

金刚石材料石墨化相变诱导机制研究进展

卢康¹, 许竞翔^{1,2}, 孙强¹, 褚振华¹

(1. 上海海洋大学工程学院, 上海 201306)

(2. 上海海洋可再生能源工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 金刚石材料的石墨化行为降低了其加工难度, 因此, 研究诱导金刚石石墨化的因素有望为金刚石加工技术的革新与开发提供新的线索。总结了激光参数和应力对金刚石石墨化的诱导机制。激光诱导金刚石石墨化主要是指短脉冲激光在金刚石加工过程中的升温诱导, 即高能激光引起温度的急剧升高, 使金刚石的碳碳键断裂重连而形成石墨结构的过程; 此外, 激光能量密度、脉冲宽度、脉冲数量、激光功率和扫描速率在激光加工过程中相互关联, 共同影响金刚石石墨化的过程。应力诱导主要是指抛光或压痕加工过程中, 通过增加压力来改变金刚石立方晶体结构的键长和键角而使金刚石结构变得不稳定, 随后的再减压过程使碳原子从被压缩的不稳定金刚石相转变为稳定石墨相; 此外, 过渡金属如铁、铬、钴、镍、铂、钛等对金刚石石墨化相变的催化作用主要表现在金属价层结构中存在的未配对电子和金刚石表层原子的电子配对形成化学键使碳原子移动重构为石墨结构。基于金刚石石墨化诱导机制提出如何改进金刚石材料加工过程中的效率, 并根据石墨化特点改善金刚石材料的表面性能。

关键词: 金刚石; 石墨化; 激光诱导; 应力诱导; 金属催化诱导

中图分类号: TB383; O792 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)07-0536-11

引用格式: 卢康, 许竞翔, 孙强, 等. 金刚石材料石墨化相变诱导机制研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(7): 536-546.

LU K, XU J X, SUN Q, *et al.* Research Progress on Induction Mechanism of Graphitization Phase Transition of Diamond Materials[J]. Materials China, 2022, 41(7): 536-546.

Research Progress on Induction Mechanism of Graphitization Phase Transition of Diamond Materials

LU Kang¹, XU Jingxiang^{1,2}, SUN Qiang¹, CHU Zhenhua¹

(1. College of Engineering Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

(2. Shanghai Engineering Research Center of Marine Renewable Energy, Shanghai 201306, China)

Abstract: Surface graphitization behavior of diamond reduces the machining difficulty of diamond materials, thus, research on the factors that induce graphitization of diamond is expected to provide new clues for the technological innovation and development of diamond processing methods. The induction mechanism of laser parameters and stress on diamond graphitization is summarized. Laser induced graphitization mainly refers to the heating induction of short pulse laser during diamond processing, that is, the short pulse laser leads to a sharp raise of temperature, breaks the carbon-carbon bonds of diamond and reconnects them to form graphite structure. In addition, laser energy density, pulse width, number of pulses, laser power and laser repetition frequency are related to each other during laser processing, which together affect the process of diamond graphitization. Stress induction mainly refers to polishing or indentation process, by increasing the pressure to change the bond length and bond angle of the diamond structure to make the diamond structure unstable, and the subsequent decompression process makes its compressed unstable diamond phase change to a stable graphite phase. Moreover, transitional metals such as iron, chromium, cobalt, nickel, platinum, and titanium have catalytic effects on the graphitization phase transition of diamond, which are mainly manifested as: the unpaired electrons in the metal valence layer structure pair with the electrons on the diamond surface to form a chemical bond to further reconstruct the graphite structure. Based on the diamond graphitization induction mechanism, it is proposed how to

收稿日期: 2020-12-30 修回日期: 2021-02-26

基金项目: 上海市高等学校青年东方学者计划资助项目(A1-3402-21-0017); 上海海洋大学科技发展专项资金资助项目(A2-2006-00-200211); 国家自然科学基金资助项目(51775329); 上海市科学技术委员会资助项目(19DZ2254800)

第一作者: 卢康, 男, 1996年生, 硕士研究生

通讯作者: 许竞翔, 男, 1985年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: jxxu@shou.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202012028

improve the processing efficiency in the processing of diamond materials and improve the surface properties of diamond materials according to the characteristics of graphitization.

Key words: diamond; graphitization; laser induction; stress induction; metal catalytic induction

1 前言

金刚石具有宽禁带宽度、高导热率、高击穿电压、高载流子迁移率、低介电常数等优异的性能,作为极具发展前景的第四代半导体材料,未来将成为制造发光二极管、高温集成电路等光电领域高性能器件的主要材料^[1-4]。近年来金刚石的加工方法主要集中在激光烧蚀^[5]和化学机械抛光^[1]等,许多研究表明,在这些加工过程中,金刚石很容易出现石墨化相变行为,很大程度上影响了其加工过程中的效率^[6-11]。石墨化是指金刚石原本的 sp^3 杂化键在外界环境的影响下发生断裂,形成石墨的 sp^2 杂化键的过程^[12, 13]。石墨和金刚石的性质有很大的不同,石墨的硬度更低、导电性更高。金刚石作为第四代半导体材料中亟待开发的“终极”材料,限制其进一步生产应用的因素主要在于其硬度高、化学活性低,这给金刚石的加工过程带来了极大的困难,因此,若能将石墨化这一相变过程充分利用,将在很大程度上改进现有的加工工艺。

金刚石的石墨化现象已经通过拉曼光谱、透射电子显微镜(TEM)等证实^[14-16],但其诱导因素、诱导机理及其石墨层形成的过程只通过实验方法仍然很难描述,且对石墨层是如何影响加工结果的机理也尚不明确。近年来,国内外对加工过程中金刚石出现的石墨化相变行为进行了大量的研究,主要可以概括为:针对激光加工金刚石过程中宏观激光工艺参数对石墨化的影响以及激光诱导石墨化机理的解释,针对金刚石抛光摩擦过程和纳米压痕过程中应力导致金刚石 sp^3 键断裂机理的解释,以及抛光实验中金属催化剂在金刚石石墨化过程中催化机理的解释。下文将对上述诱导因素以及机理的研究进行系统的综述,为金刚石现有加工技术的设计和革新提供理论参考。

2 激光升温诱导金刚石石墨化

在早期研究^[17-19]中,人们通过对金刚石材料的大幅度升温加热,发现了高温是诱导金刚石发生石墨化的一个重要因素。1996年, Alessandro 等^[13]使用第一性原理分子动力学方法也验证了金刚石在 2500 K 左右时会发生石墨化。基于以上背景,由于短脉冲激光的辐照作用能使金刚石材料表面在极短时间内大幅升温,因此大量研究表明,短脉冲激光在金刚石的加工过程中往往伴随着石墨化相变现象。以下将分别从激光工艺参数对石墨化

