

CVD 自支撑金刚石厚膜的氧化动力学研究

刘敬明¹, 吕反修²

(1. 北京市电加工研究所, 北京 100083; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘要] 为了了解直流等离子喷射 CVD 自支撑金刚石膜高温氧化机理, 利用热失重的方法研究了金刚石膜在不同温度、不同氧浓度条件下的氧化反应。结果表明: CVD 金刚石膜氧化反应中的反应指数大约为 0.63, 氧化反应的激活能为 220 kJ/mol。通过 X-Ray 和 Raman 分析可知, CVD 金刚石膜的氧化经历 3 个过程: 1) 金刚石膜表面氢的解吸和氧的吸附; 2) 金刚石与氧发生化学反应; 3) 金刚石氧化产物 (CO、CO₂) 的解吸。

[关键词] CVD 金刚石膜; 高温氧化; 氧化动力学

[中图分类号] TG174.444; TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0007-04

The Study on the Oxidation Kinetics of CVD Free-standing Diamond Films

LIU Jing-ming¹, LV Fan-xiu²

(1. Beijing Institute of Electro-machining, Beijing 10083, China;

2. Materials Science and Engineering College, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] The kinetics of reaction between the DC arc plasma jet CVD free-standing diamond films and oxygen gas was studied by thermogravimetry in order to understand the mechanism of the oxidation of that. The results indicate that the apparent order of the reaction is about 0.63, and the apparent activation energy is 220 kJ/mol. From the result of X-ray and Raman we know that three stage mechanistic schemes are developed involving desorption of hydrogen and adsorption of oxygen on CVD diamond surface, surface chemical reaction, and desorption of adsorbed species to CO or CO₂.

[Key words] CVD diamond films; High temperature oxidation; Oxidation kinetics

0 引言

CVD 金刚石膜因具有优异的力学、热学、光学和声学等性能, 在机械、电子和光学领域具有十分广阔的应用前景^[1]。在很多具有潜力的应用领域, CVD 自支撑金刚石膜或有金刚石膜涂层的器件将应用于高温有氧的条件下, 例如在高温环境下工作的电子元件、高速飞行的导弹的头罩及具有金刚石膜涂层的刀具的高温切削等。在高温有氧条件下, 金刚石膜的氧化将导致其机械、热学和光学等性能的下降甚至破坏, 使得器件失效。CVD 自支撑金刚石膜的氧化研究将为其高温应用提供依据。

本研究从 CVD 金刚石膜氧化的动力学入手, 采用热失重及计算氧化过程的激活能的方法^[2], 分别测量 CVD 金刚石膜在不同温度及不同氧气分压的条件下与氧反应的动力学数据, 得到发生反应的激活能及反应常数。以此为基础来了解 CVD 金刚石膜氧化反应有关的过程, 最终了解金刚石膜与氧发生化学反应的机制。

[收稿日期] 2007-03-13

[基金项目] 北京市自然科学基金 (SZR051); 北京市科技新星计划资助项目 (XX055)。

[作者简介] 刘敬明 (1970-), 男, 江西临川人, 高级工程师, 博士, 主要从事超硬材料的制备及应用。

1 试验方法

用于试验的高质量自支撑金刚石膜是利用高功率直流等离子喷射沉积系统在气体循环条件下制备的, 有关高功率喷射沉积系统的详细情况可以参阅以前的介绍^[3]。沉积时以 Mo 为衬底材料, 采用 Ar-H₂-CH₄ 混合气体为气源, 具体的沉积工艺参数见表 1, 沉积的金刚石膜的厚度大约为 750 μm。

表 1 CVD 金刚石膜的沉积工艺

Table 1 Processing parameters for diamond film deposition

反应气体流量/(L·min ⁻¹)			衬底材料	沉积温度/K	沉积压力/kPa	沉积功率/kW
Ar	H ₂	CH ₄				
3~6	3~6	0.05~0.2	Mo (φ60mm)	1023~1273	1~10	18~20

利用热失重 (TGA) 分析的方法确定金刚石膜的氧化速度。试验时用激光将金刚石膜切割成 2 mm × 2 mm 数块, 分别在 973 ~ 1123 K 温度范围及不同氧气分压 21% (空气气氛)、50% (Ar + O₂) 和 100% 的条件下进行热失重试验。加热时, 773 K 以下加热速度为 30 K/min, 773 K 以上加热速度为 10 K/min。利用 Raman 散射谱和 X 射线衍射进行自支撑金刚石膜在氧化前后的成分分析。

