

钢基底上预镀中间层沉积金刚石膜

陈志清, 高志栋, 曾效舒, 梁吉, 魏秉庆, 吴德海

清华大学 机械工程系, 北京 100084

文 摘 利用表面预镀中间层在 45 号钢上化学气相沉积(CVD)得到了金刚石膜。钢基底表面金刚石涂层具有许多潜在应用价值, 但直接在钢上沉积生长金刚石面临长的形核期, 铁原子的触媒作用和热膨胀不匹配等严重问题。文中采用钢基底表面预镀中间层的方法, 阻止碳向基底中扩散, 增强膜基结合和抑制 SP^2 杂化碳的沉积。分别研究了直接在钢基底上、表面预镀铜膜和表面预镀硅膜钢基底上热丝法沉积金刚石膜的工艺特点。通过 SEM、Raman 谱和划痕法检验表明, 钢基底表面预镀硅膜作为中间层, 是一种在钢上沉积金刚石膜的有效方法。

关键词 金刚石膜; 化学气相沉积; 钢; 表面结构

分类号 TG 174. 444

钢是现代工业中最常用的材料之一。如果能在钢表面沉积一层金刚石膜, 利用金刚石优异的机械性能和化学稳定性, 应用前景将十分广阔。然而, 直接在钢基底上沉积金刚石膜至少面临三个主要障碍^[1,2]: 1) 碳在高温下以相当高的扩散速度渗入到钢基底中, 这意味着金刚石形核时间将被拉长和基底的机械性能将被改变; 2) 铁是一种碳的触媒元素, 它促进 SP^2 杂化为主的无定形碳、微晶碳和石墨的生长。因此, 多数情况下, 在钢基底上虽然沉积出了金刚石, 但确切地说它们是在一层松软的黑色碳上, 而不是直接生长在表面碳化了的钢上; 3) 金刚石与钢的热膨胀系数不一致, 这种热膨胀与收缩的不一致通常导致金刚石膜与钢基底之间弱的结合力和高的残余应力。因此, 有必要在钢基底与金刚石膜之间加一个中间层, 以阻止碳的扩散和 SP^2 碳的形成以及增强膜基结合。国外对此曾开展过研究, 国内至今未见报道。

铜与金刚石的晶格失配度仅 1.4%。研究表明^[3,4], 在铜表面直接沉积, 可以得到高质量的金刚石膜, 且铜是一种塑性较好的金属, 以它作为中间层, 可以有效缓解热膨胀不一致引起的应力。硅是金刚石形核生长的良好基底, 膜基之间为 Si-C 共价化合物界面层, 膜基结合力较强^[5,6]。本文分别选择铜和硅作为中间层, 探索了在钢基底上沉积金刚石膜的工艺特点。

1 实验方法

实验采用热丝化学气相沉积方法(Hot Filament CVD)合成金刚石膜。选用钨丝作为热丝, 甲烷、氢气为沉积气体, 基底材料为 45 号钢。45 号钢试样经表面磨光和清洗后, 分别按三种不同工艺进行表面预处理: 1) 表面为 45 号钢原始表面, 不预镀中间层; 2) 表面电镀 400 nm 铜膜, $CuSO_4$ 电镀液, 电流密度 $3\sim15\text{ A}/\text{dm}^2$; 3) 表面离子束增强沉积 100 nm 硅膜, 采用

多功能离子束增强沉积装置, 高能轰击离子源能量 5.0 keV, 轰击束流密度 i 为 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 激射离子源能量 3.5 keV, 激射离子束流 130 mA, 沉积前, 试样表面用金刚石膏轻研。沉积实验工艺参数见表 1。

表 1 沉积实验工艺参数

钨丝温度 T_w	$\sim 2000^\circ\text{C}$
基底温度 T_b	$850 \sim 900^\circ\text{C}$
丝底距 L_d	$3 \sim 5 \text{ mm}$
反应气体流量 Q_r	$1200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
甲烷的体积分数 $\phi(\text{CH}_4)$	$0.50\% \sim 1.00\%$
反应气体压力 P_r	10 kPa
沉积时间 t	$1 \sim 3 \text{ h}$

