doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2009.06.006

# 进气方式对热丝 CVD 制备金刚石薄膜的影响\*

魏秋平<sup>1,2</sup>,王 玲<sup>1</sup>,余志明<sup>1,2</sup>,陈永勤<sup>1</sup>,马 莉<sup>2</sup>,龙航宇<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

摘 要:采用超高真空热丝化学气相沉积(HFCVD)系统,以甲烷和氢气为反应气体,在YG13(WC-13%Co)硬质合 金基体上沉积金刚石薄膜。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对金刚石薄膜进行检测分析,研究了反应气体的不同进气方式对金刚石薄膜的影响。结果表明,随着进气方式的改变,基体周围气氛的组成、密度和分布受到影响,金刚石薄膜的形核密度、表面形貌、生长织构均有明显的变化,所得金刚石晶粒的生长参数多为 1.5<α<3, √3/2<r<√3。

关键词:金刚石薄膜;进气方式;硬质合金;晶体形貌;织构 中图分类号:TG115 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2009)06-0036-06

#### Effect of Reacting Gas Admission Way on HFCVD Diamond Films

WEI Qiu-ping<sup>1,2</sup>, WANG Ling<sup>1</sup>, YU Zhi-ming<sup>1,2</sup>, CHEN Yong-qin<sup>1</sup>, MA Li<sup>2</sup>, LONG Hang-yu<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha, 410083; 2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha, 410083)

**Abstract:** The diamond films on a WC–13 % Co substrate are deposited under various intaking methods of reacting gas by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) system. The nucleation density, surface morphologies, crystal structures and film texture are investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X–ray diffractometer (XRD). The results show that, as the gas admission way changed, the composition, distribution and concentration of gas atmosphere were influenced, the nucleation density, surface morphology and growth texture of diamond films also changed correspondingly. **Key words:** diamond films; gas admission way; cemented carbide; crystal morphology; texture

0 引 言

金刚石是目前已知材料中硬度最高的材料,金 刚石优异的性能,已成为机械加工刀具及耐磨零件 最佳候选材料之一。现今,经研究得到的金刚石薄 膜的硬度已基本达到天然金刚石的硬度,且具有较 低的摩擦因数,采用金刚石涂层硬质合金,可比未 涂层硬质合金使用寿命提高3~10倍<sup>[1-5]</sup>,因此金刚 石是优异的切削工具、磨具的涂镀材料,金刚石涂 层硬质合金在机械加工领域具有巨大的应用潜力。

CVD金刚石具有明确的生长习性,随着生长条

收稿日期:2009-07-15;修回日期:2009-09-03 基金项目:粉末冶金国家重点实验室开放基金(2008112048);湖南 省研究生创新基金(1343-7423600005);中南大学贵重仪器开放共享 基金(ZKJ2008001);中南大学优秀博士论文扶持基金(2008yb015) 作者简介:魏秋平(1980—),男(壮),湖南长沙人,博士生。 件的变化金刚石薄膜的表面形貌和生长织构将会 不同,导致薄膜的性能如硬度、热导率、摩擦因数 等性能的变化,并对薄膜的物理化学性能有着十分 重要的影响,因而工艺参数对金刚石薄膜形核、生 长、结构的影响引起了广泛的关注<sup>[6-9]</sup>。目前,国内 外研究者已经对碳源浓度<sup>[10]</sup>、基体温度<sup>[11]</sup>、反应室 压强<sup>[12]</sup>、热丝与衬底间的距离<sup>[13]</sup>、热丝直径以及表 面处理<sup>[14]</sup>等参数对金刚石薄膜的影响进行了大量 的研究。反应气体的进气方式将影响热丝周围的气 氛组成和分布,从而进一步影响金刚石的形核、生 长和结构,且目前作者未检索到相关研究的学术性 报道。因此,文中作者通过改变反应气体的进气方 式来研究其对金刚石薄膜的影响,以期寻找一种对 薄膜质量有利的进气方式,从而达到提高金刚石薄 膜理化性能的目的。

# 1 试验方法

试验所用超高真空热丝化学气相沉积(HFCVD) 系统如图1所示,该装置包括真空系统及真空监测 控制系统、气体流量控制系统、气体取样分析系统、 混气室、反应室、混合气体裂解热丝及其电源系统、 基体控温监测设备、偏压系统等,背底真空可达 1.33×10<sup>-5</sup> Pa。反应气体由四级质谱仪进行取样分析 和D07-11A/ZM型质量流量计进行流量控制,反应 室压强由CMLA-21S08型薄膜电容式真空计监测 控制,灯丝温度用光学高温计测定,基体温度由热 电偶监测控制。