2 试验结果与分析

图 1a 是采用高功率直流等离子喷射沉积系统在气体循环条件下制备的金刚石膜的表面 SEM 形貌,表明了 CVD 金刚石膜具有较均匀和致密的组织结构,并且样品的 Raman 散射谱结果也显示了它具有较高的质量。图 1b 显示了 $\phi 60\text{mm}$ CVD 金刚石膜沿径向的强度分布,CVD 金刚石膜沿水平方向具有较高的强度均匀性和断裂强度(该金刚石膜的平均厚度为 $713\mu\text{m}$,平均强度 458.4MPa)。

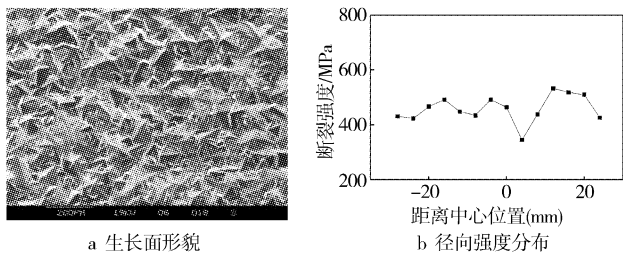


图 1 $\phi 60\text{mm}$ CVD 金刚石膜的 SEM 形貌及沿径向的强度分布
Figure 1 SEM micrograph and strength distribution from center of $\phi 60\text{mm}$ CVD diamond film

2.1 不同氧分压对金刚石膜氧化的影响

图 2 为 CVD 金刚石膜在不同温度及不同氧气分压情况下恒温时的质量变化与保温时间的关系曲线,由于该曲线显示较好的线性关系,我们对其进行线性拟合,直线的斜率就是 CVD 金刚石膜在不同温度 and 不同氧气分压下的氧化速度 (kg/s) (金刚石膜的氧化曲线都是试验条件为至少加热到质量损失为原质量的 50% 以上所得出的)。

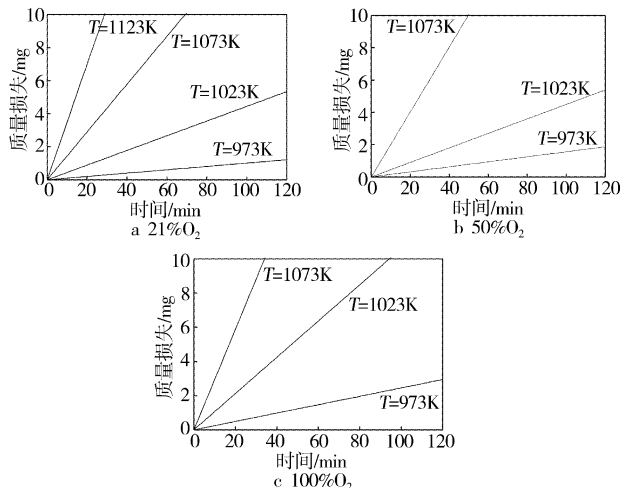


图 2 CVD 金刚石膜在不同温度下质量损失与时间的关系
Figure 2 Weight loss of CVD diamond films versus time as a function of temperature

线性拟合后曲线的斜率即为金刚石膜的氧化速度,CVD 金刚石膜在不同温度和氧气分压下的氧化速度列于表 2。

表 2 及图 2 的结果都表明:在一定氧气分压下,CVD 金刚石膜的氧化速度随着氧化温度的升高而增加;同样,在一定氧化温度下,氧气分压的增加将加快金刚石膜的氧化速度。CVD 金刚石膜在 $100\% \text{O}_2$ 分压下,从室温加热到 1123K 过程中,当温度还

未升至 1123K 时,金刚石膜已经完全氧化了(质量为零)。这些说明在 CVD 金刚石膜氧化时,除了温度的影响以外,氧气的分压对金刚石膜的氧化速度也具有很重要的作用。

表 2 CVD 金刚石膜在不同条件下的氧化速度

Table 2 Oxidation rate of CVD diamond film at different condition

温度/K	氧化速度/ $(\times 10^{-11} \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$		
	21% O_2	50% O_2	100% O_2
973	4.21	6.88	10.79
1023	17.91	28.67	46.33
1073	46.79	77.91	122.2
1123	118.91	—	—