的影响以及激光诱导石墨化微观机理的研究两方面展开综述。

2.1 激光工艺参数对金刚石石墨化的影响

2.1.1 激光能量密度的影响

激光能量密度(laser fluence, F)很大程度上影响了金刚石的石墨化。激光烧蚀材料时存在一个烧蚀阈值(ablation threshold, F_{th}),即实现材料烧蚀去除的最小激光能量密度,该烧蚀阈值决定了激光加工后金刚石表面石墨层的厚度,而此石墨层的厚度则反映了石墨化的程度。Komlenok 等^[20]通过实验证明了低激光能量密度($F < F_{th}$)时,加工过程表现为潜在的石墨化过程。即短时间内低能量密度尽管不能出现宏观(微米级)的石墨化现象,但也使金刚石内部晶格发生了纳米尺度的相变,即生成了纳米石墨相。因此,一方面,在长时间的多脉冲激光照射下,多道脉冲的累积作用使得材料的光吸收系数逐渐增大,直到一次激光脉冲吸收的能量就足以将该类石墨状缺陷的晶格键破坏,进而形成石墨结构;另一方面,要使金刚石在低能量密度的激光照射下出现石墨化,需要增大脉冲数量,且单道脉冲能量密度越低,所需要的脉冲数量越多^[21, 22]。而当激光能量密度超过烧蚀阈值($F > F_{th}$)时,单道脉冲所具有的能量就足以激发晶格内部的电子跃迁到导带,使得晶格温度在极短时间内升温至石墨化所需的温度,诱导石墨晶核的形成与生长^[23]。此外,由于石墨对可见光的吸收系数约为金刚石的 10^7 倍^[22],因此剩余的激光能量将更容易被已经形成的石墨结构吸收,导致加工表面出现烧蚀或热膨胀现象,石墨层进一步被烧蚀气化,这种烧蚀气化也解释了该团队在 2003 年的研究^[24]中发现的更高激光能量密度辐照下金刚石表面出现烧蚀坑现象。瑞士国家联邦实验室 Mouhamadali 等^[25]将激光能量密度分别设置为 4.9, 15, 35.8 和 50 $J \cdot cm^{-2}$,对化学气相沉积(CVD)金刚石进行了不同激光能量密度的纳秒激光辐照实验,发现激光能量密度在 15 $J \cdot cm^{-2}$ 以下时,激光改性区亚表层主要结构为石墨和非晶态碳;而继续增加激光能量密度反而会使石墨层厚度减小,在 50 $J \cdot cm^{-2}$ 时消失完全,如表 1 所示,验证了上述结论。

可见,不论激光能量密度大小如何,石墨化过程从激光辐照开始就一直在进行,只是对加工后石墨化层厚度有影响。换言之,高激光能量密度的辐照更容易出现宏观可见的石墨化现象。Komlenok 等^[20]使用多种激光系统进行了大量实验,发现烧蚀阈值主要由激光热影响区

的深度决定,热影响区深度越小,烧蚀阈值也越小,而激光热影响区深度的值一般由式(1)~式(3)得出:

$$l = \max \{ l_1, l_2 \} \quad (1)$$

$$l_1 = \frac{1}{\alpha} \quad (2)$$

$$l_2 = (\chi\tau)^{1/2} - l_3 \quad (3)$$

式中, l 、 l_1 、 l_2 为激光热影响区深度, α 为靶材激光吸收系数, χ 为材料热扩散系数, τ 为激光脉冲宽度 (pulse duration), l_3 为热扩散深度。最终得到的烧蚀阈值和激光脉冲宽度有关, 即式(4):

$$F_{th} \approx \sqrt[4]{\tau} \quad (4)$$

表 1 在纳秒激光辐照金刚石实验中,不同激光能量密度对加工表面中非晶态碳、石墨、结晶金刚石、热影响区深度的影响^[25]

Table 1 Effects of different laser fluence on the depth of amorphous carbon, graphite, crystalline diamond and heat affected zone on machined surface in the nanosecond laser irradiating diamond experiment^[25]

Fluence/(J·cm ⁻²)	Amorphous C/nm	Graphite/nm	Crystalline diamond/nm	Heat affected zone/nm	Cracks
4.9	150~320	250~600	0	150~800	Yes
15.0	0	600~650	0	600~650	Yes
35.8	0	0~430	130~360	0~560	No
50	0	0	200~250	200~250	No

2.1.2 脉冲宽度的影响

不同的激光脉冲宽度会对金刚石表面的石墨化过程产生不同的影响。Kononenko 等^[23]研究了 100 fs~1.5 μs 激光脉冲宽度对多晶金刚石激光诱导的石墨层厚度的影响,发现对于短脉冲辐射,当脉冲持续时间内金刚石表面的传热可以忽略时,吸收起决定作用,石墨层厚度由类石墨相的吸收系数 α_g 决定;而对于长脉冲辐射,石墨层厚度则由脉冲宽度 τ 以及类石墨相的热扩散系数 χ_g 决定。具体的石墨层厚度 d_g 可由式(5)和式(6)表示,其中式(5)适用于激光脉冲宽度 τ 较小(<10 fs)的情况,式(6)适用于激光脉冲宽度 τ 较大(>0.1 ns)的情况:

$$d_g \approx \frac{0.7}{\alpha_g} \quad (5)$$

$$d_g \approx 0.7(\chi_g\tau)^{1/2} \quad (6)$$

Kononenko 等^[26]分别使用 120 fs 脉冲宽度和 300 ps 脉冲宽度在相似辐照条件下对 CVD 金刚石块体进行了辐照实验,发现使用更长的激光脉冲宽度会使材料的烧蚀阈值在更大的范围内波动,同时也使石墨结构周围的金刚石出现开裂,表明长的激光脉冲宽度更不适合于金刚石的表面精密加工。Gregory 等^[27]发现,在皮秒激光下,辐照区并未出现石墨碳;而当激光脉冲宽度在纳秒级以上时,诱导的石墨层厚度会随激光脉冲宽度的增大而减小,且热影响区深度会随着激光脉冲宽度的增加而增大。据此他们总结出,不同激光脉冲宽度下辐照区的烧蚀机制是不同的:对于飞秒激光,激光脉冲宽度比电子弛豫时间更短,使得电子和晶格之间不存在热耦合,激光辐照区主要的烧蚀机制为键的断裂和相爆炸^[28];而在皮秒

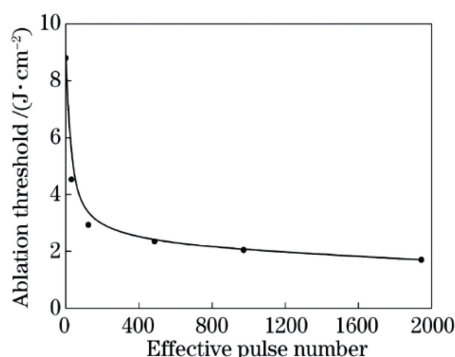
脉冲激光辐照过程中,激光脉冲宽度要比电子弛豫时间更长,电子有时间通过热能的传导与晶格达到热平衡,此时辐照区的主要烧蚀机制为相爆炸或爆炸沸腾、相分离和气化,这可能就是在皮秒脉冲下辐照区未检测到石墨碳的原因,即先产生了石墨碳,而后发生了气化;在纳秒或更长的激光脉冲宽度下,激光脉冲宽度比电子弛豫时间大得多,电子和晶格之间存在直接的热耦合,辐照区表现为加热、熔化或气化,导致了更大深度的热影响区,进而使加工的激光烧蚀阈值更大。

因此,激光脉冲宽度能直接影响激光热影响区的深度,使激光烧蚀阈值发生变化,从而间接影响金刚石的石墨化过程。

2.1.3 脉冲数量的影响

如前所述,当激光能量密度低于烧蚀阈值时,长时间多脉冲照射下也会出现累积石墨化的过程。陈根余等^[29]提出,这种累积效应实际上是由于激光扫描速率未达到脉冲分离的速率,在扫描轨迹上光斑会出现重叠,同一地方受到多个脉冲的共同作用,从而导致烧蚀区脉冲累加形成的。他们通过对单晶金刚石进行飞秒激光烧蚀实验,发现随着有效脉冲数量(定义为加工区域内的平均累积脉冲数)的增加,单晶金刚石的烧蚀阈值会逐渐减小,且当有效脉冲数量低于 124 时,烧蚀阈值随有效脉冲数量增加而快速下降;当有效脉冲数量增加到 486 之后,烧蚀阈值减小的趋势变得平缓,如图 1 所示。

