

微米级超润滑石墨接触面的表征与分析

史云胜 刘秉琦 杨兴 董华来

Characterization and analysis of microscale superlubricity graphite surface

Shi Yun-Sheng Liu Bing-Qi Yang Xing Dong Hua-Lai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 234601 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.234601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.234601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

于非连续能量耗散的滑动摩擦系数计算模型

A calculating model of sliding friction coefficient based on non-continuous energy dissipation

物理学报.2011, 60(2): 024601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.024601>

电场作用下5CB液晶分子的近壁面层黏弹性的QCM研究

Investigation on viscoelastic behaviors of near-interface 5CB liquid crystal under electric field with quartz crystal microbalance

物理学报.2010, 59(11): 7998-8004 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.59.7998>

纳米沟槽表面黏着接触过程的分子动力学模拟研究

A molecular dynamics study on adhesive contact processes of surfaces with nanogrooves

物理学报.2014, 63(23): 234601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.234601>

亲水性微观粗糙表面润湿状态转变性能研究

Wetting state transition on hydrophilic microscale rough surface

物理学报.2013, 62(20): 206201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.206201>

(Zr,V)N复合膜的结构、力学性能及摩擦性能研究

Structures, mechanical and tribological properties of (Zr,V) N composite films

物理学报.2013, 62(7): 076202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.076202>

微米级超润滑石墨接触面的表征与分析*

史云胜¹⁾²⁾ 刘秉琦¹⁾ 杨兴^{2)3)4)†} 董华来²⁾³⁾⁴⁾

1)(机械工程学院电子与光学工程系, 石家庄 050003)

2)(清华大学精密仪器系, 北京 100084)

3)(清华大学, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084)

4)(清华大学, 微纳米力学与多学科交叉创新研究中心, 北京 100084)

(2016年5月10日收到; 2016年9月6日收到修改稿)

超润滑可能是解决摩擦磨损问题的理想方案. 目前已经能够在大气环境下实现基于石墨的微米尺度超润滑, 但石墨接触面在超润滑实现过程中的影响还需要深入研究. 为此, 本文用电子束曝光及反应离子刻蚀方法在高定向热解石墨上加工出微米尺度的氧化硅/石墨方台结构, 并用钨针尖推开方台的上部获得超润滑的石墨接触面. 然后用原子力显微镜对多个石墨接触面进行了形貌表征, 并使用能谱仪及X射线光电子能谱对石墨接触面的边缘进行测试. 研究发现, 高定向热解石墨的多晶结构在接触面的形成过程中有重要影响, 能够决定接触面的质量进而决定超润滑能否实现. 石墨接触面的边缘存在大量加工中引入的化学键及在大气中吸附的物理键, 这些键是推开石墨方台形成接触面时阻力的来源, 并在接触面发生相对滑动时表现为摩擦力. 本文通过对具有微米尺寸的超润滑石墨接触面进行研究, 明确了接触面内部及边缘影响超润滑实现的规律, 对大面积超润滑的实现及应用能够提供有益的帮助.

关键词: 超润滑, 石墨, 微米级, 表征

PACS: 46.55.+d, 62.20.Qp, 81.40.Pq

DOI: 10.7498/aps.65.234601

1 引言

长期以来, 摩擦和磨损问题, 不但与制造业密切相关, 还与能源、环境和健康直接相关. 据统计, 全世界约1/3的一次能源在摩擦过程中被消耗掉, 约80%的机器零部件失效都是由磨损造成的^[1]. 微机电系统(MEMS)通常是毫米以下尺寸的机电一体化系统, 具有尺度小、质量轻、能耗低等特点. 但随着特征尺度的显著减小, 微机电系统的比表面积增大, 表面黏附、摩擦、磨损等界面效应表现突出^[2]. 摩擦磨损等问题已经成为影响以MEMS为代表的具有微纳摩擦副的众多器件性能发展的瓶颈问题^[3-5].

Hirano及其合作者于1990年首次提出超润滑(superlubricity)的概念^[6,7], 其理论预测为: 两个

非共度接触的晶面互相滑过时, 摩擦力几乎为零. 随后超润滑吸引了科研人员的广泛关注. Martin等^[8]发现当二硫化钼的层间由共度态向非共度态转变时, 摩擦系数能够降到0.001甚至更低. Dienwiebel等^[9]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. Dietzel等^[10]在超高真空环境下, 用AFM针尖对锑颗粒进行扫描, 研究了结构超润滑的尺度规律. Lee等^[11]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. 国际商业机器公司(IBM)苏黎世研究实验室的Koren等^[12]研究了原子级光滑石墨表面的黏附与摩擦. 近年来, 文献^[13-16]观察到了石墨方台的“自缩回”现象, 实现了大气环境下微米级接触面积的超润滑, 并证实这种超润滑具有耐磨损的特性, 将超润滑的研究应向

* 国家自然科学基金(批准号: 51375263)和国家重大科学研究计划(批准号: 2013CB934200)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangxing@tsinghua.edu.cn

用推进了一大步.

