

金刚石薄膜的制备研究综述

黄 磊 王 陶 唐永炳

(中国科学院深圳先进技术研究院 功能薄膜材料研究中心 深圳 518055)

摘 要 金刚石薄膜具有优异的物理化学性质, 在耐磨涂层、生物医学、薄膜微传感器、微机电系统等诸多领域有着广阔的应用前景。文章综述了近年来在金刚石薄膜领域研究的最新进展, 着重介绍了目前主流的金金刚石薄膜制备方法及其优缺点, 阐述了薄膜的生长机理以及提高金刚石薄膜沉积速率和质量的技术方法, 为该领域的研究人员提供参考。

关键词 金刚石薄膜; 化学气相沉积; 形核密度; 生长机理; 制备方法

中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

Review on the Synthesis of Diamond Films

HUANG Lei WANG Tao TANG Yongbing

(*Functional Thin Films Research Center, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China*)

Abstract Benefited from the excellent physical and chemical properties of diamond, chemical vapour deposition (CVD) diamond thin films have attracted continuous attentions among researchers regarding to both basic research and industry application like cutting tools, biomedicine, thin film sensors and micro-electro-mechanical systems etc. In this paper, recent progress in the field of diamond film research is reviewed. It is mainly focused on various synthesis methods of diamond thin films and comparison of their pros and cons. By introducing the growing mechanism of CVD diamond thin films, strategies to improve the deposition rates and quality of diamond thin films are also discussed.

Keywords diamond thin film; chemical vapour deposition; nucleation density; growth mechanism; preparation method

1 引 言

金刚石具有极其优异的物理和化学性能, 是

已知物质中硬度最高的物质, 而且具有较低的摩擦系数、最高的弹性模量、最高的热导率、良好的化学稳定性、较大的禁带宽度以及较小的介

收稿日期: 2017-04-10 修回日期: 2017-05-26

基金项目: 广东省创新团队项目(2013C090); 广东省自然科学基金(2014A030310482); 深圳市科技计划项目(JCYJ20160122143155757); 中国科学院科研设备项目(yz201440)

作者简介: 黄磊, 硕士, 研究方向为金刚石薄膜; 王陶(通讯作者), 博士, 研究方向为金刚石薄膜的制备及应用, E-mail: tao.wang1@siat.ac.cn; 唐永炳(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为硬质与超硬涂层, E-mail: tangyb@siat.ac.cn.

电常数^[1,2]。在切削刀具^[3,4]、机电系统^[5-7]、生物医学^[8,9]、航空航天^[10-12]、核能^[13]等高新技术领域有着非常广阔的应用前景。然而,由于天然金刚石数量稀少、价格昂贵、尺寸有限等因素,人们很难利用金刚石的上述优异性能^[14]。金刚石和石墨是同素异构体,虽然可以利用高温高压固态相变将石墨转变成金刚石,但一般需要巨大的压强和非常高的温度^[15]。从热力学角度来看,在室温常压下,石墨是碳的稳定相,金刚石是碳的不稳定相,而且金刚石与石墨之间存在着巨大的能量势垒,要将石墨转化为金刚石,必须克服这个能量势垒^[16]。从碳的温度-压力相图可知^[1],天然金刚石只有在极高压力条件下才能处于热力学稳定态,从而认为只有在高温高压条件下才能合成金刚石^[17]。但高温高压生产金刚石成本高、周期长、工艺过程难控制,且目前使用高温高压金刚石生长技术,一般只能合成小颗粒的金刚石,这使得金刚石的优良性能很难在切削刀具、电子及应用化学领域得到运用^[18,19]。因而必须开发出一种新方法,用这种方法生产出来的金刚石,其形态能使得金刚石的那些优异性能得到充分体现,而化学气相沉积(Chemical Vapour Deposition, CVD)法制备的金刚石薄膜恰好能满足以上要求。

2 化学气相沉积金刚石薄膜的方法

从对金刚石的认识到其发展应用,时间跨度较大,表 1 展示了金刚石的发展历程。早在公元前 3000 年时,印度人已经发现并认识到钻石的某些性质。1792 年,英国化学家 Tennant 把金刚石封闭在一个充满氧气的金属容器中,燃烧产生的 CO₂ 的碳含量恰好是被烧掉的金刚石的重量,证明了金刚石是碳的一种形式。到了 19 世纪 60 年代,人们认识到在碳氢化合物热解过程中产生的原子氢能够促进金刚石的生成^[20];到 70 年代

