

热丝辐射距离与甲烷浓度对 CVD 金刚石薄膜的影响

魏秋平^{1,2}, 田孟昆¹, 马莉², 陈中¹, 刘培植¹, 余志明¹

(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: 以 H_2 和 CH_4 作为反应气体, 采用热丝化学气相沉积法(Hot filaments chemical vapor deposition, HFCVD), 在 WC-3%Co 条状平板上制备金刚石薄膜, 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、激光拉曼光谱(Raman)和洛氏硬度仪分析薄膜的形貌、结构、成分和附着性能, 研究热丝辐射距离和反应气体中甲烷的体积分数对金刚石薄膜的影响。结果表明: 热丝辐射距离和甲烷体积分数增加会使薄膜中金刚石相(sp^3 杂化)减少, 且热丝辐射距离和甲烷体积分数显著影响薄膜中 sp^2 杂化碳相的种类和含量。当热丝辐射距离约为 9~13 mm 时, 薄膜的成分和结构受热丝辐射距离变化的影响较小; 而在热丝辐射距离在 13~17 mm 范围内时, 薄膜的成分和结构受热丝辐射距离的影响较大。压痕测试表明在 WC-3%Co 硬质合金基体上沉积的金刚石薄膜与基体的附着性能良好。

关键词: 金刚石薄膜; 甲烷体积分数; 热丝辐射距离; 拉曼光谱; 热丝化学气相沉积

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2011)2-187-09

Effects of radiation distance of hot-filament and methane concentration on diamond films

WEI Qiu-ping^{1,2}, TIAN Meng-kun¹, MA Li², CHEN Zhong¹, LIU Pei-zhi¹, YU Zhi-ming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Diamond films were deposited on WC-3%Co substrates with different methane volume fraction by hot filaments chemical vapor deposition (HFCVD). The effects of the radiation distance of hot-filament and methane volume fraction on the morphology, structure and composition of diamond films grown by HFCVD and the adhesion of such films to substrate were studied. The surface and cross-section morphology of diamond films were observed by SEM, the structure of films was investigated using Laser Raman spectrum, and the adhesion of diamond film was characterized by Rockwell hardness tester. The results show that the content of sp^3 phase decreases with increasing the methane volume fraction or the radiation distance of hot-filament, and the species and the content of sp^2 phases strongly depend on the methane volume fraction and the radiation distance of hot-filament; the structures and the composition of diamond films change more remarkably at the hot-filaments radiation distances from 13 to 17 mm than that of from 9 to 13 mm, the Rockwell indentation test results show that the adhesion of diamond films to WC-3%Co cemented carbide is prominent.

Key words: diamond films; methane volume fraction; radiation distance of filament; Raman spectra; HFCVD

金刚石具有最高的硬度(10 000 HV)、最大的耐压强度(>110 GPa)以及最高的热导率(2 200 W/(m·K))和低的滑动摩擦因数(0.03)^[1-2]。在硬质合金工具表面制备金刚石涂层可显著提高工具的使用寿命和改善加工

性能, 其市场潜力巨大, 可用于加工非铁合金和硬脆非金属材料 (如陶瓷、石墨、纤维或颗粒增强塑料等)^[3]。采用化学气相沉积法(Chemical vapor deposition, CVD)将金刚石直接沉积在基体表面, 可

基金项目: 粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目(2008112048); 湖南省研究生创新基金资助项目(1343-74236000005); 中南大学贵重仪器开放共享基金资助项目(ZKJ2008001); 中南大学优秀博士论文扶持基金资助项目(2008yb015)

收稿日期: 2010-04-26; 修订日期: 2010-07-07

通讯作者: 余志明, 教授, 博士。电话: 0731-8830335; E-mail: zhiming@mail.csu.edu.cn

涂覆形状复杂的工具,且 CVD 金刚石涂层工具具有适用范围广、性价比高的优势^[4]。硬质合金刀具中的 Co 容易促使金刚石薄膜在化学气相沉积过程中在界面形成石墨,抑制金刚石的形核生长,从而降低薄膜的质量及其附着力,使得金刚石薄膜在切削力作用下很容易从基体上脱落,严重影响金刚石涂层刀具的切削性能^[5]。含 Co 量较低的 WC-3% Co(质量分数)是目前金刚石涂层硬质合金基体中膜基结合强度最高的,不需要进行苛刻的表面预处理便可制备附着性能良好的金刚石薄膜^[6]。低压合成金刚石的方法有很多,如热丝 CVD 法、微波等离子 CVD 法、直流等离子辅助 CVD 法等。与后 2 种方法相比,热丝 CVD 法设备简单,能连续稳定地工作,可制备大面积金刚石膜,具有较大的工业化应用前景。

薄膜成分影响薄膜的性能,拉曼光谱是测试碳材料结构的有力工具,但用来测试金刚石薄膜中某些组分至今仍存在激烈的争论,如 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 峰到底是不是纳米金刚石峰引起了全世界范围内的争论^[7-10]。此外,在实验研究中,基体多为平行于热丝放置的平板试样,然而实际工业生产中,试样多为不规则形状,沉积面不可能都处于同一平面^[11-13]。有报道指出,基体位置的变化引起沉积温度、含碳基团的种类和浓度以及氢原子浓度的改变,从而影响金刚石的形核和生长过程,最终影响金刚石膜的均匀性^[14]。因此,本文作者采取比常规实验研究更接近实际生产的基体倾斜放置方式,以 H_2 和四烷为反应气体,采用多丝 HFCVD 系统,在条状硬质合金基体上制备金刚石薄膜,利用激光拉曼光谱、场发射扫描电镜和洛氏硬度计研究热

丝辐射距离和甲烷体积分数对 CVD 金刚石膜结构形貌和附着性能的影响,以期在更接近实际生产的条件下找到沉积高质量金刚石薄膜的工艺参数,为国内 HFCVD 金刚石膜涂层硬质合金工具的工业化生产提供参考;考察金刚石薄膜沉积中甲烷体积分数、热丝辐射距离的变化对拉曼峰的影响,为进一步探究沉积参数对薄膜中金刚石相与非金刚石相组分的影响提供实验参考。

