

纳米金刚石薄膜的应用及其研究进展

熊礼威¹, 崔晓慧¹, 汪建华¹, 张莹¹, 易成¹, 吴超¹, 张林²

(1. 武汉工程大学 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430074;

2. 广东生之源数码电子股份有限公司, 广东 佛山 528234)

[摘要] 以纳米金刚石薄膜的应用为主线, 讨论了它在机械、光学、声学、电学等应用领域的优势, 以实例分析、证明了其在各领域中所展现出的优异性能。综述了纳米金刚石薄膜在上述应用领域的研究进展, 同时从不同方向阐释了其研究应用过程中所存在的不足, 并对其今后的主要发展方向进行了展望。

[关键词] 纳米金刚石薄膜; 应用; 研究进展

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0098-05

Application of Nano-crystalline Diamond Thin Film and Its Development

XIONG Li-wei¹, CUI Xiao-hui¹, WANG Jian-hua¹, ZHANG Ying¹, YI Cheng¹, WU Chao¹, ZHANG Lin²

(1. Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Guangdong Health Digital Electronics Co., Ltd., Foshan 528234, China)

[Abstract] The superiority of NCD thin film was discussed when it's applied in mechanical, optical, acoustical and electrical fields while the application as main line. Using instance to analysis and prove it's outstanding performance displayed in all areas. The developments of NCD application in these fields were introduced and the application tendency was forecasted. It illustrated deficiencies of nanocrystalline diamond films in the process of application and research from different directions.

[Key words] nano-crystalline diamond thin films; application; development

纳米金刚石(Nano-Crystalline Diamond, NCD)薄膜是指由粒径小于 100 nm 的金刚石晶粒组成的薄膜^[1]。利用化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)制备 NCD 薄膜, 可提高二次形核率并抑制金刚石晶粒的长大^[2], 最终获得 NCD 薄膜。纳米金刚石薄膜由纳米金刚石晶粒堆积生长而成, 这与微米晶金刚石(Micro-Crystalline Diamond, MCD)薄膜的柱状生长机制完全不同。从微观结构来看, NCD 薄膜是由纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界组成的复合薄膜。这一特殊结构使得 NCD 薄膜具有很多优于 MCD 薄膜的特性, 如表面光滑平整、比表面积大、摩擦系数小、场发射电压低等^[3]。

NCD 薄膜优异的综合性能使其在耐磨涂层、电化学电极、光学器件、薄膜微传感器、微机电系统(Micro-Electron-Mechanical Systems, MEMS)等众多高新技术领域具有极好的应用前景, 国内外研究人员已对其各方面的应用进行了大量的研究工作, 并取得了不少可喜的进展和研究成果。文中以 NCD 薄膜的应用为主

线, 分别讨论了 NCD 薄膜在机械、光学、声学、电学等应用领域的优势, 综述了 NCD 薄膜在上述应用领域的研究进展, 并对其今后的应用前景进行了展望。

1 NCD 薄膜在机械领域的应用

尽管 NCD 薄膜的内部微观结构与 MCD 薄膜不同, 但其主体部分仍为结合强度极高的金刚石晶粒, 因此 NCD 薄膜的力学性能与 MCD 薄膜差别并不大, 具有高硬度和高弹性模量。此外, NCD 薄膜还具有一些 MCD 薄膜所欠缺的性能, 如优良的表面平滑度、低的摩擦系数和较好的粘附性能等, 因此, NCD 薄膜在机械领域除了取代 MCD 薄膜的现有应用外, 还开拓了一些新的应用方向。

目前 NCD 薄膜的一个重要应用方向是作为传动机构的机械耐磨涂层。滚珠、滚柱和轴承套圈等滚动轴承的重要零件在工作时承受的集中交变载荷都很高, 除了高速转动以外还存在着滑动过程, 运作过程中

[收稿日期] 2013-05-26; **[修回日期]** 2013-06-11

[作者简介] 熊礼威(1983—), 男, 湖北仙桃人, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子体制备薄膜材料。

