

氢等离子体处理金刚石成核面

马志斌, 吴建鹏, 湛玉龙, 曹 为, 李国伟, 潘 鑫

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:通过用氢等离子体对微波等离子体化学气象沉积法在钼基体上制备的金刚石厚膜的成核面进行表面处理, 并利用拉曼光谱、扫描电镜和 X 射线光电子能谱对处理前后金刚石成核面进行表征, 比较了处理前后金刚石成核面金刚石相含量、表面粗糙组度, 并分析了薄膜中钼原子的化合态及百分含量. 结果表明: 经过氢等离子体处理后的金刚石成核面的金刚石相含量提高, 表面粗糙度增大, 钼原子的百分含量由 1.64% 变为 0.83%, 且能有效还原成核面上钼的氧化物生成碳化钼和碳化二钼.

关键词:氢等离子体; 金刚石厚膜; 化合态

中图分类号: TQ164

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.07.007

0 引言

金刚石是世界上已知材料中硬度最高并且具有很好耐磨性能的碳材料^[1]. 利用这些特性, 金刚石可以用作切削和磨削工具^[2]. 由于金刚石的化学惰性以及具有很高的表面能, 难以被一般金属和合金所浸润, 使得金刚石颗粒与金属材料之间的结合强度很弱. 在磨削和切削过程中, 金刚石颗粒容易从基底金属中脱落, 导致金刚石工具的性能和使用寿命大幅降低^[3-4]. 而金刚石表面金属化是改善金刚石与金属基底结合强度的有效方法. 但在 CVD 金刚石膜的实际制备过程中, 生长环境中存在的一些杂质和基体材料使得金刚石膜中不可避免的存在杂质, 而这些杂质的存在增加了金刚石膜的内应力^[5-6], 当杂质引起的内应力很大时, 将会大大影响金刚石膜的力学性能^[7], 从而不利于金刚石表面金属化. 因此, 在金刚石表面金属化前对金刚石表面进行处理很有必要.

本文采用氢等离子体对 MPCVD 法在钼基体上制备的金刚石厚膜的成核面进行表面处理, 利用拉曼光谱(Raman)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)表征分析方法, 比较了氢处理前后金刚石厚膜成核面金刚石相含量和表面形貌, 分析了氢气处理金刚石厚膜成核面前后钼原子的化合态及百分含量.

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验是采用具有压缩波导谐振腔结构的微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)装置处理制备好的金刚石薄膜成核面, 微波频率为 2.45 GHz. 图 1 是压缩波导谐振腔的结构示意图.

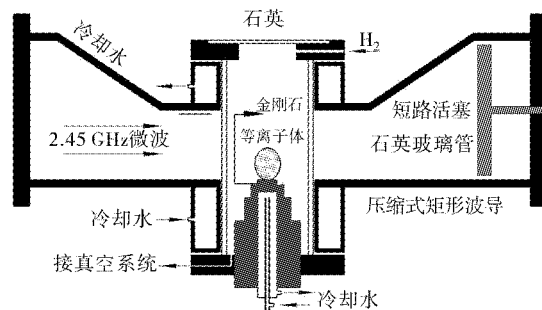


图 1 压缩波导谐振腔结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a compression waveguide resonator

1.2 试验方法

首先用 MPCVD 装置在钼基体上制备出厚度约为 0.5 mm 的金刚石薄膜, 将其放入丙酮溶液中超声清洗 20 min, 风干, 再将其放入图 1 所示位置(成核面向上), 开启装置并通入氢气对金刚石薄膜成核面进行表面处理, 其工艺参数如表 1 所示. 将处理前后的金刚石用无水乙醇超声清洗 20 min, 风干后, 采用 Raman(激光波长 532 nm)、SEM 和 XPS 对其进行表征分析.

收稿日期: 2012-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(10875093)

作者简介: 马志斌(1968-), 男, 湖北京山人, 教授, 博士, 博士生导师. 研究方向: 低温等离子体技术及其应用.

