

表面强化及功能化

# 基于 X 射线光电子能谱定量分析金刚石 自支撑膜高温石墨化

闫雄伯, 魏俊俊, 陈良贤, 刘金龙, 李成明

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

**摘要:** **目的** 针对金刚石红外窗口在高温环境下的石墨化失效问题进行研究。**方法** 使用等离子体电弧发生器对 CVD 金刚石自支撑膜进行 1500~1800 °C 热冲击实验, 双面抛光后, 采用光学显微镜、X 射线衍射仪 (XRD)、拉曼光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对热冲击后的金刚石膜进行表征, 着重通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对键合特征的演变与热冲击温度之间的关系进行分析。**结果** 热冲击后金刚石膜中的石墨主要存在于晶界处, 晶界石墨化过程随温度升高而加快, 并致使红外透过率损失。在 C1s 结合能谱峰解析中, 对比了一般的双峰拟合与改进的三峰拟合两种方法, 通过引入 AC 成分, 解决了双峰拟合中  $sp^3$  与  $sp^2$  两峰位的结合能差  $\Delta E_B$  不固定的问题。AC 成分的出现是由于碳原子没有形成完美的等性  $sp^3$  电子轨道杂化方式引起的, 主要存在于金刚石膜重构表面以及原子排列紊乱的晶界处, 通过对比 AC 成分与  $sp^3$  成分含量之间的固定关系, 论证三峰拟合的合理性。根据键合特征演变与红外吸收变化获得的金刚石膜石墨化活化能分别为 227 kJ/mol 和 250 kJ/mol, 结果一致性较好。**结论** 晶界石墨化是导致热冲击后金刚石膜红外透过性能损失的主要原因, 建立了热冲击温度与红外透过率及  $sp^2$  碳含量之间的关系。

**关键词:** 金刚石自支撑膜; 石墨化;  $sp^2/sp^3$  杂化; 红外透过率; 晶界; 热冲击

**中图分类号:** O657.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)05-0139-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.05.021

## Quantitative Analysis on Graphitization of CVD Free-standing Diamond Films at High Temperatures Based on X-ray Photoelectron Spectroscopy

YAN Xiong-bo, WEI Jun-jun, CHEN Liang-xian, LIU Jin-long, LI Cheng-ming

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the failure of the diamond infrared windows at high temperatures due to graphitization. The 1500~1800 °C thermal shock test was carried out to CVD free-standing diamond films by plasma arc generator. After double-sides polishing, optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to characterize the diamond films treated by thermal shock. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was applied to analyze the relationship between the evolution of the carbon bonds and the shock temperatures. After thermal

收稿日期: 2018-11-30; 修订日期: 2019-02-17

Received: 2018-11-30; Revised: 2019-02-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFE0133200)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFE0133200)

作者简介: 闫雄伯 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为 CVD 金刚石自支撑膜。

Biography: YAN Xiong-bo (1989—), Male, Ph. D. student, Research focus: CVD free-standing diamond films.

通讯作者: 魏俊俊 (1981—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为薄膜与真空技术。邮箱: weijj@ustb.edu.cn

Corresponding author: WEI Jun-jun (1981—), Male, Doctor, Associate researcher, Research focus: thin film and vacuum technology. E-mail: weijj@ustb.edu.cn

shock, the graphite of the diamond film mainly existed in the boundaries and the graphitization process accelerated as the treating temperature increased and then resulted in the loss of IR transmittance. General two-peak fitting and improved three-peak fitting methods were compared in the deconvolution of C1s core level. By introducing the AC component, the problem that  $\Delta E_B$  (the difference between the  $sp^3$  and  $sp^2$  peak positions) was not fixed has been solved. The appearance of the AC component, which mainly existed in the diamond film reconstitution surfaces and the grain boundaries where the atomic arrangement was disorder, was caused by the fact that the carbon atoms did not form a perfect equivalent  $sp^3$  electron orbital hybridization. The rationality of the three-peak fitting was demonstrated by comparing the relationship between the percentage of AC and  $sp^3$  component. According to the evolution of bonding characteristics and IR absorption, the estimated activation energies of diamond graphitization were consistent, which were 227 kJ/mol and 250 kJ/mol, respectively. Graphitization along grain boundaries is the main cause for the loss of IR transmittance of CVD diamond films after thermal shock. The relationship between shock temperature and IR transmittance as well as  $sp^2$  carbon content is established.

**KEY WORDS:** free-standing diamond film; graphitization;  $sp^3/sp^2$  hybridization; IR transmittance; grain boundary; thermal shock

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 制备的大面积自支撑金刚石膜具有良好的光学透过率、热导率和耐砂蚀雨蚀性能, 是高超音速飞行条件下红外光学窗口材料的重要选择<sup>[1-2]</sup>。但受气动加热效应的影响, 金刚石往往需要承受高温的考验, 实验中一般通过快速热处理的方法来模拟红外光学窗口遭受高温热冲击的行为<sup>[3-4]</sup>。

金刚石在高温下并不稳定, 极易转变为石墨相<sup>[5]</sup>, 石墨化程度与光学透过率的损失息息相关。在金刚石/石墨两相比的定量分析方法中, 拉曼光谱和 X 射线光电能谱 (XPS) 两种检测手段以制样方便、无损探测等优点而最为常用。在研究 CVD 金刚石膜的早期阶段, 由于生长质量不高, 经常伴随着非金刚石碳的存在, 根据拉曼光谱可以定量计算出金刚石相与非金刚石相的百分比含量<sup>[6]</sup>。除金刚石一阶声子峰  $1332\text{ cm}^{-1}$  外, 一般将  $1340\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  之间的宽峰都归结于非金刚石碳<sup>[7]</sup>, 不仅涵盖了石墨的 D 模和 G 模, 还有可能将缺陷引起的荧光峰位也统计在内<sup>[8]</sup>, 引起计算误差。此外, 由于不同激光波长下金刚石与石墨的拉曼散射截面不同<sup>[9]</sup>, 往往会给定量计算带来障碍。