2 结果及讨论

1) 直接在钢基底表面化学气相沉积

直接在钢基底上沉积, 没有得到期望的金刚石膜, 而是生长了大量的黑色碳。图 1 为经过 2 h 沉积后样品表面沉积物的 SEM 照片。

2) 钢基底表面预镀铜膜后沉积金刚石膜

图 2 为表面预镀铜膜的钢基底上沉积得到金刚石膜的 SEM 照片。经过 3 h 沉积, 样品表面得到近似连续的金刚石膜, 晶形规则, 生长面为 (111) 面, 平均晶粒尺寸 $2.0 \mu\text{m}$, 晶粒密度约 $0.25 \mu\text{m}^{-2}$ 。实验表明, 45 号钢表面预镀铜膜后, 可以阻止铁和碳的相互扩散和触媒作用, 沉积得到金刚石膜。进一步的实验研究表明, 沉积初期样品表面首先生成的是一层富石墨层, 金刚石不是直接生长在铜膜上, 因此表现出弱的结合力。实验结果与文献[7]报道相同。

3) 钢基底表面预镀硅膜后沉积金刚石膜钢基底表面预镀 100 nm 硅膜后, 显著地阻止了铁和碳的相互扩散和触媒作用, 经过 1.5 h 沉积得到基本连续的金刚石膜, 如图 3 所示。

用划痕法对金刚石膜与基底结合力进行初步检验, 针尖直径 0.10 mm。结果表明, 金刚石

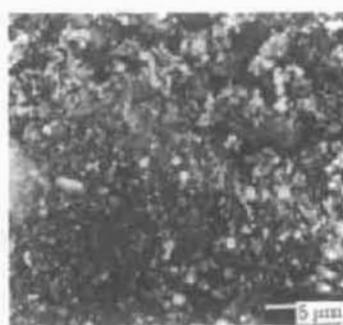


图 1 直接在钢基底表面沉积得到沉积物的 SEM 照片



图 2 表面预镀铜膜钢基底上沉积金刚石膜的 SEM 照片

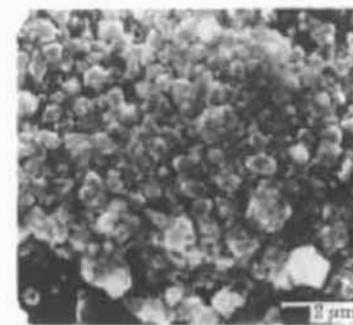


图 3 表面预镀硅膜钢基底上沉积金刚石膜的 SEM 照片

膜与基底结合较牢固。图 4 为图 1~3 对应的三种不同表面预处理基底上沉积物的 Raman 谱, 其中, i 为量纲为一的强度, σ 为波数。图 4a 是在表面无预镀层的钢基底表面直接沉积, Raman 谱峰在 1356 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} 处, 和众多小峰组成的宽峰带, 显示出石墨和其它 SP^2 碳的大量存在; 图 4b 是在表面预镀铜的钢基底上沉积, 金刚石膜在 1332 cm^{-1} 处有峰值, 但不十分突出, 并存在宽广的 SP_2 碳峰带; 而图 4c 显示, 在表面预镀硅膜钢基底上沉积得到金刚石膜质量较好, 在 1334 cm^{-1} 处金刚石峰尖细突出, 半高宽 11 cm^{-1} , SP^2 碳宽峰带相对较弱。

