

退火和氧化性酸处理对 HFCVD 法制备 金刚石薄膜质量的影响

翟 豪¹, 龙 芬¹, 余志明^{1,2}, 王 健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 H₂ 和 CH₄ 为反应气源, 采用热丝化学气相沉积法(hot filament chemical vapor deposition 缩写 HFCVD), 于不同温度下, 在金属 Mo 表面上制备金刚石薄膜, 并分别对薄膜进行退火和氧化性酸处理。采用场发射扫描电镜(FESEM)、拉曼光谱(Raman)及物相分析(XRD), 研究沉积温度与后处理工艺对薄膜质量和薄膜表面内应力的影响。结果表明, 在 700 °C 下沉积的薄膜晶型良好, 晶粒尺寸大且均匀, 平均粒径为 0.5 μm, 薄膜中存在 2.72 GPa 的压应力; 该薄膜在氢气气氛中退火后质量得到提升, 金刚石的 Raman 特征峰强与石墨的 Raman 特征峰强的比值从 2.780 0 上升至 4.451 6, 薄膜中无定型碳和石墨成分的总含量(质量分数)下降 37.6%; 采用过氧化氢氧化处理后, 薄膜中无定型碳和石墨的总含量(质量分数)下降 26.8%, 薄膜中 69.0%~73.0%(质量分数)的 trans-PA 被氧化处理掉, 热应力得到释放。

关键词:钼; 氢气气氛退火; 氧化性酸处理; 化学气相沉积

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2013)4-539-7

Effects of annealing and oxidizing acid treatment on quality of diamond film fabricated by chemical vapor deposition method

ZHAI Hao¹, LONG Fen¹, YU Zhi-ming^{1,2}, WANG Jian¹

- (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: Using H₂ and CH₄ as reaction gas source, the diamond film was prepared on Mo substrate under different temperatures by hot filament chemical vapor deposition method (HFCVD). The morphology, quality properties of post-treatment process were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), Raman spectrometer system (RS) and X-ray diffraction. The results indicate that the film with good crystal form, bigger and homogeneous grains with average grain size of 0.5 μm can be obtained under 700 °C depositing; the residual stress is 2.72 GPa; after annealing in a hydrogen atmosphere, Raman peaks intensity ratio of diamond and graphite increases from 2.780 0 to 4.451 6, the relative content of sp² carbon decreases by 37.6%(mass fraction), which shows film quality enhancement; the content of sp² carbon decreases by 26.8% and 69.0% ~73.0% of trans-PA is removed after H₂O₂(aq) treatment, and the thermal stress is released.

Key words: molybdenum; hydrogen atmosphere annealing; oxidizing acid treatment; CVD

金刚石具有优异的力学性能^[1], 维氏硬度达到 100 GPa, 相对硬度是碳化硅的 3~4 倍; 不易与强酸碱发生作用, 具有良好的化学稳定性; 但金刚石薄膜是

1 种具有较宽禁带的半导体材料($E_g = 5.5 \text{ eV}$)^[2], 单晶金刚石在室温下电阻率达 $10^{13} \Omega$, 导电性较差。然而目前通过热丝化学气相沉积法(hot filament chemical

基金项目: 粉末冶金国家重点实验室开放基金重点项目(20110933K)

