

放电电压形式对空心阴极甲烷放电等离子体组分及离子能量的影响研究

连张翔, 安政杰, 罗煌锦, 李烨, 赵军平, 张乔根

(西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了优化空心阴极结构中有有机气体放电制备类金刚石薄膜的放电电压形式, 掌握放电等离子体组分及能量特性, 采用直流和重复频率脉冲两种外施电压形式, 运用发射光谱诊断法结合数值仿真研究了不同放电电压形式下空心阴极甲烷放电等离子体组分特性。研究结果显示, 放电平均电流接近时, 直流电压作用下的甲烷分子解离程度比重复频率脉冲电压作用下更高。升高直流电压或脉冲电压幅值, 增加脉冲宽度, 提高脉冲频率, 均可促进甲烷分子解离。不同放电电压形式下甲烷放电等离子体中的单碳离子比例差异较大, 重复频率脉冲电压作用下, 放电等离子体未充分发展, 且电子能量更高, 利于单碳离子的生成, 使单碳离子比例更高。同时, 利用减速电场法获得了不同放电电压形式下到达基底的离子能量分布情况, 发现重复频率脉冲电压作用下的离子能量更高, 并呈双峰分布, 直流电压作用下离子能量呈单峰分布。离子能量与外施直流电压或脉冲电压幅值呈正相关性。

关键词: 类金刚石薄膜; 放电电压形式; 甲烷分子解离程度; 单碳离子比例; 离子能量分布

中图分类号: TN305.8 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202305017 **文章编号:** 0253-987X(2023)05-0171-11

Influence of Discharge Voltage Form on Composition and Ion Energy of Methane Discharge Plasma in Hollow Cathode

LIAN Zhangxiang, AN Zhengjie, LUO Huangjin, LI Ye, ZHAO Junping, ZHANG Qiaogen

(School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This paper is compiled with a view to optimize the discharge voltage form of diamond-like carbon film prepared by organic gas discharge in a hollow cathode structure, and to understand the discharge plasma composition and energy characteristics. This paper examines the characteristics of hollow cathode methane discharge plasma under different discharge voltage forms (DC voltage and repetition frequency pulse voltage) through emission spectroscopy diagnosis and numerical simulation. The results show that when the average discharge current is close, the dissociation degree of methane molecules under DC voltage is higher than that under repetition frequency pulse voltage. The dissociation of methane molecules can be promoted by increasing the DC voltage or pulse voltage amplitude, the pulse width and the pulse frequency. The proportion of single carbon ions in methane discharge plasma varies greatly under different discharge voltage forms. The discharge plasma is not fully developed and its electron energy is higher under repeti-

tion frequency pulse voltage, which is conducive to the generation of single carbon ions and makes the proportion of single carbon ions higher. The energy distribution of ions reaching the substrate under different discharge voltage forms is obtained by the deceleration electric field method. It is found that the ion energy under repetition frequency pulse voltage is higher and shows a bimodal distribution while the ion energy under DC voltage presents a unimodal distribution. The ion energy is positively correlated with the applied DC voltage or pulse voltage amplitude.

Keywords: diamond-like carbon film; discharge voltage form; dissociation degree of methane molecules; proportion of single carbon ions; ion energy distribution

类金刚石(DLC)薄膜是一种物理化学性质介于金刚石和石墨之间的硬质碳膜,具有硬度高、导热性能好、摩擦系数小、红外光区透明、化学惰性和生物相容性良好等特性,在真空微电子学、摩擦学、光学、声学、医学等领域有巨大的应用潜力^[1-3]。

目前,等离子体增强化学气相沉积(PECVD)是制备 DLC 薄膜的重要方法,甲烷是主要的碳源气体^[4-6]。实践表明,在几帕到数十帕的低气压下,可制得质量较好的 DLC 薄膜,但低气压条件不易产生高密度的等离子体,影响制备效率^[7-8]。PECVD 制备 DLC 薄膜采用的放电形式包括直流辉光放电等离子体沉积、磁场增强型等离子体沉积(MFEP)和等离子体源离子注入法(PSII)等。直流辉光放电制备 DLC 薄膜操作和实验设计上比较简单,可在大面积的基底上沉积 DLC 薄膜,但沉积速率较慢,得到的薄膜性能较差;磁场增强型等离子体沉积制得的薄膜均匀性较好,但不能在带有磁性的基底上沉积 DLC 薄膜,且实验设备技术上要求较高;等离子体源离子注入法制备 DLC 薄膜时离子组分与能量容易控制,可制得质量较好的 DLC 薄膜,但需同时加磁场和电场,实验设备复杂且成本高,实现工业化难度较大^[9]。空心阴极放电中的阴极为空腔状,一定条件下,负辉区会在阴极孔内互相重合,电离和激发速率明显提高,形成空心阴极效应(HCE),可在低气压下产生高密度等离子体,提高 PECVD 的制备效率,放电结构简单,成本较低,且可在各种基底表面沉积薄膜,并可通过改变放电条件和施加偏压调控等离子体组分和离子能量从而对薄膜特性进行调控^[10-12]。

李世超、Iwamoto 等学者分别利用直流电压和重复频率脉冲电压作用下的空心阴极放电在不锈钢管内表面制备了 DLC 薄膜^[13-14]。放电电压形式显著影响着薄膜结构与性能,相较重复频率脉冲电压,直流电压作用下制得 DLC 薄膜的 sp^3/sp^2 杂化键比率明显更高^[13-15]。Laumer 等学者分别在直流电