所产生的摩擦不容忽视。NCD 薄膜高的表面平滑度和硬度正是轴承高速运作所需要的优良性能,所以在轴承表面镀上这种薄膜后便可以大大提高其表面硬度和耐磨性,减少摩擦磨损,延长其使用寿命。Kovalchenko 等^[4]在 SiC 表面沉积得到的高附着力 NCD 薄膜作为耐磨涂层的照片如图 1 所示,通过摩擦实验发现,厚度 1 μm 的 NCD 涂层能够在 689.5 kPa、3600 r/min 下保护 SiC 基底 10 天。

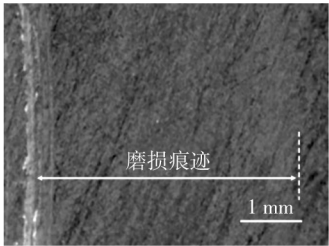


图 1 碳化硅基底上沉积的 NCD 耐磨涂层

Fig. 1 NCD wear-resistant coating deposited on SiC substrate

另一方面,NCD 薄膜在 MEMS 领域的应用也日趋成熟。对于主要以硅为基础的 MEMS 元件来说,硅材料的摩擦系数大,弹性模量和机械强度却处于较低水平,使得元件的使用性能和寿命在很大程度上都不尽如人意。随着器件结构尺寸的减小,微机电系统中微构件的表面与体积比增大,使得其与表面相关的摩擦力、粘性阻力和表面张力等对系统的影响更为显著。微观结构的摩擦力与宏观摩擦力有很大的差别,因此,传统的润滑手段难以解决 MEMS 运行过程中遇到的摩擦学问题。常规的润滑油将导致构件运行时产生很大的粘滞力和剪切力,从而大大增加表面间的摩擦力和摩擦力矩^[5-6]。

除此以外,MEMS 中微马达的转速在十万的数量级水平,一般硅材料并不能承受这么高的转速,而 NCD 薄膜的可预计磨损寿命是硅的 10 000 倍,由此可见 NCD 薄膜在 MEMS 中拥有极好的潜在应用前景。美国圣地亚国家实验室也开发了用脉冲激光沉积纳米金刚石薄膜的技术,制备出了微齿轮、微马达等 MEMS 元器件^[7]。Balachandran 等^[8]设计的以 NCD 薄膜为桥的射频-MEMS 模型如图 2 所示,该系统利用纳米金

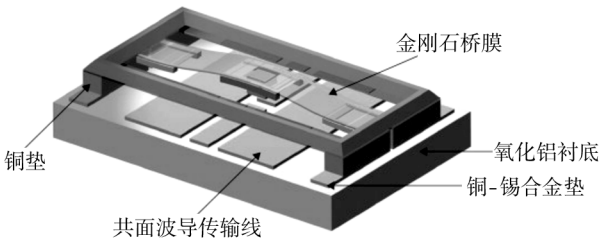


图 2 以 NCD 薄膜为桥的射频-MEMS 模型

Fig. 2 RF-MEMS based on NCD bridge

刚石薄膜的高弹性模量,可以获得高频率的射频输出。Zhang 等^[9]制备的纳米金刚石薄膜微阵列如图 3 所示,用于进行测量纳米金刚石薄膜基应变计的应变梯度。

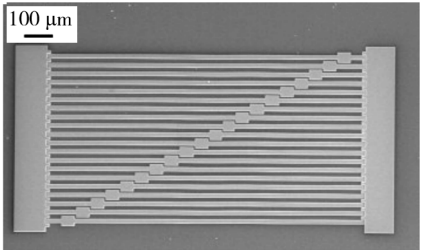


图 3 NCD 薄膜微阵列

Fig. 3 Micro-array based on NCD film

2 NCD 薄膜在光学领域的应用

纳米、亚微米和微米晶金刚石薄膜的光学性能比较如图 4 所示。纳米金刚石薄膜透过率较高的原因主要是其晶粒细小,整体一致性较好,表面更为平整,对光线的漫反射相对较弱。尽管纳米金刚石薄膜并非光学性能最优秀的材料,但是光学薄膜的质量不单单只依靠光学性能来判定,其耐磨性能等力学性能也是重要参考因素之一。不同用途的光学窗口所要求的薄膜的特性也各不相同,即除了优秀的光学性能以外,其各种力学性能也需要综合考虑,如此便可认为,纳米金刚石薄膜在大部分的光学窗口应用领域中是比较理想的薄膜材料。

