

金刚石厚膜的晶界对耐磨性的影响*

姜志刚¹ 冯玉玲² 纪红¹ 郑涛² 杨传经¹ 李博¹ 金曾孙¹

1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130012
2. 长春理工大学物理系 长春 130022

摘要 用直流辉光等离子体化学气相沉积制备金刚石厚膜,用氢的微波等离子体对其抛光截面进行刻蚀,研究了晶界对金刚石厚膜耐磨性的影响。结果表明:在金刚石膜的生长过程中,随着甲烷流量的增加,金刚石膜的晶界从纵向排列为主过渡到网状结构,晶粒内部缺陷逐渐增加,杂质、空洞主要分布于晶界处。金刚石膜的磨损比随着晶界密度、宽度、杂质含量及晶粒内部缺陷的增加而下降。晶界是杂质、空洞主要富集区,是影响金刚石厚膜耐磨性的主要因素。

关键词 无机非金属材料, 金刚石厚膜, 等离子体刻蚀, 晶界, 耐磨性

分类号 O613

文章编号 1005-3093(2006)03-0255-04

Investigation on grain boundaries and related abrasability of diamond thick films

JIANG Zhigang¹ FENG Yuling² JI Hong¹ ZHENG Tao² YANG Chuanjing¹
LI Bo¹ JIN Zengsun^{1**}

1. National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012

2. Department of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022

* Supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) No.2002AA325090. Manuscript received June 22, 2005; in revised form April 10, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0431)5168879, E-mail: diamond@mail.jlu.edu.cn

ABSTRACT The polished cross-section of the diamond thick films deposited by direct current glow discharge plasma was etched by hydrogen microwave plasma and the influence of grain boundaries on the abrasability was investigated. The results show that the non-diamond impurities and the holes normally appears along the grain boundaries, and at high (low) methane flow rate corresponding to the constant hydrogen flow rate, the films consist of high (low) density of grain boundaries with netted texture (along the growth direction). The abrasability is reduced abruptly due to the formation of grain boundaries which consist of abundant impurities and holes.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, diamond thick films, plasma etch, grain boundary, abrasability

金刚石膜具有优异的物理化学性能,在航空航天、电子、机械等领域有广阔的应用前景^[1]。人们研究了金刚石薄膜生长初期或生长面上的特性及微结构,包括基底材料的选择,成核特性^[2]、外延生长^[3,4]、高取向生长^[5]、晶粒形貌、晶粒尺寸、掺杂对生长面的影响^[6]、杂质成分和分布^[7,8],以及生长过程中的二次成核、柱状生长和孪晶现象^[9]等。对于多晶金刚石膜,其微结构对厚膜性能的影响是研究者关注的重点之一^[10,11]。由于晶界处的原子

存在悬键以及杂质的晶界偏析^[12],金刚石膜的晶界对其光学、热学、电学等性能有明显的影响^[13~15]。但是,金刚石厚膜截面晶界形貌还没有得到直接观测和深入地研究。本文研究金刚石膜的截面晶界的特点及其对耐磨性能的影响。

1 实验方法

以氢气(纯度:99.98%)和甲烷(纯度:99.99%)为原料气体,使用直流热阴极辉光等离子体化学气相沉积设备^[16,17]在直径50 mm的钼基片上沉积金刚石膜。实验条件列于表1,甲烷流量分别为2 sccm、4 sccm、6 sccm和8 sccm。制备出的金刚石厚膜样品厚度在0.5 mm以上,编号分别为1#、2#、3#、4#。

* 国家八六三计划新材料领域 2002AA325090 资助项目。

2005年6月22日收到初稿;2006年4月10日收到修改稿。

本文联系人:金曾孙,教授

表 1 金刚石膜制备条件

Table 1 Growth condition of diamond thick film

Hydrogen flow rate /sccm	Methane flow rate /sccm	Gas pressure /kPa	Interelectrode space /mm	DC discharge current /A
200	2~8	17.3	32	9
Substrate temperature /°C	Cathode temperature /°C	Substrate diameter /mm	Cathode diameter /mm	
1000	900	50	70	

用 YAG 激光器把金刚石厚膜切割成尺寸为 2 mm × 10 mm 的条状样品, 用金刚石砂轮对其截面做镜面抛光, 置于微波等离子体发生器中, 抽真空至 2 Pa, 通氢气至 4 kPa, 加载微波等离子体, 放电功率 400 W, 样品温度 850 °C, 刻蚀时间 8 h.

用 JS71-1 型工具磨床测试金刚石厚膜的磨耗比, 砂轮的型号为 GC80#NV₁100×16×20, 测试过程中进给压力为 100 g. M_s 表示砂轮磨耗量, M_j 表示待测物的磨耗量, 磨耗比为 $E = M_s(g)/M_j(g)$.

