

表面功能化

泡沫铜表面改性对化学气相沉积 高质量泡沫金刚石的影响

安俊杰^a, 魏秋平^{a,b}, 叶文涛^a, 张龙^b, 包胜友^a, 李崧博^a,
于杨磊^a, 周科朝^b, 马莉^b, 尹登峰^a

(中南大学 a.材料科学与工程学院 b.粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: **目的** 选择合适的过渡层材料改善三维连通泡沫铜衬底与金刚石之间的结合性, 制备出三维连通结构的泡沫金刚石。**方法** 选择三维连通的泡沫铜作为衬底, 使用磁控溅射技术在其表面沉积 Ti、Cr 过渡层, 然后通过热丝化学气相沉积技术 (HFCVD) 在表面改性后的泡沫铜衬底上沉积金刚石涂层。通过扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析仪 (EDS)、拉曼光谱仪及红外热成像仪等仪器, 对样品的表面/截面形貌、成分结构及热扩散性能进行检测与分析。**结果** 经过 Ti、Cr 过渡层改性后, 泡沫铜表面均能沉积出连续致密的高质量金刚石涂层, 在相同的 CVD 沉积参数下, Cr 过渡层泡沫金刚石 (Cu-Cr/Dia) 的晶粒尺寸更大 (~5 μm), 晶粒质量更高, 且膜层厚度大于 Ti 过渡层泡沫金刚石 (Cu-Ti/Dia), Cu-Ti/Dia 与铜衬底的结合性要优于 Cu-Cr/Dia。Cu-Cr/Dia 和 Cu-Ti/Dia 的热扩散性能均优于泡沫铜, 其中 Cu-Cr/Dia 的热扩散能力略高于 Cu-Ti/Dia。**结论** 镀覆 Ti、Cr 过渡层有效增强了金刚石与泡沫铜衬底之间的界面结合, 成功制备了三维连通结构的泡沫金刚石。

关键词: 泡沫铜; 过渡层; 界面结合; 热丝化学气相沉积; 泡沫金刚石; 热扩散

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)03-0097-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.012

High Quality Diamond Films Deposited on Surface Modified Cu Foams by Chemical Vapor Deposition Method

AN Jun-jie^a, WEI Qiu-ping^{a,b}, YE Wen-tao^a, ZHANG Long^b, BAO Sheng-you^a,
LI Song-bo^a, YU Yang-lei^a, ZHOU Ke-chao^b, MA Li^b, YIN Deng-feng^a

(a.School of Materials Science and Engineering, b.State Key Laboratory of Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The work aims to select suitable interlayers to improve the bonding between the three-dimensional connected Cu

收稿日期: 2019-12-20; 修订日期: 2020-01-09

Received: 2019-12-20; Revised: 2020-01-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301402); 国家自然科学基金 (51874370, 51601226)

Fund: National Key Research and Development Program of China (2016YFB0301402), the National Natural Science Foundation of China (51874370, 51601226)

作者简介: 安俊杰 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为薄膜材料和热管理材料。

Biography: AN Jun-jie (1995—), Male, Master, Research focus: thin film materials, thermal management materials.

通讯作者: 魏秋平 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为薄膜材料和材料表面改性技术。邮箱: qiupwei@csu.edu.cn

Corresponding author: WEI Qiu-ping (1980—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: thin film materials, material surface modification technology. E-mail: qiupwei@csu.edu.cn

引文格式: 安俊杰, 魏秋平, 叶文涛, 等. 泡沫铜表面改性对化学气相沉积高质量泡沫金刚石的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 97-105.

AN Jun-jie, WEI Qiu-ping, YE Wen-tao, et al. High quality diamond films deposited on surface modified cu foams by chemical vapor deposition method[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 97-105.

foams and diamond, thereby preparing three-dimensional connected diamond foams. The three-dimensional connected Cu foams were selected as the template for the preparation of diamond foams. Ti and Cr interlayers were deposited on the surface of Cu foams by magnetron sputtering, and then the diamond films were deposited by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The morphology, structure and thermal diffusion performance were measured by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and infrared thermal imaging camera. The continuous diamond films are deposited on the Cu foams successfully after coating Cr and Ti interlayers. Under the same CVD deposition parameters, the Cr-modified Cu/Diamond (Cu-Cr/Dia) have larger grain size (5 μm), higher diamond quality and thicker diamond films compared with Ti-modified Cu/Diamond (Cu-Ti/Dia). The interfacial bonding between diamond and copper substrate of Cu-Ti/Dia samples are better than that of Cr-modified samples. And the thermal diffusion properties of Cu-Cr/Dia and Cu-Ti/Dia samples are both better than Cu foam. Cu-Cr/Dia samples have a slightly faster thermal responding than Cu-Ti/Dia samples. The introduction of Cr and Ti interlayers could effectively enhance the interfacial bonding between diamond and Cu foams, thereby the three-dimensional connected diamond foams were prepared successfully, which have potential applications in thermal management, water treatment, electrochemical sensing and other fields.

KEY WORDS: Cu foams; interlayer; interfacial bonding; HFCVD; diamond foams; thermal diffusion

三维连通多孔结构材料是近年来材料领域新兴起的一个重要研究方向。相比于平板材料,三维连通多孔结构材料具有大比表面积、高孔隙率、轻量化等特点,并且可对孔壁表面进行特定改性,从而赋予其特定功能,在热管理、水处理、超级电容器以及电化学传感等领域具有独特的应用优势^[1-4]。作为碳家族中的一员,金刚石不仅具有美学装饰价值,还具有一系列无与伦比的物理化学性能,包括极高的硬度(80~100 GPa)及弹性模量(910~1000 GPa)、较高的热导率(2200 W/(m·K))、较低的热膨胀系数($0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),以及优异的化学稳定性和生物相容性^[5-7]。倘若可以将金刚石优良的性能和三维连通独特的结构优势结合起来,制备出三维连通的泡沫金刚石,在多个领域均具有广阔的应用潜力。然而,由于大尺寸单晶金刚石价格非常昂贵,极高的硬脆性和弹性模量导致复杂的金刚石多孔结构难以按照设计进行加工成形,因此制备出高质量的三维连通多孔结构金刚石仍然还是一个难题。

