

金刚石膜制备与物性 研究及应用

JINGANGSHIMO ZHIBEI YU WUXING YANJIU JI YINGYONG

✿ 吴春雷 著 ✿



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

非外借

金刚石膜制备与物性 研究及应用

吴春雷 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书系统地研究了直流热阴极辉光等离子体辅助化学气象沉积金刚石膜的过程中,温度、压强、甲烷氢气流量比等实验参数对金刚石膜形貌、晶体结构和质量的影响;以甲烷、氢气为工作气体,研究低温低压下纳米金刚石膜的制备;探索向甲烷、氢气气氛中通入不同流量的三聚氰胺、氮气、氩气对沉积金刚石膜的表面形貌、结构、晶面取向及导电性能的影响,并以三聚氰胺为氮掺杂源,通过改变氩气氢气流量比制备高导电的纳米金刚石膜。

本书可供从事金刚石膜制备的学者和其他从事材料研究的技术人员阅读,也可作为相关专业高等院校的本科生、研究生使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

金刚石膜制备与物性研究及应用/吴春雷著. —北京:
冶金工业出版社, 2019. 3

ISBN 978-7-5024-7797-4

I. ①金… II. ①吴… III. ①类金刚石膜—研究
IV. ①TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 045976 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 夏小雪 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7797-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019 年 3 月第 1 版, 2019 年 3 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 10.75 印张; 210 千字; 164 页

44.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

能源材料信息科学是新技术革命的先导和支柱。作为特殊形态材料的固体功能薄膜材料,已在纳米电子学、微电子学、光电子学、新型超硬涂层刀具、高灵敏度传感器等高新技术领域有着十分广泛的应用。而人工合成的金刚石薄膜已成为世界科技先进国家研究和开发的热门新材料之一。

金刚石集力学、电学、热学、化学和光学等优异功能于一身,如最高硬度、最高热导率、极高的击穿场强、良好的化学惰性、热稳定性和光透过率,使其受到广泛的关注,在光电子、机械、高新科技等领域具有广阔的应用前景,特别是在高温、高频、大功率电子器件、红外窗口材料、生物医学、新型超硬度涂层刀具、航天航空、核能等方面。纳米金刚石膜不仅保持了传统金刚石的物理化学性能,而且具有更高的硬度、耐腐蚀性、红外光透过率及卓越的电子场发射和力学性能。由于拥有极小的晶粒尺寸、极低的表面粗糙度、低的摩擦系数和黏附性能,在机械学、摩擦学、生物学和微/纳米技术等领域得以广泛应用。然而天然金刚石在地球上的储量非常稀少,而且尺寸较小、价格昂贵。化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 金刚石因其具有与天然金刚石相媲美的特性,成本相对较低,可应用于工业生产,具有极好的商业前景而引起了科研工作者的兴趣。随着现代科学技术的发展,对金刚石膜性能提出了更高的要求,因此金刚石膜的沉积工艺与膜成分、微结构和性能的关系一直是材料研究人员关注的重点之一。

本书共分为9章。第1章介绍了金刚石的晶体结构、性质、应用及研究现状；第2章介绍了金刚石膜的成膜机理以及制备方法；第3章介绍了直流热阴极辉光等离子体辅助化学气相沉积设备及常用的表征金刚石膜的方法；第4章介绍了压强、温度、甲烷氢气流量比等参数对金刚石膜生长特性的影响；第5章介绍了低温低压下纳米金刚石膜的生长；第6章介绍了三聚氰胺、氮气、氩气流量对金刚石膜表面形貌、结构、晶面取向及导电性能的影响，并以三聚氰胺为氮掺杂源，通过改变氩气氢气流量比制备高导电的纳米金刚石膜；第7章介绍了金刚石的氧化、氧化机理、影响氧化的因素以及氧化对性能的影响。第8章介绍了金刚石膜压力传感器。第9章介绍了金刚石电极在污水处理和电化学分析中的应用。

本书在编写过程中参阅了大量国内外文献资料，特别是近几年的最新研究进展，在此对相关著作及文献的作者表示衷心的感谢！同时，向在本书编写、出版过程中给予帮助和支持的所有人员表示感谢。感谢牡丹江师范学院项目（金刚石膜制备与物性研究）的资助，感谢黑龙江省教育厅项目资助（项目编号1351MSYYB001），感谢国家自然科学基金资助（项目编号51672120），感谢牡丹江师范学院横向课题（固态法白酒生产中的机械化、自动化和智能化研究与设计）资助。