在 X-650 型扫描电子显微镜下观测金刚石厚膜的截面晶界形貌; 用英国 Renishaw-inVia 型共聚焦激光拉曼光谱仪测试金刚石膜的拉曼光谱, 测试时激光斑点打在金刚石膜表面上的晶粒与晶粒的连接处.

2 结果与讨论

2.1 金刚石膜的品质及未经处理截面形貌

从图 1 可以看出, 4 个样品在 1332 cm^{-1} 附近有金刚石特征散射峰, 而在 1580 cm^{-1} 附近的非金刚石碳的特征峰随着甲烷流量的增加而变得逐渐明显. 这表明, 随着甲烷流量的增加, 金刚石膜晶界处的杂质含量增加, 金刚石膜的品质下降.

图 2 表明, 截面的纹络以纵向为主, 说明金刚石膜的生长是柱状生长^[18]. 但是, 在这个照片中不能清晰地观察到晶界和缺陷.

2.2 金刚石厚膜的截面晶界特征

氢原子对金刚石、石墨、非晶碳都有不同的刻蚀作用, 非金刚石碳相和杂质更容易被刻蚀^[19]. 从图 3 可清晰地观察到金刚石厚膜的截面晶界形貌. 低甲烷流量的金刚石膜截面的晶界纹络主要沿着生长方向排列, 说明晶粒的纵向尺寸(在生长方向的尺寸)大于横向尺寸, 金刚石膜具有柱状生长特性; 金刚石膜截面的晶界有分枝, 分枝意味着有些晶粒的生长受到抑制而停止生长, 同时存在二次成核现象. 高甲烷流量的 3#、4# 样品的截面晶界密度明显增加, 晶界纹络呈现网状结构, 金刚石膜似乎由晶粒堆砌而成.

在抛光刻蚀的截面上可观察到被刻蚀的斑点(图

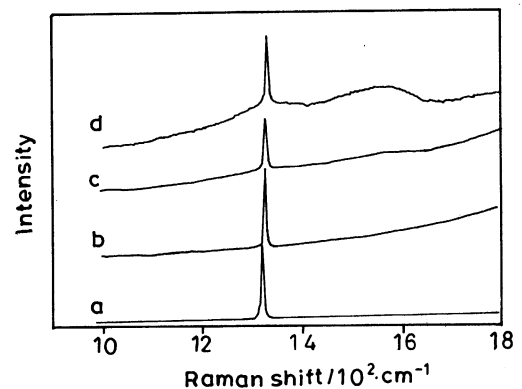


图 1 使用不同甲烷流量制备的金刚石膜的拉曼光谱
Fig.1 Raman spectra of diamond thick films under different methane flow rates (a) 2 sccm, (b) 4 sccm, (c) 6 sccm, (d) 8 sccm

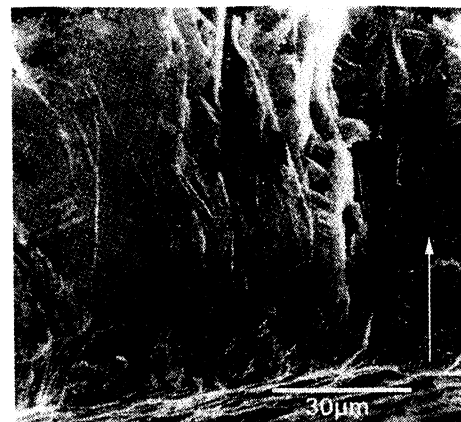


图 2 未经处理的金刚石膜截面 SEM 照片

Fig.2 SEM micrograph of the untreated cross section of diamond thick films (the arrow expresses the growth direction)

