



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

类金刚石碳基薄膜材料

薛群基 王立平 等 编著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

类金刚石碳基薄膜材料

薛群基 王立平等



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一部系统论述类金刚石碳基薄膜研究和应用中有关理论与技术的专著。本书在描述类金刚石碳基薄膜的定义、分类、制备方法及其应用的前提下,介绍了元素掺杂类金刚石碳基薄膜、新型结构碳基纳米复合薄膜以及薄膜的摩擦学性能、机械性能、化学和热稳定性、光电磁功能、生物医学特性等方面的研究进展,并提出了相应的性能提升途径和思路。

本书为类金刚石碳基薄膜领域的专家和研究人员提供了系统、翔实的科研成果和资料,可供类金刚石领域的工程技术人员阅读,也可供从事表面科学与工程、固体润滑材料研究的科技人员及高等院校的本科生和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米科学与技术 / 白春礼总主编. —北京: 科学出版社, 2014

国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-042826-4

I. ①纳… II. ①白… III. ①纳米技术 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 299072 号

责任编辑: 张淑晓 刘志巧 / 责任校对: 刘小梅

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2015 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2015 年 1 月第一次印刷 印张: 46 1/4

字数: 912 000

定价: 12 000.00 元 (全 80 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

本书序

碳材料在人类历史的发展过程中起到了重要的作用,碳材料的广泛应用促进了工业的快速发展。碳材料的特性涵盖面广泛,如从极硬到极软,从全吸光到全透光,从绝缘体到半导体再到导体,从绝热到良导热,从超低摩擦到超高摩擦,从超亲水到超疏水等。随着科学技术的进步,人们发现碳材料似乎蕴藏着无限的开发可能性。在众多新型碳材料中,类金刚石碳基薄膜以其优异的性能引起世界范围的研究热潮。类金刚石碳基薄膜具有硬度高、减摩抗磨性能优异、热导率高、介电常数低、带隙宽、光学透过性良好、化学惰性以及生物相容性好等特点,在航空航天、机械、电子、光学、装饰外观保护、生物医学等领域具有广阔的应用前景。自 20 世纪 70 年代人类第一次成功制备出类金刚石碳基薄膜以来,其制备技术快速发展,不同组分、结构、性能的薄膜相继问世。随着薄膜制备技术、分析测试手段以及纳米技术的不断发展,人们对传统薄膜结构及性能的认识不断加深,薄膜材料的研究也从单层、单一组分向复合化、梯度化、多层化及智能化方向发展,为多尺度设计和制备高性能的碳基薄膜提供了新的发展机遇。多年来,国内外专家在类金刚石碳基薄膜的基础理论特色研究、核心关键技术突破以及产业化镀膜装备集成制造方面作出了不懈的努力,取得了重要进步。当然,这一领域的研究工作还有很大的发展空间,人们尚需付出更多的努力来开展相关理论和应用研究。

十多年来,薛群基团队所在的固体润滑国家重点实验室一直从事类金刚石碳基薄膜材料方面的相关理论和应用研究,积累了丰富的经验并取得了一批高水平的研究成果,同时也培养了 30 多名从事类金刚石碳基薄膜相关领域研究工作的博士和硕士。他们将该实验室多年来获得的研究成果和长期收集的国内外该领域的研究资料精心整理加工成为本书。我认为本书比较全面地反映了过去 40 年来类金刚石碳基薄膜材料的研究成果和进展,是国内一部具有代表性的科学专著。我相信,这部著作对于从事碳基薄膜材料相关研究与应用开发的科研人员和研究生都是一本具有很高价值的参考书,必将推动和促进我国类金刚石碳基薄膜材料的研究和相关应用技术的进步。

嚴 东 生

2012 年 4 月 26 日

前 言

类金刚石碳基(diamond-like carbon, DLC)薄膜主要是由金刚石结构的 sp^3 碳原子和石墨结构的 sp^2 碳原子相互混杂的三维网络构成,通常为非晶态或非晶-纳米晶复合结构。类金刚石碳基薄膜将高硬度、低摩擦系数、耐磨损、耐腐蚀性、抗粘连、化学稳定性等特性完美地结合于一体,在力学、摩擦学、生物学、电学、光学、热学和声学等方面展示出优良性能,可广泛应用于装备机械、汽车、电子、光学、生物医学、航空航天、装饰外观保护等领域。随着现代沉积技术和薄膜设计理念的发展,已经成功地发展了多种制备类金刚石碳基薄膜的新原理和新方法,这使得研究者逐步实现了对薄膜微细结构的控制,同时通过工艺条件以及与其他技术的优化复合来改善薄膜内应力高、热稳定性差、服役寿命短和对环境敏感等不足,从而使其应用范围逐步扩大。从基础研究方面来看,我国有很多高校和科研院所长期以来一直从事类金刚石碳基薄膜相关的理论与应用基础研究,但是与国外相比,国内在类金刚石碳基薄膜的基础理论特色研究、核心关键技术突破以及产业化镀膜装备集成制造方面还存在一定的差距,尚需要付出更多的努力来开展相关理论与应用研究。