基体采用YG13 (WC-Co13%) 系列硬质合金, 尺寸规格均为6 mm×6 mm×3 mm, 气源选用纯度均



(a) 设备实物图

为99.999%的H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>。基体在沉积之前进行二步 法腐蚀处理和超声波金刚石粉处理,其具体工艺 如下:①K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]:KOH:H<sub>2</sub>O=10g:10g:100ml 的Murakami试剂超声波震荡腐蚀20min。 ②H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(96%):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:7(体积比)的混合酸性溶液中 超声波震荡腐蚀30s。③微细金刚石粉(<500 nm) 丙酮溶液中超声波振荡20min,再分别浸泡于蒸馏 水、无水酒精中超声波振荡清洗1~2min后烘干备 用。金刚石薄膜HFCVD沉积工艺参数如表1所示, 3种不同进气方式如图2所示。

沉积后样品采用Dmax-2500VBX型X射线衍 射仪对金刚石薄膜的成分、晶体结构和生长取向 进行了检测分析,试验所用的X射线为CuKα辐射



(b) 设备总体结构示意图

图1 超高真空热丝化学沉积系统 Fig.1 Schematic diagram of the HFCVD reactor

表1 金刚石薄膜沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters of diamond thin film

热丝温度/℃	灯丝与基体的距离/mm	基体温度/℃	气压/Pa	CH <sub>4</sub> /(cm <sup>3</sup> /min )	H <sub>2</sub> /(cm <sup>3</sup> /min)	反应时间/min
2300±100	9±1	740±10	$2.67 \times 10^{3}$	0.67	20	90



(λ=0.154 nm,步长为0.02°);采用Sirion200场发射 扫描电镜(FESEM)观察金刚石薄膜表面形貌和缺陷。

- 2 结果与讨论
- 2.1 进气方式对晶粒尺寸和形核密度的影响

图3是不同进气方式下金刚石薄膜的表面形 貌。①进气方式A下,金刚石薄膜晶粒密度大,连 续致密,表面平整,晶粒之间空隙较少,晶粒尺寸 大小不均匀,晶粒刻面清晰,显露面无规则形状,



图3 不同进气方式所得金刚石薄膜的SEM像 (a) 方式A(b) 方式B(c) 方式C

Fig.3 Surface morphologies of diamond films with various intaking method(A, B, C) of reacting gas

多为"手风琴"褶皱状;②进气方式B下,金刚石薄 膜晶粒密度下降,薄膜表面不平整,晶粒之间空隙 较多较大,晶粒尺寸有所增加,平均尺寸约为0.7 μm, 晶粒粒度均匀性有所增加,呈现一定的团簇状生长 趋势,晶粒显露面多为方形(包括正方形和长方形) 和三角形(包括截顶三角形),以方形为主并伴随有少 量对称生长的孪生晶形;③进气方式C下,金刚石 薄膜晶粒密度进一步下降,晶形更为清晰完整,晶 粒尺寸、晶粒粒度均匀性和晶粒分布均匀性都进一 步增加,晶粒平均尺寸大约为1.5 μm,晶粒显露面 多为方形和三角形,以三角形为主,出现一种表面 5个三角形整齐组合的有趣晶形。