此外, Kononenko 团队的研究^[22, 24]也表明当激光能量密度低于烧蚀阈值时,增加脉冲数量会导致辐照区逐渐出现宏观的破坏现象——石墨化,如图 2 所示,纵轴光反射率的降低表明了石墨相的出现。

图1 烧蚀阈值随有效激光脉冲数量的变化^[29]Fig. 1 Variation of the ablation threshold with effective laser pulse number^[29]

2.1.4 激光功率和扫描速率的影响

辐照中心处的激光功率 (laser power, P) 影响着激光能量密度, 它们之间的关系可以用式(7)表示^[30]:

$$F = \frac{2P}{f \cdot \pi \omega_0^2} \quad (7)$$

其中, f 为激光脉冲重复频率, ω_0 为激光光斑的束腰半径。因此, 在给定条件下, 只需改变激光功率即可达到改变激光能量密度的目的。而激光扫描速率可等效于单位时间内照射到固定位置上的脉冲数量, 扫描速率的减小意味着有效脉冲数量增加, 累积效应增加, 从而在一定程度上使激光加工微槽的槽宽和槽深增大。此外, Girolami 等^[31]在飞秒激光诱导单晶金刚石石墨柱的拉曼研究中发现, 较低的激光扫描速率 ($1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) 会导致石墨结构的无序程度增大, 反之, 较高的激光扫描速率 ($10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) 可以使发生石墨化的材料具有更好的石墨结晶度。

综上, 主要的激光工艺参数对金刚石石墨化的影响如表2所示。通过对激光工艺参数的调节, 可以改变金刚石石墨化的程度, 从而基于表面石墨化的程度及金刚石石墨化后的表面形貌, 有针对性地进行局部可控的石墨氧化去除, 留下的金刚石结构就形成了表面功能化的图案。这一思路即为“激光诱导部分石墨化—氧化去除—功能化图案形成”, 但由于实际的金刚石材料激光加工过程非常复杂, 各种环境参数的影响相互耦合关联, 想要精确地利用激光束在金刚石表面加工出精度高、可控性好的功能化图案仍有很大难度。因此, 有必要进一步从微观尺度上对石墨化的激光诱导因素进行解释。

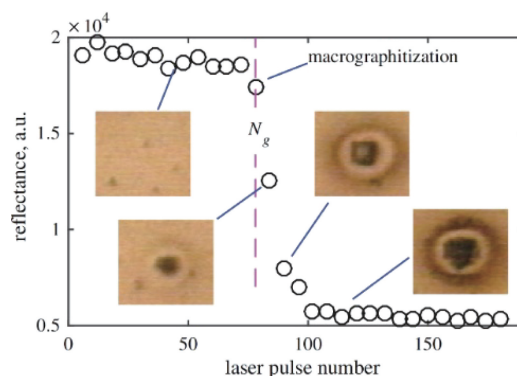
图2 波长 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 、激光能量密度 $F = 3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的飞秒激光照射下金刚石表面反射率的演变^[22]Fig. 2 Evolution of reflectivity of diamond surface under femtosecond laser irradiation at wavelength $\lambda = 400 \text{ nm}$ and energy density $F = 3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[22]

表2 主要激光工艺参数对金刚石石墨化的影响

Table 2 Influence of the main laser processing parameters on diamond graphitization

Laser parameters	Effects on graphitization of diamond		Related expressions
Laser fluence (F)	$F < \text{ablation threshold } (F_{th})$	Thickness of graphite layer (d_g) increases with the increase of F	Latent graphitization
	$F \geq \text{ablation threshold } (F_{th})$	d_g decreases with the increase of F	Macro-graphitization
Pulse duration (τ)	$\tau < 10 \text{ fs}$	d_g is determined by the absorption coefficient (α_g) of the graphite-like phase, independent with τ	$d_g \approx \frac{0.7}{\alpha_g}$
	$\tau \geq 10 \text{ fs}$	d_g is determined by both of τ and thermal diffusion coefficient (χ_g) of the graphite-like phase	$d_g \approx 0.7(\chi_g \tau)^{1/2}$
Pulse number (N)	F_{th} decreases with the increase of the effective pulse number N		$N < 124$ F_{th} drops sharply
			$N > 486$ F_{th} drops slowly
Laser power (P)	Laser power, laser repetition rate (f) and the beam waist radius of the laser spot (ω_0) jointly determines the laser energy density (F)		$F = \frac{2P}{f \cdot \pi \omega_0^2}$
Scanning speed	Pulse number N increases with the decrease of the laser scanning speed		—

2.2 激光诱导石墨化的微观机理

激光烧蚀金刚石材料时,其巨大的能量将激发电子发生能级跃迁,电子碰撞升温传递到晶格,使晶格重构,发生相变。Jeschke 等^[32]提出,在激光脉冲的作用下,材料中的电子从占位能级激发到未占位能级,电子通过相互碰撞而在极短时间内快速升温,随后热电子再从激发区扩散到剩余材料中,引起宏观上剧烈的温度升高。而在这个复杂的电子运动过程中,因势能面剧烈变化而引发晶格重构,导致了石墨相的形成。为了更加直观地解释相变过程,该团队在上述理论的基础上,建立了一个金刚石(110)方向上石墨化分子动力学的模型^[33]。图 3 展示了在不同时间下,这种结构的改变过程:金刚石晶格在(110)方向上的弯曲六边形随时间 t 的变化而破裂,逐渐形成石墨的均匀平面,而在垂直于新形成平面的方向上,最初的弯曲六边形变平,并形成石墨晶格的均匀六边形。

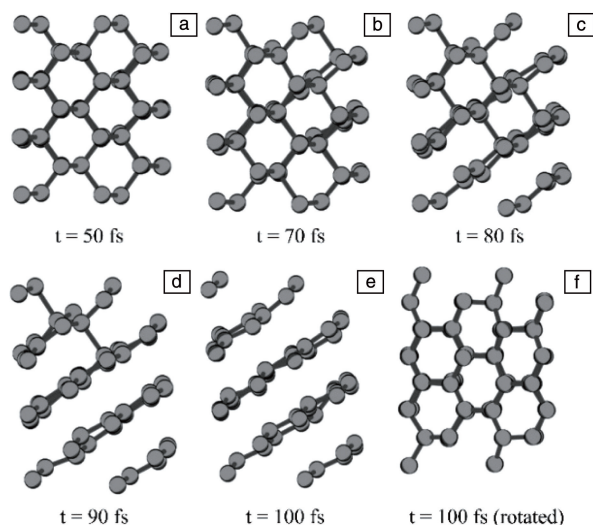


图 3 在不同时间下金刚石(110)方向上的分子动力学结构转变模型(a~e); 100 fs 时石墨层表面垂直方向视图模型(f)^[33]

Fig.3 Schematic of molecular dynamics structure transformation in (110) direction of diamond at different times (a~e); vertical view at 100 fs (f)^[33]

此外, Gregory 等^[34]从电子与晶格系统的角度对短脉冲激光诱导石墨化做出了解释。对于存在带隙的材料如金刚石,价带中的电子在激发跃迁到导带时,会在价带上留下电子空穴,而价带中的其它电子具有流动性,电子空穴的存在使这些剩余自由流动的电子也被激发到了导带底附近,当导带附近的电子吸收了足够多的光子后,电子能量超过带隙能量,从而通过碰撞又进入到导带内,即发生雪崩电离^[35]。短脉冲激光的一个脉冲持续时间非常短,在此极短的时间内晶格的温度还未升高,当雪崩电离开始时,电子弛豫并同时开始以热能的形式将能量

传导到晶格中,使电子和晶格系统之间达到平衡。当传导的热能使晶格温度超过约 1000 °C 后,晶格发生重构,多晶金刚石相转变为石墨相。

因此,从微观尺度看,激光辐照诱导金刚石石墨化的关键在于,高能激光在辐照材料的瞬间产生的能量超过激发金刚石晶格内电子发生带间跃迁的能量阈值,使得晶格大幅升温,迫使其原本稳定的 sp^3 结构发生相变,进而出现了宏观上的石墨化。

