

密级: 公 开



**中国科学院大学**  
University of Chinese Academy of Sciences

## 博士学位论文

金刚石复合薄膜制备、微观结构及其力学性能研究

作者姓名: 田清泉  
指导教师: 姜 辛 研究员 中国科学院金属研究所  
学位类别: 工学博士  
学科专业: 材料学  
培养单位: 中国科学院金属研究所

2017 年 5 月

**Investigations on Fabrication, Microstructures and  
Mechanical Properties of Diamond Composite Films**

**By  
Qingquan Tian**

**A Dissertation Submitted to  
Graduate University of Chinese Academy of Sciences**

**In partial fulfillment of the requirement**

**For the degree of  
Doctor of Philosophy**

**Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences**

**May, 2017**

## 声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师指导下进行研究工作所取得的成果，相关知识产权属中国科学院金属研究所所有，本人保证不以其它单位的名义发表或使用本论文的研究内容。除已注明部分外，论文中不包含其他人已经发表过的研究成果，也不包含本人为获得其它学位而使用过的内容。对本文的研究工作提供过重要帮助的个人和集体，均已在论文中明确说明并致谢。

作者签名：田清泉

日期：2017年5月26日

## 摘 要

金刚石材料因其众多优异的性能, 备受关注。由于天然金刚石矿藏稀少, 因此人工合成金刚石一直是各国研究探索的重点。上世纪 50 年代, 美国通用电气公司首先通过高温高压法合成了金刚石微粉, 促使金刚石材料的工业应用迅速扩展。上世纪 80 年代日本学者成功开发出热丝化学气相沉积制备金刚石的工艺, 解决了低温低压合成金刚石材料的问题。化学气相沉积技术是目前制备金刚石薄膜的主流方法。研究发现: 影响金刚石薄膜纯度和生长速率的因素较多, 如成核方式、基体温度、沉积功率、气压以及碳源浓度等, 其中碳源浓度影响最为明显, 增大碳源浓度可提高金刚石生长速率, 但碳源浓度过高, 沉积时薄膜中  $sp^2$  碳易残留, 降低了金刚石的纯度及品质。前期针对碳源浓度对金刚石薄膜生长的影响进行了一定的研究, 但薄膜中  $sp^2$  碳对金刚石薄膜性能的影响, 研究尚不充分。此外, 异质基体表面沉积金刚石薄膜, 因其应用领域不同, 要求膜基界面具备相应的结合强度, 这对金刚石薄膜的沉积工艺提出了挑战。

论文首先研究了碳源浓度对金刚石薄膜结构的影响。通过调整甲烷浓度, 制备了金刚石/石墨复合薄膜, 并对复合薄膜的微观结构和力学性能进行了详细研究。低甲烷浓度沉积时, 形成纯度较高的金刚石薄膜。这是由于等离子体中原子 H 浓度较高, 并且原子 H 刻蚀非金刚石碳的速率远大于刻蚀金刚石碳的速率, 因此优先刻蚀非金刚石碳而留下金刚石碳; 高甲烷浓度下, 原子 H 浓度虽未明显降低, 但刻蚀能力达到饱和后, 难以完全刻蚀沉积过程中形成的  $sp^2$  碳, 从而形成了金刚石/石墨复合结构。通过对金刚石/石墨复合薄膜的显微结构分析可知: 薄膜中金刚石相具有团簇结构, 团簇中枝晶由主干及分支构成。团簇中晶束核心为金刚石, 外部包裹一定厚度的  $sp^2$  碳。通过对其结构演化过程的分析, 可以认为高功率和高甲烷浓度是形成金刚石/石墨复合结构的关键因素。纳米压痕测试结果表明: 随着金刚石薄膜中  $sp^2$  碳含量增加, 薄膜硬度及弹性模量均降低。调节薄膜中  $sp^2$  碳含量, 可以控制复合薄膜硬度在 6~45 GPa、弹性模量在 130~440 GPa 之间。适量的  $sp^2$  碳虽然降低了薄膜的硬度及弹性模量, 但可以增大薄膜的



韧性。摩擦磨损实验结果表明：石墨相的引入，可以有效降低复合薄膜的摩擦系数及磨损率，同时也降低了对磨副的磨损。使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对磨副，其平均摩擦系数可降低至 0.10，磨损率为  $1.6 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。石墨相的引入，极大降低了金刚石晶粒对对磨副的犁削作用，在工程应用中具有重要意义。

其次，论文进行了 WC-Co 硬质合金基体表面沉积金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜的研究。由于 SiC 热膨胀系数介于金刚石与 WC-Co 硬质合金之间，以金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜为过渡层，可以缓解硬质合金基体与金刚石薄膜之间的膜基热应力。论文首先研究沉积气压、四甲基硅烷 (TMS) 浓度以及甲烷浓度等工艺参数对金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜结构的影响。研究发现：沉积气压升高，基体温度升高，复合薄膜中金刚石含量提高， $\beta$ -SiC 的生长受到抑制。控制沉积气压和温度可以调控复合薄膜中金刚石的晶粒尺寸；调整沉积气氛中 TMS 流量，获得了不同  $\beta$ -SiC 含量的金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜。增大 TMS 流量，复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量增大，其值在 12.6~68.1%之间可调；另外甲烷流量的调整并不能有效改善复合薄膜中金刚石相的含量及复合薄膜生长速率。TEM 结果表明：复合薄膜中  $\beta$ -SiC 相主要以团簇态弥散分布；复合薄膜生长时，薄膜中纳米  $\beta$ -SiC 晶粒可以有效填充基体中 Co 刻蚀后留下的孔洞，提高了膜基结构致密性。 $\beta$ -SiC 的引入，可以有效抑制 WC-Co 基体中 Co 元素在膜基界面处的扩散。最后，通过优化复合薄膜沉积工艺，研究不同  $\beta$ -SiC 含量的复合薄膜作为过渡层沉积的金刚石膜的膜基结合力特性。结果表明：在硬质合金基体上沉积金刚石薄膜时，复合过渡层削弱了基体中 Co 向顶层金刚石薄膜中的扩散，提高了顶层金刚石薄膜的结晶质量，强化了膜基界面处机械锁合效应，同时解决了金刚石薄膜连续生长的问题。压痕测试表明复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量在 45%时，沉积的顶层金刚石薄膜与基体结合力最佳。

关键词：化学气相沉积，金刚石薄膜，界面结构，纳米压痕，摩擦磨损

**ABSTRACT****Investigations on Fabrication, Microstructures and Mechanical Properties of Diamond Composite Films**

Tian Qingquan (Doctor of Philosophy)

Supervised by Prof. Jiang Xin

Diamond material has been paid much attention in the industrial applications, owing to its many excellent properties. As the natural diamond is infrequent, the artificial synthesis of diamond aroused the research focus all over the world. In 1950s, GE Corp firstly synthesized diamond powders by high temperature and high pressure (HTHP). After that, diamond has been widely used in the industrial field. Up to 1980s, the Japanese scholars successfully developed hot filament chemical vapor deposition (CVD) technique to deposit diamond. Compared with diamond powder synthesized by HTHP, CVD process greatly expands diamond applications, especially the deposition on the heterogeneous matrix. Now, CVD is the most commonly applied technique to deposit diamond films. During deposition, the main parameters in controlling diamond growth are carbon source concentration, substrate temperature, deposition pressure and seeding treatment and the carbon source concentration is the most important. With methane concentration increasing, the diamond growth rate normally increases. However, the residual  $sp^2$  carbon is usually present in the grain boundaries at high carbon concentration. The effect of carbon source concentration has been investigated in the last years. In addition, diamond films are attempted to be deposited on heterogeneous substrates using CVD method, and the interfacial bonding strength between the film and substrate is a challenge in the diamond deposition.

This paper studied the structure evolution of the diamond films influenced by the carbon source concentration in the plasma. At low methane concentration, atomic H concentration was sufficiently high to decompose the  $sp^2$  carbon during film

deposition, leading to the formation of high purity diamond. When methane concentration increased, the concentration of H atoms was not enough to etch  $sp^2$  carbon during the deposition, thus a diamond-graphite composite structure was formed. Through the analysis on microstructures of the diamond-graphite composite, diamond with cluster structure of dendritic crystal was formed. The diamond cluster had a single crystal core and graphite carbon wrapped outside with a certain thickness. The high power and high methane concentration can be considered as the main factors of forming diamond graphite composite. The hardness and elastic modulus of the diamond films decreased with the  $sp^2$  carbon content increasing. By adjusting the  $sp^2$  carbon ratio, the hardness of the composite films were in the range of 6~45 GPa and modulus of elasticity in the range of 130~440 GPa. Increase of  $sp^2$  carbon in the films lead to the decrease of film hardness and elastic modulus with the films toughness increasing. Friction and wear experiments showed that the introduction of  $sp^2$  carbon in the composite films can effectively reduce the friction coefficient and wear rate of the film as well as the reduction of the grinding body side wear. The average friction coefficient can be reduced to 0.1 and the wear rate to  $1.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ . Meanwhile, the wear of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball greatly reduced, it is importantly significant in the engineering application.

Secondly, in order to increase the adhesion between the diamond film and WC-Co substrate, we systematically studied the diamond/ $\beta$ -SiC composite film as the transition layer for the upper diamond deposition. Owing to the thermal expansion coefficient of  $\beta$ -SiC intermediating between diamond and WC-Co (Co wt. 6%) substrate, diamond/ $\beta$ -SiC composite film as a gradient composite interlayer was chose to reduce the thermal stress. The stress distribution was tunable by adjusting the  $\beta$ -SiC ratio in the composite film, which can be controlled by changing the component in the gas-phase reactions. With deposition pressure increasing, the substrate temperature increased and the diamond quality of composite was improved while the  $\beta$ -SiC growth was inhibited. By increasing the TMS flow rates, the SiC content in the

diamond/ $\beta$ -SiC composite films increased. The methane flow rates in the plasma did not improve the diamond quality and the growth rate of the composite film.  $\beta$ -SiC mainly forms as clusters in the composite film. The clusters composed of the nano  $\beta$ -SiC grains. Comprehensive TEM analysis exhibits that the cobalt diffusion are weak in the interface from WC-Co substrate to the composite interlayer. The growth of composite film can effectively filled the matrix formed by etching the Co binders and the structure compactness between the film and the WC-Co substrate increased. Through varying the TMS flow rates in the reaction gas, the fraction volume of the  $\beta$ -SiC phase in the composite was tunable in the range of 12.6-68.1%. The Co diffusion was inhibited in the grain boundaries of the WC and the good crystallinity of diamond in the composite was achieved, which are helpful to deposit upper diamond coatings with high quality. Finally, we studied the different  $\beta$ -SiC content in composite films as a transition layer between upper diamond films and WC-Co substrate. Rockwell C indentation analysis revealed that the adhesion of the upper diamond coating on WC-Co substrate can be enhanced by the diamond/ $\beta$ -SiC composite as the transition layers. The homogeneous microcrystalline diamond coatings with the most excellent adhesion can be fabricated on the substrates with the  $\beta$ -SiC/diamond ratio of about 45%. The results showed that the compound transition layer can effectively suppressed the diffusion of Co to the films and the crystalline quality and adhesion of the upper diamond films was improved.

**Key words:** CVD, Diamond films, Interface microstructure, Nanoindentation, Tribology



# 目 录

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 摘 要.....                     | I   |
| ABSTRACT.....                | III |
| 第一章 绪 论.....                 | 1   |
| 1.1 引言.....                  | 1   |
| 1.2 金刚石的结构及性质.....           | 1   |
| 1.2.1 金刚石结构.....             | 1   |
| 1.2.2 金刚石基本性质.....           | 2   |
| 1.3 金刚石薄膜的制备技术.....          | 3   |
| 1.3.1 微波等离子体化学气相沉积法.....     | 4   |
| 1.3.2 热丝化学气相沉积法.....         | 5   |
| 1.3.3 直流电弧等离子体射流化学气相沉积法..... | 5   |
| 1.3.4 火焰燃烧化学气相沉积法.....       | 5   |
| 1.4 金刚石薄膜生长及结构研究.....        | 6   |
| 1.4.1 微米晶金刚石薄膜.....          | 7   |
| 1.4.2 纳米晶金刚石薄膜.....          | 9   |
| 1.4.3 超纳米金刚石薄膜.....          | 12  |
| 1.4.4 一维金刚石纳米结构.....         | 12  |
| 1.4.5 二维纳米片结构.....           | 13  |
| 1.5 金刚石薄膜微观结构对其摩擦学性能的影响..... | 14  |
| 1.6 硬质合金基金刚石薄膜膜基结合力研究进展..... | 15  |
| 1.7 本论文的研究目的和内容.....         | 19  |
| 第二章 实验材料和方法.....             | 21  |
| 2.1 实验材料及制备技术.....           | 21  |
| 2.1.1 基体材料与预处理.....          | 21  |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 2.1.2 金刚石薄膜制备技术.....            | 21 |
| 2.2 表征与测试方法.....                | 22 |
| 2.2.1 结构表征.....                 | 22 |
| 2.2.2 力学性能测试.....               | 24 |
| 2.2.3 膜基结合力评价.....              | 27 |
| 第三章 金刚石/石墨复合薄膜的制备及其微观结构研究 ..... | 29 |
| 3.1 引言.....                     | 29 |
| 3.2 金刚石薄膜制备.....                | 29 |
| 3.3 金刚石薄膜结构分析.....              | 30 |
| 3.3.1 表面及截面形貌特征.....            | 30 |
| 3.3.2 XRD 物相分析 .....            | 34 |
| 3.3.3 Raman 分析 .....            | 35 |
| 3.3.4 金刚石/石墨复合薄膜 TEM 分析 .....   | 39 |
| 3.4 生长机制.....                   | 45 |
| 3.4.1 结构演化机制.....               | 45 |
| 3.4.2 晶束分化过程.....               | 46 |
| 3.4.3 枝晶生长与结构之间的关系.....         | 48 |
| 3.5 本章小结.....                   | 49 |
| 第四章 金刚石/石墨复合薄膜力学性能研究 .....      | 51 |
| 4.1 引言.....                     | 51 |
| 4.2 实验过程.....                   | 51 |
| 4.3 金刚石/石墨复合薄膜纳米力学性能研究 .....    | 53 |
| 4.4 金刚石/石墨复合薄膜的摩擦学性能研究 .....    | 59 |
| 4.4.1 复合薄膜的摩擦特性.....            | 59 |
| 4.4.2 复合薄膜的磨痕分析.....            | 61 |
| 4.4.3 金刚石/石墨复合薄膜的疲劳磨损 .....     | 67 |

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| 4.5 本章小结.....                             | 69  |
| 第五章 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜的制备及其性能研究 ..... | 71  |
| 5.1 引言 .....                              | 71  |
| 5.2 实验设计 .....                            | 72  |
| 5.2.1 硬质合金基底的前处理 .....                    | 72  |
| 5.2.2 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜工艺研究 .....    | 74  |
| 5.3 实验参数对金刚石/碳化硅复合薄膜结构的影响 .....           | 75  |
| 5.4 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜厚膜生长与结构分析 ..... | 83  |
| 5.4.1 表面及截面形貌 SEM 分析 .....                | 83  |
| 5.4.2 XRD 物相分析 .....                      | 87  |
| 5.4.3 XPS 表面分析 .....                      | 88  |
| 5.4.4 表面元素分布 .....                        | 90  |
| 5.4.5 Raman 分析 .....                      | 91  |
| 5.4.6 TEM 结构分析 .....                      | 93  |
| 5.5 复合薄膜与基体界面结构分析 .....                   | 95  |
| 5.6 顶层金刚石薄膜结合力性能 .....                    | 99  |
| 5.6.1 顶层金刚石薄膜生长与表面结构分析 .....              | 99  |
| 5.6.2 金刚石薄膜与基体界面结合力评价 .....               | 103 |
| 5.7 本章小结 .....                            | 105 |
| 第六章 总结 .....                              | 107 |
| 参考文献 .....                                | 109 |
| 攻读博士学位期间发表与完成的学术论文 .....                  | 127 |
| 致 谢 .....                                 | 128 |
| 作者简介 .....                                | 129 |





## 第一章 绪论

### 1.1 引言

碳元素作为自然界最常见的元素，其单质包括非晶炭黑、石墨、金刚石、碳管和石墨烯等。其中金刚石具有极高的硬度、低摩擦系数、高热导率等优异性能，应用范围较广。天然金刚石形成于地层深处的高温高压环境，资源稀少，开采成本较高，难以满足工业应用的需求规模，因此人工合成金刚石的研究倍受重视。

上世纪 50 年代中期，美国通用电气公司（GE）首先利用高温高压法人工合成了金刚石晶体<sup>[1]</sup>。由于其原料来源丰富，可批量生产，因此人造金刚石在刀具、磨料等工业领域应用迅速扩大。上世纪 70 年代，Angus 等<sup>[2]</sup>利用低温低压化学气相沉积（Chemical vapor deposition, CVD）技术在天然金刚石衬底上实现了金刚石的生长，同时发现沉积过程中原子氢优先刻蚀石墨。1982 年 Matsumoto 等人<sup>[3,4]</sup>使用热丝活化氢和碳氢化合物，在与热丝相距 10 mm 的非金刚石衬底表面成功进行了金刚石的生长。他们发现：在沉积过程中，石墨被原子氢刻蚀，提高了薄膜的生长速率及异质衬底上金刚石薄膜的品质。从此，各种 CVD 金刚石薄膜制备技术及设备得到了极大的发展，生长速率逐渐接近工业化的要求。由于金刚石薄膜的优异性能及其广泛的应用潜力，引起了世界众多科技工作者的跟踪研究，其制备及应用已经成为当今热门研究课题之一。

### 1.2 金刚石的结构及性质

#### 1.2.1 金刚石结构

金刚石晶胞为面心立方结构，每个晶胞包含 8 个碳原子，晶格常数  $a = 0.3567 \text{ nm}$ ，空间群为  $Fd3m-O_h$ <sup>[5,6]</sup>。晶格点阵为两面心立方晶胞沿其体对角线平移 1/4 长度套构形成的复式构造，原胞中包含两不等价碳原子，其晶体结构如图 1 所示。金刚石晶体中  $sp^3$  杂化碳原子与其相邻 4 个碳原子成键，形成正四面体结构。碳碳键键角为  $109^\circ 28'$ ，键长为  $0.154 \text{ nm}$ ，键能为  $347.5 \text{ kJ/mol}$ 。金刚石晶体结构中 C-C 键键长短，键能高，碳原子排列对称性高，所有价电子均成键，无自由电子，化学惰性高。

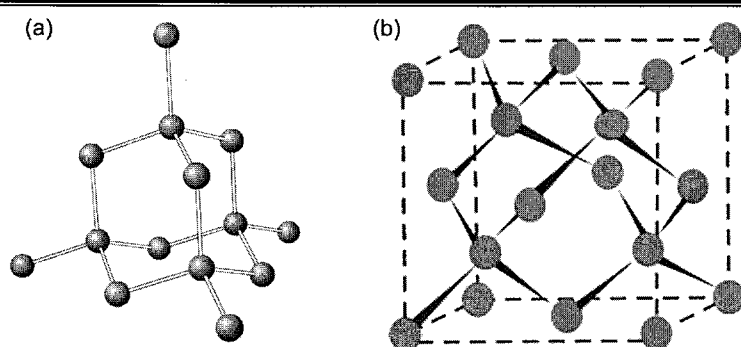


图 1 金刚石结构：(a) 碳原子架构；(b) 晶胞结构

Figure 1 Structure of cubic diamond: (a) Atomic architecture and (b) Lattice structure.

### 1.2.2 金刚石基本性质

 表 1 金刚石薄膜和天然金刚石的主要性能对比<sup>[5-7]</sup>

 Table 1 Properties of diamond films and natural diamond<sup>[5-7]</sup>

| 性质                                                                 | 金刚石薄膜                 | 天然金刚石     |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                                  | 2.8~3.5               | 3.515     |
| 硬度/GPa                                                             | 70~100                | 100       |
| 杨氏模量/GPa                                                           | 820~900 (0~800 °C)    | 910~1250  |
| 泊松比                                                                |                       | 0.10~0.16 |
| 摩擦系数                                                               | 0.035~0.3             | 0.05~0.15 |
| 断裂韧性/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$                             | 1~8                   | 约 3.4     |
| 抗拉强度                                                               | 200~400 MPa           | 约 3 GPa   |
| 线膨胀系数 25~200 °C ( $1\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) | ~2.0                  | 0.8~1.2   |
| 热冲击系数/                                                             |                       | $10^7$    |
| 热导率 25 °C/ $\text{W}\cdot(\text{cm}\cdot\text{K})^{-1}$            | 10~21                 | 22        |
| 电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$                                        | $10^{12}\sim 10^{16}$ | $10^{16}$ |
| 电子迁移率/ $\text{cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$              |                       | 2200      |
| 空穴迁移率/ $\text{cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$              |                       | 1600      |
| 禁带宽度/eV                                                            | 5.45                  | 5.45      |
| 介电常数                                                               | 5.5                   | 5.5       |
| 介电强度/ $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$                                | $10^6$                | $10^6$    |

金刚石及其薄膜还具有优异的力学性质，是当前已知硬度最高（约 100 GPa）的材料。由于金刚石薄膜无需软质金属等粘结剂，其具有更高的硬度及更稳定的力学性能，因此金刚石薄膜可被选作刀具、模具等工具涂层材料。金刚石摩擦系数较低（0.1~0.3），是绝佳的涂层改性材料。同聚晶金刚石相比<sup>[8]</sup>，涂镀金刚石薄膜的硬质合金，实现了基体的高韧性和金刚石超硬性的结合，可以显著提高硬质合金的使用寿命。经过多年发展，人工合成金刚石诸多性能已与天然金刚石极为接近<sup>[9]</sup>。金刚石薄膜与天然金刚石性能对比参数见表 1 所示。

### 1.3 金刚石薄膜的制备技术

自从 GE 公司报道了高温高压合成金刚石方法后，金刚石的各种制备方法得到了长足的发展。从最初的高温高压合成，到后期发展的各类气相沉积，均极大丰富了金刚石的制备方法。传统的高温高压法及爆炸法仅能合成不同颗粒尺寸的金刚石粉体，难以制备金刚石薄膜<sup>[9]</sup>，因此在上世纪 80 年代之前，大量研究集中于粉体金刚石的合成及应用开发。80 年代后出现的 CVD 法，突破了膜状金刚石的制备瓶颈，引发了大量的跟进研究。随着 CVD 设备的商业化生产，为金刚石薄膜的深入研究提供了基础性的装备，促使金刚石材料的研究开发不断拓展<sup>[10]</sup>。这不仅是由于 CVD 法可以沉积大面积二维薄膜，更重要的是可以通过长时间沉积获得厚膜金刚石，从而实现了二维至三维的转变，极具应用前景。典型 CVD 金刚石的沉积温度为 600~900 °C，沉积压力为 20~70 torr (1 torr = 133.32 Pa)，甲烷浓度大多在 5% 以内。另外，CVD 法沉积金刚石薄膜，对基体形状无特殊限制，省去了后续加工环节，拓宽了金刚石薄膜的应用范围。

沉积金刚石薄膜时，往往伴随石墨相的生成。这是由于同石墨相比，金刚石为碳的亚稳相。因而 CVD 法合成金刚石主要受动力学控制。沉积过程中，气相反应历程、能量物质的输运、晶粒成核、表面化学态及扩散方式等对薄膜的沉积有重大的影响。对这些因素的相互作用关系进行细致而深入的研究，困难极大。气相反应制备固体材料，涉及到表面化学的基本反应过程，如反应基团的迁移、表面原子重构等。在金刚石 CVD 沉积过程中，虽然通入气体为小分子（H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等），但经激发离解后其组成异常复杂<sup>[11]</sup>。普遍认为离解气体中的甲基（·CH<sub>3</sub>）和大量的原子氢（H）对形成金刚

石薄膜具有非常重要的作用<sup>[12, 13]</sup>。作为甲基来源, 气体中碳源浓度一般不大于 5%, 其余主要为  $H_2$  和 Ar 等, 起到稀释含碳成分的作用<sup>[14]</sup>。原子 H 具有选择性刻蚀  $sp^2$  碳的作用, 对金刚石薄膜质量的提高有利。因此常用稀释气体主要为氢气。当温度超过 2000K,  $H_2$  分子分解为原子 H 的趋势大大增加<sup>[15]</sup>, 对  $sp^2$  碳的刻蚀速率迅速增大<sup>[16]</sup>, 但  $sp^2$  碳的生成速率亦同步增大。因此实验过程中应控制合适的沉积条件, 不断将甲烷等碳源分子活化为  $CH_3$  基团, 逐步取代晶核表面的氢, 形成碳碳共价键, 沉积在晶核表面, 促使金刚石晶粒长大, 沉积金刚石薄膜。虽然目前的报道中对具体的反应路径认识存在分歧, 但大体可以将反应过程分为三个过程<sup>[17]</sup>: (1) 含碳气体和氢气活化解离; (2) 碳原子在基体上形成晶核; (3) 金刚石晶核长大。

另外, 在金刚石晶核长大阶段, 晶核的初期生长在三维空间是无序的。随着晶核长大为晶粒, 相互连接在一起形成连续薄膜后, 晶粒的生长只能沿垂直基体表面向外生长, 促使薄膜形成柱状晶结构, 最终扩展为金刚石薄膜。沉积时间延长, 膜厚增大, 晶粒尺寸相应增大, 晶界密度及缺陷均降低。外表面晶粒尺寸较大、晶界密度较低, 使得薄膜外表面质量优于成核面质量。为了保持较高的生长速率, 各种工艺及设备的开发均以提高甲基 ( $\cdot CH_3$ ) 等自由基和原子氢的浓度为目标。实际镀膜过程中, 气体活化解离、成核及晶粒长大过程同时发生, 反应条件苛刻, 对沉积设备要求较高。实验室及工业应用中使用最广泛的方法包括微波等离子体 CVD、热丝 CVD、直流电弧等离子体射流 CVD 和火焰燃烧 CVD 等。

### 1.3.1 微波等离子体化学气相沉积法

微波等离子体化学气相沉积法 (Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, MPCVD) 是利用微波高频电场振荡激励含碳气体离化, 生成含碳活性粒子反应基元的等离子体, 将含碳基元输送至基体表面并凝聚, 生成  $sp^2$  及  $sp^3$  碳。与碳源同时引入的  $H_2$  经等离子体离化, 产生过饱和浓度原子氢, 可以快速刻蚀  $sp^2$  碳原子而留下  $sp^3$  碳原子团, 逐渐生成金刚石。控制 C/H 比例, 可有效提高金刚石薄膜的质量。在沉积室内, 微波等离子体促使电子急剧振荡, 气体离化率高, 原子氢浓度高, 可在较高压力下保持等离子体的稳定, 因而 MPCVD 法沉积金刚石薄膜质量较高, 但沉积速率较低, 系统复杂, 造价高。反应过程中, 等离子体的强热辐射加热基体, 使基体升温。近年来针对微波等离子体设备增加磁场装置, 提高了等离子体功率密度的工作

有所进展，但技术尚不成熟。

### 1.3.2 热丝化学气相沉积法

目前，热丝化学气相沉积法（Hot filament assisted chemical vapor deposition, HFCVD）是沉积金刚石薄膜最为成熟的技术之一，工业领域大量应用该技术制备金刚石涂层刀具。沉积薄膜时，首先将热丝（材质为W、Ta、Re等）加热到 2000~2500 °C，在此高温下，含碳气体分子分解，形成活性基团，运动至基体表面并沉积形成金刚石薄膜。镀膜时，将基体置于距离热丝数毫米处，基体加热至 700~1000 °C，以便使活性分子团在失活前到达基体表面。该法是成功制备金刚石薄膜最早的方法之一，与其它方法相比热丝设备结构简单，沉积薄膜速率较高，每小时数微米至数十微米。采用热丝阵列，易进行大面积沉积，并且对生长参数的控制要求不严。但长时间生长，热丝易变形，其与衬底间距变小，影响涂层均匀性。提高热丝温度虽可以有效提高生长速率及薄膜质量，但热丝碳化严重，寿命短。另外热丝材料也易产生污染，薄膜的品质受到影响，一般只用于工具级涂层制备。当前商业沉积热丝CVD设备有sp3公司的Model 700系列、Cemecon公司CC800、Diamond Coating Tool公司系列等。

### 1.3.3 直流电弧等离子体射流化学气相沉积法

直流电弧等离子体射流法（DC arc plasma jet CVD）生长速率较快，该系统结构主要由电源、喷嘴、阴极（W棒）及其管状阳极组成。当设备运行时，氢气及甲烷等混合气通过阴阳两极间形成的放电区，离化产生的射流加速冲击基体后生长金刚石薄膜。该方法生长速率最高可达930  $\mu\text{m/h}$ <sup>[18]</sup>，但气体消耗大、利用率低、成本高。另外由于其生长速率过高，薄膜中压应力较大，表面粗糙度高以及显微孔洞多，难以实现大面积生长，同时阴极污染使沉积薄膜纯度和质量均不高。该技术现在已由Norton、Crystalline Materials等公司实现商业化。

### 1.3.4 火焰燃烧化学气相沉积法

火焰燃烧化学气相沉积法（Combustion flame-assisted CVD）是使用类似火焰喷涂的喷枪，将氧和乙炔进行燃烧大量放热，产生高温气体活化的碳基团进而在基体上沉积金刚石薄膜。该方法设备简单，可在大气环境下进行镀膜，生长速率快。但该方法生长金刚石薄膜微观结构及化学组成复杂，均匀度较差，难以实现大面积生长。

CVD 金刚石薄膜生长过程中，不同设备以及相应工艺参数对沉积的金刚石显微

结构影响极大。离化气体组成、成核过程、基体成分及温度等参数均对金刚石薄膜沉积有较大影响,因而在沉积过程中通过控制工艺参数,调整金刚石各晶面的生长速率,最终薄膜中金刚石晶粒的形态特征差异亦较大,可以获得不同结构的金刚石薄膜。

#### 1.4 金刚石薄膜生长及结构研究

金刚石薄膜中晶粒取向及显露晶面对薄膜的性能影响很大,因此针对金刚石晶粒形态以及不同晶面的生长已经进行了大量研究<sup>[10]</sup>。晶粒的最终形态取决于生长时 $\{100\}$ 面同 $\{111\}$ 面生长速率之比。金刚石晶粒的最终形态取决于生长最快的方向。图 2 为不同生长速率比值  $\alpha$  下金刚石晶粒的形态结构<sup>[19]</sup>。比值  $\alpha$  增大时, $\{111\}$ 面占比增大,晶粒逐渐接近于八面体。通常由于 $\{110\}$ 晶面簇生长速率较快,并不常见,而八面体 $\{111\}$ 及立方 $\{100\}$ 晶面常常保留下来,立方晶系的立方八面体常常由 $\{111\}$ 及 $\{100\}$ 晶面簇组成,也较为常见。生长过程中,金刚石 $\{111\}$ 晶面簇各晶间易产生孪晶。又如在十面体结构中, $(100)$ 晶面生长速率最快,而在六面体中 $(111)$ 面生长最快。比值  $\alpha$  不同,影响薄膜最终表面形貌及微观结构。

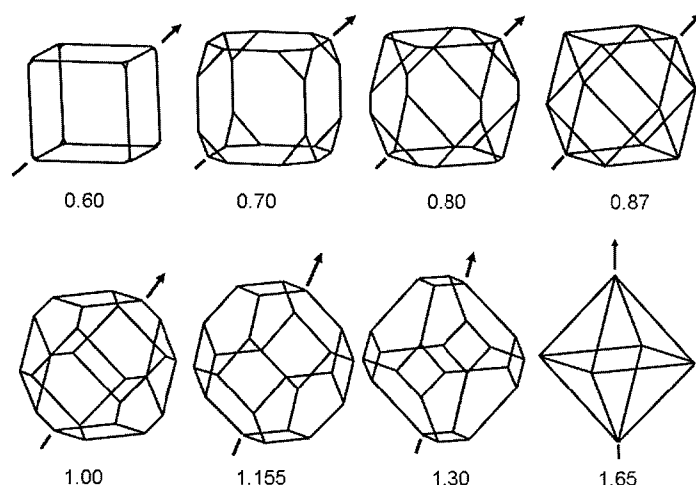


图 2 立方晶系晶面 $(100)/(111)$ 生长速率比与晶粒形貌之间的关系<sup>[19]</sup>

Figure 2 Variation in the crystal shape by the growth ratio of  $(100)$  face to  $(111)$  face.

通常 CVD 金刚石薄膜主要分为单晶生长和多晶生长。除部分应用领域对单晶金刚石有特殊需求,多晶金刚石的应用领域远大于单晶金刚石。这主要是由于当前单晶金刚石的合成需要籽晶,生长过程中缺陷不是逐渐消失而是愈来愈多,限制了单晶尺寸的扩展,降低了生长速率<sup>[20]</sup>。多晶金刚石的生长对基体要求不高,生长速率较快,

成本较低<sup>[21]</sup>。通常情况下金刚石多晶薄膜中晶粒具有择优取向<sup>[22]</sup>。这主要是由沉积工艺的特殊性决定。在生长初期，基体上金刚石形核密度高，但只有一部分晶核可以长大并向外继续生长，生长较快晶粒占据了相邻晶粒中生长较慢晶粒的空间，抑制其生长。柱状晶晶粒大小可以达到膜厚的 10%，每一个晶粒均可在生长成核面找到其形核点。因此，金刚石薄膜中晶粒结晶形态与高温高压合成的晶粒差异很大。

通常制备金刚石薄膜时，通过调整沉积工艺参数可控制薄膜中晶粒尺寸及形态。其中甲烷浓度和沉积压力最为关键。通过改变工艺参数，可以实现晶粒尺寸从数纳米至数十微米的调控。增大甲烷浓度、降低沉积压力可增加二次成核，实现薄膜由微米晶至纳米晶的转变<sup>[23, 24]</sup>。依据薄膜中晶粒尺寸不同，可以将金刚石薄膜分为微米晶金刚石（Microcrystalline diamond, MCD）、纳米晶金刚石（Nanocrystalline diamond, NCD）和超细纳米晶金刚石（Ultra Nanocrystalline diamond, UNCD），不同晶粒尺寸薄膜具体特性见表 2。

表 2 微米晶、纳米晶及超细纳米晶金刚石薄膜特性

Table 2 Characteristics of MCD, NCD and UNCD films.

|       | 微米金刚石                           | 纳米金刚石                                 | 超纳米金刚石                  |
|-------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| 生长基团  | $\text{CH}_3^*(\text{H}^\circ)$ | $\text{CH}_3^*(\text{H}^\circ)$       | $\text{C}_2$            |
| 结晶性   | 柱状晶                             | 混合晶粒及非金刚石碳                            | 等轴晶                     |
| 尺寸范围  | 0.5~10 $\mu\text{m}$            | 50~100 nm                             | 2~5 nm                  |
| 杂化类型  | $\text{sp}^3$                   | $\text{sp}^3$ 及 $\text{sp}^2$ (0-50%) | 2~5% $\text{sp}^2$ (晶界) |
| 表面粗糙度 | 0.4~1 $\mu\text{m}$             | 50~100 nm                             | 20~40 nm                |
| 氢含量   | < 1%                            | < 1%                                  | < 1%                    |

#### 1.4.1 微米晶金刚石薄膜

微米金刚石制备工艺相对成熟，薄膜中虽然存在大量的晶界，但因其性能接近块体金刚石，因此当前刀具、钻具以及耐磨涂层，大部分为微米晶金刚石。图 3 为典型微米晶金刚石薄膜的表面及截面形貌图。一般质量较好的微米晶金刚石表面结构致密，晶粒结晶学形貌特征明显。依据沉积设备及工艺不同，微米金刚石晶粒既可随机生长，



也可进行织构生长，控制晶粒裸露晶面为(100)或(111)。通常(100)织构取向生长的微米晶薄膜表面粗糙度较低，但脆性较大。(111)织构取向生长薄膜表面粗糙度较大，缺陷密度大。

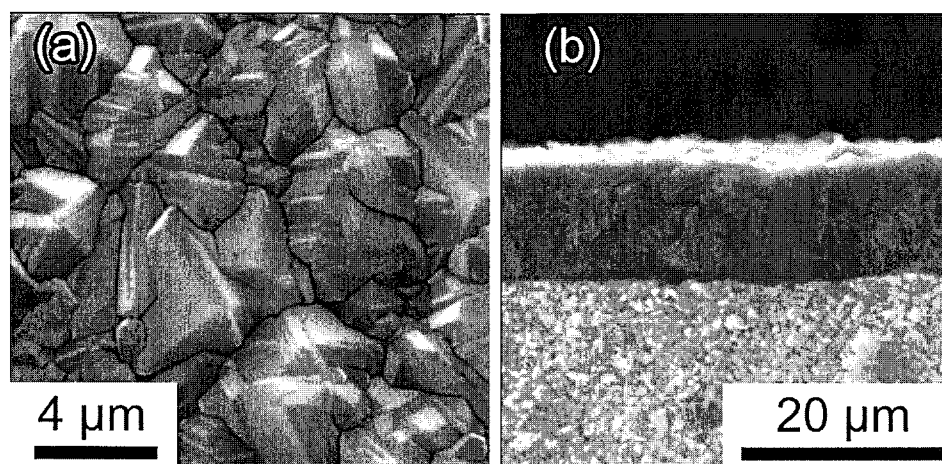


图 3 典型微米晶金刚石薄膜形貌图。a 为表面 SEM 图；b 为截面 SEM 图<sup>[25]</sup>

Figure 3 SEM micrograph of microcrystalline diamond films. (a) Surface morphology;  
(b) Cross- sectional structure<sup>[25]</sup>.

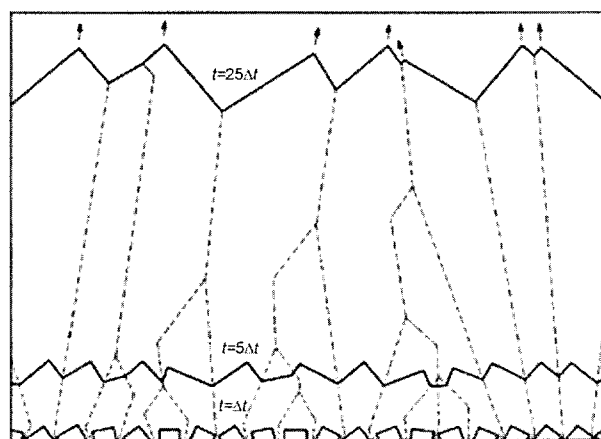


图 4 柱状晶晶粒结构演化示意图<sup>[26]</sup>

Figure 4 Evolution of columnar growth from random-oriented crystals as predicted by van der drift.

微晶金刚石薄膜中晶粒主要为柱状晶生长方式，生长过程中，部分晶粒尺寸逐步增大，占据表面空间。将微米金刚石薄膜剥离基体后，形核面晶粒极细，具有镜面光泽。其生长过程如图 4 所示。在生长最初阶段，金刚石晶核随机生长。形成致密薄膜后，受空间所限只能向外生长。由于不同取向晶面生长速率不一，因此部分晶粒尺

寸增大。随着膜厚增加,金刚石晶粒尺寸不断增大。因此要获得良好性能的微米金刚石柱状晶结构,生长过程中应尽量避免二次成核的影响,提高薄膜金刚石晶粒质量及纯度<sup>[27]</sup>。有关微米金刚石薄膜的成核、生长、掺杂及结构性能均已进行了详细的研究<sup>[9, 28-30]</sup>,取得了较大的进展。微米晶由于晶粒粗大,表面粗糙度高,应用受到一定限制<sup>[31]</sup>。

多晶金刚石薄膜的主要缺陷是晶界<sup>[32]</sup>。由于取向不同,晶界处结构发生畸变,主要由无序  $sp^3$  的 C 及相当浓度的 H 组成。晶界处 H 的平均含量约  $8.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,而在晶粒中不大于  $1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,这说明 CVD 法沉积金刚石薄膜中 H 含量较低<sup>[33]</sup>。因此,微米晶金刚石薄膜的主要特性接近于块体金刚石。

#### 1.4.2 纳米晶金刚石薄膜

晶粒尺度在 10~100 nm 范围的薄膜被称为纳米晶金刚石薄膜。典型的纳米金刚石薄膜形貌特征如图 5 所示。纳米金刚石薄膜表面形貌中晶粒尺寸均匀细小,无明显择优取向。截面结构主要为大量纳米颗粒堆积,不具备柱状晶结构。

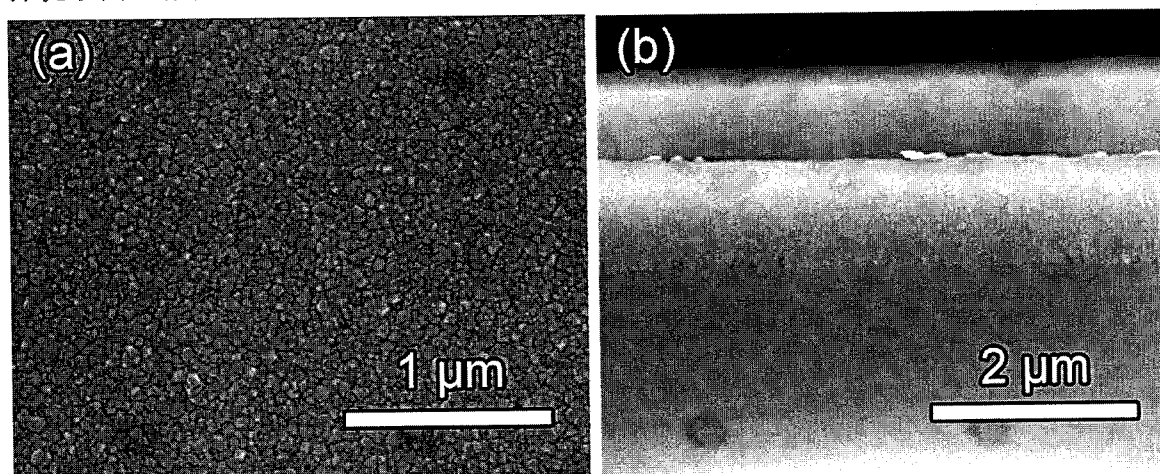


图 5 典型纳米金刚石薄膜形貌图, a 为表面 SEM 图; b 为截面 SEM 图<sup>[34]</sup>

Figure 5 SEM micrographs of nanocrystalline diamond film. (a) Surface morphology and  
(b) Cross-sectional structure<sup>[34]</sup>.

在生长角度来看,纳米金刚石同微米级柱状晶最大的不同在于沉积过程中存在大量二次成核现象。沉积过程中,当薄膜沉积至一定阶段,先期通过各方法预先植入晶核长大至一定尺寸,晶粒演化过程中产生的与初次生长晶粒截然不同的晶粒生长。二次成核发生后通常限制了晶粒尺寸的增大,同时降低薄膜表面粗糙度。单个晶粒晶体

发育不甚完整，逐层生长的模式被打断，通常认为这有损单个晶粒的性能，薄膜处  $sp^2$  键合碳原子含量增大。早先报道的纳米金刚石薄膜通常在高甲烷浓度、低功率密度下获得。当 Ar、He 或者  $N_2$  代替  $H_2$  形成所谓“贫氢等离子体”(hydrogen poor plasma) 可生长纳米金刚石。该结构同早期高甲烷浓度、低功率密度工艺下获得薄膜结构类似。通常认为氢可以抑制纳米金刚石晶粒的形成。

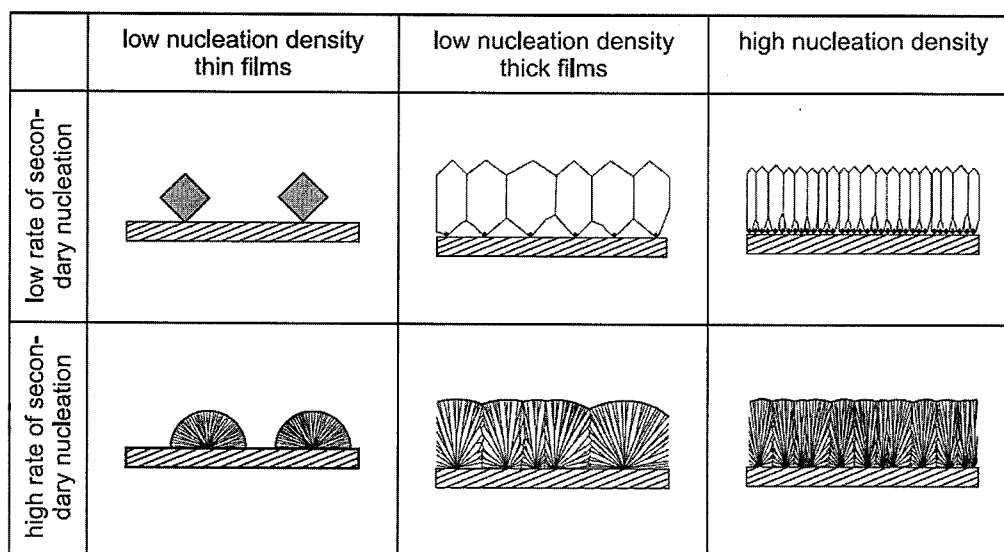


图 6 初始成核密度及二次成核密度对金刚石生长的影响<sup>[35]</sup>

Figure 6 Schematic drawing of the growth of diamond in dependence of the primary nucleation density and the rate of secondary nucleation<sup>[35]</sup>.