压和重复频率脉冲电压作用下,研究了放电电压、沉积时间等放电条件对薄膜结构与性能的影响,发现不同放电条件下制得的薄膜在氢含量、 sp^3/sp^2 杂化键比率和表面形貌等方面均存在差异。直流电压作用下,放电电压增大,薄膜氢含量和 sp^3/sp^2 杂化键比率均减小,薄膜厚度增大;沉积时间增长, sp^3/sp^2 杂化键比率减小,薄膜厚度增大。重复频率脉冲电压作用下,放电电压增大,薄膜氢含量减小, sp^3/sp^2 杂化键比率呈现先增大后减小的变化,薄膜厚度增大;沉积时间增长, sp^3/sp^2 杂化键比率增大,薄膜厚度增大^[16-19]。由此可见,在不同放电电压形式下放电条件的影响也存在差异。Fauroux 等学者的研究指出,在 PECVD 中,决定薄膜结构与性能的是放电等离子体的组分及离子能量,放电条件通过影响放电等离子体的组分及离子能量,进而影响薄膜结构与性能^[20-21]。Robertson 认为,甲烷分子解离程度影响着薄膜的氢含量,单碳离子作为金刚石相生长的前驱物,其比例影响着薄膜的 sp^3/sp^2 杂化键比率^[22],离子能量对薄膜形貌和 sp^3/sp^2 杂化键比率等均有影响。Lifshitz 等学者使用能量为 30~300 eV 的 C^+ 离子在硅基上沉积获得了性质接近于金刚石的 DLC 薄膜,发现能量过低或过高,薄膜均会出现石墨化^[23]。

不同放电电压形式下的空心阴极甲烷放电,由于放电条件和放电发展过程的不同,会造成等离子体组分及离子能量等特性存在差异,对制备 DLC 薄膜的特性也会产生不同的影响。

因此,本文采用直流和重复频率脉冲两种外施电压形式,通过发射光谱诊断、数值模拟以及减速电场测量离子能量等方式,对不同放电电压形式下的空心阴极甲烷放电等离子体的组分与离子能量展开研究,以获得放电电压形式及参数对等离子体特性的作用机制及影响规律。

1 实验装置

实验装置包括放电实验平台和离子能量诊断平

粒子流密度输运方程为

$$\mathbf{\Gamma}_j = \alpha \mu_j n_j \mathbf{E} - D_j \nabla n_j \quad (5)$$

式中: D_j 和 μ_j 分别为粒子的扩散和迁移系数。

电子能量密度输运方程为

$$\mathbf{\Gamma}_{e_e} = -\frac{5}{3} \mu_e n_e \epsilon_e \mathbf{E} - \frac{5}{3} D_e \nabla (n_e \epsilon_e) \quad (6)$$

泊松方程为

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{q_e (n_p - n_e - n_n)}{\epsilon} \quad (7)$$

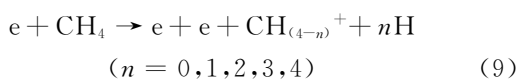
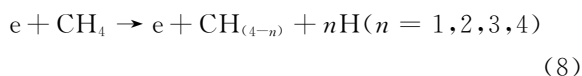
式中: φ 为电势; ϵ 为介电常数; q_e 为基本电荷常数; n_p 为正电荷密度; n_e 为电子密度; n_n 为负离子所带电荷密度。

本文建立的甲烷等离子体物理化学反应体系包含如下粒子: e 、 CH_4 、 CH_5^+ 、 CH_4^+ 、 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 CH^+ 、 C^+ 、 C_2H_2^+ 、 C_2H_4^+ 、 C_2H_5^+ 、 C_2H_6^+ 、 H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ 、 C 、 CH 、 CH_2 、 CH_3 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 H 和 H_2 [28-32]。甲烷放电等离子体可被视为正电性,因此并未考虑负离子。甲烷的碳氢比较低,气压也较低,加之空心阴极放电强度较高,反应中含两个碳原子以上的粒子很少,因此反应体系中不予考虑 [30-31]。甲烷的激发态在放电空间存在时间极短,在模型中可将基态和激发态的甲烷视为一种粒子 [32]。反应体系包括电子参与的反应,其反应速率系数由碰撞截面计算,碰撞截面数据来自 Lxcat 数据库 [33]; 正离子与中性粒子、中性粒子之间的反应,其反应速率系数来自文献 [28-32]; 表面反应相关参数取自文献并进行了一定的简化 [28-31]。

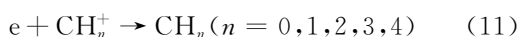
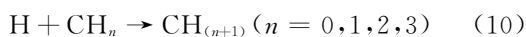
3 结果与讨论

3.1 放电电压形式对甲烷分子解离程度的影响

甲烷放电等离子体中甲烷分子的解离过程主要是一个与电子碰撞后脱氢形成自由基和离子的过程 [34], 如下式所示



与解离过程对应的是自由基和离子与活性氢原子或电子重新结合的复合过程,如下式所示



解离过程中,每多脱去一个氢或一个电子都会更加困难。甲烷分子解离程度反映各产物的比例,可用来反映等离子体组分的变化。甲烷分子解离程度越

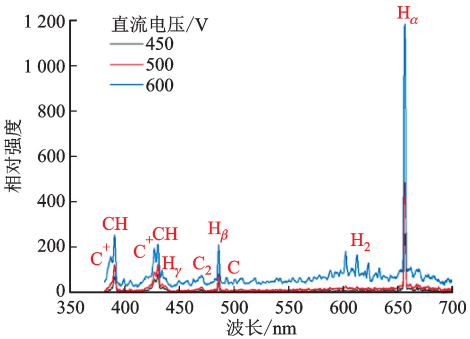
高,含碳离子中的氢原子越少,薄膜氢含量越低 [22]。

发射光谱可根据特定波长的谱线推断等离子体中的组分,不同激发态粒子发射光谱的辐射强度变化反映了激发态粒子数密度变化,可反映等离子体的内部状态。因此本文选用发射光谱法研究不同放电电压形式下的甲烷分子解离程度。