3 应力诱导石墨化

基于以上对激光诱导石墨化的讨论,不难发现,只要具有足够大的能量使得金刚石晶格结构变得不稳定,就有可能出现石墨化现象。而在抛光和压痕过程中,材料间相互摩擦或挤压将产生巨大的应力,这种应力在微观上将更加直接地作用在金刚石晶格内部,使其发生相变,因此,金刚石在抛光摩擦、压痕过程中往往也会出现石墨化现象。为进一步解释应力诱导石墨化的相变机理,以下将从化学机械抛光、纳米压痕实验中的石墨化机理两方面展开综述,并解释在以上实验中常用到的金属催化剂的催化机理。最后将之与激光诱导石墨化机理做对比。

3.1 抛光及摩擦实验中的石墨化现象

许多研究均证明了金刚石在抛光及摩擦过程中会出现石墨化,即金刚石的 sp^3 相容易向 sp^2 相转变,最终形成石墨结构(纯 sp^2)或非晶碳结构(sp^2 与 sp^3 混合)^[36-39]。Qian 等^[40]对金刚石粉末进行了高温高压处理,发现其在 2 GPa 的压力下出现了石墨化,他们提出,金刚石晶格在压缩状态下比未压缩时更容易发生相变。Chen 等^[41]在对多晶金刚石的抛光过程中使用拉曼光谱观察到了相变现象,且发现抛光过程中出现的石墨很容易被迅速氧化。de Barros Bouchet 等^[42]在水和甘油润滑条件下对纳米晶金刚石进行了超低速摩擦实验,并使用能量滤波透射电子显微镜对摩擦后的样品表面进行了分析,发现了一层超过 5 nm 厚的富含 sp^2 杂化碳的非晶碳层,且在有润滑剂的条件下,由于摩擦界面会生成钝化的—OH 的氢氧基团,能阻止两个摩擦界面进一步“冷焊”结合,因此降低了非晶化的速率。但他们的研究并没有确定这层非晶层就是纯的 sp^2 石墨层。Jin 等^[43]通过原子力显微镜(AFM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)也观察到了纳米孪晶金刚石机械抛光后表面出现类似的高硬度非晶碳层,且通过电子能量损失光谱证明了对于孪晶金刚石而言,抛光和摩擦诱导形成的非晶碳是 sp^3 与 sp^2 混合的存在。相比之下,Cheng 等^[44]则对机械抛光后的金刚石表面的配位数、原子密度和原子结构进行了分析,发现抛光后金刚石(110)面存在的 sp^2 碳最多,产生

的缺陷密度超过 $1 \times 10^{22} \text{ vac} \cdot \text{cm}^{-2}$, 和石墨的缺陷密度相似, 进一步证明了金刚石表面抛光导致的石墨化。为了进一步探知相变层中的化学成分, Panda 等^[45]利用 X 射线光电谱(XPS)对摩擦后金刚石滑动界面的化学成分进行了分析, 统计了摩擦前后滑动界面的 sp^3 和 sp^2 比例, 发现摩擦后滑动界面的 sp^3 和 sp^2 比值由原来的 2.2 降低到了 0.6~0.7, 并在摩擦界面处发现了部分完整的石墨化片。

实验过程中发现的相变一般多是借助拉曼光谱进行探测和分析的, 很少有实验方法可以探测到相变层的原子结构。为了更深入地对摩擦过程中石墨化相变的机理进行解释, 分子动力学模拟常常被用于从原子尺度对摩擦过程中金刚石 sp^3 结构如何转变为 sp^2 结构进行更直观的研究。如前所述, de Barros Bouchet 等^[42]为了验证金刚石摩擦过程中两滑块表面的非晶化过程, 使用经典分子动力学模拟了 sp^2 结构的形成过程。此外, 他们还发现对于单晶金刚石而言, 其 $\{100\}$ 晶向是非晶化最快的一个晶向。Kuwahara 等^[46]则使用大规模密度泛函约束分子动力学(DFTB-MD)模拟了摩擦诱导金刚石(111)表面芳香重构的过程, 并提出这种重构现象将有望减弱两个摩擦面在滑动过程中的摩擦作用。Wang 等^[9]在模拟

SiC 压头对金刚石(001)表面的压痕实验以及对该面 $[001]$ 方向的划痕摩擦实验中, 探究了压力、温度和滑动速度对石墨化进程的影响。他们发现压力和温度的增大均能促进金刚石表面 sp^2 原子数量的增多, 而滑动速度实际上是通过影响石墨化所需要的温度和压力来改变石墨化速率的, 并不能使石墨化的 sp^2 原子数量增多。Pastewka 等^[47]使用分子动力学模拟了金刚石的抛光过程, 证明了金刚石表面碳碳键杂化方式经历了由 sp^3 向 sp^2 的转变过程, 并产生了非晶层。他们认为, 在摩擦过程中, 摩擦表面原始存在的无定形碳原子黏附在金刚石晶体层的表面, 其在滑动过程中的移动速度相较于晶体层表面的原子非常缓慢, 同时还对晶体层中的原子施加了一个与时间相关的力, 根据化学环境, 这些无定形碳原子会和晶体层表面的碳原子形成足够强的键, 使晶体层中的碳原子脱离原始位置, 从而导致了更多非晶层的产生, 如图 4 所示。Liu 等^[48]在对金刚石(100)和(110)面的抛光实验中观察到了非晶化现象, 且通过计算非晶层原子的键长和键角, 证明了该非晶层中包含部分完整的石墨结构。如图 5 所示, 这些非晶层中原子均受到抛光过程中大小不同的机械力的作用, 部分受力较大的原子从被压缩状态转变为热力学稳定的石墨相。

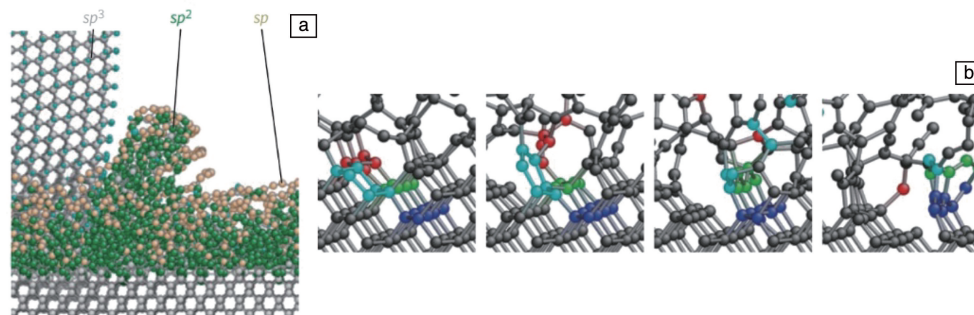


图 4 抛光过程中金刚石砂砾边缘堆积的非晶碳颗粒(a)以及晶体表面碳原子非晶化过程的模型示意图(b)^[47]

Fig. 4 Schematic of a diamond grit edge piles up an amorphous carbon particle (a) and the process of amorphization of carbon atoms on the crystal surface(b)^[47]