随着化学气相沉积技术(Cheical Vapor Deposition, CVD)的不断发展和成熟,目前CVD金刚石的物理化学性能已经接近天然金刚石^[8]。同时,CVD金刚石可通过掺杂元素(B、N等)赋予其特殊的化学性能^[9-10],并用于特定领域。此外,其易于实现在复杂形状衬底表面沉积晶粒间连续致密的高质量金刚石涂层的独特优势,为制备具有三维连通多孔结构的金刚石提供了可能。目前的研究主要是通过两种方法来获得三维连通多孔结构金刚石:刻蚀法和模板法^[11-14]。刻蚀法是直接在沉积的多晶金刚石膜层上通过干法刻蚀或湿法刻蚀进行孔洞处理,从而得到多孔结构的金刚石膜。日本Kato等^[15]先采用 SiO_2 微球作为硼掺杂纳米金刚石生长的模板,然后再利用氢氟酸进行刻蚀,制备了用于薄膜超级电容器的纳米多孔金

刚石泡沫电极。然而刻蚀法制备的多孔金刚石为纳米级别孔洞,孔洞连通性较差,无法构建真正意义上的三维连通结构,且该方法通常需要多个步骤或者较为复杂的处理过程,成本较高不利于工业化生产。模板法是在具有多孔结构的衬底上进行金刚石沉积,从而实现三维连通结构金刚石的制备。Wang等^[16]采用电泳法在泡沫镍衬底上成功沉积了金刚石膜,具有较好的机械性能,其抗弯强度可达100 MPa。但采用电泳方法制备的三维金刚石只是将金刚石颗粒吸附在衬底上,没有实现真正意义上的三维连通金刚石的制备。

商用泡沫金属拥有良好的物理性能、大比表面积、高孔隙率(>95%)、大孔径尺寸(可达数百至上千个微米)、孔洞连通性好等优点,可用作三维连通泡沫石墨烯、碳纳米管、金刚石等碳家族材料的生长衬底^[17-18]。其中泡沫铜导热导电性能较好、制备成本较低,且具有和金刚石相同的立方晶体结构,适合用作金刚石薄膜的外延生长衬底^[19]。另外,泡沫铜连通的开孔为连续金刚石薄膜的沉积提供足够的孔空间,所制备的泡沫金刚石具有三维连通大孔结构,可与多种介质形成网络互穿结构,充分发挥三维结构优势及金刚石优良的性能优势。例如应用于热管理领域,可以在金属基复合材料中构建连续快速金刚石导热通道,提升导热效率;在金刚石膜层掺硼后,制备出的三维大孔结构硼掺杂金刚石泡沫电极,用于水处理领域,不仅增加了比表面积,而且构建出废水可自由流通的孔道,形成“大比表面积+高传质速率”的协同效应,可极大提高电极的降解效率。然而,金刚石与铜之间的结合性较差,原因是二者润湿性差、固溶度低^[20],且C和Cu之间的热膨胀系数不匹配(铜的热膨胀系数高达 $16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而金刚石的热膨胀系数仅为 $0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[21]。铜属于既不溶解碳又无法与之形成界面碳化物层的衬底材料。在降温过程中,由

于热膨胀系数巨大失配所产生的热应力，极易引起铜衬底上金刚石膜的开裂或剥落^[22]。在二维平面铜衬底表面沉积金刚石时，研究者们常通过引入过渡层（如 Ti、Cr、W、Ni、Mo 等）来解决上述问题^[23-26]。同时，由于泡沫铜的熔点相对较低，高温性能较差，其在 CVD 金刚石沉积过程中还会出现熔化、坍塌、挥发的现象。因此，需要选择一种合适的过渡层，既能改善泡沫铜与金刚石之间的界面结合，又能提高铜衬底的高温稳定性，从而解决泡沫铜表面难以沉积金刚石的难题。

本文通过磁控溅射技术在三维连通泡沫铜衬底表面沉积了 Ti、Cr 过渡层，用以改善铜衬底与金刚石之间的结合性及提升衬底的高温稳定性。随后通过热丝化学气相沉积技术沉积金刚石，成功制备出了连续致密的高质量金刚石涂层，构建了真正意义的三维连通结构的泡沫金刚石，并通过对 Ti、Cr 过渡层泡沫金刚石形貌、膜层结构及热扩散性能的对比，研究了不同过渡层对于泡沫铜衬底生长金刚石的影响。

1 实验

1.1 过程

实验的衬底材料为 $\phi 12\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的圆片状泡沫铜（孔隙率 98%，孔径 $\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ ，由苏州佳士德泡沫金属有限公司提供）。泡沫铜衬底的预处理流程为：5%盐酸溶液浸泡 10 min \rightarrow 去离子水冲洗 \rightarrow 丙酮超声振荡 5 min \rightarrow 烘干备用。过渡层的制备在磁控溅射设备（CSU550-I，中国科学院沈阳科学仪器研制中心）中进行，设备示意图如图 1 所示。本实验所采用的靶材（钛、铬）均为直径 60 mm 的高纯靶材（纯度均为 99.95%，由中诺新材科技有限公司提供），溅射过程在高纯 Ar（纯度为 99.99%）气氛下进行，气体流

量为 20 mL/min，压强为 0.5 Pa，溅射功率为 150 W，溅射时间为 20 min。为了保证过渡层膜层的均匀性，在溅射过程中对泡沫铜衬底进行 360°旋转操作，转速为 20 r/min。

镀覆过渡层后的泡沫铜衬底放入纳米金刚石粉/乙醇悬浊液中超声振荡 20 min，随后再分别用无水乙醇和去离子水清洗干净，烘干后放入热丝化学气相沉积系统的沉积室中。金刚石沉积气源采用氢气和甲烷的混合气体，总流量为 100 mL/min，气源配比 $\text{H}_2:\text{CH}_4=98:2$ （体积分数之比），热丝使用 $\phi 0.5\text{ mm}$ 的螺旋钨丝（15 匝，螺旋长 25 mm），热丝-衬底间距保持在 7 mm，沉积压强为 3 kPa，衬底表面温度为 $(750\pm 10)\text{ }^\circ\text{C}$ ，沉积时间为 12 h。在每次金刚石薄膜沉积的过程中，所有上述沉积参数保持一致。

1.2 测试仪器

使用扫描电子显微镜（Nova NanoSEM230，FEI）对样品表面形貌及截面形貌进行表征，使用其配套的能谱分析仪对样品进行元素分析。使用激光拉曼光谱仪（LabRAM HR 800，日本 HORIBA）对薄膜的成分状态进行表征分析。采用 X 射线衍射仪（D/max2550，日本 Rigaku）对样品的表层物相进行表征分析。使用红外热像仪（SC7300M，FLIR）定性表征分析样品的热扩散性能。