中期,苏联科学家观察到原子氢能促进金刚石的生成和阻止石墨的共生。1982 年,日本科学家松本精一郎等^[21]使用 CVD 法在 0.001~0.010 Mpa 的低压下用 CH₄ 和 H₂ 的混合气体首次成功地合成了金刚石薄膜。实验表明,金刚石薄膜的化学气相沉积必须要有含碳的活性基团以及对碳的非金刚石相起刻蚀作用的活性氢原子^[22,23]。据此,发展了多种化学气相沉积金刚石薄膜的方法。所有制备 CVD 金刚石薄膜的 CVD 技术都要能激发含碳反应物气相分子。激发方式有加热方式(如热丝)^[23,24]、电子放电(如直流、射频或微波)^[25,26]和燃烧火焰加热的方式^[27,28]。金刚石薄膜的制备方法有热丝化学气相沉积(Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD)、微波等离子体化学气相沉积(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)、直流等离子体化学气相沉积、燃烧火焰化学气相沉积(Combustion Flame CVD)和直流电弧喷射等离子体化学气相沉积(DC Arc Plasma Jet CVD)等^[29]。

其中较常见的金刚石薄膜制备方法是热丝辅助化学气相沉积、微波等离子体化学气相沉积、直流等离子体化学气相沉积和燃烧火焰化学气相沉积。

2.1 热丝化学气相沉积法

热丝化学气相沉积法(如图 1 所示)是成功制备金刚石薄膜的最早方法之一。与其他方法相比,该沉积技术具有设备简单、成膜速率快、操作方便、成本低等优点,是当前国内外制备金刚石刀具薄膜涂层的主要方法^[29]。该法是将甲烷(CH₄)、乙炔等碳氢化合物与氢气(H₂)通入到反应室中,反应室中的灯丝温度在 2 000℃ 以上,混合气体在高温下被分解,产生合成金刚石所必须的具有 sp³(在金刚石中,一个 C 原子被另外 3 个 C 原子所围绕并形成的共价键)杂化轨道的碳原子基团,在基体表面形成金刚石薄膜^[29]。

据不同的应用领域,目前采用 HFCVD 方法制备的金刚石涂层可采用不同的基体材料。用

表1 金刚石的主要发展历程^[30]Table 1 Main development history of diamond^[30]

时间	金刚石的发展及重要认识
1675-1794年	证明了金刚石是可燃的，且是碳的一种同素异形体
1799年	发现金刚石和石墨是碳的仅有结晶形式，人们开始想到从理论上确定石墨与金刚石的转化条件
1954年	美国通用公司在高温高压条件下成功制备出人造金刚石
1950s-1960s	美国和苏联科学家先后在低压下实现 CVD 金刚石薄膜的制备，但此时的生长速率较低
1960s-1970s	人们认识到在碳氢化合物热解过程中产生的原子氢能够促进金刚石的生成
1970s-1980s	使用化学气相沉积技术实现了金刚石薄膜的高速率、大面积制备
1987年	俄罗斯科学家在实验室利用负氧平衡中的碳率先爆轰合成出纳米金刚石
2003年	俄罗斯生产出性能超过金刚石的大分子三维聚合物，日本研发出超高硬度人造金刚石
至今	制备出各类取向及粒度大小的金刚石薄膜应用于各个领域

于刀具切削等领域的金刚石涂层的基体材料主要是 WC-Co 硬质合金材料^[31-33]，电子材料用 Re 基体^[34]和硅片^[35]，钻头方面用 SiC 基体^[36]以及自支撑金刚石涂层^[37]。

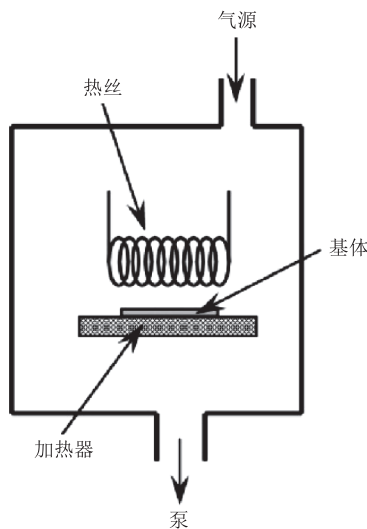
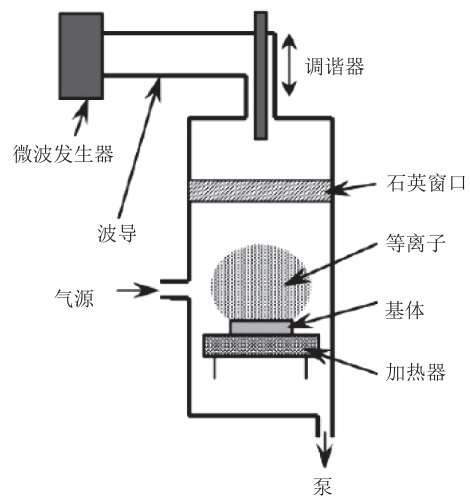
然而，HFCVD 也面临一些严重问题。如热丝对氧化性和腐蚀性气体极为敏感，这样限制了可用来参与反应的气体的种类；又因为热丝是金属（通常为钨和钽）材料，不可避免地会污染金刚石薄膜。但如果金刚石薄膜用于沉积面积较大的机械用具领域，如切削刀具等，那么 10^{-5} 级的金属不纯物几乎可以忽略不计，则 HFCVD 相对