研究中发现: 石墨方台能够实现“自缩回”是具有一定概率性的, 一些石墨方台不能实现“自缩回”, 即不能实现超润滑. 能够实现超润滑的石墨接触面之间也存在一定摩擦阻力^[17], 其具体影响因素和规律比较复杂, 这成为发展微米级超润滑应用的阻碍之一. 为明确微米级石墨超润滑的影响因素, 获得大面积超润滑实现的规律, 本文利用电子束光刻、反应离子刻蚀等微加工方法制作了具有超润滑功能的微米级石墨接触面, 用原子力显微镜 (AFM) 表征了石墨接触面, 并用能谱仪 (EDS) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试了石墨接触面的边缘. 对结果分析发现, 高定向热解石墨的多晶结构对获得的石墨接触面的质量起重要作用, 进而影响超润滑的实现; 石墨方台的加工过程使石墨接触面边缘吸附了多种化学键及物理键, 使得超润滑石墨接触面之间产生摩擦力.

2 实验过程

2.1 微米级石墨超润滑接触面的制备

高定向热解石墨 (HOPG) 是经高温处理, 由微米级的石墨晶粒组成的多晶体, 其各晶粒的 c 轴大致沿着同一方向排列, 性能接近单晶石墨, 所

以我们购买 HOPG 来加工石墨方台. 借鉴文献^[14]等^[18]的加工方法, 详细制备工艺如下: 首先用机械剥离等方法在 HOPG 上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) 的方法在石墨表面生长一层二氧化硅. 之后通过电子束曝光的方法将我们设计好的图形刻画出来, 最后通过两步的反应离子刻蚀 (RIE) 获得微米尺度的具有二氧化硅和石墨的方台状结构 (工艺过程如图 1 (a) 所示). 图 1 (b) 为扫描电子显微镜 (SEM) 下观察的石墨方台阵列图, 图 1 (c) 为放大后的单个石墨方台.

为了获得石墨接触面, 我们使用 Kleindiek 公司生产的微纳机械手控制钨针尖从二氧化硅上表面推动石墨方台. 由于石墨的层状结构, 石墨方台会从中间某层发生滑动, 从而在上层石墨片和下层石墨凸台之间形成石墨接触面. 推动过程中, 如果抬高针尖释放上层石墨片, 有些石墨片会发生快速自缩回现象, 即石墨片快速回复到与石墨凸台重合的初始位置 (见附件视频), 而其他石墨片则不会发生这种自缩回现象. 发生了自缩回现象的石墨方台即具有超润滑接触面.

通过这种方法, 我们获得了两个超润滑的石墨接触面 m_1 和 m_2 和两个非超润滑的石墨接触面 n_1 和 n_2 .

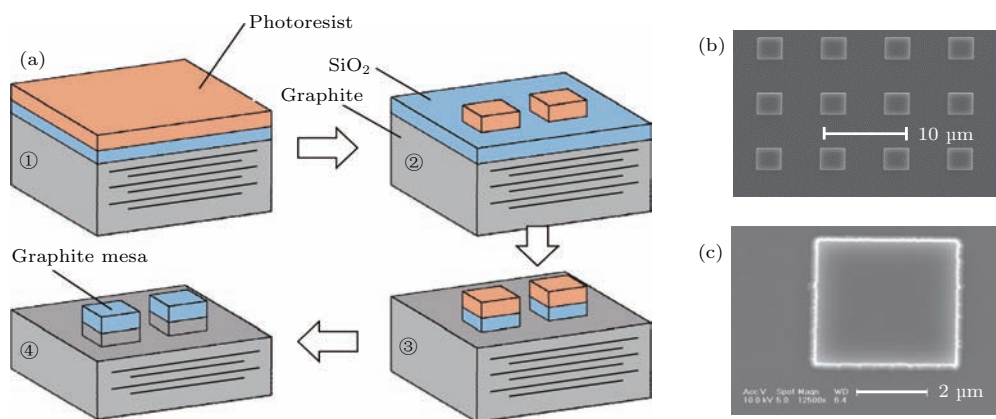


图 1 (网刊彩色) 石墨方台的加工 (a) 石墨方台加工的工艺过程; (b) 加工好的石墨方台阵列; (c) 加工好的单个石墨方台
Fig. 1. (color online) Fabrication of graphite mesas: (a) Fabrication processes of graphite mesas; (b) the fabricated graphite mesa array; (c) the fabricated single graphite mesa.