1 实验

选用尺寸为 $16\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的 WC-3%Co (Co 含量为质量分数)条状硬质合金作为基体。首先利用混合稀酸溶液($\varphi(\text{HNO}_3):\varphi(\text{HCl}):\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4):\varphi(\text{H}_2\text{O})=1:1:1:50$)对基体表面进行 3min 净化处理;然后用 Murakami 试剂($10\text{ g K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 10\text{ g KOH} + 100\text{ mL H}_2\text{O}$)进行 10 min 的腐蚀 WC 处理,再在 96% H_2SO_4 与 96% H_2O_2 的混合液($\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4):\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=3:10$)中腐蚀 30 s 进行脱 Co 处理;随后,将基体样品浸泡于微细金刚石粉(粒度 $<500\text{ nm}$) 丙酮溶液中超声振荡 20 min,再分别浸泡于蒸馏水和无水酒精中超声波振荡清洗 1~2 min,最后烘干备用。按图 1 所示将基体倾斜放置,采用多螺旋丝 HFCVD 系统在基体表面沉积金刚石薄膜,选用纯度均为 99.999% 的 H_2 和 CH_4 的混合气体作为反应气体,沉积工艺参数如表 1 所列。

采用 Sirion200 场发射扫描电镜和 KYKY-2800 扫描电镜观察金刚石薄膜的表面形貌和压痕形貌,观测

表 1 金刚石薄膜沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters of diamond thin film

Filament temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Filament to substrate distance/mm	Substrate temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Gas pressure/Pa	$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	Reaction time/min
$2\,200 \pm 100$	9 ± 1	$740 \sim 880$	4.0×10^3	1~5	180

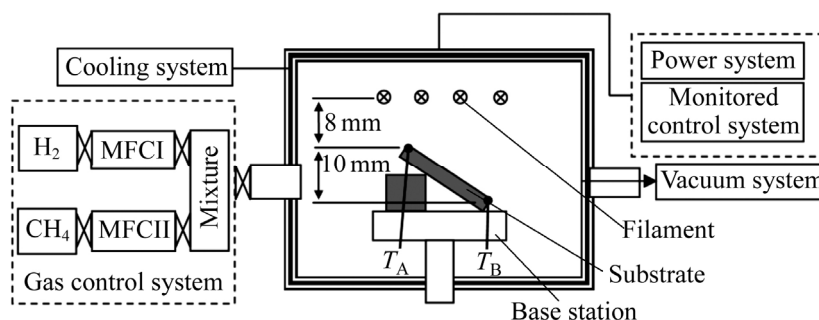


图 1 反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of HFCVD reactor

点 a、b、c 离热丝的距离分别为 9、13 和 17 mm。采用 Horiba Jobin Yvon Lab RAM HR800 多波长激光拉曼光谱仪对金刚石膜的成分和结构进行分析, 其光源为波长 488 nm 的 Ar⁺离子激光, 衍射光栅为 1800 lines/mm, 观测点 a、a'、b、b'、c 离热丝的距离分别为 9、11、13、15 和 17 mm。入射激光斑点的分辨率小于 2 μm 。HFCVD 金刚石的附着性能采用压痕法进行评估, 所用圆锥体金刚石压头的顶角为 $120^\circ \pm 20'$, 顶端球面半径为 (0.2 ± 0.01) mm, 所用载荷为 588 N, 加载时间 20 s。

2 结果与讨论

2.1 热丝辐射距离对金刚石薄膜的影响

热丝辐射距离对薄膜的结构有着重要的影响, 图 2 所示为反应气体中 CH₄ 体积分数为 1% 时, 基体表面 a、b、c 点的金刚石膜 SEM 形貌。从图中可见, 热丝

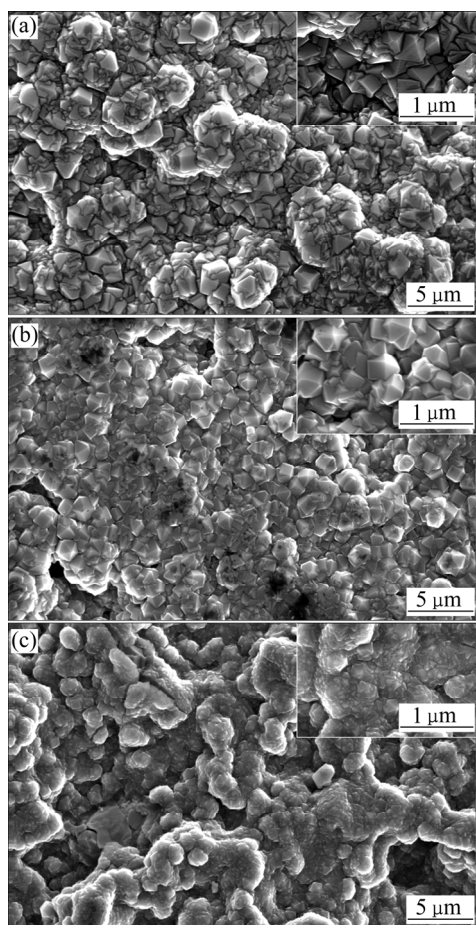


图 2 CH₄ 体积分数为 1% 时, a、b、c 点金刚石膜的 SEM 形貌

Fig.2 Surface morphologies of various areas of sample deposited in 1% CH₄

辐射距离为 9 mm 的 a 点金刚石颗粒棱角分明, 刻面清晰; 热丝辐射距离增加到 13 mm 时, b 点晶形与 a 点差别不大; 热丝辐射距离进一步增至 17 mm 时, c 点金刚石颗粒尺寸明显下降, 且二次形核明显, 金刚石颗粒晶形较差。从 SEM 照片不足以得出金刚石薄膜组分变化规律, 图 3 所示为 CH₄ 体积分数为 1% 时