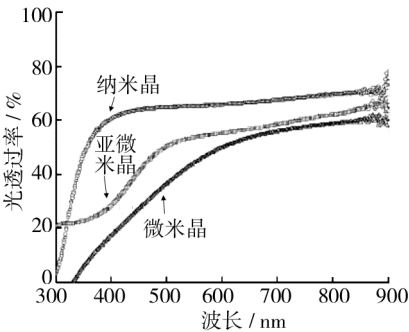


图 4 金刚石薄膜的透射光谱

Fig. 4 Optical transmittance spectra of diamond films

在科学技术高速进步的今天,在军事、航天等高科技领域,纳米金刚石薄膜有着极大的应用前景。随着红外焦平面阵列热成像技术在侦察卫星、雷达系统和红外夜视仪器等设备中越来越广泛的应用,以及高功率 CO₂ 激光的发展,在中长波(8 ~ 14 μm)范围工作的红外窗口材料已经成为各尖端领域中红外光学应用的关键。此波长范围内可工作的现存光学薄膜应用材料仅 ZnS, ZnSe 和 ZnS/ZnSe 复合材料以及 Ge, Si 等。

ZnS, ZnSe 的硬度只有 25 MPa, 力学性能差, 而有的材料热导率低, 大大降低了红外探测器的信噪比, 其红外透视能力也大打折扣, 这些缺陷在现代军事中无疑都是致命的缺点。纳米金刚石薄膜优秀的综合性能, 对于实际的光学窗口应用相当有利, 可以在很大程度上使武器和装备的性能更上一层楼。

高速拦截导弹一般的飞行环境在 1 ~ 3 km 的低空, 速度在 3 ~ 4 个马赫左右, 工作时, 表面温度较高, 而当导弹在 3 ~ 30 km 飞行时, 其速度可达 6 个马赫以上, 表面温度会迅速升到 1500 °C 以上。其中作为导弹的“眼睛”的整流罩, 若其表面薄膜材料性能无法满足工作需要, 则难以接收到信号, 再如沙尘、雨滴等平常看来微不足道的事物, 在高速环境中都会成为损坏“眼睛”的致命利器。纳米金刚石薄膜的出现不仅为红外保护带来了新的希望, 而且纳米金刚石薄膜在微波波段的介电损耗非常低, 在 72 ~ 145 GHz 范围内仅为 $8 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}$, 因此可以也作为高功率微波管窗口。无疑成为了微波制导、红外制导或多波“组合”制导等导弹引导方面发展方向上的绝佳选择^[10-11]。

浙江大学的邱东江等^[12]采用射频等离子体增强的热丝化学气相沉积法在适宜衬底上成功的制备出了表面平滑度高、光学性能出色的光学窗口薄膜。经测试, 其表面粗糙度仅为 5.5 nm, 近红外区的透光率高达 90%。

近年来, 纳米金刚石薄膜相关研究文献主要来源于美国和日本, 并且日本在民用领域方面的技术研究位居世界前列, 如索尼、日本无线电公司等。以碳纳米管作为籽晶制备出了纳米金刚石薄膜, 再掺入磷、氮等杂质元素研究出了各种光器件、半导体光电探测器等最具有代表性的成果^[13]。