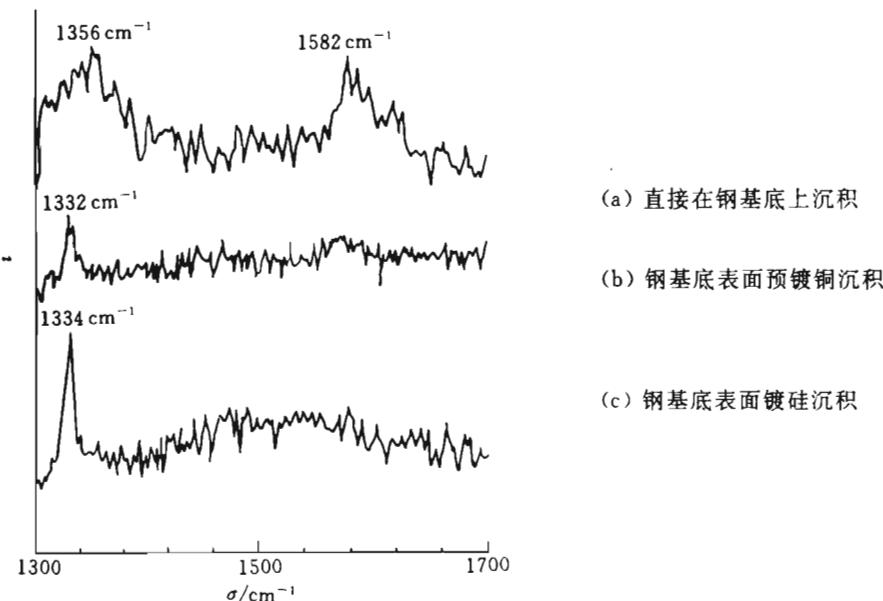


图 4 样品表面沉积物的 Raman 谱

3 结 论

- 1) 直接在钢基底表面用热丝法沉积时, 沉积物主要是石墨和非晶碳;
- 2) 利用铜膜作为中间层, 可以在钢基底上沉积得到金刚石膜, 但界面结合力较弱。
- 3) 利用硅膜作中间层可以有效阻止铁和碳相互扩散和触媒作用, 沉积得到具有一定结合力的金刚石膜, Raman 谱显示金刚石膜较纯。因此, 在钢基底表面预镀一层硅膜, 作为沉积金刚石的中间层, 是一种有实用意义的方法。

参 考 文 献

- 1 Chen H, Nielsen M L, Gold C J, et al. Growth of diamond films on stainless steel. *Thin Solid Films*, 1992, 212:169~172
- 2 Ong T P, Chang R P H. Properties of diamond composite films grown on iron surfaces. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(4): 358~360
- 3 Niu C-M, Tsagaropoulos G, Baglio J, et al. Nucleation and growth of diamond on Si, Cu and Au substrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 91:47~56

- 4 Ojika S-I, Yamashita S, Kataoka K, et al. Low-pressure diamond nucleation and growth on Cu substrates. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32:L200~L203
- 5 毛友德, 杨国伟. Si 和 Mo 基片上气相生长金刚石薄膜的界面状态研究. *科学通报*, 1993, 38(11):986~989
- 6 Jiang N, Sun B W, Zhang Z, et al. Nucleation and initial growth of diamond film on Si substrate. *J Mater Res*, 1994, 9(10):2 695~2 702
- 7 Nolter S D, Stoner B R, Glass J T. The effect of substrate material on bias-enhanced diamond nucleation. *Diamond and Related Materials*, 1994, 3:1 188~1 195

Deposition of diamond films on steel substrate by precoating an intermediate layer

Chen Zhiqing, Gao Zhidong, Zeng Xiaoshu, Liang Ji, Wei Binqing, Wu Dehai

Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University

Abstract: Diamond films have been deposited on carbon steel with an intermediate layer by chemical vapor deposition (CVD). Diamond coatings on steel substrates are interesting for potential applications, but there are at least three serious problems: a long nucleation period, the catalytic effect of iron, and thermal expansion mismatch. An intermediate layer was used to block carbon diffusion, enhance adhesion and suppress SP² carbon precipitation. We report the research on the deposition of diamond films on steel substrate without a buffer layer, and copper coated/silicon coated steel substrates, respectively. By scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and scratch test, it is shown that precoating a silicon intermediate layer is an efficient method for deposition of diamond films on steel substrates.

Key words: diamond films; chemical vapor deposition (CVD); steel; surface structure