于 MWCVD 具有较为明显的优势。

2.2 微波等离子体化学气相沉积法

微波等离子体化学气相沉积法（如图 2 所示）的原理是以一定直径的石英玻璃管或不锈钢腔体作为反应室，通过波导管与微波发生器相接，微波通过波导管输入反应室内，使 H_2 和 CH_4 气体在反应室内产生辉光放电，从而在基片上沉积出金刚石。

微波等离子体与其他等离子体不同，它能够利用微波这一高频电场的作用在无电极情况下实现稳定放电，所以样品受到的污染较小，且在微

图1 热丝辅助化学气相沉积法装置示意图^[38]Fig. 1 Schematic diagram of hot filament chemical vapor deposition^[38]图2 微波等离子体化学气相沉积法装置示意图^[38]Fig. 2 Schematic diagram of microwave-plasma deposition of diamond^[38]

波作用下, 急剧振荡的气体能够充分活化, 形成较高的等离子体密度^[39]。因此, MPCVD 常用于生长高质量的金金刚石薄膜。但是, MPCVD 法也有缺点, 用微波激发的等离子体球一般为球形、椭球形或圆盘状, 等离子体球中电子浓度不均匀分布, 导致气相中过饱和原子氢浓度不均匀等而使得生长金刚石薄膜的均匀性较差。除此之外, 金刚石薄膜生长速度较低, 难以扩大实验装置, 不容易生长大面积尺寸的金金刚石薄膜^[40]。

2.3 直流等离子体化学气相沉积法

直流等离子体化学气相沉积法(如图 3 所示)最早由日本研究者 Kurihara 等^[41]开发出来, 是借助工业反应用的等离子体切割、喷涂方法发展起来的: 利用直流电弧放电所产生的高温等离子体使得沉积气体离解。由于在制备过程中, 等离子体的高能量密度与其所伴随的化学反应产生的原子氢、甲基原子团及其他激活原子团密度很高, 因此直流等离子体喷射 CVD 法沉积金刚石薄膜的速率非常高, 可达每小时数十微米至数百微米。虽然该制备方法可以获得很高的生长速率, 但设备投资大、成本过高、工艺难以控制, 而且沉积的金金刚石膜面积小、膜厚不均匀、对基片的热损伤严重。

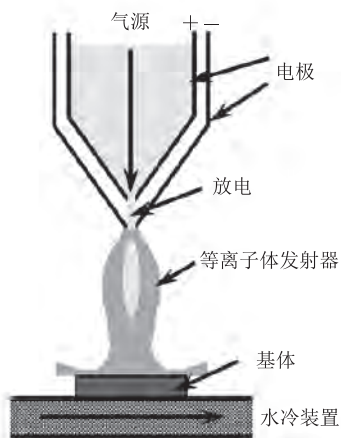


图 3 直流等离子体化学气相沉积法装置示意图^[38]

Fig. 3 Schematic diagram of direct current plasma chemical vapor deposition^[38]

2.4 燃烧火焰化学气相沉积法

火焰化学气相沉积法(如图 4 所示)的原理是在碳氢化合物气体中预混部分氧气, 再进行扩散燃烧, 所用的碳源气体是乙炔, 助燃气体是氧气, 乙炔和氧气发生燃烧时产生的等离子体气流在基体表面沉积形成金刚石薄膜。该方法的优点是: 设备简单、投资少, 能在大气开放条件下合成金刚石薄膜, 而且合成的金刚石薄膜质量高、速度也较快(100~180 $\mu\text{m}/\text{h}$), 有利于大面积成膜以及在复杂形面上成膜; 缺点是: 合成膜的面积受火焰内焰的限制, 合成膜的质量受火焰外焰的影响, 沉积金刚石薄膜具有不均匀的微观结构, 薄膜中常常含有非金刚石碳等不纯物, 且火焰的热梯度使薄的基片弯曲变形, 在薄膜中产生较大的热应力。此外, 此方法气体消耗大、成本较高^[42]。

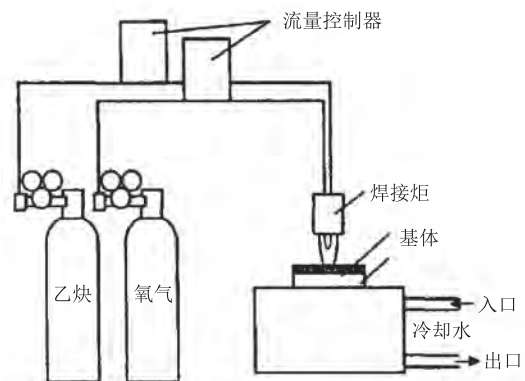


图 4 燃烧火焰化学气相沉积法装置示意图^[38]

Fig. 4 Schematic diagram of combustion flame chemical vapor deposition^[38]

3 化学气相沉积金刚石薄膜的生长机理

CVD 法合成金刚石薄膜的路径主要是通过动力学上控制金刚石薄膜的沉积生长而实现的。按照该制备路径, 使用少量的碳源(一般质量分数少于 5%)和过量的氢气就可以实现多晶金刚石薄膜的制备^[43-45]。氢气在 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 及以上温度时会分解形成大量游离态的氢自由基^[33]。