3 NCD 薄膜在声学领域的应用

信息和通讯技术的迅速发展意味着表面声波 (Surface Acoustic Wave, SAW) 器件工作频率的不断提升, 也就意味着对其制作材料的要求在不断提高。从以往的 MHz 级到现今的 GHz 级的发展, 使制作高频应用系统所使用器件的技术难度大大增加^[14]。

SAW 器件的频率与材料的声传播速度成正比, 而与叉指换能器的周期成反比。对于传统的 SAW 器件材料来说, 如 LiNbO₃ 等, 其声速低于 4000 m/s, 若用来制作 2.45 GHz 级频率的 SAW 器件, 叉指换能器的宽度必须小于 0.4 μm, 严重制约了频率的进一步提升。纳米金刚石薄膜则是主要利用其高的声传播速度、低密度、高弹性模量、高热导率和高机械强度来拓展其在

声学领域的应用, 其声学性能主要决定于弹性常数、密度以及声速等因素^[15]。

纳米金刚石薄膜中的纵声波传播速度是所有物质中最高的 (15 000 ~ 16 500 m/s), 是钛的 1.7 倍^[16], 用于制作同等 SAW 器件的叉指电极宽度可以达到 1 μm, 大大降低了进行电极制备的技术难度。纳米金刚石薄膜的弹性模量很高, 对于高保真传输声波十分有利, 导热性和耐热性也非常优秀, 因此可制作出在很高频率范围内工作的 SAW 器件^[17-22]。目前应用于 SAW 器件中纳米金刚石薄膜使得其工作频率达到 1 GHz, 而且, 极有可能达到 5 ~ 7 GHz。Francis 等^[23-24]利用纳米金刚石薄膜制备出了金刚石基传感器, 并经过测定证实: 纳米金刚石薄膜制作出的声学器件的使用性能更为优异。Shikata 等^[25]设计的一种 SAW 器件如图 5 所示, 该器件以厚度 200 nm 的纳米金刚石薄膜作为声传播介质, 可以达到 3.5 GHz 的高频。

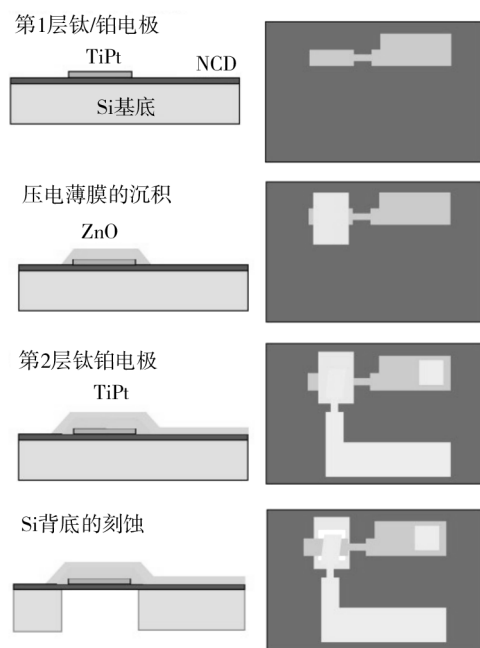


图 5 Shikata 设计出的声表面波器件

Fig. 5 SAW designed by Shikata

迄今为止, 为了响应压电薄膜 / 纳米金刚石薄膜的多层 SAW 器件更加深入明晰的研究, 在纳米晶金刚石薄膜的制备方面已经取得了很大的进步^[26]。相对于微米金刚石而言, 纳米金刚石薄膜的主要优势在于其高的表面平整度, 很大程度上降低了声表面波器件的加工成本。目前, 日本研制出的小型化 SAW 滤波器 (谐振器和窄带滤波器) 器件在制造方面已经实现了产业化^[27]。

随着金刚石 SAW 器件的使用和研究, 尚存一些技术难题需要解决, 因而还不能普及到人们的日常生活中, 所以对纳米金刚石薄膜材料的呼声越来越大。

相信在未来,这项技术的应用领域将会越来越广,而且,作为现代通讯系统的主要器件之一,以纳米金刚石薄膜作为高声速传播材料 SAW 器件在国内的研究也十分热潮。如天津市自然科学基金资助项目:“2.5 GHz $\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{IDT}/\text{Diamond}$ 声表面波滤波器的研究”和天津大学李翠平等开展的 $\text{ZnO}/\text{Diamond}$ 多层膜结构的高频 SAW 滤波器关键技术的研究等。