收稿日期: 2012-11-05; 修订日期: 2013-04-15

通讯作者: 余志明, 教授, 博士。电话: 0731-88830335; E-mail: zhiming@csu.edu.cn

vapor deposition (HFCVD)制备的未掺杂金刚石薄膜具有一定的导电性,在SEM下有较高的二次电子产额,无须喷镀碳或金等来增强其导电性,就能获得较好的SEM图像衬度和景深。对于这种现象,部分学者认为这是由于HFCVD金刚石薄膜有缺陷,晶界处碳的 sp^2 非金刚石相起载流子通道的作用;也有学者认为^[3],在金刚石表面碳发生重构形成空间群为 $I4_32(O^8)$ 的K4结构 sp^2 碳晶体,并基于第一性原理密度泛函理论计算其结构,预测其具有金属特性,但并没有用现有的检测手段验证其存在。目前,很多学者^[4]对于用HFCVD法制备适应不同性能要求的金刚石薄膜的工艺参数作了较系统的研究,认为薄膜中不同程度的存在石墨等非金刚石相,薄膜内部存在较大的压应力;Ferrari等研究了真空退火后金刚石薄膜的物相含量以及薄膜质量变化,发现真空退火后石墨等非金刚石相含量有一定的减少,内应力有一定的释放,薄膜质量适量提高。

为进一步减少影响薄膜质量的石墨和可能存在的反式聚乙炔(TPA)^[5]等非金刚石相,本文作者采用氢气气氛退火和酸性氧化的方法对HFCVD法制备的金刚石薄膜进行后续处理。其理论依据是氢气在灯丝(钨丝)产生的高温(2 000 以上)作用下激发、分解离化后产生氢原子。氢原子对 sp^2 碳的刻蚀能力远远大于对 sp^3 碳的刻蚀能力,使石墨等 sp^2 碳变成碳氢活性基团或者碳氢化合物,也能稳定金刚石表面的悬空键,防止表面石墨化。由于反式聚乙炔中的碳键并非饱和,所以较容易被氧化,而过氧化氢是1种强氧化剂,且发生氧化还原反应后产物为水和氧气。

本实验在金属Mo基体表面沉积金刚石薄膜,由于在金刚石的形核和生长过程中,碳向Mo基体内扩散而导致基体表面首先形成一层 Mo_2C 。碳化物界面层的形成改善了膜基间的匹配,从而增强金刚石薄膜在基体上的附着力^[6]。因而金刚石薄膜在Mo基体上具有较其他金属基体更强的附着力。在采用HFCVD法制备金刚石薄膜时,基体温度是影响金刚石膜质量的关键因素之一^[7],基体温度过高或者过低均易生成石墨等 sp^2 相。本研究采用热丝化学气相沉积方法,以 CH_4 和 H_2 的混合气体作为反应气体,在金属钼基体上沉积金刚石薄膜,研究基体温度对薄膜质量的影响,并对质量最好的金刚石薄膜分别在氢气气氛中进行退火处理以及在酸性过氧化氢中进行氧化处理。研究退火后金刚石相与 sp^2 相含量的变化,以及对颇具争议的反式聚乙炔相进行研究和分析,以指导制定合

适的后处理工艺,为气相沉积金刚石薄膜应用的发展奠定基础。

1 实验

1.1 金刚石薄膜的制备

选用尺寸为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.15\text{ mm}$ 的金属Mo为基体,先用金相砂纸研磨至表面呈镜面无划痕,然后将其置于金刚石粉(粒度250 nm)的丙酮悬浊液中,超声震荡20 min^[8]。

采用HFCVD法在金属Mo基体表面制备金刚石薄膜。沉积参数列于表1。所用设备为瑞典进口的超高真空热丝化学气相沉积系统^[9],极限真空度达 10^{-5} Pa 。所用的气源为氢气(H_2)和甲烷(CH_4),纯度均为99.99%。

表1 金刚石薄膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of diamond film on Mo substrates

Filament temperature/	Filament power/W	Filament substrate separation/mm	Substrate temperature/
$2\ 200 \pm 50$	250.5	9 ± 1	650, 700, 750
Gas pressure/kPa	Total gas flow rate/($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$)	$V(CH_4)/V(H_2)$	Reaction time/min
3.5	100	3%	60