SEM观察结果表明,不同的进气方式对金刚石 颗粒的晶粒尺寸和形核密度有明显的影响。这主要 是因为不同的进气方式影响了反应室内气体的分 布和浓度,图4为不同进气方式气流分布示意图。 ①在方式A下,形核密度最大,大约为 $6.5 \times 10^8$  cm<sup>-2</sup>。 这是因为CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>均从上进气口通入,气源距热丝 的距离较大,CH4和H2在管道内均匀混合后进入大 尺寸的反应腔体内充分扩散稀释, 受热丝热量的激 发后充分活化成活性基团,经过气相反应形成大量 碳氢基团,且活性碳基团和活性H原子弥散均匀分 布。活性碳氢基团经过抽气口束集到达基体表面 后,均匀地吸附在基体表面,吸附的碳氢基团由于 热作用在基体表面迁移、聚合,形成均匀分布的晶 核,然后逐渐长大,最终生长成连续致密的金刚石 薄膜,薄膜表面平整,晶粒之间空隙较少,同时由 于形核密度较大, 且均匀分布, 晶核长大时晶粒之 间互相吞噬,并伴随二次形核,导致晶粒尺寸大小 不均匀。②在方式B下,H<sub>2</sub>从上进气口通入,CH<sub>4</sub> 从下进气口通入, CH4和H2混合均匀性下降, CH4 首先分解产生甲基等活性基团,吸附在基体表面, 然后H原子对其进行刻蚀,使活性基团脱氢,以SP<sup>3</sup> 键形成金刚石。由于这种方式,热丝和基体附近区 域含碳活性基团浓度较大,活性H原子浓度相对减 小,形成中心区域活性含碳基团浓度较高而活性H 原子浓度较低,边缘区域活性含碳基团浓度较低而 活性H原子浓度较高的不均匀分布,基体表面含碳 活性基团吸附较快,活性H原子来不及刻蚀便连续 吸附形核长大,导致出现高甲烷浓度沉积金刚石薄 膜时常见的团簇状生长现象,同时也由于活性碳基 团和活性H原子分布的不均匀性,使得所得金刚石 薄膜形核不均匀,薄膜表面不平整,晶粒之间空隙 较多较大。③在方式C下,形核密度最小,大约为 1.8×10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup>。这是因为CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>均从下进气口通 入,虽然它与进气方式A一样,CH4和H2能在管道 中得到均匀混合,但是气源距热丝距离较小,进气 口紧邻2000 ℃以上的热丝,气体受高温迅速膨胀以 超音速喷向热丝,一方面CH4和H2没有进行充分的 裂解反应;另一方面,高温热丝产生的热绕流现象



图 4 不同进气方式气流分布示意图

Fig.4 Schematic diagram of air flow distribution of the various intaking method

使气体密度在热丝附近处减小。虽然没有进气方式 A反应气体裂解那么充分,但同样具有活性碳基团 和活性H原子在中心区域弥散均匀分布的特点,因 此,其形核率虽然比进气方式A要小,但与进气方 式A相似的是:活性碳氢基团经过抽气口束集到达 基体表面后,均匀地吸附在基体表面,后由于热作 用在基体表面迁移、聚合,形成均匀分布的晶核, 并逐渐长大,由于形核密度远小于进气方式A,因 此金刚石晶粒可以充分自由长大,互相吞噬现象较 少,晶形清晰可辨。

### 2.2 进气方式对生长参数的影响

从动力学角度分析,Wildetal<sup>[15]</sup>和F.Silva<sup>[16]</sup>等 提出金刚石晶体形貌可以用与各晶面生长速率有 关的生长参数a来描述,  $\alpha$ 定义为: $\alpha = \sqrt{3} V_{100}/V_{111}$ , 式中 $V_{100}$ 、 $V_{111}$ 分别表示(100)面和(111)面的生长速 率。同时,几何热力学表明对于亚稳生长的晶体, 晶体的生长形状也可以采用生长参数r来描述<sup>[17]</sup>, r定义为: $r=\gamma_{100}/\gamma_{111}$ ,式中 $\gamma_{100}$ 和 $\gamma_{111}$ 分别为(100)和 (111)的表面自由能。图5~7显示了a、r与三种特殊 金刚石颗粒形貌间的关系<sup>[15]</sup>。

试验中由于金刚石薄膜是多晶膜,由无数的金 刚石颗粒组成,晶体之间相互吞食和孪晶的存在, 使得颗粒的晶形比较复杂,为了便于讨论薄膜的生 长模式,选取了晶形比较完整的试样(进气方式B 和进气方式C的样品)来进行分析。图8显示了这两 种进气方式C的样品)来进行分析。图8显示了这两 和进气方式C的样品)来进行分析。图8显示了这两



图 5 不同  $\alpha$  值、  $\Gamma$  值立方八面体金刚石颗粒的形貌 Fig.5 Model for the development of cubo-octahedron with changing  $\alpha$ -parameter and  $\Gamma$ -parameter



图 6 不同  $\alpha$  值、 r 值正二十面体金刚石颗粒的形貌 Fig.6 Model for the development of icosahedra with changing  $\alpha$ —parameter and r—parameter