2.2 石墨接触面及边缘的表征

我们首先使用 AFM 扫描了获得的四个石墨接触面, 以得到其形貌信息. 由于上层石墨片的翻转操作比较困难, 我们将四个接触面的上层石墨片用钨针尖移走, 只表征四个留下的石墨凸台表面. 石

墨表面的尺寸只有 $4 \mu\text{m}$ 左右, 只能先大范围地扫描整个石墨方台片区, 再根据结果多次缩小扫描范围才能获得完整的单个石墨表面形貌. 但在此过程中如果针尖或扫描参数选择不当, 就容易造成石墨表面的损坏或石墨方台的移位. 为此, 我们选择了俄罗斯 NT-MDT 公司的原子力扫描显微镜, 型号

为NTEGRA Solaris的正置系统. 该仪器扫描头装配有 $100\times$ 倍物镜, 结合光学CCD, 可以在样品上选择感兴趣的微小区域(小于 $1\ \mu\text{m}$)进行扫描.

针对石墨方台边缘设计了元素分析测试. 由于石墨方台的边缘较为陡峭, 所以AFM扫描到边缘时容易出现失真现象, 表征的信息不够充分, 为了解边缘的化学键等信息, 有必要使用其他手段进行表征. 首先使用扫描电子显微镜(FEI公司Sirion 200)配备的能谱仪(EDS)表征石墨方台边缘区域的化学成分^[19]. 为得到具有普遍性的规律, 对多个石墨方台的边缘区域进行了测试, 同时也测试了石墨接触面内部作为对比.

为验证EDS结果的可靠性及获得更详细的元素化合价等信息, 还安排了对接触面及其边缘的XPS检测. XPS是一种先进的分析技术, 不仅能提供分子结构和原子价态方面的信息, 还能提供各种化合物的元素组成和含量、化学状态、分子结构、化学键方面的信息. XPS检测的是样品表面小于 $10\ \text{nm}$ 深度的元素信息, 能更准确地获得样品最表层及边缘的元素含量及价态. 使用的是赛默飞世尔公司的型号为250Xi的X射线光电子能谱仪. 由于XPS的X射线束斑直径为几微米到几百微米, 已经超出了石墨方台的尺寸, 所以直接用来检测石墨方台边缘是不合理的. 为了解接触面边缘加工后的成键情况, 我们采取了折中的办法, 用与前述石墨方台同样的材料、设备、工艺流程和参数加工了一个尺寸为数毫米的石墨方台, 然后用XPS测试了这个石墨方台的边缘.

3 实验结果与讨论

使用AFM对四个石墨接触面的形貌表征如图2所示. 为了更清晰地展示结果, m_1 和 n_1 使用了高度图, m_2 和 n_2 使用了相图. 图2(a)和图2(b)为两个超润滑石墨接触面 m_1 和 m_2 , 图2(c)和图2(d)为两个非超润滑石墨接触面 n_1 和 n_2 , 图2(a)和图2(c)为形貌图, 图2(b)和图2(d)为相图.

从图2中可以直观地看出, 超润滑接触面 m_1 和 m_2 的内部都非常平滑, m_1 接触面表面起伏不超过一个纳米, m_2 接触面相图未见明显缺陷; 非超润滑表面 n_1 和 n_2 则有明显的台阶、断层等, 如 n_1 接触面存在一条从左至下的台阶及边缘折叠缺陷, n_2 接触面相图在左下角区域有非常明显的不规则台

阶. 这说明推动石墨方台形成超润滑接触面时, 石墨是从某一与基面平行的完整晶界面分开, 没有发生撕裂; 形成非超润滑接触面时, 有至少一条垂直于基面的晶界穿过了接触面, 用针尖推动石墨方台造成石墨从晶体内某处分层并发生撕裂, 形成台阶等缺陷.

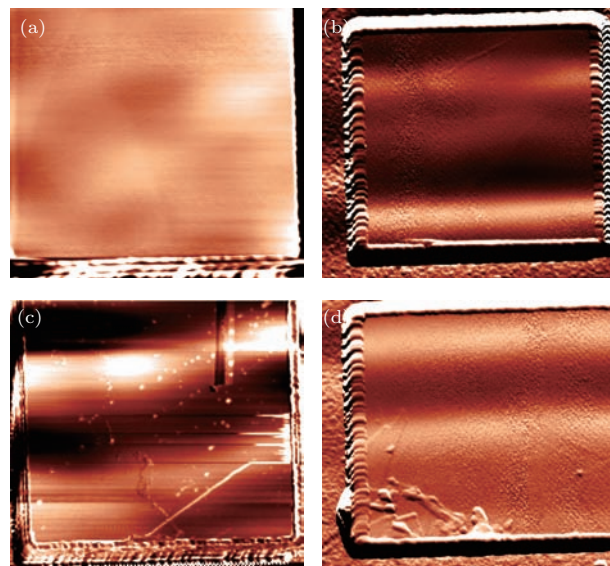


图2 (网刊彩色) 石墨接触表面的AFM表征 (a) 超润滑石墨接触面 m_1 的高度图; (b) 超润滑石墨接触面 m_2 的相图; (c) 非超润滑石墨接触面 n_1 的高度图; (d) 非超润滑石墨接触面 n_2 的相图

Fig. 2. (color online) AFM characterization of contact graphite surface: (a) Height image of superlubricity contact graphite surface m_1 ; (b) phase image of superlubricity contact graphite surface m_2 ; (c) height image of non-superlubricity contact graphite surface n_1 ; (d) phase image of non-superlubricity contact graphite surface n_2 .