CVD 法制备金刚石的过程及原理如图 5 所示。从图中可以看出, 气态反应物(一般为质量分数为 1% 的 CH_4 和 H_2 按一定比例混合)进入反应室后, 在热能(如热丝)、等离子体(如微波、射频或直流)或燃烧火焰(如氧乙炔焰)的作用下, 反应室内的反应物气体分子被激活, 生成含碳的活性基团和氢自由基。它们通过强制流动、扩散以及对流的传输形式, 传输至基体表面, 并在基体表面某些部位发生一系列物理化学反应, 包括吸附、界面化学反应、解吸附、表面扩散等, 直到寻找到适宜的活性点。在这些活性点上, 各气态物质反应生成活性碳原子, 当这些活性碳原子达到一定浓度时便开始形核。通过控制工艺参数等手段可以对碳的非金刚石相进行刻蚀, 使反应朝着有利于金刚石的生长方向进行, 最终实现金刚石薄膜的生长^[46]。

金刚石的化学相沉积制备是一个较为复杂的多步骤连续反应的过程。下面详细介绍从最初的反应物质进入反应腔体到最终生成金刚石微纳米晶的整个过程。

在这个过程中, 初始化学反应主要是 H_2 分子的分解形成氢自由基^[46]。 H_2 分子通过热丝高温加热的作用或者微波以电离的作用形成氢自由基, 这在活化各气相反应及稳定薄膜表面能的过程中都起着非常重要的作用。氢自由基具有

很高的活性, 其和碳氢化合物反应形成 CH_x ($x=1\sim 4$) 和 C_2H_y ($y=2\sim 6$) 基团^[47,48]。但在反应过程中, 生成 C_2H_y 基团的速率要比生成 CH_x 基团的速率慢很多。甲基基团被认为是沉积金刚石薄膜最主要的前驱体^[49]。

热丝、直流电弧、等离子体等作为气相沉积反应的激发装置, 它们与基材表面之间都有一定的工作距离。各气态物质以扩散及对流等传输方式经过激发区域后诱发化学反应的产生。对于 HFCVD, 各气态物质以扩散的方式进行物质传输, 在基材表面的热梯度与浓度梯度的驱动下, 气态反应物定向传送至基材表面^[50-53]。

在金刚石薄膜沉积于基材表面的过程中, 氢自由基(活性氢原子)仍然起着至关重要的作用。虽然金刚石晶体内部是完全的 sp^3 键合, 但是在其表面存在悬挂键, 为了防止悬挂键横向交联使表面再构而形成石墨, 需要以某种方式来终止悬挂键。原子 H 不但可以终止悬挂键, 而且能够保持 sp^3 金刚石晶格的稳定性^[54,55]。在金刚石薄膜的生长过程中, 悬挂键上的某些原子 H 要不断地移开并被含 C 的组元所替换, 始终保持金刚石生长所需的理想界面, 以防止表面的石墨化^[56]。此外, 原子 H 刻蚀石墨 sp^2 键合 C 的速度比刻蚀金刚石 sp^3 键合 C 的速度要高许多倍。这样, 如果在表面有石墨相生成, 原子 H 便会将石墨团簇

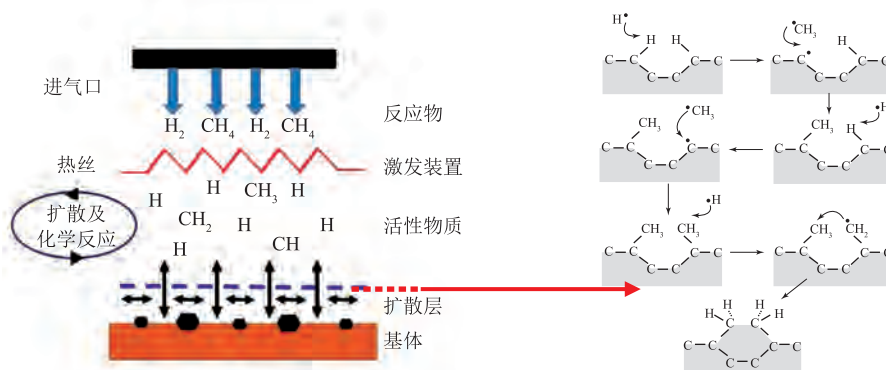
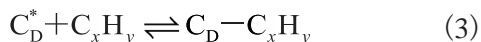
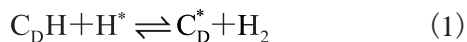


图 5 化学气相沉积金刚石薄膜原理图

Fig. 5 A schematic showing the principal elements in the diamond chemical vapor deposition process

