contacts [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(12): 121402.
- [6] van WIJK M M, de WIJN A S, FASOLINO A. Collective superlubricity of graphene flakes [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28(13): 134007.
- [7] KOREN E, DUERIG U. Superlubricity in quasicrystalline twisted bilayer graphene [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(20): 201404.
- [8] DIENWIEBEL M, VERHOEVEN G S, PRADEEP N, *et al.*. Superlubricity of graphite [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, (92): 126101.
- [9] DIETZEL D, RITTER C, MÖNNINGHOFF T, *et al.*. Frictional duality observed during nanoparticle sliding [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(12): 125505.
- [10] LEE C, LI Q Y, KALB W, *et al.*. Frictional characteristics of atomically thin sheets [J]. *Science*, 2010, 328(5974): 76-80.
- [11] KOREN E, LÖRTSCHER E, RAWLINGS C, *et al.*. Adhesion and friction in mesoscopic graphite contacts [J]. *Science*, 2015, 348(6235): 679-683.
- [12] LIU Z, YANG J R, GREY F, *et al.*. Observation of microscale superlubricity in graphite [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108(20): 205503.
- [13] LIU Z, ZHANG S M, YANG J R, *et al.*. Interlayer shear strength of single crystalline graphite [J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2012, 28(4): 978-982.
- [14] YANG J R, LIU Z, GREY F, *et al.*. Observation of high-speed microscale superlubricity in graphite [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(25): 255504.
- [15] WANG W, DAI S Y, LI X D, *et al.*. Measurement of the cleavage energy of graphite [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7853.
- [16] DIETZEL D, FELDMANN M, SCHWARZ U, *et al.*. Scaling laws of structural lubricity [J].

- Phy. Rev. Lett.*, 2013, 111(23): 235502.
- [17] VARINI N, VANOSI A, GUERRA R, *et al.*. Static friction scaling of physisorbed islands: the key is in the edge [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5): 2093-2101.
- [18] VERZHBITSKIY I A, CORATO M D, RUINI A, *et al.*. Raman fingerprints of atomically precise graphene nanoribbons [J]. *Nano letters*, 2016, 16(6): 3442-3447.

#### 作者简介:



史云胜(1987—),男,内蒙古通辽人,博士研究生,2010年于清华大学获得学士学位,2013年于军械工程学院获得硕士学位,现为军械工程学院博士研究生,主要从事光谱检测及微纳器件研究。E-mail: shiysthu@126.com



杨兴(1974—),男,辽宁鞍山人,副研究员,1998年于哈尔滨工业大学获得硕士学位,2001年于大连理工大学获得博士学位,现为清华大学精密仪器系副研究员,主要从事微/纳传感器与执行器、微流体器件、精密测试等方面研究。E-mail: yangxing@tsinghua.edu.cn

#### 导师简介:



刘秉琦(1962—),男,河北衡水人,教授,博士生导师,1983年于天津大学获得学士学位,1990年于军械工程学院获得硕士学位,2005年于北京理工大学获得博士学位,主要从事光电对抗方面的研究。E-mail: Liubq10@sina.com