

具有广阔应用前景的纳米金刚石膜*

吕反修[†]

(北京科学技术大学材料学院 北京 100083)

摘要 纳米金刚石膜的制备、表征和应用研究已经成为 CVD 金刚石膜研究领域的一个新的热点. 文章重点介绍了 Gruen 等人在贫氢和无氢环境中制备纳米金刚石膜的开创性工作, 并在富氢气氛中制备的纳米金刚石膜进行了对比评述. 对纳米金刚石膜的表征技术和应用前景进行了讨论.

关键词 纳米金刚石膜, 制备、表征和应用

Preparation, characterization and application of nanocrystalline diamond films

LÜ Fan-Xiu[†]

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract The preparation, characterization and application of nanocrystalline diamond films have become a new "hot point" in the development of diamond films prepared by chemical vapor deposition. A review is presented of the pioneering works of Gruen *et al.* on nano-diamond film preparation in a hydrogen depleted environment, and comparisons are made with nano-diamond films deposited in a hydrogen-rich environment. Potential applications of these films are discussed.

Key words nanocrystalline diamond films, preparation, characterization and applications

自 Gruen 等在 1994 年首次报道使用微波等离子体 CVD 工艺在 Ar 气氛中引入少量 C₆₀ 制备纳米金刚石膜以来^[1], 纳米金刚石膜已经成为 CVD 金刚石膜研究领域的一个新的热点, 在国内外的学术刊物上有关纳米金刚石膜的研究报道不断涌现. 可以认为, 平均晶粒尺寸在 200nm 以下的金刚石膜都可以称之为纳米金刚石膜. 与纳米金刚石膜相对应的是所谓“微米晶粒金刚石膜”(也即通常所说的金刚石膜), 其平均晶粒尺寸在 0.3μm 至数百微米. 和其他类型纳米材料一样, 随着晶粒尺寸的减小, 晶界原子所占的比例越来越大, 由此会带来与块体材料很不相同的组织特征和物理化学性能. 与许多其他纳米材料不一样的是, 金刚石的晶界原子化学键性质(sp²)与晶内原子化学键性质不同(sp³), 因此纳米金刚石膜与微米金刚石膜在性能上的差别更

大. 纳米金刚石不仅具有极其光滑的表面和比微米金刚石膜更低的摩擦系数, 而且具有和重掺杂微米金刚石一样好的导电性和比微米金刚石膜更为优异的场发射性能, 因此纳米金刚石膜在摩擦磨损、光学涂层、场发射、MEMs 和电化学应用等许多领域比微米金刚石膜具有更好的应用前景.

但是, 由于纳米金刚石制备方法的多样性和结构表征的复杂性, 迄今为止在不少问题上仍然存在争议. 比如, 在微米金刚石膜表征中用得最为普遍的拉曼(Raman)谱在纳米金刚石膜的表征中就已受到质疑. 由于制备方法不同, 甚至会导致金刚石膜的生长机制发生根本性的变化, 以致对纳米金刚石的定义也会产生争议.

* 2002-10-29 收到初稿 2002-12-30 修回

[†] E-mail: fxlu@bj163.com

本文将在简要介绍 Gruen 等在纳米金刚石膜研究领域的开创性成果的基础上,就纳米金刚石膜的制备和表征,以及与此相关的技术和理论问题进行综述讨论,并对纳米金刚石膜的应用前景作一简单介绍.

1 Gruen 等关于纳米金刚石膜制备的研究结果

普遍认为是美国阿贡实验室的 Gruen 等人开创了纳米金刚石的研究领域. 1994 年, Gruen 领导的研究组采用微波等离子体 CVD 工艺,将少量 C_{60} 引入 Ar 等离子体气氛中,在 750°C 的硅衬底上成功地获得了纳米金刚石膜,平均晶粒尺寸仅为 $5\text{--}13\text{nm}$ (见图 1)^[1]. 他们采用了包括 Raman, XRD, TEM (包括高分辨 TEM), AFM, AES, EELS, 紫外 Raman 等分析技术证明所得到的确实是单相纯净 (phase pure) 纳米金刚石膜,并对其组织特征、表面形貌以及各种物理化学性能进行了表征^[2]. 随后又在完全无氢的 Ar-1% CH_4 气氛中制备了纳米金刚石膜,其晶粒尺寸和形貌特征均与先前在 Ar- C_{60} 气氛中制备的纳米金刚石膜完全相同^[2,3].

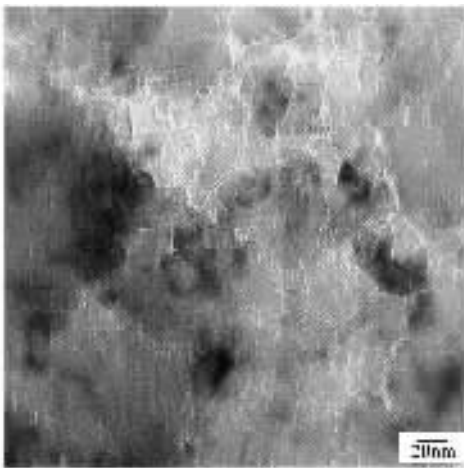


图1 在 Ar- C_{60} -10% H_2 气氛中沉积的纳米金刚石膜 TEM 明场像照片^[2]

Gruen 等人的研究结果给化学气相沉积金刚石膜理论带来了严重的挑战. 众所周知,在迄今为止的金刚石膜化学气相沉积理论中,氢占据了核心位置,高浓度的原子氢被认为是金刚石膜沉积的决定性要素. 沉积气氛中的甲基 (CH_3) 只有依靠原子氢萃取 (解吸) 金刚石氢终结表面的氢原子,暴露出具