多年来,固体润滑国家重点实验室在类金刚石碳基薄膜的设计和制备、力学和摩擦学特性研究、高技术应用以及装备和技术一体化研制等各个方面开展了大量研究工作;在类金刚石碳基薄膜领域,共获得了 18 项国家自然科学基金项目、3 项科技部“863”项目以及多项大型企业合作项目的资助;培养了 30 多名从事类金刚石碳基薄膜相关研究的博士和硕士。本书以作者所在的固体润滑国家重点实验室十多年来在类金刚石碳基薄膜方面的理论和应用研究成果为基础,从碳基薄膜材料和技术的系统性和全面性出发,参考吸收了相关国内外工作者的最新研究成果编写而成,力图比较全面地反映过去 40 年来类金刚石碳基薄膜材料的研究成果和进展,成为国内该领域一部具有代表性的科学专著。

全书共 9 章,第 1 章从类金刚石碳基薄膜的定义、分类、制备方法与技术原理、结构和性能表征,以及国内外主要研究团队及其进展等方面对类金刚石碳基薄膜材料进行总体概述;第 2 章重点介绍各种金属和非金属元素掺杂类金刚石碳基复合薄膜的制备及性能研究;第 3 章详细介绍类富勒烯、多层梯度、微/纳结构化以及智能自适应等新型结构类金刚石碳基纳米复合薄膜的研究进展;第 4~8 章分别介绍了类金刚石碳基薄膜摩擦学性能、机械性能、热稳定性和化学稳定性、光电磁功能特性、生物医学特性方面的研究进展并提出了提升相应性能的途径和思路;

第9章主要介绍类金刚石碳基薄膜在汽车发动机、模具、刀具、通用机械等高新技术领域的应用概况。

全书的总体构思由薛群基和王立平提出并确定。各章参与撰写人员如下:第1章,王立平和白利春;第2章,万善宏、王立平和薛群基;第3章,王立平和薛群基;第4章,张广安、王立平和薛群基;第5章,鲁志斌和薛群基;第6章,蒲吉斌和王立平;第7章,万善宏和薛群基;第8章,万善宏和王立平;第9章,王立平。全书由王立平统一审查、修改和最后定稿。固体润滑国家重点实验室徐洮研究员最早开展了类金刚石碳基薄膜的研究工作并建立了各种物理和化学气相沉积平台,为实验室进一步完善和拓展该领域的研究奠定了重要的基础。实验室刘维民研究员、陈建敏研究员、张俊彦研究员和王立平研究员所带领的科研团队的多位老师(李红轩、王鹏、郝俊英等)和研究生(吉利、王霞、赵飞等)为本书提供了相关原始照片、数据资料和修改建议,还有很多研究生(王永欣、周升国、丁奇、亓建伟、刘秀芳、魏晓丽、黄金霞、王军军、崔龙辰等)以各种方式参与了本书资料的搜集和整理工作。对他们为本书作出的贡献表示衷心的感谢。本书在编写过程中引用了国内外同行的大量资料文献,并得到了许多同行专家的支持与帮助,在此一并表示感谢!

我国著名无机材料科学家、中国科学院和中国工程院院士严东生先生特为本书作序,在此对严先生表示崇高的敬意和深深的祝福!