4 NCD 薄膜在电学领域的应用

随着纳米金刚石薄膜制备技术的发展,纳米金刚石薄膜在电学领域内的应用也越来越广泛。其禁带宽度宽,热导率高,介质击穿场强,载流子迁移率也很高,在半导体领域内有极大地潜在应用前景^[28-29]。Chen 等^[30]利用带空隙的纳米金刚石薄膜研究出了射频的微型电容转换器,事实证明其性能比 Si_3N_4 制备的电容转换器性能更稳定。

Tzeng 等^[31]利用微波等离子体 CVD 法在硅纳米线表面制备的纳米金刚石薄膜的表面形貌如图 6 所示。该结构利用纳米金刚石薄膜优良的场发射性能,在 $11.22 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下可以获得 $9.75 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的场发射电压,相比于单独的硅纳米线,其场发射强度要高很多。

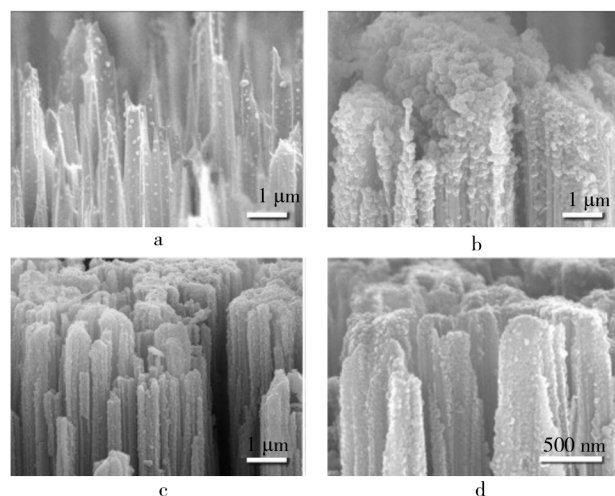


图 6 硅纳米线表面制备的纳米金刚石薄膜的表面形貌
Fig. 6 Surface morphology of nanodiamond thin films deposited on silicon nanowires

作为一种场发射阴极材料,纳米金刚石薄膜的阈值电压较低,晶粒尺寸小,从薄膜内发射电子比较容易,不需要进一步刻蚀便可获得较大的几何增强因子^[32]。大量实验表明,纳米金刚石薄膜的冷阴极场发射性能远比微米金刚石薄膜相应的性能优异,它具备负电子亲和势与量子尺寸效应,内存网状结构、具有高密度的悬挂键和杂质,场发射阈值电压低,电流密度

高,兼备阴极射线管和液晶显示器的优点,使平面显示器的制作成本和能耗降低了很多^[33-35]。其可用于制作高效的场发射器件,因此被视为最具潜力的下一代平面显示器制备材料。经过研究发现,在几百纳米以下的尺寸范围内,在低电场作用下,纳米金刚石薄膜能够发射出更均匀、稳定的发射电流,使得具有优良电流特性的传感器能保持电流的稳定,各种设备的稳定性也因此而得到确保。另外,纳米金刚石薄膜不仅表面平整度高,生物相容好,无毒,化学稳定性好,能使膜下面的电极基体材料得到更好的抗腐蚀防护,广泛应用于电解和电化学合成工业和技术领域。Raina 等^[36]研究发现纳米金刚石薄膜的电极不需要表面预处理便具有极好的结构稳定性和电化学特性。

Pietzka 等^[37]在 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 的硫酸电解液中对掺硼的纳米金刚石薄膜电极进行的电化学检测如图 7 所示。在该电极的制备过程中,利用电镀的方式将金颗粒植入到纳米金刚石薄膜的晶界中,以提高薄膜电极的导电性能。