3a 中的 A), 这些斑点主要位于晶界和晶界分枝的节点上, 说明金刚石厚膜在生长过程中, 在二次成核处或晶界中集聚较多的杂质或者存在没有被填满的空

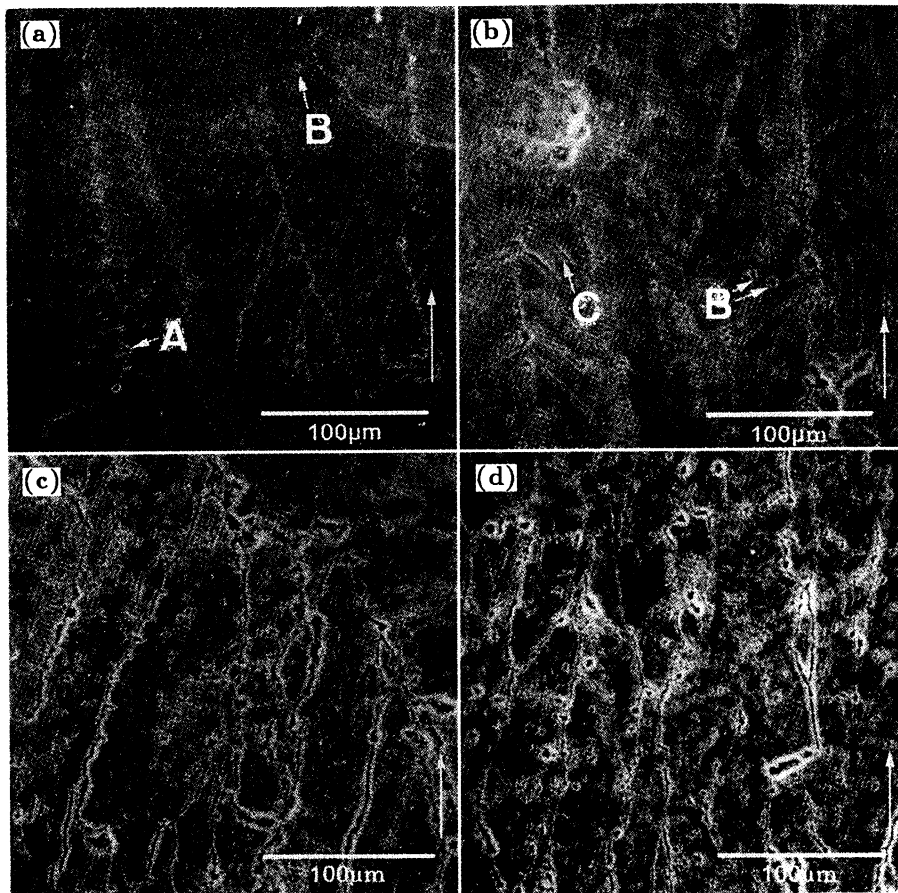


图3 金刚石膜截面抛光、刻蚀后的 SEM 形貌

Fig.3 SEM micrographs of the diamond thick films' cross section with polishing and then etching pretreatment (The long up arrows indicate the growth direction. Micrograph a, b, c and d correspond to sample 1#, 2#, 3#, and 4# which were prepared with different CH_4 flow rates of 2 sccm, 4 sccm, 6 sccm and 8 sccm, respectively. A and B indicate the etched dots in the grain boundary and the polished grain surface, respectively. C is the etched line in the polished grain surface)

洞。在抛光的晶粒面上也有刻蚀的较小的斑点或细而短的线(图 3a 中 B 和 3b 中 B、C), 说明在晶粒内部存在缺陷或杂质。相比之下, 晶界上被刻蚀的点或线比晶粒面上更明显, 说明晶界是非金刚石碳相和其它杂质富集的主要区域。

2.3 金刚石厚膜的晶界对耐磨性的影响

从图 4 可见, 低甲烷流量的 1#、2# 样品具有很高的磨耗比, 其数值在 35 万到 40 万之间, (优质聚晶金刚石复合片(PCD 金刚石)的磨耗比为 12 万~18 万)。金刚石膜的磨耗比随着甲烷流量的增加而减小, 当甲烷流量从 2 sccm 增加到 4 sccm 时, 金刚石膜的磨耗比从 39 万下降到 35 万, 下降幅度不大。当甲烷流量继续增大时, 3#、4# 样品的磨耗比分别下降到 20 万和 5 万, 即随着甲烷流量的增加磨耗比急剧下降。

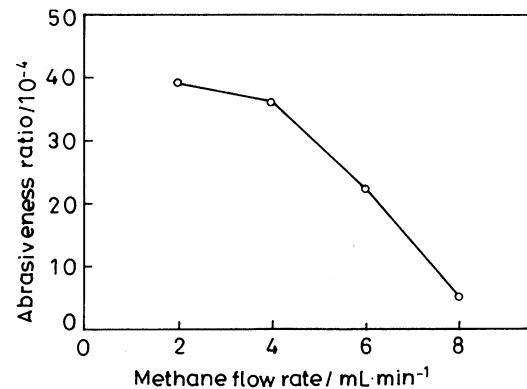


图4 金刚石厚膜的磨耗比随甲烷流量的变化关系

Fig.4 Abrasiveness ratio of diamond thick films as a function of methane flow rate