图 7 不同  $\alpha$  值、  $\Gamma$  值十五面体金刚石颗粒的形貌 Fig.7 Model for the development of decahedra with changing  $\alpha$ -parameter and  $\Gamma$ -parameter

(111)面和五个方形(100)面组成,且十面体的五个 (111)面的交点处有星形的凹坑,(100)面和(100)之 间有沟槽。图8(b)为进气方式C所得薄膜形貌,薄 膜上晶粒多为截顶八面体和正二十面体,其中正二 十面体为20个三角形(111)围成,图中呈现的是五个 (111)面,且五个(111)交汇顶点处有星形的凹坑。 由图可知,实验中获得的晶形对应的两种模型其生 长参数均为 $1.5<\alpha<3$ ,即晶粒(100)面的生长速率大 于(111)面,而且 $\sqrt{3}/2<r<\sqrt{3}$ ,两个生长参数所反映的结果是一致的,因为根据Wulff判据,垂直于哪 个方向的晶面表面能大,则该方向生长得快,效果 是降低总表面能。

金刚石是典型的原子晶体,其每个C原子都以 sp<sup>3</sup>键杂化轨道与4个C原子形成共价单键,组成正 四面体的排布,如图9(c)。C原子的排列具有高度的 对称性,每个C原子的周围均有4个原子排列在四面 体锥角的顶端,而四面体的每个顶角均为相邻的4 个四面体所共有。金刚石晶体中C-C原子间以共价 键相连,配位数为4,键间夹角为109°28′,每个C 原子与相邻的4个C原子距离相等。单晶金刚石(100) 表面每个C原子有两根悬挂键;而金刚石(111)表面 每个C原子只有一根悬挂键,如图9(a)、(b)所示,因 此,金刚石(100)面具有更高的活性。金刚石为复式 面心立方(fcc)结构,根据fcc的表面自由能公式(1),

$$\vec{\gamma}_{hkl} = \frac{2h+k}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{3E_b}{2d_0^2}$$
(1)

式中*h*, *k*, *l*为晶面指数; *E*<sub>b</sub>为键能; *d*<sub>0</sub>为键长。 可计算出(100)、(110)与(111)的表面自由能之比 为 $\gamma_{100}$ : $\gamma_{110}$ : $\gamma_{111}$ =1: $\frac{1}{\sqrt{2}}$ : $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ,说明金刚石(100)的活性 要高于金刚石(111)。



图 8 典型的金刚石形貌及对应的模型 Fig.8 Characteristic surface morphologies of diamond and the corresponding model



图 9 (a)Diamond(100)、(b)Diamond(111)和(c)C 的原子结构 Fig.9 Atomic structure of (a) diamond (100), (b) diamond (111) and (c) diamond

#### 2.3 薄膜的 XRD 分析

图10是硬质合金基体以及在其基体上以不同 进气方式沉积得到金刚石薄膜样品的X射线衍射分 析(XRD)。从中可知,在2θ约为43.8°、75.3°、91.5°、 119.5°和140.6°处出现衍射峰,符合金刚石的衍射规 律。在XRD图中,基体WC的峰值最强,远远大于 金刚石的衍射峰值,由于沉积时间比较短,处于形 核生长的初期,因此基体信号强于膜层物质的信 号。值得指出的是:在标准PDF卡片中,金刚石(220) 峰的2θ角为75.302°,WC(200)峰所对应的2θ角为 75.477°,二者只相差Δ=0.175°。图10中K峰所对应 的2θ值均位于75.302°~75.477°之间,因此,K峰是 金刚石(220)峰与WC(200)峰共同作用的体现。

不同的进气方式对金刚石各衍射峰强度有影 响,由图 10 可知,进气方式 A 的金刚石衍射峰最 强,进气方式 C 次之,进气方式 B 最弱,其中, 金刚石的(111)衍射强度最为明显,(220)峰因为 WC(200)峰的干扰使得该峰的变化难以判断。

表 2 列出了各个试样与 PDF 卡片中金刚石的 (111)、(311)、(400)和(331)峰强度值。金刚石的织 构可以参照 ASTM 给出的数据用 X 射线衍射强度 之间的比值来表征。比值偏离标准样品越大,则认 为织构特征越明显。采用(2)式可以更合理地半定量 (100)织构度 *R*<sup>[18]</sup>。

$$R_{(100)} = \left[\frac{I_{(400)}}{I_{(111)}} - 8\% / \frac{I_{0(400)}}{I_{0(111)}}\right] \times 100\%$$
(2)