缺陷的形成过程具有关联性, 几乎所有台阶的形成都同时伴随有撕裂、碎屑, 有时也可能引入杂质颗粒等, 这些缺陷将直接影响超润滑的实现. 如图3所示, 我们根据结构超润滑的产生机理, 对台阶和碎屑这两种有代表性的缺陷对超润滑的影响进行了分析. 图3(a)分析了向右推动上层接触面时台阶对超润滑的影响. 由于上层石墨较薄、较软, 所以会在A、B两处与下层接触面形成非共度接触, 具有超润滑的特性, 但在C处由于台阶会与边缘抵触(红线处)而产生非常大的阻力, 宏观表现为摩擦力非常大, 该石墨方台不会有自回复现象. 图3(b)分析了碎屑对超润滑的影响. 接触面在A、B处不受影响, 仍然为非共度接触, 具有超润滑的特性, 而在C处及附近由于杂质的存在, 已经不再是非共度接触, 所以会产生摩擦力, 宏观表现为摩擦阻力有一定增大, 如果该阻力大于范德瓦耳斯自回复力,

该石墨方台就不会有自回复现象. 通过以上的分析可知: 台阶对超润滑的影响最大, 而碎屑等对超润滑的影响相对较小.

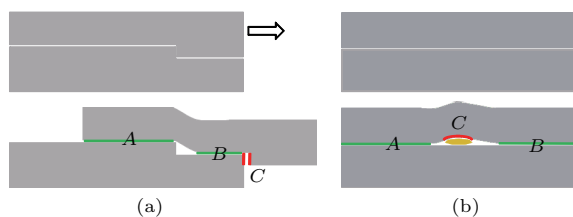


图3 (网刊彩色) 缺陷对超润滑的影响示意图 (a) 台阶对超润滑的影响示意图; (b) 碎屑对超润滑的影响示意图

Fig. 3. (color online) Sketch of defects effect on superlubricity: (a) Sketch of steps effect on superlubricity; (b) sketch of debris effect on superlubricity.

在推动石墨方台的过程中还可能遇到石墨方台分成多层的情况, 结合上述实验表征结果和HOPG的多晶结构特点对石墨接触面的形成过程进行如下分析. 在HOPG的多晶结构中, 虽然具有沿着基面法向([0001]方向)高度定向的特征, 但根据Park等^[20]的研究发现, HOPG基面法向方向也具有多晶结构, 晶粒尺寸为5—30 nm. 由于晶界之间为非共度形式, 两个晶粒之间的剪切阻力非常小, 所以石墨方台受到剪切力时会优先从晶界面处分开. 所以当针尖推动时, 如图4(a)所示, 石墨方台将从贯穿整个石墨方台的晶界面处裂开, 由于晶界面处接触面为非共度形式, 所以形成了超润滑接触面, 对应图2(a)和图2(b)中的AFM表征结果. 如果没有贯穿整个石墨方台的晶界面, 如图4(b)所示, 当针尖推动时, 某晶粒(图中最右侧晶粒)就会被从中间强行分开. 由于晶粒内部石墨层与层之间一般为ABA或ABC堆垛形式, 强行分开很容易造成撕裂、台阶等缺陷, 接触面之间的摩擦力将很大^[21], 导致无法实现“自缩回”, 即无法实现超润滑, 对应图2(c)和图2(d)中的AFM表征结果.

所以, 石墨方台在具有贯穿整个石墨方台的晶界面裂开, 是石墨接触面能够实现超润滑的先决条件. 加工时, 石墨方台的尺寸越大, 具有贯穿整个石墨方台的晶界面的概率就越小, 实现超润滑的可能就越小. HOPG内晶粒尺寸在基面平行方向越大, 石墨方台的高度越高, 则具有贯穿整个石墨方台的晶界面的概率就越高, 实现超润滑的可能就越大.

结合SEM, 使用其配备的EDS检测石墨接触面及其边缘的元素, 如图5所示.

通过EDS谱可以看出石墨接触面及边缘主要有碳、氧和硅元素, 其中主要元素为碳, 同时都有少

量的氧以及微量的硅. 其中氧的来源可能有两个, 一个来源是加工过程中使用的氧等离子体中的氧离子与边缘的碳原子结合生成碳氧化学键, 另一个来源是样品暴露在大气中后吸附的空气中的分子(如H₂O). 硅可能来源于加工时氧化硅的残留.