2 结果与分析

2.1 过渡层形貌及成分分析

CVD 金刚石与泡沫铜之间理想的过渡层应满足三个条件：（1）可形成稳定碳化物，与金刚石和铜同时具有良好的界面结合；（2）过渡层的热膨胀系数应介于金刚石与铜之间，可以有效减小金刚石膜沉积过程产生的热应力；（3）高温性能好，熔点要高于铜。根据文献^[17]报道，Ti、Cr 金属镀层与铜衬底及金刚石之间均具有较好的界面结合性能，表 1 列出了 Ti、Cr 两种镀层及 Cu、Diamond 的物理性质，其熔点及热扩散系数也满足要求。因而，本文选择 Ti 和 Cr 作为 CVD 金刚石与泡沫铜衬底之间的过渡层材料。

表 1 CVD 金刚石及其他金属物理性质

Tab.1 physical properties of diamond and other metals

Material	Melting / $^\circ\text{C}$	CTE / $(\times 10^{-6}\text{ K}^{-1})$	TC / $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	P / $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
Diamond	3550	0.8~1.05	1400~2000	3.5
Cu	1083	16.5	400	8.96
Ti	1668	8.9	15.2	4.5
Cr	1765	8.2	93.7	7.2

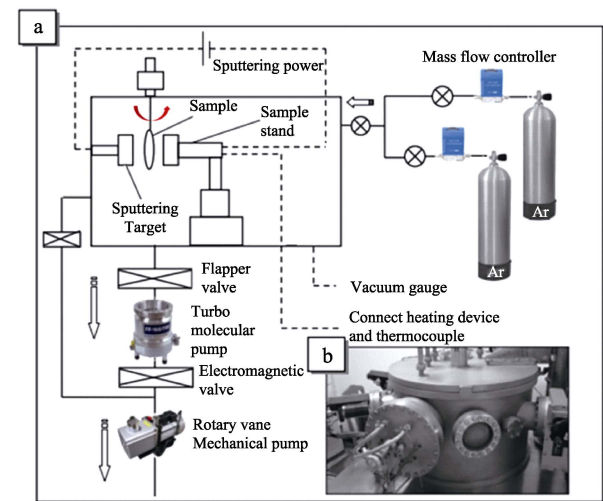


图 1 CSU550-I 型超高真空多功能磁控溅射设备示意图
Fig.1 Schematic diagram of the CSU550-I ultra-high vacuum magnetron sputtering equipment

图 2a 为实验所用的泡沫铜衬底在体视显微镜下的表观照片，泡沫铜在光学显微镜下观察到的颜色为

红橙色,带有金属光泽。图 2b、d 分别为表面镀 Cr 和 Ti 的泡沫铜衬底光学照片,可以观察到整个骨架呈现灰黑色,没有看到裸露的红橙色的铜,这说明过渡层已完全覆盖整个泡沫骨架(包括骨架表层、内层)。图 2c、e 为 Cu-Cr/Dia 和 Cu-Ti/Dia 高倍下的光学照片,CVD 多晶金刚石晶粒在光学显微镜下观察

到的形态为白色的反光亮点,两种样品均可在不同深度的骨架上观测到明显的白色亮点。由此可以说明,使用磁控溅射技术可以在泡沫骨架表层及内层成功镀覆 Cr、Ti 过渡层,通过 HFCVD 技术可以实现多晶金刚石薄膜在三维衬底上的沉积,并且金刚石膜层可以完全包覆泡沫铜衬底。

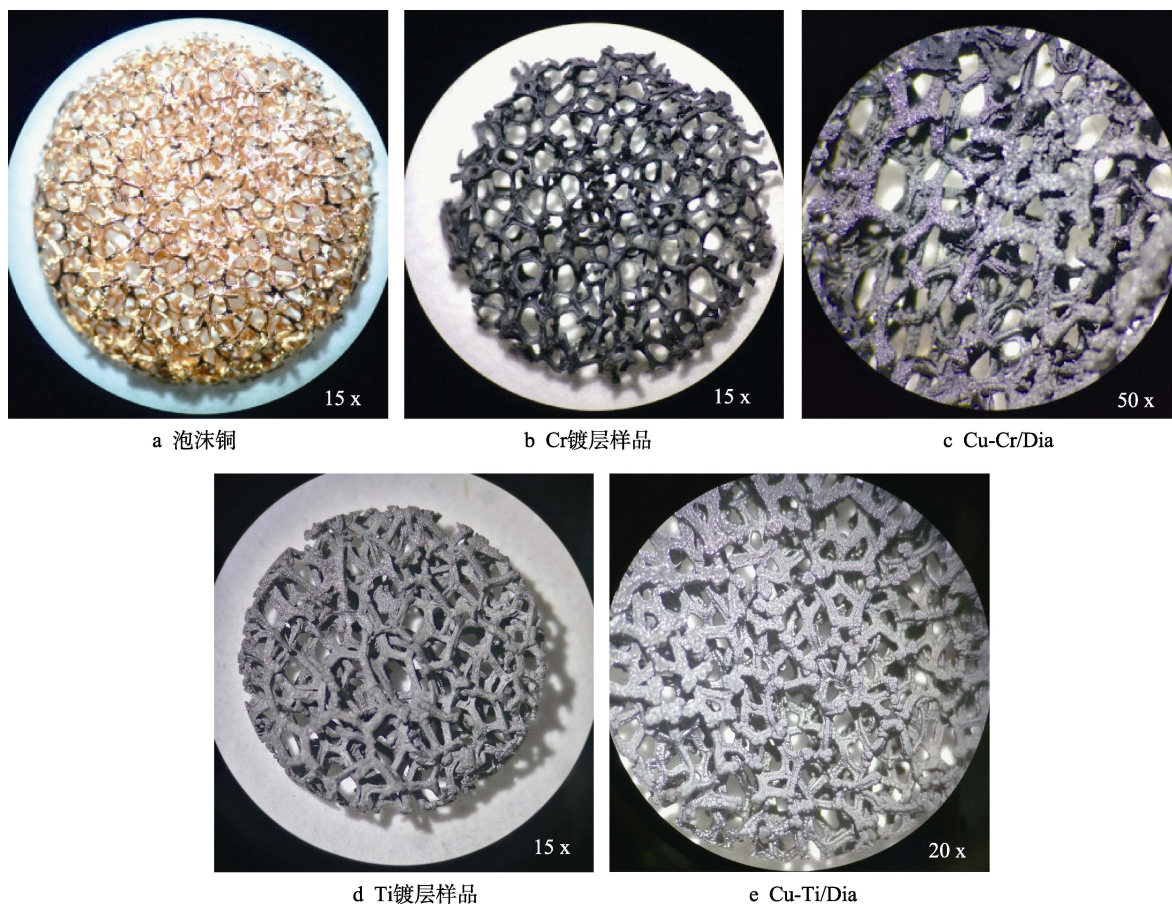


图 2 实物表观光学照片

Fig.2 Appearance optical image: (a) Cu foam enlarged; (b) Cr interlayer coated Cu foam enlarged; (c) Cu-Cr/Dia enlarged; (d) Ti interlayer coated Cu foam enlarged; (e) Cu-Ti/Dia enlarged