有活性的 C 悬键之后才有可能和生长中的金刚石表面连接,从而使金刚石得以继续生长. 原子氢的另一重要作用是刻蚀在金刚石生长过程中产生的大量石墨和非晶碳 (DLC). 因此高原子氢浓度和高金刚石生长速率或高晶体质量是直接相关的^[4,5]. 然而 Gruen 等是在基本无氢气氛中制备纳米金刚石膜的,因此上述关于原子氢的理论完全不可能应用. 另外, $3\text{--}13\text{nm}$ 的晶粒尺寸意味着在沉积纳米金刚石膜时要求金刚石形核密度至少应达到 $10^{12}\text{--}10^{13}/\text{cm}^2$ 以上. 由于 Gruen 等制备的纳米金刚石膜没有显示任何明显的择优取向,且不像微米晶金刚石膜那样具有柱状晶特征 (见图 2)^[2], 这意味着纳米金刚石膜的生长不是在原有晶核 (晶粒) 上外延生长,而是依靠极高速率 (也应该在 $10^{12}\text{--}10^{13}/\text{cm}^3$ 数量级) 的二次形核进行的. 纳米金刚石膜表面非常平整,表面粗糙度可小于 Ra 20nm.

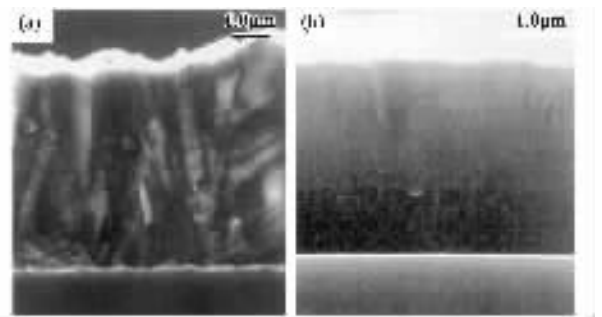


图2 微米晶粒金刚石膜 (a) 和纳米金刚石膜 (b) 横断面组织 SEM 照片^[2]

基于等离子体诊断研究结果和理论模拟计算^[2,6], Gruen 等认为,是高浓度的 C_2 基团,而不是 CH_3 ,造成了极高的二次形核速率,导致了纳米金刚石膜的形核和生长. 在他们沉积纳米金刚石的条件下,在微波等离子体中几乎探测不到 CH_3 的存在,而 C_2 是气相中丰度最大的含碳活性基团. 如图 3 所示,由于在沉积气氛中基本上不含氢,因此金刚石表面不再是氢原子终结的,所以 C_2 基团有可能直接附着在表面原子沟槽 (trough) 位置,形成一个金刚石晶体的形核位置. Gruen 等的计算表明, C_2 在裸露的金刚石 (100) 表面的吸附不存在势垒. 对于 (110) 金刚石表面吸附 C_2 基团的模拟计算表明,这样的吸附同样不需要依赖原子氢,且从能量的角度来说是有利的,只需克服一个很小的势垒. 上述结果似乎可以很好地解释所观察到的极高密度金刚石形核和纳米金刚石膜的沉积.



图3 在裸露的金刚石(100)表面插入 C_2 基团可导致一个金刚石晶体形核位置的产生^[6]

为了进一步阐明 Ar 的作用, Gruen 等^[2]有意识地在 $Ar-H_2-1\%CH_4$ 气氛中逐步减小 H_2 的含量, 直至达到完全无氢的 $Ar-1\%CH_4$. 结果表明随着 Ar 含量的增加 (H_2 含量减小), 薄膜显微组织发生了巨大的变化(见图4). 当 Ar 含量从 2% 增加到 20% 时, 金刚石膜形貌没有发生显著变化, 但在金刚石晶粒上开始出现小晶粒(二次形核). 当 Ar 增加到 40%—60% 时, 二次形核显著增加; 当 Ar 增至 80% 时, 原有大晶粒的边角轮廓开始消失, 表面形貌显示一种众多小晶粒和大晶粒残片混合的特征. 在 Ar 含量增加到 90% 体积分数以上时, 薄膜的显微组织发生突变, 原有金刚石膜的显微刻面特征完全消失, 晶粒细化, 从微米金刚石转变成成为纳米金刚石. 相应地, 金刚石膜断口组织特征也从典型的柱状晶特征变成完全无序的光滑断口. 显然, 随着沉积气氛中 Ar 含量的升高所观察到的从微米金刚石向纳米金刚石的转变是和气氛中活性基团浓度的变化直接相关的. Gruen 等发现, 当 Ar 含量增加到 80% 以上时, 等离子体中 C_2 成为丰度最大的含碳活性基团. 当他们在 $Ar-1\%CH_4$ 条件下, 将沉积压力从 40 Torr (1 Torr $\approx 1.33 \times 10^2$ Pa) 升高到 150 Torr 时, 发现纳米金刚石沉积速率和沉积气氛中 C_2 基团的浓度有明确的相关关系, 证实了确实是 C_2 基团引起了纳米金刚石膜沉积的沉积^[2].