2.2 反应的表现指数和激活能

CVD 金刚石膜与氧气发生化学反应的速度方程如式(1)所示。

$$r_c = k(P_{\text{O}_2})^n \quad (1)$$

式中, r_c 是金刚石膜的氧化速度 [$\text{kg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s})$], n 表示反应指数, P_{O_2} 表示反应过程中氧气的分压 (Pa), k 是一有单位的反应常数 [$\text{kg}/(\text{Pa}^n \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{s})$]。对方程(1)两边取对数得到方程(2)。

$$\ln r_c \propto n \ln(P_{\text{O}_2}) \quad (2)$$

金刚石膜氧化反应的指数 n 可以由金刚石膜的氧化反应过程中的氧气分压求得,对氧化反应的 $\ln r_c$ 相对于 $\ln P_{\text{O}_2}$ 作图,经线性拟合后的直线的斜率即为金刚石膜氧化反应的反应指数 n 。CVD 金刚石膜氧化反应的 $\ln r_c - \ln P_{\text{O}_2}$ 的关系曲线见图 3。

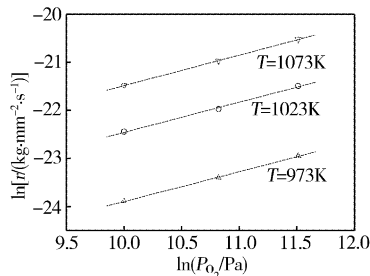


图 3 CVD 金刚石膜氧化反应的 $\ln r_c - \ln P_{\text{O}_2}$ 的关系

Figure 3 $\ln r_c$ versus $\ln P_{\text{O}_2}$ of oxidation reaction of CVD diamond film

从图 3 中不同温度的斜率我们可以得到 CVD 金刚石膜在不同温度下发生氧化反应的反应指数 n ,其结果列于表 3。表 3 的结果表明:在我们研究的氧气分压范围内,CVD 金刚石膜在 $973 \sim 1073\text{K}$ 氧化的反应指数 n 是一个分数而不是整数。目前金刚石膜氧化反应的动力学数据较少,表中只列出了 M. Alam 等^[4]的实验结果作对比。T. Evans 等^[5]对天然 II α 形金刚石在空气压力下, $873 \sim 973\text{K}$ 温度范围内与氧气反应的动力学进行研究,得到天然金刚石的氧化反应指数为零。与 M. Alam 等人的实验结果(热丝 CVD 金刚石膜的氧化)相比,大功率直流等离子体喷射 CVD 金刚石膜的氧化反应指数与他们的结果相当,这表明我们的金刚石膜在同样条件下的氧化机制相同,之后的金刚石膜的激活能数据也可以说明这一事实。

对表 3 中金刚石膜的氧化速度进行热力学 Arrhenius 拟合,得到 CVD 金刚石膜在不同的氧气分压下的氧化激活能数据,其

结果如图 4 所示。图中经拟合的直线的斜率即为金刚石膜氧化的激活能。CVD 金刚石膜在不同氧气分压条件下的激活能见表 4。表中同样列出了其他研究小组的研究结果,便于对比。

表 3 CVD 金刚石膜氧化反应指数

Table 3 Oxidation reaction orders of CVD diamond film

出处		温度/K		
		973	1023	1073
本试验中	反应指数 n	0.62	0.63	0.64
M. Alam 等 ^[4]	反应指数 n	0.58	0.57	0.63

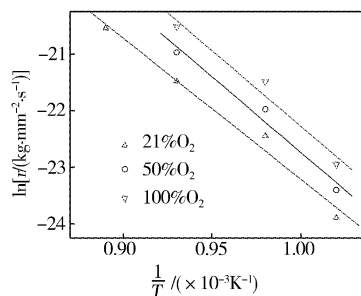


图 4 金刚石膜氧化热力学的 Arrhenius 拟合
Figure 4 Arrhenius plots of the apparent rate data

表 4 CVD 金刚石膜氧化激活能

Table 4 Activation energies for the oxidation of CVD diamond films

出处	温度范围/K	氧化条件	激活能/(kJ·mol ⁻¹)
	973 ~ 1123	21% ~ 100 % O ₂ + N ₂ , 101325 Pa, 1L/min	214 ± 8
M. Alam 等 ^[4]	973 ~ 1023	25% ~ 100% O ₂ + Ar, 101325 Pa, 1L/min	232 ± 7
Tankala K 等 ^[6]	873 ~ 1073	空气, 101325 Pa, 0.5L/min	151
Nimmagadda R R 等 ^[7]	823 ~ 1023	纯 O ₂ , 101325 Pa, 0.03L/min	233
Curtis E. Johnson 等 ^[8]	873 ~ 1023	在空气中氧化	213
Sun Q 等 ^[9]	973 ~ 1123	纯 O ₂ , 101325 Pa, 1L/min	229