类金刚石碳基薄膜材料与技术发展迅速,其相关基础研究和应用开发丰富多彩。再加上作者水平有限,书中难免有疏漏和不足之处,敬请专家和读者不吝指教,提出宝贵意见和建议。

编著者

2012年4月于兰州

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

本书序

前言

第 1 章 类金刚石碳基薄膜概述	1
1.1 奇妙的碳材料	1
1.2 DLC 薄膜的定义和结构	4
1.2.1 DLC 薄膜的定义	4
1.2.2 DLC 薄膜的结构模型	6
1.3 DLC 薄膜的沉积机理	8
1.3.1 薄膜的沉积生长过程	8
1.3.2 DLC 薄膜的沉积生长模型	11
1.4 DLC 薄膜的结构表征	14
1.4.1 X 射线光电子能谱	14
1.4.2 拉曼光谱	17
1.4.3 红外光谱	20
1.4.4 透射电子显微镜	21
1.4.5 电子能量损失谱	25
1.4.6 表面形貌的观测	26
1.5 DLC 薄膜的制备方法	26
1.5.1 物理气相沉积技术	27
1.5.2 化学气相沉积技术	35
1.5.3 液相沉积技术	39
1.6 DLC 薄膜的性能与应用	40
1.6.1 机械性能与应用	41
1.6.2 电学性能及应用	43
1.6.3 光学性能及应用	44
1.6.4 生物医学特性及其应用	45
1.6.5 其他特性及其应用	46
1.7 DLC 薄膜发展的历史回顾	47
1.8 DLC 薄膜研究展望	53

参考文献	55
第 2 章 元素掺杂类金刚石碳基复合薄膜	61
2.1 金属掺杂 DLC 复合薄膜	64
2.1.1 Ti 掺杂 DLC 复合薄膜	66
2.1.2 Cr 掺杂 DLC 复合薄膜	75
2.1.3 W 掺杂 DLC 复合薄膜	80
2.1.4 Mo 掺杂 DLC 复合薄膜	82
2.1.5 Nb 掺杂 DLC 复合薄膜	84
2.1.6 Al 掺杂 DLC 复合薄膜	88
2.1.7 Cu、Ag 和 Au 掺杂 DLC 复合薄膜	91
2.1.8 Fe、Co 和 Ni 掺杂 DLC 复合薄膜	96
2.1.9 Ta、V、Zr 和 Hf 掺杂 DLC 复合薄膜	100
2.1.10 其他金属掺杂 DLC 复合薄膜	104
2.2 非金属掺杂 DLC 复合薄膜	105
2.2.1 Si 掺杂 DLC 复合薄膜	106
2.2.2 N 掺杂 DLC 复合薄膜	111
2.2.3 F 掺杂 DLC 复合薄膜	114
2.2.4 其他非金属元素掺杂 DLC 复合薄膜	117
2.3 化合物掺杂 DLC 复合薄膜	119
2.3.1 MoS_2 -DLC 复合薄膜	119
2.3.2 MeN(或 MeC)-DLC 复合薄膜	122
2.3.3 MeO-DLC 复合薄膜	122
参考文献	123
第 3 章 新型结构类金刚石碳基复合薄膜	132
3.1 类富勒烯纳米结构 DLC 薄膜	132
3.1.1 类富勒烯 DLC 薄膜的结构特点	133
3.1.2 类富勒烯 DLC 薄膜的制备工艺及沉积机理	134
3.1.3 类富勒烯 DLC 薄膜的力学及摩擦学特性	137
3.2 多元掺杂及多层梯度 DLC 复合薄膜	140
3.2.1 多元掺杂 DLC 纳米复合薄膜	143
3.2.2 梯度及纳米多层 DLC 复合薄膜	160
3.3 微/纳结构化 DLC 复合薄膜	171
3.3.1 表面结构化的主要制备方法	171
3.3.2 表面结构改善摩擦学性能研究进展	172
3.3.3 表面结构化 DLC 薄膜的制备与摩擦学研究	177