2 纳米金刚石膜的表征

2.1 拉曼散射谱

拉曼散射谱广泛用于 CVD 金刚石膜质量的表征. 这是因为位于 $1332cm^{-1}$ 的金刚石特征峰的散射效率只有石墨特征峰的 1/50, 因此金刚石特征峰与石墨特征峰的相对强度可以作为 sp^2 键杂质含量的灵敏标记. 石墨特征峰位于 $1580cm^{-1}$ (G 峰), 微晶

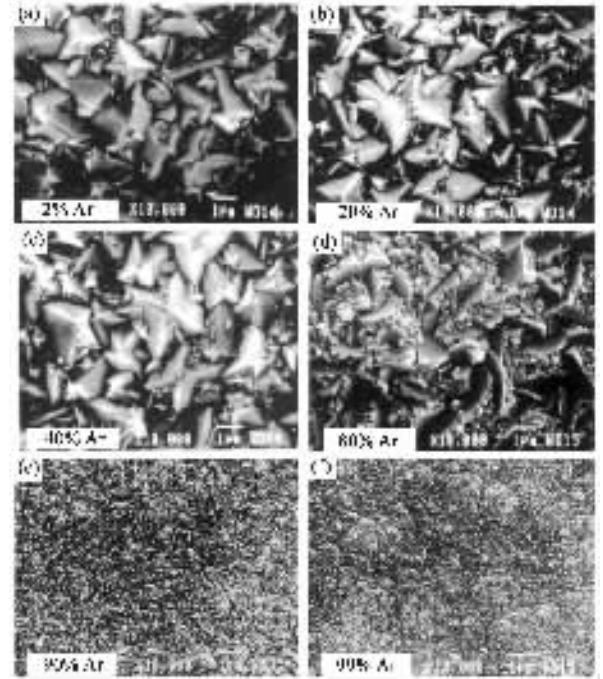


图4 在 $Ar-H_2-CH_4$ 系统中沉积金刚石膜表面形貌 SEM 照片^[2]

石墨还将产生位于 $1357cm^{-1}$ 附近的散射峰 (D 峰). DLC 的漫散射峰位于 $1340cm^{-1}$ 附近. 单晶金刚石特征峰的半高宽约为 $1.7cm^{-1}$, 金刚石膜由于存在杂质缺陷以及晶粒度可能较小等原因, 其特征峰的半高宽将会显著展宽, 因此金刚石特征峰的半高宽常用于评价金刚石膜晶体结构的完整性^[7,8].

对于纳米金刚石膜来讲, 金刚石特征峰高度很低, 半高宽很大, 有时甚至根本观察不到金刚石特征峰, 而非金刚石碳(石墨和 DLC) 散射强度很大(见图5). 一般情况下都会出现位于 $1130cm^{-1}$ 附近的散射峰, 同时伴随着此峰的出现还将在 $1450cm^{-1}$ 附近出现一新的散射峰, 这两个峰(特别是前者, 后者常常因与非金刚石碳峰重叠而难以识别)曾被许多研究者认为是纳米金刚石特征峰而在文献中广为引用^[9]. 但是, 最近的一些研究结果表明这可能是错误的. 这是因为这两个峰的位置随所采用的激发光子的能量而改变, 且散射强度随入射光子能量的增高而降低, 反映出典型的 sp^2 杂化成份的特征, 因此被 Ferrari 和 Robertson 标识为转聚乙炔(trans-polyacetylene)的 $C=C$ 键伸展(stretching)和扭动(wagging)模式的贡献^[10]. 采用紫外 Raman 可以显著地抑制纳米金刚石膜中 sp^2 成份的拉曼散射强度, 并大大降低由于荧光辐射而造成的高背底散射, 因此可以比较清晰地显示金刚石特征峰^[11].

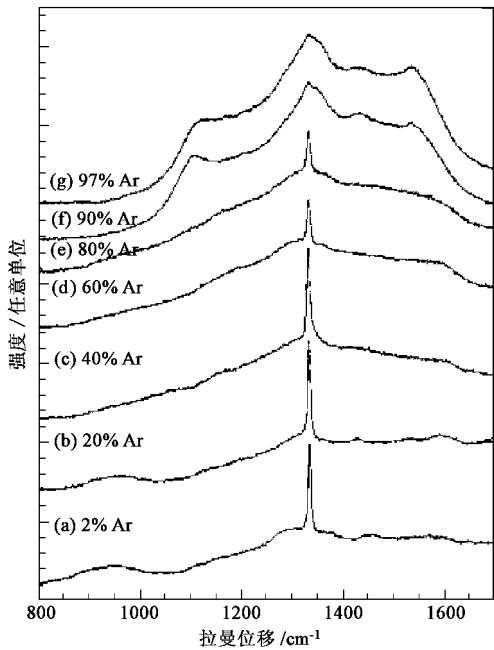


图5 在 Ar-H₂-1%CH₄ 气氛中制备的金刚石膜的拉曼谱(激发波长 488nm)^[2] [可以看出在从微米金刚石膜转变为纳米金刚石膜时出现位于 1130cm⁻¹附近的散射峰(g)和(h),及伴随此峰出现的 1450cm⁻¹散射峰]

2.2 扫描电镜、原子力显微镜和透射电镜

纳米金刚石膜的晶粒尺寸可小到 3—10nm. 尽管场发射扫描电镜(FEM)的空间分辨率可以达到 2nm 左右,但是仍然无法分辨纳米金刚石晶粒的细节,更无法研究纳米金刚石膜的晶界,所以透射电镜,特别是高分辨透射电镜对于纳米金刚石组织结构的表征相当重要. AFM(原子力显微镜)能够提供更高的空间分辨率,能够给出薄膜的表面形貌和表面粗糙度,因此在纳米金刚石膜表征研究中的应用越来越广泛.

在采用常规透射电镜模式(衍射衬度)研究纳米金刚石膜时,必须注意由于所观察到的图像是实际显微组织沿入射电子束方向的投影,因此晶粒图像可能会发生重叠. 所以,如果从图 1 所示的 TEM 明场像测量和统计纳米金刚石膜的晶粒尺寸和分布,将会产生误差. 此外,由于空间分辨率仍然不够高,不可能提供纳米金刚石晶界和晶粒内部结构和缺陷的信息. 因此,推荐使用高分辨电镜. 图 6 (a)所示的高分辨电镜照片入射束方向为[111],照片上的点阵条纹间距为 0.206nm,纳米金刚石晶粒尺寸为 3—10nm. 图 6(b)为纳米金刚石膜的晶界高分辨照片,由于图示的纳米金刚石晶粒尺寸较大(约 50—100nm),因此在晶内观察到孪晶(箭头所

示). 值得指出的是,无论从 TEM(图 1),还是 HR-TEM(图 6),都可以看出在纳米金刚石膜的晶界上不存在石墨相.