1.2 薄膜的退火和氧化性酸处理

1.2.1 在氢气气氛下退火

在沉积室通入氢气,将薄膜样品放入沉积室内,在氢气气氛下对薄膜进行退火处理。表2所列为退火工艺参数,采用与气相沉积金刚石薄膜时相同的压强和

表2 HFCVD金刚石薄膜在氢气气氛下退火的工艺参数

Table 2 Parameters of hydrogen atmosphere annealing of HFCVDed diamond film

Filament temperature/	Filament power/W	Filament substrate separation/mm	
$2\ 200 \pm 50$	250.5	9 ± 1	
Annealing temperature/	H_2 pressure/kPa	H_2 flow rate/($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$)	Annealing time/min
650, 700	3.5	100	30

灯丝电流。退火时, 由于与沉积薄膜的气氛不同, 灯丝在退火过程中重新达到平衡, 灯丝电压下降至 16.7 V。

1.2.2 氧化性酸处理

用 30%(质量分数)的过氧化氢溶液配制双氧水 30 mL。将金刚石薄膜样品用去离子水洗净后, 在双氧水中浸没, 超声震荡 8 min, 再用去离子水洗净, 吹干, 不留水渍。

1.3 性能表征

采用 Sirion200 场发射扫描电镜观察金刚石薄膜的表面形貌。采用 Horiba Jobin Yvon Lab RAM HR800 多波长激光拉曼仪对金刚石薄膜进行分析, 所用激光为 Ar 离子激光, 波长为 488 nm, 功率为 10 mW。

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对金刚石薄膜的影响

2.1.1 对薄膜形貌的影响

图 1 所示为不同温度下沉积的金刚石薄膜表面 SEM 形貌(20 000 倍)。由图可见, 薄膜的连续性和致密性均较好, 形核率较高; 随沉积温度升高, 金刚石晶粒尺寸增大; 部分晶粒呈现(111)面的特征取向, 有明显的孪晶结构。沉积温度为 750 °C 时, 由于氢原子更易脱附基体表面^[10], 总吸附量减少, 膜表面的悬空键增多, 部分晶粒迅速长大, 抑制附近其他晶粒的长大, 因而金刚石薄膜的均匀性有一定程度下降。

2.1.2 对薄膜物相的影响

图 2 所示为不同温度下沉积的金刚石薄膜的拉曼光谱。由于 Mo 基体平整度等的因素引起 Raman 谱线的基线漂移, 用 Labspac 插值拟合扣除基线漂移的基底, 并标出 Raman 峰位。

由图 2 可见不同温度下沉积的金刚石薄膜, 在 $1\ 337\ \text{cm}^{-1}$ 附近的金刚石特征峰均非常尖锐, 表明薄膜的品质较好, 但在 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 附近的非金刚石碳相馒头峰表明金刚石的晶界附近存在石墨相和其它非 sp^3 键的杂质相。 $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$ 峰来源于有机共轭高聚物—反式聚乙炔(TPA), 但有学者认为是源自纳米金刚石^[11]。在较高基体温度(700 和 750 °C)下沉积的薄膜在 $1\ 337\ \text{cm}^{-1}$ 处的金刚石特征峰较强, 说明得到了很好的金刚石结构, 尤其是基体温度为 700