*I*<sub>(400)</sub>和*I*<sub>(111)</sub>分别为(400)和(111)面的衍射强度, 8 %是PDF卡片给出的随机取向的多晶金刚石粉末 衍射*I*<sub>(400)</sub>与*I*<sub>0(111)</sub>的衍射强度比。显而易见,*R*值越 大,金刚石膜的织构性越强。

由表2可知,进气方式A时样品的I<sub>(111</sub>/I<sub>(311</sub>、 I<sub>(111</sub>/I<sub>(400)</sub>和I<sub>(111)</sub>/I<sub>(331</sub>)的值均高于其标准值,R<sub>(100)</sub>为 -6.93,说明得到的金刚石薄膜存在<sub>(111</sub>)织构。但方式 B和C中<sub>(100)</sub>面的强度明显增大,R<sub>(100)</sub>均为正值,所以 存在(100)织构,且方式B得到的(100)织构更明显。 XRD结果与图3和图8的SEM结果相吻合,方式B的 金刚石薄膜表面形貌为方形(100)面和三角形(111) 面,以方形(100)面为主;进气方式C下,金刚石薄 膜晶形显露面仍然为方形(100)面和三角形(111)面, 但以三角形(111)面为主。





Fig.10 X-Ray diffraction patterns of diamond films deposited on YG13 with (a) A (b) B (c) C intaking method

NO	<i>I</i> <sub>(111)</sub>	<i>I</i> <sub>(311)</sub>	I <sub>(400)</sub>	<i>I</i> <sub>(331)</sub>	$I_{(111)}/I_{(311)}$	$I_{(111)}/I_{(400)}$	$I_{(111)}/I_{(331)}$	<i>R</i> <sub>(100)</sub>
ASTM	100	16	8	16	6.25	12.50	6.25	0
А	401	35	30	43	11.46	13.37	9.33	-6.93
В	258	29	31	28	8.90	8.32	8.32	33.46
С	352	32	30	28	11.00	11.73	11.73	6.14

表 2 XRD 衍射峰数值表 2 Peak search report of XRD spe

## 3 结 论

(1)进气方式直接影响基体周围气氛的组成、 分布和密度,对金刚石薄膜的形核密度、晶体形貌、 生长织构有十分明显的影响。

(2)若甲烷和氢气均从上进气口通入,得到 的金刚石薄膜表面平整,颗粒细小,形核率最高; 若氢气从上进气口通入,甲烷从下进气口通入,得 到的金刚石颗粒尺寸增大,形核率降低,晶粒大多 为截顶八面体和十五面体;若甲烷和氢气均从下进 气口通入,得到的金刚石颗粒尺寸最大,约为1.5  $\mu$ m, 形核率最低,晶粒为截顶八面体和正二十面体,其 中正二十面体约达30 %。且所得金刚石的晶粒生长 参数多为1.5< $\alpha$ <3,  $\sqrt{3}/2 < r< \sqrt{3}$ 。

## 参考文献:

 Hideaki Itoh, Sung–Soo Lee, Kazuyoshi Sugiyama, et al. Adhesion improvement of diamond coating on silicon nitride substrate [J]. Surface and Coating Technology, 1999, 112: 199-203.

- Faure C, Hanni W, Julia Schmutz C, et al. Diamond– coated tools [J], Diamond and Related Materials, 1999, 8: 830-833.
- [3] 杨仕娥,马丙现,樊志琴,等.WC-Co硬质合金基体上金刚石薄膜的附着机理研究[J].真空与低温, 2004,10(1): 39-42.
- [4] Ma Z B, Wang J H, Wu Q C, et al. Adhesion improvement of diamond films on cemented carbides with copper implant layer [J]. Thin Solid Films, 2001, 390: 104-106.
- [5] 刘沙,易丹青,余志明,等.金刚石涂层硬质合金的研究动态[J].稀有金属与硬质合金,2000,2:53-57.
- [6] 陈志红,余志明,许向阳,等.甲烷浓度对金刚石
  薄膜织构的影响 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,2005, 146(2):21-24.
   (下转第46页)