XPS 是计算  $sp^3$  与  $sp^2$  结构型碳百分比含量的一种有效手段, 由于两种键合碳的电子结合能非常相近, 需要详细的光谱拟合, 这种方法在类金刚石膜 (DLC) 的研究中非常常用, 但是计算结果往往与拉曼光谱并不一致<sup>[10-11]</sup>。通常认为, C1s 的结合能位于  $284.8\text{ eV}$  附近,  $sp^3$  与  $sp^2$  碳的芯电子能级因价键结构不同而存在微小差异, 两者之间的差值在不同文献中也不完全一致<sup>[12-14]</sup>。再则, 在金刚石石墨化的研究中, 谱峰的分配也存在争议。Cuenca 等<sup>[15]</sup>对亚微米金刚石粉进行了热处理, 直接将 C1s 谱峰分解为  $sp^3$  碳 ( $285\text{ eV}$ ) 和  $sp^2$  碳 ( $284\text{ eV}$ ) 两种成分。Petit 等<sup>[16]</sup>研究了纳米金刚石粉表面石墨化与热处理温度与时间的关系, 将 C1s 谱峰按结合能从低到高分解为  $sp^2$

碳 ( $284.4\pm 0.1\text{ eV}$ )、 $sp^3$  碳 ( $285.8\pm 0.1\text{ eV}$ ) 和缺陷碳 (含 C—N,  $286.9\text{ eV}$ ) 三组成分。Ogawa 等<sup>[17]</sup>探讨了高温条件下在真空环境中金刚石 (111) 表面向石墨烯层转变的过程, 在 C1s 峰位的分析中引入了低结合能成分, 并认为是表面  $sp^3$  碳的重构与  $sp^2$  碳共同决定的, 而没有进行严格区分, 对同步出现的高结合能成分则认为是金刚石/石墨烯缓冲层引起的。此外, 由于光电仪仅能从样品最表面  $10\text{ nm}$  左右的薄层逸出, 因此 XPS 对表面元素极其敏感, 氢、氧终端等表面结构或官能团对  $sp^3/sp^2$  碳的定量分析也会产生影响<sup>[18]</sup>。

本文针对高温环境的应用背景, 对 CVD 金刚石自支撑膜在热冲击条件下的石墨化问题进行研究, 评价石墨化对光学性能的影响。着重通过 XPS 分析, 对金刚石晶界石墨化程度进行了定量研究, 讨论了表面与晶界结构对 C1s 谱峰的影响。

## 1 试验

实验所用 CVD 金刚石自支撑膜采用直流电弧等离子体喷射法制备, 经双面抛光后厚度为  $0.87\text{ mm}$ , 使用 YAG 激光切割为  $10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的尺寸, 编为 S1—S5 共 5 组试样 (其中 S1 为原始对照组样品), 并通过沸腾的  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$  (体积比 5:1) 溶液清洗样品, 以去除切割面的石墨。高温快速热处理在等离子体电弧发生器中进行, 装置示意图可以参见文献<sup>[19]</sup>, 工作气体为 Ar 和  $\text{H}_2$ , 金刚石膜样品通过钼丝固定, 悬挂在电弧中心, 以达到快速加热的效果; 电弧关闭后, 样品在 Ar 气流中冷却至室温。S2—S5 样品的驻留温度分别为  $1500$ 、 $1600$ 、 $1700$ 、 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温时间为  $90\text{ s}$ , 升降温时间分别控制在  $30\text{ s}$  内, 使用 SCIT 红外测温仪实时监测样品温度, 所得温度曲线见图 1。热冲击过后, 样品在 BDJP-903 型聚晶金刚石镜面抛光机上进行抛光, 以去除表面石墨层。

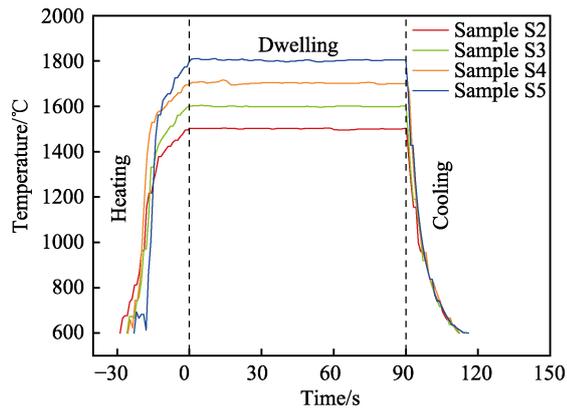


图 1 CVD 金刚石自支撑膜热冲击温度曲线  
Fig.1 Temperature curves of CVD free-standing diamond films during thermal shock

使用奥林巴斯 BX51 型光学显微镜观察热处理前后的金刚石膜形貌，采用 SmartLab 型 X 射线衍射仪分析晶体结构与取向，利用 HORIBA LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪（激光波长 325 nm）分析样品

成分。样品的键合特征由 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪获得，使用 Al-K $\alpha$  单色光激发，光斑尺寸为 650  $\mu\text{m}$ ；红外光谱由 Excalibur HE 3100 傅里叶变换红外光谱仪测得。

## 2 结果及分析

### 2.1 热冲击前后金刚石自支撑膜的基本性质

图 2 为金刚石自支撑膜热冲击前后的光学显微照片，从图 2a 可以看出，CVD 金刚石膜的平均晶粒尺寸约为 100~200  $\mu\text{m}$ ，晶粒透光性良好，表面晶界轮廓清晰。由于金刚石膜在气相沉积过程中呈柱状晶竞争生长模式，所以晶粒呈锥形，在可见光垂直透射时倾斜的晶界会导致光强衰减，因此在光镜下可以看到晶粒边缘存在灰色区域，即相比于晶粒中心而言透光性较差<sup>[20]</sup>。随着热冲击温度的升高，透光区域逐渐减少，主要是因为晶界处的金刚石发生石墨化转变，并逐步沿晶界扩展，导致金刚石膜变黑。