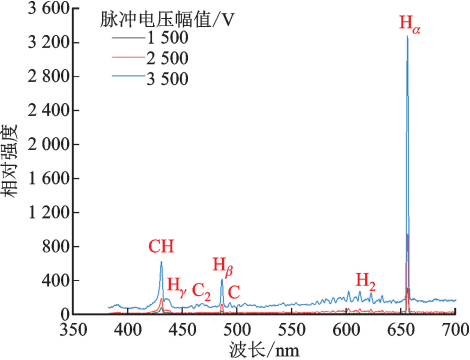
实验过程中,气压较低时,放电强度不足,沉积速率较慢;气压过高时,离子在碰撞中损失大量能量,离子能量较低,综合考虑,本文选择 12 Pa 的气压条件。外施直流电压下,电离过程持续进行,提高外施电压会促进电子碰撞电离使等离子体密度升高,造成空间电荷积聚从而引发间歇式的强放电过程,使放电等离子体呈现不稳定的状态。本文放电结构在外施直流电压超过 800 V 时会开始产生不稳定的间歇式放电;重复频率脉冲电压下,由于单次脉冲电压作用时间短,因此需要更高的电压幅度来产生放电,本文放电结构中脉冲电压幅值在 1 500 V 以上时可产生稳定的放电过程。脉冲之间的间隔时间内放电等离子体以消散和复合过程为主,空间电荷在此过程中有较大幅度的削弱,对放电过程的影响降低,从而使放电更为稳定。为了探索不同放电电压形式对等离子体特性的影响,本文选取直流和重复频率脉冲电压下放电平均电流接近的 3 种情况对放电等离子体的特性进行了研究,放电平均电流分别为 40、65 和 110 mA,对应外施直流电压分别为 450、500 和 600 V,重复频率脉冲电压参数为脉冲宽度 7 μs ,脉冲频率 1 000 Hz,脉冲电压幅值分别为 1 500、2 500 和 3 500 V。

实验诊断了直流和脉冲电压形式下的发射光谱,如图 3 所示。参考 NIST(美国国家标准与技术研究院)光谱数据库 [35] 和文献 [36] 中的激发态粒子谱线波长数据,可确定的激发态粒子包括激发态氢原子: H_α (656.3 nm)、 H_β (486.1 nm)、 H_γ (434.2 nm); 激发态含碳粒子: CH (390.8 nm)、 CH (431.0 nm)、 C (492.9 nm)、 C_2 (471.1 nm)、 C^+ (387.2 nm)、 C^+ (427.1 nm); 激发态氢分子 H_2 (Fulcher 谱带 600~640 nm)。

与直流电压作用下的发射光谱图对比,重复频率脉冲电压作用下,波长为 390.8 nm 的激发态 CH 粒子,以及波长为 387.2 nm 和 427.1 nm 处的激发态 C^+ 谱线均明显削弱。参考甲烷分子的解离过程, C^+ 代表着甲烷分子最高的解离程度,因此,重复频率脉冲电压作用下的甲烷分子解离程度比直流电压作用下更低。



(a)直流电压作用

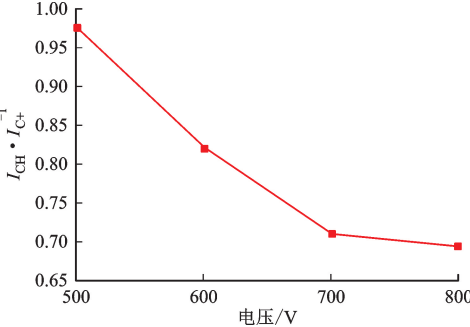


(b)重复频率脉冲电压作用

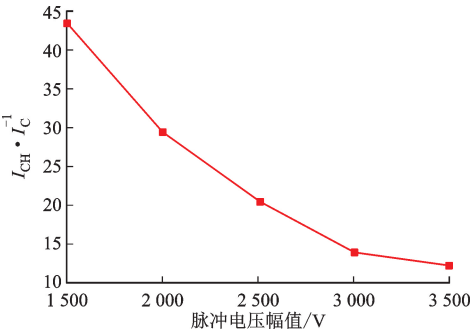
图 3 不同放电电压形式下的发射光谱图

Fig. 3 Emission spectra under different discharge voltage forms

两种放电电压形式的主要区别在于重复频率脉冲的电压幅值更高,但电压作用时间短。本文测量了不同电压或脉冲电压幅值下的发射光谱图,图 4(a)为不同直流电压作用下,激发态 CH 粒子(波长 431.0 nm)和激发态 C⁺ 离子(波长 427.1 nm)谱线强度比值的变化情况,图 4(b)为不同脉冲电压幅值的重复频率脉冲电压作用下,激发态 CH 粒子(波长 431.0 nm)和激发态 C 原子(波长 492.9 nm)谱线强度比值的变化情况。C⁺ 离子和 C 原子代表比 CH 粒子更高的解离程度,两种粒子谱线强度比值的变化反映了两种粒子数密度变化,可反映甲烷分子解离程度的变化。