3.3.4	多尺度仿生微/纳结构 DLC 薄膜的制备和性能研究	200
3.4	环境自适应智能 DLC 复合薄膜	209
3.4.1	空间环境变色龙薄膜体系	211
3.4.2	温度变色龙薄膜体系	214
3.4.3	低湿度敏感性碳基薄膜	216
3.4.4	超韧变色龙涂层	223
3.4.5	多相碳基固体润滑变色龙薄膜	225
3.4.6	固体-液体复合润滑自适应碳基薄膜体系	226
	参考文献	244
第 4 章	类金刚石碳基薄膜摩擦学性能	257
4.1	DLC 薄膜的摩擦学行为影响因素及机理	257
4.1.1	DLC 薄膜的摩擦学的耦合影响因素	258
4.1.2	DLC 薄膜的摩擦学机理	265
4.2	DLC 薄膜固有性能对摩擦学行为的影响	267
4.2.1	成分和结构的影响	267
4.2.2	表面粗糙度的影响	268
4.2.3	基体材料的影响	270
4.2.4	异质掺杂元素的影响	273
4.3	测试条件对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响	274
4.3.1	载荷的影响	275
4.3.2	滑动速度的影响	279
4.4	摩擦副材料对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响	283
4.4.1	陶瓷材料与 DLC 薄膜配副对磨的摩擦学行为	284
4.4.2	金属材料与碳基薄膜的摩擦学配副依赖性	288
4.4.3	利用摩擦化学方法分析碳基薄膜的摩擦学配副依赖性	294
4.4.4	利用能量耗散理论分析碳基薄膜的摩擦学配副依赖性	299
4.5	DLC 薄膜在真空及各种气氛环境中的摩擦学性能	302
4.5.1	惰性气氛环境下的摩擦学性能	303
4.5.2	真空环境下的摩擦学性能	313
4.5.3	活性气氛中的摩擦学性能	324
4.5.4	不同湿度环境下的摩擦学性能	327
4.6	DLC 薄膜在水溶液环境下的摩擦学性能	343
4.6.1	在水环境下的摩擦学性能	343
4.6.2	在海水环境下的摩擦学性能	378
4.6.3	在不同 pH 水溶液下的摩擦学性能	383

4.6.4	在生物体液环境下的摩擦学性能	385
4.6.5	在醇介质下的摩擦学性能	391
4.7	DLC 薄膜在润滑油下的摩擦学性能	394
4.7.1	润滑油种类及其配方的影响	395
4.7.2	测试条件的影响	403
4.7.3	掺杂金属元素的影响	408
4.8	DLC 薄膜在其他特殊环境下的摩擦学性能	416
4.8.1	原子氧辐照的影响	417
4.8.2	紫外辐照的影响	419
4.8.3	沙尘环境下的摩擦磨损性能	421
	参考文献	431
第 5 章	类金刚石碳基薄膜的机械性能	447
5.1	DLC 薄膜的硬度和弹性模量	447
5.1.1	薄膜硬度表征方法	447
5.1.2	DLC 薄膜硬度及弹性模量的影响因素	450
5.2	DLC 薄膜的残余应力	465
5.2.1	残余应力的测量	465
5.2.2	薄膜中的残余应力	466
5.2.3	沉积参数对 DLC 薄膜残余应力的影响	470
5.2.4	冲击能对 DLC 薄膜内应力的影响	472
5.2.5	减少 DLC 薄膜残余应力的途径	475
5.2.6	薄膜应力释放花样	476
5.3	DLC 薄膜的结合力	479
5.3.1	结合力的测量	480
5.3.2	提高 DLC 薄膜的结合力	486
5.4	薄膜残余应力及结合力与 DLC 薄膜的机械失效的关系	488
5.4.1	薄膜的断裂	489
5.4.2	薄膜的分层脱落	489
5.5	DLC 薄膜的韧性	490
5.5.1	涂层韧性测量	491
5.5.2	改善 DLC 薄膜的韧性	505
	参考文献	512
第 6 章	类金刚石碳基薄膜的热稳定性和化学稳定性	518
6.1	DLC 薄膜的热稳定性	518
6.1.1	无氢 DLC 薄膜的热稳定性	519

6.1.2	含氢 DLC 薄膜的热稳定性	528
6.1.3	掺杂 DLC 薄膜的热稳定性	542
6.1.4	多层 DLC 薄膜的热稳定性	550
6.1.5	DLC 薄膜的激光辐照热特性	552
6.2	DLC 薄膜的化学稳定性	560
6.2.1	DLC 薄膜的腐蚀机理	561
6.2.2	DLC 薄膜化学稳定性的影响因素	562
6.2.3	耐腐蚀 DLC 薄膜的设计	574
	参考文献	575
第 7 章	类金刚石碳基薄膜的光电磁功能特性	582
7.1	DLC 薄膜光学性能的研究	582
7.1.1	DLC 薄膜光学带隙	584
7.1.2	DLC 薄膜光学性能表征参数	586
7.1.3	薄膜微观结构对 DLC 薄膜光学性能的影响	590
7.1.4	DLC 薄膜的光学应用	597
7.2	DLC 薄膜电学性能的研究	598
7.2.1	DLC 薄膜电学传导机制	599
7.2.2	DLC 薄膜场发射性能的研究	601
7.2.3	DLC 薄膜高介质性能的研究	612
7.2.4	DLC 薄膜在电学领域的应用	613
7.3	DLC 薄膜磁学方面的研究	614
7.3.1	磁存储领域 DLC 防护薄膜	615
7.3.2	磁存储领域 DLC 薄膜作为磁交换耦合屏蔽膜	620
7.4	DLC 薄膜新型功能性应用探索	625
7.4.1	声学器件	625
7.4.2	电化学传感器件	626
7.4.3	热传导器件	626
7.4.4	应变传感器件	627
	参考文献	628
第 8 章	类金刚石碳基薄膜的生物医学特性	634
8.1	DLC 薄膜生物腐蚀与生物摩擦学的研究	635
8.1.1	金属基材料表面 DLC 薄膜生物腐蚀与生物摩擦学性能	635
8.1.2	聚合物材料表面 DLC 薄膜的生物特性	640
8.2	DLC 薄膜生物相容性的研究	642
8.2.1	DLC 薄膜细胞毒性的实验研究	643