图 3 是泡沫铜衬底上采用相同磁控溅射工艺参数沉积的 Cr 镀层和 Ti 镀层的扫描电子显微照片,从表面形貌图中可以观察到 Cr 镀层和 Ti 镀层表面结构致密,并且已完全包覆泡沫铜骨架,但是由图 3b、e 可以看到镀层局部存在一定的孔隙和溅射缺陷。同时由截面图图 3c 和图 3f 可以看到,两种镀层均呈现出连续完整的层状结构,Cr 镀层和 Ti 镀层的厚度约为 900 nm,溅射速率约为 45 nm/min。EDX 元素分析结果可以证实,泡沫铜表面溅射的分别为 Cr 镀层和 Ti 镀层。

2.2 金刚石膜层形貌及成分分析

图 4a 为引入了 Cr 过渡层的泡沫铜衬底上沉积的金刚石膜层形貌。从图 4a 中可看出,泡沫铜衬底复制并继承了衬底的三维连通结构,泡沫铜衬底已被均

匀致密、连续完整的金刚石膜层完全包覆,该膜层呈现出典型的 CVD 多晶金刚石形貌,晶粒发育完善,呈现出明显的晶形和棱角,多为(111)取向,晶粒大小均匀,尺寸约为 5 μm ,且没有出现明显裂缝或剥落。图 4b 是溅射 Ti 镀层的泡沫铜衬底沉积 CVD 金刚石的 SEM 形貌图,同样可以观察到棱角分明、具有典型微米晶形貌的金刚石颗粒,晶粒间连续致密无明显孔隙,但是与 Cu-Cr/Dia 相比,Cu-Ti/Dia 样品的金刚石晶粒尺寸较小(约 2 μm),且大小不均匀。这是因为 C 原子在 Cr 中的固溶度远小于 Ti,因而在相同沉积条件下,Cr 镀层表面固溶的碳更少,其表面活性含碳基团浓度达到 CVD 金刚石形核浓度所需的时间比 Ti 镀层更短,所以 Cr 镀层上生长的金刚石晶粒尺寸明显大于 Ti 镀层的。

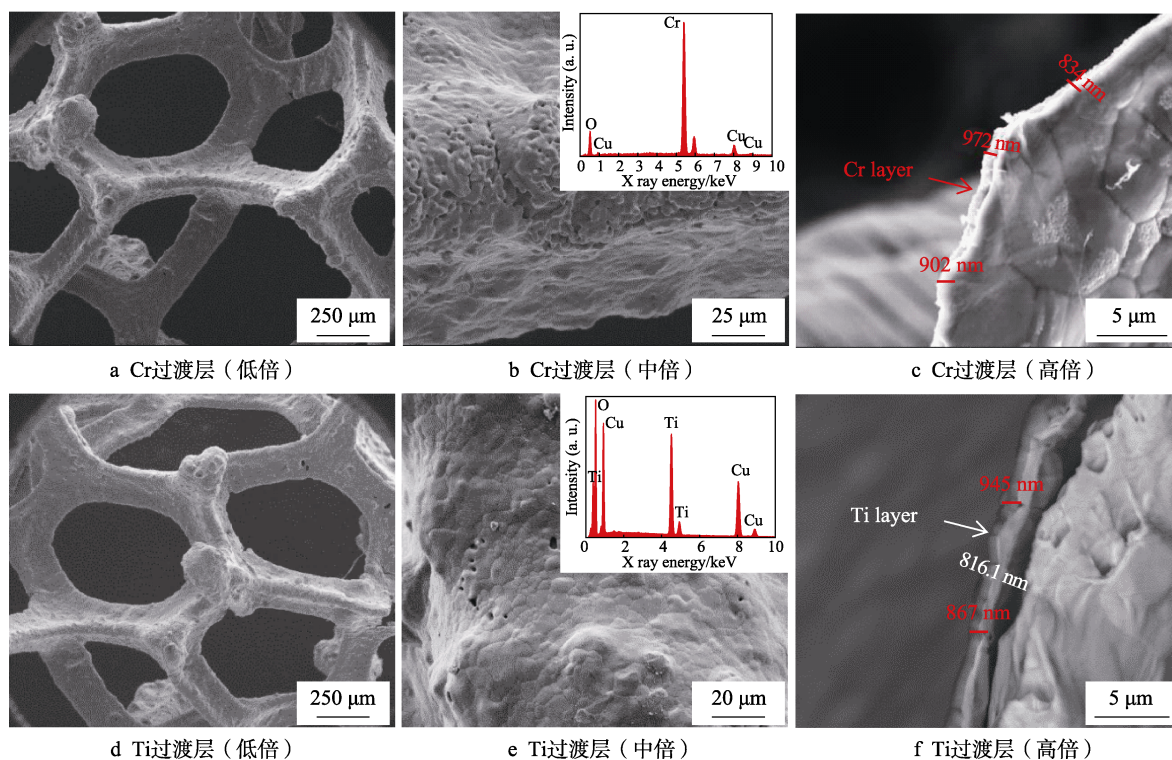


图 3 泡沫铜衬底上沉积不同过渡层形貌图及 EDS 结果
Fig.3 Morphology and EDS results of copper foams with different interlayers