当前较为普遍的看法是高甲烷浓度、低功率密度、低压、基体施加负偏压以及贫氢气环境有利于纳米金刚石晶粒的生成。虽然晶粒尺寸对  $sp^2$  碳含量有一定影响，但二次形核率决定了薄膜中最终的  $sp^2$  键合碳原子含量。有些 3~5 nm 的纳米薄膜  $sp^2$  碳含量反而小于 30~50 nm 的纳米薄膜，且其透光性极佳。通常认为纳米金刚石中碳原子存在三种形式，即纳米尺度金刚石晶粒、TPA (trans-polyacetylene) 基团以及晶界处无定型碳。另外，经过成核处理的基体，短时间沉积后也可获得高质量纳米晶金刚石。由于沉积时间短，且甲烷浓度低，不具备二次成核的条件，但该工艺获得薄膜通常较薄。另外有研究发现，贫氢气氛（如 Ar/ $CH_4$  等离子体）沉积纳米金刚石时，光发射谱 (Optical emission spectrum, OES) 中  $C_2$  强度较大<sup>[36]</sup>，因此认为贫氢气氛下沉积金刚石  $C_2$  离子作用远大于  $CH_3$ <sup>[37]</sup>，是形成纳米金刚石的主要驱动因素。但由于 OES

测试并不能给出定量分析<sup>[38]</sup>，其结构并未得到其他测试技术的证实。

纳米金刚石和微米柱状金刚石均由最初的成核粒子生长而来。在柱状晶生长时，每个晶粒晶面发育比较完整，而纳米金刚石晶粒则为类似卷心菜的结构。两者最大差异在于生长过程中二次成核率。柱状晶二次成核率很低而纳米晶很高。由于二次成核的影响，薄膜的结构取决于初始形核密度及膜厚。短时间沉积时，仅仅生成单独的晶粒。随沉积厚度增加，晶粒之间相互合并形成连续薄膜。成核密度愈大，晶粒合并愈快<sup>[35]</sup>。初次成核及二次成核相对大小对薄膜结构的影响如图 6 所示。

在不同的应用背景下，应合适控制晶粒尺寸获得不同结构的金刚石薄膜。当纳米金刚石晶粒尺寸较大，其性能较接近微米晶金刚石。当晶粒尺寸较小，其性能更多接近类金刚石薄膜。过小的晶粒一方面造成  $sp^2$  碳含量难以降低，另一方面晶粒间的互联强度也难以满足应用要求。基于对性能的特殊需求，拓展纳米金刚石的应用领域应综合考虑微观结构及表面化学特性的影响<sup>[39]</sup>。

同微米金刚石相比，纳米晶金刚石薄膜由于其缺陷密度大、晶粒尺寸小、晶界密度高，其硬度往往小于微米金刚石。金刚石薄膜晶粒尺寸越小，薄膜硬度及刚度越低。由于晶界处非金刚石相碳的存在，纳米金刚石虽硬度较低，但韧性较好<sup>[40]</sup>。Catledge 等<sup>[41]</sup>利用纳米压痕技术测得纳米金刚石薄膜依晶粒尺寸不同，其硬度介于 10 GPa 至 100 GPa 之间，是耐磨涂层绝佳材料。Narayan 及 Kulisch 等人<sup>[42]</sup>利用纳米压痕技术测得纳米金刚石硬度为  $45 \pm 14.6$  GPa，纳米金刚石/无定型碳复合薄膜硬度  $39.7 \pm 2.2$  GPa<sup>[43]</sup>。然而通常而言微米金刚石由于晶粒质量好，硬度普遍高于纳米金刚石<sup>[44]</sup>。由于晶界处非金刚石碳的影响<sup>[45]</sup>，纳米金刚石摩擦系数较低。另外，在摩擦学应用中，纳米金刚石性能优于微米尺度金刚石。但纳米颗粒间结合力较弱，摩擦时薄膜可承受的剪切强度低，因此应用受到限制。

金刚石晶粒结构维度在纳米电子学领域有极大的应用。通常纳米金刚石表面粗糙度较低、性能极佳，是纳米器件中理想的制造材料。近年来在场发射领域受到极大关注。在未掺杂薄膜中，晶界是主要的导电通道。晶粒愈细、晶界密度愈大。纳米金刚石用于场发射材料具有低阈值。过去数十年，金刚石材料在场发射的应用得到了大量的研究，在平板显示领域前景广阔<sup>[46]</sup>。将金刚石沉积到传统场发射尖端处，降低了阈值，最大电流密度、电流稳定性及场发射性能重复性均有所提高，提高了传统场发射

材料的性能。

#### 1.4.3 超纳米金刚石薄膜

近年来,针对纳米金刚石的研究发现,尺寸介于 1~10 nm 的金刚石性能独特,因此将该尺寸范围的薄膜又称超细纳米金刚石薄膜。热力学计算表明常温常压下,金刚石为亚稳相。但当其晶粒尺寸小至数纳米时(约 3 nm)时,金刚石纳米颗粒 C 原子的稳定性大于相近尺寸石墨团簇相,这主要是由于尺寸急剧减小,表面能迅速增大,表面氢终端键合了纳米金刚石表面悬挂键,稳定了金刚石结构<sup>[47]</sup>。相比 10~100 nm 尺寸的金刚石薄膜,超细纳米金刚石晶粒尺寸更小,晶界密度极大,摩擦系数近似单晶金刚石,摩擦性能极佳。化学惰性大,表面粗糙度极低,是理想的纳米微器件制备材料<sup>[48-50]</sup>。

通常认为,超细纳米晶金刚石以  $C_{60}$  为碳源,在 Ar 等离子体气氛下沉积<sup>[51]</sup>。由于沉积时为贫氢气氛,可以认为  $Ar^+$  离子轰击  $C_{60}$  后产生  $C_2$  离子团,并直接打断金刚石晶粒表面 C-H 键,发生重组生成 C-C 键。理论计算表面在(110)晶面,  $C_2$  进行沉积的能垒很小。在两相邻  $C_2$  离子团形成 C-C 键是放热过程,无需 H 的参与。由于原子 H 浓度极低,金刚石晶核的二次成核速率极大,晶粒很难长大。通常大小仅为 2~5 nm,且嵌于非金刚石碳中<sup>[52]</sup>。贫氢气氛降低了晶粒的刻蚀,提高了薄膜的生长速率,但其厚度通常较薄。 $C_2$  虽然在超细纳米晶的沉积过程中作用极其关键,但其并不能解释超细纳米晶薄膜的连续沉积,生长机制尚不清晰。

#### 1.4.4 一维金刚石纳米结构

近十多年来,一维纳米金刚石的合成引起了极大的兴趣,当前报道的合成方法主要有刻蚀法<sup>[53]</sup>、碳管等离子处理<sup>[54]</sup>、高温高压法<sup>[55]</sup>、CVD 模板生长<sup>[56]</sup>等。多晶及单晶金刚石纳米棒/纳米柱/纳米片等长度约数十纳米的结构已经制备成功。由于良好的化学惰性及力学性能,在场发射器件<sup>[57, 58]</sup>、小分子质量探测谱分析、电化学传感器<sup>[58-60]</sup>、扫描探针、光电子系统等领域具有巨大的应用潜力,然而对其结构稳定性的认识争议较大<sup>[61]</sup>,不论在理论模拟还是实验合成方面均有出入。

金刚石晶粒中, C 原子构成的 C(111)八面体结构并不稳定。通常发生碳原子键合方式由  $sp^3$  转变为  $sp^2$  键合的洋葱碳结构。然而,立方结构表面结构可促进其结构稳定性。C(100)晶面数量增加,可以促进纳米金刚石结构稳定性的提高,同时降低表面

石墨化。Barnard 等人<sup>[62, 63]</sup>利用第一性原理模拟软件研究了无氢金刚石纳米线结构的稳定性,对正十二面体、立方以及圆柱形纳米线的结构稳定性分别作了研究。正十二面体是由(110)晶面围成,截面为正方形,纳米线长轴为[100]方向。立方结构纳米线由两个 C(100)晶面以及两个 C(110)晶面围成,截面为矩形,长轴方向为[110]方向。圆柱型纳米线由两个 C(100)晶面以及两个 C(110)晶面围成,截面为圆形,长轴方向为[100]。理论上,立方纳米线结构稳定性不同寻常,可以认为立方纳米线长轴为[110]方向,但这并非纳米线最佳结构。纳米线结构弛豫可能是纳米金刚石存在一维稳定性的原因。具有十二面体及立方十二面体形态的金刚石纳米线依然为金刚石结构,但在长度及截面积有所改变。不同于块体金刚石结构特性,纳米线结构稳定性主要由表面形态及其长轴的结晶学方向而定。通过对比碳纳米管和金刚石纳米线的结构稳定性,碳纳米管是最稳定的一维碳结构,金刚石纳米线稳定性介于碳管和石墨之间,但其直径尺度约 2~9 nm 之间。该尺度范围纳米线形态及石墨团簇相的稳定性主要取决于其尺度维度。这对于指导金刚石纳米线的合成以及研究碳原子  $sp^2$ 、 $sp^3$  杂化有极其重要的意义。但到目前为止,由于金刚石纳米线的合成产率低,对于纳米线的长度、直径等参数控制难度较大,实验重复性差等因素,制约了其进一步应用<sup>[61, 64, 65]</sup>。由于比表面大,表面  $sp^3$  碳原子的结构弛豫对纳米线性能的影响依然不甚清晰<sup>[66]</sup>。这不仅需要解释基础性的科学问题,而且工程器件的制备与应用也需要对其生长机制进行探索。已报道的纳米线并非大面积生长,这也是制约其应用的限制因素。

#### 1.4.5 二维纳米片结构

这里主要涉及直接合成具有二维结构的金刚石纳米片,不涉及解理等其他物理方法制备的片状结构。单晶金刚石纳米片的合成已有报道,具有六方结构<sup>[67]</sup>,其上下表面为{111}晶面簇,而其边缘部位主要是{100}和{111}晶面簇<sup>[68]</sup>。其沉积温度高达 1000℃,结构主要为三角或者菱形片状。片层厚度约数十纳米,层面直径约数百纳米至数微米,然而其生长机制尚不明确,缺乏后续跟踪研究,这可能是受工艺制约而难以控制生长。

通过对比不同尺寸范围金刚石薄膜的结构及性能特点,可以发现当前对金刚石晶粒尺寸及形貌的控制研究尚不充分。虽然普遍认为薄膜的显微结构对其力学性能及应用影响较大,但缺乏深入研究。因此通过工艺控制不同微观结构的金刚石薄膜并研究

其力学性能，对扩展金刚石的应用范围，具有基础性的作用。

### 1.5 金刚石薄膜微观结构对其摩擦学性能的影响

CVD 金刚石不仅在同质干磨条件下摩擦系数低，而且与  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  等陶瓷材料形成对磨副时，其干摩擦系数也较低。金刚石薄膜微观结构对其摩擦学性能的影响很大。影响摩擦系数及磨损率的主要因素包括硬度、弹性模量、断裂韧性、热导率、 $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  键比例、晶粒尺寸以及薄膜中氢含量<sup>[69]</sup>。其中  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  键比例、晶粒尺寸以及薄膜中氢含量主要由薄膜结构决定，并直接影响其硬度、弹性模量、断裂韧性等力学性能。另外测试时对磨副的载荷、滑行速率、界面处物理化学性质均对摩擦磨损影响较大，特别是对磨面的微凸起在对磨副相对滑动时产生犁削作用。通常摩擦时 CVD 金刚石只有表面凸起引起的机械磨损，形成的表面凹槽主要由研磨磨损机制引起。如图 7a 所示。

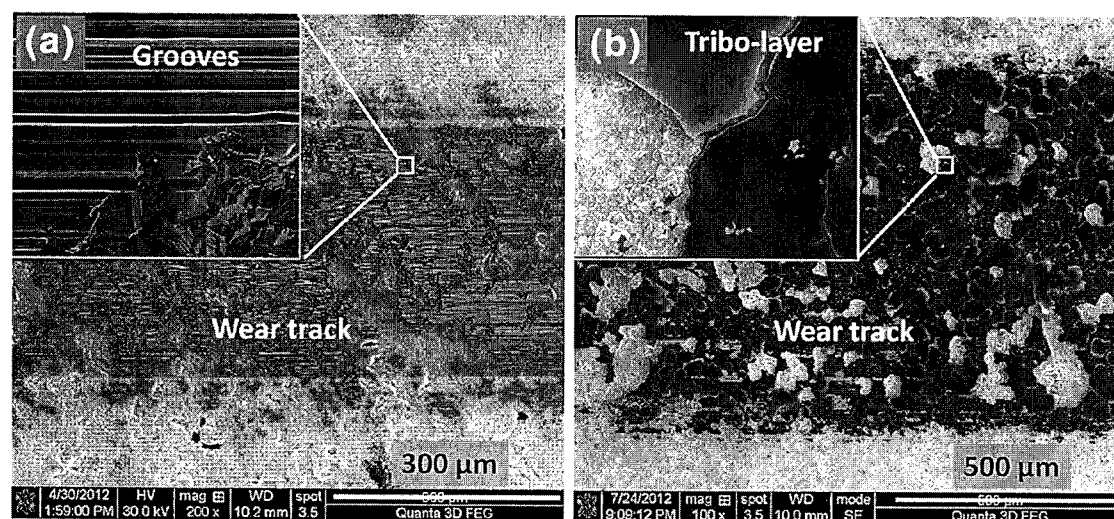


图 7 (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对磨副形成的磨痕凹槽，(b)  $\text{SiC}$  对磨副形成的摩擦过渡层<sup>[70]</sup>

Figure 7 (a) Groove formation and (b) tribolayer formation in the wear tracks of CVD diamond coating sliding against  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball and  $\text{SiC}$  ball, respectively<sup>[70]</sup>.

纯粹的机械磨损虽然引起对磨面粗糙度的改变，但其为稳定摩擦工况。然而在外环境因素影响下，对磨面若发生化学作用，部分对磨副的对磨面形成了过渡层。摩擦过渡层通常较软且极薄，但其极大影响摩擦磨损过程。过渡层的形成主要由摩擦副决定。Dumpala 等人<sup>[70]</sup>研究了  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  与纳米金刚石形成对磨副，发现  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对磨面出现明显的沟槽，而在  $\text{SiC}$  对磨接触面处形成了光滑的软质氧化物过渡层(如图 7 所示)，

反映了不同对磨副具有不同的摩擦机制。Bull 等人<sup>[71]</sup>发现金刚石/蓝宝石对磨副的摩擦系数最初约为 0.2, 随后快速升至约 0.6。该结果主要是由于转移过渡层的形成引起。由于极大的化学惰性, 一般认为金刚石具有自润滑特性。摩擦的工况环境如湿度、真空度、惰性保护气体等均对摩擦磨损特性有影响。

微米金刚石表面粗糙度较大, 对摩擦磨损过程不利。虽然具有锋利的凸起, 通常膜体本身硬度大, 磨损较小, 但对对磨副磨损极大。随摩擦时间延长, 其摩擦系数有降低的趋势。相比而言, 纳米金刚石对磨副摩擦系数迅速降至低稳态值。这主要是由于纳米金刚石晶粒间非金刚石相引起, 摩擦过程中对对磨副的破坏较小, 对磨副的磨损很低。虽然纳米金刚石摩擦系数及磨损率均较低, 但在长周期工况下, 受晶界强度限制, 晶粒易剥落, 耐磨性有待提升。

当前, 金刚石晶粒尺寸、形态结构以及晶粒间的成键结构是影响金刚石薄膜摩擦磨损性能的主要因素。但对于薄膜微观结构的认识, 晶粒生长过程中形态的演化方式, 存在不同观点。人们对不同设备、不同工艺下制备的金刚石薄膜性能差异的起源, 更是知之甚少。这主要是由于当前 CVD 镀膜过程中, 各工艺参数之间相互制约, 难以考察某一因素的单一影响。因此, 结合工艺对薄膜组织结构演化规律的研究, 对于金刚石生长机理、结构调控以及使用性能, 具有基础性的指导作用。研究不同微观结构金刚石薄膜的力学性能及摩擦磨损特性, 可以进一步扩展金刚石薄膜在摩擦学领域中的应用。

## 1.6 硬质合金基金刚石薄膜膜基结合力研究进展

近年来, 金刚石薄膜可在金属、非金属等基体上生长, 但最受关注也最有应用前景的是在 WC-Co 系列硬质合金基体上沉积金刚石薄膜。WC-Co 硬质合金是由金属化合物 WC 和金属粘结相 Co 经烧结而成。金属粘结剂 Co 增大了硬质合金的韧性和抗弯压强度, 且 WC-Co 系列硬质合金硬度高、韧性好, 使用量大。与其它基体相比, WC-Co 系列硬质合金的热膨胀系数与金刚石较为接近, 沉积金刚石后热应力较小。因此针对以 WC-Co 系列硬质合金刀具为基体, 沉积金刚石薄膜进行了大量的研究<sup>[70]</sup>。

由于 WC-Co 硬质合金制造时选取 WC 粉及 Co 粉混合制样烧结而成, WC 晶粒尺寸的大小及 Co 含量对其性能影响很大。细晶 WC 可能获得较好的韧性, 但由于其



比表面积大需要粘结剂 Co 的量相应较大。粗晶 WC 硬度较高, 烧结时所需 Co 较少, 但其韧性较差。为了获得较佳的服役寿命, 要求其韧性较高。因而硬质合金中高 Co 牌号应用较大。为了进一步提高其服役寿命, 在其上涂镀硬度更高的金刚石薄膜受到关注。此类添加金刚石薄膜的复合刀具, 即利用了 WC-Co 基体良好的韧性, 也结合了金刚石高硬度的特性, 具有巨大的应用价值。虽然金刚石可在 WC 基体沉积, 但在含 Co 的硬质合金上涂镀, 遇到了巨大的挑战。硬质合金中金属 Co 对碳固溶度很大, 抑制了金刚石薄膜的形核过程<sup>[72]</sup>。同 Fe、Ni 类似, 高温下 Co 可促使金刚石转化为石墨<sup>[73, 74]</sup>, 降低了金刚石薄膜在硬质合金基体上的附着力<sup>[75]</sup>。基于以上认识, 消除金属粘结相 Co 的催化石墨作用, 提高金刚石薄膜与硬质合金基体的附着力成为研究重点。

#### (1) 合金衬底表面的净化和脱钴处理

机械锁合模型认为, 薄膜沉积时, 原子或原子团可深入基体表面存在的微孔或裂纹, 该部分原子或原子团与基体表面凸起形成锁合状态, 阻碍薄膜的剥离和脱落。近几十年来大量实验研究证实基体表面分布合适的微孔或裂纹可以提高膜基结合力。通过对 WC 基体的脱碳刻蚀处理, CVD 金刚石膜膜基结合力显著提高。经处理后基体表面粗糙度增大, 表面凹凸不平。粗糙度的增大, 增强了膜基界面的机械锁合效应。最初, 各研究者通过高能粒子轰击<sup>[76]</sup>、等离子刻蚀<sup>[77, 78]</sup>、酸侵蚀<sup>[79, 80]</sup>、热化学<sup>[78]</sup>、激光<sup>[81]</sup>等处理去除表面 Co 粘结剂, 降低非金刚石碳的生成, 提高金刚石薄膜的形核密度。但处理后的基体对薄膜沉积工艺要求苛刻, 如沉积温度不宜过高, 薄膜厚度不宜过大等。另一种较为常用的表面脱 Co 处理是酸碱刻蚀法。其中应用较为普遍的方法是利用 Murakami 试剂 ( $m(K_3[Fe(CN)]_6)=10\text{ g}$ ,  $m(KOH)=10\text{ g}$ ,  $V(H_2O)=100\text{ ml}$ ) 腐蚀基体中的 WC 晶粒, 促使基体表面 Co 粘结剂显露, 然后酸刻蚀基体表面裸露的 Co 粘结剂降低表面 Co 含量, 从而提高沉积金刚石形核密度、薄膜质量和附着力。刻蚀后膜基界面切应力分布状态发生改变。当薄膜受剪切力时, 薄膜具有滑动趋势, 薄膜晶粒与基体晶粒间产生弹性力, 阻碍薄膜的滑移。当剪切力超过凹凸晶粒的结合强度时, 界面受到破坏。由于硬质合金具有较高的韧性, 该弹性力阻碍了薄膜的滑移。这是目前普遍采用的脱钴改善金刚石与硬质合金结合力的普遍依据。在硬质合金沉积金刚石薄膜之前, 均对抛光的基体进行处理, 使表面粗糙度保持在合适的范围。本文采用化

学刻蚀法对碳化钨硬质合金进行脱钴处理。

## (2) 引入过渡层

由于表面脱 Co 只能暂时的削弱硬质合金基体表层 Co 粘结剂的影响, 沉积温度愈高、镀膜时间愈长, 基体内部的 Co 粘结剂逐渐扩散至膜基界面处<sup>[82]</sup>。若继续沉积, 则扩散至此的 Co 元素将进一步扩散至金刚石薄膜中, 促使薄膜中金刚石转变为石墨。采用深度表面脱 Co 的方法, 虽然可以消除 Co 的影响, 但基体脆性较大, 无法发挥其高韧性的优势, 因此在满足膜基结合力的前提下, 脱 Co 深度不宜过大。CVD 沉积工艺决定了基体温度较高, Co 的扩散不可避免。单一的表面脱 Co 虽有一定作用, 但应用受限。因此通过添加过渡层削弱膜基界面处 Co 的扩散, 受到了广泛关注<sup>[70]</sup>。选取与金刚石薄膜热膨胀系数相差较小的体系作为过渡层, 一方面削弱硬质合金基体中 Co 粘结剂扩散, 另外也改变了金刚石薄膜与基体之间的应力分布状态, 降低了金刚石薄膜的残余应力, 提高膜基结合力。

在生长金刚石薄膜前沉积过渡层的方案优势明显, 但过渡层体系的选择及微观结构的调控对后续工艺影响很大, 必须符合相应的要求<sup>[7, 70]</sup>。选取的过渡层体系热膨胀系数需要介于金刚石薄膜和基体之间, 弹性模量低。另外, 过渡层上金刚石薄膜的形核密度较高并与膜基材料均有良好的结合性, 确保基体/过渡层/薄膜界面处结构完整性, 否则残留的孔洞将成为后续薄膜失效裂纹源。最后, 过渡层应可与 Co 反应生成 Co 化合物并阻止 Co 的进一步扩散。

当前过渡层的制备方法已得到长足发展, 工艺方案较多, 如涂覆法、电镀沉积法<sup>[83, 84]</sup>、化学镀层法<sup>[85]</sup>、物理气相沉积法<sup>[86, 87]</sup>、磁控溅射法<sup>[77, 88]</sup>、等离子脱碳法等方法。过渡层材料体系既有金属基也包括陶瓷基, 如 W<sup>[89, 90]</sup>、Al<sup>[91, 92]</sup>、Cr<sup>[93]</sup>、NbC<sup>[73]</sup>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[94]</sup>、TiN<sup>[95]</sup>、Ti (C,N)<sup>[76, 96]</sup>、CrN<sup>[97]</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>[98, 99]</sup>及 SiC<sup>[100-102]</sup>等, 这些过渡层中部分成分可与 Co 形成化合物, 同时生成相应碳化物, 改变了过渡层中成键环境及膜基结合力的分布。

通过在高 Co 硬质合金 (15wt. % Co) 衬底上添加 Cr、Al 过渡层<sup>[103]</sup>, 降低了 C 在过渡层中的扩散, 在过渡层迅速形成致密薄膜, 提高了膜基结合力。另外沉积 Al、TiN、TiCN 等过渡层<sup>[104]</sup>, Al-C 化合物的形成强化了金刚石薄膜的形核密度, 而 Ti 元素则抑制了 Co 的扩散。通过对 Cu、Ti 及其复合镀层分析<sup>[83]</sup>, 发现 Cu 可有效填充

脱 Co 后形成的孔洞。同时 TiC 利于金刚石的形核, 提高膜基之间的附着力<sup>[91]</sup>。Cr、Ti 以及其氮化物过渡层虽然可以增加金刚石形核密度, 但其结合力仍然较弱<sup>[93]</sup>, 这有可能是在生长过程中, Co 扩散穿过过渡层, 在界面层催化形成石墨。PVD 法沉积的 Ti 虽然能形成 TiC 过渡层, 但不及该工艺沉积的 Nb 形成 NbC 过渡层的效果好, 两者对提高膜基结合力有待完善。NbC 过渡层<sup>[73]</sup>虽然可以改善膜基结合力, 但需对硬质合金基体进行磨砂处理。即便如此, 沉积时 Co 依然可以穿透该过渡层而扩散至金刚石膜中, 降低薄膜质量。无定型陶瓷过渡层虽然可以降低沉积金刚石表面粗糙度<sup>[105]</sup>, 但所镀金刚石不易过厚, 否则易脱落。SiC 过渡层的引入虽然可以有效降低 Co 的扩散, 然而在 SiC 过渡层表面金刚石成核需要恰当工艺, 即便如此, 其对膜基结合力虽有改善<sup>[102]</sup>, 但并不满足刀具的使用<sup>[106]</sup>。类金刚石过渡层可以解决成核问题<sup>[107]</sup>, 但并不能降低薄膜残余应力。

随着相关研究工作的深入开展, 单一过渡层难以完全克服实际应用中遇到的问题, 过渡层的厚度, 结晶状态以及沉积温度等限制了其后续应用。因此多层<sup>[108-110]</sup>或复合过渡层<sup>[111-113]</sup>受到学界及工业界的极大关注。多层过渡层工艺复杂, 各环节影响因素较多, 结果一致性较差, 尚缺乏系统研究。因此在金刚石薄膜沉积过程中引入与 Co 形成稳定化合物的元素 (如 B、Si 等) 形成复合薄膜, 抑制 Co 的扩散。这是由于制备复合过渡层时, 可以通过工艺调整复合过渡层中金刚石比例, 调控复合薄膜综合热膨胀系数, 降低金刚石薄膜残余应力。复合薄膜中引入的 B、Si 等元素可以与 Co 形成  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{CoB}$  或  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ <sup>[72]</sup>。同时由于金刚石复合过渡层中原本存在金刚石相, 不必刻意引入成核工艺, 简化了工艺流程。因此当前普遍认为, 复合过渡层的应用前景较大, 工艺相对成熟。

在复合过渡层研究方面, 早在 1992 年, Jiang 等人<sup>[114]</sup>利用 MPCVD 法实现了金刚石/SiC 复合薄膜的同步生长。通过调整通入气体中甲烷、四甲基硅烷 (Tetramethylsilane, TMS) 气体的流量, 实现了金刚石/SiC 复合薄膜的梯度生长<sup>[115]</sup>。其后, Srikanth 等人<sup>[116]</sup>在 Si 基体制备了纳米金刚石/SiC 梯度复合过渡层, 随薄膜厚度增大, SiC 含量逐渐减少, 最后形成金刚石薄膜。利用此法可实现过渡层及金刚石薄膜一步法生长, 省去了中间环节。通过调节 TMS 流量, 实现了金刚石与 SiC 两相的竞争生长<sup>[117, 118]</sup>。依据 TMS 流量与甲烷流量比例调节, 对金刚石/SiC 复合薄膜进

行控制生长, 获得了不同比例的复合薄膜<sup>[119]</sup>, 提高了复合薄膜中金刚石及 SiC 晶粒的生长质量<sup>[120]</sup>。通过在 WC-Co 基体上添加该纳米复合过渡层, 沉积的金刚石薄膜与 WC-Co 基体的结合力得到有效提高, 延长其切削寿命<sup>[121]</sup>。在沉积过程中, 虽然基体中 Co 扩散至膜基界面处, 但金刚石/SiC 复合过渡层中元素 Si 与 Co 形成了稳定化合物, 削弱了 Co 对金刚石薄膜质量的影响, 提高了膜基结合力<sup>[122]</sup>。这种涂层与上述涂层体系对比最大优势是沉积工艺不间断, 操作性强, 为后续应用探索带来极大便利。本文主要利用该工艺制备金刚石/SiC 复合过渡层, 并重点研究复合薄膜结构与结合力之间的关系, 获得性能较好的过渡层, 以达到提高金刚石薄膜与硬质合金基体结合力的目的。

### 1.7 本论文的研究目的和内容

综上所述, 针对金刚石制备过程中工艺对其结构的影响问题进行了详细的研究。薄膜中引入  $sp^2$  碳后, 其分布及形态对复合薄膜的硬度及模量影响较大。非金刚石碳有可能降低薄膜的硬度, 但可以作为润滑剂, 改善摩擦磨损工况环境。另外硬质合金基金刚石涂层实现工业化应用, 必须解决膜基热膨胀系数不匹配的问题。基体中 Co 元素的石墨催化效应应尽量削弱, 提高膜基结合力。论文中采取解决方法主要包括:

(1) 控制膜中非金刚石碳含量; (2) 削弱硬质合金中 Co 的扩散; (3) 提高膜基结合强度。针对以上问题, 论文进行了系统的研究, 全文结构如下:

第一章介绍了金刚石的结构特点、合成方法、性质应用、当前对金刚石不同微观结构研究现状以及硬质合金基金刚石薄膜的膜基结合力研究现状。

第二章介绍了实验设备及相关测试表征方法。

第三章研究了金刚石薄膜结构演化规律, 讨论了甲烷浓度对金刚石薄膜中晶粒组织结构的影响。

第四章主要研究了不同金刚石/石墨复合薄膜体系的力学性能及摩擦磨损性能。

第五章研究了 Diamond/ $\beta$ -SiC 复合薄膜微观结构及其作为过渡层对改善金刚石薄膜与硬质合金基体附着力的影响。

第六章对全文进行总结。



## 第二章 实验材料和方法

### 2.1 实验材料及制备技术

#### 2.1.1 基体材料与预处理

(1) 基体材料：本文选用基片为单晶 Si (100) 片，主要用于研究金刚石/石墨复合薄膜体系。另外选 WC-Co (6 wt.%) 硬质合金作为基材，研究金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜体系。基体尺寸大小为 13 mm×13 mm×1 mm，单面抛光。硬质合金中 WC 的质量百分比为 94%，粘结剂 Co 的质量百分比为 6%。基体中 WC 晶粒尺寸约 1 $\mu$ m，密度 14.6~15.0g/cm<sup>3</sup>，热膨胀系数  $4.4\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，HRA 硬度 90~91，维氏硬度 1515~1599 HV。

(2) 硬质合金基体预处理：采用 Murakami 溶液 (10 g K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)+10 g KOH+100 mL H<sub>2</sub>O) 进行刻蚀 30 min，去离子水超声清洗后 N<sub>2</sub> 吹干，然后用混合酸 (30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 进行酸蚀，去离子水超声清洗后 N<sub>2</sub> 吹干，脱除表面 Co 粘结剂。利用 Murakami 溶液对表面 WC 进行部分刻蚀，可以促使 Co 元素尽可能多裸露，以利于脱 Co 处理。

(3) 成核预处理：将基片 (单晶 Si 片或刻蚀处理后硬质合金基片) 浸没在金刚石粉悬浮液中超声 30 min 进行成核。悬浮液金刚石粉粒度为 5 nm 左右。成核完成后先用去离子水超声清洗 3 min，再用无水乙醇超声清洗 3 min，N<sub>2</sub> 吹干。

#### 2.1.2 金刚石薄膜制备技术

本研究中金刚石/石墨复合体系、金刚石/SiC 复合体系均采用德国 IPLAS 微波等离子气相化学沉积 (MPCVD) 装置进行沉积。图 8 为微波等离子体 CVD 系统示意图。该装置的工作原理为：微波源中的磁控管激励起微波，在矩形波导管内，经转换器转换后进入真空室，反应室中的低压气体被激发形成球状等离子体。由于避免了接触污染，MPCVD 制备的金刚石膜纯度较高。

该装置主要由真空系统、气路系统、水冷系统、空冷系统、微波源及电控系统组成。真空室基台可满足直径 300 mm 晶圆基片沉积。沉积时样品表面温度采用红外光电温度计采集温度信息。真空室内真空通过机械泵获得，最低真空约 0.01 mbar (1 Pa)。

工作时，微波源、波导管及真空室腔体均采用水冷强制循环。真空室石英管兼用强制风冷。实验中使用的反应气体为高纯  $\text{H}_2$  (99.999 vol%)，高纯甲烷 (99.99 vol%)，四甲基硅烷/氢气混合气 (TMS, 1 vol.%)。

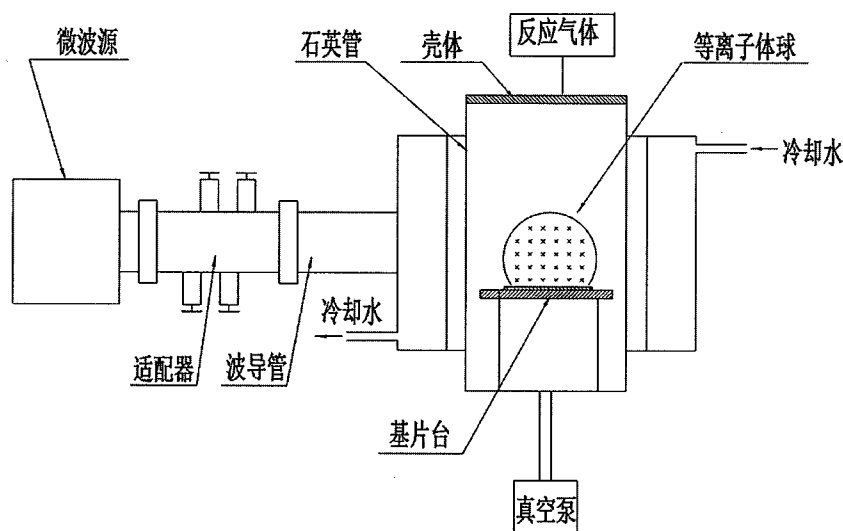


图 8 微波等离子体 CVD 沉积系统结构示意图

Figure 8 A schematic diagram of microwave plasma chemical vapor deposition system.

## 2.2 表征与测试方法

### 2.2.1 结构表征

采用 Zeiss 公司生产的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Field emission scanning electron microscope, Zeiss SUPER 55) 观察分析薄膜的表面及截面形貌，并测量涂层的厚度。该扫描电镜带牛津 X-MAX 型能谱仪 (EDS, Energy dispersive spectrometer)，可以对涂层进行成分分析，分辨率 123 eV。

薄膜物相结构采用 X 射线衍射仪 (XRD,  $\text{Cu K}\alpha$ , Rigaku RINT 2000) 进行分析， $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ，步长为  $0.02^\circ$ 。

金刚石薄膜的质量评价采用了激光拉曼光谱仪 (Horiba, Lab Ram HR) 进行分析。拉曼散射谱主要用于研究晶体的声子谱以及引起声子谱变化的结构相变。激光拉曼散射光谱对研究 CVD 金刚石薄膜的物理和化学性质有着重要的用途，在区分金刚石、石墨、非晶碳和碳氢物质等不同类型的碳结构方面灵敏度远超其它表征技术。激光在金刚石薄膜中渗透深度约为几十纳米至微米量级 (依结构完整性及其对声子散射影响

而不同), 因此拉曼散射光谱主要表现这一厚度的表层状态。对于天然或 CVD 金刚石薄膜, 碳原子以  $sp^3$  键结合, 其特征频率位移为  $1332\text{ cm}^{-1}$ , 而石墨中的碳原子以  $sp^2$  键结合, 其特征频率位移为  $1580\text{ cm}^{-1}$ 。采用短波长激发光源可更好反应金刚石薄膜结构特征, 因而所用光源为 He-Ne 激光器, 波长为  $325\text{ nm}$ 。而采用波长较长激发光源, 可更好反映 SiC 的结构信息, 因此对于 Diamond/ $\beta$ -SiC 复合薄膜, 选用可见光源, 波长  $532\text{ nm}$  激光器。

利用电子探针进行成分分析, 主要研究 Diamond/ $\beta$ -SiC 薄膜中 C、Si 及 Co 元素的分布。本论文实验用型号为 Shimadzu 1610。工作电压  $10\text{ kV}$ , 束斑直径  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

使用美国 Thermo VG 公司的 Escalab 250 型 X 射线光电子谱仪分析涂层中 C、Si 等各元素的化学价态, 选用 Al 靶  $K\alpha$  射线作为发射源 ( $1486.6\text{ eV}$ ), 功率和加速电压分别为  $150\text{ W}$  和  $15\text{ kV}$ 。束斑尺寸为  $500\text{ }\mu\text{m}$ , 可探测深度约  $5\text{ nm}$ , 随深度增加呈指数衰减, 工作压力低于  $1\times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。利用高能氦溅射枪轰击薄膜表面降低吸附 C、O 的影响。溅射电压  $1\text{ kV}$ , 对应氦离子能量为  $1\text{ keV}$ 。

利用透射电子显微镜对薄膜进行结构精细分析。透射电镜样品厚度较小, 大部分电子穿过样品无能量及动量损失, 其余电子则与样品发生相互作用而被散射或吸收。弹性散射中布拉格衍射电子束和透射电子束是 TEM 形貌成像, 高分辨 (HREM) 成像和扫描-透射 (STEM) 像, 以及选区电子衍射 (SAED) 的电子束来源。受电子束激发的样品材料, 其原子退激发时可产生如二次电子、特征 X 射线、俄歇电子、光子 (可见光) 等。分析样品所发射的特征 X 射线, 可得到 X 射线能量色散谱 (EDS)。

本文所用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM, FEI Tecnai G2 F20) 点分辨率为  $0.24\text{ nm}$ , 工作电压为  $200\text{ kV}$ , 物镜球差系数  $C_s = 1.2\text{ mm}$ 。像记录使用 Gatan 894 Ultra Scan 1000 CCD 相机 ( $2K\times 2K$ )。电镜配备有 STEM 扫描附件及相应的成像探测器 (Gatan 明场/暗场探测器 BF/DF), 以及用于成分分析的牛津 X-射线能谱系统 (EDS)。样品的制备方法: 首先用线锯将样品切割成小片, 将两个切好的小片镀膜面对粘 (M-Bond 610 环氧树脂) 夹紧后  $100^\circ\text{C}$  保温  $12\text{ 小时}$ 。冷却后粘贴于钼环上,  $2000\text{ 目}$  SiC 水砂纸上手工研磨减薄至  $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ , 凹坑后经离子减薄仪 (Leica EMRES 101) 减薄。电压  $5\text{ kV}$ , 入射角  $15^\circ$ , 出孔后角度减为  $5^\circ$ , 以扩大薄区面积。



## 2.2.2 力学性能测试

### (1) 纳米压痕测试

纳米压痕技术又称深度敏感压痕技术,可直接用于测试基体上薄膜材料的力学性质,如硬度、弹性模量、屈服强度、弹性恢复等。通常压痕测量是将特定形状和尺寸的压头在一定的垂直压力下将其压入试样。卸载后,测量压痕断截面面积得其硬度,但缺点非常明显,仅得到材料的塑性性质,适用于较大尺寸试样。近年来发展起来的纳米压痕技术有效地解决了这些问题。纳米压痕测量又可分为准静态法和动态(连续刚度测量)法。准静态法通过一次加载卸载循环获得最大压痕深度处一点(即某一特定深度处)的硬度和弹性模量,对于薄膜涂层材料等,准静态法难以去除基底效应。连续刚度测量法通过一次加载卸载循环即可获得硬度、弹性模量、接触刚度等同压痕深度之间的连续函数曲线,从而获得避免了基底效应。连续刚度测量(Continuous Stiffness Measurements, CSM)是将较高频率的简谐力叠加在准静态加载信号(简谐力的振幅较小),通过反馈控制使简谐位移的振幅为一很小常数,测量简谐力-位移的振幅比以及相位差,获得接触刚度及压入深度的函数。

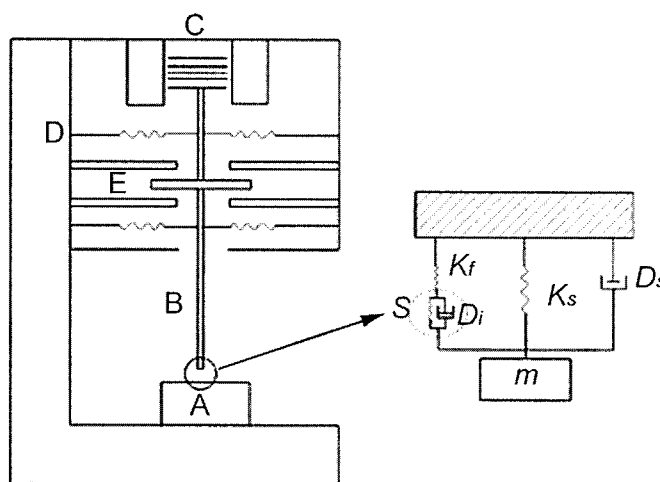


图 9 纳米压痕系统及力学模型示意图,其中 A: 试样; B 为压杆, C 为加载线圈, D 为支撑弹簧, E 为电容位移传感器

Figure 9 A schematic diagram of nanoindentation system. A: Sample, B: Strut bar, C: Load application coil, D: Indentation column guide springs, E: Capacitive displacement sensor.

图 9 为纳米压痕设备的结构示意图。压头简谐振动严格控制在 Z 方向。系统运

动方程可表示为:

$$m\ddot{Z} + D\dot{Z} + KZ = F(t) \quad (1)$$

式中  $m$  为等效质量;  $D = D_i + D_s$  为等效阻尼,  $D_i$  为电容位移传感器的阻尼系数,  $D_s$  为压头压入试样过程中的阻尼系数

$$K = (S^{-1} + K_f^{-1})^{-1} + K_s \quad (2)$$

为等效刚度, 而  $K_f$  和  $K_s$  分别为加载框和支撑弹簧的刚度;  $F(t)$  为总力。

若力函数可表示为

$$F(t) = F_0 e^{i\omega t} \quad (3)$$

则对应压力下压针的位移

$$Z(t) = Z_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (4)$$

式中  $\omega = 2\pi f$  为角频率,  $\phi$  为位移滞后载荷相位角。

由此可以得到接触刚度

$$S = \left[ \frac{1}{\frac{F_0}{Z_0} \cos \phi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f} \right]^{-1} \quad (5)$$

式中  $K_f$ ,  $K_s$  和  $m$  均为仪器本身的参数,  $F_0$ ,  $Z_0$  和  $\omega$  均为实验设置参数,  $\phi$  则由锁相放大器给出。

纳米压痕技术特别适合测试薄膜材料的力学性能。然而在压头与基体接触最初阶段, 受样品表面结构特征影响较大。因此需要压入一定深度才能获得薄膜材料真实的力学性能。大量实验发现, 测量 CVD 沉积薄膜材料时表面不平整度的影响通常在数十纳米, 有些可达到近百纳米。因此压入深度应以排除表面影响为前提。压痕测试一般要求压入深度不大于薄膜材料厚度的 10%。由于沉积薄膜中的金刚石相对压头的磨损较大, 测试时需要不断校核压头面积函数, 间接增大了测量误差, 因此准静态法使用于金刚石复合薄膜, 其测试局限性较大。连续刚度法可以有效避免薄膜弹性恢复的影响, 测量结果更接近于真值。

采用安捷伦公司 G200 型纳米压痕仪测量复合膜硬度、弹性模量等力学量。在连续刚度模式下使用 Berkovich 尖端压头对涂层进行连续加载, 连续测量, 可以获得薄膜不同厚度处力学性能, 同时对于判定测试结果是否受基体影响提供直接的证据。图

10 给出了一个样品的加卸载曲线及硬度—压痕深度关系曲线，每一个样品的数据应多次测量，其硬度、弹性模量取其平均值。

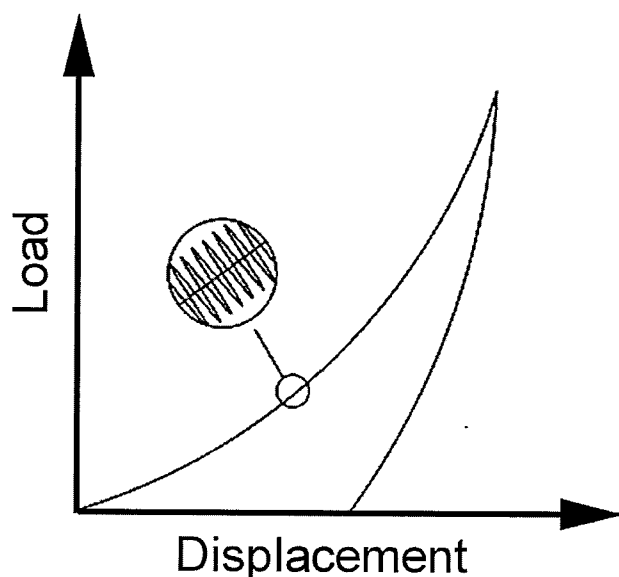


图 10 典型载荷位移曲线

Figure 10 Typical curve of Load-displacement in nanoindentation test.