8.2.2	DLC 薄膜血液相容性的研究	650
8.2.3	DLC 薄膜体内试验的研究	655
8.3	DLC 薄膜在生物医学领域的应用	658
8.3.1	在医疗器具方面的应用	658
8.3.2	在人工关节系统方面的应用	660
8.3.3	在心血管系统人工植入体方面的应用	661
	参考文献	662
第 9 章	类金刚石碳基薄膜的应用	666
9.1	DLC 薄膜在汽车发动机领域的应用	669
9.1.1	低碳节能增效型汽车发动机对 DLC 薄膜的需求	669
9.1.2	DLC 薄膜在发动机上的应用效果	673
9.2	DLC 薄膜在模具领域的应用	679
9.2.1	气相沉积技术在模具表面处理中的应用	680
9.2.2	DLC 薄膜在模具上的应用效果	682
9.3	DLC 薄膜在刀具领域的应用	688
9.3.1	著名涂层公司刀具涂层技术发展现状	691
9.3.2	DLC 涂层在刀具领域的应用现状	694
9.4	DLC 薄膜在基础及通用机械行业的应用	699
9.4.1	在制冷压缩机领域的应用	699
9.4.2	在各种轴承领域的应用	701
9.4.3	在机械密封领域的应用	704
9.4.4	在无油润滑机械系统的应用	707
9.5	DLC 薄膜在其他行业的应用	708
9.5.1	在管道内表面腐蚀防护领域的应用	709
9.5.2	在娱乐健身领域的应用	710
9.5.3	在医疗和生物器件领域的应用	712
9.5.4	在光学和电子器件领域的应用	715
9.5.5	在装饰镀膜领域的应用	716
9.5.6	在包装材料领域的应用	719
	参考文献	720

第 1 章 类金刚石碳基薄膜概述

碳材料在人类历史的发展过程中起到了重要的作用,碳材料的广泛应用促进了工业的快速发展。20 世纪之前,木炭、炭黑、焦炭、天然石墨、人造石墨等炭(碳)材料已被广泛使用,直接支持了古代灿烂文明和第一次产业革命(以蒸汽机的发明为标志)的诞生。进入 20 世纪,特别是 20 世纪 50 年代以后,在世界科技大发展的背景下,相继出现了碳纤维及其复合材料、金刚石、碳分子筛及碳微球、 C_{60} 、碳纳米管、碳合金、石墨烯等^[1]。这些新型碳材料的特性几乎可以涵盖地球上所有物质的性质甚至是相对立的两种性质,如从最硬到极软,从全吸光到全透光,从绝缘体到半导体再到高导体,从绝热到良导热,从顺磁到铁磁,从超低摩擦系数到超高摩擦系数,从表面超亲水到超疏水以及高临界温度的超导体等。随着科学技术的进步,人们发现碳似乎蕴藏着无限的开发可能性。碳的用途也十分广泛,从史前的木炭到近代工业的人造石墨和炭黑,再到当代的原子炉用高纯石墨和飞机用碳/碳复合材料刹车片,以及现今的锂离子二次电池材料和核反应堆用第一壁材料等,不胜枚举。正是因为如此,新型碳材料又被誉为第四类工业材料,因其独特的性能和广泛的实用性,成为当前材料科学中最具有生命力的材料之一,备受各国政府和企业界的关注。