(a)直流电压作用



(b)重复频率脉冲电压作用

图 4 不同直流电压或脉冲电压幅值下激发态粒子谱线强度比值

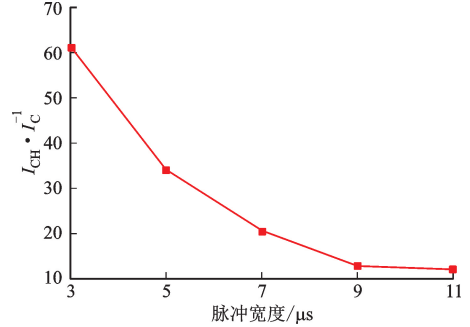
Fig. 4 The ratio of the spectral line intensity of excited state particles under different DC voltages or pulse voltage amplitudes

升高直流电压或脉冲电压幅值,激发态 C⁺ 离子或激发态 C 原子含量均升高,甲烷分子解离程度提高,这是因为更高的电压幅值可产生更强的电场,电子在电场中获得能量,促进甲烷分子解离。

电压作用时间可通过改变脉冲宽度或脉冲频率来实现。图 5 为脉冲电压幅值 2 500 V 不变,分别改变脉冲频率和脉冲宽度,得到的激发态 CH 粒子(波长 431.0 nm)和激发态 C 原子(波长 492.9 nm)谱线强度比值的变化情况。

相较于激发态 CH 粒子,增加脉冲宽度,提高脉冲频率,激发态 C 原子含量均升高,甲烷分子解离程度提高。甲烷分子解离程度由解离过程和复合过程共同决定,有电压作用时,电子可从电场中获得能量。解离过程占主导;没有电压作用时,电子能量低,解离过程发展不充分,复合过程占主导。延长电压作用时间,解离过程得到促进,甲烷分子解离程度提高。

重复频率脉冲电压作用时间明显比直流电压作用时间短,甲烷分子解离程度降低,含碳离子中的氢原子会增加。因此,重复频率脉冲电压作用下制备薄膜的氢含量理论上会比直流电压作用下更高。



(a)改变脉冲宽度

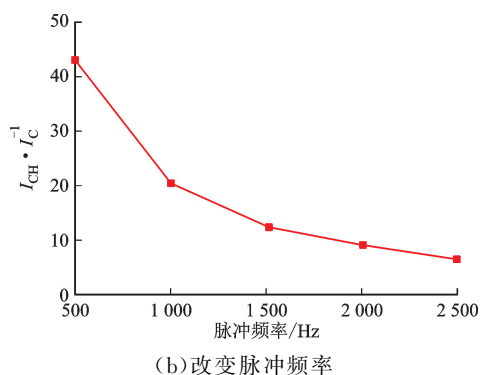


图 5 不同电压作用时间下激发态 CH 粒子和激发态 C 原子谱线强度比值

Fig. 5 Ratios of spectral line intensities of excited CH particles and excited C atoms under different voltages action time

3.2 放电电压形式对单碳离子比例的影响

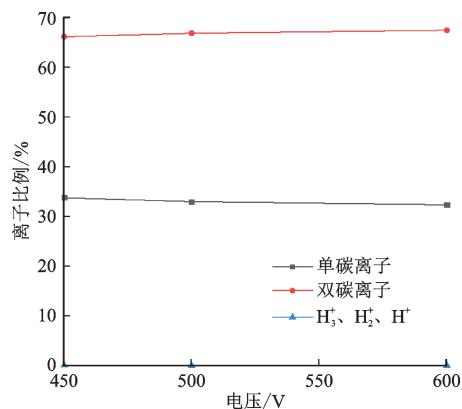
PECVD 制备 DLC 薄膜过程中,离子能够在电场或磁场的作用下获得能量。单碳离子(只含一个碳原子的离子)是金刚石相生长的前驱物,多碳离子则更有利于非金刚石相的生长^[22]。单碳离子比例直接反映了甲烷放电等离子体组分的变化,影响着最终沉积产物的性质。

发射光谱法可诊断空心阴极甲烷放电等离子体中的激发态粒子,但对于等离子体中含量更多的基态和亚稳态粒子,由于缺少特征辐射谱线,仅依靠发射光谱法很难分析放电等离子体中的单碳离子比例特性。本文根据放电腔结构和放电条件建立数值模型,仿真研究了实验条件下空心阴极甲烷放电等离子体,分析了放电电压形式对单碳离子比例的影响。通过仿真计算获得的等离子体中组分包括碳氢粒子、碳粒子和氢粒子,与发射光谱实验结果比较一致,仿真计算所获得直流电压作用下的放电电流为百毫安数量级,重复频率脉冲电压作用下,脉冲阶段的放电电流为安培级,与实验中放电电流特性吻合。

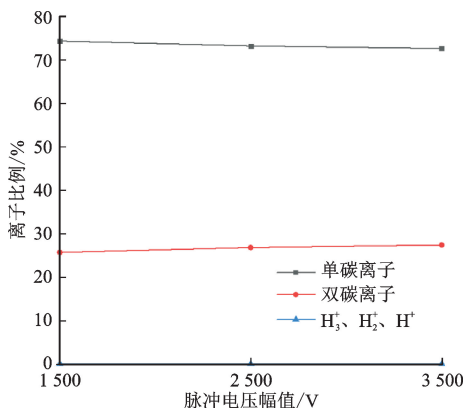
甲烷放电等离子体中的单碳离子为 CH_5^+ 、 CH_4^+ 、 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 CH^+ 和 C^+ 。仿真结果显示,重复频率脉冲电压作用下,电子密度峰值在脉冲末尾取得最大值,直流电压作用下,电子密度峰值则在放电 10 ms 左右,可认为这两个时刻的空心阴极效应达到最强,依然选择 3.1 节的 3 种放电条件,在空心阴极效应最强时,对放电空间内各离子密度域积分,得到不同放电电压形式下的各类离子比例。