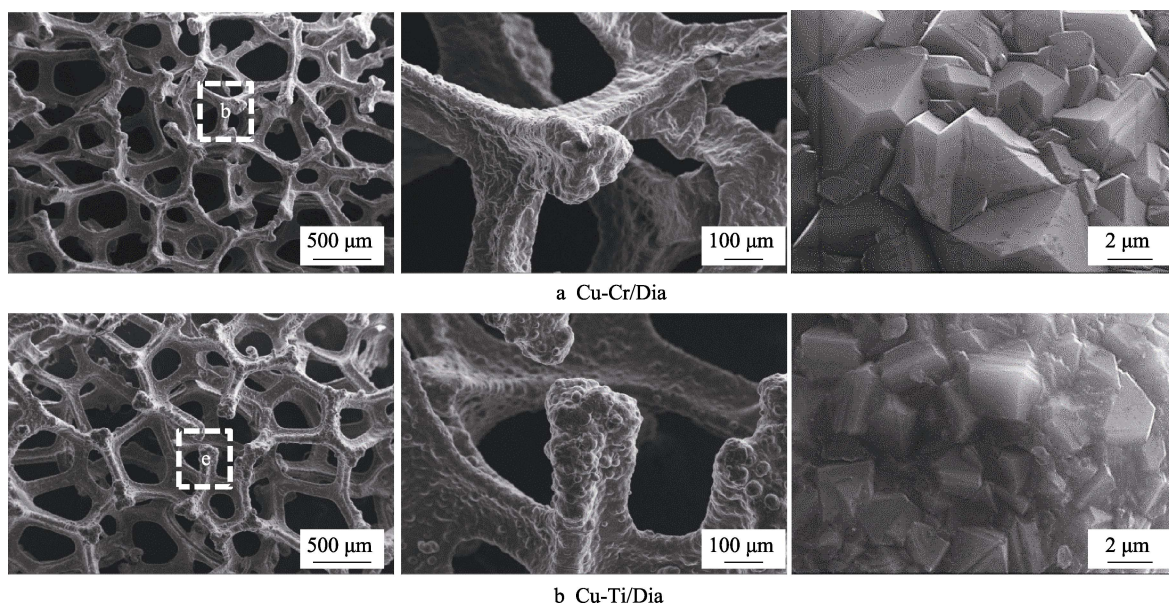


图 4 不同过渡层泡沫金刚石表面形貌图
Fig.4 Surface morphology of diamond foams with different interlayers

图 5 是不同过渡层泡沫金刚石截面形貌图及 EDS 成分图。从图 5 中可以看出, 引入 Ti、Cr 过渡层后, 均在泡沫铜衬底上成功制备了连续致密的金刚石膜层, 金刚石涂层致密均匀, 无明显裂纹和间隙, 呈现出典型的 CVD 金刚石柱状晶结构。两种过渡层厚度均有所减少, 可能是因为与铜衬底之间发生互扩散引起的。其中, Cu-Ti/Dia 厚度约为 4 μm , Cu-Cr/Dia 明显厚于 Cu-Ti/Dia, 约为 6 μm , 这与晶粒尺寸结果

一致, 主要原因是 C 原子在 Cr 中的固溶度远小于 Ti^[27], 活性碳基团的浓度更易达到形核要求。从截面图中还可看出, Ti 过渡层与铜衬底及金刚石膜层均结合紧密无间隙, 而 Cr 过渡层只与金刚石膜层结合紧密, 与铜衬底有明显剥离(可能为制备 SEM 截面样品的操作造成)。进一步分析其 EDS 成分分布图发现, Cu-Ti/Dia 截面 AB 段由 A 向 B 方向, 碳含量不断增加, Cu 含量逐渐减少, Ti 元素在金刚石薄膜与 Cu

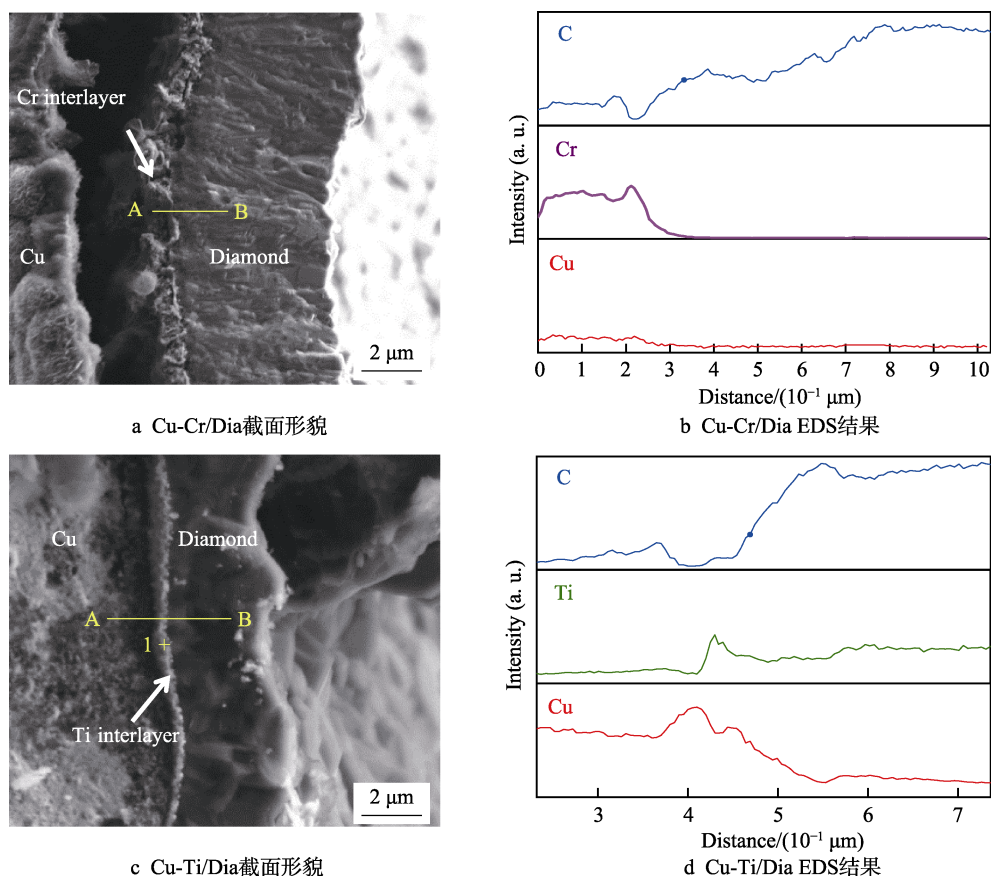


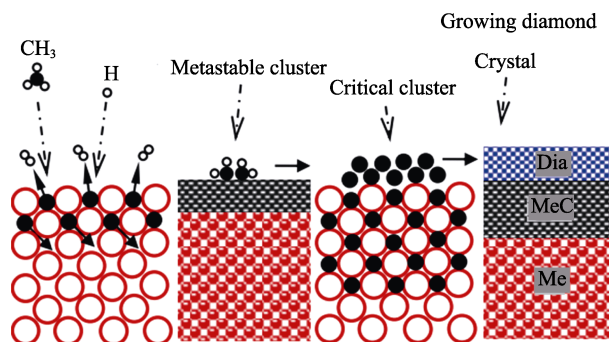
图5 不同过渡层泡沫金刚石截面形貌图和EDS结果

Fig.5 Cross-sectional morphology (a)(c) and EDS results (b)(d) of diamond foams with different interlayers