在众多新型碳材料中,类金刚石碳基薄膜以其优异的性能引起世界范围的广泛研究热潮。类金刚石碳基(diamond-like carbon, DLC)薄膜主要是由金刚石结构的 sp^3 杂化碳原子和石墨结构的 sp^2 杂化碳原子相互混杂的三维网络构成,通常为非晶态或非晶-纳米晶复合结构。类金刚石碳基薄膜具有高的硬度、优异的减摩抗磨性能、高热导率、低介电常数、宽带隙、良好的光学透过性以及优异的化学惰性和生物相容性等,在航空航天、机械、电子、光学、装饰外观保护、生物医学等领域具有广阔的应用前景^[2-4]。自 20 世纪 70 年代人类第一次成功制备类金刚石碳基薄膜以来,其制备技术快速发展,不同组分、结构、性能的薄膜相继问世。随着薄膜制备技术、分析测试手段以及纳米技术的不断发展,人们对传统薄膜结构及性能的认识不断加深,薄膜材料的研究也从单层、单一组分向复合化、梯度化、多层化以及智能化方向发展,为多尺度设计和制备高性能的碳基薄膜提供了新的发展机遇^[5]。

1.1 奇妙的碳材料

早在远古时代,人类就已经开始制备和利用炭(碳)材料。两千多年前,我国就

知道木炭具有吸附防腐的功效。炭(碳)材料在几千年中华文明史中发挥了重要作用,如墨汁的使用、铸铁中石墨的形态控制等。然而,直到公元 18 世纪,人们才逐渐认识到,碳是一种元素,并开始有意识地制备碳材料。碳是自然界分布广泛的一种元素,是自然界生物体的基本组成元素,也是地球上一切生物有机体的骨架元素,同时还是许多表现出独特性质的工程材料必不可少的元素。碳位于化学元素周期表的第六位,根据原子杂化轨道理论,碳原子在与其他原子结合时,最常见的杂化形式为 sp^3 、 sp^2 、 sp^1 杂化(图 1.1)。

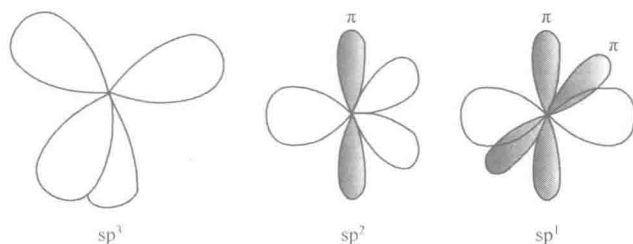


图 1.1 碳的成键类型^[6]

sp^3 杂化时,形成能态相同、空间均匀分布的 4 个杂化轨道,轨道之间的夹角为 109.5° 。4 个外层电子分居其中,在与其他原子结合时,分别结合为 σ 键。在 sp^2 杂化键合方式中,3 个价电子在成平面三角形的 sp^2 杂化轨道上形成 σ 键,第四个价电子则位于垂直于 σ 键平面的 p_z 轨道,并与邻近的 p_z 轨道形成弱键合的 π 键。在 sp^1 杂化的键合方式中,形成的两个 σ 键轨道在一条线上,与两个 π 键轨道两两相互垂直。同时,原子在结合为分子时,所有轨道将共同形成成键轨道和反键轨道。当两个原子由 σ 键结合时,结合强度高于 π 键结合,两个原子之间结合键数越多,结合强度越高^[6-17]。可以这样说,碳是元素周期表中唯一具有从零维到三维同素异形体的元素(图 1.2)。正是由于碳的这种奇特的电子结构和成键形式,碳纤维、人造金刚石薄膜、富勒烯、碳纳米管、石墨烯的出现大大丰富了碳材料的研究领域。

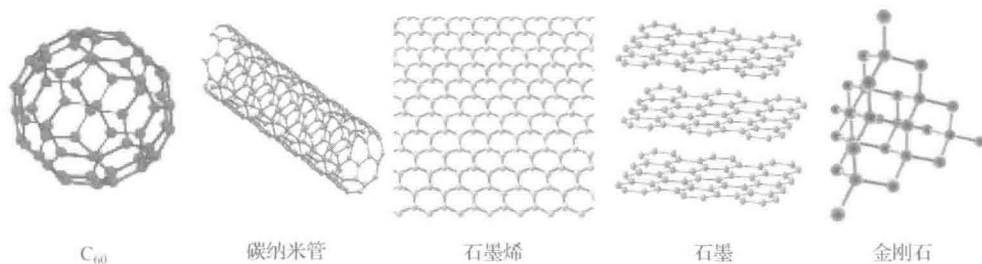


图 1.2 从零维、一维到三维碳材料结构示意图^[9]