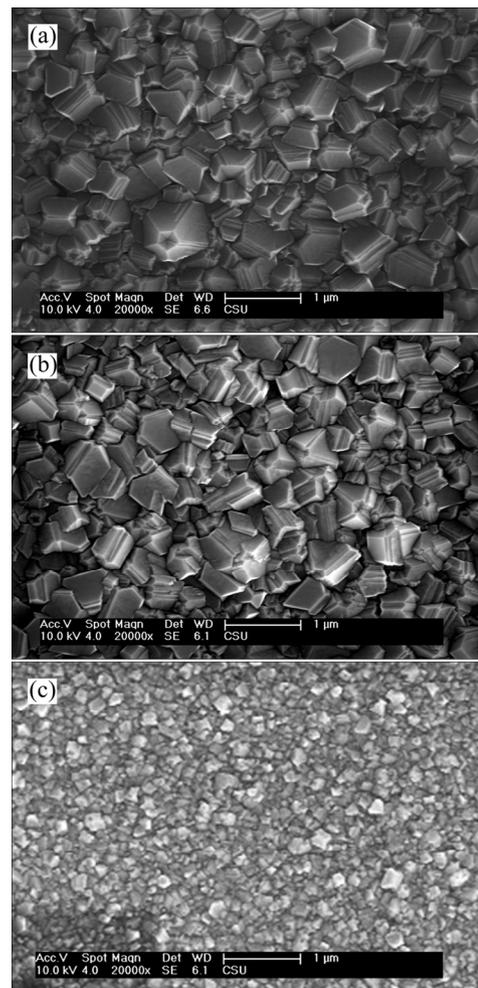


图 1 不同温度下沉积的金刚石薄膜的 SEM 形貌
Fig.1 Surface morphologies of diamond films deposited at different substrate temperatures
(a)—750 °C ;(b)—700 °C ;(c)—650 °C

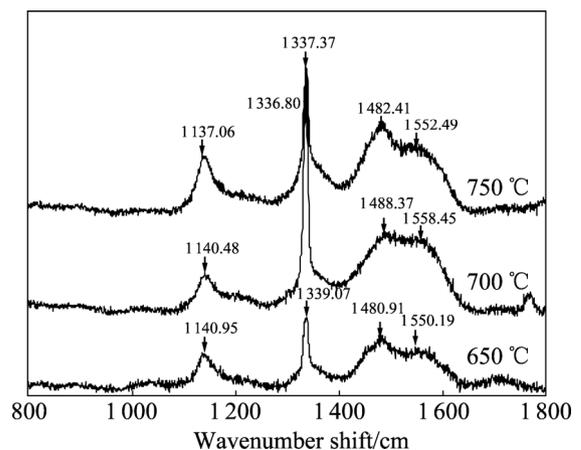


图 2 不同温度下沉积的金刚石薄膜的 Raman 光谱
Fig.2 Raman spectras of diamond films deposited at different substrate temperatures
(a)—750 °C ;(b)—700 °C ;(c)—650 °C

时,在 1 140、1 480 和 1 550 cm^{-1} 等处的杂质相峰较低,金刚石峰最尖锐,在此温度下沉积的金刚石薄膜质量最好。

在 3 种不同的基体温度下,金刚石特征峰均相对于 1 332 cm^{-1} 向右偏移,三重简并 F_{2g} 的一阶 Raman 峰保持简并并向高频率方向移动,说明薄膜中存在一定的静压应力。

金刚石薄膜中的残余应力和单、双声子散射机制的关系^[12]分别为:

单声子:

$$\sigma = -1.08(\omega_s - \omega_0) \quad (1)$$

双声子:

$$\sigma = -0.384(\omega_d - \omega_0) \quad (2)$$

由于单声子和双声子对金刚石薄膜中残余应力贡献相当,故将式(1)与式(2)算术平均,得到金刚石薄膜中残余应力的近似计算公式为^[13]: $\sigma = -0.567(\omega_m - \omega_0)$ 。式中: $\omega_0 = 1\,332\text{ cm}^{-1}$,为天然金刚石的 Raman 特征峰对应的波数; ω_s 为光谱中金刚石薄膜单声子态拉曼散射对应的波数; ω_d 为双声子态对应的波数。计算出薄膜中存在的压应力为 2.72 GPa。

2.2 沉积后处理对金刚石薄膜的影响

2.2.1 薄膜的形貌

由图1和2可知,气相沉积金刚石薄膜中可能存在石墨、无定形碳、有机共轭高聚物等杂质,且薄膜中存在较强的压应力。对质量较好的薄膜样品(700 沉积温度),分别在650和700 下进行氢气氛下退火以及氧化性酸处理,处理后的薄膜形貌如图3所示。