移回到气相中, 从而使表面只有金刚石团簇, 其结果保持了金刚石结构的“组键”连续性^[48]。基材表面的吉布斯自由能需要达到一定值形成活性吸附点, 碳氢化合物才能够吸附在其表面。活性氢原子与吸附在基材表面的碳氢化合物碰撞并反应形成 H_2 和一个空位点或活性点 C_D^* (如反应式 (1) 所示)。所形成的活性点或空位点也有可能被气氛中其他的活性氢原子填补形成碳氢化合物 (如反应式 (2) 所示)。式 (2) 和式 (3) 两个反应的反应速率决定了最终在金刚石表面能够形成空位点的数量^[51,55,57,58]。另外, 自由基 ($-CH_3$) 或不饱和烃 (C_2H_2) 分子也可以填充空位点生成活性碳原子 (如反应式 (3) 所示), 并最终形成金刚石薄膜。



活性氢原子可以起到降低金刚石临界形核尺寸的作用。当反应气氛中没有活性氢原子存在时, 金刚石只能在金刚石基体上进行沉积生长, 可见金刚石形核的困难程度以及金刚石形核的临界尺寸有多大。当反应气氛中有活性氢原子时, 金刚石就可以大量形核^[48]。活性氢原子吸附在金刚石小晶核上并与之反应, 极大地降低了其表面自由能, 促进了金刚石的形核。所降低的表面自由能将被用于减少金刚石的临界尺寸, 将形核的临界尺寸控制在原子尺寸量级上^[51,56]。

金刚石薄膜的生长过程可以分为以下几个步骤^[50]:

(1) 碳氢化合物气相传输至基体表面并在基体的表面进行吸附。

(2) 吸附在基体表面的碳氢化合物经过一系列的化学反应形成活性原子, 活性原子可以直接在基体的活性点吸附, 或者在基体表面扩散传输“寻找”其他可吸附的活性位点; 也可以进行脱附形成气态化合物重新回到气相中; 还可以扩散至基体内部或者与基体元素原子进行化学反应形

成化合物。

(3) 氢自由基与碳氢化合物在基体表面进行反应。

(4) 随着沉积反应的进行, 基体表面的活性原子的浓度会升高, 并以 sp^3 键合结构形成纳米团簇。

(5) 当原子团簇的尺寸超过其临界尺寸时, 原子团簇就可以稳定存在。所谓临界尺寸就是大于该尺寸时, 原子形成原子团簇的速率大于其从原子团簇中的分解速率。从开始形成原子团簇到稳定核子的形成的这段期间称为孕育期。

(6) 活性原子持续不断地吸附在这些稳定的原子团簇上进行生长, 使得金刚石薄膜得以连续生长。

4 提高金刚石薄膜质量的措施

CVD 法制备金刚石薄膜需要控制的因素很多, 主要有碳源浓度、金刚石形核密度、温度、衬底材料等, 每个因素都会影响沉积出的金刚石薄膜的质量。

4.1 碳源浓度的影响

碳源浓度是影响金刚石涂层表面形貌结构的重要影响因素之一, 利用改变氢气和甲烷的混合比例达到改变碳源浓度的目的。碳源在等离子体的作用下分解成为各种离子基团, 如 $-CH_3$ 、 $-CH_2$ 、 $-CH$ 等, 每个基团分别带有不同数量的悬挂键, 并且在反应过程中发生着激烈的碰撞。金刚石晶体正是由这些悬挂键与 $-CH_3$ 基团结合而形成, 金刚石薄膜的沉积由基体表面含碳活性基团数量和其能量来决定^[48]。

研究表明, 当甲烷浓度在 1%~5% 范围内时能形成 (110) 织构; 当甲烷浓度为 3.3% 时, 有 (100) 织构生成; 随着甲烷浓度升高, 晶粒大小和表面粗糙度降低^[59,60]。汪建华等^[60]的研究表明, 过低的甲烷浓度 (0.5%) 参与反应时, 虽然非

金刚石相杂质含量少,且有特定晶面显现,但是金刚石薄膜生长缓慢,晶粒尺寸难以长大,成膜不连续。随着甲烷浓度的升高,金刚石薄膜结晶度变差,薄膜质量呈先提高后降低的趋势。在中等甲烷浓度(1%)条件下有利于沉积较好质量的金刚石薄膜,沉积出来的金刚石薄膜表面晶形较完整、晶粒尺寸较大、缺陷和杂质最少。

4.2 形核密度的影响

金刚石的形核密度对金刚石薄膜的表面形貌、组织成分、薄膜厚度、晶粒尺寸、结合力和薄膜表面粗糙度都有着极为重要的影响^[61-63]。一般情况下,金刚石薄膜沉积的温度大概在 500~1 200℃。通入的气相反应物的成分及比例会影响金刚石薄膜的形核和生长,从而影响薄膜的表面形貌。以 CH₄/H₂ 反应体系为例,当 CH₄ 所占百分比太高(>4%)时会导致大量的二次形核产生;而当 CH₄ 所占百分比太低(<2%)时,则会导致金刚石薄膜的晶粒尺寸较大^[60]。在气相反应物中加入一定量的氧气可以加速石墨的刻蚀速率,提高金刚石的结晶度^[64]。在反应气氛中通入少量的四甲基硅烷可以提高金刚石的二次形核率,从而制备出纳米金刚石薄膜^[65]。