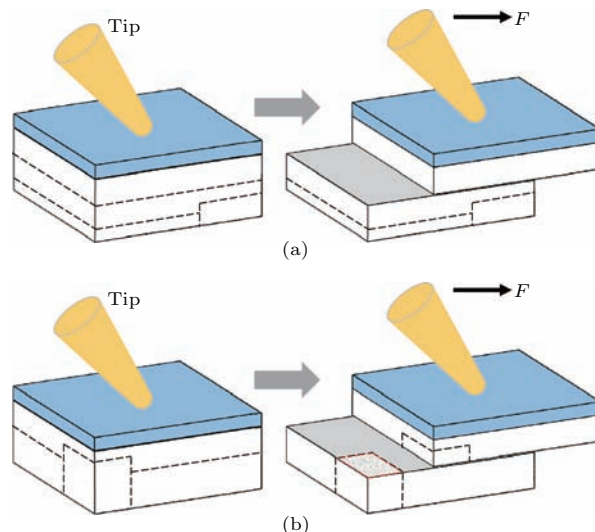


图4 石墨方台分层形成接触面的推测 (a) 石墨接触面从贯穿石墨方台的晶界面处形成; (b) 没有贯穿石墨方台的晶界面, 石墨接触面形成时将某晶粒从中撕开

Fig. 4. The formation of contact surface on graphite mesa: (a) The graphite contact surface formed at the grain boundary that ran throughout the mesa; (b) when there is no grain boundary that ran throughout the mesa, the forming of the graphite contact surface will tear one grain apart from it.

用EDS检测了5个石墨接触面的面内及5个石墨接触面的边缘, 数据结果如表1所示.

除碳元素外, 石墨接触面的面内及边缘的区别在于氧元素, 边缘更倾向于含有更多的氧元素. 根据数据计算出的平均值显示, 共10个样本的元素分析中, 边缘的氧元素含量平均比面内的氧元素含量高0.56个百分点. 这说明边缘确实具有很多含氧化学键、化学基团或吸附的含氧分子.

新加工的大石墨方台表面及其边缘的XPS谱如图6所示.

从XPS谱图上可以看出, 石墨方台表面也有氧元素的存在, 可能是在空气中吸附的含氧分子. 不同于EDS结果中碳元素的含量占绝大部分, 石墨方台边缘的氧元素含量甚至超过了碳元素的含量, 说明边缘有大量的氧原子存在. 与EDS结果不同的原因是, EDS检测的深度要远大于XPS的检测深度, 采样区内含有更多的石墨本体成分. 而XPS检测的是样品表面几个纳米的最表层, 能够获得更真实的表面信息.

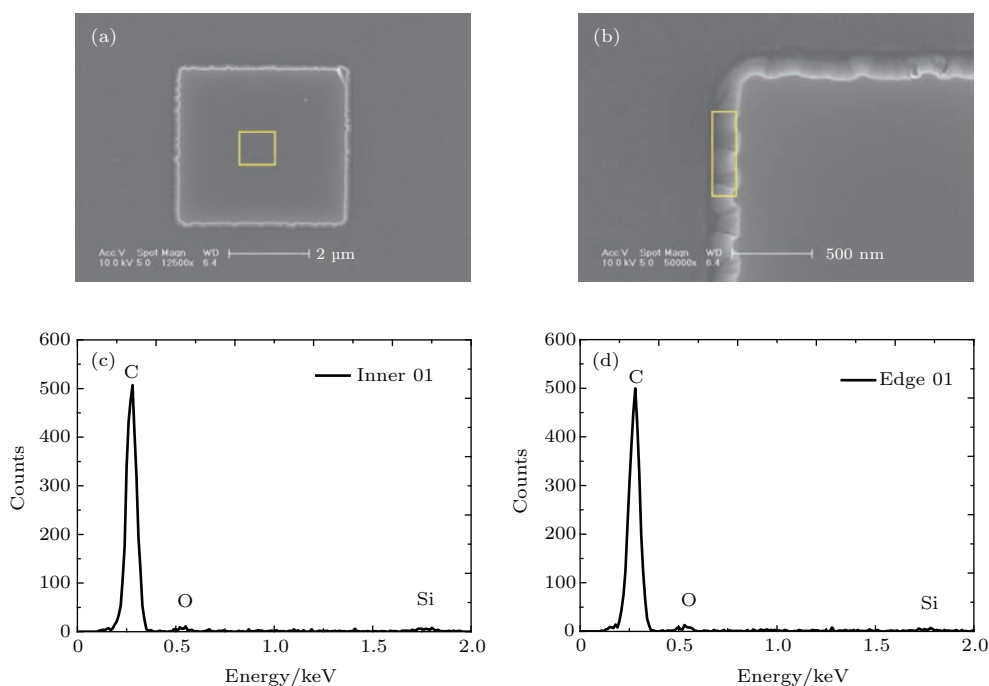


图5 石墨接触面及边缘的EDS检测 (a) 石墨接触面的SEM图; (b) 石墨接触面边缘的SEM图; (c) 石墨接触面(框内)EDS谱; (d) 石墨接触面边缘(框内)EDS谱

Fig. 5. EDS result of graphite contact surface and edge: (a) SEM image of graphite contact surface; (b) SEM image of graphite surface edge; (c) EDS result of graphite contact surface (box); (d) EDS result of graphite surface edge (box).