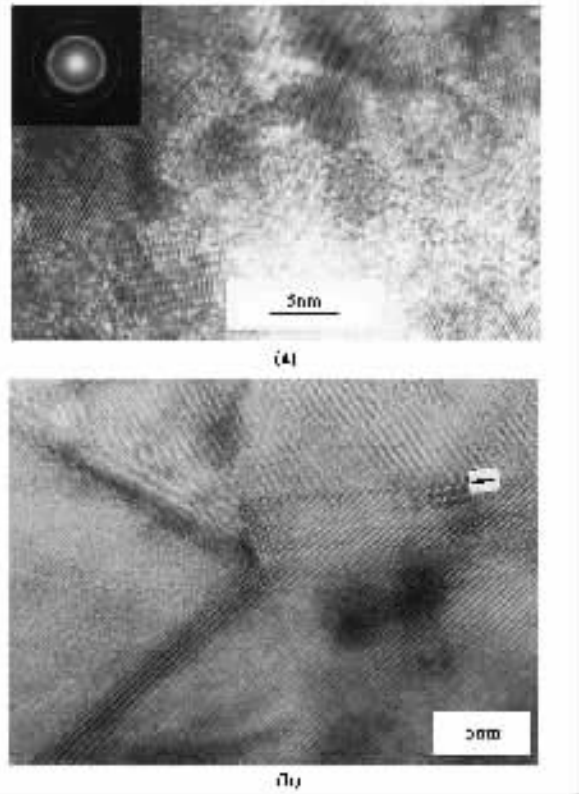


图6 纳米金刚石膜高分辨电镜照片^[12]

(a) 金刚石的(111)面与入射电子束方向平行,图上点阵条纹间距为 0.206nm;(b) 纳米金刚石膜晶界,箭头所指为晶粒内部的孪晶

2.3 选区电子衍射

透射电镜衍射衬度模式下的选区电子衍射(SAD)被认为是纳米金刚石膜表征的重要技术方法之一. 这是因为选区电子衍射不仅可记录膜中的 sp³ 晶态相(金刚石和石墨)的衍射信息,而且也可记录非晶态成份(sp² 或 sp³)的衍射(散射)信息. 在晶粒十分微小时晶态相的衍射将形成近似连续的明锐衍射环,而非晶态成分的散射环十分漫散,且晶态和非晶态衍射环出现的位置不同,因此可以加以区分,并有可能依据所测量的强度定量地计算非晶态成份相对含量. 图 7 所示为 Gruen 等在 Ar-C₆₀-H₂ 气氛中沉积的纳米金刚石膜的 SAD 花样,可清晰地看到金刚石的(800)衍射环. 从图 7 标定计算的面间距与天然金刚石的面间距吻合很好,没有发现任何石墨的衍射环出现. Gruen 等认为利用 SAD 花样可以探测到的非晶成分的极限为 1% 左右,从图 7 估计的非金刚石成分的量小于 5%,推测是纳米金

金刚石晶粒晶界部分的贡献^[2].

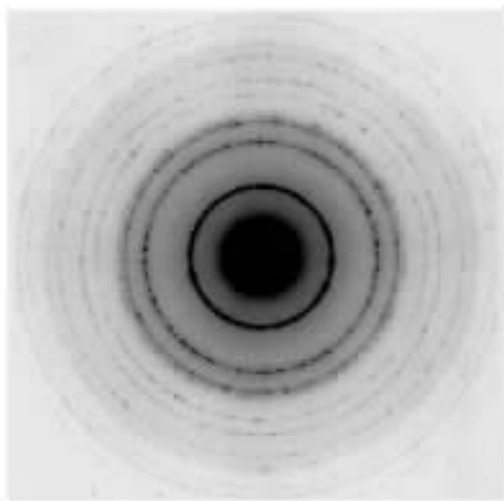


图7 纳米金刚石膜的选区电子衍射(SAD)花样^[2]

2.4 电子能量损失谱(EELS)

TEM 模式下的电子能量损失谱(EELS)不仅可以给出微区化学成分,而且还可以给出近邻化学环境的信息,因此在研究纳米金刚石膜结构时有其独特用途.图8所示为天然单晶金刚石和纳米金刚石膜的EELS谱,可以看出两者几乎完全相同,仅仅在284eV的强度上有些区别.纳米金刚石膜284eV峰相对较低,这是由于纳米金刚石膜晶粒晶界部分(0.2—0.4nm)的非晶碳(π 键结合,约占5%—10%)成分所引起^[2].石墨和非晶碳(DLC)的EELS谱显示与此完全不同的特征,因此非常容易加以区分.