金刚石厚膜的磨耗比随着甲烷流量的增加而下降,其原因之一是晶粒内部缺陷的增加所致.图3给出了抛光的晶粒面上被刻蚀的情况.在1#、2#样品中,空洞的密度很低,被刻蚀得也很浅,说明了晶粒内部缺陷少,所以磨耗比高.随着甲烷流量的增加,3#、4#样品的抛光晶粒面上被刻蚀的点和线明显增多,说明晶粒内部的缺陷和杂质增多,金刚石膜的各个晶粒的耐磨性将会下降,导致金刚石膜的磨耗比下降.其原因之二是晶界的变化.图3表明,4个样品中的晶界纹路的粗细和晶界密度各不相同.1#、2#样品的晶界被刻蚀得细而浅,晶粒之间结合紧密,晶界密度小,晶粒尺寸较大.并且,在图1a、b中看不到非金刚石相的拉曼散射峰,说明晶界中的杂质含量少,因此金刚石膜具有高的磨耗比.随着甲烷流量的增大,3#、4#样品的晶界密度增加,晶粒的纵向尺寸和横向尺寸减小,晶界纹络被刻蚀得越来越宽,二次成核增多,晶界纹络呈现网状结构,柱状生长特点已经不太明显.晶界的这种特点使得晶界内的杂质含量、缺陷和空洞密度大幅度增加,拉曼光谱中有明显的非金刚石相散射峰.这将使晶粒间的结合强度降低,甚至在磨耗比测试过程中可能有晶粒的脱落,导致磨耗比急剧下降.可见,晶界对耐磨性能具有更大的影响.

3 结 论

在低甲烷流量条件下制备的金刚石膜截面晶界主要沿着生长方向排列,在高甲烷流量条件下制备的金刚石膜截面晶界纹络呈现网状结构.杂质和空洞主要富集在晶界和分枝节点处.金刚石膜的磨耗比随着晶界的密度和宽度、缺陷和空洞的密度增加而下降,晶界是影响耐磨性的主要因素.

参 考 文 献

- 1 S.E.Coe, R.S.Sussmann, *Diamond and Related Materials*, **9**, 1726(2000)
- 2 M.Lizuka, H.Ikawa, O.Fukunaga, *Diamond and Related Materials*, **5**, 38(1996)
- 3 Thomas S. McCauley and Yogesh K. Vohra, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(12), 1486(1995)
- 4 M.Schreck, H.Roll, B.Stritzker, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(5), 650(1999)
- 5 K.Janisichowsky, M.Stammler, L.Ley, *Diamond and Related Materials*, **8**, 179(1999)
- 6 B.R.Huang, C.H.Wu, W.Z.Ke, *Materials Chemistry and Physics*, **59**, 143(1999)
- 7 M.C.Ross, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(9), 1203(1998)
- 8 G.Conte, M.C.Rossi, S.Salvatori, F.Fabbri, S.Loreti, P.Ascarelli, E.Cappelli, D.Trucchi, *J. Appl. Phys.*, **93**(10), 6078(2003)
- 9 Haiping Sun, San Yu, Zhigang Jiang, Dongmei Li, Lin Liu, *Diamond and Related Materials*, **5**, 1308(1996)
- 10 Takayuki Toyama, Yasuo Koide, Masanori Murakami, *Diamond and Related Materials*, **11**, 1897(2002)
- 11 T.F.Young, T.S.Liu, D.J.Jung, *Surface & Coatings Technology*, **200**(10), 3145(2006)
- 12 H.Ichinose, M.Nakanose, *Thin Solid Films*, **319**, 87(1998)
- 13 E.Worner, E.Pleuler, C.Wild, P.Koidl, *Diamond and Related Materials*, **12**, 744(2003)
- 14 S.D.Wolter, D.A.Borca-Tasciuc, G.Chen, N.Govindaraju, R.Collazo, F.Okuzumi, J.T.Prater, Z.Sitar, *Diamond and Related Materials*, **12**(1), 61(2003)
- 15 D.Steinbach, A.Fioter, H.Guttler, R.Zachai, P.Ziemann, *Diamond and Related Materials*, **8**, 273(1999)
- 16 BAI Yizhen, JIN Zengsun, JIANG Zhigang, HAN Xuemei, *Chinese Journal of Materials Research*, **17**(5), 537(2003) (白亦真, 金曾孙, 姜志刚, 韩雪梅, *材料研究学报*, **17**(5), 537(2003))
- 17 JIN Zengsun, JIANG Zhigang, BAI Yizhen, LU Xianyi, *Chin. Phys. Lett.*, **19**(9), 1374(2002)
- 18 JIN Zengsun, JIANG Zhigang, HU Hang, CAO Qingzhong, *New Carbon Materials*, **18**(1), 65(2003) (金曾孙, 姜志刚, 胡航, 曹庆忠, *新型碳材料*, **18**(1), 65(2003))
- 19 B.R.Stoner, G.J.Tessmer, D.L.Dreifus, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(15), 1803(1993)