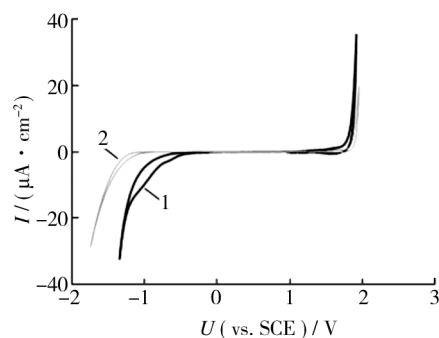


图 7 掺硼纳米金刚石薄膜电极
在 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 硫酸电解液中的电化学检测
Fig. 7 The electrochemical detection of
BDND electrode in $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ H_2SO_4

5 结语

迄今为止,纳米金刚石薄膜兼备了纳米材料和金刚石的优良特性,这些特性使其应用领域十分广泛。除了上述的微机电领域、光学领域、声学领域、电学领域等领域内的应用以外,还延伸出了不少新技术领域的应用,如医学领域、生物学领域等。随着越来越多的研究人员将注意力集中到纳米金刚石薄膜的制备及应用领域,其应用领域将不断拓展,成为一种应用极广的多功能材料。

[参考文献]

- [1] AKIRA N, TSUYOSHI Y, TAKESHI H, et al. Optical Prop-

- erties of Ultrananocrystalline Diamond and Orphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(7—17): 1199.
- [2] VLASOV I I, GOOVAERTS E, RALCHENKO V G, et al. Vibrational Properties of Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond Films Grown by Microwave Plasma CVD[J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(12): 2074—2077.
 - [3] KRAUSS A R, AUCIELLO O, GRUEN D M, et al. Ultrananocrystalline Diamond Thin Film for MEMS and Moving Mechanical Assembly Device[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(11): 1952—1958.
 - [4] KOVALCHENKO, ELAM, ERDEMIR, et al. Development of Ultrananocrystalline Diamond(UNCD) Coatings for Multipurpose Mechanical Pump Seals[J]. Wear, 2011, 270(3—4): 325—331.
 - [5] BANDORF R, LUTHIE H, STAEDLER T. Influencing Factors on Microtribology of DLC Films for MEMS and Microactuators[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4—8): 1491—1493.
 - [6] ORLANDO A, JAMES B, JOHN A C, et al. Materials Science and Fabrication Processes for a New MEMS Technology based on Ultrananocrystalline Diamond Thin Films[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16: 539—552.
 - [7] 李建国, 丰杰, 梅军, 等. 超纳米金刚石薄膜及其在 MEMS 上的应用研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(7): 1—4.
 - [8] BALACHANDRAN, WELLER, KUMAR, et al. Emerging Nanotechnologies for Manufacturing[M]. UK, William Andrew, 2009: 277—300.
 - [9] ZHANG J C, JERRY W, ZIMMER, et al. Characterization of Boron-doped Micro and Nanocrystalline Diamond Films Deposited by Wafer-scale Hot Filament Chemical Vapor Deposition for MEMS Applications[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(1): 23—28.
 - [10] 陈波, 王小兵, 程勇, 等. 军用纳米金刚石膜的研究与应用综述[J]. 光电子技术与信息, 2003, 16(4): 1—7.
 - [11] 田乃良, 常明, 杨保和, 等. 碳纳米管在金刚石薄膜化学沉积上的应用[J]. 光电子. 激光, 2000, 11(6): 587—589.
 - [12] 邱东江, 石成儒, 吴惠桢, 等. 石英衬底上生长的高光学质量的纳米金刚石薄膜[J]. 物理学报, 2002, 51(8): 1870—1874.
 - [13] FABISIAK K, BATA W, PAPROCKI K, et al. Broad Band Photoluminescence Studies of Diamond Layers Grown by Hot-filament CVD[J]. Optical Materials, 2009, 31(12): 1873—1876.
 - [14] 陈菁菁, 李冬梅, 盘峰, 等. 金刚石声表面波器件的研究与进展[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(6): 417—428.
 - [15] 雷亚民, 王亨瑞, 秦松岩, 等. 金刚石膜的声学特性及其应用[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(3): 644—650.