从图3可看出,700 温度下沉积的金刚石薄膜晶粒表面平整、光滑;SEM 图像的衬度分明,晶型轮廓、晶棱清晰,景深大。薄膜在 650 和 700 氢气氛下退火后,由于金刚石晶粒棱角处的化学势较高,容易被活性氢原子刻蚀^[14],所以晶体晶棱钝化。SEM 图像的衬度大大下降,景深下降。经过过氧化氢溶液氧化处理后,晶粒尺寸无明显变化,晶体晶棱略有钝化,SEM 图像的衬度无明显下降,晶型轮廓也较氢气氛退火处理的清晰,图像立体感略有下降。说明过氧化氢溶液的处理对石墨以及无定形碳的影响不是很大。

2.2.2 薄膜的 Raman 光谱

用 LabRAM-HR 型激光 Raman 光谱仪配套的

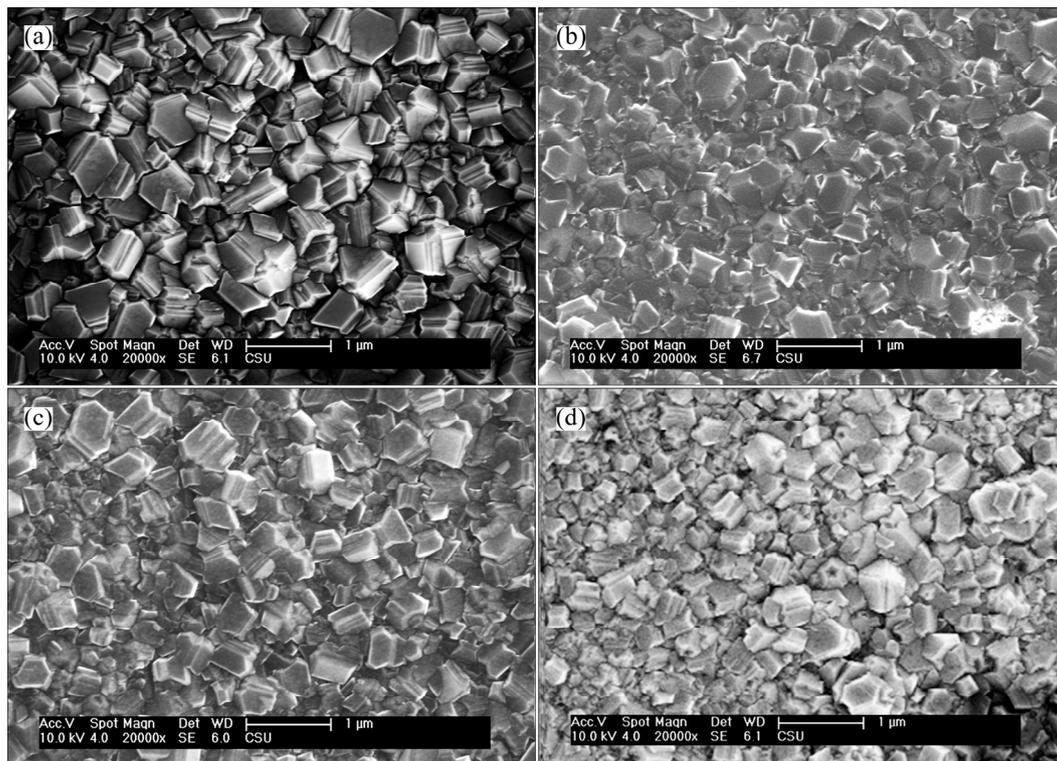


图3 700 下沉积的金刚石薄膜经后处理的 SEM 形貌

Fig.3 SEM surface morphologies of diamond films deposited at 700 °C and experienced different post-processing (a)—Untreated; (b)—Hydrogen atmosphere annealing at 650 °C; (c)—Hydrogen atmosphere annealing at 750 °C; (d)— $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ treatment