表 1 氢等离子体表面处理金刚石成核面的工艺参数

Table 1 Experiment conditions of treating the nucleation surface of diamond film with hydrogen plasma				
功率/W	工作气压/ kPa	氢气流量/ (mL/min)	金刚石片 温度/℃	处理时间/ min
800	14.67	135	922	120

2 结果与讨论

图 2 是金刚石成核面经过氢等离子体处理前后的 Raman 图. 由图 2 可知, 处理后的金刚石成核面的 1332 cm^{-1} 附近的金刚石峰强度更强, 拟合分析后发现成核面的金刚石相含量提高 3% 左右. 其原因是在采用氢等离子体对金刚石片成核面处理的过程中, 成核面的金刚石相以及非金刚石相均被 H 刻蚀, 而非金刚石相被刻蚀更为严重^[8]. 金刚石成核面的金刚石相的含量升高, 有利于后续的镀制 Ti 处理. 因为在镀 Ti 过程中 Ti 会与 C 反应生成 TiC, 若镀 Ti 前成核面非金刚石相含量较高, 则镀 Ti 后 TiC 主要是 Ti 与非金刚石相中的 C 反应生成, 这会降低 TiC 与金刚石片的附着力, 影响钎焊后接头的剪切强度. 因此采用氢等离子体表面处理能降低成核面非金刚石相的含量, 间接提高了钎焊后接头的剪切强度.

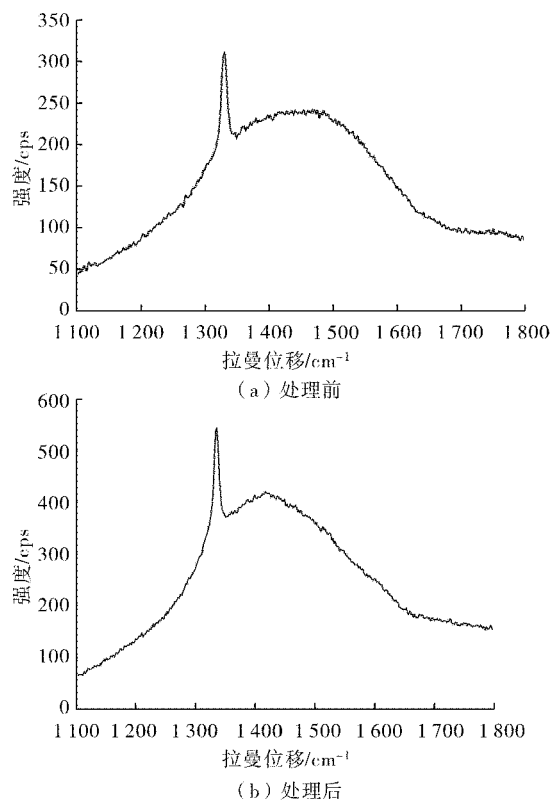


图 2 氢等离子体处理前后成核面的 Raman 图

Fig. 2 Raman spectrum of treating the nucleation surface of diamond film with hydrogen plasma

图 3 是金刚石片成核面经过氢等离子体处理前后的 SEM 图. 从图 3 中可以看出, 与处理前相比, 处理后成核面的比表面积和表面粗糙度增大. 在金刚石形核阶段, 金刚石颗粒堆积形成大量晶界, 导致成核面非金刚石相的含量相对较高, 经过氢等离子体表面处理, 成核面的非金刚石相被刻蚀, 表面产生许多坑洼, 增大了成核面的比表面积和粗糙度. 金刚石表面越粗糙, 液态钎料对它的润湿性越好^[9], 从而有利于提高钎焊接头的剪切强度.