表1 石墨接触面及边缘EDS元素分析对比

Table 1. EDS element analysis contrast of graphite contact surface and edge.

测试区 序号	石墨接触面内			石墨接触面边缘		
	C at./%	O at./%	Si at./%	C at./%	O at./%	Si at./%
01	97.55	2.39	0.05	96.91	2.89	0.07
02	97.3	2.67	0.03	96.74	3.18	0.08
03	98.33	1.65	0.02	97.72	2.24	0.04
04	97.39	2.53	0.08	96.69	3.27	0.04
05	97.47	2.48	0.05	97.03	2.95	0.02
平均值	97.608	2.344	0.046	97.018	2.906	0.05

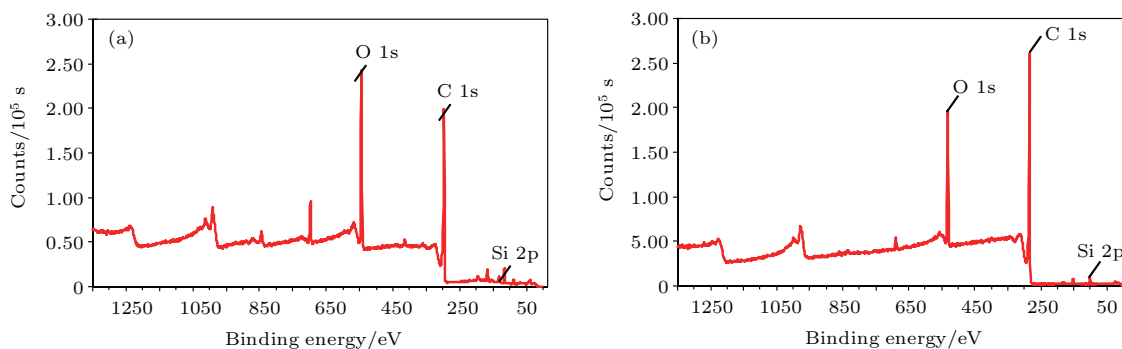


图6 XPS测试结果 (a) 石墨方台表面的XPS谱; (b) 石墨方台边缘的XPS谱

Fig. 6. Result of XPS: (a) XPS result of graphite surface; (b) XPS result of graphite edge.

对边缘的 C 1s 峰进行分峰拟合可以更深入了解碳的化合价信息, 如图 7 所示.

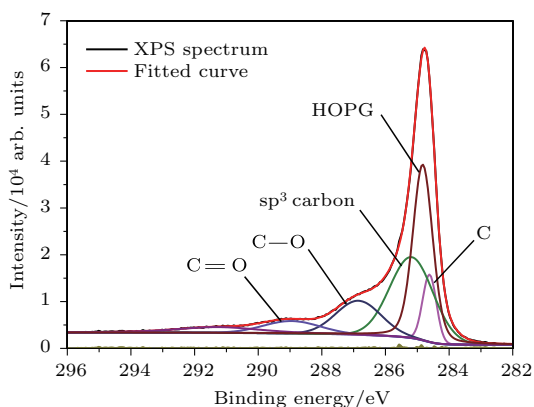


图 7 (网刊彩色) C 1s 峰的分峰拟合分析
Fig. 7. (color online) Peak-differentiating and imitating analysis of C 1s peak.

经过查询 XPS 电子结合能数据表, 发现此峰中包括有 sp³ 杂化碳的成分峰和碳氧键的成分峰. 这表明在加工的石墨边缘存在着大量碳和氧的化学键.

利用石墨方台表面和边缘的 XPS 结果中氧元素的含量, 可以估算石墨方台边缘的物理键和化学键的占比.

如图 6 所示, 代表石墨方台表面氧原子的相对光电子流强度为 40394.4/s, 代表石墨方台边缘氧原子的相对光电子流强度为 50636.1/s. 表面的氧原子来源于物理吸附, 边缘的氧原子来源于物理吸附及加工过程引入的化学键, 如果认为表面的物理吸附量与边缘的物理吸附量相同, 则边缘的物理键与化学键的比例约为 4 : 1.