Raman 谱线处理软件 Labspac 进行 Raman 谱线样条曲线插值拟合, 扣除基线漂移的背底。气相沉积金刚石薄膜的 Raman 谱线由 1 332 cm^{-1} 附近金刚石的一阶 Raman 谱线、1 140 cm^{-1} 和 1 480 cm^{-1} 附近反式聚乙烯特征谱线、1 200 cm^{-1} 附近金刚石声子态密度的最大位置、1 350 cm^{-1} 无定形碳的 D 模以及 1 550 cm^{-1} 无定形碳的 G 模所组成^[15]。因此定量分析须对金刚石薄膜经过退火、过氧化氢溶液处理后的谱线进行洛伦兹分峰, 如图 4 所示。对图 4 中各分峰的峰位和峰强进行测定, 结果列于表 3。

由表 3 可知, 金刚石的一阶 Raman 相对峰强 (Peak3) 在退火前是 1 226.0, 退火后峰强是 988.7, 过氧化氢处理后峰强是 870.9, 峰强差别较大。金刚石的一阶 Raman 模式是具有 F_{2g} 对称性的三重简并 TO(X) 声子^{[11]223-224}, 在各向同性的金刚石晶体中, 它们是由 1 个方向传播的纵模(单态)和 2 个简并的横模(双态)组成, 从而使得金刚石不同晶面的 Raman 散射偏振程度

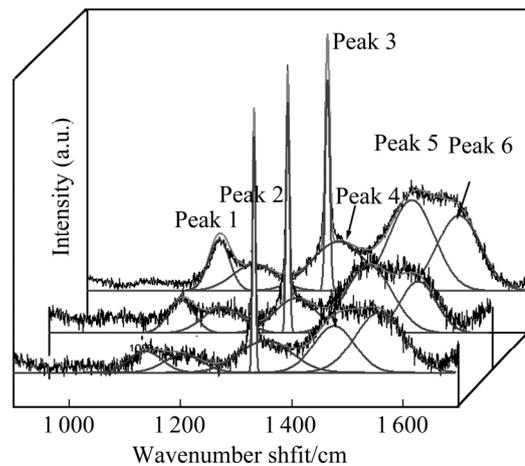


图 4 氢气气氛下退火及氧化性酸处理后金刚薄膜的 Raman 谱线拟合分峰图

Fig.4 Raman spectras of diamond films at different post-processing

- (a)—Untreated; (b)—Annealing at 650 in H₂ atmosphere;
- (c)—H₂O₂(aq) treatment

表 3 金刚石薄膜及其经过处理后的 Raman 谱线经拟合分峰的峰位及峰强
Table 3 Wavenumber shift and peak intensity of Raman spectra of diamond films under different post-processing using Acq method

	Wavenumber shift/ cm^{-1}	Source	Intensity, $I/(\text{a.u.})$	
Without post-processing	Peak1	1 140.5	Trans-PA	312.0
	Peak2	1 204.4	Amorphous sp^3 carbon	150.6
	Peak3	1 336.8	Polycrystalline diamond	1226.0
	Peak4	1 356.1	Graphite D band	275.1
	Peak5	1 489.5	Trans-PA	527.3
	Peak6	1 568.3	Graphite G band	441.0
$I(\text{peak3})/I(\text{peak6})$		2.780 0		
Annealing under 650 H_2 atmosphere	Peak1	1 139.1	Trans-PA	164.0
	Peak2	1 214.4	Amorphous sp^3 carbon	109.9
	Peak3	1 336.8	Polycrystalline diamond	988.7
	Peak4	1 350.1	Graphite D band	154.0
	Peak5	1 482.1	Trans-PA	300.4
	Peak6	1 568.5	Graphite G band	
$I(\text{peak3})/I(\text{peak6})$		4.451 6		
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	Peak1	1 137.2	Trans-PA	84.3
	Peak2	1 204.4	Amorphous sp^3 carbon	68.1
	Peak3	1 332.1	polycrystalline diamond	870.9
	Peak4	1 345.1	Graphite D band	130.5
	Peak5	1 474.3	Trans-PA	165.5
	Peak6	1 565.6	Graphite G band	227.8
$I(\text{peak3})/I(\text{peak6})$		3.819 1		