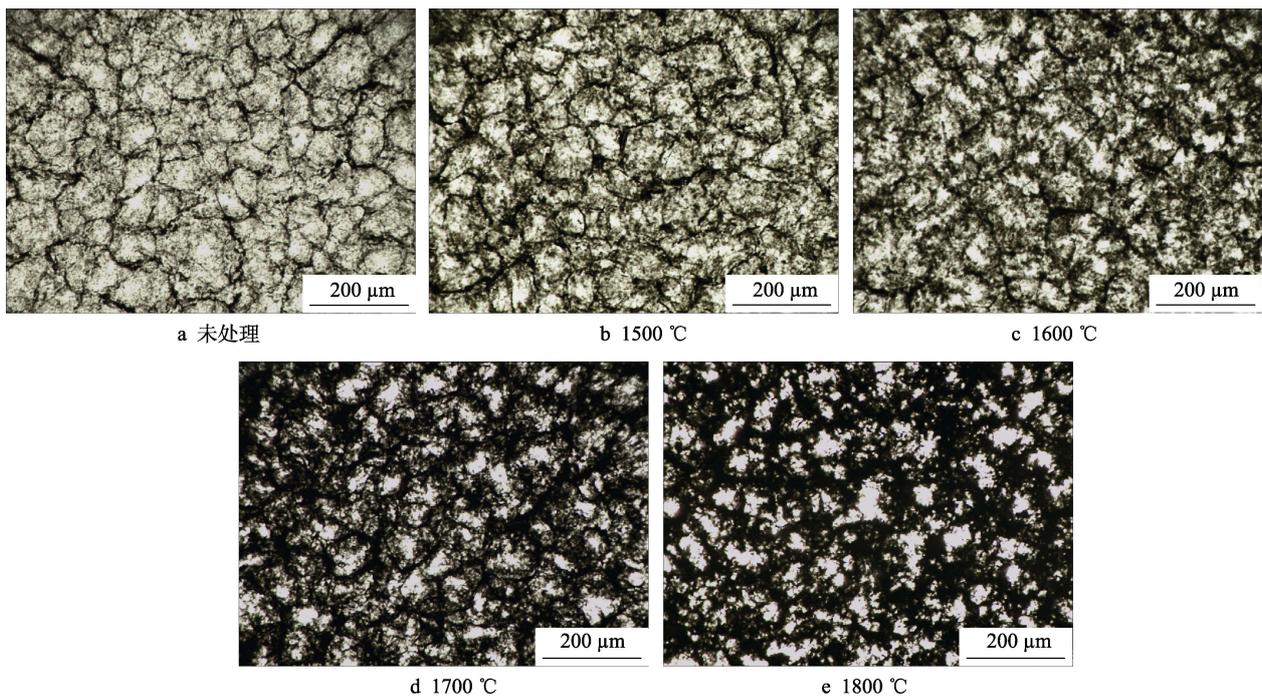


图 2 热冲击前后金刚石自支撑膜的光学显微照片（透射光模式）

Fig.2 Optical micrographs under transmitted light mode of the free-standing diamond films before and after thermal shock

图 3 为热冲击前后金刚石自支撑膜的拉曼光谱与 XRD 图谱。可以看出，CVD 金刚石膜出现尖锐的 1332  $\text{cm}^{-1}$  一阶拉曼峰，取向则包含 (111)、(220)、(311)、(400)，各晶面的衍射峰强度分布没有因高温处理而发生明显变化。热冲击后，未检测到石墨的拉曼特征峰 D 模和 G 模，石墨晶格衍射峰也未出现。由此可知，短时高温无法促成明显的石墨化转变，尽管高温热处理导致金刚石膜晶界变黑失透，但是并没有发生宏观的相变发生，新生成的石墨含量很少，或者为非晶状态，低于拉曼和 XRD 检测的灵敏度，

需要寻求其他方法来定量检测石墨含量。

### 2.2 金刚石自支撑膜石墨化程度的 XPS 定量分析

在金刚石样品的 XPS 检测中，发现 C1s 电子结合能的主峰峰位会发生一定的位移，集中在 284.2~285.6 eV 之间。为了排除仪器误差，在 XPS 检测前对样品局部表面进行了喷金处理，目的是通过 Au 的标准峰位来校正 C1s 的结合能位置。图 4 为金刚石膜样品的 XPS 图谱。图 4a 出现了明显的 C1s 及 Au4f

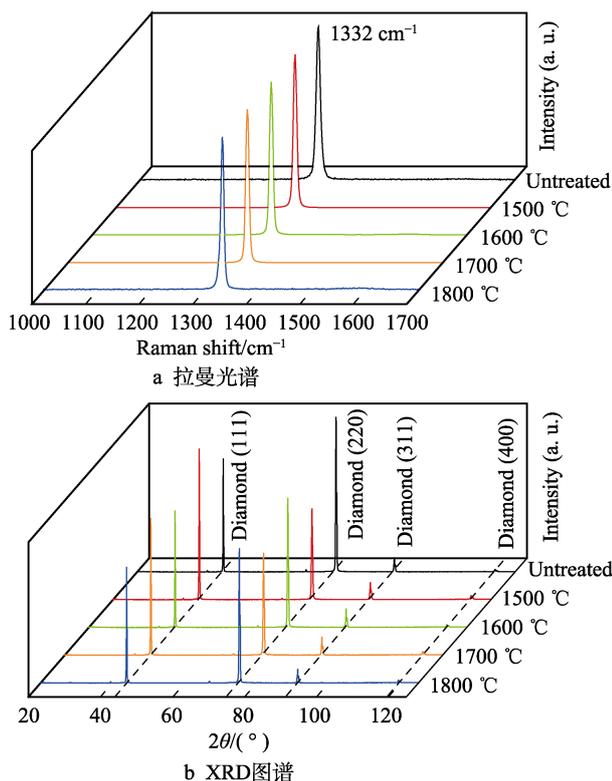


图3 热冲击前后金刚石自支撑膜的拉曼光谱和XRD图谱  
Fig.3 Raman spectra (a) and XRD patterns (b) of the free-standing diamond films before and after thermal shock