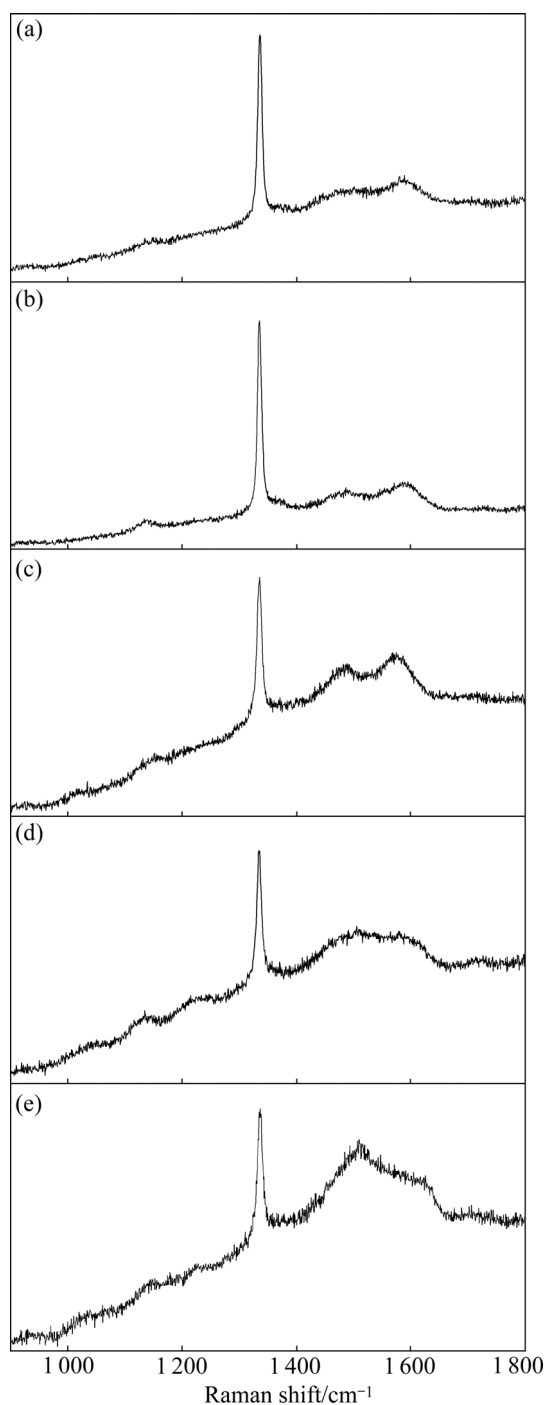


图 3 CH₄ 体积分数为 1% 时

a、a'、b、b'、c 点金刚石膜的激光拉曼光谱

Fig.3 Raman spectras of various areas of sample deposited in 1% CH₄

金刚石膜的拉曼光谱。从中可知, 条状试样各个区域在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 附近均出现了 1 个非常尖锐的金刚石特征峰, 在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近出现石墨的 G 特征峰和 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近出现石墨的 D 特征峰。当热丝辐射距离为 9 mm 时, $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 金刚石峰非常尖锐, 这表明金刚石薄膜质量良好, 纯度较高, 且在 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处存在非金刚石峰, 两处的峰强度都较低, $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 峰略低于 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 峰, 如图 3(a)。 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰常常被一些学者称为纳米金刚石的特征峰, 但也有不少人提出相反的意见, 他们认为 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 峰的出现通常是伴随着 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 峰出现。剑桥大学学者 Ferrari 认为 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 是反聚乙炔(transpolyacetylene)的 ν_1 和 ν_3 模式, 源自反聚乙炔的 $\text{C}=\text{C}$ 键伸展和扭动模式的贡献^[15]。本文采用 Ferrari 等的研究结果将 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 均归属为反聚乙炔的拉曼散射峰。热丝辐射距离增至 11 mm 时, $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的金刚石峰无明显变化, $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 的反聚乙炔峰强度略微增加, 且 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 出现了另一个不明显的小峰, 如图 3(b)所示。当热丝辐射距离继续增大至 13 mm 时, $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 附近的金刚石峰强度有所下降, 而 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近非金刚石相的峰强增加, 并且 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 的峰强增加得较快, 如图 3(c)所示。随着热丝辐射距离进一步增加, 金刚石峰强度略有下降, 而 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 的峰强显著增加, 最终超过 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 的峰强, 其他峰没有明显变化, 如图 3(d)、(e)所示。

当反应气体中的 CH_4 体积分数增加至 2% 时, 薄膜表面形貌变化规律与 CH_4 体积分数为 1% 的类似, 如图 4 所示。由此说明随着热丝辐射距离增加, 金刚石薄膜的生长速率不断下降, 薄膜厚度不断减小, 如图 5 所示。

当 CH_4 的体积分数增至 3% 时, 金刚石薄膜形貌如图 6 所示。与 CH_4 体积分数为 1% 和 2% 时相比, 金刚石膜形貌发生很大变化: 表面形貌为球状团簇状, 球状团簇晶粒细小, 难以分辨; 随着热丝辐射距离增加, 球状团簇的尺寸减小, 凹坑量增加。图 7 所示为 CH_4 体积分数为 3% 时金刚石膜的激光拉曼谱, 所得拉曼谱为多峰的叠加表现, 通过对数据进行洛伦茨多峰拟合后可将各峰从叠加峰分离出来(图 7 的粗糙曲线为原始数据, 平滑曲线为拟合数据)。从经过洛伦茨多峰拟合后的 Raman 特征谱可知: 当热丝辐射距离为 9 mm 时, 金刚石特征峰强度较 CH_4 体积分数为 1% 时弱了很多, 金刚石成分含量下降, 石墨 D 峰($1\,350\text{ cm}^{-1}$)、G 峰($1\,580\text{ cm}^{-1}$)大幅增加, 而反聚乙炔的 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 峰最高, 如图 7(a)所示; 热丝辐射距离增加至 13 mm 时, $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的金刚石峰峰强略有下降, 其他各峰变化不明显, 如图 7(b)所示; 热丝辐射距离进一步增至 17 mm 时, 金刚石峰显著下降, 表明薄膜中金刚石的含量减少, 如图 7(c)所示。当甲烷体积分数增加至 4% 时, 所得金刚石薄膜的表面 SEM 形貌和 Raman 特性均与甲烷体积分数为 3% 的十分相似。