从表中可以看出:我们的 CVD 金刚石膜的氧化激活能与其他研究小组的金刚石激活能存在一定的差异。存在这种差别的原因也许归结于不同研究小组的金刚石膜的结构不同,特别是与金刚石膜的形貌、晶粒大小、金刚石膜中杂质含量(石墨、非金刚石碳)、氢含量及晶体缺陷、晶粒取向等因素相关。直流喷射 CVD 金刚石膜的激活能值处于(111)和(100)取向的天然金刚石的氧化激活能范围之间,这也许与我们的金刚石膜具有(111)/(100)混合取向有关。

进行所有的 CVD 金刚石膜的热失重试验时,所有的金刚石膜氧化动力学的试验数据都是在较快的气体流速(0.005m/s)条件下得到的。在这种条件下,金刚石膜表面与反应气体之间形成的滞流层的厚度是很小的,并且物质的传输系数很高。基于该种情况下,滞流层给金刚石膜氧化过程中气体(氧气及反应产物)的运输带来的影响可以忽略不计,可以认为整个金刚石膜的氧化过程主要由金刚石内部的化学反应来控制。

图 5 是金刚石膜在空气中、1023K 条件下氧化不同时间生长表面的 Raman 散射光谱。从图中可以看出:CVD 金刚石膜在氧化过程中没有发现有中间产物的存在。

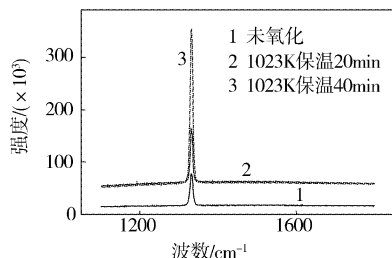


图 5 金刚石膜在 1023K 保温不同时间生长面的 Raman 光谱

Figure 5 The Raman spectrum of the as-grown surface of diamond film at 1023K

图 6 是金刚石膜在空气中、1023K 条件下氧化 3h 前后的 X 射线衍射图,其中图 6b 是氧化后金刚石膜成为粉末的 X 射线

结果。从得到的结果只能看到:金刚石膜的三强峰及氧化后金刚石膜三强峰相对强度的变化;同样,没有找到石墨相和其它中间产物的存在。这个结果与天然金刚石在空气中氧化没有石墨产物相一致。

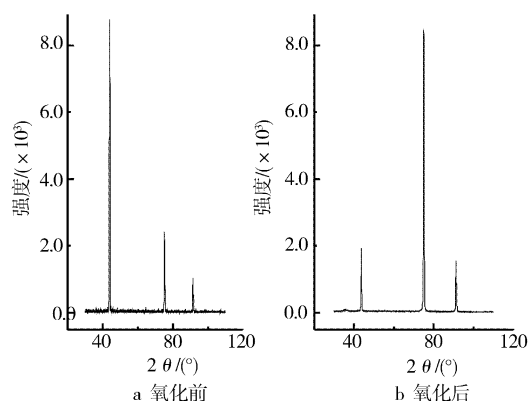
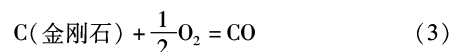


图 6 金刚石膜 1023K 氧化 3h 前后的 X 射线谱

Figure 6 X-ray diffraction pattern of diamond film at 1023K for 3h

通过对 CVD 金刚石膜在空气中氧化前后的 Raman 散射谱及 X-Ray 衍射结果进行对比^[10],结果显示在金刚石膜的氧化反应过程中没有出现金刚石向石墨或非金刚石碳相转变的现象,可以认为 CVD 金刚石膜的氧化反应过程是与氧气发生以下化学反应,直接生成 CO 和/或 CO₂。



考虑直流等离子体 CVD 金刚石膜沉积的特点,在金刚石膜的表面存有大量的 C—H 键,我们认为 CVD 金刚石膜的氧化反应主要由 3 步控制:1)在金刚石膜表面氢的解吸和氧的吸附(这两个过程同时发生);2)金刚石膜与氧发生化学反应;3)金刚石氧化后产物的解吸。

3 结 论

1) CVD 金刚石膜与氧气在高温发生氧化反应的反应指数大约为 0.63, 氧化反应的激活能为 220 kJ/mol。

2) CVD 金刚石膜的氧化经历以下 3 个过程: (1) 金刚石膜表面氢的解吸和氧的吸附; (2) 金刚石与氧发生化学反应; (3) 金刚石氧化产物 (CO 、 CO_2) 的解吸。