相差很大,比如金刚石的(100)面的散射就是强烈偏振的。晶体金刚石显示了偏振依赖性,而非金刚石的 Raman 散射几乎是偏振的,所以,在晶体附近观察到的差异是由于 Raman 光谱的取向依赖性,而非样品本身的空间不均匀性。

金刚石的峰强 $I(\text{peak3})$ 与杂质(无定型碳、石墨)的峰强 $I(\text{peak6})$ 之比 $I(\text{peak3})/I(\text{peak6})$ 为 2.780 0, 650

氢气气氛退火后峰强比 $I(\text{peak3})/I(\text{peak6})$ 为 4.451 6, sp^2 相杂质峰的峰强下降 37.6%, 活性氢原子对石墨 sp^2 键的刻蚀作用较明显,使得在 Raman 峰上 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 处石墨峰强有一定程度下降;金刚石特征峰在退火后仍然位于 $1\ 336.8\ \text{cm}^{-1}$,表明薄膜中的内应力并没有得到改善和消除。

过氧化氢处理后峰强比 $I(\text{peak3})/I(\text{peak6})$ 为 3.819 1, sp^2 相杂质峰峰强下降 26.8%,显示经过处理后金刚石薄膜质量有较大程度的提升;而且金刚石特征峰从 $1\ 336.8\ \text{cm}^{-1}$ 处回到 $1\ 332.1\ \text{cm}^{-1}$ 处,表明薄膜表面的应力得到释放。

从图 4 和表 3 可知,金刚石薄膜经过过氧化氢溶液氧化处理后, $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 处的 Raman 峰峰强分别下降 73.0%和 69.0%。位于 $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$ 处的 Raman 峰曾被认为是体金刚石拉曼峰受尺寸限制效应影响下移的结果,从而把它作为用 CVD 方法长成纳米晶金刚石的判据,很多研究者都采用了这种指认;也有研究者通过实验,推测、并指认此峰和相随谱峰 $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 来源于反式聚乙炔的振动模。而从图 4 中发现,经过强氧化剂过氧化氢溶液的氧化处理后,这 2 个峰的峰强同时减弱和消失,也表明 $1\ 140$ 和 $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 处的 Raman 峰是同源的,且产生这 2 个 Raman 峰的物质的抗氧化性能较差,而具有单双键交替结构的反式聚乙炔则正是具有非常容易被氧化的化学性质。

因此在过氧化氢溶液处理后的金刚石薄膜中,反式聚乙炔等杂质含量大大降低,且处理后金刚石薄膜内部的压应力完全释放,而且在电镜下观察,发现其对金刚石形貌和晶体质量无明显影响。因此,用过氧化氢处理 HFCVD 金刚石薄膜可以改善薄膜质量,对薄膜的杂质有较好的处理效果,69.0%~73.0%(质量分数)的 trans-PA 被氧化处理掉,而且释放了因薄膜和基体热膨胀系数不同而在薄膜和基体中产生的内应力。

3 结论

1) 采用热丝化学气相沉积法制备金刚石薄膜,沉

积温度对薄膜的形貌和质量有较大影响:随沉积基体温度升高,晶粒尺寸增大;650 下沉积的金刚石形貌及质量相对较差;在 700 下沉积的金刚石晶型良好,晶粒尺寸大且均匀,平均粒径在 $0.5\ \mu\text{m}$, Raman 光谱中特征峰尖锐,杂质峰相对较低,薄膜质量最好;在不同沉积温度下,金刚石薄膜中均存在 2.72 GPa 的压应力。

2) 在氢气气氛中对金刚石薄膜进行退火处理,对薄膜的形貌和质量有较大影响:薄膜中无定型碳和石墨成分的总含量(质量分数)下降 37.6%,薄膜质量有一定程度的提升。