(3) 微脱粘法表征碳纤维与胶粘剂基体界面 剪切强度平均提高幅度达 46 %。

(4) 经过高温氧化处理的碳纤维表面发生刻 蚀,表面粗糙度增加,表面生成含氧极性基团,这 些物理及化学状态变化有助于提高复合贴片中碳 纤维与胶粘剂基体间的界面结合强度;复合贴片中 添加纳米 SiO<sub>2</sub>可实现增韧效果,提高复合贴片修复 效果。

## 参考文献:

- [1] Nahas M N. Experimental investigation of fatigue of cracked aluminium specimens repaired with fibre composite patches [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1992, 11: 932-938.
- [2] 朱乃姝,马世宁,李长青,等.纳米 SiO2 对室温快固 胶粘剂耐热性的改性研究 [J].中国表面工程,2007, 20(1): 22-28.
- [3] Ng C B, Schadler L S, Siegel R W, et al. Synthesis and mechanical properties of TiO<sub>2</sub> – epoxy nanocomposites
   [J]. Nanostructured Materials. 1999, 12: 507-510.
- [4] 万怡灶,王玉林,周福刚,等.碳纤维表面处理对 C/PLA 复合材料界面粘结强度的影响(Ⅱ)[J].材料工 程,2000,7:17-23.
- [5] 赵立新,郑立允,魏效玲,等.碳纤维空气氧化处理 对聚合物基复合材料影响的机理[J].河北建筑科技 学院学报,2002,19(4):51-53.
- [6] Lee W H, Lee J G, Reucroft P J. XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) [J]. Applied Surface Science, 2001, 171: 136.
- [7] 张淑慧,梁国正,崔 红,等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性环氧树 脂胶粘剂的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2008, 6(17): 1-3.
- [8] 顾军渭,张广成,刘铁民,等.环氧树脂基纳米复合 材料制备的研究进展 [J].粘接,2005,26(4):43-45.
- [9] 张彦奇, 华幼卿. LLDPE/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的力学
  性能和光学性能研究 [J]. 高分子学报, 2003, 10 (5):
  683-687.

作者地址:北京市丰合区杜家坎 21 号 100072 装甲兵工程学院装备再制造工程系 Tel: (010) 6671 8477 E-mail: li\_chq@sohu.com (上接第 41 页)

工程

- [7] 王兵, 冉均国, 苟立.提高[100]织构金刚石薄膜相组 成纯度的工艺方法 [J].四川大学学报(工程科学 版), 2004, 36(4): 57-61.
- [8] 安希忠,张禹,刘国权,等. CVD 金刚石膜{100}取
  向在改进化学反应模型下生长的原子尺度模拟 [J].
  稀有金属材料与工程,2002,31(5):349-352.
- [9] Huang J T, Yeh W Y, Hwang J, et al. Bias enhanced nucleation and bias textured growth of diamond on silicon (100) in hot filament chemical vapor deposition [J], Thin Solid Films 1998, 315: 35-39.
- [10] Zhu H X, Mao W M, LV F X, et al. Effect of methane concentration on the residua stress in CVD free standing diamond films [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(1).
- [11] 魏秋平, 余志明, 马莉, 等. YG6 硼化综合处理后基 体温度对金刚石薄膜的影响 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(6): 29-34.
- [12] 魏秋平, 余志明, 马莉, 等. YG13 硼化处理后沉积 气压对金刚石薄膜的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 775-782.
- [13] 程小华. 金刚石薄膜的高速生长工艺研究 [D]. 西安: 西北大学, 2005.
- [14] 游小龙,余志明,吴迪,等. 钨丝直径和表面处理 对金刚石形核生长的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(Special): 176-179.
- [15] Jurgen B, Yehiam P. Study of morphological behavior of single diamond crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 209: 779-788.
- [16] Silva F, Bonnin X, Achard J, et al. Geometric modeling of homoepitaxial CVD diamond growth:I. The {100} {111} {110} {113} system [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310: 187-203.
- [17] 陈志红. 硬质合金基体/HFCVD 金刚石薄膜制备及 薄膜织构的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [18] Yu Z, Flodstrom A. Pressure. Dependence of growth mode of HFCVD diamond [J]. Diamond and Related Materials, 1997, 6: 81-84.

410083

作者地址: 长沙市中南大学材料学院 Tel: (0731) 8883 0335 E-mail: wqp0791@163.com