由于本书作者学识有限，疏漏和不当之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

著 者

2018年10月

目 录

1 绪论	1
1.1 金刚石的晶体结构	2
1.2 金刚石的性能及应用	4
1.2.1 力学性能及应用	5
1.2.2 热学性能及应用	7
1.2.3 电学性能及应用	10
1.2.4 光学性能及应用	12
1.2.5 化学性能及应用	14
1.2.6 生物医学领域	15
1.3 金刚石的分类	15
1.4 化学气相沉积金刚石膜的研究进展及发展前景	18
参考文献	21
2 CVD 金刚石的成膜机理及制备方法	27
2.1 CVD 法生长金刚石膜的机理	27
2.2 CVD 金刚石膜的制备方法简介	31
2.2.1 热丝 CVD 法	32
2.2.2 微波等离子体 CVD 法	34
2.2.3 等离子体喷射 CVD 法	36
2.2.4 电子回旋共振 CVD 法	36
2.2.5 燃烧火焰辅助 CVD 法	37
参考文献	37
3 金刚石膜的制备设备和表征手段	39
3.1 直流热阴极 PCVD 实验装置及实验准备	39
3.1.1 直流热阴极 PCVD 实验装置	39
3.1.2 直流辉光放电等离子体原理	43
3.1.3 实验准备及样品的制备	46
3.2 金刚石膜的形貌、结构和性能表征	48

3.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)	48
3.2.2 X 射线衍射分析仪 (XRD)	51
3.2.3 激光拉曼光谱仪 (Raman)	53
3.2.4 霍尔效应测试仪 (Hall)	56
3.2.5 原子力显微镜	58
3.2.6 透射电子显微镜 (TEM)	60
3.2.7 金相显微镜	61
参考文献	62
4 CH₄/H₂ 气氛下金刚石膜生长特性研究	65
4.1 压强对金刚石膜生长特性的影响	65
4.1.1 较高 CH ₄ 浓度下压强对金刚石膜生长特性的影响	66
4.1.2 较低 CH ₄ 浓度下压强对金刚石膜生长特性的影响	69
4.2 衬底温度对金刚石膜生长特性的影响	73
4.2.1 SEM 分析	74
4.2.2 Raman 分析	75
4.2.3 XRD 分析	77
4.2.4 综合分析	78
4.3 CH ₄ 流量对金刚石膜生长特性的影响	78
4.3.1 SEM 分析	78
4.3.2 Raman 分析	80
4.3.3 XRD 分析	81
4.3.4 综合分析	83
4.4 本章小结	83
参考文献	84
5 低温低压下纳米金刚石膜的制备及性能分析	85
5.1 样品的制备	87
5.2 结果与讨论	87
5.2.1 SEM 分析	87
5.2.2 Raman 分析	90
5.2.3 XRD 分析	92
5.3 本章小结	94
参考文献	94

6 氮掺杂金刚石膜的制备与性能研究	97
6.1 金刚石膜的掺杂研究概述	97
6.2 氮源性质简介	101
6.3 $C_3H_6N_6$ 流量对金刚石膜的生长特性影响研究	102
6.3.1 SEM 分析	102
6.3.2 Raman 分析	104
6.3.3 XRD 分析	106
6.3.4 电学性能分析	107
6.4 N_2 流量对金刚石膜生长特性影响研究	108
6.4.1 SEM 分析	108
6.4.2 Raman 分析	108
6.4.3 XRD 分析	109
6.4.4 电学性能分析	110
6.5 NH_3 对金刚石膜生长特性影响研究	111
6.5.1 SEM 分析	112
6.5.2 Raman 分析	112
6.5.3 XRD 分析	114
6.5.4 电学性能分析	114
6.6 Ar 气浓度对氮掺杂金刚石膜的生长特性影响	115
6.6.1 SEM 分析	117
6.6.2 Raman 分析	118
6.6.3 XRD 分析	119
6.6.4 不同 Ar/ H_2 流量比对纳米晶金刚石膜电学性能的影响	119
6.7 本章小结	120
参考文献	121
7 金刚石膜的高温氧化	126
7.1 金刚石氧化现象和机理	126
7.1.1 CVD 金刚石膜的氧化现象	126
7.1.2 CVD 金刚石膜的氧化机理	128
7.2 高温氧化对金刚石膜的性能的影响	130
7.3 影响金刚石膜氧化性能的因素	131
参考文献	132
8 金刚石膜压力传感器	135
8.1 金刚石传感器的相关技术	135
8.1.1 金刚石膜的图形化技术	135