## (2) 摩擦磨损性能测试

室温摩擦磨损试验是在中科院兰州化学物理研究所研制的 MS T 3000 型摩擦磨损试验仪上完成。该仪器加载砝码控制加载力大小，旋转摩擦的方式进行测试。测试时，磨球经夹具固定，其在 X、Y 方向保持静止。样品通过夹具固定在基盘上。工作时，样品绕磨球夹具所在 Z 轴作偏心转动，样品旋转中心与磨球夹具中心之间的距离即为旋转半径  $r$ ，基盘转动时，两者形成相对滑动。摩擦力通过传感器获得，经放大处理，将信号送至控制器，输出摩擦曲线。依据摩擦力定义：

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (6)$$

式中， $\mu$  为摩擦系数， $F$  为摩擦力， $N$  为法向载荷。

采用表面轮廓仪(Bruker, Dektak XT)测量涂层的表面粗糙度，并通过测量磨损试验后磨痕的横截面积，从而计算磨损率。该仪器为接触式探针台阶仪，具有高度重复性以及亚埃级的分辨率。测量磨痕横截面积时的探针压力 3 mg，扫描速度 30  $\mu\text{m/s}$ ，

扫描长度依磨痕具体宽度而定,一般为 1.0~2.0 mm。根据 Archard 经典磨损模型<sup>[123]</sup>, 磨损率  $k$  可用如下公式计算:

$$k = \frac{V}{SL} \quad (7)$$

式中,  $k$  为磨损率,  $V$  是磨损体积,  $S$  和  $L$  分别为滑行距离和载荷。其中  $V$  可以通过表面轮廓仪测出的磨痕横截面积  $A$  计算得到:

$$V = A * 2\pi r \quad (8)$$

### 2.2.3 膜基结合力评价

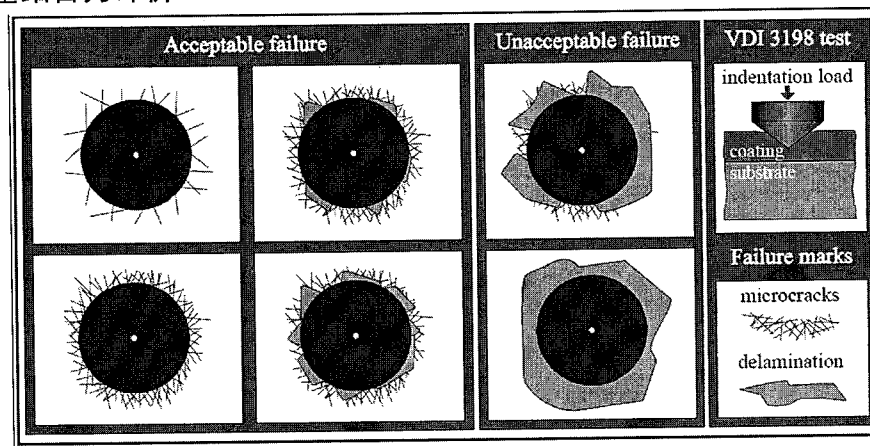


图 11 VDI 3198 标准压痕评价标准图

Figure 11 The principle of the VDI 3198 indentation test.

薄膜与基体的结合强度是评价薄膜质量最关键的指标,是保证薄膜满足其力学物理和化学等使用性能的基本前提。目前,评价膜基结合强度的方法有多种,如刀齿测试法(Knife Test, ASTM D6677)、带测试法(Tape Test, ASTM D3359)、剥落测试法(Pull-Off Test, ASTM D4541 和 ISO 4624)、剪切测试法(Shear Tests, EN 15340)、划痕测试法(Scrape Test, ASTM D2197)、压痕测试法(Indentation Test, VDI 3198)、拉伸测试法(Tensile Adhesion Test, ASTM C633)以及一些改进的方法。压痕测试法是 80 年代初才提出作为检验结合强度的方法,上世纪 80 年代末将四棱锥压头(棱边引起的应力集中常使膜产生破裂)改为圆锥压头。进入 90 年代后压入法的力学理论分析得到发展,德国发展了用洛氏硬度计压入测试膜基结合强度的方法,并已于 1991 年成为德国工程师手册(VDI 3198)中的标准之一。这种方法使用洛氏硬度计加载,引起与压痕边缘相邻的膜层破坏。在卸载后用 100 倍的光学显微镜观察,以评定其试验结果。

将膜层破坏方式与图 11 所示的结合强度质量标准进行比较以评判膜基结合强度的大小。图中 HF 1-HF 4 (HF 是德语中结合强度的缩写)表示有足够的结合强度,而 HF 5-HF 6 表示结合强度不够。这种测试方法简便易行,检测迅速,尤其是在工业生产中对于质量控制是一种经济有效的方法。

本文 CVD 金刚石膜的附着性能采用洛氏压痕法进行评估,实验在 TESTOR 1070 型布洛维光学硬度计(德国沃伯特公司)上进行,选取载荷为 60 kgf。所用金刚石压头的顶角为  $120^{\circ}\pm 20'$ ,顶端球面半径为  $0.2\pm 0.01$  mm,实验设定的加载时间为 20 s。

## 第三章 金刚石/石墨复合薄膜的制备及其微观结构研究

### 3.1 引言

自从 CVD 法成功制备金刚石薄膜,对金刚石薄膜的制备工艺研究一直未曾中断。虽然大面积高质量的金刚石合成已有报道,但通常情况下,薄膜中或多或少残留少量的  $sp^2$  碳。尽管金刚石硬度极高,但膜层中残存的  $sp^2$  碳对其性能影响很大。这是由于两者虽同为炭素体,但石墨沿 (0001) 晶面易滑移,硬度极低,熔点高,因此作为高温润滑剂有广泛应用。由于石墨良好的润滑性,因此将石墨相引入金刚薄膜中,具有极大的应用前景。

通常金刚石表面摩擦系数较低 (0.1~0.3),适用于耐磨涂层,但其对磨副的磨损远大于金刚石涂层,限制了金刚石涂层的应用。前期的研究表明通过调整金刚石薄膜晶粒尺寸大小及形貌,可扩展金刚石涂层在摩擦学领域的应用范围,但试样制备工艺复杂,结果重复性较差。由于金刚石与石墨结构表面能差异较大,通过烧结等方法合成的金刚石/石墨复合体系结构松散<sup>[124, 125]</sup>,两相结合力较差,易剥落。早期 CVD 法生长金刚石纯度较低,残留石墨碳导致金刚石晶粒结构松散,性能不及工艺优化后生长的柱状金刚石<sup>[126]</sup>。虽然金刚石/石墨复合结构已表现出良好电极材料的特性<sup>[127]</sup>,然而石墨与金刚石两相间晶界结合强度,是金刚石与石墨相结合的关键环节,其力学性能研究的报道甚少。

因此若能将金刚石的高硬度与石墨的自润滑性相结合,可以极大扩展两者的应用范围。然而简单的机械混合或者压力烧结并不可取,而 CVD 法沉积时金刚石生长条件与石墨沉积条件差异较大。由于 MPCVD 法沉积金刚石的质量及速率受解离 H 原子影响很大 (原子 H 刻蚀  $sp^2$  碳速率快),因而通过精确调节等离子中碳源浓度,探索获得两相同步生长的实验参数,是研究两者复合的关键。本章主要通过改变沉积工艺参数,调整金刚石薄膜微观结构,研究其生长规律。探索将石墨相引入金刚石薄膜,分析金刚石-石墨复合结构的状态,探讨复合薄膜生长机制。

### 3.2 金刚石薄膜制备

利用微波等离子体增强化学气相沉积装置，通入  $H_2$  及  $CH_4$  制备金刚石薄膜。在本章实验中，通过调整甲烷/氢气比例控制金刚石薄膜生长，研究甲烷浓度对金刚石薄膜微观结构的影响，主要考察高功率、高甲烷浓度对沉积的金刚石薄膜微观结构的影响，并研究其生长过程，并与低甲烷浓度生长的柱状金刚石薄膜进行了对比，具体工艺参数见表 3。

表 3 金刚石复合薄膜沉积工艺参数

| Table 3 Details of diamond films deposited by MPCVD process |       |         |           |        |                |        |
|-------------------------------------------------------------|-------|---------|-----------|--------|----------------|--------|
| 样品代号                                                        | 功率/kw | 气压/mbar | 气体流量/sccm |        |                | 生长时间/h |
|                                                             |       |         | $H_2$     | $CH_4$ | $CH_4/H_2(\%)$ |        |
| D1                                                          | 10    | 70      | 400       | 4      | 1%             | 2      |
| D3                                                          |       |         |           | 12     | 3%             |        |
| D5                                                          |       |         |           | 20     | 5%             |        |
| D6                                                          |       |         |           | 24     | 6%             |        |
| D7                                                          |       |         |           | 28     | 7%             |        |
| D8                                                          |       |         |           | 32     | 8%             |        |
| D9                                                          |       |         |           | 36     | 9%             |        |
| D10                                                         |       |         |           | 40     | 10%            |        |
| D12                                                         |       |         |           | 48     | 12%            |        |

### 3.3 金刚石薄膜结构分析

#### 3.3.1 表面及截面形貌特征

图 12 为不同甲烷浓度下金刚石薄膜表面形貌。甲烷浓度为 1% 时，D1 薄膜晶粒大小为几十至近百纳米，晶粒间较为疏松，晶粒尺寸虽小，但单个晶粒的晶面特征依稀可辨。晶粒生长速率虽然较低，但依然保持其晶体形态学特征。对比图 2 中不同  $\alpha$  值下晶粒形态特征，可以认为 D1 薄膜  $\alpha$  介于 1.0~1.3 之间。当甲烷浓度增加到 3% 时，薄膜晶粒尺寸迅速增大至微米量级。金刚石晶粒间结构致密，晶粒大小虽有差异，但

裸露的晶面均为典型的 $\{111\}$ 晶面簇，显露得各晶棱清晰可见。虽然晶粒大部分埋于薄膜中，但依然可以观察到典型的八面体特征。除此之外，尚有部分不规则生长的晶粒分布其中。对比图 2 中不同  $\alpha$  下晶粒形态特征，可以认为 D3 薄膜  $\alpha$  介于 1.3~1.65 之间。甲烷浓度增至 5% 时，D5 薄膜表面晶粒显露晶面依然以 $\{111\}$ 晶面簇为主，显露的八面体各晶棱出现畸变，单个晶粒的完整性不及 D3 样品中晶粒，晶粒尺寸与 D3 样品相当。显露八面体 $\{111\}$ 晶面表面出现大量的小颗粒或台阶，说明在 $\{111\}$ 晶面发生了二次成核，其生长方向并不与形核面一致。

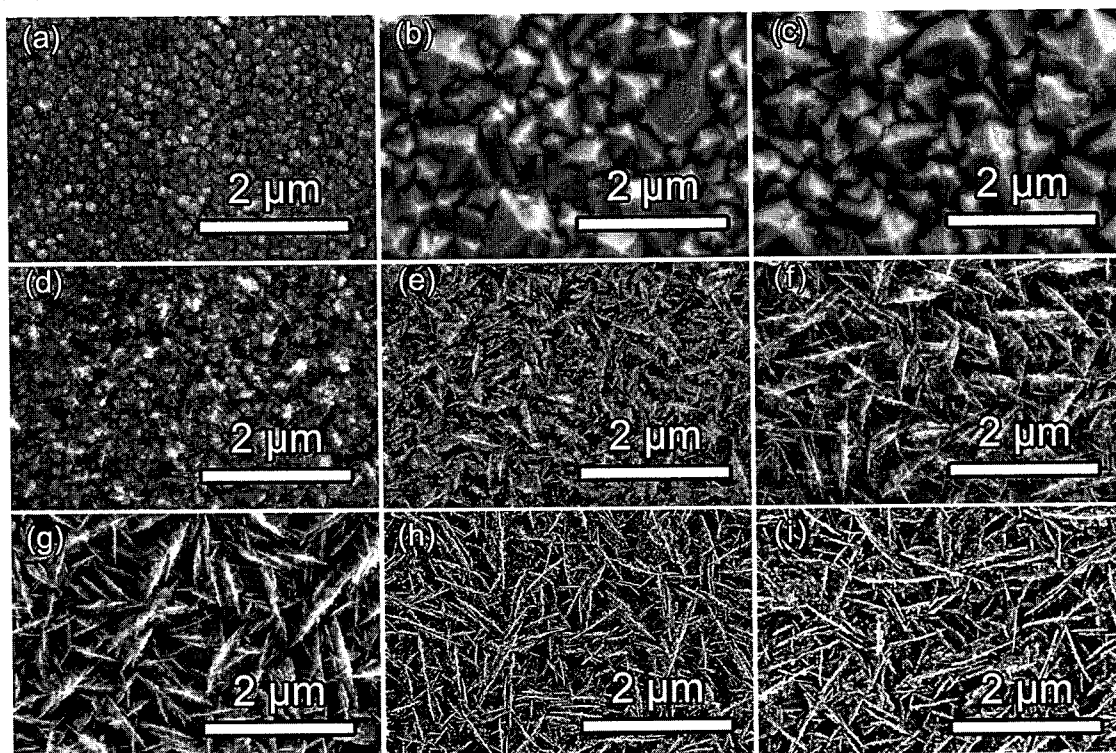


图 12 不同甲烷浓度沉积金刚石薄膜表面形貌，编号 a~i 分别对应甲烷浓度：(a) 1%，(b) 3%，(c) 5%，(d) 6%，(e) 7%，(f) 8%，(g) 9%，(h) 10% 及 (i) 12%

Figure 12 SEM micrographs of diamond films deposited at different methane concentrations: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10% and (i) 12%.

值得注意的是，当甲烷浓度继续增大至 6% 时，典型的 $\{111\}$ 晶面簇结构消失，D6 薄膜中晶粒细化，生成大量纳米晶，晶粒大小为几十纳米至数百纳米，晶粒生长取向随机，部分晶粒呈短棒状。与 D3 及 D5 薄膜致密的结构不同，团簇之间较大的空隙导致薄膜结构较为疏松。当甲烷浓度增大至 7% 时，团簇轮廓呈现线状特征，其



长径比增大。长轴长度为数百纳米至微米量级，短轴长度为数百纳米。线状纳米晶表面大量纳米颗粒聚集于表面，颗粒大小为数十纳米。随着甲烷浓度增大至 8% 及 9% 时，由图可以看出梭形团簇的长径比更大，长轴长度更大，为 2~4  $\mu\text{m}$ ，长轴周围附着的纳米颗粒尺寸更小，附着颗粒数密度变小。当甲烷浓度进一步增大至 10% 时，D10 薄膜中梭形团簇的轮廓更加细长，长径比更大，同时出现新的层片状结构特征，生长更为均匀。甲烷浓度高至 12% 时，D12 薄膜中团簇长短轴差异较大，由此可以推断其微结构为线状或片状，结合 SEM 图中部分团簇倾斜于成像平面可以判定有片状物质生成，或至少在某一维度其尺寸极小。大量亚微米级团簇随机分布，近似垂直于表面生长，在表面无明显取向。而其周围边缘处多成锯齿状，无明显晶棱特征。单个薄片仅为数十纳米，上下表面平整均匀，但整体结构不致密。

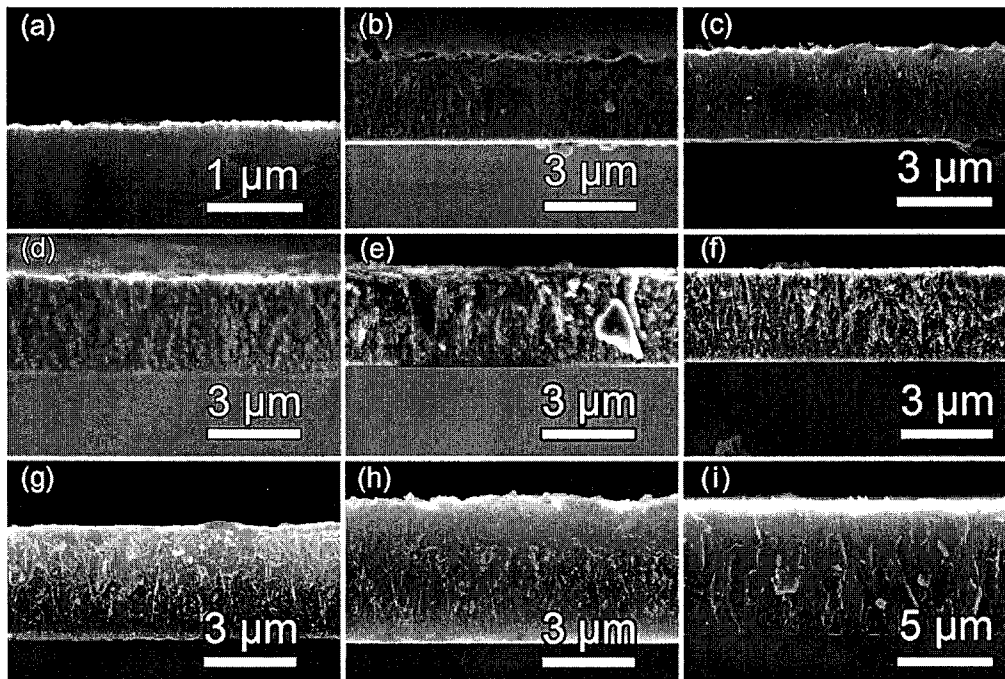


图 13 不同甲烷浓度沉积金刚石薄膜截面形貌，a~i 分别对应甲烷浓度：(a) 1%，(b) 3%，(c) 5%，(d) 6%，(e) 7%，(f) 8%，(g) 9%，(h) 10% 及 (i) 12%

Figure 13 Cross-sectional SEM micrographs of diamond films deposited at different methane concentrations: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10% and (i) 12%.

图 13 为不同甲烷浓度下金刚石薄膜截面形貌。由图可知，当甲烷浓度为 1% 时，D1 薄膜厚度约为 120 nm，与其晶粒大小相当，薄膜生长速率很慢，约为 60 nm/h。

当甲烷浓度为 3% 时, D3 薄膜厚度迅速增大至  $2.8\text{ }\mu\text{m}$ , 晶粒呈现典型的柱状晶结构, 薄膜结构致密。靠近基体处晶粒细小, 随着膜厚增加, 柱状晶尺寸增大, 细晶粒消失, 愈靠近薄膜表面, 柱状晶尺寸愈大。薄膜表面轮廓呈锯齿状, 对应表面形貌中八面体晶棱。其生长过程与图 4 示意过程类似, 即在薄膜生长最初阶段, 首先形成极薄的纳米晶, 随后部分纳米晶粒长大, 形成柱状晶组织。甲烷浓度增至 5% 时, D5 薄膜的结构依然为柱状晶组织。同甲烷浓度 3% 沉积薄膜相比, 柱状晶晶粒稍有细化, 晶粒尺寸小于 D3 薄膜中柱状晶尺寸。这可能是由于甲烷浓度增大, 产生了二次形核, 抑制了柱状晶的扩展, 与已经生成的柱状晶晶粒之间的竞争生长。该薄膜厚度为  $2.9\text{ }\mu\text{m}$ , 与 D3 薄膜生长速度相当。

甲烷浓度继续增大至 6% 时, 薄膜中晶粒细化 (如图 13d 所示), 大量纳米晶形成的团聚体沉积在薄膜中, 与表面结构类似。薄膜中晶粒大小为几十纳米至数百纳米, 表面不再为锯齿状, 平整度较高。当甲烷浓度增大至 7% 时, D7 薄膜中大量梭形团簇体沿基体表面垂直向上生长, 直至薄膜表面, 团簇长轴长度与膜厚相当, 为  $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。团簇长轴周围聚集了大量的纳米颗粒, 大小约为数十纳米, 其整体形态结构与薄膜表面一致。D7 薄膜底部有一层约  $200\text{ nm}$  的过渡层, 其结构为典型的纳米晶, 并不具备后期生长的团簇形态特征, 而与 D3 薄膜类似, 均为纳米晶。因此可以推断在生长最初阶段, 弥散分布于基体表面的金刚石晶核随机生长, 迅速覆盖表面, 形成纳米晶的连续薄膜。随后逐步转变为团簇状生长特征。甲烷浓度增大至 8% 及 9% 时, 团簇的长轴发育更为明显, 长径比更大, 侧壁附着的纳米颗粒尺寸更小, 更为均匀。在垂直生长的团簇之间, 分布相当数量尺寸较小的团簇, 其长轴方向并不垂直于基体, 而呈一定角度, 倾斜生长, 但倾斜生长的团簇并未达到薄膜表面, 而是包埋于膜体中。当甲烷浓度进一步增大至 10% 时, D10 薄膜中除了梭形团簇结构外, 薄膜中出现了少量弥散纳米颗粒。与 D8 及 D9 薄膜相比, 梭形团簇密度较小, 而膜中片状纳米颗粒的出现与其表面形貌特征相对应。当甲烷浓度进一步增大至 12% 时, D12 薄膜断面结构与其他薄膜完全不同, 其断面具有准解理特征, 且薄膜厚度增大。这说明甲烷浓度升高至 12% 时, 薄膜结构发生改变。

图 14 为不同甲烷浓度下金刚石薄膜的生长速率。由图可知, 金刚石复合薄膜沉积过程中, 甲烷浓度增大, 生长速率迅速提高。当甲烷浓度为 1% 时, 生长速率约 60

nm/h, 当甲烷浓度上升至 3%~5%时, 生长速率增大至约 1.4  $\mu\text{m/h}$ 。当甲烷浓度介于 3%~8%范围内, 薄膜生长速率缓慢增大。甲烷浓度大于 8%时, 薄膜生长速率迅速增大, 甲烷浓度至 12%, 生长速率达到 3.2  $\mu\text{m/h}$ 。这是由于甲烷浓度大于 8%时, 等离子体中的原子氢刻蚀能力达到饱和<sup>[128]</sup>, 继续增大甲烷浓度, 原子氢刻蚀速率不变, 导致  $\text{sp}^2$  碳残留量变大, 薄膜生长速率增大。

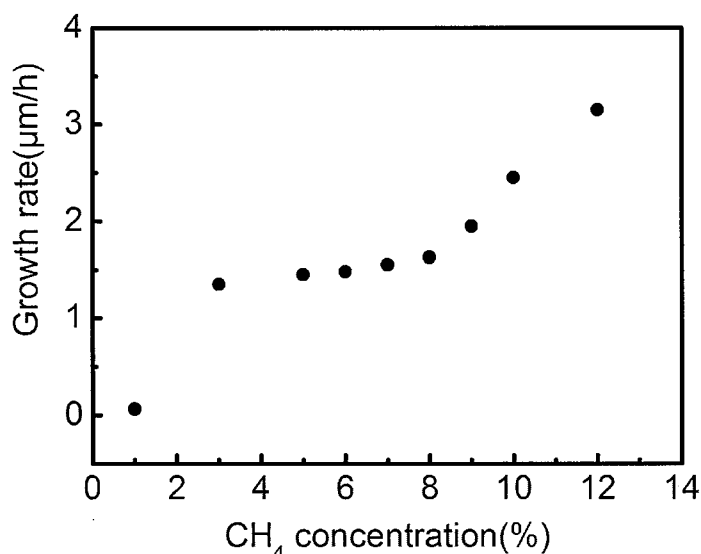


图 14 不同甲烷浓度下金刚石薄膜生长速率

Figure 14 The growth rates of the diamond films deposited with different methane concentration.

### 3.3.2 XRD 物相分析

图 15 为不同甲烷浓度下沉积金刚石薄膜 XRD 图谱。依据 PDF 卡片,  $43.9^\circ$  及  $75.3^\circ$  衍射峰分别对应金刚石 (111)、(220) 晶面衍射峰。由图可知, 当甲烷浓度为 1 %时, 薄膜衍射峰强度较弱, 这可能是由于薄膜厚度太小, 基体衍射峰强度太大造成。甲烷浓度升高, 薄膜厚度增大, 金刚石 (111) 及 (220) 晶面衍射峰强度均增大。当甲烷浓度超过 6 %时, 金刚石 (111) 及 (220) 晶面衍射峰强度下降, 直至 12 %浓度时, 几乎消失。

表 4 为不同甲烷浓度样品 XRD 图谱分析数据。由于  $I_{220}/I_{111}$  相对强度值介于 0.72~2.02 之间, 大于标准卡片中给出的参比值 0.25, 说明沉积的薄膜具有择优取向的生长特性, 沿[110]方向择优生长。

通过分析该系列样品 (110) 面衍射峰的半高宽, 可以发现 D3 样品 (110) 面衍射峰半高宽最小, 金刚石结晶性较高。D1 薄膜较高的半高宽可以认为是由于晶粒尺

寸过小, 晶界密度较高引起。D9 及 D10 薄膜的半高宽较大, 这一方面是 D9 及 D10 薄膜生长时, 二次成核密度较高, 薄膜中金刚石纳米晶粒尺寸更小引起。另一方面也可能是由晶粒缺陷引起<sup>[129, 130]</sup>。引起半高宽变大的缺陷一般是由应力、形变、孪晶以及组成的不均匀性导致。因此, 可以将晶粒尺寸的缩小及晶界密度的增加视作缺陷密度较高的晶粒。

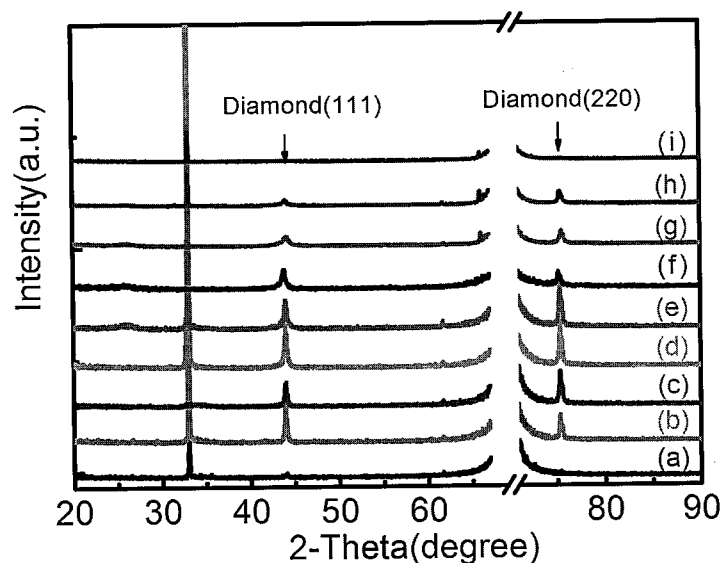


图 15 不同甲烷浓度下沉积金刚石薄膜 XRD 图谱, 编号 a~i 分别对应甲烷浓度: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10% 及 (i) 12%。图中 32.9° 衍射峰为单晶 Si(100)二级衍射峰

Figure 15 XRD partterns of diamond films deposited at different methane concentrations: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10% and (i) 12%.

表 4 不同甲烷浓度下沉积薄膜 XRD 峰相对强度及半高宽

Table 4  $I_{220}/I_{111}$ , FWHM of diamond XRD peak of the films grown with varies  $\text{CH}_4$  concentrations.

| $\text{CH}_4$ concentration /% | 1    | 3    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 12 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| $I_{220}/I_{111}$              | -    | 0.76 | 1.34 | 1.04 | 0.72 | 0.80 | 1.33 | 2.02 | -  |
| FWHM of (111) /°               | 0.44 | 0.29 | 0.44 | 0.34 | 0.38 | 0.46 | 0.61 | 0.62 | -  |

### 3.3.3 Raman 分析

为了区分薄膜中碳的不同键合方式, 利用 Raman 光谱对不同甲烷浓度沉积的金

金刚石薄膜进行表征。Raman 光谱中  $1332\text{ cm}^{-1}$  处尖锐特征峰是由立方金刚石布里渊区中心  $F_{2g}$  对称模引起的。因此常利用  $1332\text{ cm}^{-1}$  处金刚石特征峰的强度及半高宽判断薄膜中  $\text{sp}^3$  键合 C 的含量以及金刚石结晶质量。 $1401\text{ cm}^{-1}$  附近特征峰源于薄膜沉积过程中形成的网络型  $\text{sp}^2$  碳,而  $1585\text{ cm}^{-1}$  附近特征峰为薄膜中石墨的 Raman 散射<sup>[131]</sup>,一般常表示为 G 峰,该特征峰由  $E_{2g}$  对称中心所引起<sup>[131]</sup>。在拉曼光谱测试条件一致、光斑尺寸一定时,薄膜中金刚石晶粒尺寸越小,晶界相对密度就越高, $\text{sp}^2$  碳相的比例愈高,其信号愈强,相对含量亦大。

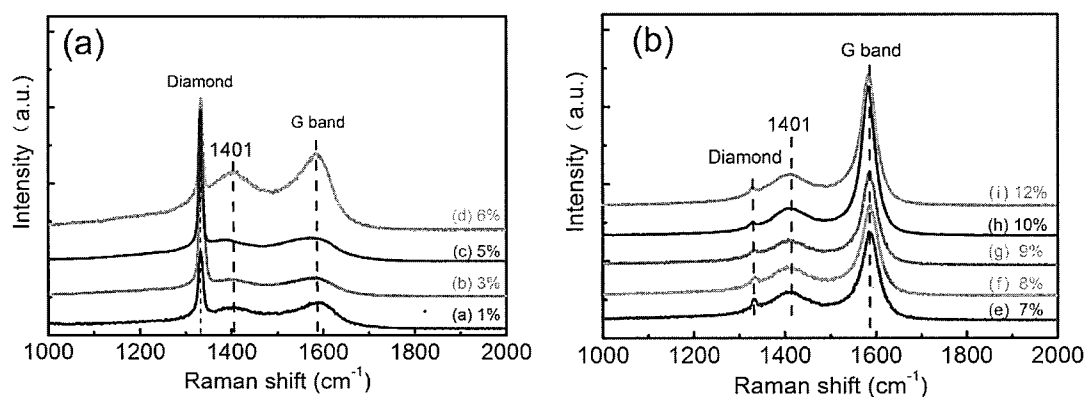


图 16 不同甲烷浓度下沉积薄膜 Raman 图谱, a~i 分别对应甲烷浓度: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10%及 (i) 12%

Figure 16 Raman patterns of diamond films deposited at different methane concentrations: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10% and (i) 12%.

图 16 为不同甲烷浓度下沉积薄膜 Raman 图谱。图谱中主要有金刚石  $\text{sp}^3$  碳的特征峰、G 峰以及 D 峰。甲烷浓度 1~5%时,薄膜 Raman 谱中金刚石特征峰敏锐,金刚石结晶质量较高。薄膜谱图中 G 峰较弱,对比图 12 中 SEM 图可知薄膜中主要为金刚石晶粒,这说明金刚石薄膜  $\text{sp}^2$  杂化 C 原子并非石墨晶粒或无定形碳颗粒,而主要分布于金刚石晶粒表面和晶界处。金刚石表面 C 原子发生重构和弛豫,促使表面  $\text{sp}^3\text{C}$  原子不同程度的转变为  $\text{sp}^2$  碳<sup>[132]</sup>。甲烷浓度增加至 6%时,金刚石峰依然敏锐,但石墨碳 G 峰强度增大,金刚石特征峰相对强度不及低甲烷浓度沉积薄膜。甲烷浓度达到 7%后,石墨 G 峰相对强度则迅速上升,同时其半高宽变窄。甲烷浓度为 12%时,金刚石特征峰相对强度最低。当  $\text{CH}_4$  浓度由 6%增大至 12%时,金刚石峰迅速降

低, 金刚石特征峰的面积  $A_{1332}$  迅速减小, 说明薄膜中金刚石相对量不及 D1~D5 薄膜。为了进一步分析薄膜中金刚石的结构特征, 对各样品金刚石 Raman 谱进行分峰拟合 (如图 17 所示), 分析金刚石峰的特征。

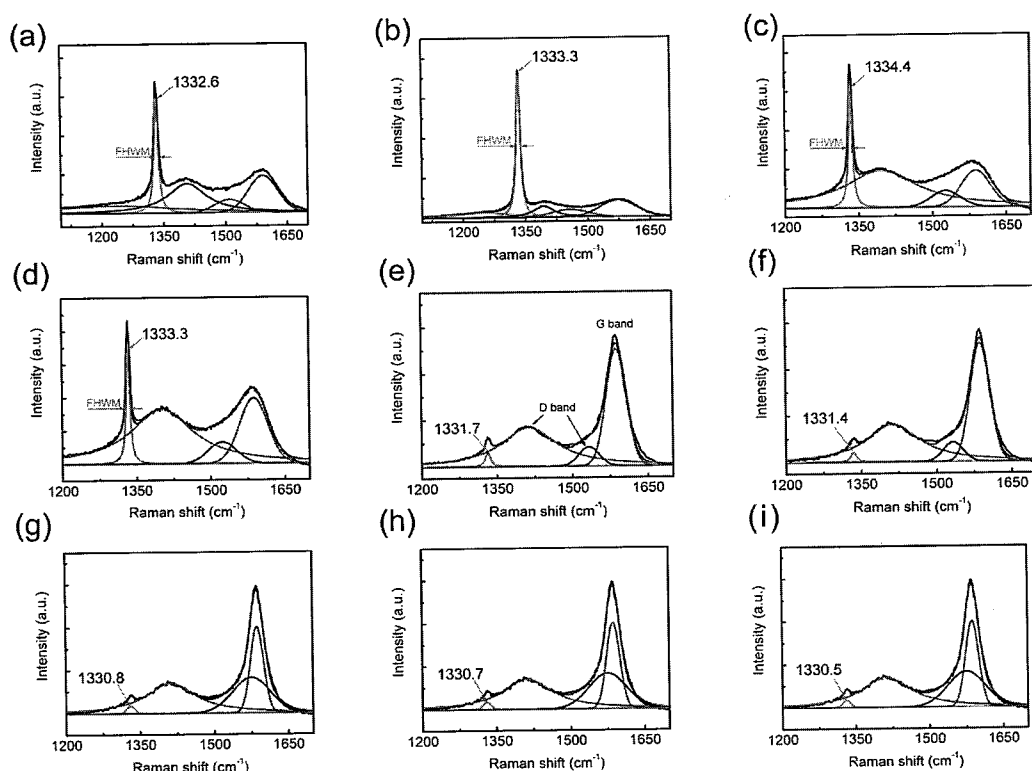


图 17 不同甲烷流量金刚石薄膜 Raman 图谱分峰拟合: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10%及 (i) 12%

Figure 17 The fitting curve of Raman spectrum detected from the specimen: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 6%, (e) 7%, (f) 8%, (g) 9%, (h) 10% and (i) 12%.

表 5 为拟合后所得金刚石精确峰位及峰半高宽。通常金刚石薄膜中晶粒尺寸较大时, 峰位的偏移主要由残余应力引起<sup>[133, 134]</sup>。当金刚石晶粒尺寸接近 100 nm 乃至更小时, 峰位的偏移主要受晶粒尺寸影响, 尺寸越小, 偏移值越大。这是由于尺寸较大的晶粒, 晶界及缺陷密度低。Raman 峰主要受晶体布里渊散射引起, 入射光与声子振动发生动量转换( $q \sim 0$ )。晶粒尺寸较小时, 晶界及缺陷对布里渊散射影响较大( $q \neq 0$ ), 导致峰位右移<sup>[135]</sup>, 入射光能量愈高, 散射愈强烈。能量越高, 引起的峰位偏离波数越大<sup>[135]</sup>。当甲烷浓度 1%~5%时, 金刚石特征峰位发生左移。由图 12 中 SEM 可知其晶粒尺寸较大, 低甲烷浓度样品的峰位偏移可以归结于薄膜残余应力的作用。当甲

烷浓度 7%~12% 时, SEM 中金刚石晶粒尺寸较小, 至少在某一维度上仅为几十纳米。因此金刚石特征峰位的右移可以认为来自大量晶界及缺陷的作用。峰位偏移后均低于  $1332\text{ cm}^{-1}$ , 且随甲烷浓度增大, 其偏移量愈大。这说明薄膜中金刚石晶粒尺寸不断变小。

表 5 Raman 图谱金刚石峰峰位及半高宽

Table 5 Postion and FWHM of diamond Raman peak of the composite films grown with varies  $\text{CH}_4$  flow rates.

| Sample number              | D1     | D3     | D5     | D6     | D7     | D8     | D9     | D10    | D12    |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Position/ $\text{cm}^{-1}$ | 1332.6 | 1333.3 | 1334.4 | 1333.3 | 1331.7 | 1331.4 | 1330.8 | 1330.7 | 1330.5 |
| FWHM/ $\text{cm}^{-1}$     | 11.6   | 11.5   | 9.1    | 8.5    | 12.2   | 16.6   | 11.4   | 11.2   | -      |

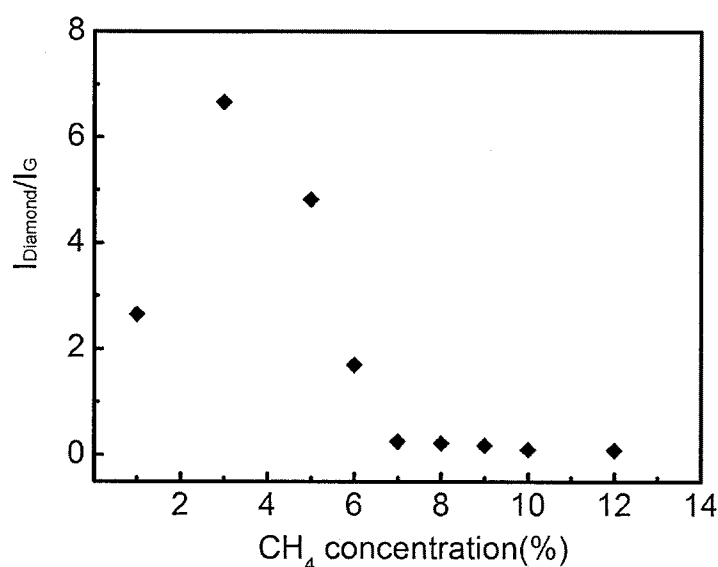


图 18 不同甲烷浓度沉积薄膜  $I_{\text{diamond}}/I_{\text{G}}$

Figure 18  $I_{\text{diamond}}/I_{\text{G}}$  of diamond films deposited with different  $\text{CH}_4$  concentrations

通过表 5 还可以发现, 金刚石峰位的半高宽逐渐增大。由此可知, 在 1~5% 甲烷浓度范围内, 甲烷流量增大, 薄膜中金刚石相结晶质量有所提升。当继续增大甲烷流量, 金刚石薄膜质量有下降趋势。甲烷浓度高, 薄膜中  $\text{sp}^2$  碳含量较高, 金刚石晶粒较细, 晶界密度大, 金刚石晶粒结构完整性下降。结合不同薄膜中金刚石峰与 G 峰的强度比值也可说明薄膜中石墨碳含量增大 (如图 18 所示), 金刚石相晶粒质量下

降。当甲烷浓度为 12% 时，几乎看不到金刚石特征峰的存在，主要为 D 及 G 峰，相对强度较大。结合图 12 SEM 形貌特征，此时薄膜中主要为层片状，可能为纳米石墨片。这可能是由于甲烷浓度过大，金刚石二次成核几率虽大，但晶核尚未发育即被  $sp^2$  碳包裹。薄膜中主要为  $sp^2$  碳。高甲烷浓度下沉积薄膜的结构中，依然存在少量的金刚石，即便 D12 样品 SEM 图中几乎看不到金刚石枝晶结构，但其纳米金刚石晶粒依然存在，只是由于尺寸太小，而难以区分而已。

结合 SEM、XRD 和 Raman 结果，可以知道，通过调节甲烷流量，沉积薄膜由微米晶金刚石薄膜逐步转变为金刚石/石墨复合薄膜，金刚石晶粒尺寸减小。D6~D12 样品中包含金刚石相、石墨相及无定型碳。为了进一步研究高甲烷浓度对薄膜结构的影响，针对 D8 样品进行了深入的 TEM 分析。

### 3.3.4 金刚石/石墨复合薄膜 TEM 分析

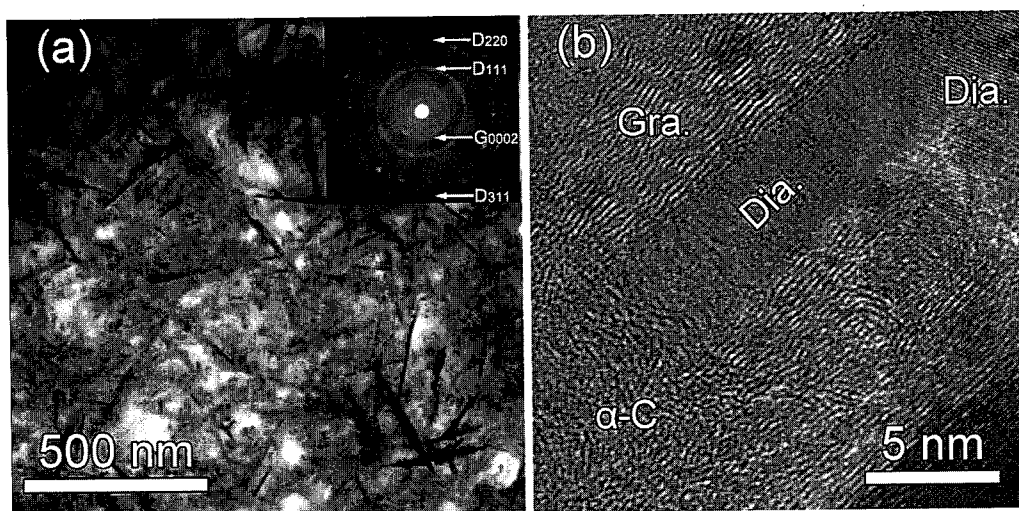


图 19 8%  $CH_4$  浓度下沉积薄膜的平面 TEM 图和高分辨图。其中 Gra.、Dia. 及  $\alpha$ -C 分别代表石墨、金刚石及无定型碳。

Figure 19 TEM plan view of the sample D8 (a) low magnification and (b) HR-TEM image, where Gra., Dia. and  $\alpha$ -C represent the graphite, diamond and amorphous carbon, respectively.