3) 过氧化氢氧化处理对金刚石薄膜质量有较大影响:其 Raman 特征峰明显下降,薄膜中 69.0%~73.0%(质量分数)的 trans-PA 被氧化处理掉;晶粒尺寸无明显变化;SEM 图像的衬度、景深无明显下降;薄膜内部的压应力得到缓解、释放;薄膜质量有一定程度的提升。

REFERENCES

- [1] 顾长志, 金曾孙. 金刚石膜的性质、应用及国内外研究现状[J]. 功能材料, 1997, 28(3): 232-236.
GU Chang-zhi, JIN Zeng-sun. Domestic and foreign research of the properties and application of the diamond film[J]. Functional Materials, 1997, 28(3): 232-236.
- [2] 力衡, 黄运添, 郑海淘, 等. 薄膜技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 121-122.
LI Heng, HUANG Yun-tian, ZHENG Hai-tao, et al. Thin Film Technology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 121-122.
- [3] ITOH M, KOTANI M, NAITO H. New metallic carbon crystal[J]. Physical Hysical Review Letters, 2009, 102(5): 102-103.
- [4] WU X, YU Z, YOU X, et al. Characterization of diamond films deposited on Re substrate by magnetic field-assisted hot filament chemical vapor deposition[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(6): 2117-2120.
- [5] FERRARI A C, ROBERTSON J. Origin of the $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ Raman mode in nanocrystalline diamond[J]. Physical Review B, 2009, 151(18): 2-3.
- [6] LIYA R L, WILLIAM W R. Diamond film deposition by chemical vapor transport[J]. Acta Astronautica, 2012, 48(23): 129-144.
- [7] JAMES, MORAY A C, LANGFORD S R. Resonance enhanced multiphoton ionization probing of H atoms and CH_3 radicals in a hot filament chemical vapour deposition reactor[J]. Thin Solid

- Films, 2000, 68(10): 169-175.
- [8] 王 婷. HFCVD 金刚石薄膜在 Mo 基体上的形核生长研究[D]. 城市名: 学校名, 2007: 页码.
WANG Ting. Nucleation and growth of HFCVD diamond films on Mo substrate[D]. 2007:
- [9] 吕返修, 戴达煌. 金刚石与金刚石薄膜[M]//李金桂. 现代表面工程设计手册. 北京: 国防工业出版社, 2000: 515-520.
LÜ Fan-xiu, DAI Da-huang. Diamond and Diamond Film[M]// LI Jin-gui. Surface Engineering Design Manual. Beijing: National Defense Industry Press, 2000: 515-520.
- [10] WANG W L, LIAO K J, FANG L. Analysis of diamond nucleation on molybdenum by biased hot filament chemical vapor deposition[J]. Diamond and Related Materials. 2001, 10(5): 383-387.
- [11] 安德里亚·费拉里, 约翰·罗伯逊. 碳材料的拉曼光谱[M]. 谭平恒, 李峰, 成会明, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007: 253-255.
- FERRARI A C. Raman Spectroscopy in Carbons[M]. Tan Ping-heng, LI Feng, CHENG Hui-ming, trans. Beijing: Aviation Industry Press, 2007: 253-255.
- [12] FREUND L B, SURESH S. Thin Film Materials[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003: 56-57.
- [13] SEIN H, AHMED W, JACKSON M, et al. Stress distribution in diamond films grown on cemented WC-Co dentalburs using modified hot-filament CVD [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 163/164(10): 196-202.
- [14] SMITH J A, CAMERON E, ASHFOLDA M N R. On the mechanism of CH₃ radical formation in hot filament activated CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ gas mixtures[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3/7): 358-363.
- [15] KNIGHT D S, WHITE W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy[J]. Journal of Material Research, 1989, 4(2): 385-393.

(编辑 汤金芝)