8.1.2 金属化 (金刚石传感器的欧姆接触)	135
8.2 压阻式金刚石膜压力传感器	136
8.2.1 压阻式传感器基本原理	136
8.2.2 压阻式金刚石压力传感器的制造	137
8.2.3 压阻式金刚石压力传感器研究现状及存在问题	139
参考文献	140
9 金刚石膜电极的电化学应用	142
9.1 金刚石膜电极优势	142
9.2 电化学污水处理	144
9.3 离子水洗衣机	147
9.4 电化学分析检测	151
9.4.1 COD 的检测	151
9.4.2 医用药品的检测	151
9.4.3 金属元素及其他无机物的检测	152
9.4.4 生物传感器领域的应用	153
9.4.5 农药残留以及食品添加剂的检测	153
参考文献	154

1 绪 论

金刚石，又被人们称为“钻石”，自古以来被人们当作“永恒”和“高贵”的象征。许多世纪以来，金刚石以其绚丽的色彩给自己披上了一层神秘的外衣，一直受到人们的珍视。直至今日，由于各种需求，金刚石对人们的诱惑依然很强。

金刚石具有硬度大（是自然界中已知的最硬物质）、熔点高、室温下热导率最大、介电常数低、声速传播快、透光波段宽（从红外到深紫外区透明）、载流子迁移率大、抗强酸强碱腐蚀等优异的物理和化学性质，使得金刚石被众多科研工作者所关注和研究。

在 20 世纪 50 年代中期，人们用高温高压技术（HTHP）首次成功合成了金刚石，并达到商业化的应用水平。1990 年，应用于工业上的金刚石，90%（约 60t）以上是由高温高压的方法制造的。但高温高压方法合成的金刚石是单晶粒，呈现离散分布的状态，限制了其应用领域及范围。其应用主要集中在制造切割、切削工具、光学材料、半导体及电子器件和首饰等方面。

在 HTHP 方法发展的同时，俄罗斯、美国等国家的科学家已先后在低压下利用热解 CBr_4 或 CH_4 的方法实现了金刚石多晶薄膜的沉积。虽然这种方法生长金刚石的速度极其缓慢（约 0.1nm/h ），但却使人们看到了低压下合成金刚石的可能性。20 世纪 60 年代末，人们又发展了化学输运反应法，使金刚石的合成速率提高到了 $1\mu\text{m/h}$ ，这极大地激发了世界各国科研人员的研究热情，从而也促进了金刚石合成方法的改进。20 世纪 80 年代，发达国家如日、美、德等投入了大量的人力和物力研究金刚石的同时，很多发展中国家如中国、印度等国也相继开展了研究，从而形成了全球研究金刚石膜的热潮。目前已经研究出了多种金刚石膜的制备方法，制备出的金刚石膜性能优异、面积大，可以说金刚石的制备研究取得了很多可喜的成绩。

目前，合成金刚石的方法主要有微波等离子体 CVD 法、热丝 CVD 法、射频等离子体 CVD 法、直流弧光等离子体 CVD 法、直流等离子体喷射 CVD 法、射频等离子体 CVD 法、燃烧火焰辅助 CVD 法、电子回旋共振 CVD 法等，沉积的金刚石膜质量高、沉积速率大，最高的沉积速率可达到 $930\mu\text{m/h}$ 。