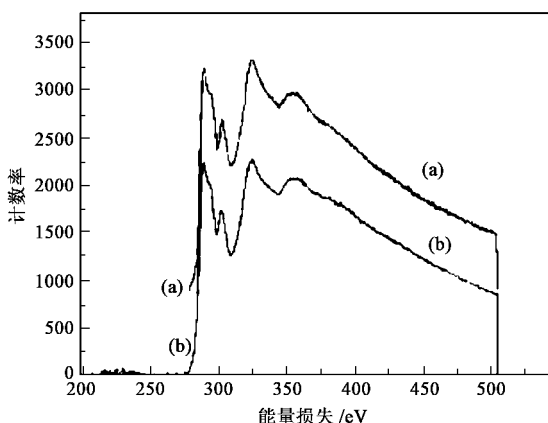


图8 天然金刚石单晶(a)和纳米金刚石膜(b)的电子能量损失谱^[2]

2.5 核心能级光吸收谱(Core level photo-absorption spectrum)

核心能级光吸收谱常用于研究许多材料的电子

态分布.特别在接近吸收边区域的光吸收谱(如 near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)能够区分包括金刚石在内的许多共价键低原子序数材料中 sp^2 (π 键)和 sp^3 (σ 键)成分的差别^[13].图9所示为在 Ar-1% CH_4 和 Ar- C_{60} 气氛中制备的纳米金刚石膜及天然金刚石单晶,以及石墨的 NEXAFS 谱.可以看出两种纳米金刚石膜和天然金刚石单晶的 NEXAFS 谱几乎没有任何区别,但纳米金刚石在相应于 π^* 键位置的强度比天然金刚石略有增加,反映出处于纳米晶粒晶界位置以 sp^2 (π 键)结合的碳原子(约5%)的贡献.

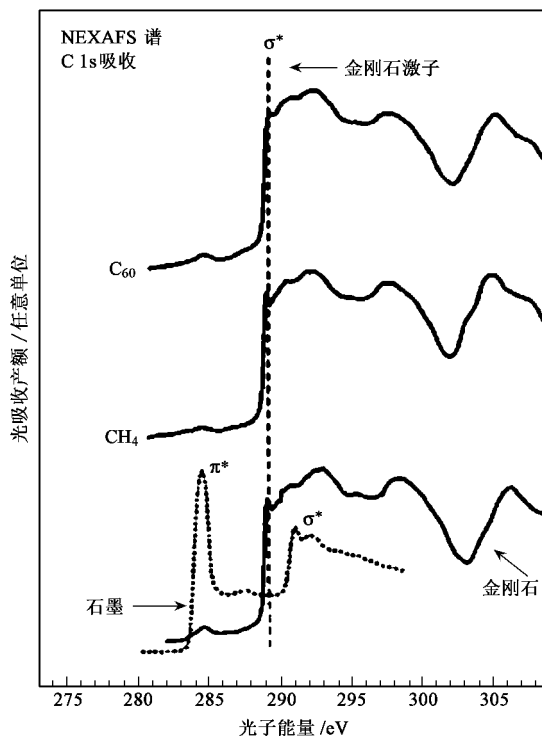


图9 纳米金刚石膜的 NEXAFS 谱^[2]
(C_{60} 和 CH_4 分别表示在 Ar- C_{60} 和 Ar-1% CH_4 气氛中制备的纳米金刚石膜)

综合上述,关于 TEM, HRTEM, SAD, EELS, NEXAFS 的研究结果可以得出 Gruen 等在 Ar- C_{60} 和 Ar-1% CH_4 气氛中制备的纳米金刚石膜都可以说成是“纯相(phase pure)”的金刚石的结论,非金刚石成分小于5%.对于3—10nm的金刚石晶粒来说,如果假定晶界的厚度为0.2—0.4nm(1—2个原子层),那么晶界所占的体积分数正好是5%—10%,和上述表征结果吻合.

从上面的讨论可以看出,纳米金刚石膜的表征方法比微米金刚石膜要复杂一些.但是,如果仅仅是为了判断所制备的薄膜是否是纳米金刚石膜,那

么需要确定的仅仅是薄膜是否由纳米尺度的晶粒所组成,以及这些纳米尺度的晶粒是否具有金刚石晶体特性(详见下节关于纳米金刚石膜定义的讨论)。如此,采用 TEM 的图像模式(衍射像或高分辨像),或 AFM [或 FEM (场发射扫描电镜)]可以很方便地测量薄膜的平均晶粒尺寸,而采用选区电子衍射(或 EELS),或掠入射 X 射线衍射可以很容易地确定是否是金刚石晶体结构。在许多情况下 Raman (特别是紫外 Raman)谱中仍可清晰分辨出金刚石的 Raman 特征峰,因此仍然可以用于纳米金刚石膜的特征,但需要与其他方法结合使用。

3 在 $H_2 - CH_4$ 及其他气氛环境中制备纳米金刚石膜

我们在前面曾经提到过得到纳米金刚石薄膜的先决条件是极高的($10^{12} - 10^{13}/cm^3$)形核密度。然而要得到这样高形核密度并不十分困难,用金刚石微粉或纳米金刚石粉研磨衬底,或在形核和生长过程中施加一定的负偏压,在形核期采用很高的甲烷浓度等技术手段都有可能获得要求的形核密度。如果把纳米金刚石膜晶粒尺寸定义为 200nm 以下,那么更加容易实现。实际上,经过适当研磨的硅衬底在 $600^\circ C$ 以下的低温沉积时非常容易获得大于 $10^{10}/cm^2$ 的形核密度,使沉积金刚石薄膜的晶粒尺寸小于 100—200nm。除 $H_2 - CH_4$ 外,也有人采用 $CO - CH_4$, $CO_2 - H_2$ ^[14],甚至用樟脑^[15]和氟立昂^[16]为碳源也制备出了纳米金刚石膜。因此最近几年的文献中不乏关于纳米金刚石膜的报道。

然而, Gruen 等提出了鉴别纳米金刚石膜的四个准则^[21]:

(1) 膜的晶粒粒度在几个到几百个纳米之间 (3—15nm 纳米晶粒 ; 17—25nm 超细晶粒 ; 75—375nm, 细晶粒);

(2) 膜的厚度至少在 3 μm 以上;

(3) 非金刚石成分要小于 5% ;