4.3 其他因素的影响

碳氢化合物在不同的基体表面有着不同的表面反应,因此基体材料的特性也对金刚石的形核率有着很大的影响^[66,67]。硅基体材料因其与金刚石有着较为接近的热膨胀系数,且其有着广泛的商业化应用,特别是电子应用领域,常用作金刚石薄膜沉积的基体材料^[19]。硅很难与从气相反应中生成的活性碳原子发生反应。硬质合金(WC-Co)基体常被用作切削刀具,以该合金为基体进行金刚石薄膜的沉积时,活性碳原子容易扩散至基体内部而导致金刚石形核困难。碳氢化合物也会与基体中的 Co 发生反应而阻碍金刚石的生长,造成非金刚石相(石墨)的生成。因此,可以通过特殊的基体前处理工艺实现在不同基材

表面进行金刚石薄膜的沉积。研究表明,使用金刚石粉对基体材料进行研磨可以显著提高金刚石的形核率^[54,68-70],能够使金刚石的形核密度达到 $10^7 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ^[67,70];或使用超声处理的方法让金刚石晶种吸附在基体表面可以进一步提高金刚石在基体的形核密度;通过调节溶剂组分,金刚石粉浓度和金刚石在溶液体系中的分散粒度可以使基体表面的形核密度达到 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ^[69,71]。

5 结束语

随着气相沉积金刚石薄膜在工业中的应用领域不断拓宽,合成技术与金刚石薄膜的性质研究已取得了长足的进步。然而,在应用过程中还存在许多问题,目前我们还无法生产制备大面积的单晶金刚石薄膜,这极大地限制了其在高温电子器件领域的应用。另外,金刚石薄膜异质外延生长仍然是一个难题。如何提高金刚石薄膜与其他衬底材料间的附着力及金刚石的生长速度、降低生产成本等都是进一步开发金刚石薄膜工业化应用所需解决的主要问题。解决上述问题还需兼顾理论与实验两方面的研究:一是要从成膜的微观机理进行深入研究,对薄膜成核的机制有深入的理论认识;二是通过理论指导实验,优化镀膜工艺参数。金刚石薄膜作为一种优异的工程应用材料,我们期望大面积金刚石单晶薄膜的异质外延生长能够在不久的未来实现。随着金刚石薄膜制备水平的提高,金刚石薄膜制品价优物美,能进入工业的方方面面,将对提高工业装备水平起到不可估量的作用。

参 考 文 献

- [1] 王新昶. 高性能金刚石薄膜的制备、摩擦学性能及其在内孔表面的应用研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [2] Shen B, Chen S, Chen Y, et al. Enhancement on the tribological performance of diamond films by

- utilizing graphene coating as a solid lubricant [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 311: 35-45.
- [3] Dalibon EL, Escalada L, Simison S, et al. Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 312: 101-109.
- [4] Golubkov VA, Ivanov AS, Ilyin VA, et al. Stabilizing effect of diamond thin film on nanostructured silicon carbide field emission array [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2016, 34(06): 0622026.
- [5] Veronese GP, Allegranza M, Canino M, et al. Graphene as transparent conducting layer for high temperature thin film device applications [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 138: 35-40.
- [6] Su QF, Liu CZ, Wang LJ, et al. Hall effect of different textured CVD diamond films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(11): 117301.
- [7] Kim SI, Sahu BB, Si EK, et al. Controlling conductivity of carbon film for L-929 cell biocompatibility using magnetron sputtering plasmas [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(16): 3267-3278.
- [8] Shishatskaya EI, Nikitovic D, Vasilievich AS, et al. Short-term culture of monocytes as an in vitro evaluation system for bionanomaterials designated for medical use [J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2016, 96: 302-308.
- [9] Srinivasan B, Ramachandra Rao MS, Rao BC. On the development of a dual-layered diamond-coated tool for the effective machining of titanium Ti-6Al-4V alloy [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2017, 50(1): 015302.
- [10] Awasthi S, Goel S, Pandey CP, et al. Multi-length scale tribology of electrophoretically deposited nickel-diamond coatings [J]. *JOM*, 2017, 69(2): 227-235.
- [11] Venkatesh V, Swain N, Srinivas G, et al. Review on the machining characteristics and research prospects of conventional microscale machining operations [J]. *Materials & Manufacturing Processes*, 2017, 32(3): 235-262.
- [12] Metcalfe A, Fern GR, Hobson PR, et al. Diamond based detectors for high temperature, high radiation environments [J]. *Journal of Instrumentation*, 2017, 12: 1-11.
- [13] 陈青云, 施凯敏, 苏敏华, 等. 类金刚石膜研究进展 [J]. *材料工程*, 2017, 45(3): 119-128.
- [14] 杨金龙. 石墨变金刚石: 蓝丝黛尔石与钻石的动力学竞争 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(3): 445-446.
- [15] 满卫东, 汪建华, 王传新, 等. 金刚石薄膜的性质、制备及应用 [J]. *新型炭材料*, 2002, 17(1): 62-70.
- [16] Dzevin IM, Mekhed AA. Substantiation of epitaxial growth of diamond crystals on the surface of carbide $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.66}$ phase nanoparticles [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 174.
- [17] 王冰. 微波等离子体化学气相沉积高速生长金刚石薄膜的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [18] 熊礼威, 崔晓慧, 汪建华, 等. 纳米金刚石薄膜的应用及其研究进展 [J]. *表面技术*, 2013 42(5): 98-102.
- [19] Ai LQ, Zhang XX, Chen M, et al. Deposition and thermal conductivity of diamond-like carbon film on a silicon substrate [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(9): 0965019.
- [20] 宋亚林, 程敏. 热丝化学气相沉积(HFCVD)制备金刚石薄膜涂层刀具 [J]. *鄂州大学学报*, 2013(03): 78-80.
- [21] 王珺, 贾金平, 张卫. 高掺杂的掺硼金刚石薄膜电极的性质 [C] // 第六届全国环境化学大会, 2011.
- [22] Martineau PM, Lawson SC, Taylor AJ, et al. Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD) [J]. *Gems & Gemology*, 2014, 40(1): 2-25.
- [23] Nazim EM, Izman S, Ourdjini A, et al. Adhesion strength of HFCVD diamond coating on WC substrate seeded with diamond and different ratios of SiC powders [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 845: 467-471.
- [24] Shen B, Song B, Cheng L, et al. Optimization on the HFCVD setup for the mass-production of diamond-coated micro-tools based on the FVM temperature simulation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 253: 123-131.
- [25] Chen YH, Gou L. Mechanical properties and uniformity of nanocrystalline diamond coating deposited around a sphere by MPCVD [J]. *Plasma Science & Technology*, 2015, 17(12): 1038-1042.
- [26] Pal KS, Mallik AK, Dandapat N, et al. Microscopic properties of MPCVD diamond coatings studied by micro-Raman and micro-photoluminescence