1.1 金刚石的晶体结构

碳元素在自然界中的存在形式多种多样，它是人类最早发现和应用的元素之一。碳原子共有 6 个核外电子，其基态电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，其中有 2 组配对的 s 电子，2 个未配对的 p 电子分别占据 2 个 $2p$ 轨道，有一个空的 $2p$ 轨道，原子价为 2 价。金刚石是碳的同素异形体之一，在元素周期表中处于第二周期第四主族，因此极易形成较稳定的共价键以及多种次级键，金刚石结构是碳的最稳定的结构。金刚石具有诸多优异性能，如良好的绝缘性，高硬度、高熔点，宽带隙、高透光率、极佳的物理化学稳定性，这是由它的晶体结构及强的键和能所决定的。其晶体结构如图 1-1 所示。金刚石是原子晶体，属等轴晶系，空间群为 O_h^7 ，Bravais 原胞中有两个原子，电子排布为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，拥有 4 个未成对电子，在与周围的碳原子成键时通过轨道杂化进行能量平均化，产生 4 个完全等价的 sp^3 杂化轨道，每个 C 原子又与邻近的四个 C 原子以 sp^3 杂化轨道形式形成共价键，结合成空间正四面体结构。在常压和室温下键角为 109.47° ，键长为 0.1544nm ，键能为 347.5kJ/mol ，晶格常数在 298K 时为 0.35668nm 。由于金刚石中 C—C 键的键长短、键能大，C 原子的排列具有高度的对称性，所有的价电子都参与成键，使其中没有自由电子，且金刚石的原子密度最大 (176atoms/nm^3)，单位原子共价键数目最大（配位数为 4），原子键合能极强 (7.4eV)。图 1-2 为 $m3m$ 点群的极射赤道面投影图。

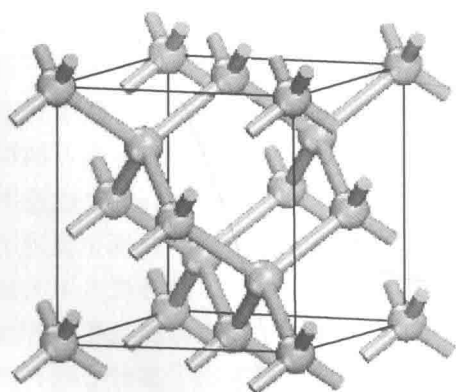


图 1-1 金刚石的晶体结构示意图

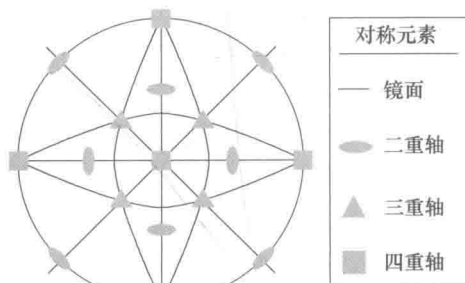


图 1-2 $m3m$ 点群的极射赤道面投影图^[1]

金刚石结构特点如下：

(1) 金刚石属于面心立方点阵结构，它的结晶学元胞可以看作是两个面心立方晶胞沿空间对角线位移 $\frac{1}{4}$ 套构而成的。

(2) 金刚石结构的晶胞由 18 个原子组成的 (如图 1-1 所示), 等效看来, 一个晶胞有 8 个原子, 8 个原子的坐标分别为: $(0\ 0\ 0)$, $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$, $\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$, $\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\right)$, $\left(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\right)$ 。

(3) 金刚石原子体密度为 $8/a^3$ 。

(4) 金刚石结构最小重复单元是正四面体, 围成正四面体的四个面属于 $\{111\}$, 六条交线为 $\langle 110 \rangle$ 向, 晶面之间的夹角为 70.53° 。固体物理中原胞的取法同面心立方的布喇菲原胞的取法相同, 原胞中包含两个不等价的碳原子 $(0\ 0\ 0)$, $\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$ 。

(5) 金刚石结构排列较空, 原子填充的有效空间约占晶胞总体积的 34%, 有较大的空隙。

(6) 具有层状结构的特点。沿 $\langle 111 \rangle$ 方向, 可以显示出一系列 $\{111\}$ 晶面簇 $A-\alpha-B-\beta-C-\gamma-A$, A 、 B 、 C 属于一个面心立方, α 、 β 、 γ 属于另一个面心立方 (为双原子层)。

(7) 晶面间距。面心立方: $\{100\}$ 为 $\frac{a}{2}$; $\{110\}$ 为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$; $\{111\}$ 为 $\frac{\sqrt{3}}{3}a$ 。