当 CH_4 体积分数增加至 5% 时, 因为形核率增加, 导致薄膜比 CH_4 体积分数为 3% 时更致密, 如图 8(a)所示。b 点与 a 点形貌变化不大, 而在 c 点处, 薄膜出现凹坑, 致密度下降, 如图 8(c)所示。图 9 所示为 CH_4 体积分数为 5% 时金刚石膜的激光拉曼光谱。从图中可知, 在 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 处的峰不明显, 在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 左右处出现了金刚石的特征峰, $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近分别出现了石墨的 D 模和 G 模, $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 峰强略小于 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 的峰。随热丝辐射距离增加, $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 峰及金刚石特征峰强度略微下降, 石墨 D 模和 G 模变化较小, 如图 9(a)~(c)所示。

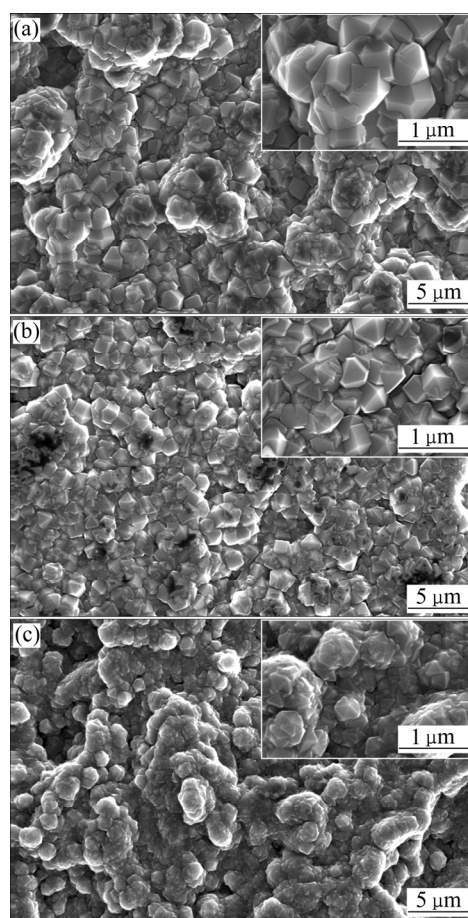


图 4 甲烷体积分数为 2% 时, a、b、c 点金刚石膜的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of various areas of sample deposited on 2% CH_4

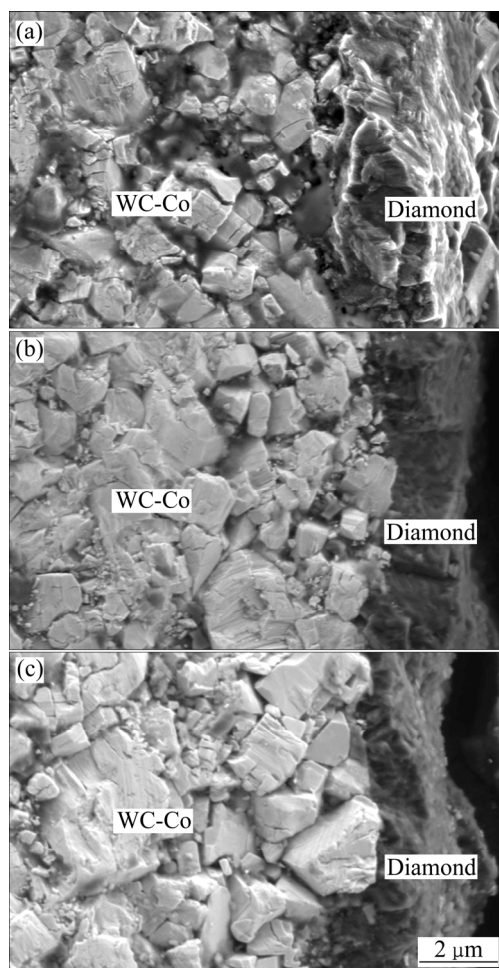


图 5 CH_4 体积分数为 2% 时,
a、b、c 点金刚石膜的截面形貌

Fig.5 Cross-section morphologies of various areas of
sample deposited 2% CH_4

而当热丝辐射距离进一步增加, 金刚石峰和 1480 cm^{-1} 峰显著下降, 并且自 b' 点处开始, 1480 cm^{-1} 峰大幅降低, 1580 cm^{-1} 石墨 G 峰突然增强, 如图 9(d)、(f) 所示。从拉曼光谱可知, CH_4 体积分数为 5% 时, 近热丝辐射距离处 1140 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 对应的反聚乙炔的含量较多; 随着热丝辐射距离增加, 金刚石成分减少, 石墨相成分变化较小, 仅在 c 点处石墨的 D (1350 cm^{-1}) 和 G (1580 cm^{-1}) 峰均十分尖锐, 但 1140 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 所对应的反聚乙炔相均有所减少。

以上结果与分析表明, 在热丝辐射距离为 9~13 mm, 反应气体中 CH_4 的体积分数为 1%~5% 条件下, 热丝辐射距离对金刚石薄膜形貌影响较小, 薄膜的结构变化连续、缓慢, 没有随热丝辐射距离和甲烷体积分数的变化发生突变。但是随着热丝辐射距离进一步增加至 13~17 mm 时, 金刚石晶粒尺寸明显减小, 薄