图 6(a)为不同直流电压下的各类离子比例变化情况。图 6(b)为不同脉冲电压幅值下的各类离

子比例变化情况。



(a) 直流电压作用



(b) 重复频率脉冲电压作用

图 6 不同直流电压或脉冲电压幅值下各类离子比例变化
Fig. 6 Changes in the proportion of various ions under different DC voltages or pulse voltage amplitudes

比较两种放电电压形式,重复频率脉冲电压作用下,单碳离子比例在 70% 以上,明显高于直流电压作用下的单碳离子比例。对比主要离子种类,脉冲电压幅值为 1 500 V 的重复频率脉冲电压作用下,主要离子依次为 CH_5^+ 、 $C_2H_5^+$ 、 CH_4^+ 和 CH_3^+ ,占比依次为 67.10%、25.60%、5.02%和 2.26%;电源电压为 450 V 的直流电压作用下,主要离子依次为 $C_2H_4^+$ 、 CH_5^+ 、 $C_2H_5^+$ 、 CH_4^+ 、 CH_3^+ 和 $C_2H_6^+$,占比依次为 37.80%、29.70%、26.5%、2.73%、1.30%和 1.21%。由图 6(a)和图 6(b)还可以发现,电压幅值对单碳离子比例影响较小。

图 7 为直流电压作用下,不同时刻放电空间内电子密度峰值和单碳离子比例的变化情况。

放电进行到微秒时刻,负辉区已在阴极孔内重叠,出现空心阴极效应;之后随着放电的发展,空心阴极效应不断增强,电子密度峰值进一步提高,在 10 ms 之后电子密度峰值取得最大值,不同时刻的电子密度分布情况如图 8 所示。

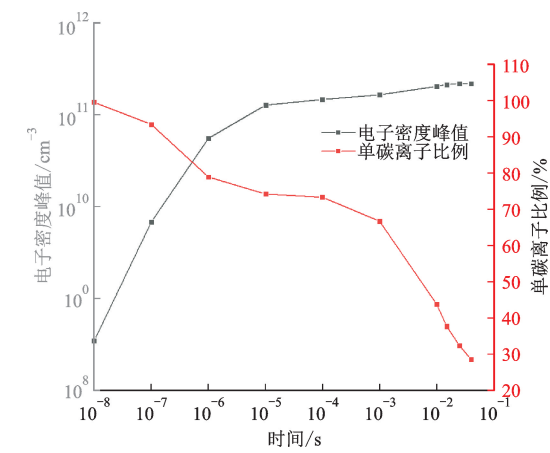


图 7 不同时刻放电空间内电子密度峰值和单碳离子比例
Fig. 7 Peak electron density and ratio of single carbon ions in the discharge space at different times

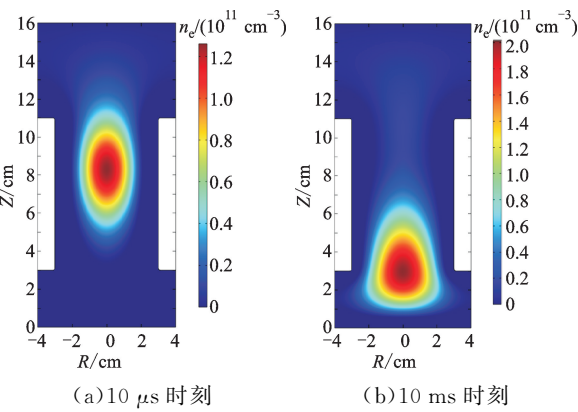


图 8 不同时刻的电子密度分布
Fig. 8 Electron density distribution at different times

随着放电的发展,单碳离子比例不断下降。单碳离子的产生途径主要是电子与甲烷分子发生碰撞电离,生成的单碳离子与甲烷分子继续结合可生成双碳离子。例如, CH_4^+ 离子的主要生成反应是电子与甲烷分子碰撞电离生成电子和 CH_4^+ 离子,主要消耗反应则是与甲烷分子结合。图 9 为 $10\ \mu\text{s}$ 时刻 CH_4^+ 离子主要生成反应 $\text{e} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{e} + \text{e} + \text{CH}_4^+$ 的反应速率分布情况。

对照电子密度分布情况,该反应主要在负辉区内发生。图 10 为不同时刻负辉区中心处电子能量和该反应的反应速率变化情况。可以看出,随着放电的发展,负辉区内等离子体密度提高,空心阴极效应增强,电子在碰撞中能量不断损失,电子能量下降, CH_4^+ 离子主要生成反应 $\text{e} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{e} + \text{e} + \text{CH}_4^+$ 的反应速率不断下降, CH_4^+ 离子来路受阻。但 CH_4^+ 离子的消耗反应与电子能量无关,放电等离子

体不断发展, CH_4^+ 离子与甲烷分子结合最终生成双碳离子,导致 CH_4^+ 离子比例下降。

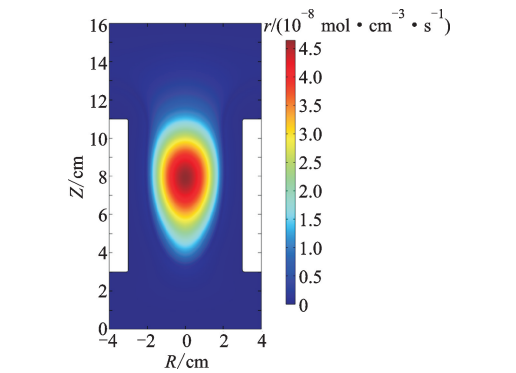


图 9 $10\ \mu\text{s}$ 时刻 CH_4^+ 主要生成反应的反应速率分布情况
Fig. 9 Reaction rate distribution of the main generation reaction of CH_4^+ at $10\ \mu\text{s}$