 - [16] WU T T, CHEN Y Y. Exact Analysis of Dispersive SAW Devices on ZnO /Diamond /Si Layered Structures[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 2002, 49(1): 142—149.
 - [17] CHUNG H K, SUNG J C, et al. The Rapid Growth of Thin Transparent Films of Diamond[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 72(2): 130—132.
 - [18] ASSOUAR M B, BENEDIC F, ELMAZRIA O, et al. MPACVD Diamond Films for Surface Acoustic Wave Filters[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3—7): 681—685.
 - [19] LEHMANN G, SCHRECK M, HOU L, et al. Dispersion of Surface Acoustic Waves in Polycrystalline Diamond Plates[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3—7): 686—692.
 - [20] KITABAYASHI H, SMITH P M. Analysis of SAW Propagation in Gratings on ZnO/Diamond Substrates[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 2001, 48(1): 249—261.
 - [21] ASSOUAR M B, ELMAZRIA O, RIOBOO R J, et al. Modeling of SAW Filter based on ZnO/ Diamond/ Si Layered Structure Including Velocity Dispersion Annot[J]. Applied Surface Science, 2000, 164: 200—204.
 - [22] YANG B H, CUI J, XIONG Y, et al. The Fabrication of Nanodiamond Substrate for SAW Device in High Frequency and Power[J]. Journal of Optoelectronics Laser, 2008, 19(5): 625—627.
 - [23] KLOSS F R, FRANCIS L A, STEMSCHULTE H, et al. Commercial Developments of Nanocrystalline Diamond Two Prototype Cases as Case Studies[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17: 1089—1099.
 - [24] MORTET V, HAENEN K, POMESIL J, et al. Diamond Application to Piezoelectric Bimorph Cantilever Sensors[J]. Physica Status Solidi, 2006, 203(12): 3185—3190.
 - [25] SHIKATA, FUJII, SHARDA, et al. Fabrication of a Film Bulk Acoustic Wave Resonator From Nano-crystalline Diamond[J]. Diamond and Related Materials, 2009, 18(2/3): 253—257.
 - [26] ZHAO P, XIA B Y, WANG L J, et al. Effect of Working Pressure and Temperature on ZnO Film Deposited on Free-standing Diamond Substrates[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(1): 302—305.
 - [27] 梁兴勃, 杨德仁, 阙端麟, 等. 硅基纳米金刚石膜生长及其发光器件[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
 - [28] 满卫东, 汪建华, 马志斌, 等. 微波等离子体化学气相沉积——一种制备金刚石膜的理想方法[J]. 真空与低温, 2003, 9(1): 52—58.
 - [29] ZOU Y S, YANG Y, CHONG Y M, et al. Chemical Vapor Deposition of Films on Patterned GaN Substrates Via Thin Silicon Nitride Protective Layer[J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8(5): 1770—1773.

- [6] 朱晓东,米彦郁,胡奈赛,等.膜基结合强度评定方法的探讨——划痕法、压入法、接触疲劳法测定的比较[J].中国表面工程,2002,57(4):28—31.
- [7] 马峰,蔡珣.膜基界面结合强度表征和评价[J].表面技术,2001,30(5):15—19.
- [8] 倪晟,孙卓,赵强.磁控共溅射制备氮化钛铝薄膜及其机械性能的研究[J].功能材料,2005,36(12):1842—1848.
- [9] PALDEY S, DEEVI S C. Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti, Al)N: A Review[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A342:58—79.
- [10] XIE Y, HAWTHORNE H M. A Model for Compressive Coa-

ting Stresses in the Scratchadhesion Test[J]. Surface and Coating Technology, 2001, 141(1):15—25.