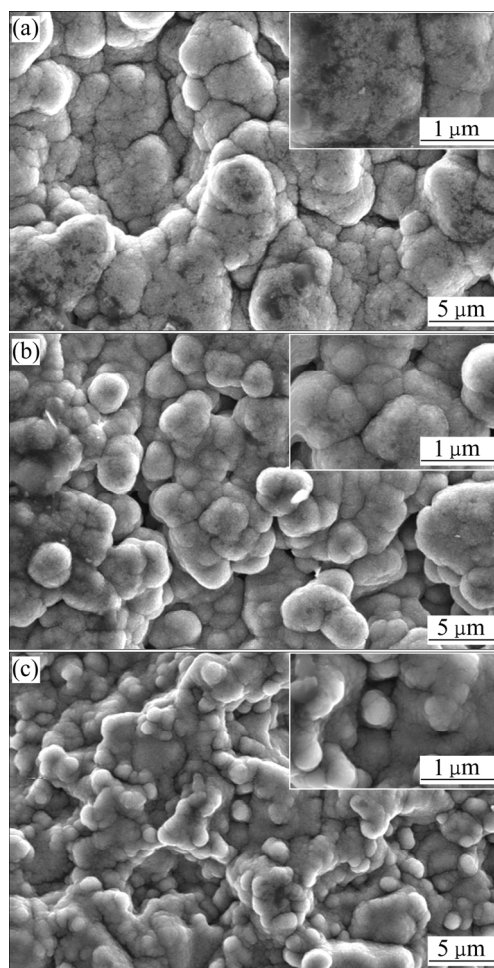


图 6 CH_4 体积分数 3% 时 a、b、c 点金刚石膜的 SEM 形貌

Fig.6 Surface morphologies of various areas of
sample deposited 3% CH_4

膜致密度下降, 各类峰对应的非金刚石相增加、金刚石峰显著下降。在热丝辐射距离较大的区间内薄膜致密度下降这一现象可以利用薄膜岛状生长理论解释^[16]: 当岛分布达到临界状态时, 大尺寸的岛迅速合并导致形成连通网络结构, 网络里包含大量空洞, 生长最后阶段是沉积物缓慢填充空洞的过程。c 点薄膜致密度显著下降可能是岛生长最后阶段沉积物的量不充足, 凹坑未被全部填充以形成连续致密的膜。a 点与 b 点之间金刚石薄膜的形貌、结构变化明显比 b 点和 c 点之间小, 这种热丝辐射距离所引起的非线性变化可由热丝辐射衰减和基体温度梯度变化共同作用来解释。由于气体间的反应是 1 个裂解与组合的动态平衡过程, 当热丝辐射距离过大时, 热丝辐射的温度较低, 裂解气体的重新组合加快, 使得 c 点的形核与生长同时受到限制, 表现为晶粒细小, 凹坑明显增加, 致密度下降, 结构变化较快。

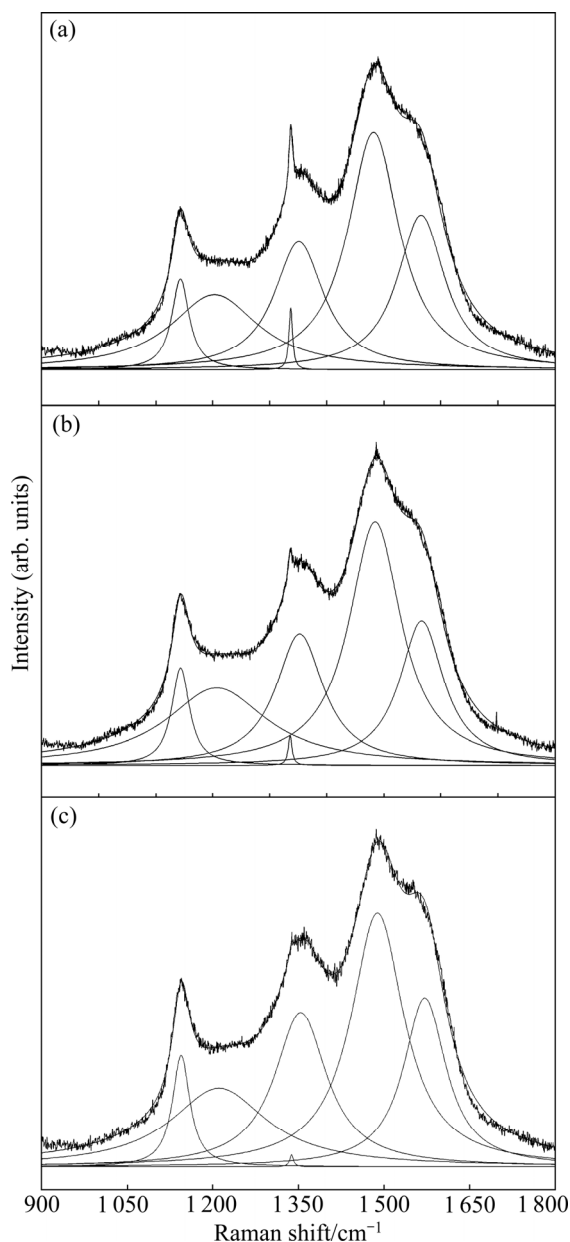


图 7 (a), (b), (c) 分别为 CH_4 的体积分数为 3% 时
a、b、c 点金刚石膜的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectras of a, b, c point areas of
sample deposited 3% CH_4

2.2 甲烷体积分数对金刚石薄膜的影响

反应气体中甲烷体积分数对薄膜的相组成有着十分显著的影响:

1) 就薄膜中金刚石相而言, 在低甲烷体积分数条件下, 金刚石峰尖锐、强度很高, 而随着甲烷体积分数从 1% 增加到 3% 和 5%, 金刚石特征峰强度逐渐下降(见图 3、图 7 和图 9)。

2) 甲烷体积分数对 1150 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 处反聚乙炔特征峰的影响规律为: 在甲烷体积分数为 1%