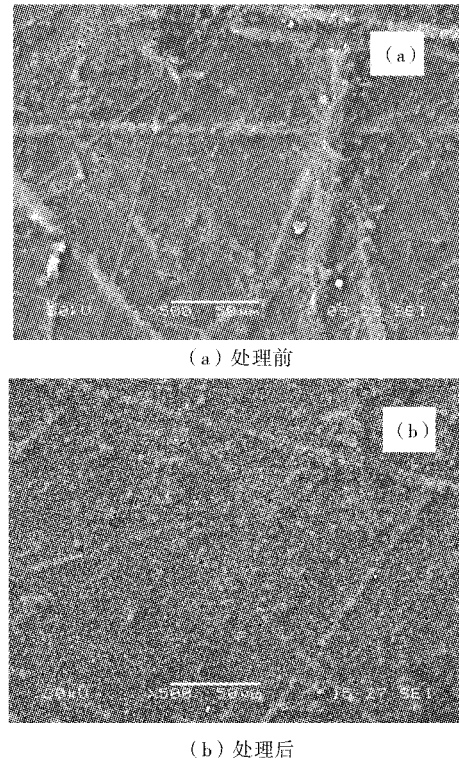


图 3 氢等离子体表面处理前后成核面的 SEM

Fig. 3 SEM images of treating the nucleation surface of diamond film with hydrogen plasma

经过氢等离子体表面处理前、后的金刚石片成核面分别经过 XPS 测试后, 其表面原子组成如表 2 所示.

表 2 氢等离子体表面处理前、后金刚石片成核面的原子组成

Table 2 Atomic composition before and after treating the nucleation surface of diamond film with hydrogen plasma

原子组成	C	Mo	O
处理前 w/%	88.32	1.64	10.04
处理后 w/%	96.63	0.83	2.54

图 4 和图 5 分别是氢等离子体表面处理前后金刚石片成核面的 Mo3d、C1s 解析谱, 为了深入分析金刚石膜成核面的 Mo、C 化合态, 对图 4 和图 5 进行解析, 结果见表 3.

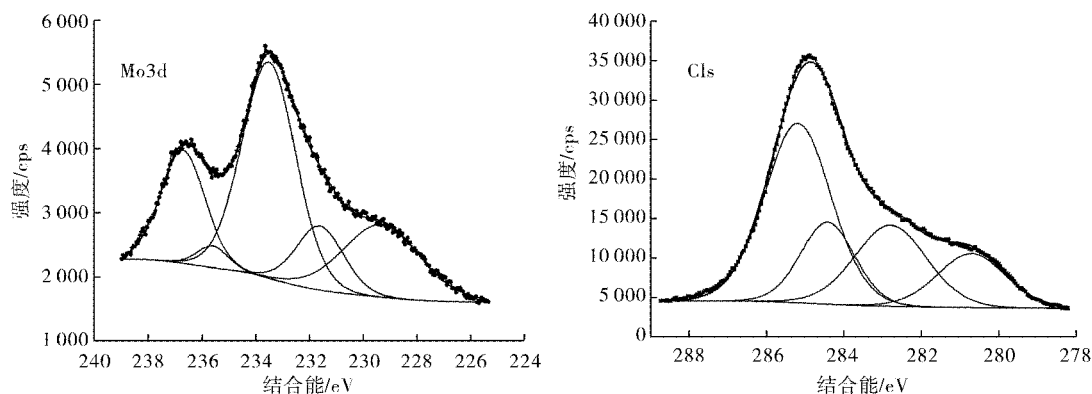


图4 氢等离子体表面处理前金刚石片成核面的 XPS 图

Fig. 4 XPS images before treating the nucleation surface of diamond film with hydrogen plasma