- [11] 江范清.划痕法评价氮化钛结合力的研究[D].成都:西南交通大学,2012:29—37.
- [12] STALLARD J, POULAT S, TEER D G. The Study of the Adhesion of a TiN Coating on Steel Andtitanium Alloy Substrates Using a Multi-mode Scratch Tester[J]. Tribology International, 2006, 39:159—166.
- [13] 李明升,陈柯伟,王福会,等.空心阴极离子镀 TiAlN 复合薄膜结构及抗氧化性能的研究[J].腐蚀科学与技术, 2001, 13(s1):11—15.

(上接第 97 页)

- [18] LI H, KHOR K A. Characteristics of the Nanostructures in Thermal Sprayed Hydroxyapatite Coatings and Their Influence on Coating Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6):2147—2154.
- [19] KHOR K A, GU Y W, PAN D, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Plasma Sprayed HA/YSZ/Ti-6Al-4V Composite Coatings[J]. Biomaterials, 2004, 25(18):4009—4017.
- [20] KANTESH Balania, REBECCA Andersonb, TAPAS Laha, et al. Plasma-sprayed Carbon Nanotube Reinforced Hydroxyapatite Coatings and Their Interaction with Human Osteoblasts in Vitro[J]. Biomaterials, 2007, 28:618—624.
- [21] LIU Xuan-yong, ZHAO Xiao-bing, RICKY K Y Fu, et al. Plasma-treated Nanostructured TiO₂ Surface Supporting Biomimetic Growth of Apatite[J]. Biomaterials, 2005, 26(31):6143—6150.

- [22] XIE You-tao, LIU Xuan-yong, ZHENG Xue-bin, et al. Bioconductivity of Plasma Sprayed Dicalcium Silicate/Titanium Composite Coatings on Ti-6Al-4V Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199(1):105—111.
- [23] 周海,陈飞,张建军. TC4 表面超音速等离子喷涂热障涂层的研究[J].稀有金属材料与工程, 2008, 37(S1):771—773.
- [24] ZHOU Hong, LI Fei, HE Bo, et al. Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings on Titanium Alloy Substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(16/17):7360—7367.
- [25] BURLACOV I, JIRKOVSKÝ J, MÜLLER M, et al. Induction Plasma-sprayed Photocatalytically Active Titania Coatings and Their Characterisation by Micro-Raman Spectroscopy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(1/2):255—264.

(上接第 102 页)

- [30] CHANGWEI CHEN, YONHUA Tzen, Erhard Kohn, et al. RF MEMS Capacitive Switch with Leaky Nanodiamond Dielectric Film[J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(4):546—550.
- [31] TZENG Yu-fen, LEE Chi-yong, CHIU Hsin-tien, et al. Electron Field Emission Properties on Ultra-nano-crystalline Diamond Coated Silicon Nanowires[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(7—10):1817—1820.
- [32] 何学好,马会中,王峰,等.纳米金刚石薄膜的制备及场发射研究进展[J].光盘技术,2008(4):50—51.
- [33] 刘素田,唐伟忠,耿春雷,等.纳米金刚石薄膜的制备与应用[J].金刚石与磨料磨具工程,2006,151(1):75—79.
- [34] KRAUSS A R, AUCIELLO O, DING M Q, et al. Electron

Field Emission for Ultrananocrystalline Diamond Films[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(5):2958—2967.

- [35] 韩毅松,玄真武,刘尔凯,等.纳米金刚石膜——一种新的具有广阔应用前景的 CVD 金刚石[J].人工晶体学报, 2002, 31(2):158—163.
- [36] RAINA S, KANG W P, DAVIDSON J K, et al. Nanodiamond Film with 'Ridge' Surface Profile for Chemical Sensing[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(4/5):896—899.
- [37] PIETZKA, DENISENKO, DIPALO, et al. Nano-crystalline Diamond Electrodes with Cap Layer Decorated by Gold Particles[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(1):56—61.