图 19 为 D8 薄膜平面样品 TEM 图。由图 19a 明场相可知复合薄膜团簇形态特征明显，梭形团簇依然为交错结构，没有明显的取向，长度数百纳米。在团簇周围，生成大量纳米颗粒，这与 SEM 观察结果相似。由选区电子衍射图谱可知薄膜中主要晶相为金刚石和石墨，衍射环分别对应金刚石 (111)、(220) 晶面以及石墨相 (002)



晶面。金刚石晶面间距  $d_{111}$  为 0.206 nm,  $d_{220}$  为 0.126 nm, 石墨相晶面间距  $d_{0002}$  为 0.37 nm, 其结果与 XRD 和拉曼光谱图对应。

对其任一枝晶的晶干进行高分辨分析 (图 19b), 可知在金刚石枝晶晶干周围形成了明显的石墨层。在紧邻金刚石晶干处石墨结晶性较好, 随着远离晶干, 石墨结晶性变差, 逐渐转变为无定型碳。结合选区电子衍射, 石墨相衍射环强度较弱, 也说明了薄膜中石墨结晶性较差。无定型碳在短程区域内具有类似石墨的结构, 条纹间距与石墨相相近, 然而与石墨相比, 其不具备长程对称性。生长过程中发生卷曲, 结构缺陷较多。由石墨的高分辨图可知, 薄膜中石墨为多层结构。在金刚石晶干周围, 可以看到金刚石纳米晶粒的晶格条纹, 这对应形貌像中的纳米颗粒。通过分析高分辨图, 可以确定薄膜中主要为金刚石、石墨以及无定型碳, 这与上节 Raman 分析结果对应。

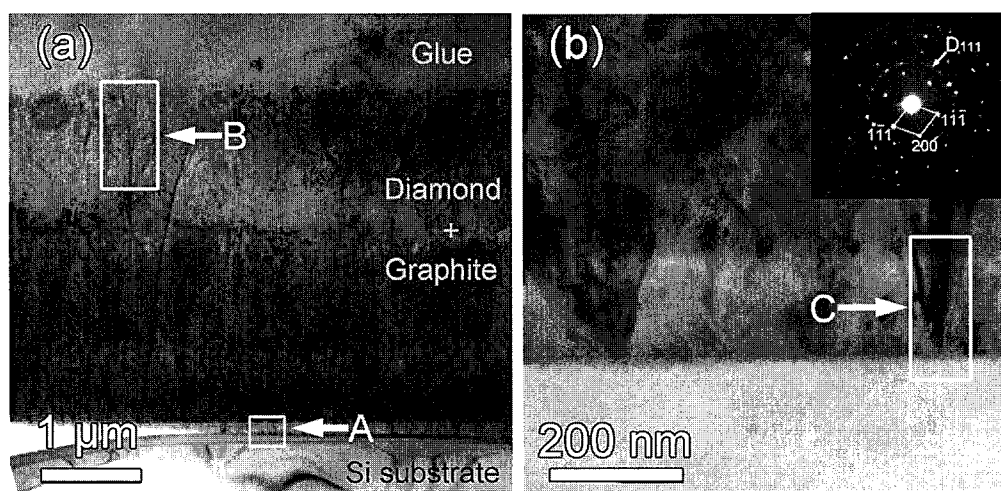


图 20 8%  $\text{CH}_4$  浓度下沉积薄膜的截面 TEM 图。(a) 低倍明场相; (b) a 图中白色方框 A 区域放大图和电子衍射图谱。

Figure 20 Cross-sectional TEM micrograph of hybrid diamond-graphite films deposited under 8% ratio of  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ : (a) low magnification; (b) high-magnification of the white box A in (a), SAED reveals that the structure of the transition layer is diamond.

图 20 为 8%  $\text{CH}_4$  浓度下沉积金刚石薄膜的 TEM 截面图。由图可知, 薄膜体系可以分为三个部分: 基体、过渡层区以及金刚石/石墨复合薄膜区。由图 20a 可以看出部分金刚石晶束由膜基界面处一直生长至薄膜表层, 延伸过程中, 并非严格垂直基体生长, 而是在生长过程中方向发生偏转, 这可能是由于超声成核的金刚石纳米粒子取

向随机, 在生长过程中各晶向生长速率不同而引起, 其长度与膜厚度相当, 约  $3\ \mu\text{m}$  (白色箭头 A 标示处)。截面中团簇的形貌长径比极大, 可以看出其主干生长优势较大, 侧枝的分生趋势较小。由图 20b 给出过渡层 A 区高倍形貌图, 可以看出该区域厚度约为  $200\ \text{nm}$ 。其选区电子衍射谱中衍射环说明金刚石为典型的多晶态, 而 Si 基体为典型的单晶态。随生长进行, 金刚石的团簇直径增大, 由单晶 Si 界面延伸至金刚石/石墨复合膜层。

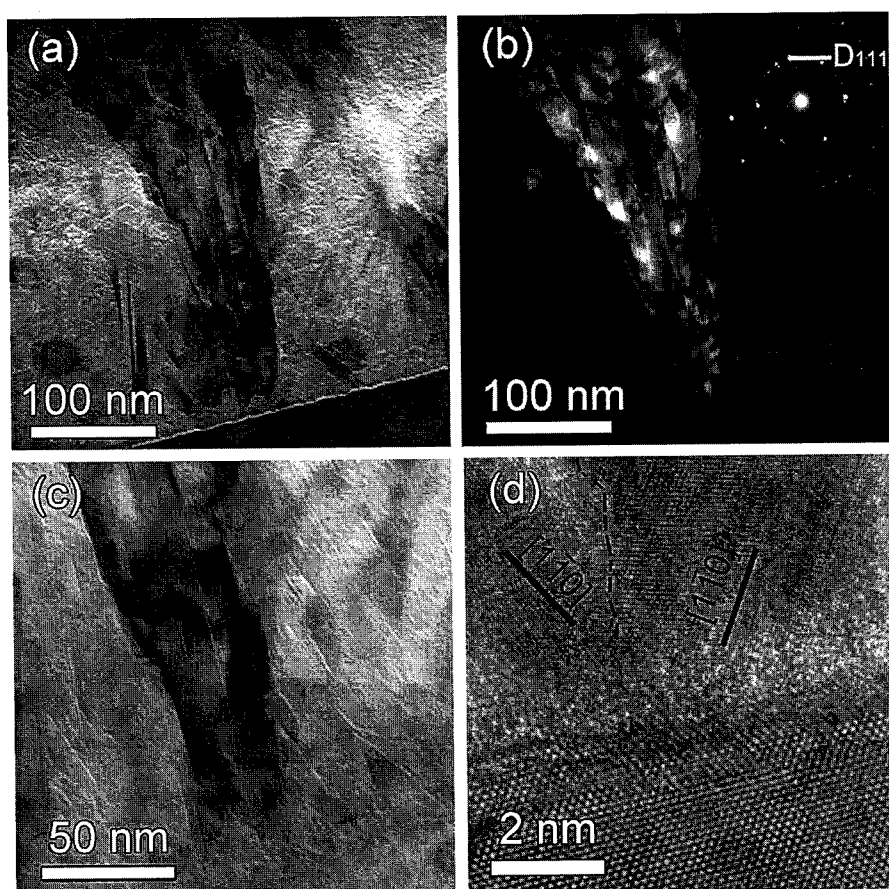


图 21 图 20b 中晶束局部放大 TEM 图。其中 (a) 明场相; (b) 金刚石暗场相; (c) 高倍明场相; (d) 界面 HRTEM 图。

Figure 21 High-magnification micrograph of Figure 20 b: (a) typical bright-field image; (b) dark-field TEM image of diamond; (c) high magnification for bright-field image and (d) HR TEM of interface.

图 21 为图 20b 中过渡区 C 区域团簇局部放大 TEM 图。由明场相 (图 21a) 可以看出金刚石团簇由界面处开始生长并增大, 具有致密的类似枝晶结构。结合其暗场相 (图 21b) 可以发现其生长方向极为接近, 由膜基界面处开始生长, 并不断分化,

分化时直径变大。虽然生长方向接近，但由暗场相可以看出，晶束之间存在界面，并不是完整的一个单晶体。同时电子衍射图可以看出，过渡层未发现石墨衍射图谱，说明过渡层主要为金刚石相。由界面处高分辨图（图 21d）可以看出，团簇在成核点处开始生长后，由于取向不一致，即便在一个晶核处也开始分化为两个不同方向的晶束。该两束晶粒共有一个成核位。由明场相及对应暗场像可以发现，在金刚石纯度较高的过渡层内，同一形核位生长金刚石团簇晶具有相近的生长方向。暗场像中各晶束之间取向较为一致。在晶束分化生长时，既受到晶核不同方向生长速率不一致的影响，也受晶核表面  $sp^2$  碳刻蚀不完全，在表面残留的影响。因此，晶束的分生并不完全遵循严格的晶面生长速率关系。

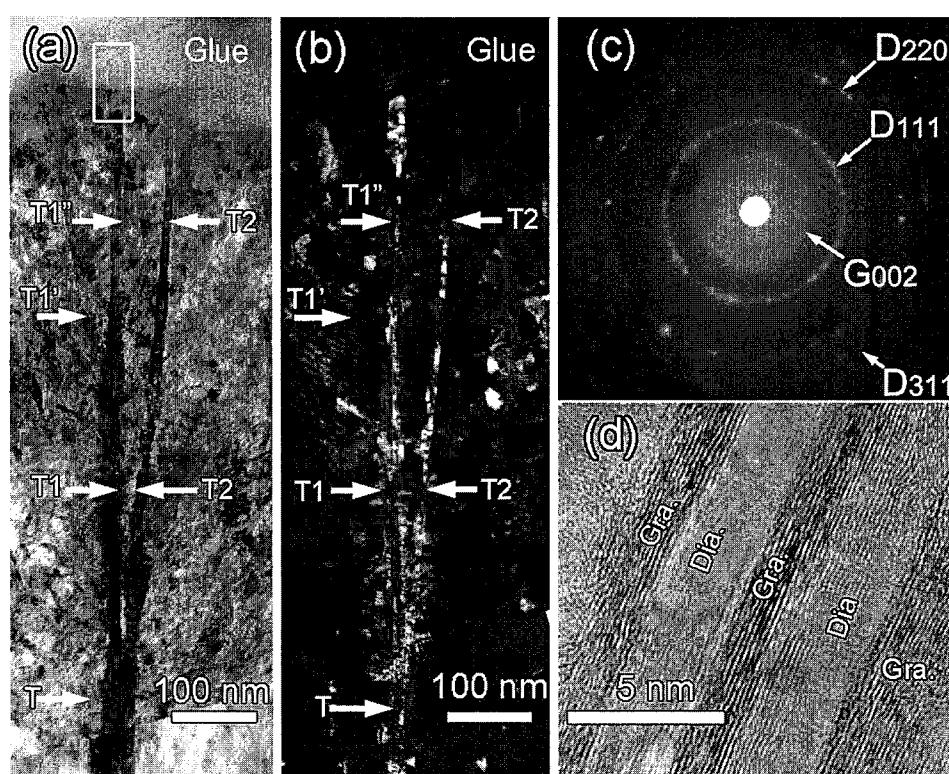


图 22 图 20 中箭头 B 指示区域放大图。(a) 明场相，(b) 暗场相，(c) 电子衍射图谱，(d) a 图中白色方框处 HRTEM 图

Figure 22 High-magnification micrograph of Zone B in Figure 20a: (a) typical bright-field TEM image; (b) dark-field TEM image of diamond, (c) SAED of Zone B and (d) HR TEM of the white box in (a).

图 22a 为图 20 中箭头 B 指示区域放大图。图中金刚石晶束（用字母 T 表示）生长初始（字母 T 箭头指示部位），晶束并未分生。晶束周围附着纳米颗粒。结合其

暗场相 (b 图) 可以发现晶束周围的纳米晶以晶束侧面为核, 向晶束周围扩展。枝晶生长时分化的侧向晶束, 在满足结晶习性的分化方向均有可能出现, 但沿平行基体表面方向的分化迅速被淹没, 缺乏发育空间, 导致其分化受阻。当分化晶束与主晶束方向相近, 可以保持其同步生长, 且具有相同的结晶学取向。

当晶束继续生长, 金刚石晶束开始分化 (图中分别用  $T_1$ 、 $T_2$  表示), 晶束  $T$  分生为两近似平行生长的次生枝晶晶束  $T_1$  及  $T_2$ , 由其对应区域暗场相可知晶束周围存在大量纳米侧向分支。两晶束在图中所示位置, 由一个枝晶晶束一份为二, 继续生长, 其生长方向及特性类似。

通过分析  $T_1$  可知, 分生后的  $T_1$  在生长一段时间后, 金刚石枝晶晶干  $T_1$  进一步分生为三级晶束  $T_1'$  及  $T_1''$ , 晶束周围存在大量纳米侧向分支。结合其暗场相可以发现晶束周围的纳米晶以晶束侧面为核, 向晶束周围扩展。 $T_1''$  的生长顶端, 其厚度增大, 可以发现其由一晶束分生为两个晶束, 两晶束之间取向一致。由其暗场相可以看出, 枝晶宽度相近, 在尺寸上并未有明显的主次之分。分生枝晶分叉处, 金刚石枝晶直径增大, 枝晶主干具有向两侧分生的趋势。结合其暗场相可以看出,  $T_1'$  并非为单晶体, 而是由两个近似平行的金刚石层片组成, 两层片间紧密结合。通过电子衍射也可以确定, 薄膜中金刚石为多晶, 与暗场相中分析结论一致。

图 22d 为 (a) 中白色方框部分高分辨图。由图可知在单支晶束生长末端, 晶束依然包含两个平行晶束, 晶束之间存在石墨相。金刚石枝晶晶束生长过程中, 石墨相 (0001) 晶面与金刚石 (111) 面平行生长。金刚石沿  $[1\bar{1}0]$  方向生长, 而石墨则以金刚石 (111) 面为基体, 进行外延生长。抑制了金刚石晶粒沿  $[111]$  方向的生长, 同时促使  $[1\bar{1}0]$  方向快速生长, 并行生长的过程促进了两相的纳米复合。金刚石晶粒  $[1\bar{1}0]$  方向生长时, 形成的层错为枝晶分化提供了形核位。石墨相发育时, 在 (0001) 面可以分生出新的片状石墨, 其具有同一成核位。晶束之间的非金刚石碳一经形成, 便迅速扩展, 即便晶束之间相距很近, 取向一致, 也不能在生长过程中重新融合为一新的大晶粒。这说明晶束的分生一经产生, 便不可逆。分生后的枝晶其主干快速生长时, 主干周围侧枝不断分生。由于生长空间受限, 并未发育完全。因此主干周围出现锯齿状。锯齿状的侧枝伴随主干生长一致存在, 并持续分生。

通过以上分析,可以确定具有相同生长方向的金刚石枝晶晶簇从 Si 基体表面的形核点一直延伸至金刚石/石墨复合区,金刚石枝晶为典型的孪生枝晶。贯穿整个薄膜的特性促使其作为骨架,将石墨相和纳米金刚石晶粒牢固锁住,实现了金刚石与非金刚石相的纳米复合。

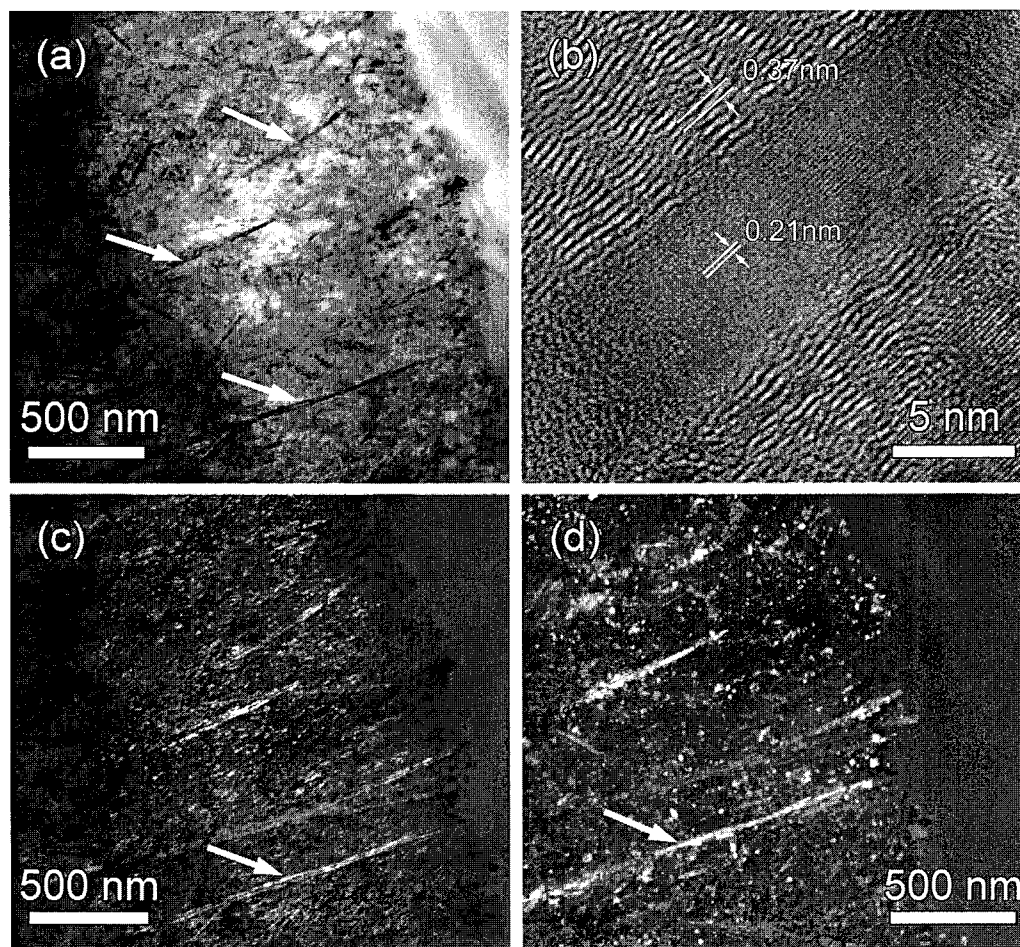


图 23 图 20a 中箭头 A 指示区域的精细结构, (a) 明场相; (b) 高分辨 TEM 图; (c) 石墨暗场像; (d) 金刚石暗场像

Figure 23 Detailed microstructure of Zone A in Figure 20a. (a) typical bright-field TEM image showing diamond nanowires; (b) HR-TEM image of a single diamond-graphite nanowire; (c) dark-field TEM image of graphite and (d) dark-field TEM image of diamond.

为了了解金刚石纳米晶束与石墨相的精细结构,图 23 为金刚石纳米晶束精细结构。从图 23a 中明场相可以看出,纳米晶束长度约为一两个微米。图 23b 为单根纳米晶束高分辨图。纳米晶束直径为 6.5 nm。晶面间距为 0.21 nm。纳米晶束长轴方向

为 $[1\bar{1}0]$ 方向, 外部由数层石墨层包裹, 其晶面间距为 0.37 nm。金刚石纳米晶束与包裹石墨形成复合结构。结合石墨暗场像, 可以看出亮带总是成对出现, 对比相应区域金刚石暗场像, 在石墨暗场像中成对出现的亮晶束中间的暗区, 在金刚石暗场像为明区, 并且对应区域同时出现或消失。这进一步证实了金刚石纳米晶束的圆柱状结构。而且该结构为普遍现象, 而非个别纳米晶束特征。在金刚石暗场像中, 除过纳米晶束的亮带, 也发现了大量纳米颗粒的亮点。这说明薄膜中金刚石的形态不仅有晶束状, 而且有大量的纳米颗粒。这正好对应了 SEM 图片中纳米晶束周围包裹的大量纳米颗粒。图中晶束之间的范围也有大量纳米晶粒生成, 这可能是附着在其他晶束周围的纳米颗粒, 其取向正好满足所给衍射衬度条件, 而其附着的晶束由于取向差而未成像。由以上分析结构可知, 薄膜中金刚石纳米晶束及纳米颗粒均包裹多层石墨碳, 形成复合结构。由于石墨碳的大量存在, 薄膜导电性佳, 有可能在电化学以及纳米器件中得到应用。

综上所述, 金刚石枝晶晶束在生长时分化为更多枝晶晶束, 但晶束的枝晶变化较小。这说明枝晶发育过程中非金刚石碳的残留造成了金刚石晶粒三维扩展的“骤停”。由于其并不能完全覆盖金刚石晶粒表面, 因此金刚石枝晶晶束虽不能扩展长大, 但也没有完全被抑制。这可能是造成其生长的直接原因。结合更高甲烷浓度下沉积薄膜的结构分析, 可以认为, 高甲烷浓度增大, 非金刚石碳的“骤停”能力进一步加强, 薄膜中金刚石枝晶生长受到抑制。当甲烷浓度为 12% 时, 薄膜中晶束生长完全停止, 几乎全部为纳米金刚石及非金刚石碳。

### 3.4 生长机制

#### 3.4.1 结构演化机制

通过 SEM 形貌特征分析, 发现在其他工艺参数不变的条件下, 仅仅改变甲烷的流量, 薄膜的结构发生了极大的变化, 从微米晶转变为纳米晶最终演化为纳米复合结构。薄膜生长过程中,  $H_2$  流量不变, 沉积过程中参与刻蚀的原子 H 浓度可近似认为不变。当甲烷浓度为 1% 时, 原子 H 浓度相对含 C 基团浓度过高, 刻蚀速率过大, 造成金刚石生长速率极低。当甲烷浓度升至 3 %~5 % 时, 体系中原子 H 相对适中。这种情况下, 既可以适当提高生长速率, 也可以较快刻蚀掉沉积过程中形成的  $sp^2$  碳,

沉积的薄膜呈典型的柱状晶。当甲烷浓度继续提高, 原子 H 浓度相对下降, 不足以刻蚀沉积过程中形成的  $sp^2$  碳, 薄膜组织结构发生变化。当甲烷浓度大于 8% 时, 由图可知其生长速率与甲烷浓度近似线性相关(拟合 D8~D12 生长速率可得其线性相关系数为 0.997), 说明在甲烷浓度为 8% 时, 等离子体中原子氢的刻蚀已经达到饱和, 过多的甲烷分解后只能沉积在薄膜中, 引起薄膜中  $sp^2$  碳含量增加, 同时抑制了金刚石晶粒的生长。前期研究表明, N 元素对金刚石生长过程及薄膜形貌结构影响极大, 活化气体中的 CN 或 HCN 离子团参与了改变了金刚石的形貌特征, 促使金刚石纳米晶粒维度发生变化<sup>[58, 136, 137]</sup>。在本研究中, 虽未引入氮气, 但反应气体中含 C 离子浓度较高, 可能是导致薄膜结构发生转变的决定向条件。实验表明, 低的功率或者低的甲烷浓度均不会产生这种纳米结构。因此, 金刚石枝晶结构的出现是由高功率等离子体气氛和高  $CH_4$  浓度所导致。当  $CH_4$  浓度较低时 (1~5%), 等离子体中活化原子 H 浓度相对较高, 将沉积过程中形成的非金刚石 C 刻蚀掉<sup>[128]</sup>, 原子 H 浓度较大导致 C 离子主要以  $CH_3$  离子团形式参与反应<sup>[23, 138]</sup>, 最终形成高质量的金金刚石柱状晶结构。当  $CH_4$  浓度增大时 (6%), 等离子体中原子 H 浓度相对下降, 不能及时将薄膜沉积时形成的非金刚石 C 刻蚀掉。非金刚石 C 在已经生长的金刚石晶粒表面残留, 抑制了晶粒的进一步长大 (如图 12 所示)。同时等离子体中 C 离子浓度高, 促进了二次成核, 进一步增大了薄膜中纳米金刚石颗粒的形成。高  $CH_4$  浓度下, 等离子体中 C 离子主要以  $C_2$  形式参与反应<sup>[13]</sup>, 形成了纳米晶束结构。因此, 通过调整  $CH_4$  浓度, 控制金刚石薄膜晶粒形态由微米晶转化为纳米晶结构。综上所述, 金刚石结构随甲烷浓度的变化, 是由 C 离子浓度不同引起的。

### 3.4.2 晶束分化过程

通过 TEM 研究 (图 21d), 可以认为, 当金刚石晶粒生长时, 成核预处理的纳米金刚石粒子为金刚石初始生长提供了形核位。当晶粒长大到一定程度, 等离子体中原子 H 不能及时刻蚀掉某方向金刚石晶面的  $sp^2$  的碳时, 在该点处金刚石的生长停止, 而其相邻部位由于纯净金刚石晶面, 其生长继续进行。因此生长时, 残余的  $sp^2$  碳促使金刚石向不同方向生长, 形成了枝晶结构。虽然后期金刚石晶粒生长沿不同方向进行, 但其形核位在同一点, 因此可将其归于单晶的生长模式。然而, 分化的枝晶晶束之间, 由于  $sp^2$  碳的存在, 在后续生长时很难融合为单一的晶粒。由于没有足够的空

间供其生长,同时大量枝晶晶束向薄膜表面外部空间生长,生长过程中分生出新的晶束,分生的晶束将早期侧向生长的枝晶湮没限制其生长。同时由于枝晶晶束生长方向并不严格垂直基体表面向外,在生长到一定阶段必然发生交叠。通过以上生长、分化、湮没过程,形成了金刚石/石墨复合薄膜中纵横交错的结构。对比薄膜表面形貌特征,可以看到晶束周边生长的纳米晶呈片状结构,其尺寸为 20~50 nm,远小于晶束长度方向尺寸。该薄片生长可能是由于晶束顶端生长速率较快,在生长过程中垂直晶束主轴平面内,晶束轴径扩展并长大,造成晶束横截面增大,为晶束的分生提供新的形核点,但轴向的扩展受周围其他晶束的影响,不可无限扩展。C 基团的浓度只能抑制晶束的轴向发展而不能完全淹没长径方向的生长。说明原子 H 对金刚石表面的  $sp^2$  碳刻蚀速率并不一致。枝晶生长时分化的晶束,在满足结晶习性的分化方向均有可能出现,但沿平行基体表面方向的分化迅速被淹没,缺乏发育空间,导致其分化受阻。当分化晶束与主晶束方向相近,可以保持其同步生长。且具有相同的结晶学取向。薄膜生长过程中,石墨相同步生长。

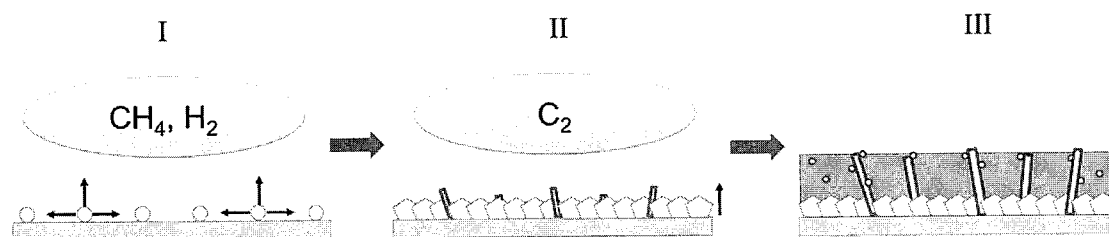


图 24 复合结构生长过程示意图, (I)成核生长; (II)连续过渡层形成阶段;  
(III)复合薄膜稳定生长阶段

Figure 24 Schematic illustration of the growth process of the hybrid structure: (I) initial grown of the pre-nucleation particles on the substrate; (II) continuous growth of diamond transition layer and (III) the hybrid structures with diamond nanoparticles formed on the transition layer.

根据以上分析,复合薄膜生长过程如图 24 所示。整体而言,生成分为三个阶段,初始晶核长大过程,在该过程中,相邻晶粒的生长扩展受空间所限而只能沿薄膜表面向外生长,晶核主要形成极薄的连续致密纳米晶层。其后,由于原子 H 浓度较低,非金刚石 C 在薄膜生长过程中逐步积累在生长较慢的晶面,进一步抑制了该晶面的发育。通常金刚石晶粒中 $\{110\}$ 晶面簇生长速率最快。因此当  $C_2$  离子团扩散至表面可



以迅速形成金刚石。这既促进了该晶面的生长速率，也有效抑制了 $\{110\}$ 晶面簇表面非金刚石 C 的累积，为 $\{110\}$ 晶面簇的进一步生长创造了条件。最后为稳定生长阶段，由于石墨相在枝晶尖端处的形成，枝晶生长过程中发生分裂，形成次生枝晶。甲烷浓度高，生长过程中大量存在金刚石二次成核，沉积过程中形成的晶核也可沿 $[110]$ 轴向生长，造成了晶束取向不一致，晶束不断分化，具有枝晶特征，最终造成了复合薄膜中金刚石纳米枝晶晶束交错互锁、纳米颗粒共存的结构。晶束生长时其主干长度增大，在其侧部发育出新的晶粒继续生长。

### 3.4.3 枝晶生长与结构之间的关系

实验中，随薄膜沉积厚度增大，金刚石枝晶自身增值过程中不断分化。通常枝晶生长驱动力大于常规枝晶，也大于柱状晶。这有可能是薄膜生长过程中出现了微弱的各项异性，尖端形貌，以及工艺条件严密相关。通常面心立方结构的体系中 $\langle 110 \rangle$ 方向枝晶与 $\langle 100 \rangle$ 方向枝晶竞争生长。通常认为枝晶侧枝间溶质场交互作用强化了分化。枝晶的 $\langle 110 \rangle$ 方向及 $\langle 100 \rangle$ 方向侧枝分别于枝晶主干成  $60^\circ$  及  $45^\circ$  角。常规枝晶一般沿温度或浓度梯度方向生长。枝晶分化生长动力学优势明显，一经形成即迅速生长，新生的枝晶取向偏差较小。枝晶尖端曲率半径越小，生长驱动力越大，枝晶尖端处存在细长的石墨槽，宽度约几个纳米（图中垂直于孪生面的生长极小，生长受到抑制）。枝晶主干中心的石墨影响枝晶的生长。生长端尖锐的形貌特征反应了在垂直于孪晶面的区域具有很大的生长驱动力。从而引起枝晶分叉过程中晶面取向的逐渐偏转。由于碳源只存在薄膜表面，因而与枝晶主干成  $60^\circ$  或  $45^\circ$  角因缺乏足够的活性碳原子团而迅速停止生长，仅沿薄膜厚度方向生长，从而形成了羽状特征的团簇颗粒。

关于枝晶的形成机制，堆垛层错形核在增殖过程中作用较大。枝晶主干间间距较大时，主干会形成三次枝晶形成新生枝干。新生枝晶分生区域的分布有可能是在枝晶外侧，也有可能是在枝晶内侧。

金刚石晶束在平面形貌上表现为长径比很大的树枝晶，而结构上整体为三锥结构，枝晶朝向多个方向生长，局部并排生长。生长的最终方向为等离子中含碳离子团的流向及金刚石自身择优取向的综合作用结果。

枝晶主干生长时，其尖端生长界面的稳定性被破坏，变钝分枝。由于侧枝生长不稳定，快速生长的尖端变钝产生分裂，形成新的尖端<sup>[139]</sup>。枝晶生长过程中经历主干

尖端尖锐-变圆-分裂-尖锐交替变化<sup>[140]</sup>。这种交替变化可能是由于复合薄膜生长表面微观界面动力学的周期变化，即等离子体碳源浓度的涨落引起。

### 3.5 本章小结

本章详细研究了甲烷浓度对金刚石薄膜体系结构演化规律的影响，探讨了不同甲烷浓度对薄膜结构的影响方式。具体结论如下：

1. 当甲烷浓度较低时（1~5%），薄膜具有典型的柱状晶结构，柱状晶面主要为（111），金刚石相纯度较高，非金刚石相含量较低。晶粒尺寸大小为几个微米，薄膜生长速率约 1  $\mu\text{m/h}$ ；
2. 当甲烷浓度增大时（6%），薄膜中金刚石相纯度降低，非金刚石相含量增大，薄膜中晶粒尺寸急剧减小，典型的柱状晶结构消失，体系主要为纳米晶，部分晶粒呈棒状结构。随着甲烷浓度进一步增大到 7%，薄膜中石墨碳含量急剧增大，形成金刚石/石墨复合结构。薄膜中金刚石相具有团簇结构，团簇中枝晶由主干及分支构成。金刚石团簇中晶束核心为金刚石，外部包裹一定厚度的石墨碳。通过以上结构演化过程，可以认为高功率和高甲烷浓度是形成金刚石/石墨复合薄膜的主要因素。
3. 低甲烷浓度下，原子 H 具有足够高的浓度，且原子 H 刻蚀非金刚石碳速率远大于金刚石碳速率，因此可以较充分刻蚀沉积过程中形成的非金刚石碳，形成纯度较高的金刚石膜。而在高甲烷浓度下，原子 H 浓度相对降低，难以完全刻蚀沉积过程中形成的非金刚石碳，从而形成了金刚石/石墨复合结构。



## 第四章 金刚石/石墨复合薄膜力学性能研究

### 4.1 引言

上一章讨论了通过调控甲烷浓度制备了金刚石/石墨复合薄膜，并利用透射电子显微镜研究了金刚石/石墨复合薄膜的结构，分析了复合薄膜生长特征。大量研究认为，控制金刚石薄膜中晶界处非金刚石相的状态及比例，可以有效改善薄膜的硬度及弹性模量等力学性能<sup>[41]</sup>。虽然石墨以及 MoS<sub>2</sub> 等掺杂后可以改善金刚石的摩擦学性能，但复合试样中两相结合强度低，易剥落，寿命过短，难以实现工程应用<sup>[141]</sup>。因此，为了表征金刚石/石墨复合结构薄膜的力学性能，首先利用纳米压痕技术测试甲烷浓度 6%~10% 之间的样品，获得其硬度、弹性模量等力学性能指标。最后评价了金刚石/石墨复合结构的摩擦学性能。

### 4.2 实验过程

在本节实验中，主要依据上一章的研究结果，对金刚石/石墨复合薄膜的力学性能及摩擦磨损性能进行研究。

表 6 金刚石/石墨复合薄膜沉积工艺参数

Table 6 Details of diamond films deposited with different CH<sub>4</sub> concentrations by MPCVD process

| 样品编号  | 功率/kW | 气压/mbar | 气体流量/sccm      |                 |                                     | 生长时间/h |
|-------|-------|---------|----------------|-----------------|-------------------------------------|--------|
|       |       |         | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%) |        |
| DG-6  | 10    | 70      | 400            | 24              | 6%                                  | 6      |
| DG-7  | 10    | 70      | 400            | 28              | 7%                                  | 6      |
| DG-8  | 10    | 70      | 400            | 32              | 8%                                  | 6      |
| DG-9  | 10    | 70      | 400            | 36              | 9%                                  | 6      |
| DG-10 | 10    | 70      | 400            | 40              | 10%                                 | 6      |

由于低甲烷浓度下主要为微米柱状晶金刚石，已有大量研究，因此选择高甲烷浓度样品。纳米压痕实验时，考虑到压头钝化的影响，确定薄膜厚度大于 10 μm 为宜，

压入深度设定为 1000 nm，可以消除外界影响因素，获得较为可靠的力学性能参数。据此样品制备工艺参数见表 6。

进行纳米压痕测试前，首先采用单晶硅片校准，仪器参数设置见表 7。为了获得可靠的实验数据，每个样品测试 10 个点。

表 7 纳米压痕测试仪器参数

Table 7 The setting parameter of the nanoindentation tests.

| Sample number | Surface Approach Velocity | Depth Limit | Strain Rate Target | Harmonic Displacement Target | Frequency Target | Surface Approach Distance | Poissons Ratio |
|---------------|---------------------------|-------------|--------------------|------------------------------|------------------|---------------------------|----------------|
|               | nm/s                      | nm          | 1/s                | nm                           | Hz               | nm                        |                |
| Si            | 10                        | 2000        | 0.05               | 2                            | 45               | 2000                      | 0.25           |
| DG-6          | 10                        | 1000        | 0.05               | 2                            | 45               | 1000                      | 0.25           |
| DG-7          | 10                        | 1000        | 0.05               | 2                            | 45               | 1000                      | 0.25           |
| DG-8          | 10                        | 1000        | 0.05               | 2                            | 45               | 1000                      | 0.25           |
| DG-9          | 10                        | 1000        | 0.05               | 2                            | 45               | 1000                      | 0.25           |
| DG-10         | 10                        | 1000        | 0.05               | 2                            | 45               | 1000                      | 0.25           |

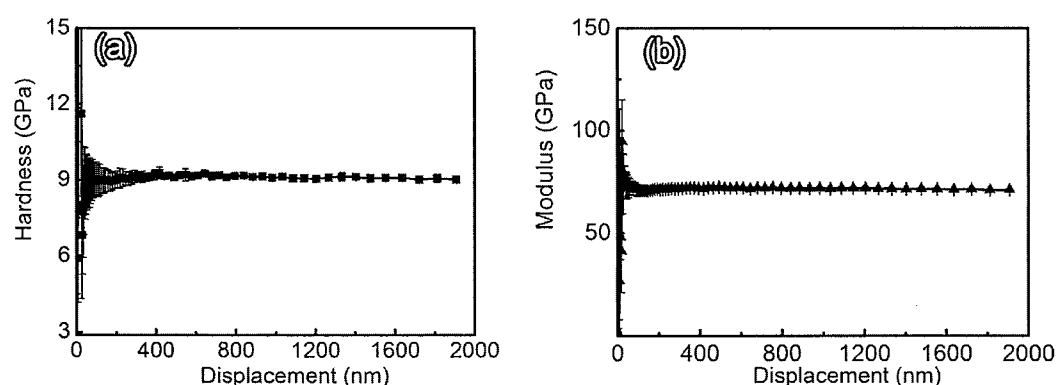


图 25 标准试样晶体 Si 硬度及弹性模量

Figure 25 Hardness and modulus of fused silica

压痕仪校核参数设置与样品测试条件一致，但压入深度设定为 2000 nm，大于样品压入深度。单晶 Si 基体测试结果如图 25 所示。晶体 Si 硬度为  $9.1 \pm 0.07$  GPa，弹性模量为  $71.8 \pm 0.4$  GPa，硬度与弹性模量比值为 0.12，符合标样要求。通过对标样硬

度及弹性模量与压入深度的分析,可知压头最初接触样品时,测量误差较大。当压入深度达到 400 nm 以后,即可获得稳定的硬度及弹性模量。因此在分析被测样品数据时,取 400~600 nm 数据作为样品测试硬度及弹性模量。在测试过程中,复合薄膜中非金刚石相虽降低了薄膜的硬度,但薄膜中金刚石晶粒对压头的磨损较大。因此在测试时,每测完一个样品,即进行压头面积函数校正,重新校准压痕仪再进行样品的纳米力学测试。

纳米压痕测试后,进行摩擦磨损试验测试。采用的对磨副为直径为 4 mm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷球,旋转半径 6.5 mm,转速 200 r/min,载荷 5 N,滑动时间为 2h 和 12 h。大气室温环境,温度 20-25℃,相对湿度  $40\pm 5\%$ 。平均摩擦系数由摩擦过程进入稳定阶段的统计平均值来确定。磨损试验完成后,利用 SEM 对磨痕形貌进行观察和分析,并借助 SEM 附带的 EDS 能谱仪对磨痕内外的成分进行分析。

#### 4.3 金刚石/石墨复合薄膜纳米力学性能研究

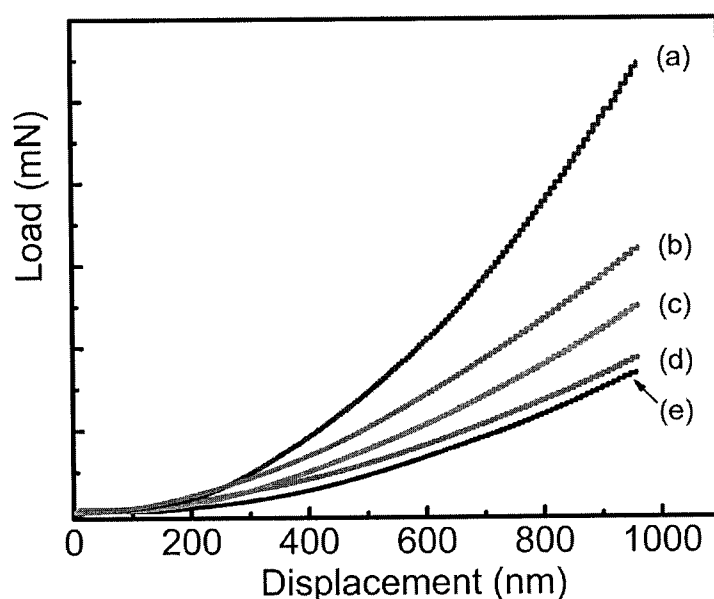


图 26 金刚石/石墨复合薄膜载荷-位移曲线, 其中其中编号 a~e 分别对应甲烷浓度:

(a) 6%, (b) 7%, (c) 8%, (d) 9%和 (e) 10%

Figure 26 Load-displacement curves of diamond films deposited at different methane concentrations,

(a) 6%, (b) 7%, (c) 8%, (d) 9% and (e) 10%.

图 26 为不同甲烷浓度沉积金刚石/石墨复合薄膜载荷-位移曲线。加载时采取相同压入深度的模式进行加载。可以看出在相同载荷下,高甲烷浓度沉积薄膜压入深度大。也即在相同位移量时,低甲烷浓度沉积样品加载力大,薄膜硬度高,其变化趋势更加明显。在压深 200 nm 以内,各样品曲线无明显差异,这说明压头在 200 nm 压痕范围内,与薄膜并未良好接触。压头压深 240 nm 后,各样品载荷曲线变化趋势出现明显差异,反映了薄膜的硬度及弹性模量差异较大。沉积时甲烷浓度愈高,薄膜中金刚石含量愈小,硬度愈低,载荷曲线趋向平缓。下文将详细分析不同甲烷浓度下制备的金刚石/石墨复合薄膜纳米力学性质。

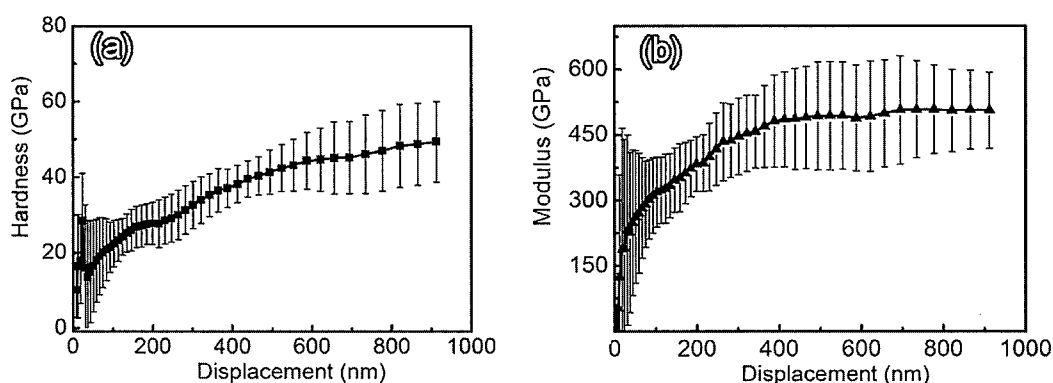


图 27 6% CH<sub>4</sub> 浓度沉积薄膜硬度及弹性模量

Figure 27 Hardness and modulus of the hybrid film deposited at 6% CH<sub>4</sub> concentration.

图 27 为 6% CH<sub>4</sub> 浓度沉积薄膜 DG-6 硬度及弹性模量随压入深度变化曲线。由图可知,在加载最初阶段,薄膜表面硬度较低,且数据离散型很大,这可能是由于表面粗糙度引起<sup>[142]</sup>。薄膜中金刚石相硬度大,而非金刚石相硬度较低,接触最初阶段金刚石晶粒受压头作用,在连续加载-卸载过程中,有可能发生滑移,导致偏差较大。当压头压入深度不断加深,薄膜硬度及弹性模量均逐步增大。压入深度大于 400 nm 时,硬度值缓慢增大,而弹性模量趋于稳定。当压入深度大于 600 nm 后,硬度值随压入深度增加继续增大,但其标准偏差增大。此时压入深度超过了膜厚的 1/20,这有可能是 Si 基体的影响。硬度及弹性模量结果偏差均较大,这有可能是压头在压进过程中,遇到了薄膜中金刚石晶粒间晶界。在晶界与晶粒上硬度的差异较大,因此最终测试结果误差较大。

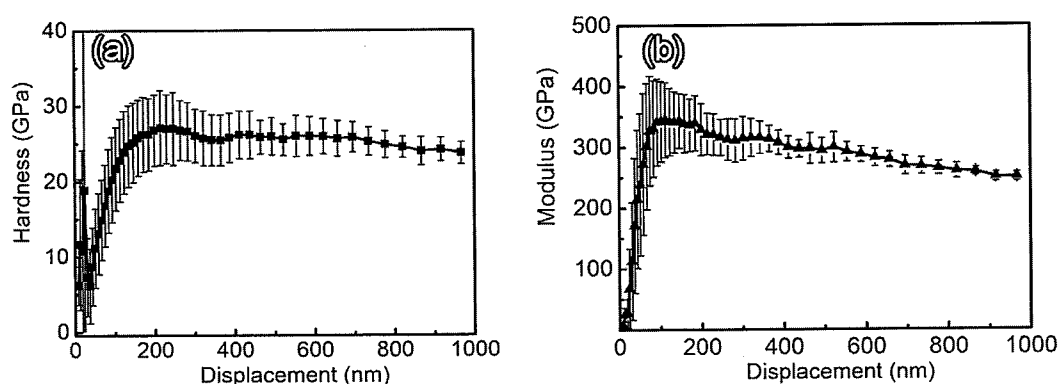
图 28 7%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜硬度及弹性模量

Figure 28 Hardness and modulus of the hybrid film deposited at 7%  $\text{CH}_4$  concentration.