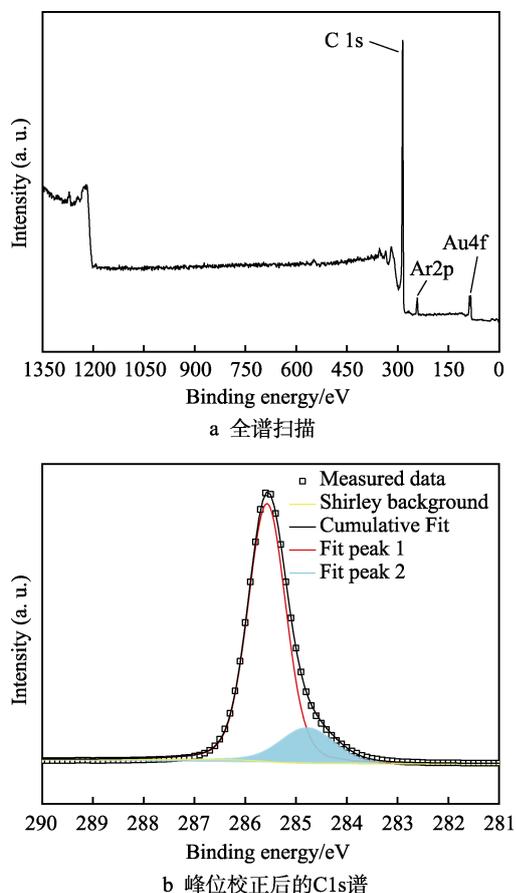


图4 原始金刚石自支撑膜样品S1的XPS图谱  
Fig.4 XPS spectra of the original free-standing diamond film sample S1: (a) survey spectrum, (b) corrected C1s spectrum

谱峰, Ar2p 峰来源于离子刻蚀清洁样品表面, 目的主要是清除吸附的氧元素<sup>[21]</sup>。Au4f<sub>7/2</sub> 的标准峰位于 84.0 eV, 据此校准 C1s 结合能峰, 得到图 4b 所示的金刚石样品 C1s 的 XPS 图谱, sp<sup>3</sup> 键合型碳的主峰位于 285.6 eV。扣除 Shirley 背底后, 采用 Gaussian-Lorentzian 函数进行拟合, Lorentzian 半高宽固定为 0.18 eV<sup>[22]</sup>, 它反映了芯电子逸出后形成的空穴寿命, 不因电子结合能偏移而改变。对于 S1 样品, C1s 拟合结果出现两个结合能峰位, 除位于 285.6 eV 处的为金刚石 sp<sup>3</sup> 键合结构外, 在相差 0.8 eV 的低结合能端还存在一个强度较弱的峰, 这个峰往往被归因于 sp<sup>2</sup> 杂化键, 下文将对该峰进行详细的讨论。

在 C1s 的分峰拟合中, sp<sup>2</sup> 碳与 sp<sup>3</sup> 碳的峰位分配一直都存在争议, 两者之间的峰位差值为 -1.5~+3 eV 不等, 大部分报道集中在 0.7~1.1 eV 范围内<sup>[23]</sup>。图 5 为不同温度热处理后样品的 C1s 光电子能谱。按照一般的拟合方法, 直接将 C1s 谱峰分解为 sp<sup>3</sup> 与 sp<sup>2</sup> 两种键合结构, 拟合结果见图 5a。结果显示, sp<sup>3</sup> 碳与 sp<sup>2</sup> 碳的结合能差值  $\Delta E_B$  随温度升高而逐渐增大, 从 S1 样品的 0.8 eV 升高至 S5 样品的 1.3 eV, 这一变化是非常令人疑惑的。首先, 排除化学位移的原因, 因为化学位移是由原子所处的化学环境发生改变而引起的内壳层电子结合能发生变化, 也就是指化学键的状态改变是一种初态效应, 而双峰拟合时并没有考虑新的化学键出现; 其次, 也可以排除仪器误差的原因, 因为样品中芯电子结合能既然只与键合状态相关, 那么在同一系统中 sp<sup>3</sup> 与 sp<sup>2</sup> 碳的  $\Delta E_B$  的测量结果应当是恒定的, 但  $\Delta E_B$  呈规律性变化; 再次, 从变化规律来看, 随着金刚石膜的石墨化程度逐渐增强, 处于低结合能端的峰强度逐渐增大, 从而导致  $\Delta E_B$  增大。

若在退卷积处理中将 C1s 包络峰分解为三种成分, 则较好地解决了上述问题, 三种成分的结合能峰分别位于 285.6、284.25、284.8 eV 处, 拟合结果见图 5b。第一个拟合峰位于 285.6 eV 处, 对应于金刚石型碳, 碳原子最外层 4 个电子形成 sp<sup>3</sup> 杂化轨道, 每个碳原子与相邻 4 个原子成  $\sigma$  键并排列成正四面体结构, 键角为 109°28'。第二个拟合峰位于 284.25 eV 处, 对应于石墨型碳, 碳原子外层电子组合成 3 个 sp<sup>2</sup> 杂化轨道, 与相邻 3 个原子成  $\sigma$  键并处于同一平面内, 成 120°夹角, 未参与杂化的 2p<sub>z</sub> 轨道与此平面垂直形成  $\pi$  键, 这种成分主要来源于高温下金刚石相向石墨相的转变。第三个拟合峰位于 284.8 eV 处, 介于 sp<sup>3</sup> 与 sp<sup>2</sup> 的峰位之间, 在图中以 AC (Additional Component) 来表示, 对应于金刚石表面的 sp<sup>3</sup> 结构以及晶界处紊乱的 sp<sup>3</sup> 结构。