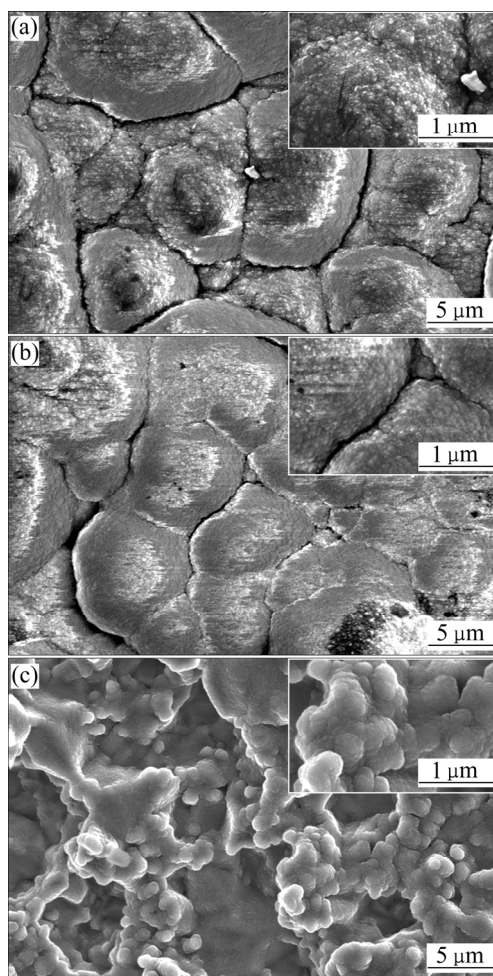


图 8 甲烷体积分数为 5% 时

a、b、c 点金刚石膜的表面 SEM 形貌

Fig.8 Surface morphologies of a, b, c point areas of
sample deposited 5% CH_4

时(见图 3), 1480 cm^{-1} 峰的强度随着热丝辐射距离的增加由很弱逐渐增强到超过 1580 cm^{-1} 处的峰; 当甲烷体积分数增至 3% 时(见图 7), 1140 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 处反聚乙炔的特征峰强度很高, 热丝辐射距离对两峰的强度影响不大; 而当甲烷体积分数增加到 5% 时(见图 9), 1140 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 处反聚乙炔的特征峰强度随着热丝辐射距离增加而不断减少。高甲烷体积分数下, 1140 cm^{-1} 处的拉曼特征峰变化规律与 1480 cm^{-1} 峰非常相似; 低甲烷体积分数下 1150 cm^{-1} 峰不明显, 甲烷体积分数为 3% 时该峰强度最大, 而甲烷体积分数为 5% 时该峰又减小。

3) 在低甲烷体积分数下石墨的 D 峰和 G 峰峰强都不高, 在甲烷体积分数为 1% 时甚至没有出现明显的 D 峰。而甲烷体积分数较高时, D 峰与 G 峰强度都较高, 并且除了高甲烷体积分数(5%)、热丝辐射距离

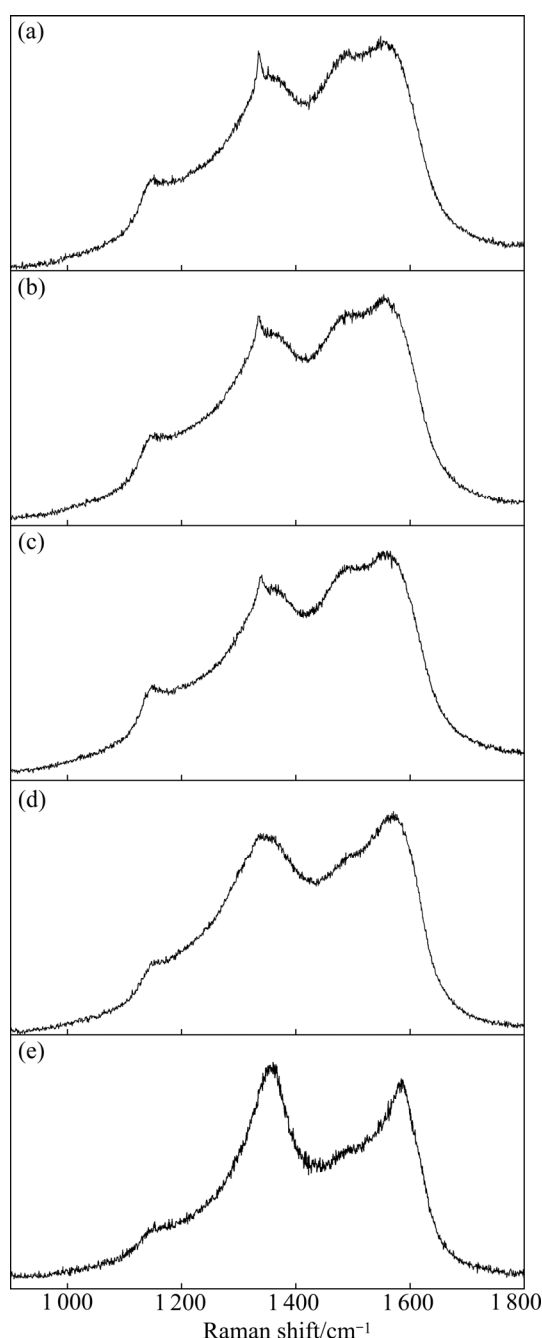


图 9 (a)~(e)分别为 5% CH₄ 下
测试点 a、a'、b、b'、c 点的拉曼光谱

Fig.9 Raman spectras of a, a', b, b' and c point areas of
sample deposited 5% CH₄

大时(17 mm)G 峰突然增加之外, D 峰都比 G 峰低。

甲烷体积分数对金刚石的粒度和晶形有着重要的影响: 与甲烷体积分数为 3%相比, 甲烷体积分数为 1%和 2%时金刚石晶粒尺寸较大、晶形完整, 并且甲烷体积分数为 3%的样品中, 大量细晶团簇明显, 出现‘菜花状’形貌(见图 2、图 4 和图 6)。这是因为甲烷体积分数提高使得金刚石的形核密度增加, 密集