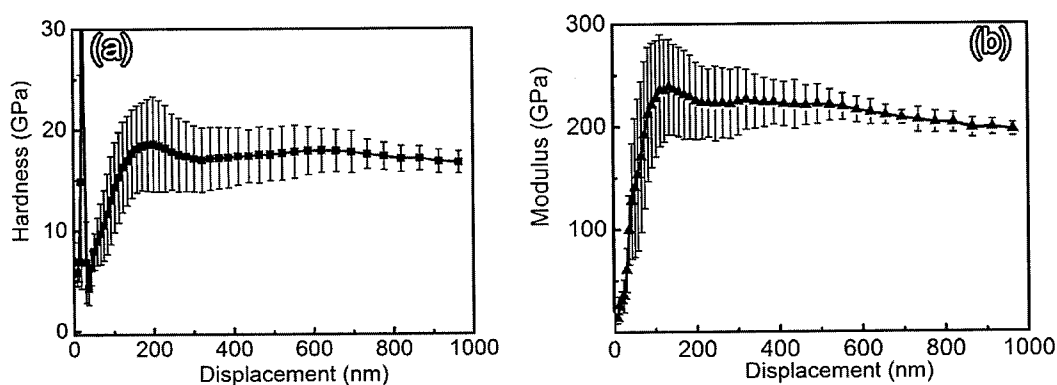
图 29 8%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜硬度及弹性模量

Figure 29 Hardness and modulus of the hybrid film deposited at 8%  $\text{CH}_4$  concentration.

图 28 为 7%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜 DG-7 样品硬度及弹性模量随压入深度的变化曲线。在压头接触样品表面的最初阶段，测得的硬度值波动大，随着压入深度的增大，薄膜硬度不断增大，这与 6% 样品类似。在压入深度最初 100 nm 范围内，硬度值极低。当压头压入深度超过 100 nm 后，虽压深增大，压头与薄膜的接触面积增大，压痕范围内包含一定数量的纳米金刚石团簇，导致硬度及弹性模量急剧上升。当压入 200 nm 左右时，硬度值达到最大，在 22.5~34.2 GPa 之间波动，其后开始稳定。当压入深度达到 400 nm 时，硬度值稳定并且误差较小。当压入深度超过 600 nm 时，硬度有降低趋势。同时，薄膜的弹性模量具有类似硬度的规律。压入较深时，硬度及弹性模量均



有降低趋势,同时弹性模量误差迅速降低。在压头压入薄膜之初,硬度及弹性模量均较低,同时误差极大,这是样品表面起伏,造成压头与薄膜表层接触不完全而引起。

图 29 为 8%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜 DG-8 的硬度及弹性模量。由图可知,在压头接触样品表面的最初阶段,测得的硬度误差较大。压入深度增大,薄膜硬度开始逐渐增大,当压入 200 nm 左右时,硬度平均值达到最大,但其误差限较大,硬度在 14~25 GPa 之间波动。压头深度继续增大,硬度值略有减小,其后开始稳定。当压入深度达到 400 nm 时,硬度值稳定并且误差限变小。当压入深度超过 700 nm 时,硬度略有降低。薄膜的弹性模量具有与硬度类似的规律。压入较深时,硬度及弹性模量均有降低趋势,且误差较小,弹性模量的误差限迅速减小。这有可能是基体引起的效应。

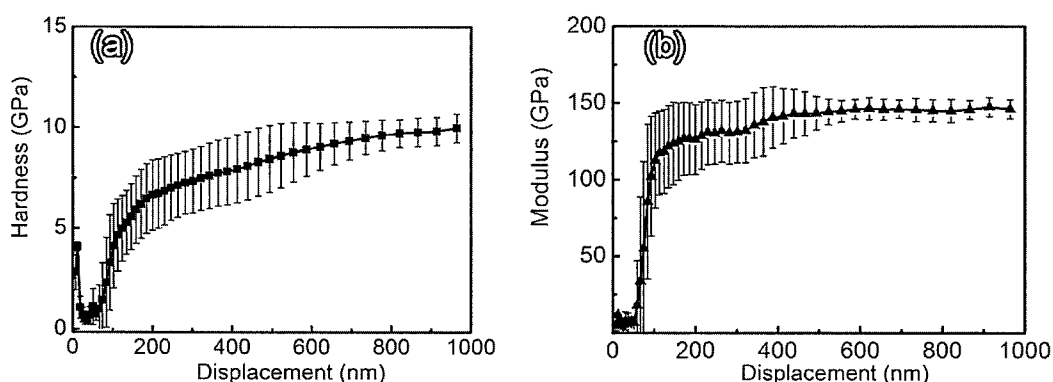


图 30 9%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜硬度及弹性模量

Figure 30 Hardness and modulus of the hybrid film deposited at 9%  $\text{CH}_4$  concentration.

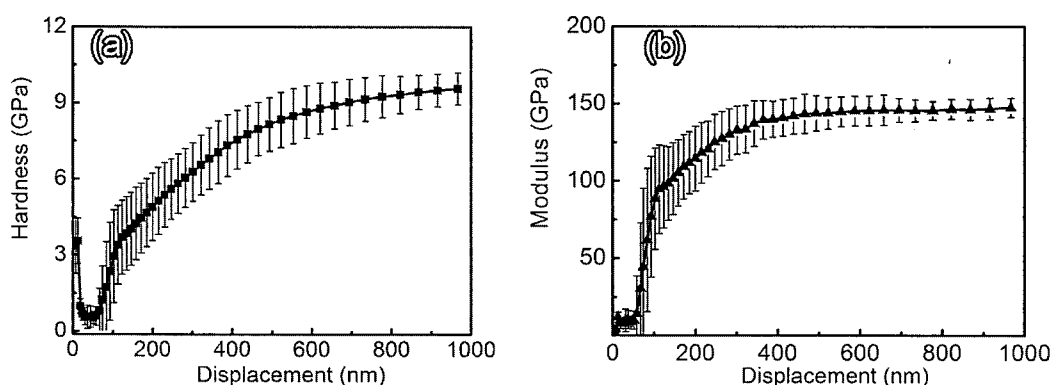


图 31 10%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜硬度及弹性模量

Figure 31 Hardness and modulus of the hybrid film deposited at 10%  $\text{CH}_4$  concentration.

图 30 为 9%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜硬度及弹性模量。当压入深度超过 100 nm 后, 薄膜硬度开始迅速增大。当压入深度超过 200 nm 时, 硬度值变化趋于平坦, 但误差限较大。当压入深度大于 400 nm 后, 硬度值缓慢增大, 在 6.2~11.2 GPa 之间波动。压头深度继续增大, 硬度值略有减小, 其后开始稳定。当压入深度达到 700 nm 后, 硬度值稳定并且误差限变小。这可能是由于压入深度较大, 基体产生影响。然而其弹性模量的变化规律与硬度变化规律并不一致。当压入深度超过 200 nm 时, 弹性模量趋于稳定, 但其误差限较大。当压入深度介于 400 nm 至 600 nm 之间, 弹性模量略有增大, 误差限较小。当压入深度大于 600 nm 时, 弹性模量稳定, 且误差限很小, 直至完成整个测试。

图 31 为 10%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜硬度及弹性模量。由图可知, 在压头接触样品表面之初, 硬度误差较大。规律与 DG-9 类似, 硬度值在 6.2~9.8 GPa 之间波动。压头深度超过 700 nm 后, 硬度值趋于稳定, 同时误差限变小。薄膜的弹性模量变化规律与硬度变化规律并不一致。当压入深度介于 400 nm 至 600 nm 之间, 薄膜弹性模量稳定, 误差限较小。当压入深度大于 600 nm 时, 弹性模量稳定, 且误差限很小。

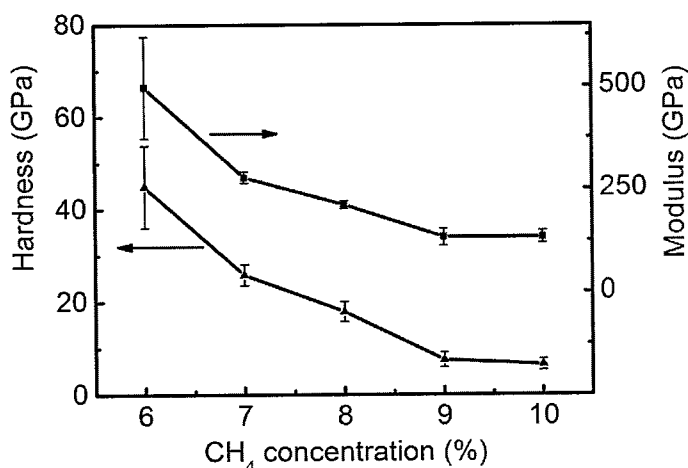


图 32 不同  $\text{CH}_4$  浓度下薄膜硬度及弹性模量

Figure 32 Hardness and modulus of diamond films deposited at different methane concentrations.

图 32 为不同  $\text{CH}_4$  浓度下薄膜硬度及弹性模量变化趋势。图中各点取压入深度 400 nm 至 600 nm 数据。由图可知, 6% 甲烷浓度沉积薄膜硬度、弹性模量误差限均大于其他各点。说明该样品在纳米尺度下, 压头在与薄膜的接触点处薄膜的结构均匀

性较差。这主要是由于 DG-6 样品中金刚石晶粒尺寸较大, 为几十至数百纳米, 与压头的尺寸相差不远。当压头在晶界处以及晶粒表面, 薄膜的力学性能并不一致。由于薄膜中石墨碳的影响, 还有可能引起薄膜的弹性恢复较大。随压头压入深度增大, 部分金刚石纳米颗粒产生滑移。不同厚度处压头作用环境相差较大, 因此获得数据的离散型较大。而甲烷浓度较高时, 薄膜中晶粒尺寸较小, 压头与薄膜作用时, 压痕处同时包括晶粒和晶界, 满足统计平均性。因此误差相对 DG-6 样品均较小。当沉积甲烷浓度增大, 薄膜硬度及弹性模量均减小。DG-9 及 DG-10 样品硬度均小于 9 GPa。

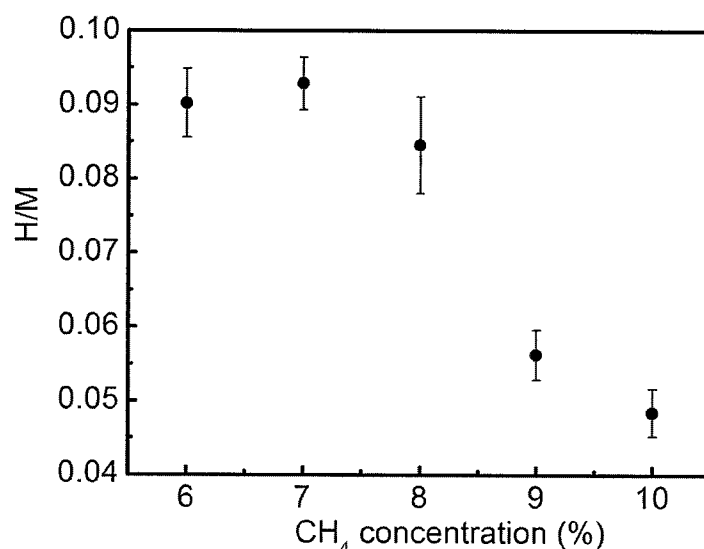


图 33 不同 CH<sub>4</sub> 浓度下薄膜硬度与弹性模量比值

Figure 33 The ratios of hardness and modulus of diamond films deposited at different methane concentrations.

材料的硬度  $H$  与弹性模量  $M$  的比值或者  $H^3/M^2$  值可以代表材料的韧性, 与耐磨性之间存在密切的关系。通常  $H/E$  与  $H^3/M^2$  变化趋势一致, 故采取  $H/M$  来判定。图 33 为不同甲烷浓度下薄膜硬度  $H$  与弹性模量  $M$  比值变化趋势图。图中各点取压入深度 400 nm 至 600 nm 数据。由图可知, 甲烷浓度增大, 薄膜  $H/M$  变小。6~8% 甲烷浓度沉积薄膜  $H/M$  较为接近。而 9% 与 10% 甲烷浓度沉积样品  $H/M$  迅速减小, 出现了剧烈变化。这可能暗示了薄膜中石墨相的含量达到了临界点, 超过该临界点, 薄膜的力学性能变差。以上结果表明, 甲烷浓度增大, 薄膜的硬度减小, 薄膜的韧性也有所降低。因此为了获得良好的复合薄膜性能, 沉积时甲烷浓度不易过大, 7~8% 甲烷浓度

下制备的金刚石/石墨复合薄膜韧性最好。

#### 4.4 金刚石/石墨复合薄膜的摩擦学性能研究

##### 4.4.1 复合薄膜的摩擦特性

通过对高功率高甲烷浓度下沉积金刚石/石墨复合薄膜纳米力学性能研究,发现随着甲烷浓度增加,薄膜中的石墨碳含量增大,薄膜的硬度降低,这对于薄膜摩擦学性能提供了良好的结构基础。文献表明,通常炭基材料硬度处于 10~40 GPa 具有良好的摩擦学性能<sup>[143]</sup>。将测试过纳米压痕的五组薄膜进行摩擦磨损实验,研究摩擦学性能与薄膜结构之间的关系。

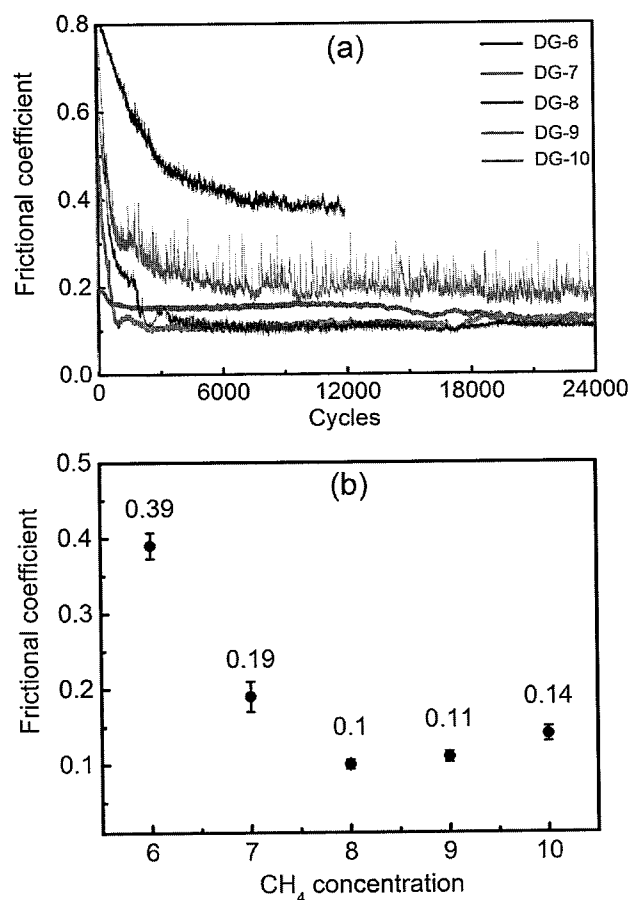


图 34 (a) 不同甲烷流量沉积复合薄膜摩擦系数图谱, (b) 各样品稳定摩擦段平均摩擦系数

Figure 34 (a) Friction plot for diamond films deposited with different methane concentrations and (b) the average frictional coefficients of the composite films

图 34 为不同样品摩擦系数图, 其中 (a) 为摩擦系数谱图, (b) 为稳定阶段平均摩擦系数。在摩擦最初阶段, 摩擦系数均较高。样品 DG-6 进行到 12000 转时 (1h), 磨球磨损严重, 实验停止, 该对磨副摩擦系数最大, 达 0.39。DG-7 号样品对磨副摩擦系数较低, 但其谱线为锯齿状, 数据波动比较大, 说明摩擦过程并不稳定。这有可能是摩擦过程中膜体中金刚石颗粒脱落残留在对磨面所导致。当磨球摩擦一周后再次与该颗粒撞击, 引起摩擦系数的突然变化, 越过该颗粒后, 摩擦系数迅速降低。该样品稳定态平均摩擦系数为 0.19。DG-8 样品对磨副最初摩擦系数虽然较高, 但其进入稳态时间较短。进入稳态摩擦后, 谱线平坦, 说明摩擦过程比较稳定, 摩擦系数为 0.10。DG-9 样品对磨副进入稳态时间更短, 摩擦过程稳定, 摩擦系数略有增加为 0.11。DG-10 样品对磨副虽然较快进入稳态摩擦, 且最初的磨合阶段摩擦系数较低。但在稳态摩擦阶段, 摩擦系数升高, 达到 0.18。经过 18000 圈摩擦后, 摩擦系数略有下降, 但依然在 0.14 左右徘徊。经过两小时实验, 所有的薄膜均未完全脱落, 可以认为其摩擦性能不受基体影响。由图 40 可知, 各个样品的摩擦磨损系数随着摩擦的进行都有下降的趋势。Svahn 等<sup>[144]</sup>认为, 摩擦系数具有下降趋势是光滑涂层表面的特征。在摩擦最初阶段, 表面粗糙度对涂层的摩擦系数影响很大。经过一段时间的摩擦, 对磨面粗糙度降低, 对涂层摩擦系数的影响削弱, 可以认为稳定阶段的摩擦结果, 排除了表面粗糙度的影响。图 (b) 对比了 DG-6、DG-7、DG-8、DG-9 及 DG-10 复合薄膜稳定摩擦阶段平均摩擦系数, 分别为 0.39, 0.19, 0.10, 0.11 及 0.14。当沉积过程通入甲烷流量增大时, 沉积的薄膜摩擦系数降低。而当甲烷浓度达到 10% 时, 摩擦系数又略有增大。D6 及 D7 薄膜对磨副摩擦系数误差限较大, 摩擦过程稳定性较差。DG-8 及 DG-9 样品摩擦系数明显小于 DG-6 和 DG-7。DG-8 及 DG-9 样品摩擦系数较低主要是由于薄膜中金刚石与石墨含量均较为适中。DG-10 样品由于硬度较低, 金刚石含量过少, 而薄膜中石墨含量高, 与磨球发生了粘滞磨损, 增大了摩擦系数。因此复合薄膜中, 石墨相虽能改善摩擦环境, 但含量不易过大。

图 35 为 DG-7、DG-8、DG-9 及 DG-10 复合薄膜磨损率。该四个样品磨损率均在  $10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$  数量级。DG-8 及 DG-9 样品磨损率明显小于 DG-7 及 DG-10。DG-7 样品磨损率较大主要是由于薄膜中金刚石含量较高, 硬度较高, 石墨相含量低, 不能起到良好的润滑效果。DG-10 样品磨损率较大, 其数值高于 DG-7, 由摩擦曲线可知

其磨损方式与 DG-7 差异较大。由于 DG-10 薄膜金刚石含量少, 硬度较低, 薄膜的韧性也较差, 抗剪切能力较弱, 对磨过程中磨损率较 DG-7 高。由于 DG-6 样品磨球磨损严重, 磨痕过宽, 其磨损率因测量误差过大不做对比。

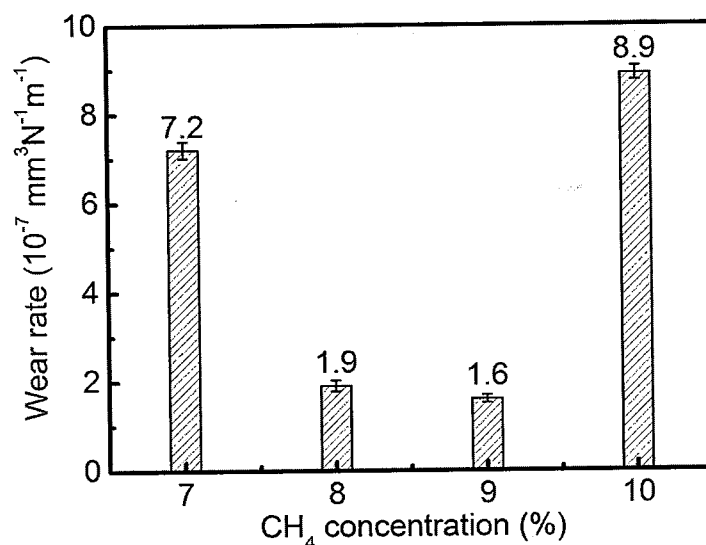


图 35 不同甲烷流量沉积复合薄膜磨损率

Figure 35 Wear rates of diamond films deposited with different methane concentrations.

#### 4.4.2 复合薄膜的磨痕分析

为了对摩擦过程有详细的了解, 研究了薄膜摩擦后磨痕特征。图 36 为 6% CH<sub>4</sub> 浓度沉积薄膜磨痕图谱。图中薄膜磨痕较宽, 无明显磨痕边界。磨痕中出现大量滑道, 说明摩擦过程中, 磨痕处薄膜与磨球并非完全接触。由光学图片中明亮部分高倍放大 SEM 图可以看到, 薄膜表面出现大量颗粒状残留物。由 EDS 图谱可知其主要为 C、Al 及 O 元素。其中 C 为金刚石, 而 Al 及 O 只能来源于磨球, 说明磨球在薄膜表面发生了严重的磨损。磨球磨屑在薄膜表面形成了大量的转移膜, 磨屑为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细颗粒, 尺寸在纳米量级范围。由此可知摩擦过程中发生了明显的犁削效应, 磨球中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被大量磨削, 该摩擦副摩擦环境极差。结合磨痕的 SEM 图可知, 磨痕表面大量存在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细颗粒, 但依然有少量膜体中金刚石晶粒显露。磨球的磨损有可能是这些显露的晶粒引起。

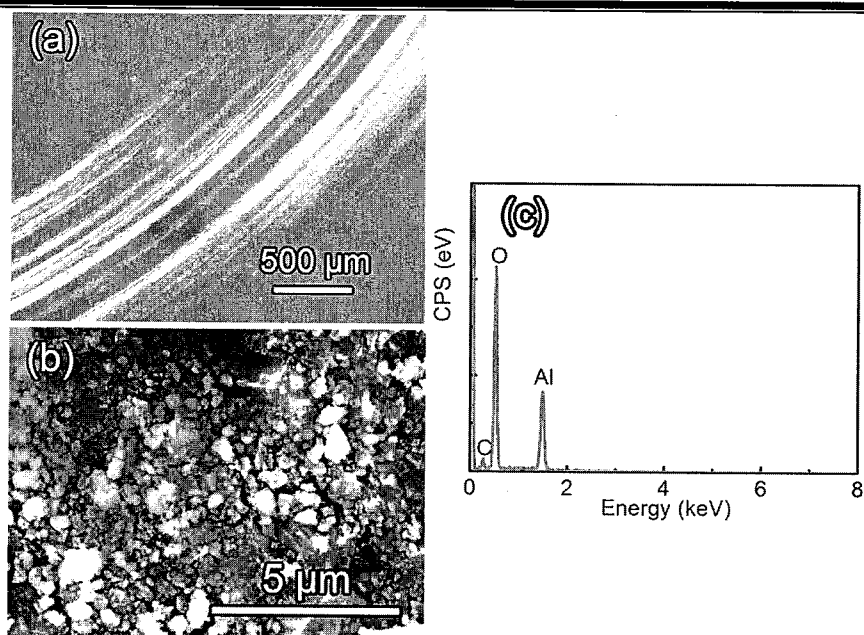


图 36 6% CH<sub>4</sub> 浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱, (a)光学显微图, (b)SEM 图, (c)磨痕能谱分析

Figure 36 (a) optical microscopic image and (b) SEM image of wear tracks and (c) energy dispersive spectrometers of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic ball against the hybrid films with 6% methane levels.

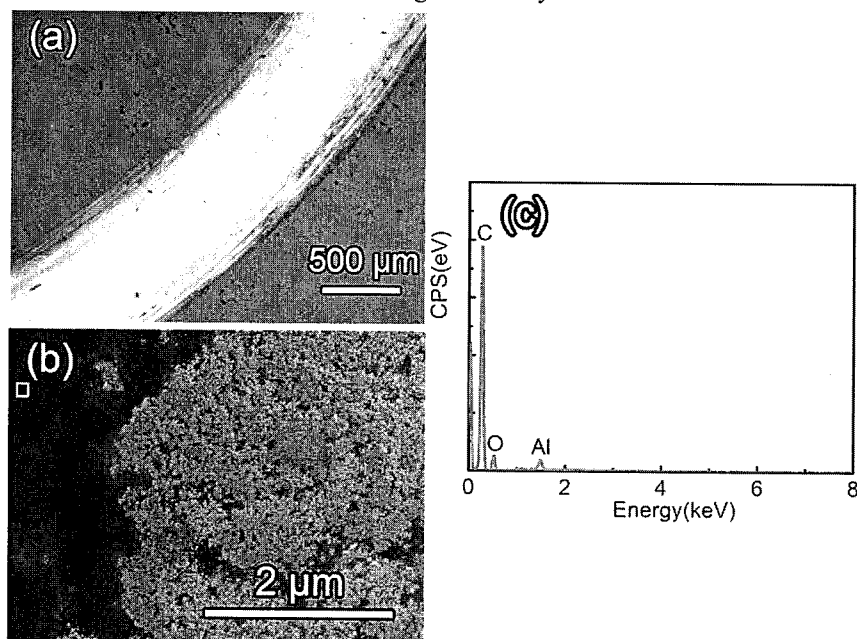


图 37 7% CH<sub>4</sub> 浓度沉积薄膜磨痕及其能谱, (a)光学显微图, (b)SEM 图, (c)磨痕能谱

Figure 37 (a) optical microscopic image, (b) SEM image of wear tracks and (c) the energy dispersive spectrometers of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic ball against the hybrid films with 7% methane levels.

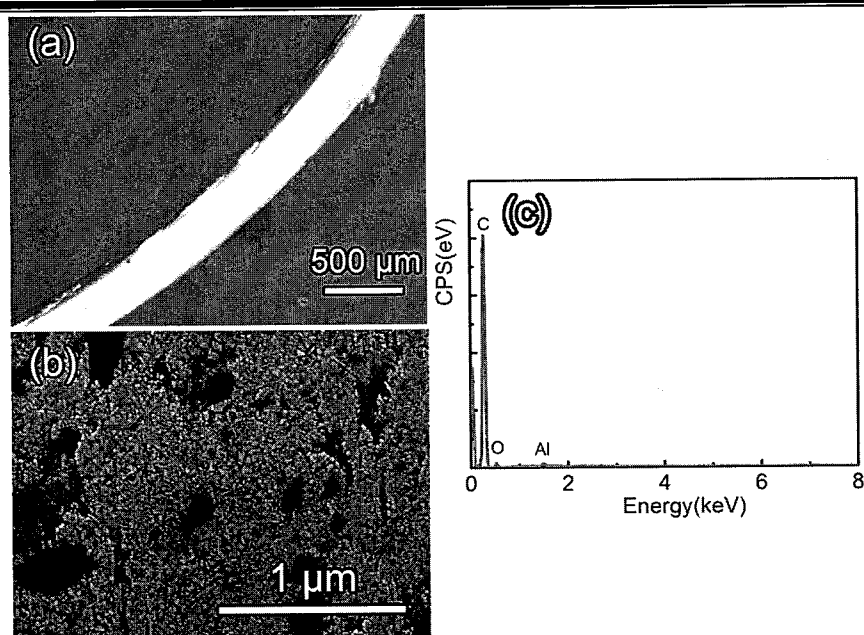


图 38 8%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱, (a)光学显微图, (b)SEM 图,  
(c)磨痕能谱分析

Figure 38 (a) optical microscopic image, (b) SEM image of wear tracks and (c) the energy dispersive spectrometers of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic ball against the hybrid films with 8% methane levels.

图 37 为 7%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱。图中磨痕宽度明显变窄, 磨痕宽度为  $790\ \mu\text{m}$  左右, 磨痕边界明显, 摩擦环境得到了有效改善。台阶仪测得磨痕中心处深度约  $180\ \text{nm}$ 。由高倍 SEM 图可以看到, 薄膜表面出现大量颗粒状残留物。Inlens 模式下金刚石晶粒亮度较大。由图中暗色区域 EDS 图谱可知其主要为 C、Al 及 O 元素。其中 C 主要来源于薄膜中金刚石或石墨相, 而 Al 及 O 的含量很少, 只能来源于磨球, 说明磨球在薄膜表面发生了磨损, 但摩擦过程中磨球磨损量较小, 磨球中只有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  被磨耗。以上结果表明: 薄膜对磨面既有磨球磨屑, 也有薄膜表面裸露。由图 12 可知薄膜中金刚石晶粒细小, 结合 Raman 图谱可知薄膜中非金刚石碳含量较大。磨球磨屑在薄膜表面形成的为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细颗粒, 尺寸仅仅为数十纳米。对比磨痕 SEM 图中薄膜裸露部分与图 12 该工艺沉积样品表面 SEM 图, 说明薄膜的在磨损过程中并未发生大面积剥落, 膜体结合强度较高。摩擦过程中形成的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细颗粒与裸露的复合膜体, 共同形成了不连续的转移膜。由于磨削颗粒极细, 薄膜对磨球



的犁削效应减弱，降低了摩擦系数，减小了磨球及膜体的磨损。结合其摩擦系数图，可以认为磨球磨损过程中，磨球球冠被削平，与薄膜接触面积不断增大。

图 38 为 8% CH<sub>4</sub> 浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱。图中磨痕宽度更窄，宽度为 280 μm 左右，磨痕边界明显，说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷球对磨副及薄膜的磨损均较小，摩擦环境进一步改善。磨痕中心处磨痕深度约 160 nm。由高倍 SEM 图可以看到，薄膜表面出现颗粒状残留物。与 7% 样品类似，薄膜对磨面既有磨球磨屑，也有薄膜表面裸露。但是，对磨面中薄膜裸露程度较大，由此可知摩擦过程中磨球磨损量较小，磨球中只有极少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷球被磨耗。该摩擦副摩擦环境优于上述两体系。由图 12b 中 TEM 图可知磨痕表面晶粒依然存在网状结构，大量纳米晶颗粒嵌于其中，薄膜中主要为纳米金刚石。Sp<sup>2</sup> 碳存在于纳米金刚石晶粒之间。在该剪切应力作用下，金刚石薄膜结构完整，说明并未达到薄膜的临界剪切强度，磨损面并未发现裂纹或凹坑。说明磨损过程为稳定磨损，不存在剧烈的剥离效应。该复合结构具有良好的耐磨性能。

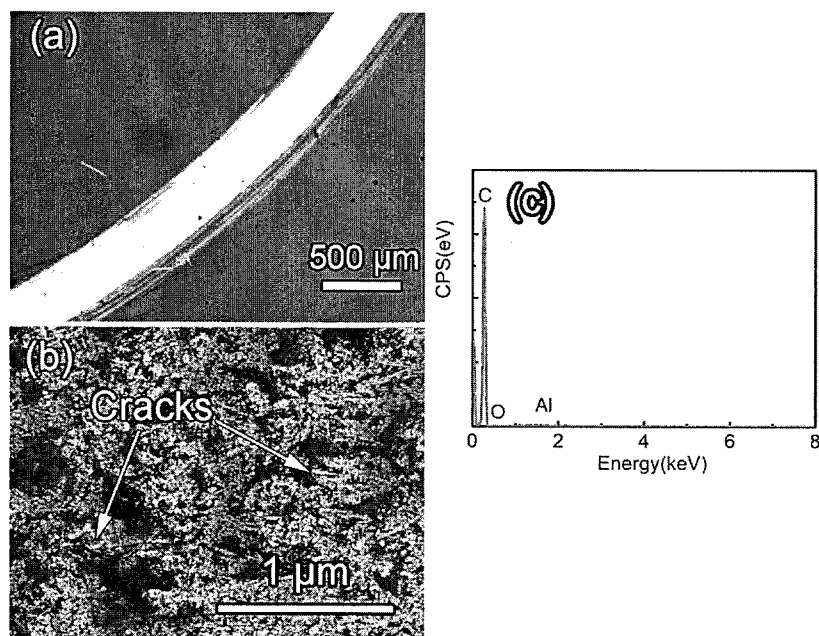


图 39 9% CH<sub>4</sub> 浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱，(a)光学显微图，(b)SEM 图，  
(c)磨痕能谱分析

Figure 39 (a) optical microscopic image, (b) SEM image of wear tracks and (c) the energy dispersive spectrometers of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic ball against the hybrid films with 9% methane levels.

图 39 为 9%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱。薄膜 DG-9 磨痕与 DG-8 薄膜磨痕宽度及深度相差不大, 约为 180 nm, 说明摩擦环境类似。图中薄膜磨痕宽度为 290  $\mu\text{m}$  左右, 磨痕边界明显, 但在磨痕外缘, 磨痕边界不太明显, 这有可能是基台旋转过程中, 薄膜自转引起的离心力将磨削抛向外缘并积累, 摩擦时磨痕深度逐步增大, 磨球与薄膜接触面积增大, 刮带到之前磨痕边缘的磨削, 引起磨削抛洒。

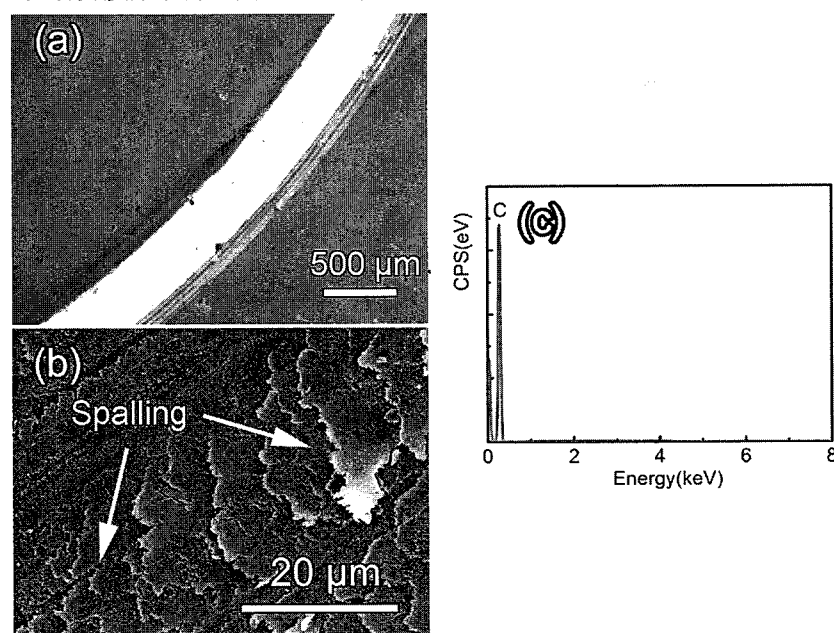


图 40 10%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱, (a)光学显微图, (b)SEM 图, (c)磨痕能谱分析

Figure 40 (a) optical microscopic image, (b) SEM image of wear tracks and (c) the energy dispersive spectrometers of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic ball against the hybrid films with 10% methane levels.

由高倍 SEM 图可以看到, 薄膜表面出现颗粒状残留物。结合 EDS 分析, 图中暗区主要为 C、Al 及 O 元素。且 Al 元素信号极弱。残留磨屑更均匀, 残留量更少。薄膜表面裸露部分可以看出薄膜中金刚石纳米晶束相互交错, 纳米金刚石晶粒嵌于金刚石晶束的间隙, 且晶束密度远大于 DG-8 中薄膜。对比摩擦实验前后形貌, 发现该磨痕表面形貌结构一致, 说明摩擦实验并未破坏薄膜整体结构。然而在磨痕 SEM 高倍图中发现了微裂纹, 说明薄膜的硬度及韧性不足, 在测试条件下, 达到了薄膜的剪切强度。然而, 摩擦过程中, 磨球并未把膜体材料成片剥离, 说明膜体中金刚石相与非

金刚石碳之间的相互束缚作用较强。磨球对薄膜的剪切作用虽然引起了膜体的开裂，但并未引起膜体的大面积脱落。

图 40 为 10%  $\text{CH}_4$  浓度沉积薄膜磨痕及 EDS 图谱。薄膜 DG-10 磨痕与 DG-9 相比，磨痕周围出现大量磨屑，薄膜磨痕宽度为  $290\text{ }\mu\text{m}$  左右，经表面轮廓仪测试可知其磨痕深度约  $1.15\text{ }\mu\text{m}$ ，明显大于其它薄膜。由高倍 SEM 图可以看到，薄膜表面出现大量片状剥离物，之前在 DG-8 及 DG-9 样品中的枝晶交错结构消失，且薄膜中主要为 C，磨球磨削残留极少，说明薄膜的结构发生变化，摩擦环境与之前并不一致。磨痕中大量的裂纹说明薄膜韧性较差，摩擦实验严重破坏了薄膜整体结构，薄膜大量剥落，该薄膜的硬度较低，在同样载荷下，超过了薄膜所能承受的临界剪切应力，磨损率大。结合图 12 及图 13 样品 SEM 形貌特征，可以认为虽然薄膜中金刚石含量低，但薄膜中大量的石墨片均垂直于摩擦面，虽然石墨 (0001) 面间结合力弱易滑移。但层内原子间键长短，键能大。因此石墨片所受垂直 (0001) 面方向的剪切强度较高。摩擦过程中磨球对纳米片的拉拽作用，逐步使薄膜中垂直于基体的纳米片发生滑移，片层平行于摩擦面，导致磨损率增大。由于膜内纳米片之间相互作用，摩擦过程中被拉出薄膜表面的纳米片数量受限，这为其后设计摩擦性能更好的复合薄膜提供了参照。

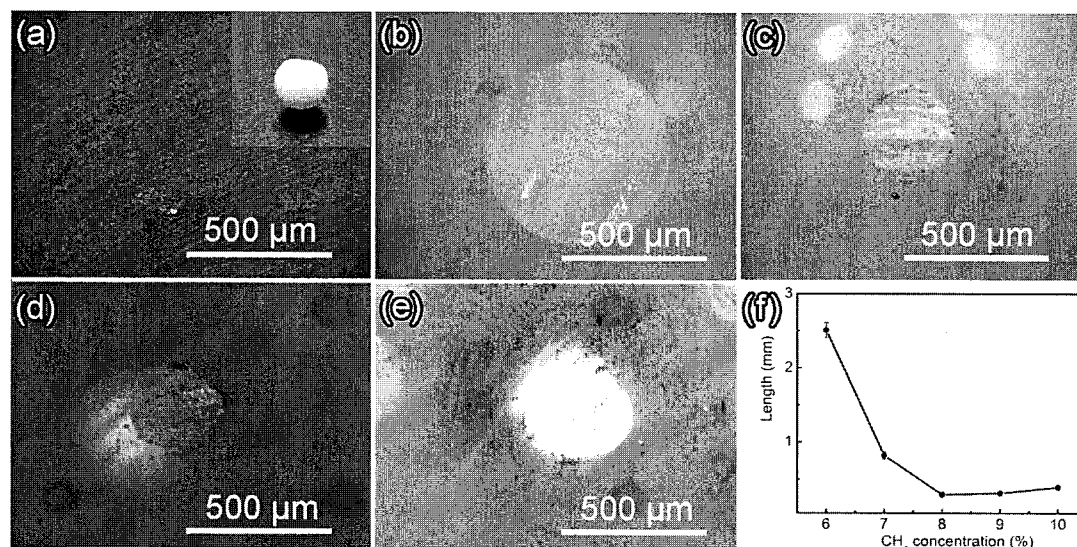


图 41 不同样品磨球磨痕图: (a) DG-6, (b) DG-7, (c) DG-8, (d) DG-9 及 (e) DG-10, (f) 为磨痕尺寸大小

Figure 41 Morphology of wear ball against the hybrid films (a) DG-6, (b) DG-7, (c) DG-8, (d) DG-9 and (e) DG-10, respectively. (f) is the diameter of wear tracks.

图 41 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与不同甲烷浓度沉积薄膜对磨后磨球磨损面。图 41a 中磨球发生了严重磨损，磨球摩擦面较大，最大线度约 2.5 mm，超过了磨球的半径。对磨面出现大量的沟槽状弧线条纹，摩擦过程中薄膜对磨球的犁削效应较强。由其插图可知磨球已经被削去大部分球冠。显而易见，DG-6 薄膜中金刚石含量较高，硬度较大，大量显露的晶粒严重削去了对磨副，引起了严重的犁削效应，破坏了磨球。甲烷浓度为 7% 时，由图可知之前发生的磨球磨损状况迅速改善，磨球摩擦面较小，最大线度约 790  $\mu\text{m}$ ，磨球仅仅出现了较小的磨损。摩擦过程中较小的摩擦系数以及薄膜中较高的非金刚石碳，保护了对磨面。同时薄膜的磨损率较低。虽然该样品中  $\text{sp}^2$  碳含量较高，薄膜并未发生大量脱落，说明膜体结合强度较高。DG-8, DG-9 及 DG-10 样品对磨后磨球的磨损面较小，说明磨球磨损较小，尺寸相近，对磨面线度约 290  $\mu\text{m}$ 。薄膜对磨球几乎没有犁削效应，对磨副的摩擦环境改善。甲烷浓度增大，磨球磨损面变化不大。这说明继续增大薄膜中非金刚石碳的含量，对对磨环境影响不大。

#### 4.4.3 金刚石/石墨复合薄膜的疲劳磨损

经上述实验研究可以发现 DG-8 样品摩擦学综合性能较好，为了进一步了解其长时间耐磨性，选择 DG-8 样品进行长达 12h 摩擦磨损实验。

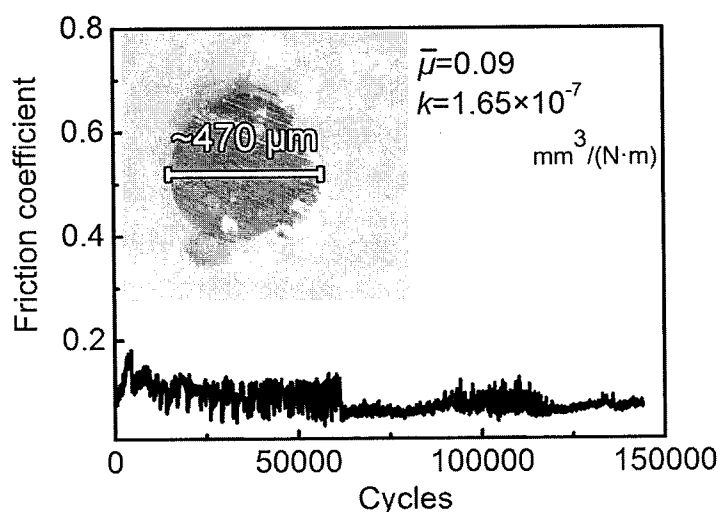


图 42 D8 薄膜 12h 摩擦系数图谱

Figure 42 Friction plot for the hybrid films deposited with 8% methane concentrations

图 42 为 12 h 摩擦实验后摩擦系数图。由图可知,在摩擦过程中,摩擦系数较低,摩擦 5 h ( $6 \times 10^4$  圈)后,摩擦系数出现降低趋势,而在 8h 左右出现波动。其平均摩擦系数与 2 h ( $2.4 \times 10^4$  圈)摩擦实验相近,为 0.10,磨损率为  $1.65 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。磨球在 12 h ( $14.4 \times 10^4$  圈)摩擦后,其磨球磨痕略微大于 2h 磨球磨痕,直径约  $470 \mu\text{m}$ ,说明磨球并未发生严重磨损,薄膜膜体结构与其表面结构一致性较好,其均匀性并未因薄膜生长厚度的不同而发生明显变化。磨球对磨面较为光滑,说明石墨相在摩擦过程中起到良好的润滑效果。降低了磨球的磨损。虽然对磨环境为干摩擦,但其摩擦工况较好。由此可以看出,金刚石/石墨复合薄膜具有长寿命的耐磨性。

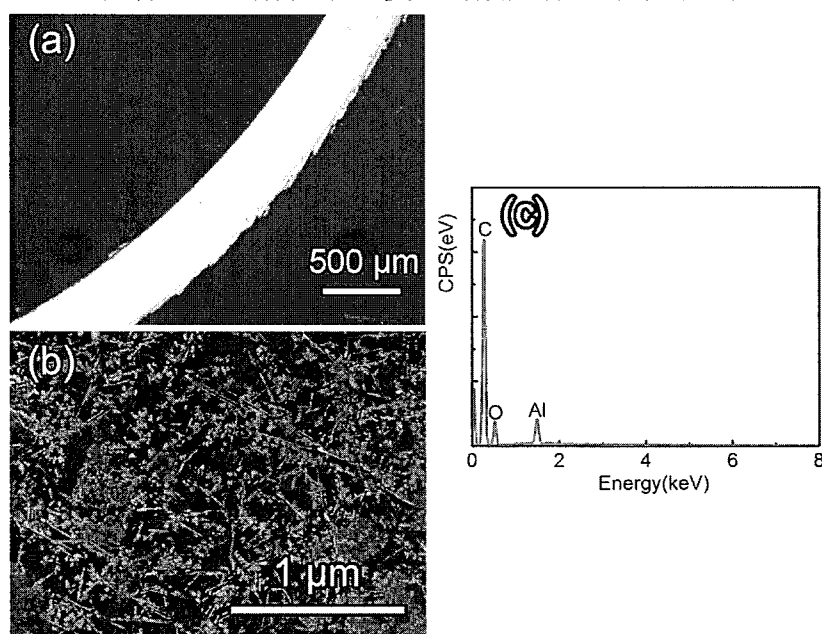


图 43 D8 薄膜 12h 摩擦实验后磨痕及 EDS 图谱, (a)光学显微图, (b)SEM 图, (c)磨痕能谱分析

Figure 43 (a) optical microscopic image, (b) SEM image of wear tracks and (c) the energy dispersive spectrometers of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic ball against the hybrid films with 10% methane levels for 12h.