对于表面 sp<sup>3</sup> 结构而言, 由于金刚石在形成表面时, 每一个碳原子都存在未成对电子, 即悬挂键, 金刚石表面的碳原子会自发地发生弛豫或重构, 以消除不稳定的悬挂键, 降低表面能量<sup>[24]</sup>。在表面附近, 正

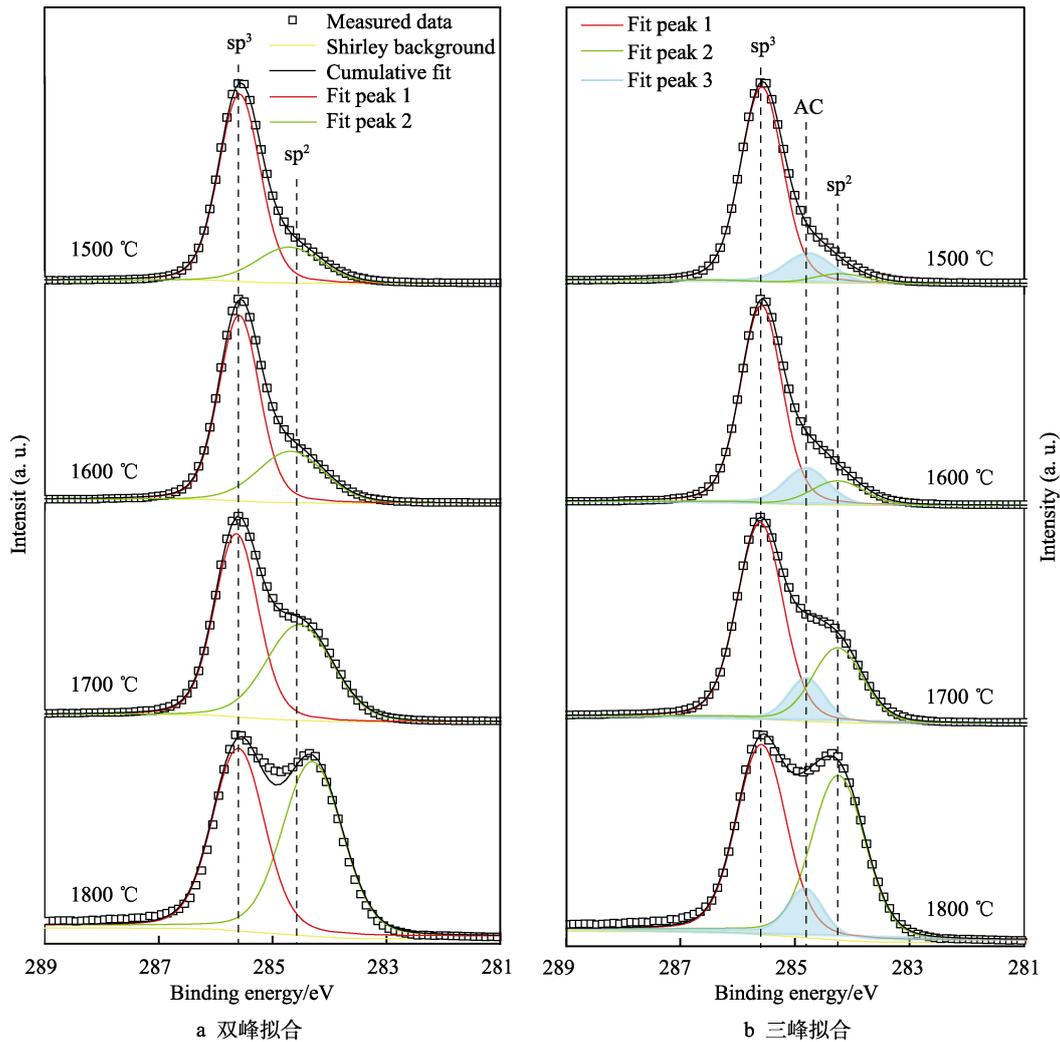


图 5 热冲击后金刚石自支撑膜的 C1s 能谱

Fig.5 C1s spectra of free-standing diamond films after thermal shock: (a) two-peak fitting, (b) three-peak fitting

四面体结构的  $sp^3$  等性杂化轨道，将会向不等性杂化或平面结构过渡，以类  $sp^2$  杂化轨道成键，相应的键角也介于  $109^\circ 28'$  和  $120^\circ$  之间。Petukhov 等<sup>[25]</sup>使用蒙特-卡罗方法分别模拟了金刚石 (100) 面发生  $(2 \times 1)$  重构对表面 4 个原子层以及 (111) 面发生 Pandey 链重构对表面 3 个原子双层的 C—C 键合结构的影响，发现 C—C 键长均发生了改变，处于 0.138~0.159 nm 区间内。最表层的 C—C 键长为 0.1437 nm，介于金刚石  $sp^3$  与石墨  $sp^2$  的 C—C 键长之间(金刚石键长为 0.154 nm，石墨键长为 0.142 nm)，更接近于石墨的键长。因此，受价键结构电子杂化状态的不同，表面原子 C1s 电子结合能低于本征金刚石内部原子的 C1s 结合能，高于石墨的结合能。Morar 等<sup>[22]</sup>在研究金刚石 (111) 表面的 C1s 芯能级时就注意到了这一问题，他们发现金刚石表面与内部存在  $(0.80 \pm 0.05)$  eV 的结合能差异。由于光电效应中电子的逃逸深度仅有几纳米，所以不应该忽略表面重构对 XPS 检测结果的影响，因此在谱峰拟合时需要考虑该成分贡献。