- spectroscopy [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38(2): 537-549.
- [27] Donnet JB, Paulmier D, Oulanti H, et al. Diffusion of cobalt in diamond films synthesized by combustion flame method [J]. *Carbon*, 2004, 42(11): 2215-2221.
- [28] Bachmann PK, Leers D, Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition [J]. *Diamond & Related Materials*, 1991, 1(1): 1-12.
- [29] 颜认, 陈枫, 陈小丹, 等. CVD 金刚石薄膜涂层刀具的技术进展 [J]. *机械设计与制造工程*, 2016, 45(8): 11-15.
- [30] 张志国. 人工合成金刚石的历史与现状 [D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [31] Chandran M, Kumaran CR, Gowthama S, et al. Chemical vapor deposition of diamond coatings on tungsten carbide (WC-Co) riveting inserts [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2013, 37: 117-120.
- [32] Wang T, Xiang L, Shi W, et al. Deposition of diamond/ β -SiC/cobalt silicide composite interlayers to improve adhesion of diamond coating on WC-Co substrates by DC-plasma assisted HFCVD [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(8-9): 3027-3034.
- [33] Wang T, Jiang X, Biermanns A, et al. Deposition of diamond/ β -SiC composite gradient films by HFCVD: a competitive growth process [J]. *Diamond & Related Materials*, 2014, 42: 41-48.
- [34] Wu X, Yu Z, You X, et al. Characterization of diamond films deposited on Re substrate by magnetic field-assisted hot filament chemical vapor deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(6): 2117-2120.
- [35] Chen NC, Sun FH. Cutting performance of multilayer diamond coated silicon nitride inserts in machining aluminum-silicon alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(7): 1985-1992.
- [36] Sun L, Chen X, Yu W, et al. The effect of the surface energy and structure of the SiC substrate on epitaxial graphene growth [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 100908-100915.
- [37] Karan S, Wang Q, Samitsu S, et al. Ultrathin free-standing membranes from metal hydroxide nanostrands [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 448(50): 270-291.
- [38] 李博. MPCVD 法制备光学级多晶金刚石膜及同质外延金刚石单晶 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [39] Dar MA, Kim YS, Ansari SC, et al. Comparative study of diamond films grown on silicon substrate using microwave plasma chemical vapor deposition and hot-filament chemical vapor deposition technique [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005, 22(5): 770-773.
- [40] 赵彦君, 何莲, 阳硕, 等. 提高 MPCVD 金刚石薄膜均匀性的研究 [J]. *硬质合金*, 2015, 32(3): 213-220.
- [41] 朱国明. 直流等离子喷射化学气相沉积法制备金刚石薄膜 [D]. 天津: 天津理工大学, 2009.
- [42] 王丽军. 金刚石薄膜 CVD 制备方法及其评述 [J]. *真空与低温*, 2000(02): 18-23.
- [43] Fuentes-Fernandez EMA, Alcantar-Pena JJ, Lee G, et al. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via hot filament chemical vapor deposition for scaling to large area applications [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 603: 62-68.
- [44] Feng J, Li SS, Luo H, et al. Preparation and characterization of ultrananocrystalline diamond films in $H_2/Ar/CH_4$ gas mixtures system with novel filament structure [J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(11): 4097-4104.
- [45] Alcantar-Pena JJ, Montes J, Arellano-Jimenez MJ, et al. Low temperature hot filament chemical vapor deposition of ultrananocrystalline diamond films with tunable sheet resistance for electronic power devices [J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 69: 207-213.
- [46] Butler JE, Woodin RL. Thin film diamond growth mechanisms [M] // *Thin Film Diamond*, 1994: 15-30.
- [47] Harris SJ, Weiner AM, Perry TA. Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth [J]. *Applied Physics Letters*, 1988, 53(17): 1605-1607.
- [48] Smith JA, Cameron E, Ashfold MNR, et al. On the mechanism of CH_3 radical formation in hot filament activated CH_4/H_2 and C_2H_2/H_2 gas mixtures [J]. *Diamond & Related Materials*, 2001, 10(3-7): 358-363.
- [49] Vadali VS. Deposition and characterization of nanocrystalline diamond/ β -SiC composite film