衬底的中间区域有明显的高峰,即为Ti过渡层区域,该区域是明显的互扩散区,Ti与金刚石膜层和铜衬底间均存在互扩散,尤其是Cu与Ti出现了重合的区域,说明Ti在Cu中的扩散较为强烈,因此Ti过渡层与金刚石膜层及铜衬底均结合紧密无间隙。图5d是图5c截面图上线段AB处的EDX成分线分布图,可以看到线段AB上由A向B方向,C含量逐渐增加,Cr含量迅速减少,并且两者相互扩散并形成碳化物,但是Cr过渡层处几乎没有Cu元素,说明Cu与Cr过渡层之间发生的扩散较少,因而Cr过渡层与金刚石膜层的结合性大于与Cu衬底间的结合性。截面图与EDS结果表明,Cu-Ti/Dia与铜衬底的结合效果优于Cu-Cr/Dia。

图6为在Ti、Cr等能形成碳化物的镀层表面化学气相沉积金刚石的机理图^[19]。首先,混合气体(CH_4 和 H_2)在2000℃以上的高温下裂解为活性自由基(C、H和 CH_3 等),含碳的活性自由基在高温下使镀层表面发生碳化,形成一层碳化物。此时,镀层表面碳化导致表面活性碳原子的浓度大量减少,使基体表面金刚石无法形核。随着碳化物中间层的增加,活性含碳自由基由镀层表面向内部扩散时所受到的阻力随之不断增加,扩散速率不断减少,其表面的活性含碳自由基浓度不断增加。当活性含碳自由基浓度达到所需要的浓度值时,金刚石便开始形核。此后,当

金刚石晶核形成后,晶核表面通过活性H原子与活性含碳自由基的交替作用不断长大。C原子在Cr中的固溶度远小于在Ti中的固溶度,这导致Ti过渡层表面要比Cr过渡层需更长时间来达到金刚石形核的活性含碳自由基浓度,所以Cr镀层表面生长的金刚石晶粒与膜层厚度均大于Ti镀层表面生长的金刚石。

图6 可形成碳化物的过渡层表面金刚石形核与生长机制示意图^[19]Fig.6 Schematic diagram of diamond nucleation and growth mechanism on carbide-forming interlayers^[19]

拉曼光谱常用来分析金刚石膜层的品质。拉曼光谱中 1332 cm^{-1} 处的峰常被认为是CVD金刚石的典型特征峰,而 1580 cm^{-1} 处的峰被认为是石墨相的典型特征峰(G峰)^[28]。从图7a中可以看出,Cu-Cr/Dia

和 Cu-Ti/Dia 样品在 1332 cm^{-1} 附近均出现非常尖锐的金刚石特征峰, 表明二者表面沉积的 CVD 金刚石具有很高的质量, 而在 1580 cm^{-1} 附近有不同程度的石墨相特征峰出现。从石墨相特征峰与金刚石特征峰的相对强度可以看出, Cu-Cr/Dia 样品中的非金刚石相远小于 Cu-Ti/Dia 样品, 表明 Cr 过渡层上生长的金刚石薄膜的非金刚石相的相对含量更少、结构缺陷更

少, 金刚石纯度更高。这是由于非金刚石相多集中于晶界处, Ti 过渡层泡沫金刚石晶粒较小, 晶界较多, 因而非金刚石相较多。从图 7b 中可以看出, 泡沫金刚石样品都出现了尖锐的金刚石衍射峰, 并且分别检测出了 Cr_3C_2 和 TiC 两种碳化物 (可能生成 Cr_3C_2 含量仅在检测限附近, 因此仅测到微弱的衍射峰), 这证实了两种过渡层与活性含碳基团发生了反应, 说明了过渡层的引入可以有效改善泡沫铜衬底与金刚石膜层的结合。

2.3 热扩散性能分析

使用红外热成像仪对镀覆两种过渡层 (Cr、Ti) 制备的泡沫金刚石样品及泡沫铜样品的热扩散性能进行对比测试。将三个样品进行喷碳处理后, 同时置于同一 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热板上 (从左往右依次为: 泡沫铜、Cu-Cr/Dia、Cu-Ti/Dia), 用红外热成像仪观测其表面的温度变化。加热过程中三个样品的红外温度分布如图 8a 所示, 可以直观地看到样品加热初期 (1 s), 三个样品表面温度差异很小; 但是随着加热时间的增加, 两种泡沫金刚石样品表面温度明显高于泡沫铜样品, 说明 Cu-Cr/Dia 和 Cu-Ti/Dia 样品都比泡沫铜样品具有更快的热扩散速率。当加热时间增加到 10 s 时, Cu-Cr/Dia 样品的表面温度要略微高于 Cu-Ti/Dia 样品, 这说明 Cu-Cr/Dia 的热扩散性能要略优于 Cu-Ti/Dia。图 8b 为对应的温度-时间曲线, 可以发现 Cu-Cr/Dia 和 Cu-Ti/Dia 样品具有大致相同的温升趋势, 热扩散速率不相上下, 且都明显快于泡沫铜样品, 但是 10 s 过后, Cu-Cr/Dia 样品的温升速率略快于 Cu-Ti/Dia 样品, Cu-Cr/Dia 样品最终达到的平衡温度也更接近于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。计算样品接触加热板前 10 s 的温升速率, 发现泡沫铜样品、Cu-Cr/Dia 和 Cu-Ti/Dia 过渡层样品分别为 1.8、2.3、2.2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 说明泡沫金刚石样品的热扩散速率高于泡沫铜样品, 具有较好的热扩散性能。