(4) 晶粒随机取向使晶粒之间得以最大限度的 π 键键合。

如按照 Gruen 提出的鉴别准则,那么除了他们自己以及少数在 $Ar - CH_4$ 系统的工作以外,迄今为止关于纳米金刚石膜的几乎所有报道都不能算作纳米金刚石膜。笔者认为尚值得商榷。

确实,尽管在 $H_2 - CH_4$ 系统采用特殊的增强

形核技术可以很容易得到高形核密度,但在形核完成以后薄膜的生长过程中却无法保持同样高的二次形核速率。这是 C_2 基团机制和 CH_3 基团机制的一个显著不同之点。按 C_2 基团机制生长时的极高二次形核可以完全避免按 CH_3 机制的“竞争性生长”,从而在薄膜生长加厚的过程中晶粒不致显著粗化。而按 CH_3 机制生长时由于二次形核率很低,所以可以认为金刚石膜的生长基本上是在已经形核的金刚石晶粒上以同质外延的方式进行的,因此“竞争性生长”不可避免。所以随着薄膜厚度的增加,柱状晶特征逐渐发育,表面也就逐渐粗化。实际上,在微米晶生长的情况下,为了保证金刚石的质量,必须尽可能地抑制或完全避免金刚石的二次形核。这就是为什么在微米晶金刚石膜的形核和生长阶段采用不同的甲烷浓度的原因。

实际上,在 $H_2 - CH_4$ 和其他气氛中沉积的许多纳米金刚石膜,除厚度较小外(一般在 1—2 μm 以下),完全具有与 Gruen 等在 $Ar - CH_4$ 和 $Ar - C_{60}$ 气氛中沉积的纳米金刚石膜相似的物理化学性质,其光学性能甚至远远优于后者,因此作为光学涂层有十分重要的用途^[17,18]。Gruen 等在 $Ar - CH_4$ 和 $Ar - C_{60}$ 气氛中沉积的纳米金刚石膜光学性能很差,无法用于光学领域。因此,统统把非 $Ar - CH_4$ 和 $Ar - C_{60}$ 气氛中沉积的纳米金刚石膜排除在外,难以得到 CVD 金刚石膜研究领域的普遍认同。

需要指出的是,在 $H_2 - CH_4$ 和其他气氛中沉积的许多纳米金刚石膜,都可能存在相当数量的非金刚石碳(DLC)。Gruen 等在 $Ar - CH_4$ 和 $Ar - C_{60}$ 气氛中沉积的纳米金刚石膜也存在约 5%—10% 的非金刚石碳,位于纳米金刚石晶粒的晶界区域。在 $H_2 - CH_4$ 和其他气氛中沉积的纳米金刚石膜除晶界区域外,在纳米晶粒内部也可能存在一定数量的 DLC (与晶粒尺寸和沉积条件有关)。推测应该有一定数量的氢进入 DLC 三维空间网络结构之中,即应该是含氢的 DLC ($a : C-H$),并可能包含较高的 sp^3 杂化(σ 键)成分。而在 $Ar - CH_4$ 和 $Ar - C_{60}$ 气氛中沉积的纳米金刚石膜中,晶界位置的非晶碳完全是 sp^2 杂化的(π 键)。笔者认为正是这个差别造成了两者在光学性能上的显著不同。

因此,笔者以为,在 Gruen 等提出的四条判据中,真正重要的是第一和第三条,即必须显示纳米尺度的晶粒,同时薄膜应该是晶态金刚石性质的,无需过分强调膜的厚度和 sp^2 成分的绝对含量。

4 纳米金刚石膜的性质和应用前景

纳米金刚石的显微组织特征及其力学、电学和光学性能使其在摩擦磨损、冷阴极场发射、微机电系统(MEMs)、声表面波器件(SAW)、电化学惰性电极及光学涂层等领域有非常好的应用前景。下面将分别作一简要讨论。

4.1 摩擦磨损

金刚石膜的摩擦行为与摩擦表面(界面)的物理、化学及力学(机械)的综合交互作用有关。滑动表面的摩擦主要来自两个方面的贡献:一是表面的“机械犁入(ploughing)”,二是表面物理/化学吸引和粘着(adhesion)。对于微米晶粒金刚石膜,粗糙的表面(R_a 0.2—20 μm)将引起对摩擦表面的犁入,从而使摩擦增加。而纳米金刚石表面粗糙度可低至 R_a 20nm以下^[2],因此具有更为优异的摩擦磨损性能,摩擦系数可低至0.06—0.1。最近的研究表明,表面粗糙度是影响金刚石膜摩擦磨损性能的决定性因素,抛光的微米金刚石膜和表面极其光滑的纳米金刚石膜具有一样低的摩擦系数和同样优越的摩擦磨损性能^[19]。但是,纳米金刚石膜不需要极其费时费力费钱的抛光操作,而更重要的是表面极其光滑的纳米金刚石膜可以在复杂形状工件上均匀沉积,而在复杂形状工件上沉积的微米金刚石膜却根本无法进行抛光。

正在开发的摩擦磨损应用领域包括:纳米金刚石涂层硬质合金工具,纳米金刚石涂层硬质合金深孔模具,轴承,高性能密封件,精密仪器仪表零件等。

值得一提的是最近有人制备了微米/纳米金刚石多层复合涂层^[20],采用反复调整在 H_2 — CH_4 的 N_2 浓度的方法控制金刚石二次形核速率,从而生长出纳米金刚石/微米金刚石/纳米金刚石复合涂层,表面粗糙度仅为28nm。纳米/微米金刚石复合不仅可以使涂层有效厚度增加,而且可能改善金刚石膜的力学性能(使裂纹扩展更加困难)。