[参 考 文 献]

- [1] Sussmann R S, Coe S E. CVD diamond: a new engineering material for thermal, dielectric and optical applications[J]. Industrial Diamond Review, 1998, 3:69-72
- [2] 梁英教. 物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 38-60
- [3] Lu F X, Tang W Z, Huang T B, et al. Large area high quality diamond film deposition by high power DC arc plasma jet operating at gas recycling mode[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10:1551-1558
- [4] Alam M, Sun Q. The kinetics of chemical vapor deposited diamond-ox-
- xygen reaction[J]. Journal of Materials Research, 1993, 8(11):2870-2878
- [5] Evans T, Phaal C. Imperfections in Type I and Type II Diamonds[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1962, 270(1343):538-552
- [6] Tankala K, DebRoy T, Alam M, et al. Oxidation of diamond films synthesized by hot filament assisted chemical vapor deposition[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5:2483-2489
- [7] Nimmagadda R R, Joshi A, Hsu W L. Role of microstructure on the oxidation behavior of microwave plasma synthesized diamond and diamond-like carbon films[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5:2445-2450
- [8] Curtis E Johnson, Michael A S Hasting, Wayne A Weimer. Thermogravimetric analysis of the oxidation of CVD diamond films[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5:2320-2325
- [9] Sun Q, Alam M. Relative Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposited and Type Ila Natural Diamonds[J]. J. Electrochem. Soc, 1992, 139:933-936
- [10] 刘敬明. 大面积化学气相沉积金刚石自支撑膜氧化性能的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2002. 104-120

新书讯

《电镀工人技术问答》

刘仁志 主编

这是一本针对电镀工人的技术读物。以问答的形式介绍了电镀技术, 所列问题是由生产中提炼出来的, 均有针对性地做了简明易懂的回答。涉及镀前处理、电镀添加剂、各种单金属电镀、非金属电镀、合金电镀、滚镀、印制板电镀、磷化、各种氧化处理及电镀废水处理, 共 24 章近 400 个问题, 附有电镀词汇。

本书在 20 世纪 80 年代和 90 年代先后以《电镀工人问答》和《电镀技术问答》的书名印行, 用于培训, 许多当年的读者正是在这些书本的伴随下成长为电镀工程技术人员或电镀企业的创业者。经过修订, 完全适应当前的电镀工人读者的知识学习和技能培训的需要。

实际上, 对于许多工作多年的一线电镀技术人员, 这本书中提到的工作思路和技巧也是非常必要和有益的。 (25 元)

《聚苯硫醚涂料及应用》

管从胜 等编著

聚苯硫醚及其复合涂料性能优异。这是目前第一本全面且深入地介绍聚苯硫醚涂料的科技图书。内容包括: 聚苯硫醚树脂、聚苯硫醚涂料的配方优化设计、涂料制备与性能、涂层制备与性能以及涂层应用; 聚苯硫醚/氟树脂防腐耐热复合涂料、聚苯硫醚/聚全氟乙烯复合导电涂料; 聚苯硫醚及其复合涂料涂装、检测方法; 涂料生产及应用的安全卫生与环保知识。

本书可作为从事涂料树脂生产与应用, 特别是聚苯硫醚涂料生产及应用的相关人员的参考书。 (28 元)



其他部分技术专业图书

1 电镀实践 900 例	39 元
2 纳米电镀技术	58 元
3 电镀生产管理 8 讲	25 元
4 实用装饰性镀层和涂层	36 元
5 镀镍技术丛书——镀镍工艺基础	25 元
6 镀镍技术丛书——光亮镀镍	35 元
7 现代电镀	88 元
8 非金属电镀与精饰——技术与实践	33 元
9 刷镀技术	28 元
10 实用电镀技术(腐蚀与防护全书)	25 元
11 电镀工艺与设备	54 元
12 涂镀三废处理工艺与设备	38 元
13 特种电镀技术	22 元
14 镀锌	15 元
15 镀覆前处理	20 元
16 镀铬修复及应用实例	29 元
17 镀铁铜镍及合金修复技术	20 元
18 复合电镀技术	48 元
19 电镀挂具	29 元
20 气相缓蚀剂及其应用	28 元

化学工业出版社

网上书店: www.cip.com.cn

北京市东城区青年湖南街 13 号(100011)

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

如要出版新著, 请与编辑联系。

电话: 010-64519271

Email: dzb@cip.com.cn