由于物理键的能量很低, 一般只有几千焦每摩尔 (kJ·mol⁻¹), 而化学键的结合能一般为 1.0 × 10² kJ·mol⁻¹, 比物理键高出两个数量级. 首次推开石墨方台形成接触面时需要破坏边缘的化学键, 所以化学键在阻力中起主导作用, 实验中测得阻力一般为 10—20 μN. 再次推开时, 不再需要破坏化学键, 这时边缘阻力不仅来自吸附分子的物理键, 还跟边缘残留键与接触面的摩擦相关.

如图 8 所示, 上、下两个石墨接触面之间在绿线附近为非共度接触, 具有超润滑的特性. 灰色、黑色原子代表碳原子, 红色原子代表氧原子等非碳原子, 当边缘具有残留键时, 会破坏非共度接触而增加摩擦力, 如红圈内所示.

由于物理键的能量比化学键的结合能低两个数量级, 所以石墨方台边缘阻力中来源于物理键的

阻力可以通过下式进行估算:

$$f_{物} = (10—20 \mu\text{N}) \times 4/10^2 = 0.4—0.8 \mu\text{N}, \quad (1)$$

式中 $f_{物}$ 表示来源于物理键的阻力, 结果约为 0.4—0.8 μN.

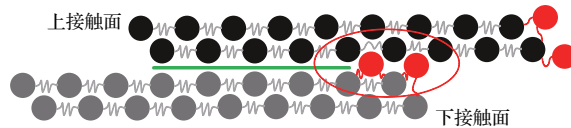


图 8 (网刊彩色) 边缘残留化学键与接触面的摩擦
Fig. 8. (color online) The friction between the contact surface and the residual bonds at the edge.

在实验测试中, 再次推开超润滑石墨方台时, 实际摩擦力约为 1.5 μN, 约为 (1) 式估算的由于物理吸附引起的摩擦阻力的二倍. 所以边缘物理键的阻力与边缘残留键的阻力所占比重大致相近, 两种阻力同为非首次推开石墨方台摩擦阻力的主要来源.

这启示我们可以通过改进加工或增加后序热处理的方法减小超润滑石墨接触面之间的摩擦力, 或在 MEMS 器件中使用无边缘的接触面, 进一步提高超润滑的效果.

4 结 论

本文通过制备微米尺度的氧化硅/石墨方台结构, 以钨针尖推开方台的上部获得超润滑的石墨接触面, 并对接触面和边缘进行一系列的形貌表征和元素分析研究, 同时结合 AFM 实验表征结果和 HOPG 的多晶结构特点发现: 高定向热解石墨的多晶结构在接触面的形成过程中有重要影响, 能够决定接触面的质量进而决定超润滑能否实现. 经过 EDS 及 XPS 测试发现石墨接触面的边缘具有较多来源于加工过程及大气环境下吸附的化学键和物理键, 研究表明: 化学键是首次推开石墨方台时摩擦阻力的来源, 而物理吸附及残留键与接触面的摩擦是后续推动石墨接触面时摩擦力的来源. 该文通过对具有微米尺寸的超润滑石墨接触面进行研究, 得出了接触面内部及边缘影响超润滑实现的影响因素, 并指出了有利于超润滑实现的技术途径, 对大面积超润滑的实现及应用可提供有益的帮助.

感谢清华大学郑泉水教授、王稳博士、瞿苍宇博士以及武汉大学刘泽博士的讨论.

参考文献

- [1] Erdemir A, Martin J M 2007 *Superlubricity* (New York: Elsevier) p253
- [2] Achanta S, Celis J P 2015 *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale* (Switzerland: Springer International Publishing) p631
- [3] Zheng Q S, Liu Z 2014 *Friction* **2** 182
- [4] Deng Z, Rao W Q, Ren T H, Yu L G, Liu W M, Yu X L 2001 *Tribology* **21** 494 (in Chinese) [邓昭, 饶文琦, 任天辉, 余来贵, 刘维民, 余新良 2001 摩擦学学报 **21** 494]
- [5] Wu H Y, Lei Y, Wu H X, Wang J F 2015 *Mater. Rev.* **29** 65 (in Chinese) [吴红艳, 雷勇, 吴红霞, 王俊锋 2015 材料导报 **29** 65]
- [6] Hirano M, Shinjo K 1990 *Phys. Rev. B* **41** 11837
- [7] Hirano M, Shinjo K, Murata Y 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2642
- [8] Martin J M, Donnet C, Le Mogne T, Epicier T 1993 *Phys. Rev. B* **48** 10583
- [9] Dienwiebel M, Verhoeven G S, Pradeep N, Frenken J W, Heimberg J A, Zandbergen H W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 126101
- [10] Dietzel D, Ritter C, Mönninghoff T, Fuchs H, Schirmeisen A, Schwarz U D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 125505
- [11] Lee C, Li Q, Kalb W, Liu X, Berger H, Carpick R, Hone J 2010 *Science* **328** 76
- [12] Koren E, Lörtscher E, Rawlings C, Knoll A, Duerig U 2015 *Science* **348** 679
- [13] Zheng Q S, Jiang B, Liu S, Weng Y, Lu L, Xue Q, Zhu J, Jiang Q, Wang S, Peng L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 067205
- [14] Liu Z, Yang J, Grey F, Liu J, Liu Y, Wang Y, Yang Y, Cheng Y, Zheng Q S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 205503
- [15] Liu Z, Zhang S M, Yang J R, Liu J Z, Yang Y L, Zheng Q S 2012 *Acta Mech. Sin.* **28** 978
- [16] Yang J, Liu Z, Grey F, Xu Z, Li X, Liu Y, Zheng Q S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 255504
- [17] Wang W, Dai S, Li X, Yang J R, Srolovitz D J, Zheng Q S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7853
- [18] Lu X K, Yu M, Huang H, Ruoff R S 1999 *Nanotechnology* **10** 269
- [19] Fu Z Y, Xing S, Shen T, Tai B, Dong Q M, Shu H B, Liang P 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 016102 (in Chinese) [傅重源, 邢淞, 沈涛, 邵博, 董前民, 舒海波, 梁培 2015 物理学报 **64** 016102]
- [20] Park S, Floresca H C, Suh Y, Kim M J 2010 *Carbon* **48** 797
- [21] Li R, Sun D H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 056101 (in Chinese) [李瑞, 孙丹海 2014 物理学报 **63** 056101]