金刚石: $\{100\}$ 为 $\frac{a}{4}$; $\{110\}$ 为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$; $\{111\}$ 为双原子层, 面间距分别为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 和 $\frac{\sqrt{3}}{12}a$ 。

(8) 对于一定晶体, 单位体积内的原子数是一定的。 $\{111\}$ 上原子的面密度最大, 这说明 $\{111\}$ 是能量最低面, 最稳定, $\{111\}$ 是密排面。当晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长时, $\{111\}$ 面上由于要排更多的原子, 所以沿 $\langle 111 \rangle$ 方向晶体生长很慢, 便于控制, 容易制备完整的晶体, 此面上的化学腐蚀速度慢; 另外由于 $\{111\}$ 面间距大, 键作用弱, 垂直 $\langle 111 \rangle$ 方向容易切割, $\{111\}$ 是天然解理面。

可以算出 $\langle 110 \rangle$ 方向原子排列最密, 是密排向。

金刚石的宏观晶体形态是多种多样的, 通常所见的晶型是八面体、菱形十二面体, 其次是立方体。对应着金刚石晶体三种典型的晶面, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 。它们的结构相同, 但由于生长面不同, 呈现的晶体形貌也不同。天然金刚石的晶面大多数是 $\{111\}$ 和 $\{110\}$, 而人造金刚石晶面主要为 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 。在不同晶面上, 碳原子的排列方式是不同的, 可能由于晶体形成机制不同所导致的。图 1-3 为金刚石晶体形貌及原子结构示意图。

在气相沉积金刚石薄膜的显微形貌中, 常出现多种晶体形态, 不同形态的出

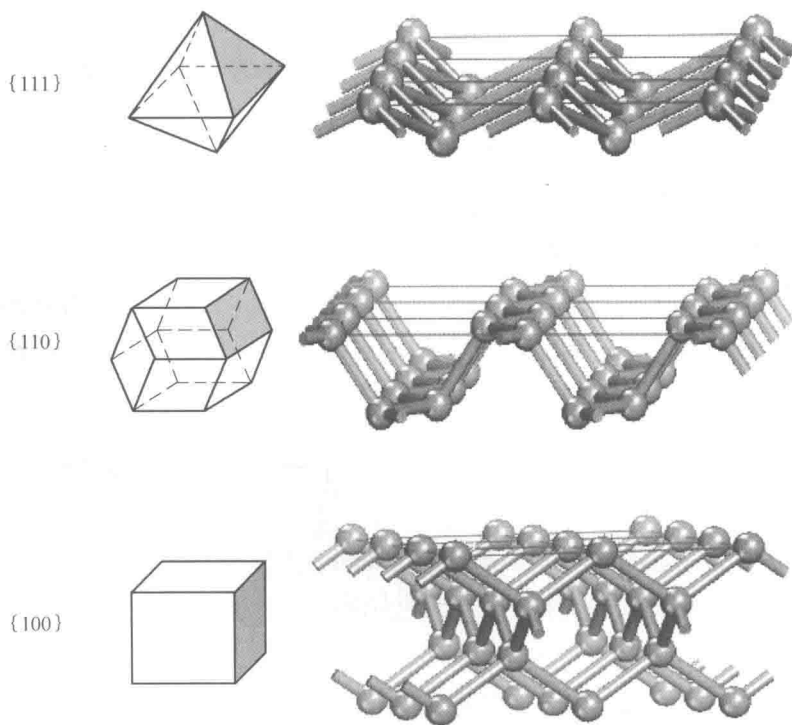


图 1-3 金刚石晶体形貌及原子结构示意图

现，与气相沉积的工艺参数有关。

金刚石的特殊结构最终决定了其具有优异的物理性质和化学惰性，使其在各个领域有非常广泛的应用前景。

1.2 金刚石的性能及应用

金刚石的结构特点使得金刚石成为一种用途广泛的极限功能材料，其极限特性有最高硬度、最高热导率、最高传声速度、最宽透光波段、抗强酸强碱腐蚀、抗辐射、击穿电压高、介电常数小、载流子迁移率大，主要表现在力学、热学、光学、化学和电学五个方面。在现代社会中，金刚石被广泛地应用到工业、科技、国防、医疗卫生等领域当中。表 1-1 为金刚石和 β -SiC、GaAs 及 Si 的性质比较。