同样的，对于晶界处紊乱的  $sp^3$  结构而言，是由

CVD 多晶金刚石膜的生长特征决定的。在制备过程中，活性基团通过与基底上的碳原子形成共价键实现金刚石膜的沉积，于是晶粒呈柱状竞争生长模式，当两个晶粒在该过程中相遇时，形成生长晶界。理想状态下，这种晶界实际是各个晶粒在生长过程中的表面，在外延空间消失时生长被迫停止，碳原子以悬挂键的形式终止生长，这种结构从能量上看仍不稳定，必须通过原子重排来达到最稳定的晶界结构。事实上，与自由表面不同，受相邻晶粒的影响，晶粒之间往往在沉积过程中形成亚微米级的非晶碳层(见图 2a)，而且还会存在碳氢基团，这些通常被称为晶界附近的非金刚石相，原子排列相较于晶粒内部来说较为紊乱，无法形成完美的  $sp^3$  等性杂化轨道。由于 XPS 仪器的光斑直径为  $650 \mu\text{m}$ ，大于金刚石膜的晶粒尺寸，所收集的信号包括表面的晶粒与晶界信息，因此在谱峰拟合时，需要考虑晶界成分贡献。Fujimoto 等<sup>[26]</sup>指出，造成这种 C1s 峰位偏移的原因有两点，一是由于  $sp^2$  与  $sp^3$  碳之间电子的转移路径被切断而引起的荷电效应，二是由于五元环或七元环等缺陷态引起的

谱峰展宽。

由此可知,图 4b 所示的低结合能端的拟合峰并非  $sp^2$  碳峰,而是表面与晶界  $sp^3$  结构的综合贡献。通过三种组分 ( $sp^3$ 、 $sp^2$  和 AC) 的拟合,使热处理后的金刚石膜 C1s 能谱展现出良好的一致性。表 1 对比了两种拟合方式所得的参数的不同,列出了每个样品结合能峰位、半高宽、百分比含量的最终拟合结果。

根据表 1 中的拟合结果,可以对三峰拟合的准确性进行一个简单的验证。由于第三种组分 AC 被归结于金刚石表面晶界处的  $sp^3$  结构,那么完美的  $sp^3$  碳结构与 AC 应当存在含量上的关联关系。与  $sp^2$  碳含量随热冲击温度的升高而增大不同,相对于全部的  $sp^3$  碳含量而言,AC 含量应当是恒定的,即  $AC/(sp^3+$

AC)=定值。计算结果也确实如此,S1—S5 样品  $AC/(sp^3+AC)$  的计算结果分别为 16.08%、14.86%、16.51%、15.36%、15.74%,由此可知,金刚石膜表面和晶界形成的碳原子平均重排比例为  $(15.71\pm 0.57)\%$ 。

据此,使用  $sp^3/sp^2$  双峰拟合会出现结合能差  $\Delta E_B$  随温度升高而增大的问题也得到了解释。这是因为,随着温度的升高,金刚石膜的石墨化转变加剧, $sp^2$  碳含量增多,位于 284.25 eV ( $sp^2$ ) 的峰强逐渐增大,而位于 284.8 eV (AC) 的峰强保持恒定,在未将这两个峰区分开来时,就导致  $\Delta E_B$  从 0.8 eV 升高至 1.3 eV。因此,在 AC 成分与晶内  $sp^3$  成分结合能存在差异的情况下,才能更准确地获得 CVD 金刚石自支撑膜高温石墨化的定量结果。

表 1 C1s 的 X 射线光电子能谱拟合结果  
Tab.1 Fitting results of C1s photoelectron spectra

Sample	Shock temperature/ $^{\circ}C$	C1s	Two-peak fitting				Three-peak fitting			
			Binding energy/eV	FWHM/eV	Gaussian line width/eV	percentage/%	Binding energy/eV	FWHM/eV	Gaussian line width/eV	percentage/%
S1		$sp^3$	285.6	0.88	0.78	83.92	284.8	1.25	1.15	16.08
		$sp^2$	284.8	1.25	1.15	16.08				
		AC								
S2	1500	$sp^3$	285.6	0.81	0.71	73.84	285.6	0.87	0.77	80.94
		$sp^2$	284.7	1.33	1.23	26.16	284.25	1.06	0.96	4.92
		AC					284.8	0.99	0.89	14.13
S3	1600	$sp^3$	285.6	0.84	0.74	69.57	285.6	0.85	0.75	74.14
		$sp^2$	284.7	1.38	1.28	30.43	284.25	1.08	0.98	11.31
		AC					284.8	0.91	0.81	14.65
S4	1700	$sp^3$	285.6	0.90	0.80	56.46	285.6	0.94	0.84	62.47
		$sp^2$	284.5	1.37	1.28	43.54	284.25	1.04	0.94	26.19
		AC					284.8	0.76	0.65	11.34
S5	1800	$sp^3$	285.6	1.07	0.98	47.90	285.6	1.02	0.92	47.48
		$sp^2$	284.3	1.24	1.14	52.10	284.25	1.09	0.99	43.75
		AC					284.8	0.74	0.64	8.87

### 2.3 热冲击对金刚石自支撑膜红外透过率的影响

图 6 为热冲击前后金刚石膜的红外光谱,可以看出,原始样品 S1 在 10.6  $\mu m$  处的透过率达 50.7%,8~12  $\mu m$  波段之间的平均透过率为 49.7%。热冲击温度的升高直接导致红外透过率下降,但仍然能观察到金刚石的特征吸收峰,包括 3.7~7.5  $\mu m$  之间的双声子吸收,8.8、8.2、7.5  $\mu m$  处的含氮缺陷吸收,以及 3.5、3.4  $\mu m$  处的 C—H<sub>x</sub> 振动吸收<sup>[27]</sup>。