4.2 冷阴极场发射

大量实验研究结果表明,纳米金刚石具有远比微米金刚石更为优越的冷阴极场发射性能。在 C_{60} —80% Ar—20% H_2 微波等离子体CVD沉积的纳米金刚石膜开关场强仅为1V/ μm ,在4V/ μm 场强下发射电流密度可达 4×10^{-4} A/ cm^2 ^[21, 22]。纳米金刚石膜优异的冷阴极场发射性能的机制是当前人们感兴

趣的研究课题之一。Robertson在解释类金刚石膜(DLC)的场发射机制时引入了镜像偶极子的概念,即氢终结的金刚石表面的氢原子将形成一个偶极子层,以正电荷端指向真空,相应的在表面下产生感应的负电荷。DLC的表面除一些分散的小区域外,绝大部分都是氢原子终结的。在缺少氢原子的位置,周围的镜像电荷形成的电场可以起到聚焦的作用使电子逸出表面。Gruen等认为,以 π 键结合的纳米金刚石膜晶界正好提供了Robertson模型所要求的贫氢区域,同时还可提供一个电子发射和补充的导电通道^[2]。

4.3 电化学应用^[23, 24]

电化学应用是CVD金刚石膜的重要应用领域之一,在电解和电化学合成工业和技术领域可望获得广泛应用。包括:各种生物传感器和生物/医用传感器;长期环境监测传感器;熔盐或高放射性环境中应用的传感器;在极端腐蚀环境使用的电极,如氟化物电解、有机废水的阳极降解、臭氧发生器、熔盐电解、活泼金属还原等。为使金刚石膜具有所要求的导电性能,必须采用离子注入或在沉积过程中掺杂降低电阻率。一般是采用硼掺杂。纳米金刚石膜的晶界 π 键结构提供的导电通道使其具有和微米金刚石膜硼掺杂后相似的半导体性能,因此不需要进行掺杂就可直接作为电极使用。同时由于表面光滑,因此比微米金刚石膜电极更能抗污物堆积。由于膜层致密、均匀,因此对纳米金刚石膜下面的电极基体材料能够提供更好的抗腐蚀防护。

4.4 微机电系统(MEMs)^[2, 25]

通常采用硅材料和硅半导体微加工工艺来制作MEMs(微机电系统)元件。但是,硅的摩擦系数较高,弹性模量和机械强度较低,因此不适合制作MEMs运动部件和受力构件,特别是那些需要较大功耗或必须在高度腐蚀环境下工作的器件。金刚石摩擦系数极低,弹性模量和机械强度很高,加上极佳的化学惰性(不与任何酸碱介质反应),因此是制作MEMs元件的理想材料。纳米金刚石膜晶粒细小,表面极其光滑,因此可直接沉积制作微小的MEMs元件,如Gruen等曾采用纳米金刚石膜自支撑制作直径仅为5 μm ,厚度200nm的六棱柱,显示了纳米金刚石膜在此领域的良好应用前景。

4.5 光学涂层^[17, 26]

许多在技术上十分重要的光学材料,如ZnS, Ge, MgF_2 和光学玻璃等,为了提高抵御雨蚀和砂蚀或抗划伤能力,或需要在极度腐蚀、辐射或高温环

境工作时必须施加保护层. 而纳米金刚石膜是最佳的选择. 微米金刚石膜由于表面粗糙, 将会引起光的严重散射, 使光学元件的透过性能降低. 在作为光学涂层时, 由于涂层的厚度一般较小, 因此表面粗糙度成为涂层光学性能的决定性因素. 值得指出的是, 只有在含氢气氛(如 H_2-CH_4)中制备的纳米金刚石膜才可能具有良好的光学透过性能, 在 $Ar-CH_4$ 和 $C_{60}-Ar$ 气氛中制备的纳米金刚石光学性能很差, 不能作为光学涂层使用. 上述衬底材料, 或者由于在金刚石膜制备气氛中不稳定, 或者由于与金刚石的热膨胀系数相差太大, 沉积纳米金刚石膜都很困难, 结合力在一般情况下都非常低. 因此, 在上述重要光学衬底材料上制备具有良好附着力的纳米金刚石涂层仍然是一个极具挑战性的任务.

5 结语

纳米金刚石的制备关键是极高形核密度的技术. 在贫氢或无氢的 $Ar-H_2-CH_4$ 或 $C_{60}-H_2-Ar$ 环境中高 C_2 基团浓度导致极高的二次形核速率, 从而保证纳米尺度金刚石晶粒的形成和生长过程中不显著粗化; 在富氢的气氛(如 H_2-CH_4), 采用特殊的衬底预处理技术和高甲烷浓度形核也能获得形成纳米尺度金刚石晶粒所要求的形核密度. 两者在晶粒形态及力学(机械)、电学等许多性能方面都很相似, 但后者具有比前者更好的光学性能.

可用于纳米金刚石膜的表征技术比较多, 有些分析技术比较复杂, 且对某些分析方法(如 Raman)尚存在异议. 但如果表征的目的是纳米金刚石的鉴别, 那么可采用 TEM 的图像模式(衍射像或高分辨像), 或 AFM[或 FEM(场发射扫描电镜)], 结合选区电子衍射(或 EELS), 或掠入射 X 射线衍射方法进行. 在许多情况下 Raman(特别是紫外 Raman)谱中仍可清晰分辨出金刚石的 Raman 特征峰, 因此仍然可以用于纳米金刚石膜的表征, 但需要与其他方法结合使用.

纳米金刚石的晶界是 sp^2 (π 键)成分存在的位置, 纳米金刚石膜的许多性质和应用都与晶界结构相关联. 纳米金刚石膜在摩擦磨损、电化学、冷阴极场发射、MEMS(微机电系统)和光学涂层等应用领域有很好的前景.