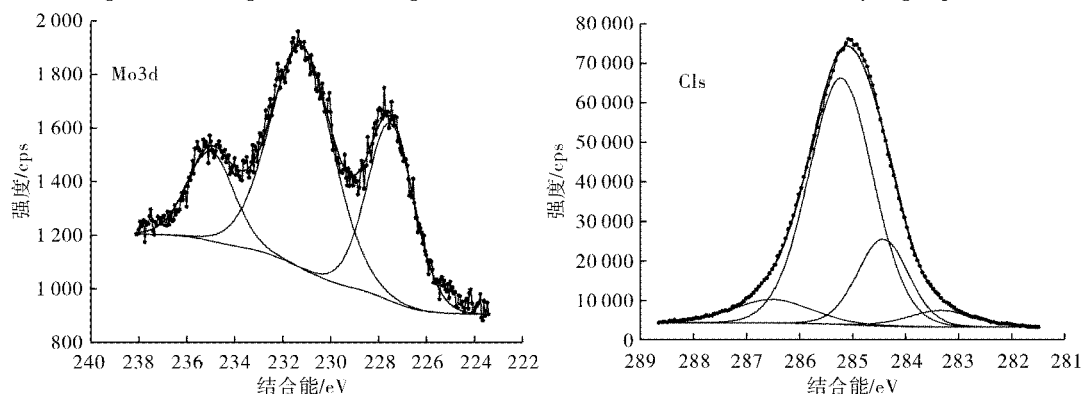


图5 氢等离子体表面处理后的金刚石片成核面的 XPS 图

Fig. 5 XPS images after treating the nucleation surface of diamond film with hydrogen plasma

表3 氢等离子体表面处理前、后金刚石片成核面的 XPS 分析结果

Table 3 XPS analysis results before and after treating the nucleation surface of diamond film with hydrogen plasma

	Mo3d _{5/2} B. E. /eV (原子百分含量/%)	Mo3d _{3/2} B. E. /eV (原子百分含量/%)	C1s B. E. /eV (原子百分含量/%)
处理前	229.3(21.34), 231.6(11.59) 233.5(45.12)	235.6(2.44) 236.7(19.51)	280.7(14.27), 282.8(22.54) 284.4(17.13), 285.2(46.06)
处理后	227.6(40.96)	231.5(25.30) 235.1(33.74)	283.3(4.50), 284.4(18.93) 285.2(68.65), 286.5(7.92)

从表3中可以看出,氢等离子体表面处理前的金刚石片成核面的 Mo3d_{5/2}解析谱中的 229.3 eV 以及 231.6 eV 分别对应于 Mo⁴⁺ 和 Mo⁵⁺, 相对含量分别为 21.34% 和 11.59%, 分别归属于 Mo-C 和 Mo-O 物种. Mo3d_{5/2}解析谱中的 233.5 eV 以及 Mo3d_{3/2}解析谱中的 235.6 eV 和 236.7 eV 都对应于 Mo⁶⁺, 相对含量分别为 45.12%、2.44% 和 19.51%, 归属于 Mo-O 物种. 它对应的 C1s 解析谱中的 280.7 eV 和 282.8 eV 均归属于 C-Mo 物种, 而 284.4 eV 和 285.2 eV 分别归属于 sp²C 和 sp³C. 由此可知, 未经过氢等离子体处理的金刚石片成核面以 sp³C 和 sp²C 为主, 还含有少量的 Mo-C、Mo-O 物种. Mo-O 物种可能是由金刚石形核阶段腔体中残余的 O 或者基体上残余的氧化

物引起. Mo-C 物种一部分来自金刚石形核阶段 Mo 与 C 反应生成, 另一部分来自于高温下 C 还原 MoO₃ 生成^[10].

在氢等离子体表面处理后的金刚石片成核面的 Mo3d_{5/2}解析谱中, 227.6 eV 对应于 Mo²⁺, 归属于 Mo₂C 物种, 相对含量为 40.96%; Mo3d_{3/2}解析谱中 231.5 eV、235.1 eV 分别对应于 Mo⁴⁺、Mo⁶⁺, 分别归属于 Mo-C 和 Mo-O 物种, 相对含量分别为 25.30% 和 33.74%. 从它对应的 C1s 解析谱中可以得知, 283.3 eV 和 286.5 eV 分别归属于 C-Mo 物种和 C-O 物种, 284.4 eV 和 285.2 eV 分别归属于 sp²C 和 sp³C, 其中 C-O 物种是由测试过程中固定样品的材料引起. 金刚石片成核面经过氢等离子体表面处理, 其表面存在 Mo₂C、MoC 和少量的 MoO₃.