图 43 为 D8 薄膜 12h 摩擦实验后磨痕形貌及 EDS 图谱。图 43a 表明,磨痕宽度约  $470 \mu\text{m}$ ,深度约  $1.2 \mu\text{m}$ ,薄膜并未发生剥落。由图 43b 可以看出,薄膜中大量的金刚石晶粒形成的网络结构显而易见。摩擦过程中磨球的磨削物分布于表面,磨削颗粒尺寸为数十纳米,说明摩擦过程中摩擦环境良好。然而其磨屑的残留明显大于 2 h 摩擦,说明长时间的摩擦导致磨球磨损量较大。由图中白色颗粒物 EDS 图谱(图 43c)

可知,其主要为 C、Al 及 O 元素。其中 C 为主要为薄膜中金刚石及非金刚石碳,而 Al 及 O 为磨球磨屑,磨球在薄膜表面发生了磨损。结合其摩擦系数图,在摩擦 8 h ( $9.6 \times 10^4$  圈)后,摩擦系数变化较大,可能是由于磨痕残余较多的磨屑而引起。经过该阶段后,重新进入稳定摩擦阶段,这可能是由于磨屑已经被甩出磨痕,摩擦环境达到新的稳定阶段。薄膜磨痕并未发现大量裂纹,说明薄膜的性质并未发生明显变化。摩擦过程中的交替撞击磨屑,导致磨痕表面结构的完整性不及 2 h 摩擦环境。薄膜经过 144000 转而未发生明显的剥离,说明薄膜的剪切强度较高,并未出现疲劳磨损,因此该薄膜的耐磨寿命较长。

#### 4.5 本章小结

本章研究了金刚石/石墨复合薄膜的力学性能,探讨了不同碳源浓度沉积薄膜的硬度、弹性模量等力学量,并表征了相应薄膜的摩擦学性能。具体结论如下:

1. 薄膜中非金刚石碳含量增加,薄膜硬度及弹性模量降低。调节  $sp^3$  及  $sp^2$  碳比例,可以控制复合薄膜硬度在 6~45 GPa 之间、弹性模量在 130~440 GPa 之间可调。适量的  $sp^2$  碳虽降低薄膜的硬度,但可以增大薄膜的韧性。

2. 金刚石薄膜中引入石墨相,可以有效降低薄膜的磨损率,同时也降低了对磨副的磨损。使用  $Al_2O_3$  对磨副,其平均摩擦系数可降低至 0.10,磨损率低至  $1.6 \times 10^{-7} mm^3/N \cdot m$ 。相对于纯金刚石膜,金刚石/石墨复合后可极大降低金刚石晶粒对磨副的犁削作用。通过控制  $sp^2$  碳在薄膜的分布特征,可以有效控制其磨损率大小及薄膜的剪切强度。



## 第五章 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜的制备及其性能研究

### 5.1 引言

在硬质合金基体表面沉积金刚石薄膜,不仅可以使硬质合金工具使用寿命大大延长,而且扩大了硬质合金的应用领域。WC-Co 体系因其成本低,韧性佳,是刀具行业中应用最广的硬质合金材料。然而,WC-Co 系合金中的 Co 抑制金刚石形核生长。高 Co 硬质合金基体上,沉积金刚石时 Co 的石墨催化效应导致金刚石薄膜无法成核生长。即便选用低 Co 合金基体,虽可以进行金刚石膜的成核沉积,但膜基界面处存在大量石墨相,降低了膜基结合力。直接沉积的金刚石薄膜膜基结合强度十分脆弱,极易剥落,难以在实际中应用。近年来对 WC-Co 体系硬质合金沉积金刚石薄膜进行了大量研究并取得一些研究进展,但并未达到满意的效果。

本节中,选用 WC-Co(6 wt.%)作为基体,采用化学脱钴法和过渡层的方法两者共同作用来提高膜基结合力。过渡层中  $\beta$ -SiC 的引入,不仅可以改变金刚石薄膜中的应力分布状态,降低膜基界面处因热膨胀系数差异而形成的热应力,而且 Si 可与 Co 形成化合物,削弱基体中 Co 向薄膜中的扩散,降低了金刚石晶粒的石墨化倾向。微波等离子体 CVD 沉积金刚石薄膜时引入 TMS,等离子体中成分发生变化,这对等离子体的状态有一定影响。此外,需要对基体进行金刚石预成核处理。生长时既要保证金刚石的生长,也要保证  $\beta$ -SiC 的生长,促使两相同步生长,避免其中某一相的快速生长而抑制另外一相的沉积。虽然针对金刚石/ $\beta$ -SiC 复合膜已有相关文献报道,然而其基体主要为 Si、W、Mo 等<sup>[116]</sup>,而以 WC-Co 硬质合金为基体进行的沉积,研究尚不充分。因此有必要对金刚石/ $\beta$ -SiC 复合膜的沉积工艺进行系统研究。镀膜前首先对 WC-Co 基体进行前处理,然后系统研究工艺参数对金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜结构的影响。利用拉曼光谱和 TEM 等手段研究了金刚石/SiC 复合薄膜的结构。最后以此复合薄膜作为过渡层,沉积顶层金刚石薄膜,评价添加复合过渡层后体系的膜基结合性能。



## 5.2 实验设计

### 5.2.1 硬质合金基底的前处理

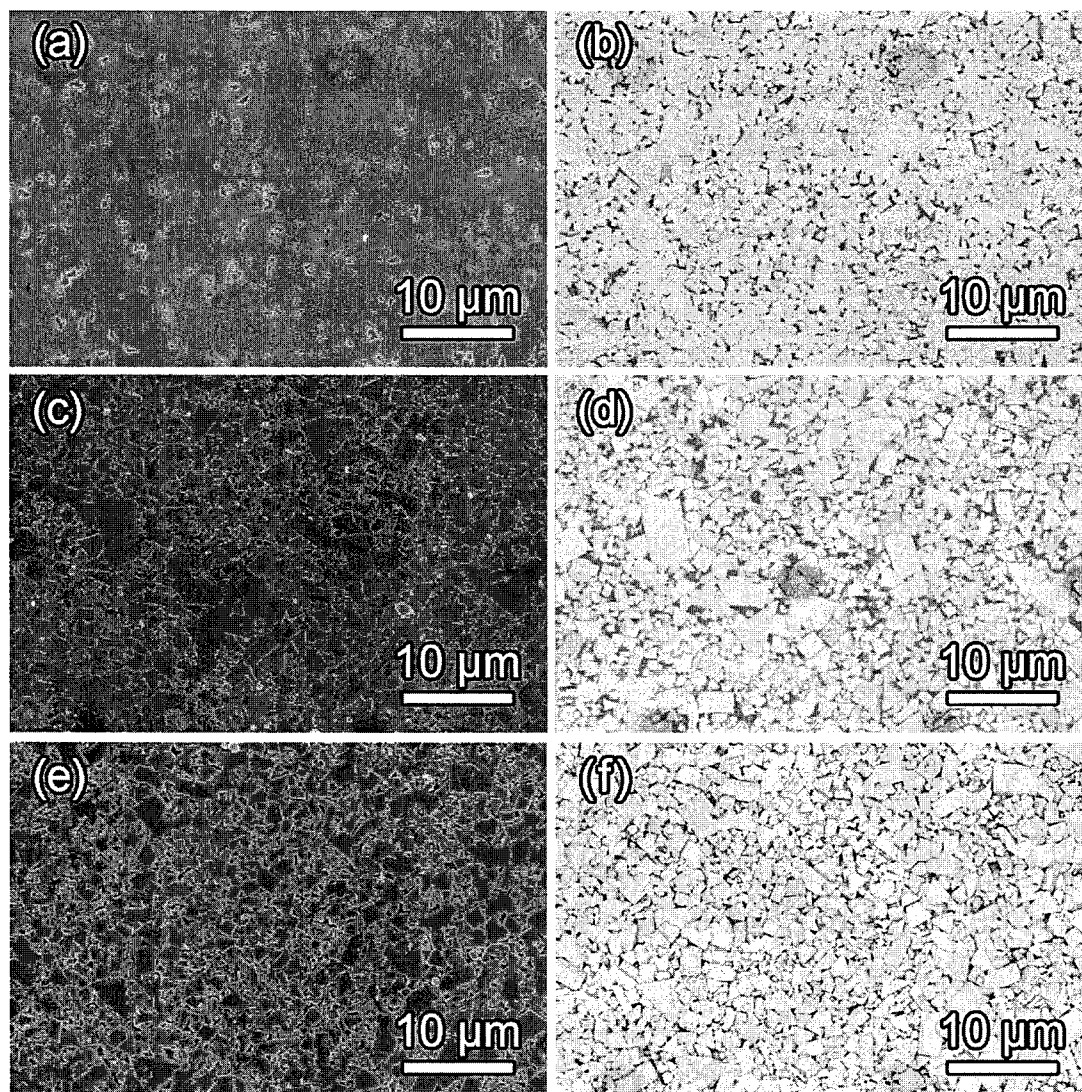


图 44 硬质合金基体 SEM 形貌。其中 (a)、(c) 及 (e) 分别为处理前、碱腐蚀后及酸碱腐蚀后形貌，(b)、(d) 及 (f) 分别为对应图片背散射图

Figure 44 SEM morphologies of the WC-6Co substrate. (a) polished substrate, (c) after Murakami solution etching and (e) after Murakami solution and mixed acid etching. Image (b), (d) and (f) are the related backscattered image (a), (c) and (e), respectively.

图 44 为 WC-Co 基体前处理过程中的 SEM 图。图 44a 为清洗后的基片。由图可知，粘结剂 Co 分布于基体表面的 WC 晶粒间，抛光后有部分脱落。显而易见，

WC 硬度远高于 Co，抛光过程中 Co 优先被磨掉，在基体表面留下凹坑。对比其背散射图（图 44b）Co 元素均匀分布于 WC 晶粒间（图中 WC 晶粒间颜色较深区域），起粘结作用。图 44c 为 Murakami 溶液腐蚀后基体表面形貌，图中 WC 晶粒被部分刻蚀，晶粒尺寸为微米级。腐蚀后的 WC 晶粒表面平整度降低。由其背散射图（图 44d）可知 Co 粘结剂弥散分布于 WC 晶粒间（图中 WC 晶粒间颜色较深区域），WC 晶粒被刻蚀导致 Co 粘结剂在基体表面富集。刻蚀后可以看出基体中 Co 存在于 WC 晶界处，分布均匀，且基体中无明显孔洞，说明基体结构致密，强度及韧性均有所保证。图 44e 为 Murakami 溶液腐蚀后，再经混合酸刻蚀后基体形貌图。WC 晶粒大小及形貌未发生明显变化，腐蚀前 WC 晶粒间颜色较深区域的粘结剂 Co 被脱除后其位置留下孔洞。结合背散射图（图 44f）可知，Co 粘结剂被刻蚀，WC 晶粒之间的孔洞弥散分布，说明此前孔洞部位的 Co 粘结剂分布较为均匀。腐蚀后表面虽然多孔洞，但 WC 晶粒之间依然结合紧密，并未引起 WC 晶粒脱落。综合分析说明该刻蚀工艺较为合适，既保证表面 Co 被刻蚀，同时并未引起 WC 晶粒质量的严重下降或碎裂，这对后期金刚石复合薄膜成和生长较为有利。

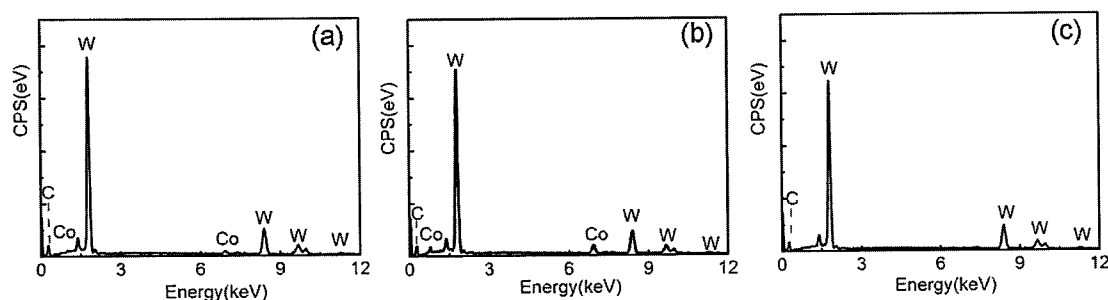


图 45 硬质合金基体 EDS 谱图。其中(a)、(b)及(c)分别为处理前、Murakami 溶液腐蚀后及酸碱腐蚀后

Figure 45 EDS patterns of WC-Co substrater (a) before treating, (b) after Murakami solution etching and (c) after Murakami solution and mixed acid etching.

图 45 为基体腐蚀前后能谱图。基体中较重的 W 元素信号极强，酸腐蚀后 Co 元素的信号几乎消失，说明基体表面 Co 粘结剂已被刻蚀。为其定量分析结果，可知 Murakami 溶液处理后基体中 C 及 W 元素含量略有下降，Co 元素平均含量由 5.9%增大至 7.27%。这是由于碱溶液刻蚀 WC 后，Co 在 WC 基体表面富集。经混合酸处理

后，基体中几乎没有检测到 Co 的存在（定量分析结果仅为 0.02%），说明表面的 Co 粘结剂被刻蚀。C 含量偏离 WC 化学平衡，可能是由于表面吸附 C 的影响。由于 C 较轻，其定量信息仅作参考。Co 元素的含量相对变化趋势较为明显。

表 8 WC-6Co 基体化学脱钴处理前后表面元素的含量

Table 8 Quantitative analysis of WC-Co substrate with varies treatment.

|    | Line Type | 处理前/% | Murakami 处理/% | 酸碱处理/% |
|----|-----------|-------|---------------|--------|
| C  | K series  | 62.1  | 64.87         | 71.18  |
| Co | K series  | 5.9   | 7.27          | 0.02   |
| W  | M series  | 31.0  | 27.40         | 28.8   |

实验发现，未经酸碱处理的 WC-Co 硬质合金表面难以成核生长。而在酸碱处理后的硬质合金基体表面虽可沉积金刚石，但当基体完全冷却至室温时，金刚石薄膜剥落，如图 46 所示。由图可知单纯的刻蚀脱 Co 处理，虽然解决了金刚石的形核沉积问题，但结合力太差，难以应用。因此，通过添加过渡层沉积金刚石，更具操作性。

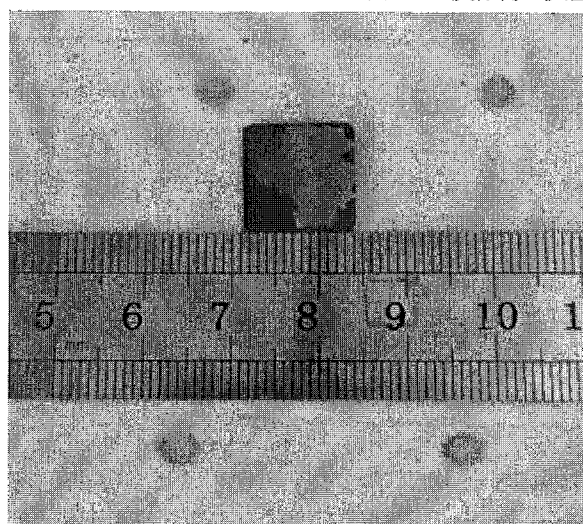


图 46 金刚石薄膜的剥落（基片为硬质合金，两步法腐蚀）

Figure 46 Image of diamond film deposited on the WC-Co substrate,  
which was etched by the Murakami solution.

### 5.2.2 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜工艺研究

在前处理后的 WC-Co 表面进行过渡层的沉积。实验中固定功率及  $H_2$  流量，调整气压、TMS 流量及  $CH_4$  流量，进行复合薄膜生长。在掌握了良好的沉积工艺后，调

整沉积时间, 获得所需厚度及结晶质量良好的金刚石/ $\beta$ -SiC 复合膜, 作为后续研究的基础。具体实验过程及参数, 如表 9 所示。

表 9 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜沉积工艺参数

| Table 9 Deposition parameters of diamond/ $\beta$ -SiC composite films |         |                |     |                 |        |                    |
|------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|-----|-----------------|--------|--------------------|
| 功率/kW                                                                  | 气压/mbar | 气体流量/sccm      |     |                 | 生长时间/h | 沉积温度/ $^{\circ}$ C |
|                                                                        |         | H <sub>2</sub> | TMS | CH <sub>4</sub> |        |                    |
| 4                                                                      | 30      |                |     |                 |        | 650                |
| 4                                                                      | 40      |                |     |                 |        | 700                |
| 4                                                                      | 50      | 400            | 20  | 4               | 6      | 750                |
| 4                                                                      | 60      |                |     |                 |        | 800                |
| 4                                                                      |         |                | 5   |                 |        |                    |
| 4                                                                      |         |                | 10  |                 |        |                    |
| 4                                                                      | 30      | 400            |     | 4               | 6      | 650                |
| 4                                                                      |         |                | 30  |                 |        |                    |
| 4                                                                      |         |                | 50  |                 |        |                    |
| 4                                                                      |         |                |     | 2               |        |                    |
| 4                                                                      |         |                |     | 8               |        |                    |
| 4                                                                      | 30      | 400            | 20  |                 | 6      | 650                |
| 4                                                                      |         |                |     | 12              |        |                    |
| 4                                                                      |         |                |     | 20              |        |                    |

### 5.3 实验参数对金刚石/碳化硅复合薄膜结构的影响

图 47 为不同气压工艺参数下沉积金刚石/SiC 复合膜表面形貌 SEM 图。通常情况下, 扫描电镜中 Inlens 模式检测二次电子直接成像, 对样品表面信息极其灵敏。由于氢终端金刚石 (MPCVD 生长金刚石一般为氢终端) 具有很高的二次电场, 因此在 Inlens 模式下金刚石相亮度更高。图中亮色部分代表金刚石, 暗色部分代表  $\beta$ -SiC。图 47a 为沉积压力 30 mbar 下样品 SEM 图。图中金刚石晶粒尺寸为数百纳米。 $\beta$ -SiC

分布于金刚石晶粒之间间隙，金刚石晶粒被分离为大小不等的聚集区域，部分  $\beta$ -SiC 晶粒聚集形成团簇状颗粒，弥散分布于薄膜表面。 $\beta$ -SiC 同金刚石晶粒共同作用形成致密薄膜。

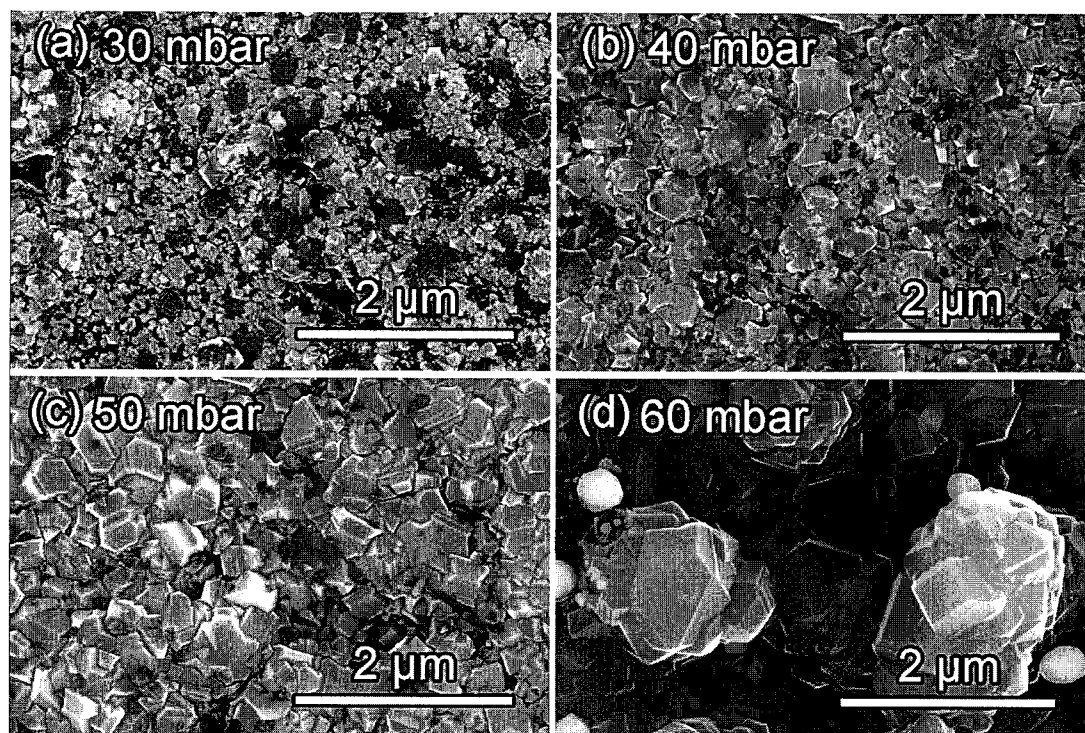


图 47 不同气压沉积金刚石/ $\beta$ -SiC 复合膜 SEM 图 (WC-Co 基体)，(a) ~ (d) 分别为气压 30 mbar、40 mbar、50 mbar 以及 60 mbar 的样品

Figure 47 SEM micrographs of diamond/SiC composite film deposited at different pressure.

(a) 30 mbar, (b) 40 mbar, (c) 50 mbar and (d) 60 mbar.

当沉积气压升高至 40 mbar 时，复合薄膜中金刚石晶粒尺寸增大， $\beta$ -SiC 变少，说明气压升高，温度升高，不利于  $\beta$ -SiC 生长。晶粒中缺陷较多，部分晶粒具有平行棱线的特征及五次对称特性<sup>[145]</sup>。通常认为，晶粒中平行棱线说明该晶粒由几个晶粒共生而成，棱线处为交界面<sup>[146]</sup>。具有五次对称的晶粒晶面平滑，晶棱特征明显。五重对称中心处的凹陷为对称中心，凹陷内为五个正三角形 $\{111\}$ 晶面。

沉积气压升高至 50 mbar 时，薄膜中金刚石晶粒尺寸增大至亚微米级，晶粒尺寸较为均匀，晶粒取向随机， $\beta$ -SiC 含量更少。薄膜中大部分金刚石晶粒具有平行棱线，且棱线数目远大于图 47b 中金刚石晶粒棱线密度。这说明 50 mbar 下沉积的金刚石晶

粒层错密度较大。同时部分具有五重对称的晶粒也出现了平行晶棱。即五重对称晶粒中也出现层错缺陷。薄膜中  $\beta$ -SiC 团簇尺寸较小, 弥散分布于金刚石晶粒之间晶界处, 含量较低。 $\beta$ -SiC 晶粒尺寸依然为数十纳米, 并未明显增大。

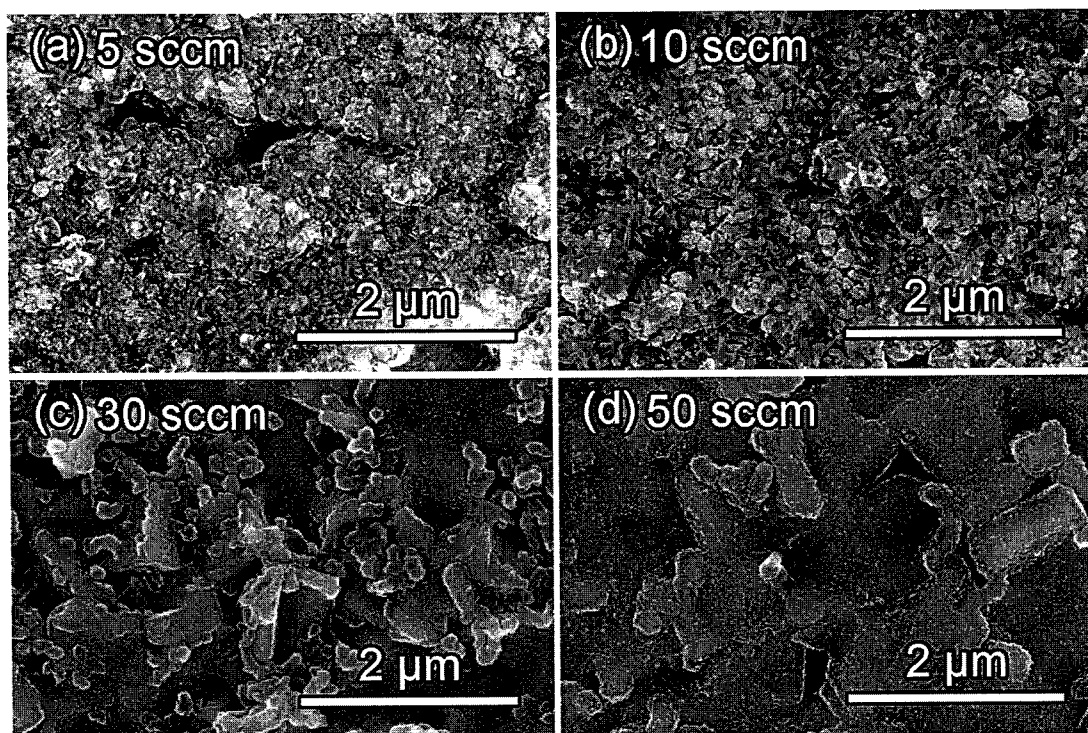


图 48 不同 TMS 流量沉积金刚石/ $\beta$ -SiC 复合膜 SEM 图 (WC-Co 基体), (a) ~ (d) 分别为沉积 TMS 流量 5 sccm、10 sccm、30 sccm 以及 50 sccm 时的样品

Figure 48 SEM micrographs of diamond/SiC composite film deposited with different TMS flow rate.

(a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 30 sccm and (d) 50 sccm.

沉积气压为 60 mbar 时, 薄膜中部分金刚石晶粒异常长大, 形成团聚颗粒, 颗粒中金刚石晶粒随机生长。膜中尺寸较大金刚石晶粒发育较为完整, 主要显露晶面为 (100) 及 (111) 晶面。金刚石团聚颗粒之间空隙较大, 表面致密性较差。在薄膜表面出现白色圆球状颗粒, 经 EDS 分析其为 Co 元素。这可能是由于基体温度较高, 增大了基体中 Co 的扩散, 沉积过程中, Co 元素扩散至薄膜表面形成含 Co 化合物, 破坏了薄膜的致密性, 不利于薄膜的致密生长。通过调整沉积气压, 可以发现气压升高虽然可以促进金刚石晶粒生长, 但同时抑制  $\beta$ -SiC 相的生长。这可能是由于温度升高, 金刚石晶粒生长较快, 迅速在薄膜表面扩展, 使  $\beta$ -SiC 晶粒没有足够空间长大, 抑制

了  $\beta$ -SiC 的生长。同时,较高的沉积温度也易引起基体中的 Co 元素的严重扩散<sup>[147]</sup>。因此要获得结构致密,两相共同生长的复合薄膜,沉积气压不易过高。根据实验结果,在后续实验中,沉积压力选定为 30 mbar。

图 48 为不同 TMS 流量下复合薄膜表面 SEM 图,可见不同 TMS 沉积的薄膜中金刚石与  $\beta$ -SiC 相的比例发生明显变化。TMS 流量较低时,薄膜中主要为金刚石,晶粒尺寸较小,为数百纳米。当 TMS 为 5 sccm 时, $\beta$ -SiC 含量较少,弥散分布于金刚石纳米颗粒之间,如图 48a 所示。由表面孔洞可以看出,复合薄膜并未完全覆盖表面,基体中 WC 晶粒的轮廓依稀可见,薄膜厚度较薄。当 TMS 流量增大到 10 sccm 时,金刚石晶粒细化,含量降低, $\beta$ -SiC 相的比例增大(图 48b)。当 TMS 为 20 sccm 时(图 47a), $\beta$ -SiC 相的比例增大,形成团簇。金刚石晶粒特征明显,结晶质量较高。金刚石及  $\beta$ -SiC 复合结构致密,复合状态良好。当 TMS 流量增大至 30 sccm 时,薄膜中几乎全部为  $\beta$ -SiC。结合基体刻蚀后 WC 晶粒轮廓形貌特征,可以发现  $\beta$ -SiC 晶粒在基体孔洞处主要聚集为较大尺寸的团簇,每一团簇均由相当数目  $\beta$ -SiC 小晶粒组成。在 WC 晶粒表面非孔洞区, $\beta$ -SiC 形成致密薄膜,而在 WC 晶粒之间的孔洞区域,团簇颗粒较多。TMS 流量增大至 50 sccm 时,薄膜中主要为大的  $\beta$ -SiC 颗粒。薄膜表面孔洞减小,WC 晶粒轮廓模糊,说明复合薄膜生长速率略有增大。 $\beta$ -SiC 团簇相互连接融合,形成了更大的团簇,填充了表面大部分的孔洞。然而 WC-Co 基体前期处理脱 Co 所留下表面孔洞较大,薄膜生长较薄,因此短时间生长并不能完全将孔洞填充。虽然调节 TMS 流量并未明显增大薄膜的生长速率,WC 基体晶粒轮廓依稀可见,但通过该系列工艺可以实现调节薄膜中金刚石及  $\beta$ -SiC 相的比例的目的。

图 49 为不同甲烷浓度下沉积复合薄膜形貌特征。甲烷流量为 2 sccm 时,薄膜主要为  $\beta$ -SiC。由于膜层很薄,图中依稀可见 WC 晶粒轮廓。在 WC 晶粒表面  $\beta$ -SiC 为致密多晶薄膜形态。而在 WC 晶粒之间孔洞区, $\beta$ -SiC 聚集形态依然为团簇颗粒,生长较快。这可能是由于  $\beta$ -SiC 在 WC 晶界孔洞处优先成核生长所导致,与图 48c 及 d 特征类似。WC 晶粒轮廓间的空隙并未完全被  $\beta$ -SiC 覆盖。当甲烷浓度增大至 8 sccm 时,生成了大量的  $\beta$ -SiC 团簇颗粒,且尺寸较小,薄膜中金刚石含量有所增大。薄膜表面结构松散,由表面形态结构依然可以看到 WC 晶粒的轮廓,沉积的薄膜并不能完全覆盖 WC 基体表层。这说明甲烷浓度的增大,并未明显提高薄膜的生长速率。甲烷



浓度增大至 12 和 20 sccm 时, 金刚石相结构未有明显变化, 晶粒结晶质量较差, 同时其表面颗粒分布不均匀, 出现两相混合的团簇颗粒。这可能是由于气氛中甲烷浓度太高, 离解后离子团能量较低, 活性差, 不仅难以形成高质量金刚石, 而且增大了薄膜中非金刚石相碳的比例, 薄膜质量较差。因此, 通过提高甲烷浓度, 并不能较好调节复合薄膜中两相比例及结构。

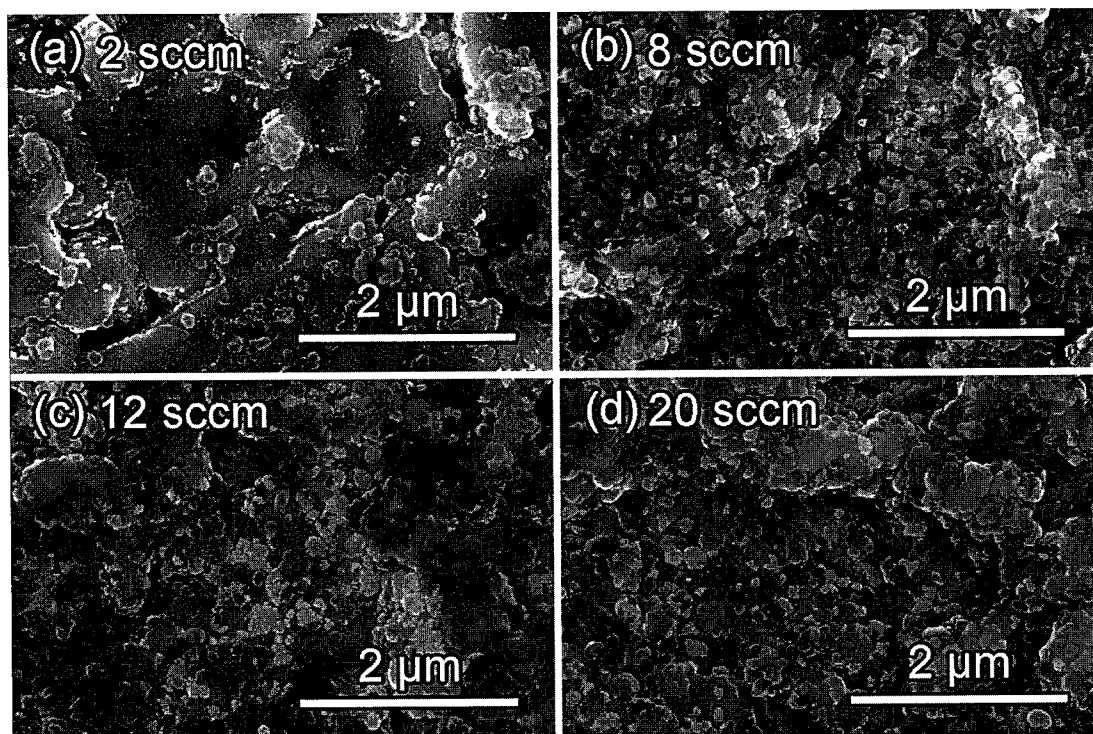


图 49 不同甲烷流量沉积金刚石/ $\beta$ -SiC 复合膜 SEM 图, (a) ~ (d) 分别为沉积甲烷流量 2 sccm、8 sccm、12 sccm 及 20 sccm 时的样品

Figure 49 SEM micrographs of diamond/SiC composite film deposited with different  $\text{CH}_4$  flow rate.

(a) 2 sccm, (b) 8 sccm, (c) 12 sccm and (d) 20 sccm.

通过不同参数的样品的形貌特征分析, 各工艺参数对复合薄膜结构影响不同。为了表征其结构特征, 对各样品进行 Raman 测试, 主要分析薄膜中金刚石相和碳化硅相的结构特征。

图 50 为不同气压下沉积金刚石/SiC 复合薄膜的 Raman 图谱。当沉积气压为 30 mbar 时, 金刚石特征峰宽化, 半高宽较大, 说明薄膜中金刚石相结晶质量较差。G 峰强度较高, 薄膜中  $\text{sp}^2$  碳含量较高。此时, 位于  $795\text{ cm}^{-1}$  的  $\beta$ -SiC 相特征峰较为明



显,说明含有一定量的碳化硅相。当沉积压力升高,金刚石特征峰尖锐度增大,说明随气压升高,薄膜中金刚石相结晶质量提高,有利于金刚石相沉积。气压升高,碳化硅特征峰强度变弱,说明气压升高可以促进金刚石相的生长,但 $\beta$ -SiC的生长受到抑制。这与图 47a~d SEM 形貌特征分析相符。同时 G 峰的相对强度下降,薄膜中非金刚石碳含量降低。

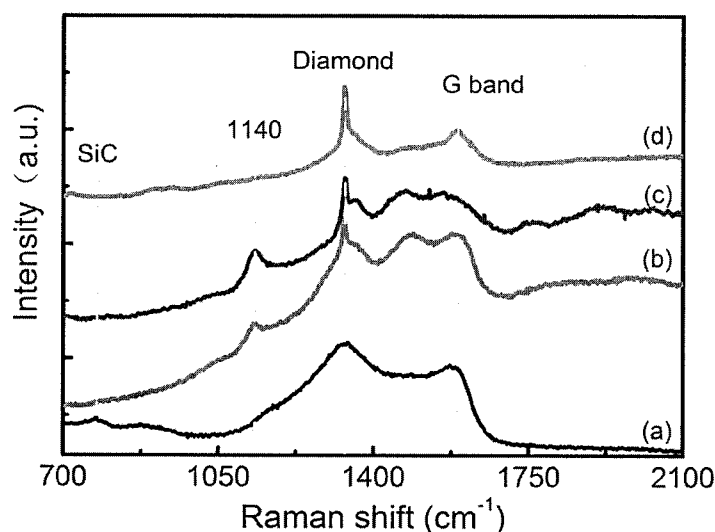


图 50 不同气压下沉积复合薄膜的 Raman 图谱,其中 (a) 30 mbar; (b) 40 mbar; (c) 50 mbar 及 (d) 60 mbar

Figure 50 Raman patterns of diamond/SiC composite film deposited at different pressure:

(a) 30 mbar, (b) 40 mbar, (c) 50 mbar and (d) 60 mbar.

另外谱线中  $1140\text{ cm}^{-1}$  附近出现一微弱峰。最初,针对该峰的形成机制,不同学者提出了不同的见解。起初认为其是纳米金刚石贡献引起。而根据 Nemanich 等<sup>[148]</sup>提出的  $q=0$  筛选原则,将金刚石尺寸视为无限大,则  $q\neq 0$  声子振动模可能出现。当前较为广泛的观点认为该峰可能源于链状聚合物或者反聚乙炔。Ferrari 等则认为拉曼峰并非由纳米金刚石或其他  $sp^3$  杂化 C-C 键引起。另外,  $sp^2$  杂化 C 键带隙很低,在可见光波长范围内即可激发。基于以上认识, Ferrari 等<sup>[149]</sup>将特征峰归于反聚乙炔的  $\nu_1$  模。反聚乙炔主要集中于晶界及表面。随后, Pfeiffer 等<sup>[150]</sup>通过不同基体生长金刚石的 Raman 峰,验证了  $1140\text{ cm}^{-1}$  特征峰由反聚乙炔的共振散射振动膜引起。同时发现,该特征峰的相对强度在薄膜不同厚度处有所偏差,愈靠近基体,相对强度愈小。因此当前该峰主要归结于反聚乙炔的贡献。对比 SEM 图,可以发现图 47b 及 c 中金

金刚石晶粒存在明显平行孪晶或五重孪晶。因此可以认为在位错及孪晶晶界处存在的畸变  $sp^3$  碳是该峰出现的可能来源。图中  $1140\text{ cm}^{-1}$  处峰相对强度增大, 说明薄膜中反聚乙炔的含量增大, 但气压达到 60 mbar 时消失, 这可能是由于高压下金刚石晶粒尺寸较大, 晶粒各晶面生长良好, 结晶性佳, 薄膜中反聚乙炔的形成受到抑制。

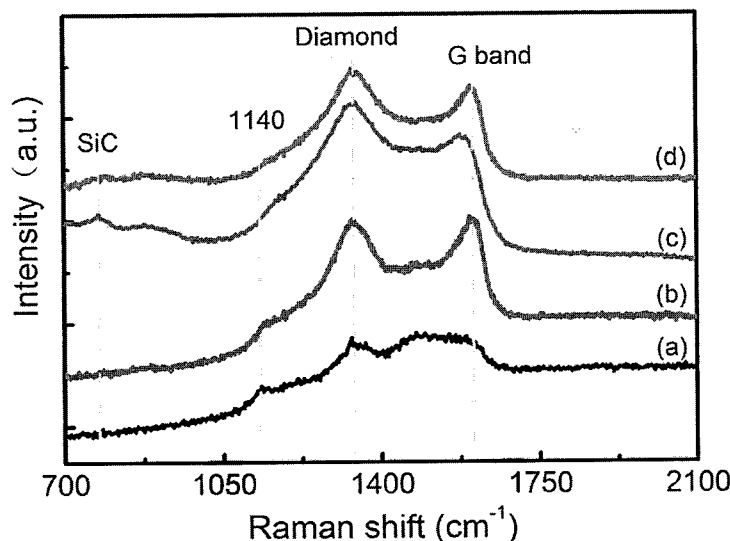


图 51 不同 TMS 流量下复合薄膜的 Raman 图谱, (a) 5 sccm; (b) 10 sccm; (c) 30 sccm 及 (d) 50 sccm

Figure 51 Raman patterns of diamond/SiC composite film deposited at different TMS flow rate:

(a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 30 sccm and (d) 50 sccm.

图 51 为不同 TMS 流量下复合薄膜的 Raman 图谱。当 TMS 流量为 5 sccm 时, Raman 光谱  $1332\text{ cm}^{-1}$  金刚石特征峰较尖锐, 说明金刚石结晶质量较好。 $1580\text{ cm}^{-1}$  为石墨的 G 峰。强度较弱, 薄膜中  $sp^2$  碳含量较低。图中  $1140\text{ cm}^{-1}$  附近的峰强度较弱, 薄膜中反聚乙炔生成较少, 薄膜质量有所提高<sup>[151]</sup>。当 TMS 流量增大至 10 sccm 时, 金刚石  $1332\text{ cm}^{-1}$  特征峰明显宽化, 说明 TMS 流量增大, 降低了薄膜中金刚石的结晶质量。同时石墨相的 G 峰相对强度明显增大, 说明薄膜中石墨相含量增加。而在  $1140\text{ cm}^{-1}$  附近的峰依然存在, 验证了 SEM 图中金刚石晶粒尺寸较小的特点。当 TMS 流量进一步增大至 30 sccm 时, 金刚石  $1332\text{ cm}^{-1}$  特征峰进一步宽化, 薄膜中金刚石的结晶质量降低。G 峰相对强度较大, 说明薄膜中石墨相含量增加。在  $795\text{ cm}^{-1}$  附近出现的峰说明了薄膜中  $\beta$ -SiC 含量较大。对比图 50a 可知, 结构与 20 sccm 流量下相近, 当 TMS 流量高达 50 sccm 时, 金刚石的特征峰及石墨 G 峰均宽化。 $\beta$ -SiC

的峰强度较弱,说明该工艺下 TMS 流量太高,破坏了薄膜中金刚石及  $\beta$ -SiC 的结晶完整性。这可能是由于 TMS 浓度较高时,反应气体总流量增大,等离子体中活性原子氢和含碳基团的自由能较低,金刚石颗粒结构完整性较差。而 TMS 浓度较低时金刚石有较好的结晶质量,同时薄膜中  $\beta$ -SiC 也可得到较好控制。由此可见,TMS 流量对金刚石/ $\beta$ -SiC 薄膜的沉积影响较大。通过调整 TMS 流量,可以控制复合薄膜中金刚石与  $\beta$ -SiC 相对含量,实现了复合薄膜中两相的调控,有利于膜基结合力的改善与评价。

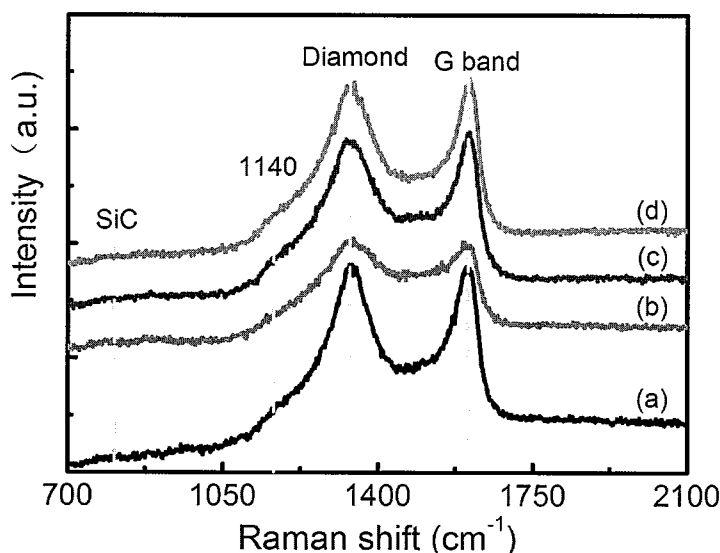


图 52 不同甲烷流量下复合薄膜的 Raman 图谱, (a) 2 sccm; (b) 8 sccm;  
(c) 12 sccm 及 (d) 20 sccm

Figure 52 Raman patterns of diamond/SiC composite film deposited at different  $\text{CH}_4$  flow rate: (a) 2 sccm, (b) 8 sccm, (c) 12 sccm and (d) 20 sccm.