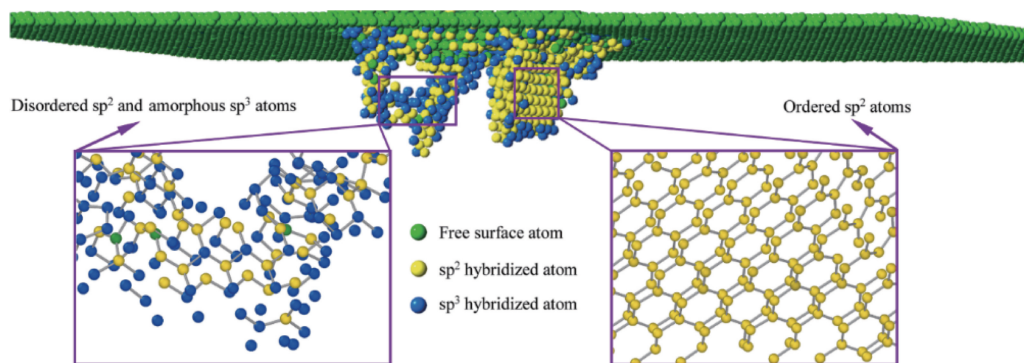


图 5 机械抛光过程中金刚石最表面碳原子经受机械力后的排列模型示意图^[48]

Fig. 5 Schematic of arrangements of carbon atoms undergoing mechanical force on the topmost surface of diamond in mechanical polishing^[48]

3.2 压痕实验中的石墨化现象

早在 1983 年, Yin 等^[49]就提出金刚石在巨大压力下是否会发生相转变的问题, 但由于金刚石的正六面体结构非常稳定, 实验中其在 250 GPa 的压力下仍然未出现转变。如此大的压力在当时高压技术条件下很难实现, 因此, Gogotsi 等^[50]通过减少受压面积代替增大总载荷的方法, 即使用尖锐的金刚石压头对金刚石样品进行压痕实验, 发现不论是金刚石压头尖端还是样品压痕区, 都出现了石墨化, 从实验上验证了金刚石在高压下发生了不可逆相变。1999 年, 该团队^[51]利用无损微拉曼光谱, 进一步对金刚石压痕实验中的石墨化现象做出了解释。在金刚石压头压入金刚石样品后, 接触区并没有发现金刚石残留, 不论是压头还是样品都被无序石墨所替代, 如图 6 所示。在接触载荷(压痕或划痕)的情况下, 金刚石结构受剪切力的影响, 体积发生变化, 键长被压缩, 键角也发生了改变, 这种剪切力导致金刚石结构不稳定而转变为高压压缩状态。随后, 在减压过程中, 压力降低到环境压力, 而碳在环境压力下的稳定相为石墨相, 因此在减压卸载后也就伴随着石墨相形成。

上述 Gogotsi 等的金刚石划痕实验是用金刚石压头对金刚石样品进行的, 为更有效且更经济的金刚石加工技术提供了理论支撑, 在此基础上, 不少研究者对金刚石应力诱导石墨化做出了拓宽和补充。Pantea 等^[52]通过对

金刚石(100)面和(111)面在不同压力(0.1 和 2 GPa)下石墨化的研究, 发现金刚石晶体在 0.1 和 2 GPa 压力下的石墨化机制存在显著差异: 在这两个压力下, 金刚石开始石墨化的时间不同, 并且, 在 0.1 GPa 时, 两个面的石墨化机制都是通过单个原子的分离而实现的; 而在 2 GPa 时, (111)面的主要石墨化机制为原子团的分离和碳原子外层的剥落。Narulkar 等^[53]用分子动力学方法模拟了金刚石压头对纯铁样品的压痕实验, 发现金刚石先是转变为正六边形二维结构的石墨, 随后石墨的碳原子扩散到纯铁工件中。并且他们发现, 金刚石中的 sp^3 键直接转变成了 sp^2 键, 而不是碳原子先升华再凝结成石墨结构的两阶段转变。Ma 等^[54]用分子动力学方法对正四面体三维结构的金刚石、纳米孪晶和多晶金刚石分别进行了纳米压痕模拟, 模拟结果表明, 以上结构的金刚石在压头作用下均转变为层状的石墨结构, 且这种转变由静应力和剪切应力共同作用, 是类金刚石材料压痕变形的的主要原因。

由此可见, 不论是摩擦还是压痕过程, 金刚石在受到应力时均有可能被诱导发生石墨化, 其原因可以总结为: 在应力作用下, 金刚石结构键长缩短、键角改变而处于压缩状态, 而后的减压过程使得原有的金刚石碳转变为石墨碳, 导致了金刚石的石墨化相变。

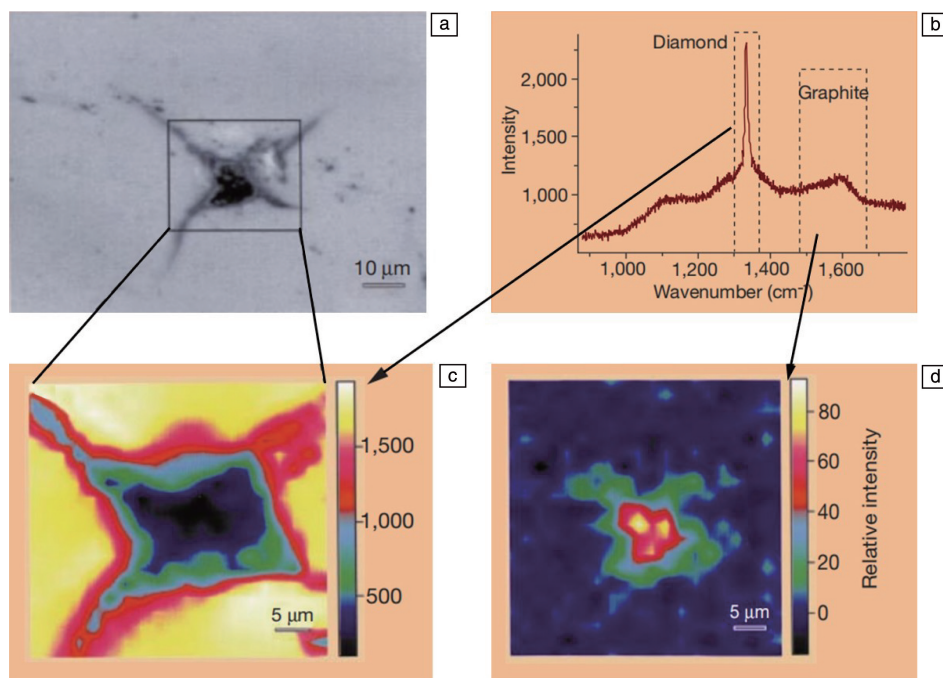


图 6 金刚石压痕的光学显微照片(a), 压痕区光谱图(b), 金刚石拉曼波段强度(c)以及石墨拉曼波段强度(d)^[51]

Fig. 6 Optical micrograph of diamond indentation(a), spectrum of indentation area(b), Raman intensity of diamond (c) and Raman intensity of graphite (d)^[51]

3.3 金属催化诱导石墨化

前述实验^[41, 45]均有提及在抛光摩擦过程中使用带有过渡金属镀膜的抛光盘可以提高抛光效率, 但主要探究的是抛光过程中的摩擦和应力作用对石墨化的影响。而实际上, 在金刚石的热处理或摩擦、压痕过程中, 过渡金属常常被用作催化剂以加快反应的进行, 并使得金刚石表面更容易被去除, 这是由于金属对金刚石的石墨化也具有催化作用。早在1963年日本京都大学石川忠夫等^[55]就对各种金属元素对金刚石石墨化的催化作用进行了实验研究, 证明了多种金属如 Ti, Fe, V 对金刚石石墨化具有催化作用, 且发现 Fe 由于能在石墨化温度下气化而对石墨化的催化效果最明显。这项研究以后, 为更好地理解过渡金属作为金刚石石墨化催化剂的作用机制, 许多研究^[56-59]已经分别成功地利用 Fe, Cu, Ni 作为催化剂在金刚石表面诱导了石墨烯层的形成。Cui 等^[58]对比了抛光过程中使用空聚聚氨酯、纳米 SiO₂ 和纳米 Ni 作为抛光盘时的抛光效率和抛光后金刚石的表面粗糙度, 发现由于抛光过程引起金刚石和金属界面间的温度急剧升高, 金属 Ni 将引起金刚石表面的相变, 因此使用带 Ni 的金属抛光盘对金刚石的抛光效率最高, 且具有最低的表面粗糙度。Bermand 等^[59]则利用分子动力学模拟对 Ni 的催化机理做了较为详细的解释: 首先, Ni 原子穿透多晶纳米金刚石(UNCD)晶界, 在晶界附近引起结构的无序化, 最终导致 UNCD 的快速非晶化; 随后, 来自非晶区的