为方便计算高温石墨化活化能,以温度的倒数为横坐标, $sp^2$  碳含量、10.6  $\mu m$  红外吸收系数变化率的对数为纵坐标,得到图 7 所示的阿伦尼乌斯曲线。可以看出随着热冲击温度的升高,金刚石自支撑膜的  $sp^2$  碳含量增多,与此对应,吸收系数逐渐增大。根

据阿伦尼乌斯公式:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

式中, $k$  为反应速率,可以使用  $sp^2$  碳含量变化率  $\Delta\eta$  或吸收系数变化率  $\Delta\alpha$  替代, $Ea$  为活化能, $A$  为指前因子, $R=8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  为摩尔气体常数, $T$  为热力学温度。采用 XPS 检测结果计算,活化能为 227 kJ/mol,而采用 FTIR 结果则为 250 kJ/mol,两个计算结果在误差允许范围内,一致性较好。使用红外吸收系数计算的活化能略高于使用  $sp^2$  碳含量的计算值,主要有两点原因:第一,由于金刚石膜中生成石墨后,除了对光产生吸收外,还会产生散射效应,而计算使用的红外吸收系数严格意义上来说是指光衰减系数,将散射衰减的影响也叠加在内,因此测得的数值高于样品本身的吸收系数;第二,金刚石膜晶粒

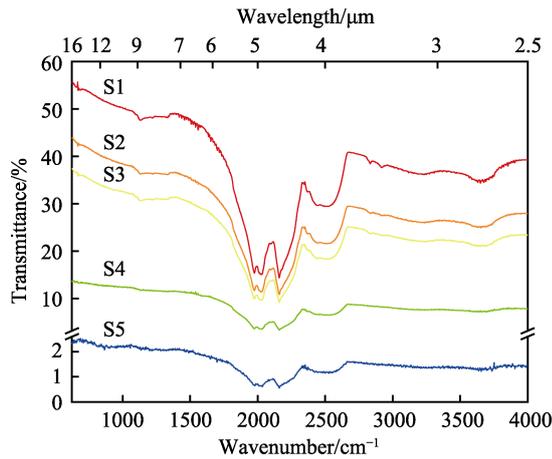


图 6 热冲击前后金刚石自支撑膜的红外透过光谱  
Fig.6 IR transmittance spectra of the free-standing diamond films before and after thermal shock

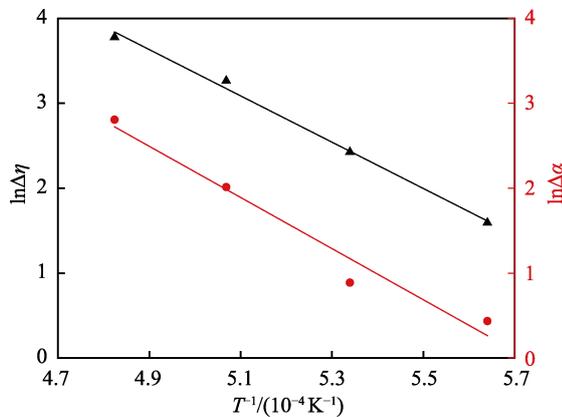


图 7 金刚石自支撑膜  $sp^2$  碳含量变化率和吸收系数变化率随温度变化的阿伦尼乌斯曲线  
Fig.7 Arrhenius plot of the  $sp^2$  percentage change ( $\Delta\eta$ ) and absorption coefficient change ( $\Delta\alpha$ ) in free-standing diamond films against temperature $^{-1}$

内部的石墨同样会造成红外光强的衰减，而晶粒内部的石墨主要存在于杂质原子（如氮）、位错、孪晶等位置，这些缺陷区域原子排列比晶界区域更有序，所以石墨化激活能更高，因此使用红外吸收计算得到的平均活化能也更高。值得注意的是，CVD 金刚石自支撑膜高温石墨化的活化能较低，甚至低于金刚石 C—C 键的键能 344 kJ/mol，说明在实验温度范围内的石墨化过程并非直接破坏晶体内完美的  $sp^3$  键，而是从晶界等区域开始，这些区域的缺陷较多，缺陷自由能贡献了一部分相变驱动力，因此降低了石墨化活化能，这与图 2 所观察到的石墨沿晶界扩展是一致的。

### 3 结论

1) 使用等离子体电弧快速高温热处理的方法对 CVD 金刚石自支撑膜进行了热冲击实验，金刚石膜在 1500~1800 °C 下沿晶界发生石墨化转变，石墨化程度较低。

2) 在 XPS 定量分析中，探讨了常用的  $sp^3/sp^2$

双峰拟合的不足之处，解释了造成结合能差  $\Delta E_B$  存在变化的原因，是由于忽略了 CVD 金刚石膜表面与晶界的影响。

3) 使用改进的拟合方式，将  $C1s$  谱峰分解为 285.6、284.25、284.8 eV 三个位置的  $sp^3$ 、 $sp^2$  和 AC 成分，揭示了 AC 成分的来源及其对谱峰拟合的影响，定量地得出了不同温度热冲击后的 CVD 金刚石自支撑膜的石墨化程度。

4) 发生石墨化后的金刚石膜颜色明显变黑，同时在红外波段透过率也显著下降，根据 XPS 和 FTIR 的检测结果计算的晶界石墨化活化能分别为 227 kJ/mol 和 250 kJ/mol，一致性较好。