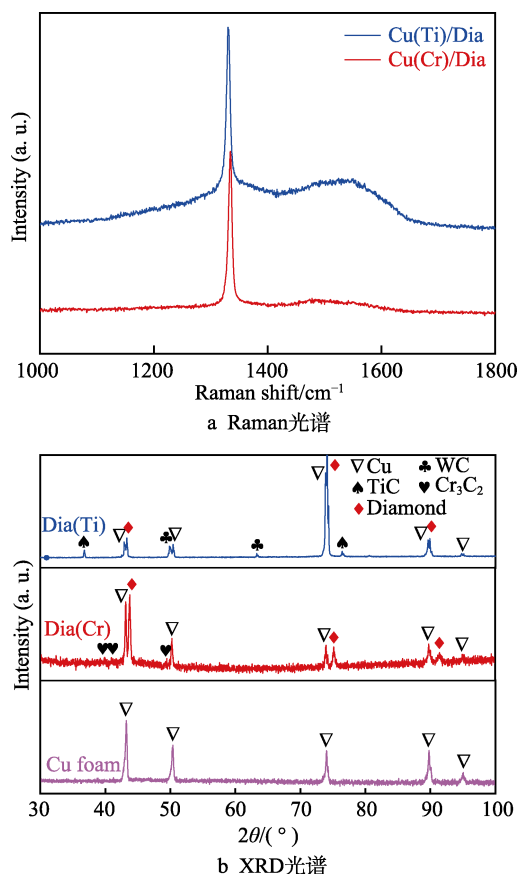


图 7 不同过渡层泡沫金刚石的 Raman 光谱和 XRD 光谱
Fig.7 Raman spectrums (a) and XRD patterns (b) of diamond foams with different interlayers

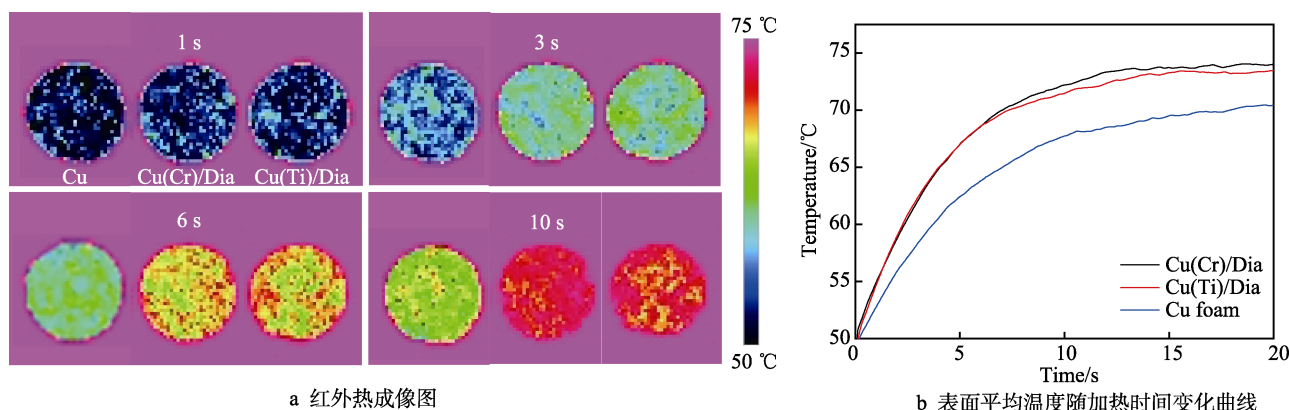


图 8 泡沫金刚石及泡沫铜红外热成像图及表面平均温度随加热时间变化曲线
Fig.8 Infrared images of diamond foams and Cu foam (a) and the corresponding curves of the average temperature at the surface as a function of heating time (b)

3 结论

1) 使用磁控溅射技术制备 Ti、Cr 过渡层, 均能在泡沫铜衬底表面形成均匀致密、完全包覆的镀层。

2) 相同 CVD 沉积参数下, 在镀覆 Ti、Cr 过渡层的泡沫铜表面均可沉积出完全包覆衬底、连续致密的高质量金刚石膜层。Cu-Cr/Dia 样品的晶粒更加均匀且尺寸更大, 石墨相更少, 并且膜层厚度要厚于 Cu-Ti/Dia 样品, 但 Cu-Ti/Dia 样品与泡沫铜衬底的结合性更好。

3) Cu-Cr/Dia 和 Cu-Ti/Dia 样品均具有较好的热扩散性能, 热扩散速率均高于泡沫铜, 其中 Cu-Cr/Dia 热扩散性能略优于 Cu-Ti/Dia。

参考文献:

- [1] WANG Jin-guo, LI Cheng, AN Wei, et al. Boosting soot combustion efficiencies over CuO-CeO₂ catalysts with a 3DOM structure[J]. Catalysis science & technology, 2016 (6): 7342-7350.
- [2] MEI Rui-qiong, WEI Qiu-ping, ZHU Cheng-wu, et al. 3D macroporous boron-doped diamond electrode with interconnected liquid flow channels: A high-efficiency electrochemical degradation of RB-19 dye wastewater under low current[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2019, 245: 420-7.
- [3] ZHAO Yang, ZHAO Mei, DING Xiang, et al. One-step colloid fabrication of nickel phosphides nanoplate/nickel foam hybrid electrode for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Chemical engineering journal, 2019, 373: 1132-43.
- [4] ZHANG L, ZHOU K, WEI Q, et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials with 3D porous diamond foam for thermal energy storage[J]. Applied energy, 2019, 233-234: 208-219.
- [5] GRAEBNER J E, JIN S, KAMMLOTT G W, et al. Large anisotropic thermal conductivity in synthetic diamond films[J]. Nature, 1992, 359(6394): 401-403.
- [6] LUONG J H, MALE K B, GLENNON J D. Boron-doped diamond electrode: Synthesis, characterization, functionalization and analytical applications[J]. Analyst, 2009, 134 (10): 1965-79.
- [7] 易铭昆, 肖和, 魏秋平, 等. 硬质合金气态渗硼预处理及其对金刚石薄膜附着性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 122-129.
YI Ming-kun, XIAO He, WEI Qiu-ping, et al. Gaseous boronizing pretreatment of cemented carbide and effects on the adhesion performance of diamond films[J]. Surface technology, 2019, 48(4): 122-129.
- [8] MAY P W, REGO C A, ASHFOLD M N R, et al. CVD diamond-coated fibres[J]. Diamond & related materials, 1995, 4(5-6): 794.
- [9] 胡靖源, 马莉, 朱成武, 等. 微观结构与降解温度对掺硼金刚石薄膜电极电氧化降解活性橙 X-GN 染料废水的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 17-25.
HU Jing-yuan, MA Li, ZHU Cheng-wu, et al. Effects of microstructure and degradation temperature on electrochemical oxidation degradation of reactive orange X-GN dye wastewater by boron doped diamond[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 17-25.
- [10] GUO X, WANG Y Z, WANG X, et al. Nitrogen-doped nanodiamond films grown just by heating solid precursor thin layers for field emission application[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2020, 53(1): 354.
- [11] KURDYUKOV D, FEOKTISTOV N, NASHCHEKIN A, et al. Ordered porous diamond films fabricated by colloidal crystal templating[J]. Nanotechnology, 2011, 23(1): 015601.
- [12] ZHUANG H, YANG N, FU H, et al. Diamond network: Template-free fabrication and properties[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(9): 5384-5390.
- [13] KOBASHI K, TACHIBANA T, ICHIHARA C, et al. Electron field emission from diamond-coated carbon foam[J]. Diamond & related materials, 2009, 18(9): 1081-1084.
- [14] HE Y, LIN H, WANG X, et al. A hydrophobic three-dimensionally networked boron-doped diamond electrode towards electrochemical oxidation[J]. Chemical communications, 2016, 52(51): 8026-8029.
- [15] KATO H, HEES J, HOFFMANN R, et al. Diamond foam electrodes for electrochemical applications[J]. Electrochemistry communications, 2013, 33: 88-91.
- [16] WANG Y, LIANG Y, CHENG X, et al. Preparing porous diamond composites via electrophoretic deposition of diamond particles on foam nickel substrate[J]. Materials letters, 2015, 138: 52-55.
- [17] CHEN Z, REN W, GAO L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapor deposition[J]. Nature materials, 2011, 10(6): 424.
- [18] ZHU W, HU N, WEI Q, et al. Carbon nanotube-Cu foam hybrid reinforcements in composite phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. Materials & design, 2019, 172: 107709.
- [19] 刘学璋. CVD 金刚石/铜复合材料的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
LIU Xue-zhang. Fundamental investigation of chemical vapor deposited diamond on copper[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [20] DONG Y H, ZHANG R Q, HE X B, et al. Fabrication and