Characterization and analysis of microscale superlubricity graphite surface*

Shi Yun-Sheng¹⁾²⁾ Liu Bing-Qi¹⁾ Yang Xing^{2)3)4)†} Dong Hua-Lai²⁾³⁾⁴⁾

1) (Department of Electronics and Optics Engineering, Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

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

3) (State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instrumentation, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

4) (Center for Nano and Micro Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 10 May 2016; revised manuscript received 6 September 2016)

Abstract

Superlubricity may be the ideal and final solution for friction and wear. Superlubricity on a micrometer scale based on an excellent self-retraction phenomenon has been observed and realized under ambient conditions recently. But not all of the graphite interfaces can realize superlubricity even they are incommensurate. Therefore, in-depth studies of graphite interfaces are needed to find out the factors which prevent the superlubricity for being realized. For this reason, microscopic graphite mesas are fabricated on a highly oriented pyrolytic graphite in this paper to obtain superlubricity interfaces. After poor quality graphite layers are mechanically exfoliated from the highly oriented pyrolytic graphite, a

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51375263) and the National Major Scientific Research Program of China (Grant No. 2013CB934200).

† Corresponding author. E-mail: yangxing@tsinghua.edu.cn

silicon dioxide film is grown on a new graphite surface by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Then the film is coated with photoresist. Microscopic photoresist square pattern is defined by electron beam lithography and used as a mask for reactive ion etching the SiO₂ and highly oriented pyrolytic graphite to define graphite mesas. The graphite interfaces are obtained by shearing the graphite mesas by tungsten tips. Some of them are super lubricative, while others are not.

To study the graphite interfaces, atomic force microscope is used to characterize the morphologies of graphite mesas. The edges of graphite contact surfaces are also tested by energy dispersive spectrometer (EDS) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS). The morphologies of the four graphite surfaces show that the superlubricity surfaces are atomically flat while other surfaces have many defects such as steps and tears. These results are consistent with those from the “stone wall” model of graphite crystal structure. The results of EDS and XPS show that there are many oxygen-containing bonds at the edges of the graphite surfaces. It is found that the polycrystalline structure of the highly oriented pyrolytic graphite plays an important role in the forming process of graphite interface and can affect the quality of the graphite interface. The quality of the graphite surface will determine whether the superlubricity can be realized. Besides the inner of graphite interface, the edges of the interfaces can also hinder the superlubricity from being realized. There are a large number of induced chemical bonds and the adsorbed physical bonds adhered to the edge of the graphite contact surfaces. When these bonds are broken, the energy is required. These bonds are the origin of the resistance when the graphite mesa is sheared away from the contact surface and causes friction force when the contact surface is relatively sliding along the other contact surface even the interface is super lubricative.

The results show that the polycrystalline structure of the highly oriented pyrolytic graphite can affect the quality of the graphite interface and determine whether the superlubricity can be realized. For the destruction of bonds sticking at the interface edge requires energy, the edge of the contact surface can cause the friction force of superlubricity. It is indicated that increasing the sizes of the graphite grains is beneficial to the realization of large area superlubricity. Using high temperature annealing or other methods to reduce the adsorbed bonds of the graphite edges will also reduce the frictional resistance in the process of superlubricity.

Keywords: superlubricity, graphite, microscale, characterization

PACS: 46.55.+d, 62.20.Qp, 81.40.Pq

DOI: [10.7498/aps.65.234601](https://doi.org/10.7498/aps.65.234601)