### 参考文献：

- [1] 刘金龙, 安康, 陈良贤, 等. CVD 金刚石自支撑膜的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 1-10.  
LIU Jin-long, AN Kang, CHEN Liang-xian, et al. Research progress of freestanding CVD diamond films[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 1-10.
- [2] JOHNSON S D, KUB F J, EDDY C R. ZnS/Diamond composite coatings for infrared transmission applications formed by the aerosol deposition method[C]//SPIE defense, security, and sensing. Maryland: Window and dome technologies and materials XIII, 2013.
- [3] QU Z, CHENG X, HE R, et al. Rapid heating thermal shock behavior study of CVD ZnS infrared window material: numerical and experimental study[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 682: 565-570.
- [4] HUA C, GUO J, LIU J, et al. Characterization and thermal shock behavior of  $Y_2O_3$  films deposited on free-standing CVD diamond substrates[J]. Applied surface science, 2016, 376: 145-150.
- [5] KHMELNITSKY R A, GIPPIUS A A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure[J]. Phase transitions, 2014, 87(2):175-192.
- [6] FABISIAK K, BANASZAK A, KACZMARSKI M, et al. Structural characterization of CVD diamond films using Raman and ESR spectroscopy methods[J]. Optical materials, 2006, 28: 106-110.
- [7] DYCHALSKA A, FABISIAK K, PAPROCKI K, et al. A Raman spectroscopy study of the effect of thermal treatment on structural and photoluminescence properties of CVD diamond films[J]. Materials and design, 2016, 112: 320-327.
- [8] 朱瑞华, 刘金龙, 陈良贤, 等. 金刚石自支撑膜拉曼光谱 1420  $cm^{-1}$  特征峰研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(4): 867-871.  
ZHU Rui-hua, LIU Jin-long, CHEN Liang-xian, et al. Research on 1420  $cm^{-1}$  characteristic peak of free-standing diamond films in Raman spectrum[J]. Journal of synthetic crystals, 2015, 44(4): 867-871.

- [9] NAZARI M, HANCOCK B L, ANDERSON J, et al. Near-ultraviolet micro-Raman study of diamond grown on GaN[J]. Applied physics letters, 2016, 108(3): 031901.
- [10] DE BONIS A, RAU J V, SANTAGATA A, et al. Diamond-like carbon thin films produced by femtosecond pulsed laser deposition of fullerite[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205(12): 3747-3753.
- [11] ZAVALLEYEV V, WALKOWICZ J, SAWCZAK M, et al. Determination of  $sp^3$  fraction in ta-C coating using XPS and Raman spectroscopy[J]. Problems of atomic science and technology, 2016, 104(4), 84-92.
- [12] TAKI Y, TAKAI O. XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating[J]. Thin solid films, 1998, 316(1-2): 45-50.
- [13] GIRARD H A, PETIT T, PERRUCHAS S, et al. Surface properties of hydrogenated nanodiamonds: a chemical investigation[J]. Physical chemistry chemical physics, 2011, 13(24): 11517-11523.
- [14] ZHOU K, KE P, LI X, et al. Microstructure and electrochemical properties of nitrogen-doped DLC films deposited by PECVD technique[J]. Applied surface science, 2015, 329: 281-286.
- [15] CUENCA J A, THOMAS E L H, MANDAL S, et al. Microwave permittivity of trace  $sp^2$  carbon impurities in sub-micron diamond powders[J]. ACS omega, 2018, 3(2): 2183-2192.
- [16] PETIT T, ARNAULT J C, GIRARD H A, et al. Early stages of surface graphitization on nanodiamond probed by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Physical review B, 2011, 84(23): 233407.
- [17] OGAWA S, YAMADA T, ISHIZDUKA S, et al. Vacuum annealing formation of graphene on diamond C (111) surfaces studied by real-time photoelectron spectroscopy[J]. Japanese journal of applied physics, 2012, 51: 11PF02.
- [18] LESIAK B, KOVER L, TOTH J, et al. C  $sp^2/sp^3$  hybridisations in carbon nanomaterials-XPS and (X)AES study[J]. Applied surface science, 2018, 452: 223-231.
- [19] YAN X, WEI J, GUO J, et al. Mechanism of graphitization and optical degradation of CVD diamond films by rapid heating treatment[J]. Diamond and related materials, 2017, 73: 39-46.
- [20] AN K, CHEN L, YAN X, et al. Fracture behavior of diamond films deposited by DC arc plasma jet CVD[J]. Ceramics international, 2018, 44(11): 13402-13408.
- [21] ZEMEK J, HOUDKOVA J, JIRICEK P, et al. Surface and in-depth distribution of  $sp^2$  and  $sp^3$  coordinated carbon atoms in diamond-like carbon films modified by argon ion beam bombardment during growth[J]. Carbon, 2018, 134: 71-79.
- [22] MORAR J F, HIMPSEL F J, HOLLINGER G, et al. C 1s excitation studies of diamond (111). I. Surface core levels[J]. Physical review B, 1986, 33(2): 1340.
- [23] KOGUT D, AUSSEMS D, NING N, et al. Single-crystal and polycrystalline diamond erosion studies in Pilot-PSI[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 500: 110-118.
- [24] LU S, WANG Y, LIU H, et al. Self-assembled ultrathin nanotubes on diamond (100) surface[J]. Nature communications, 2014, 5: 3666.
- [25] PETUKHOV A V, FASOLINO A. Reconstructions of diamond (100) and (111) surfaces: Accuracy of the Brenner potential[J]. Physica status solidi A, 2000, 181(1): 109-114.
- [26] FUJIMOTO A, YAMADA Y, KOINUMA M, et al. Origins of  $sp^3$  C peaks in C1s X-ray photoelectron spectra of carbon materials[J]. Analytical chemistry, 2016, 88(12): 6110-6114.
- [27] 贾鑫, 闫雄伯, 安康, 等. 自支撑 CVD 金刚石膜光学性能与热学性能相关性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 11-16.
- JIA Xin, YAN Xiong-bo, AN Kang, et al. Correlation between optical property and thermal property of free-standing CVD diamond films[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 11-16.