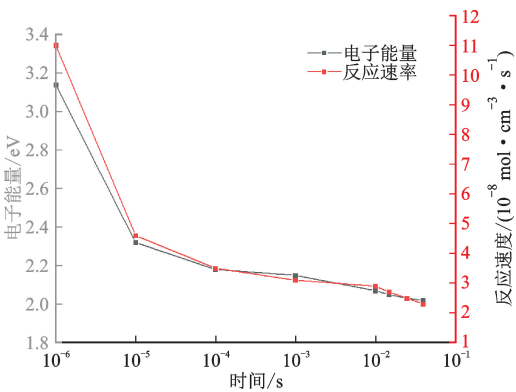
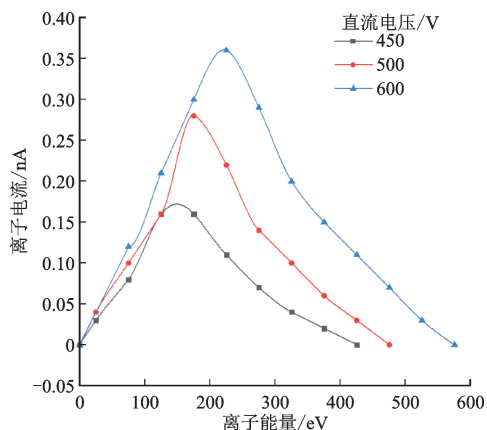


图 10 不同时刻负辉区中心处电子能量和 CH_4^+ 主要生成反应的反应速率变化
Fig. 10 Variation of the electron energy and the reaction rate of the main generation reaction of CH_4^+ at the center of the negative glow region at different times

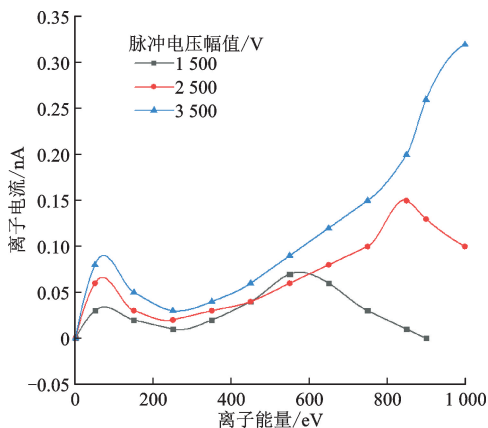
空心阴极效应最强时,直流电压为 450、500、600 V 时,负辉区中心处的电子能量依次为 2.09、2.07 和 2.03 eV;脉冲电压幅值为 1 500、2 500 和 3 500 V 时,负辉区中心处的电子能量依次为 2.29、2.16 和 2.12 eV。重复频率脉冲电压作用下,电压作用时间短,放电等离子体未充分发展,单碳离子向双碳离子的转化未充分进行,且电子能量更高,利于单碳离子的生成,单碳离子比例更高。因此,重复频率脉冲电压作用下的空心阴极放电理论上可用于制备 sp^3/sp^2 杂化键比率较高的薄膜。

3.3 放电电压形式对离子能量分布的影响
本文采用减速电场法测量获得了不同放电电压形式下到达基底的离子能量分布情况。图 11(a)为

直流电压作用下到达基底的离子能量分布情况,图 11(b)为重复频率脉冲电压作用下,到达基底的离子能量分布情况。



(a) 直流电压作用



(b) 重复频率脉冲电压作用

图 11 不同直流电压或脉冲电压幅值下到达基底的离子能量分布

Fig. 11 Energy distribution of ions reaching the substrate at different DC voltages or pulse voltage amplitudes

直流电压作用下,到达基底的离子能量呈现单峰分布。电压升高,离子电流最大对应的能量区间上移,离子能量升高,且不同能量区间的离子电流也呈增大趋势,离子通量增大。

重复频率脉冲电压作用下,到达基底的离子能量呈双峰分布,如脉冲电压幅值为 1 500 V 时,离子能量分布在 0~100 eV 和 500~600 eV 出现双峰。脉冲电压幅值升高,离子电流最大对应的能量区间上移,离子能量增大,且不同能量区间的离子电流也呈增大趋势,离子通量增大。

由于皮安表输出直流电压幅值的限制,图 11(b)中给出能量小于 1 000 eV 的离子电流能谱,能量超过 1 000 eV 的离子产生的电流可由未施加减速电压时所测得的离子总电流减去能量在 1 000 eV 以

下的离子产生的电流获得,脉冲电压幅值为 1 500、2 500 和 3 500 V 时,能量超过 1 000 eV 的离子产生的电流占总电流的比例较小,依次约为 0%、6.3% 和 14.8%。

直流和重复频率脉冲两种电压形式的主要区别在于直流电压为持续作用过程而重复频率脉冲电压为间歇作用。放电等离子体中的离子获取能量主要有两种路径:一是鞘层电场作用下的迁移,二是由浓度梯度引起的扩散。直流电压下,外施电压持续作用,离子可同时通过迁移和扩散获取能量,能量获取途径固定,呈单峰分布;重复频率脉冲电压下,外施电压间歇作用,脉冲作用时,离子可同时通过迁移和扩散获取能量,对应离子能谱中的高能峰,而没有脉冲作用时,鞘层电场强度迅速下降,此时离子主要通过扩散过程获取能量,离子能量降低,对应离子能谱中的低能峰,最终呈现双峰分布。