- system [D]. Aachen: University of Siegen, 2008.
- [50] Anthony TR. Metastable synthesis of diamond [J]. *Vacuum*, 1990, 41(4-6): 1356-1359.
- [51] Blamire MG, Macmanus-Driscoll JL, Mathur ND, et al. The materials science of functional oxide thin films [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(38-39): 3827-3839.
- [52] 王陶, 蒋春磊, 唐永炳. 施加偏压对采用等离子体辅助热丝化学气相沉积法在硬质合金上沉积金刚石/碳化硅/硅化钴复合薄膜的影响 [J]. *集成技术*, 2017, 6(1): 24-38.
- [53] Wang T, Zhuang H, Jiang X. One step deposition of highly adhesive diamond films on cemented carbide substrates via diamond/ β -SiC composite interlayers [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 790-796.
- [54] Liu K, Dai B, Ralchenko V, et al. Single crystal diamond UV detector with a groove-shaped electrode structure and enhanced sensitivity [J]. *Sensors & Actuators: A Physical*, 2017, 259: 121-126.
- [55] Pate BB. The diamond surface: atomic and electronic structure [J]. *Surface Science Letters*, 1986, 165(1): 83-142.
- [56] Balmer RS, Brandon JR, Clewes SL, et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2009, 21(36): 364221.
- [57] Liu H, Dandy DS. Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages [J]. *Noyes Publications*, 1995, 54(13): 134104.
- [58] Su Q, Shi W, Li D, et al. Effects of carbon concentration on properties of nano-diamond films [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(10): 4645-4648.
- [59] 向耿辉, 邸永江, 杨声平, 等. HFCVD 法制备金刚石薄膜影响因素的研究进展 [J]. *广州化工*, 2016(03): 20-22.
- [60] 汪建华, 苏帆, 翁俊, 等. 甲烷浓度对金刚石膜沉积质量的影响 [J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(5): 29-33.
- [61] Soderberg S, Gerendas A, Sjostrand M. Factors influencing the adhesion of diamond coatings on cutting tools [J]. *Vacuum*, 1990, 41(4): 1317-1321.
- [62] Niu CM, Tsagaropoulos G, Baglio J, et al. Nucleation and growth of diamond on Si, Cu, and Au substrates [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 91(1): 47-56.
- [63] Kawarada H, Sasaki H, Sato A. Scanning-tunneling-microscope observation of the homoepitaxial diamond (001) 2×1 reconstruction observed under atmospheric pressure [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1995, 52(15): 11351-11358.
- [64] Kim YK, Jung JH, Lee JY, et al. The effects of oxygen on diamond synthesis by hot-filament chemical vapor deposition [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1995, 6(1): 28-33.
- [65] Srikanth VVSS, Staedler T, Jiang X. Structural and compositional analyses of nanocrystalline diamond/ β -SiC composite films [J]. *Applied Physics A -Materials Science & Processing*, 2008, 91(1): 149-155.
- [66] Yang WS, Je JH. The effect of abrasions on the nucleation of diamond film [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15(11): 959-962.
- [67] Giubileo F, Iemmo L, Luongo G, et al. Transport and field emission properties of buckypapers obtained from aligned carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(11): 6459-6468.
- [68] Wang T, Handschuh-Wang S, Yang Y, et al. Controlled surface chemistry of diamond/ β -SiC composite films for preferential protein adsorption [J]. *Langmuir*, 2014, 30(4): 1089-1099.
- [69] Hao TL, Shi CR. Study on enhancement of diamond nucleation on fused silica substrate by ultrasonic pretreatment [J]. *Diamond & Related Materials*, 2004, 13(3): 465-472.
- [70] Williams OA, Douheret O, Daenen M, et al. Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 445(4-6): 255-258.
- [71] Zhai ZH, Shen HL, Chen JY, et al. Investigation of substrate temperature and cooling method on the properties of amorphous carbon films by hot-filament CVD with acetylene [J]. *Carbon*, 2017, 117: 322-330.