由表 2 和表 3 可知,氢等离子体对成核面的刻蚀作用致使其表面 Mo 原子的摩尔百分含量由 1.64% 变为 0.83%,经过氢等离子体表面处理后金刚石片的成核面上所有 Mo 原子中氧化态 Mo 原子(Mo 的氧化物)的百分含量由 78.66% 变为 33.74%,四价 Mo 原子(MoC)的百分含量由 21.34% 变为 25.30%,还产生了二价的 Mo 原子(Mo_2C),其百分含量为 40.96%。这说明在氢等离子体表面处理过程中,成核面上 Mo 的氧化物一部分被 H 刻蚀,一部分在高温下被 H 还原后与成核面金刚石的碳原子反应生成 MoC,还有一部分在高温下直接被金刚石的 C 还原生成 MoC,所产生的 MoC 在还原性气氛中与碳原子进一步作用会生成 Mo_2C ^[11-12]。

3 结 语

a. 经过氢等离子处理后,金刚石成核面的金刚石相含量提高,表面粗糙度与比表面积变大,有利于提高金刚石片钎焊的剪切强度。

b. 氢等离子体对成核面的处理使其 Mo 原子的摩尔百分含量由 1.64% 降为 0.83%,所有 Mo 原子中氧化态 Mo 原子的百分含量由 78.66% 变为 33.74%,四价 Mo 原子(MoC)的百分含量由 21.34% 变为 25.30%,还产生了二价的 Mo 原子(Mo_2C),其百分含量为 40.96%。

参考文献:

- [1] 王丽军,段新超,张雷,等. 金刚石薄膜的发展、制备及应用[J]. 材料导报网刊,2008,3(3): 3-7.
- [2] 朱建勇,梅炳初,李力,等. CVD 金刚石薄膜的制备

方法及应用[J]. 碳素技术,2002(3): 28-31.

- [3] De chalus P A. Transactions of nonferrous metals society of China [J]. IDR,1994,54(4): 170-172.
- [4] 严朝辉,汪建华,满卫东,等. CVD 金刚石厚膜的机械抛光研究[J]. 金刚石与磨料模具工程. 2007(3): 32-35.
- [5] LIU Xiong-fei,LI Chen-hui. Invetgation on bongding states between cladding diamonds and matrices [J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(5): 262-265.
- [6] 湛玉龙,马志斌,翁国锋,等. 基体对金刚石厚膜质量的影响研究[J]. 金刚石与磨料模具工程. 2011(5): 5-9.
- [7] Anthony T R. Stresses generated by impurities in diamond [J]. Diamond and Related Materials, 1995(4): 1346-1352.
- [8] 马丙现,姚宁,杨仕娥,等. 氢的强化刻蚀对金刚石薄膜品质的影响与 sp^2 杂化碳原子的存在形态[J]. 物理学报,2004,53(7): 2287-2291.
- [9] 王华林. CVD 金刚石厚膜焊接特性研究[D]. 吉林: 吉林大学,2006.
- [10] 向明林,李德宝,肖海成. 碳化钨催化材料的制备、表征及 CO 加氢反应性能的研究[J]. 燃烧化学学报,2007,35(3): 324-328.
- [11] Xiang M L, Li D B, Zou J, et al. XPS study of potassium-promoted molybdenum carbides for mixed alc-ohols synthesis via CO hydrogenation[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2010, 19: 151-155.
- [12] Palyanov Y N, Borzdov Y M, Khokhryakov A F, et al. Effect of Nitrogen Impurity on Diamond Crystal Growth Processes [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(7): 3169-3175.

Treating nucleation surface of diamond thick film with hydrogen plasma

MA Zhi-bin, WU Jian-peng, ZHAN Yu-long, CAO Wei, LI Guo-wei, PAN Xin

(School of Material Science and Engineering, Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The nucleation surface of the diamond thick film prepared by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) on Mo substrate was treated by hydrogen plasma. In order to compare the diamond content and surface roughness of the nucleation surface and analyze combination state and percentage composition of Mo atom, the diamond thick film was investigated using Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the diamond content and the roughness of the nucleation surface have increased, the percentage content of Mo atoms decreases from 1.64% to 0.83%, and the oxide of Mo on the nucleation surface can effectively be restored and form MoC and Mo_2C .

Key words: hydrogen plasma; diamond thick film; combination state

本文编辑: 龚晓宁