核竞相长大, 抑制金刚石晶粒的自由长大, 导致粒径下降, 并且由于金刚石晶核上 CH 基团的沉积速度大于吸附的碳氢基团在金刚石表面的迁移速度, 导致部分碳氢基团偏聚, 二次形核严重; 过高的甲烷体积分数使得表面反应和形核过快, 晶粒生长时相互挤压吞噬, 从而损害金刚石的结构完整性, 并且过高的甲烷体积分数意味着活性 H 原子浓度降低, 活性 H 原子对 sp² 相的刻蚀作用下降, 影响含碳基团脱氢形成 sp³ 金刚石结构, 使 sp² 相大量夹杂于金刚石晶体之间, 使得金刚石晶形变差。

2.3 金刚石薄膜的附着力

图 10 所示为甲烷体积分数为 1%~5%时 WC-3%Co 硬质合金基体表面金刚石薄膜的典型压痕 SEM 形貌。在甲烷体积分数为 1%和 2%时, 所得金刚石薄膜 a 区的压痕形貌与图 10(a)相似, 出现了少量裂纹, 但无任何剥落现象, 而 b 区和 c 区裂纹更为细小, 与图 10(b)相似。当甲烷体积分数增加至 3%和 4%时, 所得金刚石薄膜压痕的裂纹不明显, 且随热丝辐射距离变化, 薄膜压痕变化不明显, 所得压痕形貌与图 10(c)相似。当甲烷体积分数增加至 5%时, 所得薄膜受压后出现少量细小的裂纹, 与图 10(b)相似。实验结果表明: 甲烷体积分数为 1%~5%时沉积的金刚石薄膜经压痕测试后, 薄膜并没有从基体上剥离或出现鼓泡现象, 而是通过产生裂纹来释放应力, 薄膜非常牢靠地附着在基体上。由于硬度测试载荷为 588 N, 在加载过程中 WC-3%Co 硬质合金必然破坏开裂。如果金刚石薄膜附着力较差, 薄膜便会随基体裂纹而剥离脱落; 如果金刚石薄膜附着力较好, 作为超硬膜则会随基体一起开裂释放应力。硬质合金中的 Co 含量是决定金刚石薄膜与基体结合强度的关键因素。WC-3%Co 合金中的含 Co 量比富 Co 的硬质合金 WC-6%Co、WC-10%Co、WC-13%Co 要低很多, 在化学处理过程中, 高含 Co 量的硬质合金必然受到的化学侵蚀时间较长, 腐蚀厚度也更深, 所以容易破坏基体表面的完整性, 导致基体疏松; 另外, 金刚石薄膜沉积在高温下(600~1 000 °C)进行, 基体中空位平衡浓度随温度升高而增加, 高温下 Co 原子容易通过扩散到达基体表面, 而 Co 原子的存在将抑制金刚石的形核, 促进石墨相的形成, 大量 Co 原子的存在会使金刚石薄膜质量下降, 导致膜-基结合性能下降^[6]。因此, WC-3%Co 硬质合金的低 Co 含量是金刚石薄膜与基体在整个热丝范围内(9~17 mm)结合强度优良的主要原因之一。

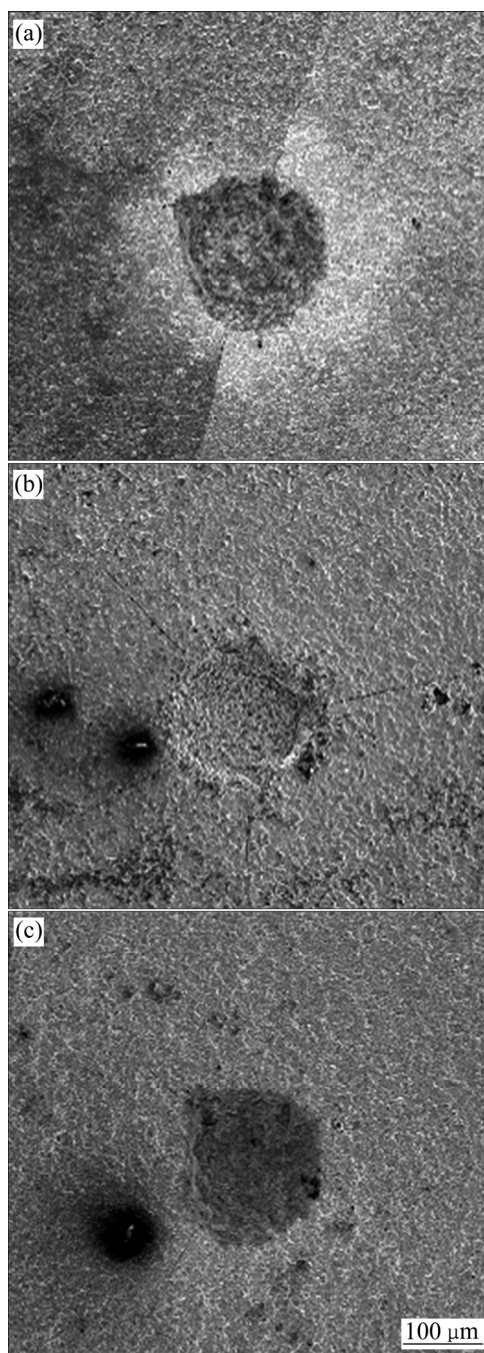


图 10 甲烷体积分数为 1%~5% 时所得金刚石薄膜表面 a, b, c 点的典型压痕 SEM 形貌

Fig.10 SEM images of the indentation crack morphology for diamond coating at 1%~5% methane concentration

3 结论

1) 在同一甲烷体积分数下, 随着热丝辐射距离增加, 金刚石薄膜生长速率减小, 薄膜中的金刚石成分减少, 非金刚石成分增加。当热丝-基体距离在 9~13 mm 范围内时, 薄膜形貌、组成和结构受热丝辐射距