图 52 为不同甲烷流量下复合薄膜的 Raman 图谱。调整甲烷流量,各薄膜 Raman 光谱  $1332\text{ cm}^{-1}$  金刚石特征峰均较宽,说明金刚石结晶质量较差。同时  $1580\text{ cm}^{-1}$  处石墨的 G 峰强度较高,说明薄膜中石墨含量占比较大。甲烷流量增大,薄膜中金刚石的结晶质量变化不大。G 峰相对强度明显增大,薄膜中石墨相含量增加。当甲烷流量进一步增大至 12 sccm 甚至 20 sccm 时,金刚石  $1332\text{ cm}^{-1}$  特征峰出现劈裂,分别为金刚石单声子散射及双声子散射<sup>[131]</sup>。这可能是由于 WC 基体与金刚石热膨胀系数相差较大,薄膜中金刚石受双轴应力大小不一致而引起。所有薄膜中  $795\text{ cm}^{-1}$  附近  $\beta$ -SiC 峰均较弱,可能是由于薄膜非金刚石碳含量较大,造成谱线背景强度较大,淹

没了该峰。当甲烷流量为 4 sccm 时, 薄膜中金刚石结晶质量较高。因此在后续实验中, 选择甲烷流量 4 sccm 进行试验。

#### 5.4 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜厚膜生长与结构分析

通过以上研究, 选取功率 4 kW, 气压 30 mbar 和甲烷 4 sccm 参数为制备条件, 通过调整 TMS 流量来控制复合薄膜中金刚石和  $\beta$ -SiC 相的比例。通过延长薄膜沉积时间, 增加复合过渡层的厚度, 系统研究薄膜结构。之后以不同比例复合薄膜作为过渡层, 研究其结构对顶层金刚石薄膜结合力与力学性能的影响, 具体沉积工艺参数见表 10。

表 10 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合过渡层沉积工艺参数

Table 10 Deposition parameters of diamond/ $\beta$ -SiC composite as buffer layers.

| 样品代号 | 功率/kw | 气压/mbar | 气体流量/sccm      |     |                 | 生长时间/h |
|------|-------|---------|----------------|-----|-----------------|--------|
|      |       |         | H <sub>2</sub> | TMS | CH <sub>4</sub> |        |
| DS-1 | 4     | 30      | 400            | 5   | 4               | 36     |
| DS-2 |       |         |                | 10  |                 |        |
| DS-3 |       |         |                | 20  |                 |        |
| DS-4 |       |         |                | 30  |                 |        |

##### 5.4.1 表面及截面形貌 SEM 分析

图 53 为金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜在不同 TMS 流量下沉积 36 h 的 SEM 图。TMS 流量增大, 复合薄膜中  $\beta$ -SiC 比率增大。同生长 6 h 复合膜相比, 长时间沉积复合薄膜中金刚石晶粒尺寸较大, 约为微米级, 而  $\beta$ -SiC 相晶粒大小依然为数十纳米, 在复合薄膜中大量团聚形成团簇, 团簇尺寸均大于对应 6 h 生长复合薄膜。当 TMS 流量增大, 薄膜中  $\beta$ -SiC 团簇的尺寸迅速增大, 在复合薄膜中占比增大。当 TMS 流量增大至 30 sccm 时, 薄膜中  $\beta$ -SiC 形成连续相, 金刚石晶粒嵌于  $\beta$ -SiC 聚晶体之间。这主要是由于 TMS 流量增大,  $\beta$ -SiC 二次成核严重, 导致其晶粒尺寸难以长大, 而是以团簇形态弥散分布于薄膜中。与同等 TMS 流量下沉积 6 h 复合薄膜(图 48)对比, 生长 36 h 复合膜中金刚石尺寸较大, 这是由于在生长初期, 金刚石晶核生长较慢,

晶粒较小，各晶面生长发育不完整。而  $\beta$ -SiC 为自发成核，生长较快，抑制了金刚石晶粒的生长。沉积时间延长，金刚石晶粒尺寸较大，金刚石晶粒结晶性较好。这说明长时间沉积过程中，金刚石晶粒晶面逐渐显露，晶粒尺寸增大，促使金刚石含量增大。同时金刚石相中部分生长较快的金刚石晶粒占据了相邻生长较慢晶粒的空间，抑制了生长较慢晶粒的生长，提高了薄膜中金刚石相的质量。最终两相竞争生长达到平衡，同步生长。

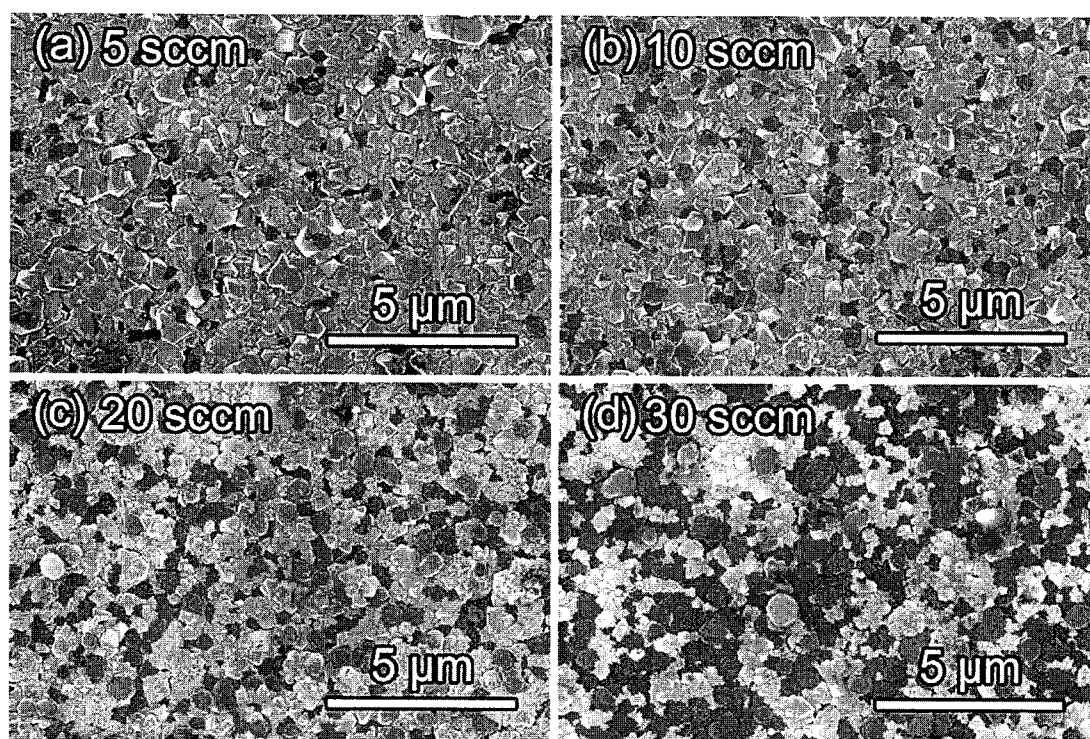


图 53 不同 TMS 流量下金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 SEM 形貌，编号 a~d 分别对应 TMS 流量：(a) 5 sccm，(b) 10 sccm，(c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 53 SEM Micrographs of diamond/ $\beta$ -SiC composite film deposited at different TMS flow rate.

(a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm and (d) 30 sccm.

图 54 为金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜截面 SEM 图。由图可知，当 TMS 流量为 5 sccm 时，薄膜中主要为柱状生长的金刚石， $\beta$ -SiC 嵌于金刚石晶粒间隙。截面中仅有极少  $\beta$ -SiC 由基体开始生长，与金刚石同步生长至表面。大量  $\beta$ -SiC 被包裹说明生长过程中，金刚石生长较快，抑制了部分  $\beta$ -SiC 团簇的生长。这导致  $\beta$ -SiC 在金刚石晶粒之间重新成核并长大，形成团簇。TMS 流量增大至 10 sccm，薄膜中  $\beta$ -SiC 比率增大，

团簇尺寸增大, 金刚石柱状生长特性受到影响。TMS 流量为 20 sccm 时, 薄膜中  $\beta$ -SiC 比率进一步增大, 晶粒团聚更明显。当 TMS 流量增大为 30 sccm 时, 薄膜中  $\beta$ -SiC 为主相, 形成连续相。金刚石含量减少, 但晶粒的柱状生长特性并未明显改变。复合薄膜生长时, 金刚石相同  $\beta$ -SiC 相竞争生长, 争夺生长空间, 由于只能沿薄膜表面向外生长, 因此金刚石的晶粒主要为柱状晶结构。由于二次成核严重,  $\beta$ -SiC 通过在团簇中大量形成纳米晶, 扩大团簇体积, 实现生长, 由于生长速率相近, 竞争生长的两相同步生长, 形成复合薄膜。通过截面形貌特征, 可以发现薄膜在不同厚度处两相含量相近。

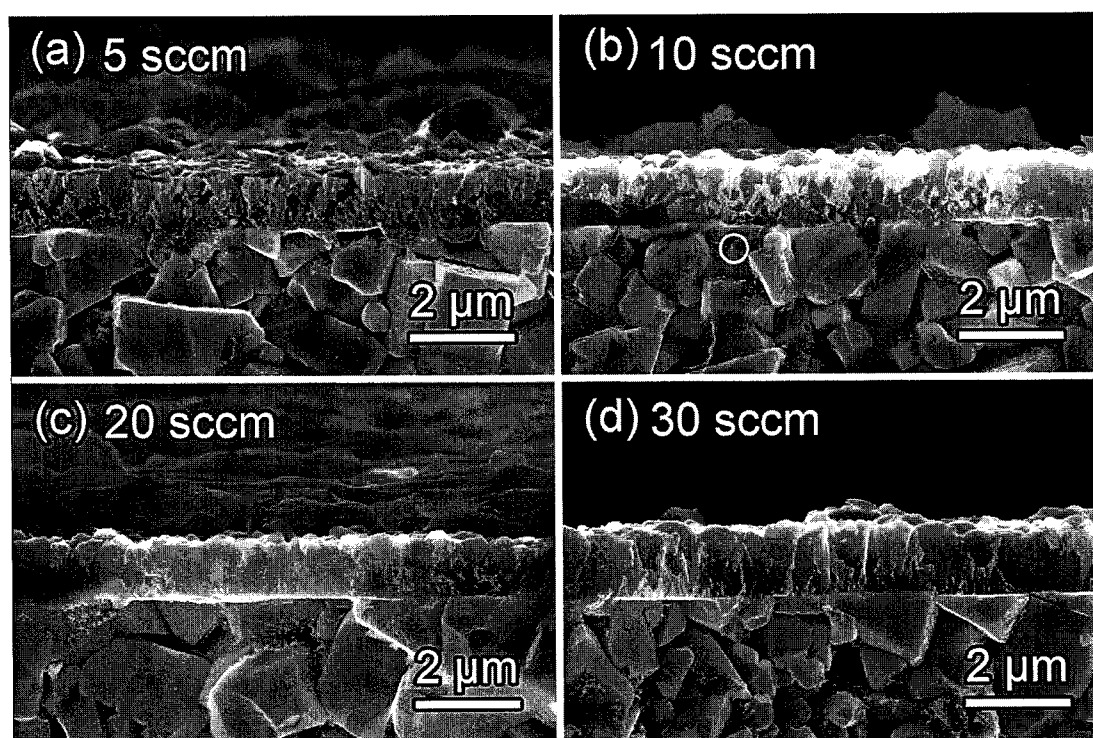


图 54 不同 TMS 流量下金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜截面 SEM 图, 编号 a~d 分别对应 TMS 流量: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 54 SEM cross-sectional images of the diamond/ $\beta$ -SiC composite films deposited at different TMS flow rates: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm and (d) 30 sccm.

由图 54 所示, 还可以看到, TMS 流量的改变, 并未改变膜基界面良好的接触状态。薄膜生长时填充了部分 WC 晶粒之间的孔洞, 由孔洞处向外生长并与复合膜层形成整体连续薄膜。薄膜与基体之间形成了一定的机械锁合关系。另外, 不同 TMS 流

量沉积薄膜后,抛光的 WC 基体表面晶粒平整度较好,说明 Co 刻蚀后 WC 晶粒没有发生明显的松动或脱落。

与镀膜前相比,基体近表面处 WC 晶粒晶粒之间出现大量纳米颗粒,紧紧附着在 WC 晶粒之间的间隙。不同 TMS 流量下所选基片均出现类似特征。图 54b 中白色圆区域 EDS 分析表明其成分中含有 Co 元素(如图 55 所示)。由于镀膜之前近表面的 Co 已经被刻蚀,几乎无残留。此处的 Co 应当为基体深处 Co 粘结剂在长时间高温镀膜过程中逐步扩散至此。定量结果表明 Co 含量为 0.44 wt%。由于 EDS 分析时电子束具有一定穿透深度,而图中含 Co 颗粒仅为几十纳米,因此其定量分析结果应远小于纳米颗粒中 Co 的实际百分含量。由含 Co 颗粒的分布特征可以认为 Co 在 WC 基体中主要沿 WC 晶界处空隙扩散。其他三个基片中 Co 的扩散具有类似规律,不再赘述。

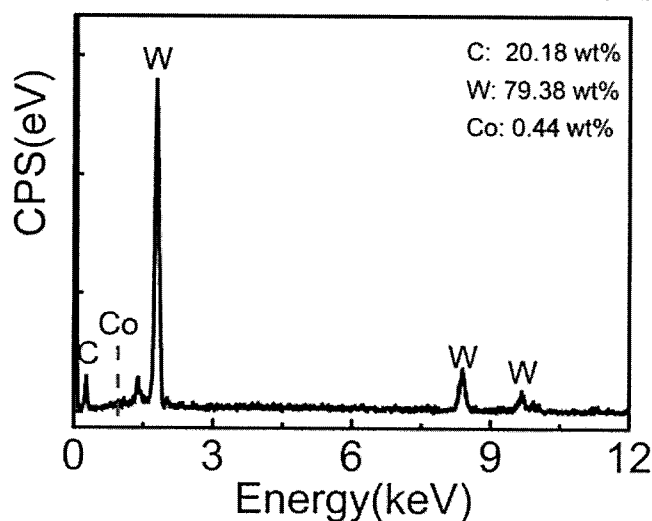


图 55 图 54b 中白色圆包围区域 EDS 谱

Figure 55 EDS pattern of the white circle region in the Figure 54b.

除了在生长最初几个小时内金刚石晶粒长大过程外,可以近似认为复合薄膜中金刚石与  $\beta$ -SiC 同步生长。复合薄膜中不同厚度处相对含量均一致。因此可以利用金相分析法求出表面两相面积相对含量,以代表整个薄膜中  $\beta$ -SiC 的含量。图 56 为不同 TMS 流量下复合薄膜  $\beta$ -SiC 中的百分含量。TMS 流量由 5 sccm 增大至 30 sccm 时,薄膜中  $\beta$ -SiC 的含量分别为 12.6%、23.9%、44.9%及 68.1%。图中  $\beta$ -SiC 含量近似线性增大。拟合后线性相关系数为 0.998,两者之间高度线性相关。可以认为,TMS 流量的增大,促进了  $\beta$ -SiC 的生长,抑制了金刚石相的生长,与短时间生长复合薄膜规

律一致。在该工艺条件下，两相生长驱动力相近。因此通过 TMS 流量的调节，可以调控复合薄膜中  $\beta$ -SiC 的体积百分含量，同时金刚石的生长并未完全受到抑制，这对复合薄膜的生长较为有利。

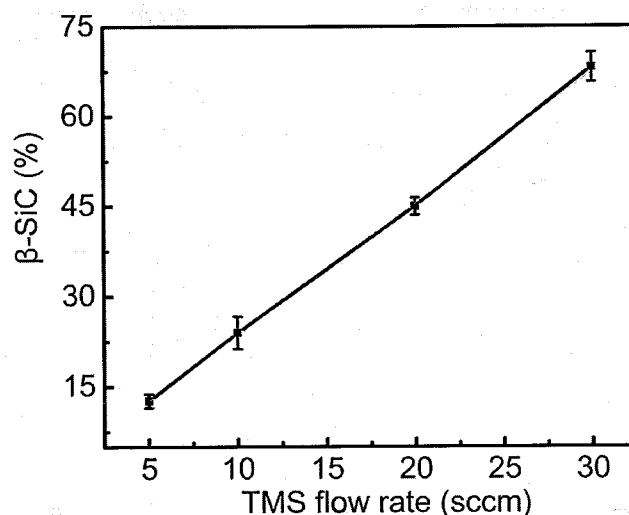


图 56 不同 TMS 流量下复合薄膜中  $\beta$ -SiC 的体百分含量

Figure 56 Percentage content of  $\beta$ -SiC in the diamond/ $\beta$ -SiC composite films.

#### 5.4.2 XRD 物相分析

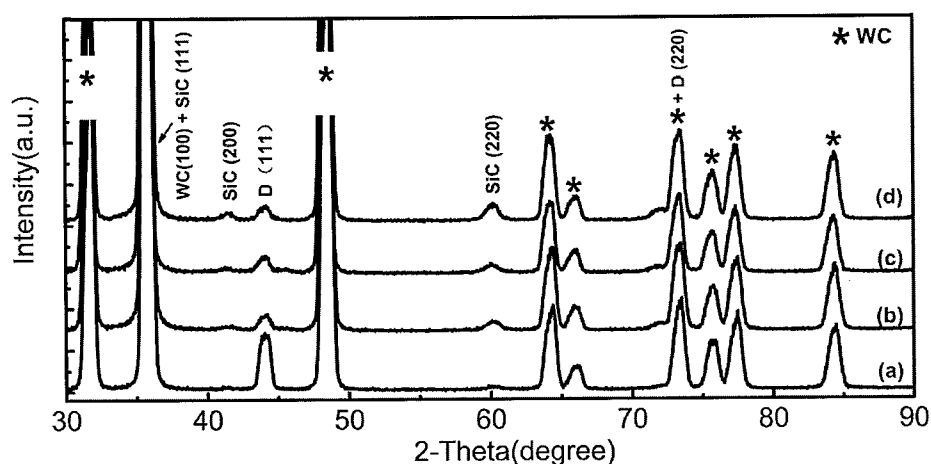


图 57 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 XRD 图谱，编号 a~d 分别对应 TMS 流量：(a) 5 sccm，(b) 10 sccm，(c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 57 XRD patterns of the composite films deposited with different TMS flow rates: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm and (d) 30 sccm.



图 57 为金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜的 XRD 图谱。由于薄膜较薄,将入射角减小为  $5^\circ$ 。图中所有衍射峰出现宽化均为入射角较小而引起。基体中 WC 相的衍射峰强度高,这主要是由于复合过渡层厚度较小,射线穿透了薄膜,基体的衍射峰被检测到。图中  $43.8^\circ$  及  $75.4^\circ$  衍射峰对应金刚石的(111)及(220)晶面衍射。而  $35.6^\circ$ 、 $41.4^\circ$  及  $59.9^\circ$  衍射峰分别对应  $\beta$ -SiC 的(111)、(220)及(311)晶面衍射。当 TMS 流量为 5 sccm 时,薄膜中金刚石(111)的衍射强度大于  $\beta$ -SiC(220)晶面的衍射强度,表明薄膜中主晶相为金刚石。当 TMS 的流量从 10 sccm 增加到 30 sccm 时,金刚石(111)晶面衍射峰强度逐渐减弱,而  $\beta$ -SiC(220)晶面的衍射强度逐渐增大。说明随 TMS 流量增大,复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量逐步增大。这与扫描电子显微镜给出的结果一致。

#### 5.4.3 XPS 表面分析

图 58 为金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 XPS 全谱图。由图可知,不同 TMS 流量下沉积薄膜表面主要为 Si、C 及 O。C、Si 主要来源于薄膜中金刚石及  $\beta$ -SiC。O 为表面吸附所引起。Co 的 2p 峰及相关信息主要出现在 700~800 eV。所有谱图中均没有 Co 相关峰的检出,说明合金基体中 Co 元素并未扩散至复合薄膜表面。

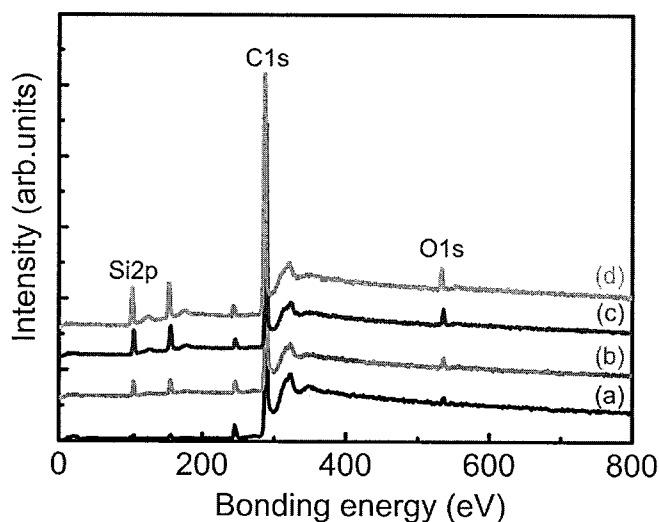


图 58 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 XPS 谱图, 编号 a~d 分别对应 TMS 流量: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 58 XPS wide spectra including quantitative composition analyses of diamond/ $\beta$ -SiC composite films deposited with different TMS flow rates: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm and (d) 30 sccm, respectively.

图 59 为复合薄膜 XPS  $C1s$  精细图谱。由图可知  $C1s$  精细图谱并不对称，因此利用 Lorentzian 法进行谱线拟合。 $C1s$  峰主要是由复合薄膜中 C-Si 键、 $sp^2$  杂化的非金刚石 C=C 键以及  $sp^3$  杂化结构的 C-C 键组成。其中 C-Si 键、C=C 键以及 C-C 键对应结合能分别为 283.0 eV, 284.2 eV 以及 285.1 eV。拟合时利用 shirley 法扣除背底。当 TMS 流量为 5 sccm 时,  $sp^3$  杂化 C-C 键占比为 59.9%,  $sp^2$  杂化 C=C 键占比为 40.1%。薄膜中 C-Si 键占比极低。当 TMS 流量为 10 sccm 时,  $sp^3$  杂化 C-C 键占比降低至 48.5%,  $sp^2$  杂化 C=C 键占比为 48.2%, C-Si 键占比为 3.5%。当 TMS 流量增大至 20 sccm 时,  $sp^3$  杂化 C-C 键占比为 53.0%,  $sp^2$  杂化 C=C 键占比为 34.4%, C-Si 键占比升为 12.6%。当 TMS 流量为 30 sccm 时,  $sp^3$  杂化 C-C 键占比降低至 39.5%,  $sp^2$  杂化 C=C 键占比为 34.3%, C-Si 键占比为 26.2%。通过 XPS 分析说明 TMS 流量增大, 复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量增大。

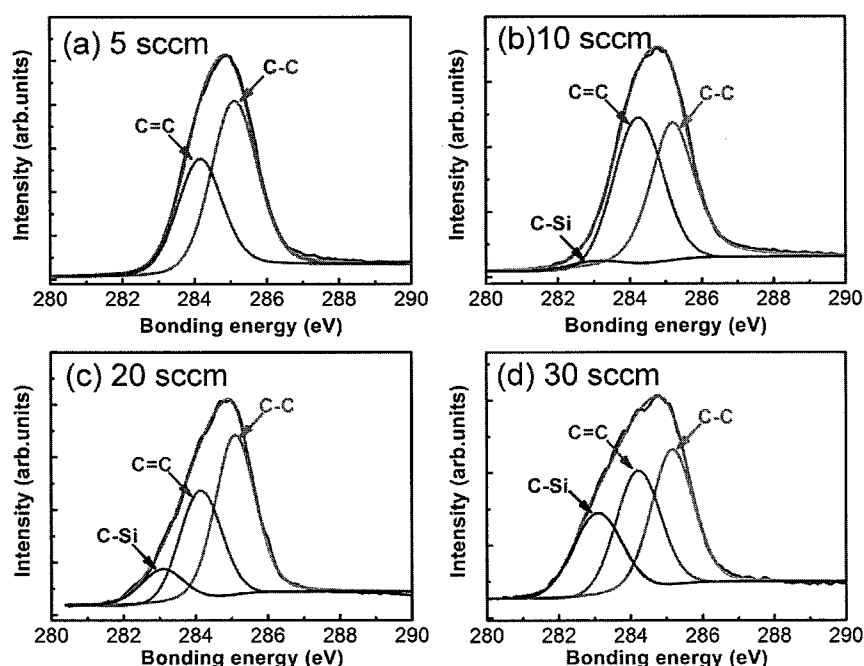


图 59 不同 TMS 流量沉积复合薄膜  $C1s$  精细图谱。图谱的分峰拟合时 283.0 eV, 284.2 eV 及 285.1 eV 分别对应  $sp^3$  C-Si,  $sp^2$  C=C 及  $sp^3$  C-C 各键

Figure 59  $C1s$  XPS spectra of the composite films grown with different TMS flow rates: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm and (d) 30 sccm. The fitting of the composite films C 1s peaks was carried out by using Lorentzian peaks at binding energies of 283.0 eV, 284.2 eV and 285.1 eV which are attributed to the  $sp^3$  C-Si,  $sp^2$  C=C and  $sp^3$  C-C chemical bond, respectively.

## 5.4.4 表面元素分布

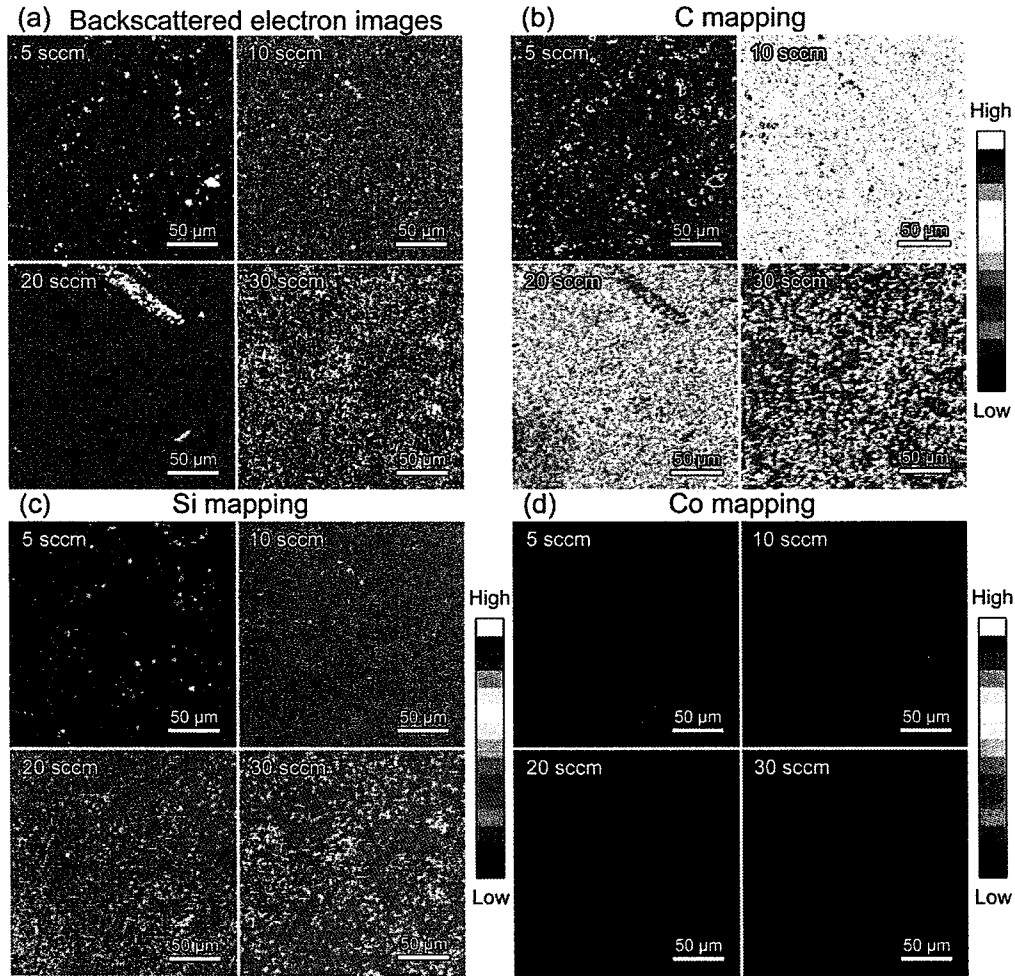


图 60 不同 TMS 流量沉积复合薄膜 EPMA 图。图 a 为背散射像，图 b、图 c 及图 d 分别为元素 C、Si 及 Co 的分布图

Figure 60 (a) EPMA image of the composite films with different TMS flow rate in backscattered electron mode and (b–c) elements distribution map of the corresponding specimen in the same area.

图 60 为不同 TMS 流量沉积复合薄膜 EPMA 图。在背散射像中，亮色区域代表 Si 而深色代表 C。当 TMS 流量为 5 sccm 时，薄膜表面弥散分布的亮点代表 Si 元素弥散分布于薄膜中。随 TMS 流量增大，薄膜中亮点逐渐消失，说明 Si 元素在薄膜中分布愈加均匀。由 C 元素分布图可知，当 TMS 流量增大时，薄膜中碳颜色由红色逐渐转变为黄色、黄绿色直至绿色。说明薄膜中 C 元素含量逐渐降低。与 C 元素分布图规律正好相反，TMS 流量增大，Si 元素分布图中颜色逐渐有蓝色转变为黄绿色，

说明薄膜中 Si 元素含量逐渐增大。注意到, 所有薄膜中, Co 元素分布图中一直为蓝色, 并不随 TMS 流量增大而有所变化。这说明 TMS 引入后, Co 元素并未扩散至复合薄膜表层。通过 EPMA 分析, 可知  $\beta$ -SiC 在膜中分布较为均匀, 并未出现局部富集或大颗粒。在较大尺度范围内的均匀性保证了复合薄膜的一致性, 为下一步顶层金刚石的沉积及性能评价提供有力条件。

#### 5.4.5 Raman 分析

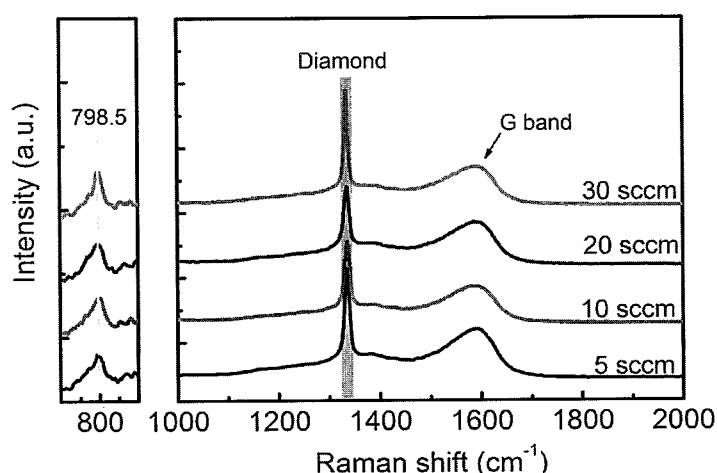


图 61 不同 TMS 流量下金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 Raman 图谱

Figure 61 Raman spectra of the composite films with different TMS flow rates.

图 61 为不同 TMS 流量下金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 Raman 图谱。当沉积工艺中 TMS 流量分别设定为 5 sccm、10 sccm、20 sccm 及 30 sccm 时, 金刚石的特征峰位分别偏移至  $1336.0\text{ cm}^{-1}$ 、 $1335.4\text{ cm}^{-1}$ 、 $1334.3\text{ cm}^{-1}$  及  $1333.8\text{ cm}^{-1}$ 。由于 WC-Co 基体与金刚石热膨胀系数差异较大, 其与金刚石标准峰位  $1332\text{ cm}^{-1}$  (天然金刚石) 的偏差可能来源于薄膜中微米金刚石晶粒所受压应力。 $798.5\text{ cm}^{-1}$  的峰位对应复合薄膜中的  $\beta$ -SiC。当薄膜中  $\beta$ -SiC 含量增大, 金刚石峰依然尖锐, 说明两相在生长过程中, 金刚石结晶质量并未发生明显变化。谱图中 G 峰宽化, 说明沉积过程中薄膜残留  $\text{sp}^2$  碳。TMS 流量增大, G 峰与金刚石峰相对强度无明显变化, 说明薄膜中两相结晶质量相当。对比图 51 中不同 TMS 流量沉积 6 h 复合薄膜 Raman 谱, 可以发现长时间沉积薄膜中金刚石特征峰尖锐, D 峰及 G 峰的相对强度较低, 说明复合薄膜中金刚石相的结晶质量较高。

通常利用 Raman 谱图中金刚石峰半高宽 (FWHM) 表征金刚石质量。因此对测

试的 Raman 谱图进行分峰拟合, 进一步研究复合薄膜中金刚石相的结构特点, 讨论不同比例复合薄膜中金刚石相的差异, 拟合结果如图 62 所示。

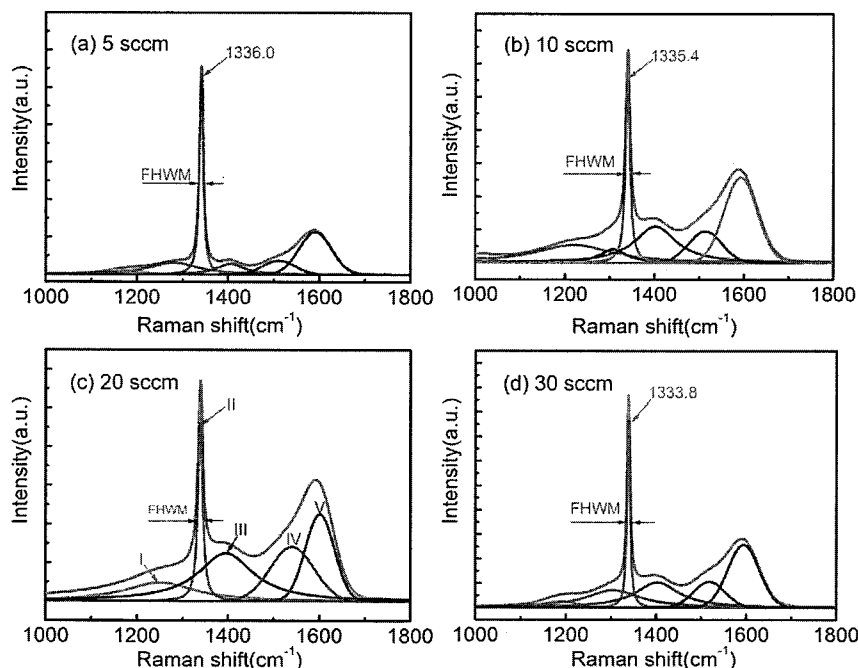


图 62 不同 TMS 流量金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 Raman 图谱分峰拟合

Figure 62 The fitting curve of Raman spectrum detected from the specimen grown with different TMS flow rates.

图 62 为不同 TMS 流量下沉积复合薄膜 Raman 谱图分峰拟合结果。拟合时 G 峰 ( $1550\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ) 采用 Gaussian 拟合, 其他峰采用 Lorentzian 拟合。以图 62c 为例, 拟合结果中,  $1334.3\text{ cm}^{-1}$  处为金刚石特征峰。 $1596.9\text{ cm}^{-1}$  处为 G 峰, 对应薄膜中  $\text{sp}^2$  碳。表 11 为拟合后所得金刚石精确峰位及峰半高宽。当 TMS 流量增大, 金刚石峰峰位逐渐变小, 接近于天然金刚石, 半高宽逐渐增大。由此可知, TMS 流量增大, 薄膜中金刚石相结晶质量有下降趋势。结合不同薄膜中 G 峰的相对强度可说明薄膜中非金刚石碳含量增大, 金刚石相晶粒质量下降。当 TMS 流量为 30 sccm 时, 半高宽突然变小, G 峰相对强度降低, 金刚石质量有所提高。这可能是由于复合薄膜中金刚石含量较低, 晶界密度较低, 导致结晶质量有所提升。

另外, 通过研究薄膜 Raman 谱金刚石一阶特征峰位的偏移量, 可以估算薄膜中金刚石相的残余应力, 具体计算公式为<sup>[152]</sup>:

$$\sigma_{\text{net}} = -0.567(\nu - \nu_0) \text{ GPa/cm}^{-1}$$

其中  $\nu_0$  值为 1332,  $\nu$  为制备薄膜 Raman 谱图中金刚石一阶特征峰位。计算时应注意金刚石一阶特征峰峰型较好, 无劈裂。由上式可计算复合薄膜中金刚石相残余应力。随 TMS 流量增大, 残余应力由 -2.27 GPa 降至 -1.02 GPa, 具体数值见表 11。复合薄膜的残余应力较小, 优于先前报道的数值 (-2.1 GPa ~ 3.5 GPa) [153, 154]。由于所有复合薄膜的沉积温度一致, 热应力影响均一致。因此可以认为  $\beta$ -SiC 的引入可以有效的降低复合薄膜中金刚石相的残余应力。

表 11 不同 TMS 流量下沉积复合薄膜中金刚石 Raman 峰位、半高宽及计算残余应力

Table 11 Postion, FWHM and residual stress of diamond Raman peak of the composite films grown with varies TMS flow rates.

| TMS Flow rate/sccm         | 5      | 10     | 20     | 30     |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Position/ $\text{cm}^{-1}$ | 1336.0 | 1335.4 | 1334.3 | 1333.8 |
| FWHM/ $\text{cm}^{-1}$     | 9.8    | 12.0   | 12.7   | 7.8    |
| Residual Stress/GPa        | -2.3   | -1.9   | -1.3   | -1.0   |

复合薄膜中金刚石峰位的偏移可能是由于 WC 热膨胀系数大于  $\beta$ -SiC 及金刚石, 复合薄膜整体受压应力作用。当压应力增大, 金刚石峰位右移<sup>[152]</sup>。随  $\beta$ -SiC 含量增加,  $\beta$ -SiC 团簇体尺寸增大。当样品冷却到室温时, 由于  $\beta$ -SiC 热膨胀系数大于金刚石, 所以  $\beta$ -SiC 团簇体的收缩量大于金刚石, 在两相交界处产生空隙。空隙的产生为受压应力作用的金刚石晶粒提供了应力松弛的空间。因此,  $\beta$ -SiC 含量越大, 晶粒尺寸越大, 给予金刚石应力释放的空间愈大, 金刚石晶粒受压应力愈小。当 TMS 流量增大至 30sccm, 复合薄膜中  $\beta$ -SiC 形成连续相, 金刚石晶粒嵌于其中。当样品冷却时,  $\beta$ -SiC 的收缩量大于金刚石, 应力释放作用减弱。

#### 5.4.6 TEM 结构分析

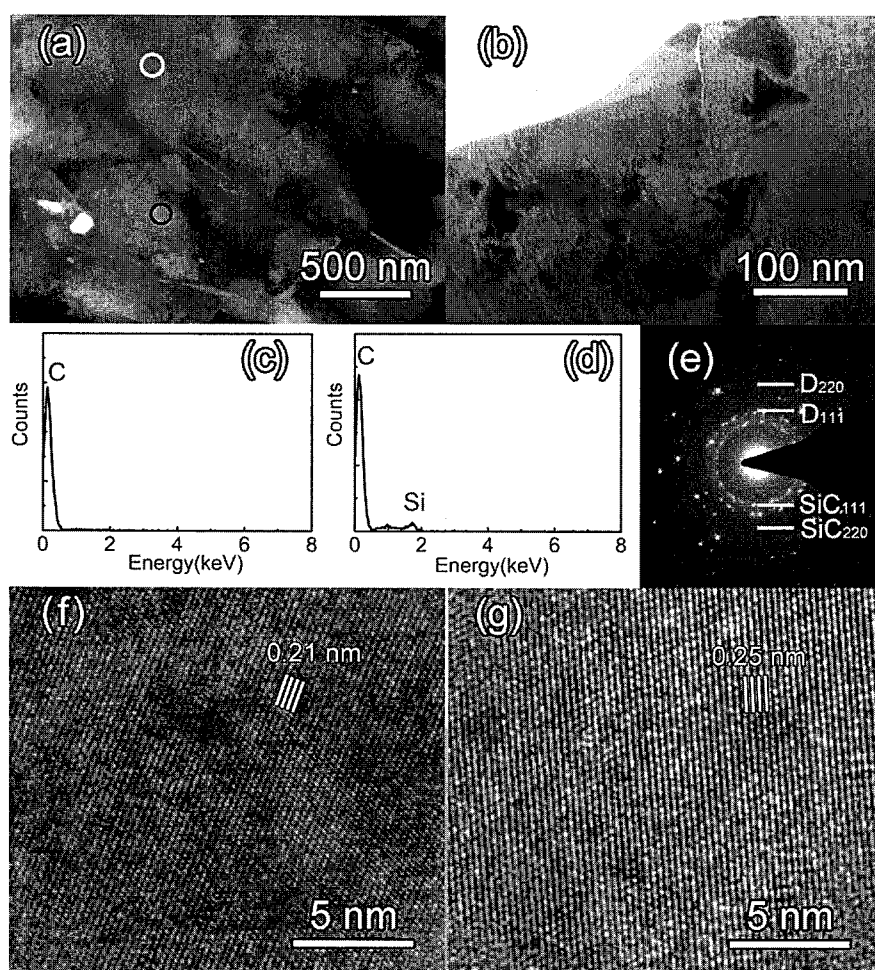


图 63 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 DS-3 样品平面 TEM 图，其中 (a) 为 STEM 像；(b) 为高倍明场相；(c) 为 a 中白色圆圈区域 EDS；(d) 为 a 中黑色圆圈区域 EDS；(e) 为 a 图选区电子衍射谱；(f) 为金刚石相高分辨图；(g) 为  $\beta$ -SiC 高分辨图

Figure 63 Plain-view TEM micrograph of diamond/ $\beta$ -SiC composite films deposited at 20 TMS flow rate: (a) STEM image; (b) high-magnification image at bright field; (c) and (d) are the EDS patterns of the points corresponding to the marked zone with white circle and black circle, respectively; (e) SAED of the composite film; (f) and (g) are HR-TEM images of the diamond and  $\beta$ -SiC in the composite film.