参 考 文 献

- [1] Gruen D M, Liu S, Krauss A R *et al.* J. Appl. Phys., 1994, 75 : 1758
- [2] Gruen D M. Annual Review of Materials Science, 1999, 29 : 211
- [3] Zhou D, McCauley T G, Qin L C *et al.* J. Appl. Phys., 1998, 83 : 540
- [4] Celii F G, Butler J E. Anon. Rev. Phys. Chem., 1991, 42 : 643
- [5] Angus J C, Hayman C C. Science, 1988, 241 : 913
- [6] Horner D A, Curtiss L A, Gruen D M. Chemical Physics Letters, 1995, 233 : 243
- [7] Knight D S, White W B. J. Mater. Res., 1989, 4 : 385
- [8] Wada N, Gaczi P J, Solin S A. J. Non - Cryst. Solids, 1980, 35/36 : 543
- [9] Nemanich R J, Glass J T, Lucovsky G *et al.* J. Vac. Science & Technology, 1988, A6 : 1783
- [10] Ferrari A C, Robertson J. Phys. Rev. B, 2001, 63 : 121405
- [11] Huang S M, Sun Z, Lu Y F *et al.* Surface and Coatings Technology, 2002, 151—152 : 263
- [12] Jiang N, Sugimoto K, Nishimur K *et al.* Journal of Crystal Growth, 2002, 242 : 362
- [13] Chaiken A, Terminello U, Wong J *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 63 : 2112
- [14] Vandenbulcke L, De Barros M I. Surface and Coatings Technology, 2001, 146—147 : 417
- [15] Chakrabarti K, Chakrabarti R *et al.* Diamond and Related Materials, 1998, 7 : 845
- [16] Chakrabarti K. Diamond and Related Materials, 1998, 7 : 1227
- [17] 杨武保, 吕反修, 唐伟忠等. 人工晶体学报, 2000, 29(1) : 54 [Yang W B, LÜ F X, Tong W Z *et al.* Journal of Synthetic Crystals, 2000, 29(1) : 54 (in Chinese)]
- [18] Chen K H, Bhusari D M *et al.* Thin Solid Films, 1998, 332 : 34
- [19] Vandenbulcke L, De Barros M I. Surface and Coatings Technology, 2001, 146—147 : 417
- [20] Catledge S A, Baker P, Tarvin J T *et al.* Diamond and Related Materials, 2000, 9(8) : 1512
- [21] Frolov V D, Karabutov A V *et al.* Diamond and Related Materials, 2001, 10 : 1719
- [22] Krauss A R, Gruen D M, Zhou D *et al.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1998, 495 : 299
- [23] Gruen D M, Krauss A R, Thou D *et al.* In Chemical Vapor Deposition. Allendorf M D, Bernard C ed. Pennington, NJ : Electrochem. Soc., 1997. 325
- [24] Yoshimura M, Honda K *et al.* Diamond and Related Materials, 2001, 10 : 620
- [25] Krauss A R, Gruen D M *et al.* Diamond and Related Materials, 2001, 10 : 1952
- [26] Chen K H, Bhusari D M *et al.* Thin Solid Films, 1998, 332 : 34

核科学百年讲座

第三讲 核能与核武器*

郑春开[†] 许甫荣

(北京大学物理学院技术物理系 北京 100871)

摘 要 核能有两个最具影响的应用:一是它的和平利用——核电(第四讲介绍),另一是它的军事应用——核武器.文章将介绍核能和核武器基本原理以及核燃料生产方法.首先简要介绍核裂变能与聚变能,然后比较详细地说明原子弹的基本原理,包括中子增殖、自持裂变链式反应条件、临界质量和两种形式原子弹的结构原理等,对于氢弹、中子弹的原理仅作简单介绍,最后,对核燃料的生产、铀同位素分离和钚-239的反应堆生产作了原理性的介绍.

关键词 核能,核武器,核燃料

Nuclear science in the 20th century ——nuclear energy and nuclear weapons

ZHENG Chun-Kai[†] XU Fu-Rong

(Department of Technical Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Nuclear energy has had two most significant applications, nuclear power and nuclear weapons. In this paper we describe the basic mechanisms of nuclear energy and nuclear weapons, and the manufacture of nuclear fuels. Fission and fusion are the two most important nuclear processes for generating nuclear energy and both have been used to make nuclear weapons. The basic physical factors involved in nuclear weapons include neutron multiplication, self-continuity of the fission chain reaction, critical mass and the structure of the nuclear bombs. For hydrogen and neutron bombs we only give brief reviews. As important aspects in nuclear weapon manufacture, uranium isotope separation and ²³⁹Pu production by reactors are reviewed.

Key words nuclear energy, nuclear weapon, nuclear fuel

1939年初,原子核裂变这一重大发现开辟了人类利用核能的新时代.核裂变发现正处于二次世界大战一触即发时刻,因此这一新的核科学成就很快被用于军事目的,引向原子武器研制.如果德国法西斯抢先研制出原子弹,这将会给世界带来核灾难.于是1941年底,美国政府接受爱因斯坦等人的建议,决定拨巨款开展核武器研制.经过三年多的努力,美国终于研制成功第一批原子弹并用于战争.20世纪50年代,核能逐渐转向和平利用——核电.本文着重介绍核能、核武器基本原理及核燃料生产方法.

1 核裂变能与聚变能

核能是原子核发生变化(裂变、聚变等)而释放能量,它比化学变化(燃烧、炸药爆炸等)释放能量大百万倍.由中子轰击铀-235或钚-239引起裂变:

* 国家自然科学基金(批准号10075070)资助项目

2003-01-02收到初稿,2003-02-24修回

[†] 通讯联系人. E-mail: zkzheng@263.net