C 原子快速地溶入 Ni 薄膜中直到 Ni 薄膜饱和, 在退火温度为 1200~1800 K 时, C 原子在 Ni 中的溶解度为 1%~2%, 超过这个限度, 靠近自由 Ni 表面的碳原子析出, 最终形成石墨烯状的碳环, 而一旦这种碳环形成, 它们就会通过 C 原子在自由 Ni 表面的扩散而在横向尺寸上迅速地生长, 最终形成覆盖整个 UNCD 表面的石墨烯层, 整个过程可以用图 7 来表示。邓福铭^[60]解释了 Co 在金刚石表面石墨化过程中的作用机制: 在超高温烧结过程中, 金刚石表面 sp³ 共价结构被热解体, 形成的 sp³ 悬键又与 Co 原子 3d 电子相互作用, 反过来又加速了 sp³ 共价结构的解体, 从而促进了石墨化进程。Cooil 等^[61]提出催化金刚石石墨化相变为石墨烯的过程只能通过 Fe、Ni 等金属催化剂实现, 高温分解不能控制石墨烯的合成。

大连理工大学郭晓光等的研究^[62-64]对金属催化金刚石石墨化机理做出了较为详细的解释。2015 年, 他们通过分子动力学模拟对含 Fe 催化剂的金刚石石墨化过程进行了模拟^[62], 得出铁基催化剂在石墨化过程中的作用机理, 即 Fe 原子的价层结构中含有 4 个未配对的电子, 由于与金刚石的原子结构符合对准原则^[65], 其未配对电子将和金刚石的表层电子配对形成化学键, 产生的吸附作用使得碳原子上下移动, 当碳原子达到同一水平面时就形成了石墨结构, 该过程中碳原子运动的示意图如图 7 所示。基于对铁基催化剂作用下石墨化机理的探索和总结, 2016 年, 该团队不局限于铁基, 补充了其它过渡金属催化

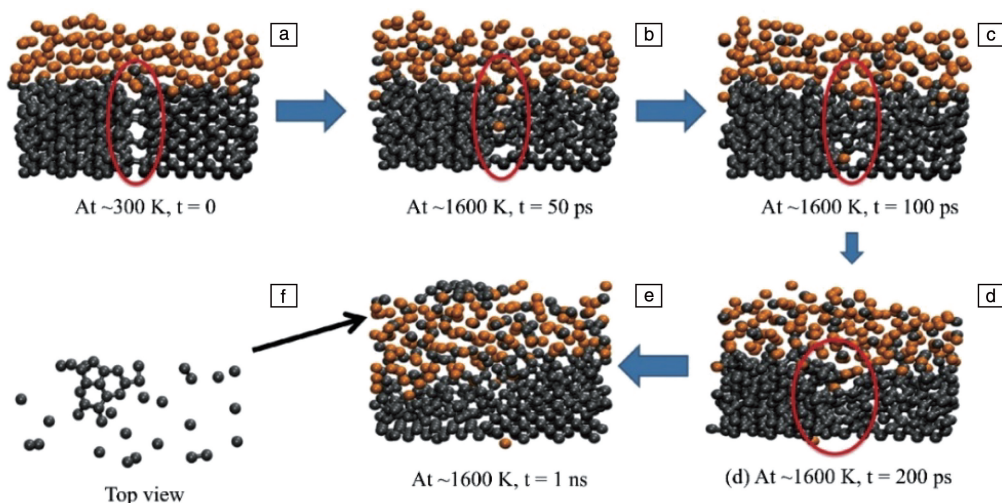


图 7 Ni 催化剂作用下碳原子在金刚石晶界的扩散机制模型示意图^[59]: (a) 初始构型, (b) 加热 50 ps 到 1600 K 时证明了 Ni 原子穿透金刚石晶界, (c) 100 ps 到达金刚石层底部, (d) 200 ps 时更多 Ni 原子的穿透以及表层碳原子石墨化的开始, (e) 1 ns 时石墨层形成以及 (f) 石墨烯环的俯视图, 其中灰色粒子代表 C 原子, 黄色粒子代表 Ni 原子

Fig. 7 Schematic of carbon diffusion through the diamond grain boundaries mechanism under the effect of Ni catalysis^[59]: (a) initial configuration, (b) heating up to 1600 K for 50 ps indicates segregation of Ni atoms through the grain boundary, (c) at 100 ps one nickel atom diffuses all the way down to the bottom of diamond, (d) more Ni atoms segregate at 200 ps and top layer of diamond starts to graphitize, (e) indicates the formation of graphitic layer on top of nickel, and (f) top view depicts the formation of graphene rings. Carbon atoms are represented by dark grey color, while nickel atoms by dark orange color

金刚石石墨化的分子动力学模拟^[63], 总结出过渡金属起催化作用的机理: 过渡金属具有空 d 轨道, 并且在某一确定的面上与金刚石(111)面原子符合对准原则。此外, 该团队还得出以下结论: Fe, Cr, Co 原子对金刚石石墨化具有明显的催化作用, Pt, Ti 原子具有一定的催化作用, Al, Cu 原子则无催化作用; 在符合对准原则的基础上, 空 d 轨道未配对电子越多, 催化作用越强。Ueda 等^[57]以 Cu 为催化剂, 利用拉曼光谱在实验中成功检测到了金刚石催化后的石墨化现象。Ueda 等的实验结果与郭晓光团队的仿真结果存在差异, 有待进一步研究取证。2019 年, 郭晓光等^[64]进一步解释了化学机械抛光过程中 Fe^{2+} 对金刚石表面结构的弱化作用。他们指出, 过渡金属 Fe 在室温下不能直接诱导金刚石发生石墨化, 这是由于实验中加入的 Fe 粉为 Fe 单质, 并没有 Fe^{2+} 与金刚石表面接触, 因此起不到催化作用, 但往抛光液中直接添加 Fe^{2+} 时, 抛光效率得到了极大的提高。为了解释 Fe^{2+} 离子对金刚石表面的影响, 他们使用可描述化学反应的 ReaxFF 分子动力学方法模拟了抛光过程, 并发现 Fe^{2+} 在化学机械抛光过程中催化石墨化的作用主要体现在: Fe^{2+} 有许多未配对电子, 容易和金刚石表层的碳原子结合成键, 弱化成键 C 原子与其它 C 原子之间的 C—C 键, 在后续的剪切和压应力的作用下, 金刚石表面的 C 原子更容易发生结构重组, 即石墨化相变, 如图 8 所示。

从以上研究可以看出, 过渡金属对金刚石石墨化的催化主要在于弱化金刚石表面的键合结构, 且在高温下这种弱化作用会更加明显。

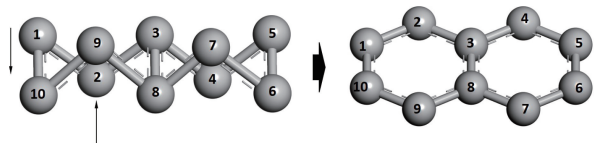


图 8 金刚石中碳原子运动示意图

Fig. 8 Schematic diagram of carbon atom movement in diamond

4 结 语

4.1 结 论

金刚石是亟待开发的“第四代”半导体材料, 是未来制造以及光电领域高性能器件最有前景的材料之一。金刚石的石墨化相变降低了金刚石材料表面的硬度, 从而降低了其加工难度。对该过程在各种环境下诱导因素的分析, 有助于沿着石墨化这一线索开发新的加工方法。本文对激光、应力以及金属催化剂等因素对金刚石石墨化的影响进行了综述, 得到以下结论:

(1) 激光加工金刚石的过程中常常伴随着石墨化的出现, 其诱导机理从微观上可以解释为: 激光具有的巨大能

量将激发电子发生能级跃迁, 电子碰撞升温传递到晶格, 使晶格重构, 发生相变。同时, 激光工艺参数会对石墨化过程产生不同的影响: ① 激光能量密度对金刚石表面石墨化层厚度的影响由烧蚀阈值的大小决定, 即在烧蚀阈值以下时, 激光辐照区存在潜在的石墨化, 仅在其内部发生相变, 且激光能量密度在烧蚀阈值范围内的增大也会使石墨化程度剧烈; 而当激光能量密度超过烧蚀阈值时, 辐照区能观察到宏观的石墨化现象, 但由于烧蚀气化的存在, 表面形成的石墨层会被进一步烧蚀而留下烧蚀坑, 且激光能量密度越大, 烧蚀现象越明显; ② 脉冲宽度增大, 热影响区深度加大, 会进一步使烧蚀阈值增大, 从而影响石墨化速率; ③ 脉冲数量也是通过影响烧蚀阈值间接影响石墨化速率的, 脉冲数量的增大会导致烧蚀阈值下降, 同时辐照区直径也会增大, 使石墨层厚度增加; ④ 激光功率和扫描速率共同影响着激光能量密度, 激光扫描速率的减小会导致单位时间内照射到固定位置上的脉冲数量增大。激光能量密度、脉冲宽度、脉冲数量、激光功率和扫描速率在激光加工过程中相互关联, 共同影响着金刚石石墨化的过程。

(2) 在抛光和压痕实验过程中, 金刚石和磨粒(压头)之间的应力也能影响金刚石的石墨化过程, 表现在: 在应力作用下, 金刚石结构键长缩短、键角改变而处于压缩的不稳定状态; 当应力减小到环境压力时, 由于碳在环境压力下的稳定相为石墨相, 从而导致了石墨化相变在增压—减压过程中的出现。

(3) 当在加工过程中添加过渡金属催化剂时, 能明显提高加工效率。过渡金属对金刚石石墨化的催化作用主要是因为金属的价层结构中存在未配对电子, 当与金刚石的原子结构符合对准原则时, 未配对电子就会和金刚石表层原子的电子配对形成化学键, 从而使碳原子移动重构为石墨结构。

以上 3 种方式均是通过外界环境因素破坏其晶格原来稳定的结构而实现石墨化的, 由此看来, 诱导金刚石石墨化的本质即为利用环境条件将其晶格结构变为失稳态而后重构。

尽管目前已有大量研究致力于解释金刚石发生石墨化相变的原因, 且有许多研究已经充分利用分子动力学等模拟的方法从微观尺度对石墨化机理进行了更深层次的阐述, 但仍可窥见一些问题。第一, 在金刚石的激光加工过程中, 涉及到的很多环境条件是不可预测的, 如在受高温高压以及激光诱导的等离子体物质的耦合作用下, 金刚石发生相变的原因不可一概而论, 需要充分考虑到环境因素的耦合作用; 第二, 针对金属的催化作用相关的研究局限在常见的几种过渡金属上, 不够全面;

第三, 目前除了激光加工、抛光加工、压痕加工外, 等离子体刻蚀作为另一大加工金刚石的有效方法, 其过程中也存在非晶化的现象, 但目前对等离子体诱导石墨化的研究较少。

4.2 现存问题及展望

基于文章对激光和应力诱导作用的讨论, 并结合现存的问题, 作者认为未来的研究可以从以下几个方面进一步开展工作:

(1) 针对激光加工过程中出现的石墨化现象, 充分利用“激光诱导部分石墨化—氧化去除—功能化图案形成”这一思路, 结合分子动力学模拟等手段, 加深对激光工艺参数影响金刚石石墨化机理的理解, 从而精确地利用激光束对金刚石表面进行加工, 得到精度高、可控性好的功能图案, 拓宽金刚石在集成电路领域的应用;

(2) 针对抛光或压痕实验中金刚石材料出现的相变行为, 今后可以通过调整压力大小、调整摩擦角度多次进行实验, 以得出应力与石墨层的分布和厚度的关系以及规律, 从而更好地利用石墨化降低加工难度; 此外, 针对抛光过程中使用到的不同金属对金刚石石墨化的催化作用强弱差异问题, 尽管已有研究对此展开了讨论, 但讨论的金属催化剂种类有限, 且多数工作是利用模拟计算的方法进行研究的, 实验数据较少, 因此, 还可以结合上述几种加工方式, 继续研究催化剂对金刚石石墨化的影响。

(3) 等离子体刻蚀是另一大加工金刚石的方法, 且有较多研究发现等离子体刻蚀金刚石的过程中也会出现相变, 但相变所产生的结构并不清楚, 只能确定为 sp^2 或 sp^1 结构, 可能以石墨的形式存在, 也可能以非晶碳的形式存在。因此, 刻蚀用等离子体诱导金刚石相变的研究需要继续进行。此外, 分子动力学方法在解释加工过程中微观机理时具有很大的优势, 充分利用分子动力学的模拟方法, 可以更好地描述等离子体刻蚀过程中的化学反应, 从而结合实验结果, 开发出更有效的金刚石加工方法。