图 63 为金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 DS-3 样品 TEM 图。由图 63a 可以看出，图中较大尺度晶粒尺寸为微米量级，而较小尺度晶粒仅几十纳米。较小的纳米团簇颗粒分布于微米级晶粒之间。由图 63c 和 d 的 EDS 成分分析可知，大颗粒主要成分是 C，可以认为其为金刚石晶粒。而小颗粒成分为 C 及 Si，其为  $\beta$ -SiC 团簇中小晶粒。图 63a

中  $\beta$ -SiC 区域相与金刚石明暗程度相差不大。这可能是由于金刚石硬度大, 离子减薄较慢。 $\beta$ -SiC 硬度低且晶粒小, 离子减薄较快。最终样品中金刚石区域较厚而  $\beta$ -SiC 区域较薄。尽管 Si 原子序数较高, 但厚度差异导致图中明暗对比度并不明显。图 63b 中明场相下金刚石颗粒间  $\beta$ -SiC 晶粒区域颜色较深。这可能是由于  $\beta$ -SiC 晶粒尺寸较小, 电子束散射几率大而引起。图 63e 为 b 图区域选区电子衍射谱。谱图中多晶环说明薄膜中的金刚石和  $\beta$ -SiC 均为多晶体。图 63e 和 f 的高分辨图谱说明金刚石和  $\beta$ -SiC 结晶质量较好。

### 5.5 复合薄膜与基体界面结构分析

通过分析复合薄膜中两相成分在膜基界面处的分布以及复合薄膜的生长过程, 对 DS-3 样品界面结构特征进行 TEM 分析。

图 64 为金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜 DS-3 样品 TEM 图。由图可知, 复合薄膜与硬质合金基体之间存在明晰的界面, 界面之间无孔洞裂纹等缺陷, 结合良好。图 64a 中明场相可以看出膜基界面处有一过渡区域, 区域内为大量纳米颗粒。其形态结构与图 54c 一致。经过过渡区后, 薄膜呈现典型的柱状晶生长结构, 柱状晶之间存在纳米团簇颗粒。结合图 63 中分析, 可以认为该纳米团簇颗粒为  $\beta$ -SiC。复合薄膜中  $\beta$ -SiC 团簇与金刚石形成纳米复合结构。生长过程中, 金刚石柱状晶与  $\beta$ -SiC 同步生长。金刚石柱状晶随膜层厚度增大, 其尺寸增大。结合图 53c 可以看出在膜基界面处大约 100 nm 范围, 几乎看不到柱状金刚石, 主要为  $\beta$ -SiC 相, 这可能生长初期, 基体中  $\beta$ -SiC 生长较快, 迅速占领了 WC 晶粒外表面大部分面积。膜厚大于 100 nm 后, 金刚石晶粒尺寸较大。因此针对不同厚度处复合薄膜结构的差异, 进行了选区电子衍射, 研究不同生长阶段薄膜的结构。图 64b 为图 64a 中膜基界面 A 处的电子衍射图谱, 表面膜基界面除了 WC 单晶电子衍射斑点, 同时出现了较为微弱的衍射环, 其为  $\beta$ -SiC(111) 面的多晶衍射环。衍射环中没有明显的亮点, 说明各晶粒尺寸均匀细小, 结晶质量较差。



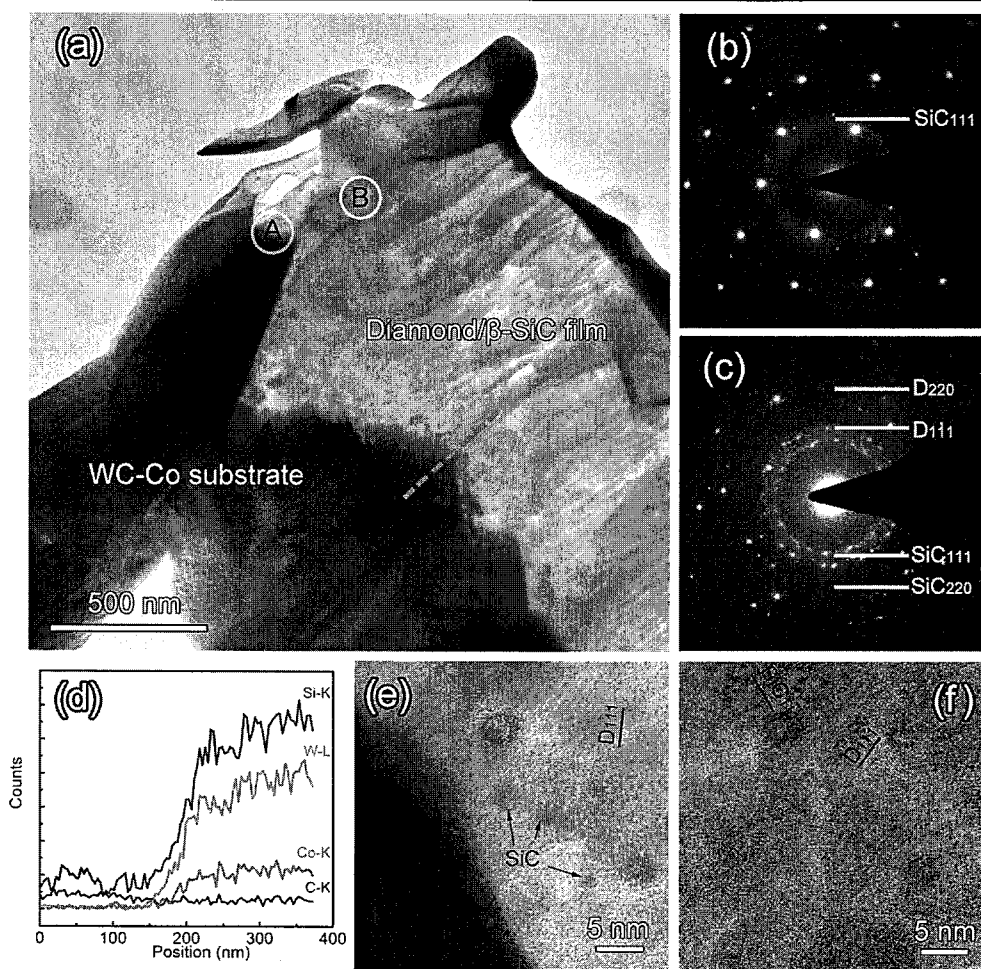


图 64 金刚石/β-SiC 复合薄膜 DS-3 样品截面 TEM 图。其中 (a) 截面形貌像；(b) 对应 A 区域选区电子衍射谱；(c) 对应 B 区域选区电子衍射谱；(d) 沿红虚线 EDS 线扫描成分；(e) 界面的高分辨像；(f) B 区域的高分辨像

Figure 64 TME images of diamond/β-SiC films. (a) bight field, (b)SAED of zone A, (c) SAED of zone B, (d)line scanning pattterns of the red line in image (a), (e) HR TEM of the interfical layer and (f) HR TEM of B zone.

图 64c 为图 64a 中 B 区域的电子衍射图谱。由图可知膜体中 WC 的衍射斑点消失，金刚石衍射环出现。与 β-SiC 衍射环不同，金刚石衍射环中有部分亮斑，说明薄膜生长到此金刚石晶粒尺寸较大，部分晶粒带轴较易取正。当衍射区域的选择进一步靠近膜体表面时，其衍射谱与平面样品类似。图中金刚石和 β-SiC 相均为衍射环，说明薄膜中两相均为多晶态，且无明显的择优取向。图 64d 中红虚线界面区 EDS 线扫

描成分图谱。图中 Si 元素在 WC 基体中浓度大于薄膜中, 说明 Si 元素大量扩散至 WC 晶粒中, 其强度变化与 W 元素线扫一致。Co 元素浓度在 WC 基体中大于薄膜中, 而 C 变化不大。说明 Co 在膜基界面处的扩散受到了抑制。

图 64e 为膜基界面 A 区域对应高分辨图。界面处存在大量的非晶相。在非晶相中, 存在少量的晶格条纹, 经分析可知其应为尺寸极为细小的纳米  $\beta$ -SiC 晶核。界面附近的  $\beta$ -SiC 晶粒大小仅为几个纳米, 取向随机, 无明显的生长方向。说明在复合膜沉积的最初阶段,  $\beta$ -SiC 自发成核, 尺寸极小。成核后并未沿此晶核继续长大, 而是生成了新的晶核。由于  $\beta$ -SiC 为稳定相, TMS 分解后仅需克服成核势垒, 即可进行生长。 $\beta$ -SiC 的再成核是其沉积的主要方式, 结合表面 SEM 可以看到即使表面处的  $\beta$ -SiC 团簇尺寸较大, 但团簇中的小晶粒尺寸仅仅数十纳米, 并未生长为大晶粒。这说明 20 sccm 流量下, 等离子体中的 Si 离子团浓度较大, 仅可生成纳米晶  $\beta$ -SiC。在界面处除了  $\beta$ -SiC, 可以看到金刚石晶格条纹, 说明在距离 WC 晶粒表面数十纳米处即有金刚石生成, 说明扩散至界面处 Co 的浓度较低, 并未引起金刚石大量石墨化。

图 64f 为图 64a 中 B 处高分辨图。图中金刚石与  $\beta$ -SiC 相无明显取向关系。高分辨中发现少量的石墨层, 这可能是生长过程中未刻蚀完全而残留。大量非晶态形成连续相, 这有可能是晶粒之间取向差较大, 而未能呈现出明显的晶格相。在薄膜生长至 100 nm 后, 金刚石的衍射斑点开始出现, 说明此时金刚石的晶核已经生长至较大尺寸。

图 65 为金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜与 WC 晶粒界面处 TEM 图。图 65a 为薄膜 STEM 像, 反映了薄膜为典型的柱状晶结构。膜基结合致密, 不存在孔洞或缺陷。说明 WC 晶粒表面的不平整度并未影响复合薄膜的沉积。其插图 a 中白色矩形位置放大图, 也即面扫选区范围。图 65 b~e 分别为元素 Co、Si、W 及 C 的 EDS 元素分布图。Co 的分布图说明 WC 晶粒中 Co 的含量较高, 而在膜基界面处浓度迅速降低, 仅有极少量的 Co 扩散至膜基界面薄膜一侧。图 65 c 中 Si 的分布可知, 基体中 Si 元素信号较强, 说明镀膜过程中部分 Si 扩散至基体一侧。复合薄膜中 Si 信号较弱, 这是由于  $\beta$ -SiC 晶粒小, 硬度低于 WC 及金刚石, 离子减薄速率较大, 残留  $\beta$ -SiC 处样品较薄, 导致 Si 信号较弱。图 65 d 中 W 元素界面清晰, 说明在薄膜沉积过程中并未参与反应或扩散。C 元素在薄膜中强度大于 WC 晶粒一侧, 符合膜基界面实际情况。

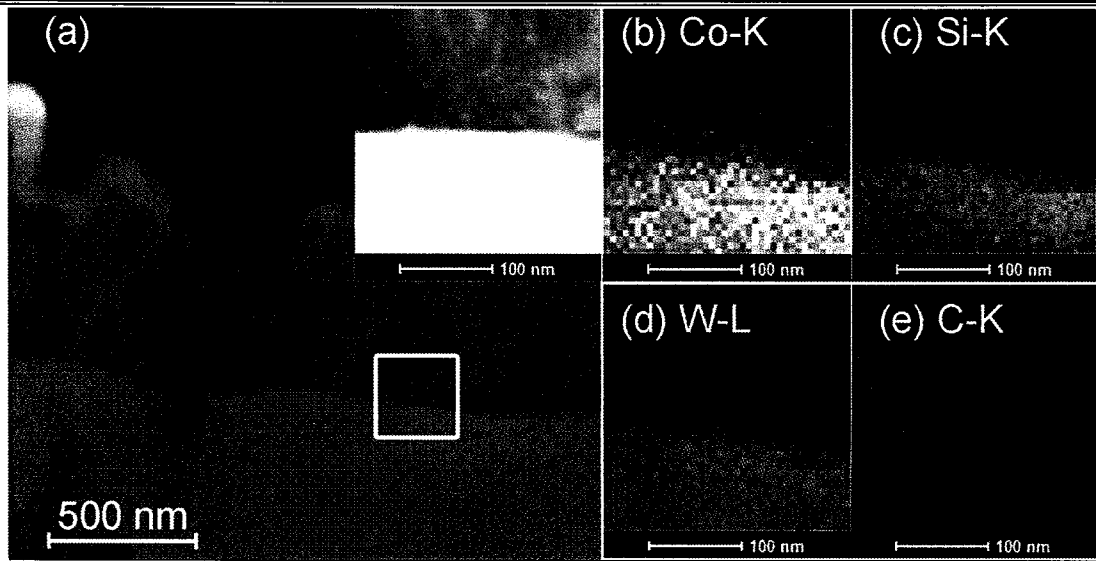


图 65 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜与 WC 晶粒界面元素分布, 其中 (a) 为 STEM 像; (b) ~ (e) 分别为 Co、Si、W 及 C 元素分布图

Figure 65 Element mapping of the interface between composite film and the surface of WC grain in the substrate: (a) STEM image; (b) ~ (e) are the EDS mapping of the element Co, Si, W and C, respectively.

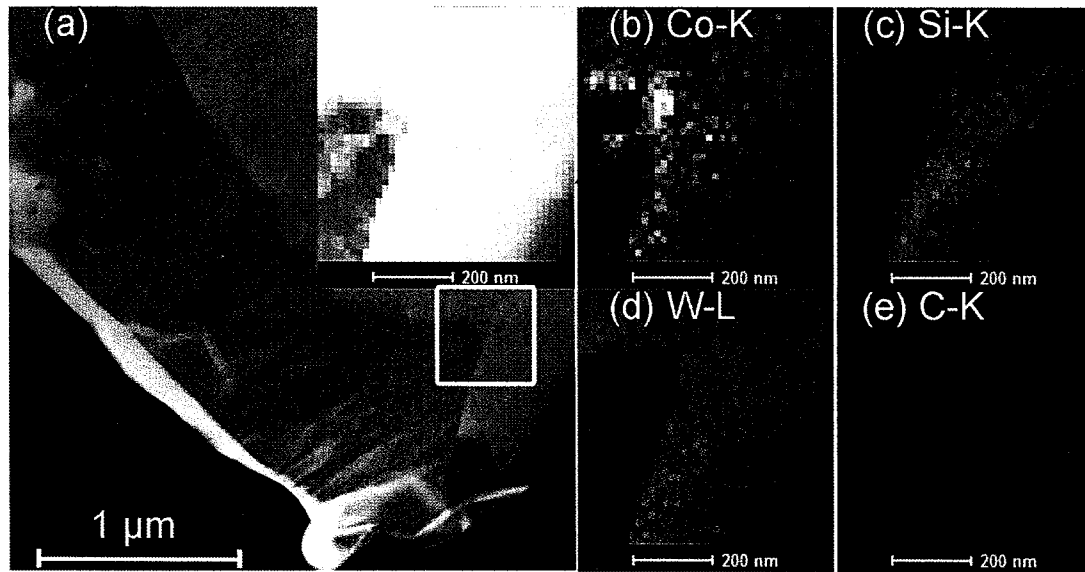


图 66 金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜与 WC 晶粒晶界处元素分布, 其中 (a) 为 STEM 像; (b) ~ (e) 分别为 Co、Si、W 及 C 元素分布图

Figure 66 Element distribution of the void region formed by etched Co binder in the WC-Co substrate:

(a) STEM image; (b) ~ (e) are the EDS mapping of the element Co, Si, W and C, respectively.

图 66 为 WC 晶界间孔洞凹陷处元素分布。STEM 像反映了复合薄膜不仅在微米

级 WC 晶粒表面成膜, 而且生长时填充了 WC 晶粒间孔洞, 并与孔洞周边的 WC 晶粒结合良好, 无明显的残留孔洞或裂纹。即便孔洞深度达到 500 nm, 复合薄也可以完整的填充, 在膜基界面处形成了机械锁合关系。这对于膜基结合力的提高大有益处。孔洞处薄膜的柱状晶结构延伸至孔洞内部, 膜基结合致密, 并未留下明显的孔洞或缺陷。说明 WC-Co 基体中 Co 被腐蚀后留下的孔洞并未影响复合薄的沉积。图 66a 中插图为其白色矩形位置放大图, 也即面扫选区范围。图 66 b~e 分别为元素 Co、Si、W 及 C 的 EDS 元素分布图。EDS 面扫结果可以看出, Co 的分布图说明 WC 晶粒中 Co 的含量较高, 而在孔洞处有一残留的 Co 颗粒, 结合图 66d 中 W 的分布可知, 孔洞处没有 W 元素, 说明该 Co 颗粒并非被减掉的 WC 颗粒所引起, 而是 WC 晶界处原本残留的 Co 粘结剂以及 WC 晶粒固溶的 Co 扩散至此。由图 66c 中 Si 的元素分布图可知, Si 原子大量扩散至 WC 基体中, 不仅在晶界处, 而且深入 WC 晶粒内部。在孔洞处其信号较弱。一方面可能是 WC 基体中扩散的 Si 浓度大于孔洞处, 也有可能是由于该处较薄而引起。图 66e 中 C 的分布也说明了孔洞处由沉积薄膜完全占据, 不存在空隙或裂纹。

综上所述, 在 WC 基体上, 金刚石/ $\beta$ -SiC 生长过程中, SiC 在基体 WC 晶粒缺陷部位优先成核生长,  $\beta$ -SiC 的引入有效削弱了 Co 的扩散。在 WC 晶粒之间的孔洞处, Co 颗粒的出现说明沉积复合薄膜过程中, 扩散至此的 Co 出现了富集, 但并不能进一步扩散至复合薄膜中。推测整个过程大致如下: 经过成核处理的 WC 基片, 生长时等离子体中离解的  $\text{CH}_3$  等离子团在金刚石种子表面开始沉积, 而 TMS 经等离子体分解后, 自发成核形成  $\beta$ -SiC, 形核后由于取向随机, 且 TMS 浓度较大, 大量的二次成核抑制了  $\beta$ -SiC 单个晶粒生长, 促进了大量纳米  $\beta$ -SiC 晶粒的形成, 并聚集为  $\beta$ -SiC 团簇颗粒。TMS 浓度增大,  $\beta$ -SiC 团簇增大, 但  $\beta$ -SiC 单个晶粒尺寸变化不大。生长过程中, 由于基体温度较高, 复合薄膜中大量的 Si 原子不断的扩散到基体表面, 沿刻蚀 Co 后留下的通道, 进入 WC 基体内部, 并逐步扩散到 WC 晶粒内部。由于 Si 可以与 Co 形成化合物, 抑制了 Co 的扩散。

## 5.6 顶层金刚石薄膜结合力性能

### 5.6.1 顶层金刚石薄膜生长与表面结构分析

为了评价金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜作为过渡层影响金刚石膜膜基结合力的特性, 分别选取不同 TMS 流量下已经沉积过渡层的基片, 进行纯金刚石镀膜。镀膜时微波功率 10 kW, 气压 70 mbar, 甲烷浓度 3%, 沉积 6 h。

图 67 为沉积后薄膜表面 SEM 图。图中金刚石晶粒主要显露 (111) 及 (100) 晶面。膜中金刚石晶粒尺寸为几个微米, 取向随机。晶粒之间相互交错, 结构致密。在薄膜表面, 并没有发现金属 Co 颗粒或其化合物, 为典型的微米多晶金刚石薄膜。致密的金刚石晶粒间并未发现文献中常见的孔洞及小裂纹<sup>[70, 90, 155]</sup>, 进一步说明金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜作为过渡层, 可以有效抑制 Co 的扩散, 提高金刚石薄膜生长质量。所选图片为 DS-3 过渡层沉积金刚石薄膜形貌图。其他过渡层沉积薄膜结构与该图类似, 不再赘述。

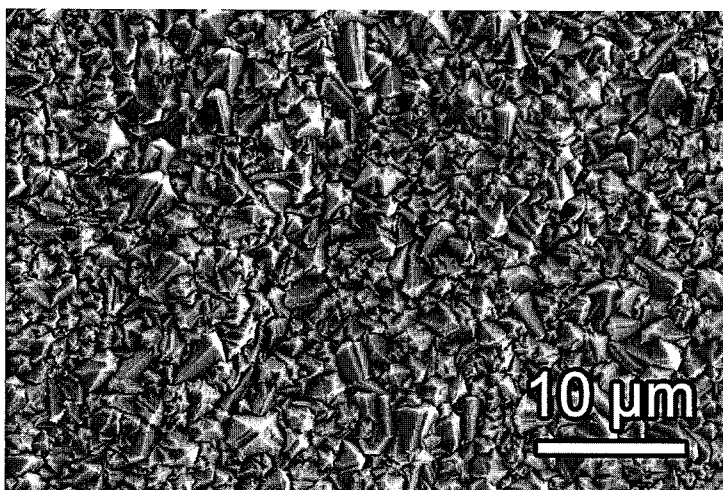


图 67 顶层金刚石薄膜表面 SEM 图

Figure 67 FE-SEM micrograph of the diamond film deposited on the composite interlayers.

图 68 为顶层沉积金刚石 XRD 图。图谱中 WC 基体的衍射峰强度极大, 说明射线穿透了金刚石薄膜引起了基体的衍射。图中金刚石 (111) 面衍射强度较高, 半高宽仅为 0.30, 与 Si 基体同参数沉积金刚石 (111) 面衍射峰半高宽相当。除此之外, 并未有金属 Co 或 Co 化合物相关衍射峰。75.4°衍射峰与金刚石 75.302°的 (220) 峰以及 WC (200) 晶面的 75.477°峰较为接近, 因此可以认为该峰是两峰的叠加。其他过渡层沉积薄膜衍射峰与该图类似, 不再赘述。

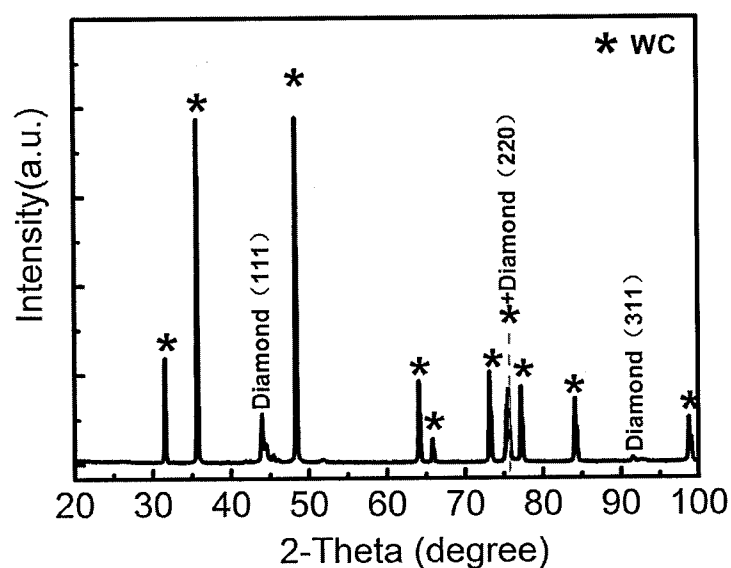


图 68 顶层金刚石薄膜表面 XRD 图

Figure 68 XRD patterns of the diamond films deposited on the different composite interlayers.

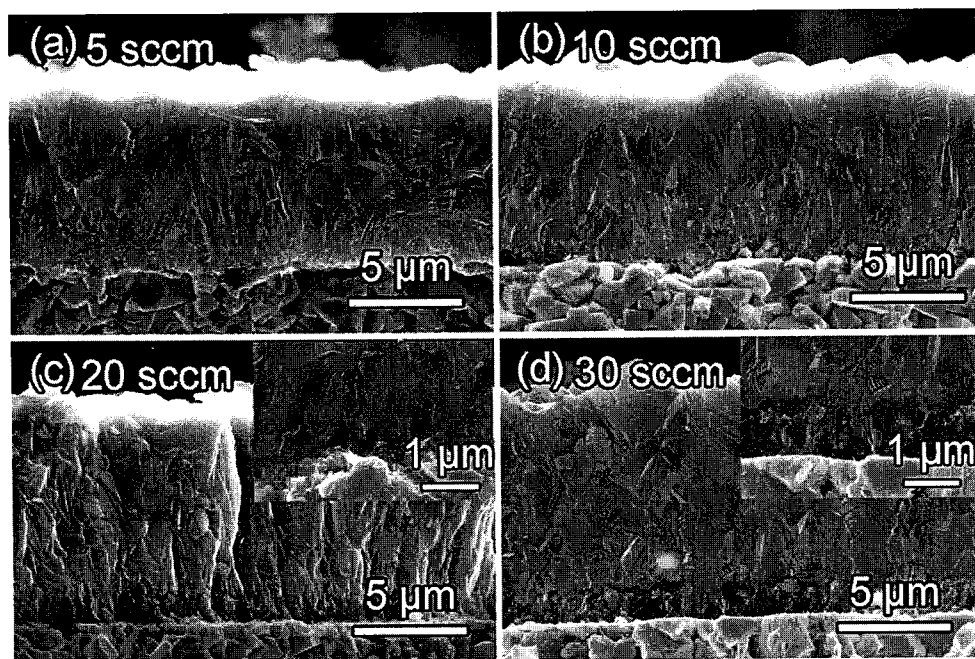


图 69 不同复合过渡层沉积金刚石薄膜样品二次电子 SEM 截面图，编号 a~d 分别对应过渡层 TMS 流量：(a) 5 sccm，(b) 10 sccm，(c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 69 FE-SEM cross-sectional morphologies (In-Lens model) of the diamond films deposited on the different composite interlayers deposited with TMS flow rate: (a) 5 sccm; (b) 10 sccm; (c) 20 sccm and (d) 30 sccm.

图 69 为不同复合过渡层沉积金刚石薄膜样品 SEM 截面图。截面显示了该体系为一连续的三层结构，即 WC 基体、金刚石/ $\beta$ -SiC 复合过渡层 ( $\sim 1\ \mu\text{m}$ ) 以及顶层金刚石膜 ( $\sim 8.6\ \mu\text{m}$ )。图 69 a 及 b 中复合过渡层并不清晰可见，这可能是由于沉积时 TMS 流量小，复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量少导致复合过渡层与顶层金刚石衬度相差较小，界面不甚明显。顶层金刚石薄膜结晶性良好，为典型的柱状晶结构，且不同过渡层沉积的顶层金刚石薄膜结构均相似。通过对薄膜界面大范围观察，并未看到文献中提及的 Co 扩散通道<sup>[156]</sup>，说明过渡层的添加，有效抑制了粘结剂 Co 的扩散，进而提高了顶层金刚石膜的沉积质量。图 69 c 及 d 中插图为其界面处局部放大，可以看出复合过渡层与基体结构致密，在截面处并未发现过渡层或顶层金刚石膜存在裂纹，说明其具有一定的结合强度。生长时金刚石/ $\beta$ -SiC 复合过渡层中金刚石相提供了顶层金刚石薄膜所需的成核条件。

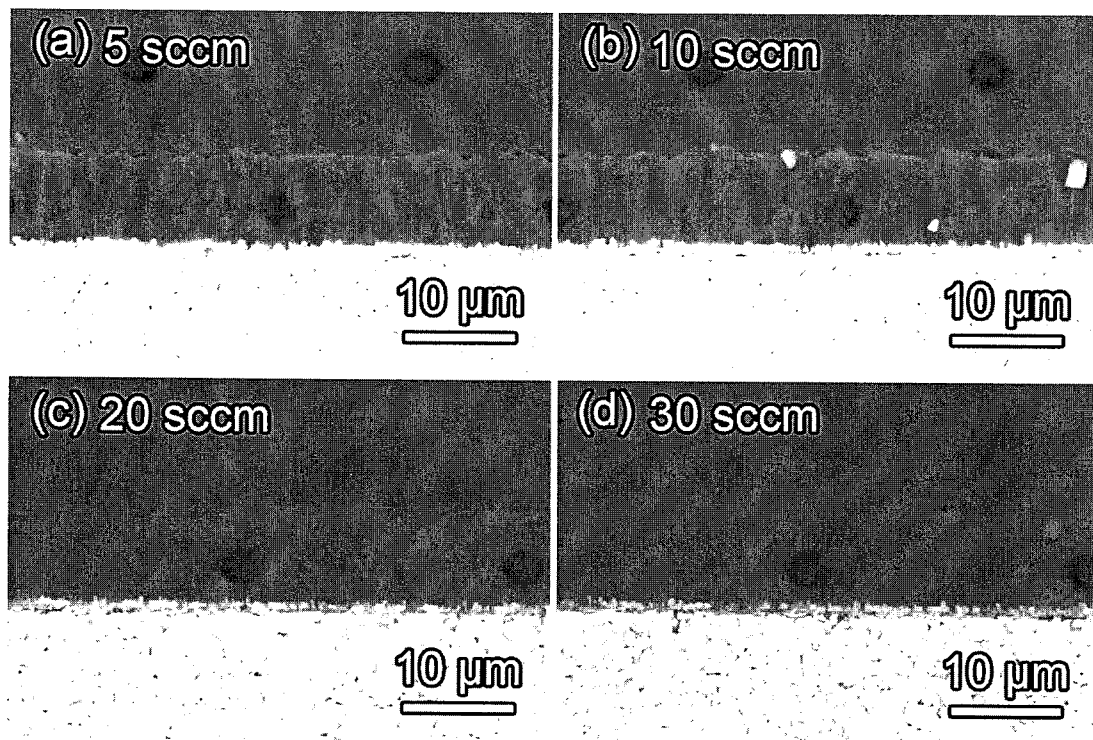


图 70 不同复合过渡层沉积金刚石薄膜样品截面背散射 SEM 图，编号 a~d 分别对应过渡层 TMS 流量：(a) 5 sccm，(b) 10 sccm，(c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 70 Backscattered electron images of cross-section of the diamond films deposited on the different composite interlayers deposited with TMS flow rate: (a) 5 sccm; (b) 10 sccm; (c) 20 sccm and (d) 30 sccm.

图 70 为不同复合过渡层沉积金刚石薄膜样品背散射截面图。过渡层清晰可见，顶层金刚石薄膜结晶性良好，金刚石柱状晶之间并未有 Si、Co 等其他元素，说明沉积顶层金刚石时，Co 并未扩散至顶层金刚石薄膜中。由于在同一工艺参数沉积，不同过渡层基体上金刚石薄膜结构均相似。图 70c 及 d 中可以看到过渡层的亮度大于顶层金刚石薄膜而小于 WC 基体。这是由于 TMS 流量为 20 sccm 及 30 sccm 时沉积的过渡层中  $\beta$ -SiC 含量较高，复合薄膜中 Si 元素引起过渡层衬度较亮。这进一步说明过渡层的添加，可以有效抑制粘结剂 Co 的扩散，提高顶层金刚石膜的沉积质量。

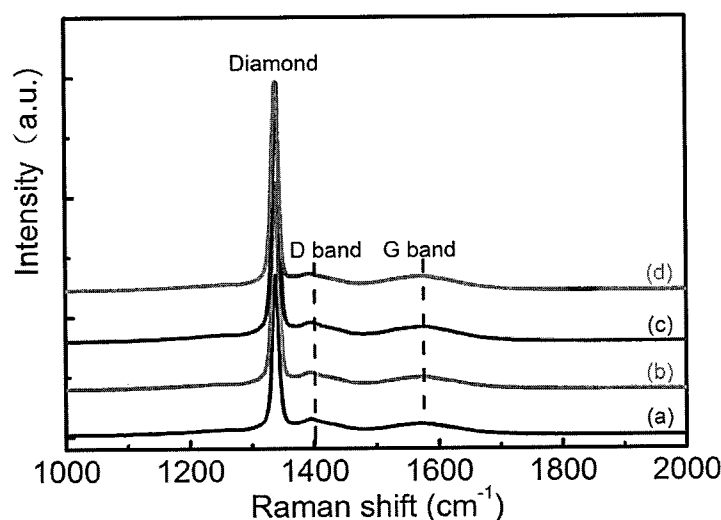


图 71 不同复合过渡层沉积金刚石薄膜样品 Raman 图，编号 a~d 分别对应过渡层 TMS 流量：(a) 5 sccm，(b) 10 sccm，(c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 71 Raman spectra of the diamond films deposited on the different composite interlayers deposited with TMS flow rate: (a) 5 sccm; (b) 10 sccm; (c) 20 sccm and (d) 30 sccm.

图 71 为不同复合过渡层沉积金刚石薄膜样品 Raman 图。由于残余应力的影响金刚石特征峰偏移至  $1338.2\text{ cm}^{-1}$ 。不同过渡层基片沉积金刚石样品中  $1338.2\text{ cm}^{-1}$  处金刚石峰的半高宽均相近，约  $11.2\text{ cm}^{-1}$ ，其强度与 G 峰强度比值约 12.5，薄膜中金刚石纯度较高，结晶性较好。四个样品金刚石特征峰均出现偏移，这可能是由于基体和金刚石热膨胀系数差异较大，导致薄膜存在残余应力<sup>[79]</sup>。虽然复合过渡层可以部分降低顶层金刚石的残余应力，但由于顶层金刚石薄膜厚度较大，膜应力在距离基体不同厚度处将发生变化。

### 5.6.2 金刚石薄膜与基体界面结合力评价



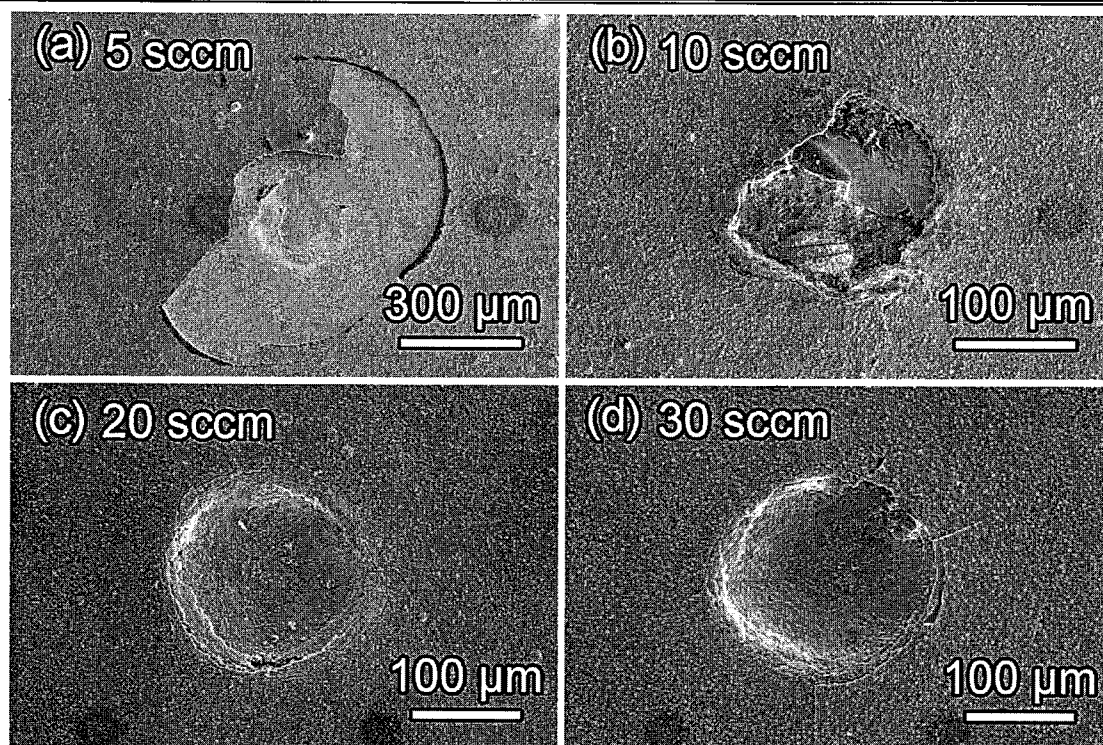


图 72 不同复合过渡层沉积金刚石薄膜洛氏压痕 (60 kgf 加载) 编号 a~d 分别对应过渡层 TMS 流量: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm 及 (d) 30 sccm

Figure 72 FE-SEM micrographs of the Rockwell C indentations with a load of 60 kgf on WC-Co substrate with the different composite interlayers deposited with TMS flow rate: (a) 5 sccm; (b) 10 sccm; (c) 20 sccm and (d) 30 sccm.

以不同金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜作为过渡层沉积顶层纯金刚石薄膜后, 利用压痕法 (TESTOR 1070) 进一步评价金刚石薄膜结合力。图 72 为压痕形貌图。由图可知, 图 72a 中金刚石薄膜严重剥落, WC 基体大量裸露出来, 说明 TMS 流量为 5 sccm 制备的过渡层, 并不能有效改善膜基结合力。图 72b 中金刚石薄膜虽然发生剥落, 但剥落面积远小于 a 样品。剥落的方式与 a 中不同, 更多是由于薄膜被压裂, 发生不规则的破碎所引起。图 72c 中压痕形状规则, 近似为球冠型, 压痕周围金刚石膜无明显剥落, 仅仅在压痕轮廓边缘金刚石膜被压碎所产生的裂纹, 其基本沿压痕轮廓边缘, 只有极少量的裂纹扩展方向偏离压痕轮廓, 但长度均较小。轮廓边缘出现薄膜翘曲, 这有可能是压痕测试引起金刚石膜的变形, 使薄膜受到破坏, 但该处断裂裂纹也迅速消失, 并未在薄膜中长距离扩展。压痕测试中常见的放射状裂纹并未产生, 说明膜基

结合强度大, 且薄膜本体断裂强度较高。图 72 d 中金刚石虽然没有剥落, 但压痕周围出现了较大的放射状裂纹, 且金刚石膜发生变形并翘曲。说明该过渡层对膜基结合力的改善不及 c 过渡层, 只是由于薄膜自身强度较高尚未完全崩裂。

沉积复合过渡层时, 由于对基体进行了金刚石成核预处理, 在基体表面已分布相当密度的金刚石纳米粒子。沉积时金刚石以此为核进行生长。而  $\beta$ -SiC 的生长则为自发成核。在  $\beta$ -SiC 生长开始时, WC 晶粒边角及晶粒间孔洞为  $\beta$ -SiC 的生长提供了形核位。 $\beta$ -SiC 优先在 WC 基体缺陷处成核并长大, 这可以通过图 47 来说明。由此间接导致了脱 Co 后留下的孔洞被  $\beta$ -SiC 填充, 一方面减小了 Co 的扩散通道, 另一方面促使复合薄膜与基体接触面积增大, 形成了所谓的机械锁和效应<sup>[156]</sup>, 增大了膜基结合力。当 TMS 流量较小时, 过渡层中  $\beta$ -SiC 含量较少, 复合过渡层的综合热膨胀系数接近于金刚石, 与基体失配性较大, 导致膜基结合力不足。随 TMS 流量增大,  $\beta$ -SiC 含量增大, 复合薄膜的热膨胀系数逐渐接近于  $\beta$ -SiC, 与基体的失配性减小, 改善了膜基结合力。当 TMS 流量增大至 30 sccm 时, 虽然复合过渡层与基体的热膨胀系数失配性更小, 但复合过渡层与上层金刚石之间热膨胀系数的失配性增大, 膜基结合力变差, 因此过高的碳化硅成分不利于膜基结合力的提高。

## 5.7 本章小结

本章详细研究了金刚石/ $\beta$ -SiC 复合过渡层的制备工艺。以不同  $\beta$ -SiC 含量的复合薄膜作为过渡层, 在其上沉积了金刚石薄膜, 评价其膜基结合强度。小结如下:

1、通过系统研究不同工艺参数沉积金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜的结构特征, 发现气压升高, 沉积温度升高, 复合薄膜中金刚石晶粒尺寸增大,  $\beta$ -SiC 的生长受到抑制。调整 TMS 流量, 可以调整金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜中 SiC 含量。TMS 流量增大, 复合薄中  $\beta$ -SiC 含量增大。增大甲烷流量并不能改善复合薄膜中金刚石相的含量及复合薄膜生长速率。

2、通过调整沉积气氛中 TMS 流量, 获得了不同  $\beta$ -SiC 含量的金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜。复合薄膜中  $\beta$ -SiC 主要以团簇状态分布于复合薄膜中。团簇中包含相对数量纳米  $\beta$ -SiC 晶粒。复合薄膜生长时, 可以有效填充基体中 Co 刻蚀后留下的孔洞, 增加了膜基界面处的结构致密性。这一方面抑制了 Co 沿 WC 晶界的扩散, 另一方面增大

了薄膜与 WC 基体的机械锁合效应。

3、在复合薄膜沉积工艺优化基础上,重点研究了不同  $\beta$ -SiC 含量复合薄膜作为过渡层沉积金刚石膜的膜基结合力特性。结果表明添加复合薄膜可以有效抑制基体中 Co 的扩散,有效提高顶层金刚石薄膜的结晶质量。压痕测试表明复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量存在最佳值。金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量增大,可以有效降低薄膜中金刚石相的压应力,这对缓冲顶层金刚石与 WC 基体间的应力分布状态极为有益。过渡层中  $\beta$ -SiC 的含量过多或过少均对提高膜基结合力不利。

## 第六章 总结

通过系统研究金刚石薄膜结构演化规律,获得了具有良好力学性能的金  
刚石/石墨复合薄膜。另外在 WC-Co 基体上,通过引入  $\beta$ -SiC 相形成金刚石/ $\beta$ -SiC 复  
合过渡层,提高了金刚石薄膜膜基结合力,具体结论如下:

1、首先研究了碳源浓度对金刚石薄膜结构演化的影响。研究发现,低甲烷  
浓度下,原子 H 具有足够高的浓度,且原子 H 刻蚀非金刚石碳速率远大于金  
刚石碳速率,因此可以较充分刻蚀沉积过程中形成的非金刚石碳,形成纯度较高的  
金刚石膜。高甲烷浓度下,原子 H 浓度虽未明显降低,但刻蚀能力达到饱和,  
难以完全刻蚀沉积过程中形成的非金刚石碳,从而形成了金刚石/石墨复合结构。  
薄膜中金刚石相具有团簇结构,团簇中枝晶由主干及分支构成。金刚石团簇中晶  
束核心为金刚石,外部包裹一定厚度的  $sp^2$  碳。通过以上结构演化过程分析,可  
以认为高功率和高甲烷浓度是形成金刚石/石墨复合薄膜的主要因素。

2、纳米压痕测试结果表明金刚石/石墨复合薄膜中  $sp^2$  碳含量增加,薄膜硬  
度及弹性模量均降低。调节  $sp^3$  与  $sp^2$  碳比例,可以控制复合薄膜硬度在 6~45GPa  
之间。适量的  $sp^2$  碳虽降低了薄膜的硬度及弹性模量,但可增大薄膜的韧性。

3、摩擦磨损实验表明石墨相的引入,可以有效降低复合薄膜摩擦系数及磨  
损率,同时也降低了对磨副的磨损。使用  $Al_2O_3$  对磨副,其平均摩擦系数可降低  
至 0.10,磨损率低至  $1.6 \times 10^{-7} mm^3/N \cdot m$ 。相对于纯金刚石膜,石墨相的引入,极  
大降低了金刚石晶粒对对磨副的犁削作用,在工程应用中具有重要意义。

4、系统研究了不同工艺参数下沉积金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜的结构。沉积气  
压升高,基体温度升高,复合薄膜中金刚石晶粒尺寸增大, $\beta$ -SiC 的生长受到抑  
制。调整 TMS 流量,可以调整金刚石/ $\beta$ -SiC 复合薄膜中 SiC 含量。TMS 流量增  
大,复合薄中  $\beta$ -SiC 含量增大。甲烷流量的调整并不能改善复合薄膜中金刚石相  
的质量及复合薄膜生长速率。

5、通过调整沉积气氛中 TMS 流量,获得了不同  $\beta$ -SiC 含量的金刚石/ $\beta$ -SiC  
复合薄膜。 $\beta$ -SiC 的引入,可以有效抑制 WC-Co 基体中 Co 元素在膜基界面处的

扩散。复合薄膜中  $\beta$ -SiC 主要以团簇状态分布于复合薄膜中。团簇中包含相当数量纳米  $\beta$ -SiC 晶粒。复合薄膜生长时,可以有效填充基体中 Co 刻蚀后留下的孔洞,增加了膜基界面处的结构致密性。这一方面抑制了 Co 沿 WC 晶界的扩散,另一方面增强了复合薄膜与 WC 基体的机械锁合效应。

6、添加复合过渡层可以有效抑制 WC-Co 基体中 Co 的扩散,提高顶层金刚石薄膜的结晶质量。压痕测试表明复合薄膜中  $\beta$ -SiC 含量在 45%左右,金刚石薄膜体系结合力最好。