- infiltration kinetics analysis of Ti-coated diamond/copper composites with near-net-shape by pressureless infiltration[J]. *Materials science and engineering: B*, 2012, 177 (17): 1524-1530.
- [21] LIU X, ZHANG X, YU Z. Growth behavior of CVD diamond in microchannels of Cu template[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(6): 2009-2017.
- [22] FAN Q H, PEREIRA E, GRACIO J. Diamond deposition on copper: Studies on nucleation, growth, and adhesion behaviours[J]. *Journal of materials science*, 1999, 34(6): 1353-1365.
- [23] 程春晓, 姚宁, 马丙现, 等. 采用钛-铝-钼过渡层在铜基底上沉积金刚石薄膜的研究[J]. *真空与低温*, 2005, 11(1): 46-49.
- CHENG Chun-xiao, YAO Ning, MA Bing-xian, et al. Diamond films deposited on copper substrate with Ti-Al-Mo intermediate layer[J]. *Vacuum & cryogenics*, 2005, 11(1): 46-49.
- [24] FAN Q H, FERNANDES A, PEREIRA E, et al. Adhesion of diamond coatings on steel and copper with a titanium interlayer[J]. *Diamond & related materials*, 1999, 8(8-9): 1549-1554.
- [25] MA Z B, WANG J H, WU Q H, et al. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer[J]. *Surface and coatings technology*, 2002, 155(1): 96-101.
- [26] VEDAWYAS M, SIVANANTHAN G, KUMAR A. Textured polycrystalline diamond films on Cu metal substrates by hot filament chemical vapor deposition[J]. *Materials science and engineering: B*, 2000, 78(1): 16-21.
- [27] FAN Q H, FERNANDES A, PEREIRA E, et al. Adherent diamond coating on copper using an interlayer[J]. *Vacuum*, 1999, 52(1-2): 193-198.
- [28] STEPHANIE R S, DEREK J, MICHAEL B, et al. Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm[J]. *Diamond & related materials*, 1996, 5(6): 589-591.
- (上接第 73 页)
- [53] DONG Li-jin, PENG Qun-jia, HAN En-hou, et al. Stress corrosion cracking in the heat affected zone of a stainless steel 308L-316L weld joint in primary water[J]. *Corrosion science*, 2016, 107: 172-181.
- [54] MA H C, LIU Z Y, DU C W, et al. Stress corrosion cracking of E690 steel as a welded joint in a simulated marine atmosphere containing sulphur dioxide[J]. *Corrosion science*, 2015, 100: 627-641.
- [55] XIE Yi, ZHANG Jin-suo. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review[J]. *Journal of nuclear materials*, 2015, 466: 85-93.
- [56] LU B T, TIAN L P, ZHU R K, et al. Effects of dissolved calcium and magnesium ions on lead-induced stress corrosion cracking susceptibility of nuclear steam generator tubing alloy in high temperature crevice solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56: 1848-1855.
- [57] ZHU L K, QIAO L J, LI X Y, et al. Analysis of the tube-sheet cracking in slurry oil steam generators[J]. *Engineering failure analysis*, 2013, 34: 379-386.
- [58] KING A, JOHNSON G, ENGELBERG D, et al. Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 382-385.
- [59] GAMBOA E, GIULIANI M, LAVIGNE O. X-ray microtomography observation of subsurface stress corrosion crack interactions in a pipeline low carbon steel[J]. *Scripta materialia*, 2014, 81: 1-3.
- [60] MARROW T J, MOSTAFAVI M, HASHIMOTO T, et al. A quantitative three-dimensional in situ study of a short fatigue crack in a magnesium alloy[J]. *International journal of fatigue*, 2014, 66: 183-193.
- [61] HOLROYD N J H, BURNETT T L, SEIFI M, et al. Improved understanding of environment-induced cracking (EIC) of sensitized 5XXX series aluminium alloys[J]. *Materials science & engineering A*, 2017, 682: 613-621.
- [62] RAMANDI H L, CHEN H H, CROSKY A, et al. Interactions of stress corrosion cracks in cold drawn pearlitic steel wires: An X-ray micro-computed tomography study[J]. *Corrosion science*, 2018, 145: 170-179.
- [63] QIAO L J, MAO X. Thermodynamic analysis on the role of hydrogen in anodic stress corrosion cracking[J]. *Acta metallurgical materialia*, 1995, 41: 4001-4006.