离的影响较小; 而当热丝与基体的距离在 13~17 mm 范围内时, 薄膜的各项特性受热丝辐射距离的影响较大。

2) 在同一热丝辐射距离下, 随着反应气体中甲烷体积分数增加, 薄膜中金刚石成分减少, 非金刚石成分增加, 且薄膜中非金刚石成分的种类变化明显。热丝与基体的距离在 9~17 mm 范围内时: 当甲烷体积分数为 1%~2% 时, 薄膜以金刚石相为主, 晶粒粗大, 晶形清晰, 随着热丝辐射距离增加有少量非金刚石相出现, $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处的石墨 G 峰增加最为明显, 晶粒尺寸大幅下降; 当甲烷体积分数为 3%~4% 时, 所得晶粒尺寸为纳米尺度, 随着热丝辐射距离增加金刚石相迅速减少, 非金刚石相种类和含量变化不明显; 当甲烷体积分数为 5% 时, 所得金刚石晶粒尺寸仍为纳米尺度, 随着热丝辐射距离增加金刚石相迅速减少, $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处石墨 D 峰有明显增强, $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处的石墨 G 峰变化不明显, $1\,480\text{ cm}^{-1}$ 处拉曼特征峰不断降低。在 1%~5% 甲烷体积分数范围内所得金刚石薄膜的附着性能良好。

REFERENCES

- [1] TAHER M A, SCHMIDT W F, BROWN W D, et al. Effect of methane concentration on mechanical properties of HFCVD diamond-coated cemented carbide tool inserts [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87(part 2): 678-685.
- [2] KIDALOV S V, SHAKHOV F M, VUL Y A. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds [J]. Diamond & Related Materials, 2007, 16(12): 2063-2066.
- [3] POLINI R, BRAVI F, MATTEI, et al. Effect of WC grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on WC-Co cemented carbide [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(2): 242-248.
- [4] MAY P W. Diamond thin films: A 21st-century material [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, 2000, 358(1766): 473-495.
- [5] POLINI R. Chemically vapour deposited diamond coatings on cemented tungsten carbides: Substrate pretreatments, adhesion and cutting performance [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(1): 4-13.
- [6] 魏秋平, 余志明, 马莉, 等. 化学脱钴对硬质合金沉积金刚石薄膜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1070-1081. WEI Qiu-ping, YU Zhi-ming, MA Li, et al. Effects of chemical surface pretreatments on diamond coatings on cemented tungsten carbide substrate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1070-1081.
- [7] SHAMSA M, GHOSH S, CALIZO I, et al. Thermal conductivity

- of nitrogenated ultrananocrystalline diamond films on silicon [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(8): 083538.
- [8] ARENAL R, MONTAGNAC G, BRUNO P, et al. Multiwavelength Raman spectroscopy of diamond nanowires present in n-type ultrananocrystalline films [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(24): 245316.
- [9] XIAO X, SHELDON B W, KOTHARI A K, et al. Intrinsic stress evolution in nanocrystalline diamond thin films with deposition temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(13): 131908.
- [10] JEEDIGUNTA S, XU Z Q, HIRAI M, et al. Effects of plasma treatments on the nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films [J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(12): 1994–1997.
- [11] GENG C L, TANG W Z, HEI L F, et al. Fracture strength of two-step pretreated and diamond coated cemented carbide microdrills [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2007, 25(2): 159–165.
- [12] ZHANG Z M, SHEN H S, SUN F H, et al. Fabrication and application of chemical vapor deposition diamond-coated drawing dies [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(1): 33–38.
- [13] SARANGI S K, CHATTOPADHYAY A, CHATTOPADHYAY A K. Effect of pretreatment methods and chamber pressure on morphology, quality and adhesion of HFCVD diamond coating on cemented carbide inserts [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(13): 3721–3733.
- [14] 苟立, 刘炼, 冉均国, 等. 大面积金刚石薄膜的均匀性[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2007, 39(2): 103–106.
- GOU Li, LIU Lian, RAN Jun-guo, et al. Uniformity of diamond film on substrate with large area [J]. *Journal of Si-Chuan University: Engineering Science Edition*, 2007, 39(2): 103–106.
- [15] FERRARI C, ROBERTSON J. Origin of the $1\ 150\text{ cm}^{-1}$ Raman mode in nanocrystalline diamond [J]. *Physical Review*, 2001, 63(12): 121405.
- [16] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 142–183.
- ZHENG Wei-tao. *Thin Films Materials and Technologies* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 142–183.
- [17] 徐锋, 左敦稳, 卢文壮, 等. 纳米金刚石薄膜的微结构和残余应力[J]. *金属学报*, 2008, 44(1): 74–78.
- XU Feng, ZUO Dun-wen, LU Wen-zhuang, et al. Microstructure and residual stress in nanocrystalline diamond film [J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2008, 44(1): 74–78.
- [18] 黄元盛, 罗承萍, 邱万奇. 化学气相沉积金刚石薄膜的晶体缺陷和杂质[J]. *中国表面工程*, 2004(1): 5–9.
- HUANG Yuan-sheng, LOU Cheng-ping, QIU Wan-qi. Crystal defects and impurities of CVD diamond films [J]. *China Surface Engineering*, 2008(1): 74–78.
- [19] 弗洛伊德, 苏雷什. 薄膜材料: 应力、缺陷和表面演化[M]. 卢磊, 译. 北京: 科学出版社, 2007: 49–67.
- FREUND L B, SURESH S. *Thin film materials: Stress, defect formation, and surface evolution* [M]. LU Lei, transl. Beijing: Science Press, 2007: 49–67.
- [20] 方亮, 王万录, 陈星明, 等. 用拉曼波谱分析金刚石膜的内应力[J]. *重庆大学学报: 自然科学版*, 1999, 22(5): 79–84.
- FANG Liang, WANG Wan-lu, CHEN Xing-ming, et al. Analysis on internal stress in Polycrystalline diamond films measured by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition*, 1999, 22(5): 79–84.
- [21] AGER J W, DRORY M D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(4): 2601–2607.
- [22] SEIN H, AHMED W, JACKSON M, et al. Performance and characterisation of CVD diamond coated, sintered diamond and WC-Co cutting tools for dental and micromachining applications [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447/448: 455–461.
- [23] FAN Qi-hua, FERNANDES A, PEREIRA E, et al. Evaluation of biaxial stress in diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(2/3/4/5): 645–650.

(编辑 汤金芝)