参考文献 References

- [1] 袁崧, 郭晓光, 金洙吉, 等. 表面技术[J], 2020, 49(4): 11–22.
YUAN S, GUO X G, JIN Z J, *et al.* Surface Technology[J], 2020, 49(4): 11–22.
- [2] JAN I, JOHAN H, ERIK J, *et al.* Science[J], 2002, 297(5587): 1670–1672.
- [3] WORT C J H, BALMER R S. Materials Today[J], 2008, 11: 22–28.
- [4] HITOSHI U. Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2018, 78: 147–156.
- [5] 魏超, 马玉平, 韩源, 等. 激光与光电子学进展[J], 2019, 56(19): 1–19.
WEI C, MA Y P, HAN Y, *et al.* Laser and Optoelectronics Progress[J], 2019, 56(19): 1–19.
- [6] ASHIKKALIEVA K K, KONONENKO T V, KONOV V I. Optics and Laser Technology[J], 2018, 107: 204–209.
- [7] HARUNA H, HIROFUM H, SOUTA M, *et al.* Diamond and Related Materials[J], 2019, 96: 126–133.
- [8] 马玉平, 魏超, 张遥, 等. 中国表面工程[J], 2019, 32(3): 1–10.
MA Y P, WEI C, ZHANG Y, *et al.* China Surface Engineering[J], 2019, 32(3): 1–10.
- [9] WANG C C, SONG X, SHEN X T, *et al.* Computational Materials Science[J], 2020, 184(109862): 1–10.
- [10] REVATI R, KALPATARU P, NIRANJAN K, *et al.* Scientific Reports[J], 2018, 8(283): 1–18.
- [11] ZHANG X Y, SCHNEIDER R, MULLER E, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2014, 115(063508): 1–6.
- [12] 闫雄博. CVD 金刚石自支撑膜的高温石墨化行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
YAN X B. Graphitization Behavior of CVD Free-Standing Diamond Films at High Temperature[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [13] ALESSANDRO D V, GIULIA G, ANDREW C, *et al.* Nature[J], 1996, 379(6565): 523–526.
- [14] SILVEIRA M, BECUCCI M, CASTELLUCCI E, *et al.* Diamond and Related Materials[J], 1993, 2(9): 1257–1262.
- [15] CHEN Z C, SUBHASH G, TULENKO J S. Journal of Nuclear Materials[J], 2016, 475: 1–5.
- [16] HICKEY D P, JONES K S, ELLIMAN R G. Diamond and Related Materials[J], 2009, 18(11): 1353–1359.
- [17] PHINNEY F S. Science[J], 1954, 120(3114): 393–394.
- [18] SEAL M. Nature[J], 1960, 185(4712): 522–523.
- [19] HOWES V R. Proceedings of the Physical Society[J], 1962, 80(3): 648–662.
- [20] KOMLENOK M S, KONONENKO V V, RALCHENKO V G, *et al.* Physics Procedia[J], 2011, 12: 37–45.
- [21] KONONENKO V V, GOLOLOBOV V M, KONONENKO T V, *et al.* Laser Physics Letters[J], 2014, 12(1): 016101.
- [22] KONONENKO V V, GOLOLOBOV V M, KONOV V I. Applied Physics A[J], 2016, 122(258): 1–7.
- [23] KONONENKO V V, KONONENKO T V, PIMENOV S M, *et al.* Quantum Electronics[J], 2005, 35(3): 252–256.
- [24] KONONENKO V V, KONONENKO T V, PIMENOV S M, *et al.* Laser Processing of Advanced Materials and Laser Microtechnologies[J], 2003, 5121: 259–270.
- [25] MOUHAMADALI F, EQUIS S, SAEIDI F, *et al.* Optics and Lasers in Engineering[J], 2020, 126(105917): 1–12.
- [26] KONONENKO T V, MEIER M, KOMLENOK M S, *et al.* Applied Physics A[J], 2008, 90(4): 645–651.
- [27] GREGORY E, KONSTANTINS J, KONRAD W. Precision Engineering[J], 2015, 39: 16–24.

- [28] CHICHKOV B N, MOMMA C, NOLTE S, *et al.* Applied Physics A [J], 1996, 63(2): 109–115.
- [29] 陈根余, 朱智超, 殷超, 等. 中国激光[J], 2019, 46(4): 1–8.
CHEN G Y, ZHU Z C, YIN J, *et al.* Chinese Journal of Lasers[J], 2019, 46(4): 1–8.
- [30] 杨焯. 单晶金刚石刀具表面微纳结构的飞秒激光加工与减磨机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
YANG Y. Anti-Wear Mechanism and Cutting Performance of Single Crystal Diamond Tool with Micro/Nano Texture Processed by Femtosecond Laser[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [31] GIROLAMI M, BELLUCCI A, CALVANI P, *et al.* Applied Physics A[J], 2014, 117(1): 143–147.
- [32] JESCHKE H O, GARCIA M E, BENNEMANN K H. Applied Physics A[J], 1999, 69: S49–S53.
- [33] JESCHKE H O, GARCIA M E, BENNEMANN K H. Physical Review B[J], 1999, 60(6): R3701–R3704.
- [34] GREGORY E, KONRAD W. Physics Procedia [J], 2014, 56: 951–962.
- [35] 赵万芹, 梅雪松, 王文君. 红外与激光工程[J], 2019, 48(1): 0106008.
ZHAO W Q, MEI X S, WANG W J. Infrared and Laser Engineering [J], 2019, 48(1): 0106008.
- [36] GRILLO S E, FIELD J E. Journal of Physics D: Applied Physics [J], 1997, 30(2): 202–209.
- [37] RABBANI F. Surface and Coatings Technology[J], 2004, 184: 194–207.
- [38] ROMERO P A, PASTEWKA L, VON LAUTZ J, *et al.* Friction[J], 2014, 2(2): 193–208.
- [39] MORAS G, KLEMENZ A, REICHENBACH T, *et al.* Physical Review Materials[J], 2018, 2(083601): 1–6.
- [40] QING J, PANTEA C, HUANG J, *et al.* Carbon[J], 2004, 42(12/13): 2691–2697.
- [41] CHEN Y, ZHANG L C, ARSECULARATNE, *et al.* International Journal of Machine Tools and Manufacture [J], 2007, 47: 1615–1624.
- [42] de BARROS BOUCHET M I, MATTA C, VACHER B, *et al.* Carbon[J], 2015, 87: 317–329.
- [43] JIN T Y, MA M D, LI B Z, *et al.* Carbon[J], 2020, 161: 1–6.
- [44] CHENG X, ZONG W J. Diamond and Related Materials[J], 2018, 90: 7–17.
- [45] PANDA K, RANI R, KUMAR N, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(17B): 23418–23422.
- [46] KUWAHARA T, MORAS G, MOSELER M. Physical Review Letters [J], 2017, 119(096101): 1–6.
- [47] PASTEWKA L, MOSER S, GUMBSCH P, *et al.* Nature Materials [J], 2011, 10: 34–38.
- [48] LIU H Z, ZONG W J, CHENG X. Computational Materials Science [J], 2021, 186(110069): 1–9.
- [49] YIN M T, COHEN M L. Physical Review Letters [J], 1983, 50(25): 2006–2009.
- [50] GOGOTSI Y G, KAILER A, NICKEL K G. Journal of Applied Physics[J], 1997, 84(3): 1299–1304.
- [51] GOGOTSI Y G, KAILER A, NICKEL K G. Nature[J], 1999, 401(6754): 663–664.
- [52] PANTEA C, QIAN J, VORONIN G A, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2002, 91(4): 1957–1962.
- [53] NARULKAR R, BUKKAPATNAM S, RAFF L M, *et al.* Computational Materials Science[J], 2009, 45: 358–366.
- [54] MA X L, SHI L P, HE X D, *et al.* Carbon[J], 2018, 133: 69–76.
- [55] 石川忠夫, 吉泽四郎, 黄承远. 国外轻金属[J], 1965(3): 34–37.
ISHIKAWA C, YOSHIKAWA S, HUANG C Y. Light Metal [J], 1965(3): 34–37.
- [56] COOIL S P, WELLS J W, HU D, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2015, 107(181603): 1–5.
- [57] UEDA K, AICHI S, ASANO H. Diamond and Related Materials[J], 2015, 63: 148–152.
- [58] CUI Z P, LI G, ZONG W J. Diamond and Related Materials[J], 2019, 95: 141–153.
- [59] BERMAN D, DESHMUKH S A, NARAYANAN B, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7(12099): 1–8.
- [60] 邓福铭. 高压物理学报[J], 2001, 15(3): 235–240.
DENG F M. Chinese Journal of High Pressure Physics[J], 2001, 15(3): 235–240.
- [61] COOIL P, SONG F, WILLIAMS G T, *et al.* Carbon[J], 2012, 50(8): 5099–5105.
- [62] 郭晓光, 翟昌恒, 金洙吉, 等. 机械工程学报[J], 2015, 51(17): 162–168.
GUO X G, ZHAI C H, JIN Z J, *et al.* Journal of Mechanical Engineering[J], 2015, 51(17): 162–168.
- [63] 郭晓光, 刘涛, 翟昌恒, 等. 机械工程学报[J], 2016, 52(20): 23–29.
GUO X G, LIU T, ZHAI C H, *et al.* Journal of Mechanical Engineering[J], 2016, 52(20): 23–29.
- [64] YUAN S, GUO X G, HUANG J X, *et al.* Diamond and Related Materials[J], 2019, 100: 107528.
- [65] JOHNSON O. Journal of Catalysis[J], 1973, 28(3): 503–505.

(编辑 吴 锐)