表 1-1 金刚石和 β -SiC、GaAs 及 Si 的性质比较

性 质	金刚石	β -SiC	GaAs	Si
晶格常数/nm	0.3567	0.4358	0.565	0.5430
线膨胀系数/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	1.1×10^{-6}	4.7×10^{-6}	5.9×10^{-6}	2.6×10^{-6}
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.515	3.216	—	2.328

续表 1-1

性 质	金刚石	β -SiC	GaAs	Si
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	4000	2540	1238	1420
带隙/eV	5.54	3.0	1.43	1.1
饱和电子迁移率/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	2.7×10^7	2.5×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7
电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	2200	400	8500	1500
空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	1600	50	400	600
击穿电压/ $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$	100×10^5	40×10^5	60×10^5	3×10^5
相对介电常数	5.5	9.7	12.5	11.8
电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{13}	150	10^8	10^3
热导率/ $\text{W} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-1}$	20	5	0.46	1.5
吸收带边/ μm	0.2	0.4	—	1.4
折射率	2.42	2.65	3.4	3.5
硬度/MPa	98×10^4	3.43×10^4	0.58×10^4	0.98×10^4
Johnson 系数/ $\text{W} \cdot \text{s}^2$	73856×10^{23}	10240×10^{23}	62.5×10^{23}	9.0×10^{23}
Keyse 系数/ $\text{W} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot (\text{cm} \cdot \text{s})^{-1}$	444×10^2	90.3×10^2	6.3×10^2	13.8×10^2

由于 CVD 金刚石在纯度和性质上和高温高压以及天然金刚石是可以比拟的,故存在许多诱人的潜在应用。利用金刚石的硬度及 CVD 膜的均匀性,可以用来制造刀具涂层;利用多晶金刚石膜的高热导率(室温下的热导率是 Cu 的 5 倍)可以作为高温、大功率半导体器件的热沉片;由于金刚石具有和聚四氟乙烯相当的滑动摩擦系数,故光滑的金刚石膜可以应用在摩擦学方面;而金刚石膜作为半导体材料在高频、大功率和高温电子器件材料中的应用是最重要的一个领域。UNCD 薄膜耐磨损性能高、摩擦系数低,在微型机电应用领域中是硅的理想替代产品^[1~3]。金刚石膜将成为下一代电子元器件重要的新型材料。

1.2.1 力学性能及应用

力学性能是金刚石作为功能材料、用途得以实现的基础,较低的力学性能将是制约其产品大规模走向市场的关键。如利用金刚石膜作为高速飞行器窗使用时,要求其必须有较高的强度,以便能够在飞行中抗击由于气动加热造成的热震和大气中可能存在的各种硬质微粒和雨滴的冲刷。

金刚石的力学性能优异。金刚石的硬度为已知材料中最硬的,其相对硬度为 10,维氏硬度可以达到 1000GPa。金刚石作为世界上已知最硬的物质,天然金刚石的硬度达到 80~100GPa,人造金刚石的硬度为 70~100GPa,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时硬度约下降 30%、在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时努氏硬度约达 20GPa,高于室温下蓝宝石的硬度。金刚石

的硬度具有方向性,同一金刚石不同晶面上硬度不同。 $\{111\}$ 晶面上的硬度最大, $\{110\}$ 晶面上的硬度最小。

金刚石是耐磨性最好的材料,同时它的摩擦系数低(空气中的摩擦系数为0.05~0.1),故可直接用于摩擦部件的耐磨涂层,无须润滑剂。金刚石的高硬度、高耐磨性使其成为性能极佳的工具材料。利用金刚石可制作各种机床刀具和磨削工具,而金刚石膜还可作为各种刀具和刃具的耐磨涂层^[4],如制作高精度钻头、钎焊刀具、切削工具、硬质合金刀具、拉丝模工具、砂轮修整工具以及多种耐磨部件^[5~7]。

金刚石具有很高的弹性模量和杨氏模量,室温下的体弹性模量 $B = 443 \text{ GPa}$,为钢的5~7倍,杨氏模量 $E = 1050 \text{ GPa}$,为所有物质中最高者,是钨的3倍,但也有241~539 GPa的报道。在600℃以下温度系数近似为 $1.027 \times 10^{-4} \text{ K}$,在700℃后由于空气中氧的刻蚀而导致杨氏模量的下降。为避免高温下金刚石的氧化和石墨化,E. S. Zouboulis采用布里渊散射在Ar气氛下研究了金刚石弹性模量随温度的变化,发现金刚石的体积弹性模量与温度的关系为 $B = 444.8 - 0.000012 \times (T - 300^2) \text{ GPa}$ 。

根据 $\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{a}}$ 计算金刚石的理想断裂强度,其中弹性模量 $E = 10.5 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$,断裂表面能 $\gamma_s = 5.31 \text{ J/m}^2$,原子间距 $a = 0.154 \text{ nm}$, σ_{th} 可达190 GPa,实际材料由于微裂纹的因素,断裂强度要比这个数值低得多。微裂纹的尺寸 c 将使得实际断裂强度将为理论断裂强度的 $(a_0/c)^{1/2}$ 倍。

金刚石的断裂性能的研究始于90年代初期,由于金刚石本身成本的限制,一般用于检测的金刚石试样都在几个毫米左右,这对检测技术是个很大的挑战。Element Six采用悬臂梁方法检测了30个金刚石单晶($5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times (0.2 \sim 0.3) \text{ mm}$, $R_a < 1 \text{ nm}$)的断裂强度,结果显示其平均断裂强度为2860 MPa ($\pm 1200 \text{ MPa}$),Weibll模数仅为2.5,离散性较大,最大可达5100 MPa。

声音在金刚石内的传播速度很快(为18.2 km/s,是 Al_2O_3 的6倍),所以金刚石是制作声学传感器及高保真扬声器的优选材料^[8,9],可实现完美的声音再现的效果。由于金刚石膜极好的抗拉抗压性能,还可用于制作拉丝膜。金刚石虽然很硬,但性脆,在一定的冲击力下会沿解理面裂开。金刚石具有平行 $\{111\}$ 面的中等解理和平行 $\{110\}$ 、 $\{221\}$ 面的不完全解理。

D. J. Weidner^[10]通过研究不同温度不同压力下金刚石粉X射线衍射峰的改变来研究金刚石在高温高压下的屈服强度,发现在10 GPa的压力下,温度达到1000℃时出现明显的韧性变形。N. V. Novikov^[11,12]研究表明金刚石在真空条件下1225℃时出现了脆切性转变。

金刚石的断裂强度 σ_f 与晶粒大小 d 符合 Hall-Petch 关系: $\sigma_f \propto d^{\frac{1}{2}}$, 由于金

刚石膜柱状晶生长特性, 金刚石膜晶粒大小与金刚石膜度成比例关系, 因此断裂强度与金刚石膜的厚度 D 也成比例关系: $\sigma_f \propto D^{\frac{1}{2}}$ 。

Sussmann、C. S. J. Pickles 等人^[13,14]采用三点弯曲法检测了一系列不同厚度不同质量的 CVD 金刚石自支撑膜 (2mm×18mm) 的断裂强度。研究发现: 形核面和生长面分别处于张应力时, 将得到不同的断裂强度值; 一般当金刚石膜的形核面处于张应力时得到的断裂强度值要高于生长面处于张应力时的测量值。生长面处于张应力时 Weibull 模数相对较高, 工具级达到 11.6, 光学级为 23.1; 形核面处于张应力时 Weibull 模数较低, 工具级为 6.5, 光学级为 11。北京科技大学蒋政和 RAS 普罗霍罗夫普通物理学院 V. G. Ralchenko 采用三点弯曲法测量也发现了类似的规律。试样尺寸越大, 其存在的缺陷越大, 得到的强度也会越小。由于 CVD 金刚石膜较天然金刚石有更多的缺陷 (如气孔、杂质、晶界、裂纹、位错等), 故其断裂强度和天然金刚石也存在很大差距。

金刚石的断裂强度测试还有多种手段, 如压痕法、鼓膜法、球环法等。各种方法所获得的金刚石膜的强度和断裂韧性值差会存在一定的差异。

另外, 金刚石属于立方晶体, 不同晶面的晶面密度不同, 其原子间结合力不同, 结合力越强, 抵抗外力作用的强度就越大。其中 (111) 面的晶面密度最大, 原子结合能强, 但由于晶面间的间距大, 故在外力作用下容易发生晶面解理^[15]。大量的实验结果也表明 (110) 晶向的金刚石自支撑膜断裂强度要高于其他两个晶面的断裂强度^[16]。表 1-2 列出了金刚石的主要力学性能。

表 1-2 金刚石的主要力学性能

力学性能	天然金刚石	高质量的 CVD 金刚石膜
硬度/GPa	100	70~100
杨氏模量/GPa	1200	约 1000
弹性模量/GPa	1.35×10^{12}	—
抗拉强度/GPa	2.72	—
抗压强度/GPa	9.8×10^{11}	—
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.515	2.8~3.5
泊松比	0.2	—
摩擦系数	0.08~0.1	—
断裂韧性/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	3.4	1~8
热冲击系数/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$	10^7	—

1.2.2 热学性能及应用

金刚石优异的热学性能突出的表现在金刚石具有高的热导率 (常温下天然金刚石的热导率为 $20\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 是 Cu 和 Ag 的 4~5 倍), 受制备工艺、薄膜厚

度、晶粒形貌、尺寸和非金刚石碳相等因素的影响^[17]，CVD 金刚石薄膜室温下的热导率一般在 $10 \sim 20 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 。由于在各类电子器件领域里，特别是大功率电子器件设备中，累积的热量会破坏精密的电路甚至严重影响机械设备的性能。金刚石较高的热导率使其可成为微电子领域和切割工具中最具吸引力的材料。利用金刚石制成的超大规模集成电路和功率器件的散热芯片，可以显著提高散热性能和集成度^[18]。由于其最高的热导率、热容小的性能使得把金刚石用作这些电子器件的散热材料，既能够解决相关电子器件的散热问题，还可以提升它们的工作温度，保持器件工作的稳定性，因此金刚石是最为理想的热沉材料。在 298 K 下石墨向金刚石转变的焓变为 1.895 kJ/mol ，自由能变为 2.900 kJ/mol ，熵变为 $-3.363 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。另外金刚石的线膨胀系数小， 293 K 时为 $1 \times 10^{-6}/\text{K}$ ， $400 \sim 1200 \text{ K}$ 时为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 4.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，可抗温度的剧烈变化。表 1-3 为金刚石的主要热学性能。

表 1-3 金刚石的主要热学性能

热学性能	天然金刚石	高质量的 CVD 金刚石膜
线膨胀系数/ K^{-1}	1.1×10^{-6}	1.1×10^{-6}
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	4000	接近 4000
热导率/ $\text{W} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-1}$	20	4~17
热稳定性	1600	大于 1300

金刚石是绝缘体，自由运动的电子数很少，对导热的贡献主要是来自原子振动（晶格振动）。固体物理中用格波来描述晶格振动，最小能量单元的格波称为声子。格波在固体中的传播归结为声子在固体中的运动，格波之间可以交换能量和动量，即存在着声子之间相互作用，实现了热能的传递。

金刚石除了声子碰撞传导热能外，还可以通过光子传导热能。在温度不太高时，电磁辐射能很弱，声子导热起主要作用。在温度很高时，通过光子传导热能的作用显著。

在室温下，金刚石中碳原子半径小，结合力强，声子流传输容易；且金刚石弹性模量大，密度小，其德拜温度在 2220°C 左右^[19]，高的德拜温度也决定着金刚石具有较高声子平均速度 $\bar{v}(1.82 \times 10^4 \text{ m/s})$ ^[20]，因此有极高的热导率。在 300 K 时，其同位素纯金刚石单晶热导率高达 $3300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[21]。

在实际情况下，天然金刚石单晶或者人造金刚石由于杂质元素、晶界、缺陷等的影响热导率并不能达到理论数值，表 1-4 为各种类型金刚石在 300 K 时的热导率，在室温下天然的 II a 型热导率为 $2200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，是铜和银的 5 倍左右，仍然是自然界中热导率最高的材料。目前，高质量金刚石膜的热导率可达到天然金刚石的水平。