图 12 所示为直流电压 45 V 时放电空间内的电势分布情况。由于基台和空心阴极均接地,因此基台也可视作阴极。放电进入空心阴极放电阶段后,负辉区中的压降很小,放电空间内的电势差集中在阴极位降区中。离子经阴极位降区中的电场加速,获得能量,到达基底表面。阴极位降区的压降,可近似为阴阳极电势差,即放电电压。

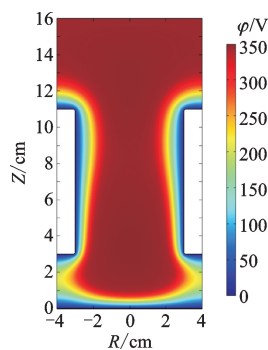


图 12 直流电压 450 V 时放电空间内的电势分布

Fig. 12 Potential distribution in the discharge space when the DC voltage is 450 V

实验测得直流电压 450、500 和 600 V 时对应的放电电压依次为 420、453 和 511 V,对应基台中心处阴极位降区的长度约为 0.8、0.75 和 0.65 cm,由此可估算阴极位降区中电场强度平均值依次为 525、604、786 V/cm;脉冲电压幅值 1 500、2 500 和 3 500 V 对应的放电电压依次为 960、1 213 和 1 360 V,对应基台中心处阴极位降区长度约为 0.36、0.33 和 0.3 cm,由此可估算阴极位降区中电场强度平均值

依次为2 667、3 676、4 533 V/cm。

由于各主要离子直径与甲烷分子差距不大,因此本文采用式(12)计算得到甲烷分子的平均自由程,近似为离子的平均自由程。

$$\bar{\lambda}_g = \frac{KT}{4\sqrt{2}\pi r^2 p} \quad (12)$$

式中: $\bar{\lambda}_g$ 为甲烷分子平均自由程; K 为玻尔兹曼常数; T 为温度,低气压下空心阴极甲烷放电等离子体仍属于低温等离子体,此处温度近似为室温; r 为甲烷分子半径; p 为气体压力。估算实验条件下离子的平均自由程约为0.01 cm。结合估算的阴极位降区中的电场强度平均值,可得一个平均自由程内一价正离子在电场中获得的能量:直流电压450、500和600 V时,离子获得的能量依次为5.3、6.1和7.9 eV;脉冲电压幅值1 500、2 500和3 500 V时,离子获得的能量依次为26.7、36.8和45.4 eV。重复频率脉冲电压作用下的放电电压更高,离子在一个平均自由程内可获得更高的能量,重复频率脉冲电压作用下的离子能量比直流电压作用下更高。提高直流电压或脉冲电压幅值,离子在一个平均自由程内也可获得更高的能量,离子能量增大。若所用基底或薄膜性能要求在高离子能量下沉积,外施电压可考虑选用重复频率脉冲电压。

4 结 论

本文采用直流和重复频率脉冲两种外施电压形式,通过实验诊断和数值模拟的方式,从放电等离子体组分及离子能量的角度,获得了放电电压形式及参数对空心阴极甲烷放电等离子体特性的影响规律。

组分方面,直流电压作用下,放电等离子体中主要离子依次为 $C_2H_4^+$ 、 CH_5^+ 、 $C_2H_5^+$ 、 CH_4^+ 、 CH_3^+ 和 $C_2H_6^+$,重复频率脉冲电压作用下,主要离子依次为 CH_5^+ 、 $C_2H_5^+$ 、 CH_4^+ 和 CH_3^+ 。重复频率脉冲电压作用下,由于电压作用时间短,甲烷分子解离过程发展不充分,解离程度比直流电压作用下低。升高直流电压或脉冲电压幅值,电子可在电场中获得更多的能量,促进解离过程;增加脉冲宽度或提高脉冲频率,可延长电压作用时间,也可促进甲烷解离。重复频率脉冲电压作用下,放电等离子体未充分发展,单碳离子向双碳离子的转化未充分进行,且电子能量更高,利于单碳离子生成,单碳离子比例更高,可达70%以上。

离子能量方面,重复频率脉冲电压作用下,阴极位降区内电场强度更强,离子可在电场加速下获得

更高的能量,离子能量呈双峰分布,直流电压作用下的离子能量则呈单峰分布。直流和脉冲电压下,离子能谱分布均受外施电压的影响,可通过外施电压形式和电压幅度对离子能谱进行调控。

参考文献:

- [1] ZHANG Shidong, YAN Mufu, YANG Yang, et al. Excellent mechanical, tribological and anti-corrosive performance of novel Ti-DLC nanocomposite thin films prepared via magnetron sputtering method [J]. Carbon, 2019, 151: 136-147.
- [2] DHANDAPANI V S, KANG K M, SEO K J, et al. Enhancement of tribological properties of DLC by incorporation of amorphous titanium using magnetron sputtering process [J]. Ceramics International, 2019, 45(9): 11971-11981.
- [3] 潘仡文, 杨冬, 刘红林. 化学液相沉积法制备碳/碳复合材料时的温度场研究 [J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(3): 309-312, 384.
PAN Yiwen, YANG Dong, LIU Honglin. Research on temperature field of kerosene when preparing carbon/carbon composites by chemical liquid deposition [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2008, 42(3): 309-312, 384.
- [4] ȚĂLU Ș, ABDOLGHADERI S, PINTO E P, et al. Advanced fractal analysis of nanoscale topography of Ag/DLC composite synthesized by RF-PECVD [J]. Surface Engineering, 2020, 36(7): 713-719.
- [5] MORENO-BÁRCENAS A, ALVARADO-OROZCO J M, CARMONA J M G, et al. Synergistic effect of plasma nitriding and bias voltage on the adhesion of diamond-like carbon coatings on M2 steel by PECVD [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 327-337.
- [6] 史永贵, 戴培赞, 杨建锋, 等. 物理气相传输(PVT)法生长碳化硅的晶体形态热应力分析 [J]. 西安交通大学学报, 2011, 45(1): 117-121.
SHI Yonggui, DAI Peiyun, YANG Jianfeng, et al. Thermal stress analysis of crystal morphology in growth of silicon carbide bulk crystal by PVT method [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2011, 45(1): 117-121.
- [7] SU Fenghua, CHEN Guofu, SUN Jianfang. Synthesis of hydrogenated DLC film by PECVD and its tribocorrosion behaviors under the lubricating condition of graphene oxide dispersed in water [J]. Tribology International, 2019, 130: 1-8.
- [8] KASIOROWSKI T, LIN J, SOARES P, et al. Microstructural and tribological characterization of DLC

- coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 389: 125615.
- [9] 熊文文, 何嵩, 郑淦生, 等. 用 RF-PECVD 法制备类金刚石薄膜 [J]. *材料研究学报*, 2021, 35(2): 154-160.
- XIONG Wenwen, HE Song, ZHENG Songsheng, et al. Preparation of diamond-like carbon films on top and bottom plates by RF-PECVD [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2021, 35(2): 154-160.
- [10] 赵立芬, 哈静, 王非凡, 等. 氧气空心阴极放电模拟 [J]. *物理学报*, 2022, 71(2): 189-200.
- ZHAO Lifen, HA Jing, WANG Feifan, et al. Simulation of hollow cathode discharge in oxygen [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(2): 189-200.
- [11] GOEBEL D M, BECATTI G, MIKELLIDES I G, et al. Plasma hollow cathodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(5): 050902.
- [12] KONG Linggang, ZHANG Minglan, WEI Xubing, et al. Observation of uniformity of diamond-like carbon coatings utilizing hollow cathode discharges inside metal tubes [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 123-131.
- [13] LI Shichao, HE Feng, GUO Qi, et al. Deposition of diamond-like carbon on inner surface by hollow cathode discharge [J]. *Plasma Science and Technology*, 2014, 16(1): 63.
- [14] IWAMOTO Y, TAKENAMI K, TAKAMURA R, et al. Preparation of DLC films on inner surfaces of metal tubes by nanopulse plasma CVD [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 380: 125062.
- [15] PILLACA E J D M, RAMÍREZ M A, GUTIERREZ BERNAL J M, et al. DLC deposition inside of a long tube by using the pulsed-DC PECVD process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 359: 55-61.
- [16] LAUMER J, O'LEARY S K. An adhesion analysis of thin carbon films deposited onto curved and flat Ti6Al4V substrates using rf magnetron sputtering and plasma enhanced chemical vapor deposition techniques [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2019, 30(5): 5185-5193.
- [17] WANG Xinyu, SUI Xudong, ZHANG Shuaituo, et al. Effect of deposition pressures on uniformity, mechanical and tribological properties of thick DLC coatings inside of a long pipe prepared by PECVD method [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 150-157.
- [18] 郑锦华, 刘青云, 李志雄. 负偏压对含氢类金刚石薄膜性能的影响 [J]. *光学精密工程*, 2022, 30(4): 411-420.
- ZHENG Jinhua, LIU Qingyun, LI Zhixiong. Effect of negative bias voltage on properties of hydrogenated diamond-like carbon films [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2022, 30(4): 411-420.
- [19] ALMEIDA L S, SOUZA A R M, COSTA L H, et al. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti₆Al₄V substrate [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(6): 065601.
- [20] FAUROUX A, VANDENABEELE C, PFLUG A, et al. Experimental and theoretical study of a magnetron DC-PECVD acetylene discharge: determination of the main species and reactions taking place in the plasma [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 400: 126195.
- [21] YOSHIMURA S, SUGIMOTO S, TAKEUCHI T, et al. Production of low-energy SiCH₃⁺ and SiC₂⁺H₂ ion beams for 3C-SiC film formation by selecting fragment ions from dimethylsilane [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2021, 487: 85-89.
- [22] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Materials Science and Engineering: R Reports*, 2002, 37(4/5/6): 129-281.
- [23] LIFSHITZ Y, LEMPERT G D, ROTTER S, et al. The effect of ion energy on the diamond-like/graphitic (sp³/sp²) nature of carbon films deposited by ion beams [J]. *Diamond and Related Materials*, 1994, 3(4/5/6): 542-546.
- [24] 刘述清, 韦宇祥, 黄明光, 等. 测量行波管电子注的减速电场能量分析器的研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(5): 426-430.
- LIU Shuqing, WEI Yuxiang, HUANG Mingguang, et al. Novel type of retarding field energy analyzer for electron beam measurement of traveling wave tube [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(5): 426-430.
- [25] 张雅, 渠宇霄, 赵凯悦, 等. He/Ar 混合气体空心阴极放电特性的模拟研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2019, 39(3): 237-244.
- ZHANG Ya, QU Yuxiao, ZHAO Kaiyue, et al. Discharge characteristics in hollow cathode filled with helium/argon mixture: a simulation study [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2019, 39(3): 237-244.
- [26] 孙安邦, 闫涵, 李昊霖. 电子轰击式离子推力器放电腔结构对等离子体特性影响的全粒子仿真研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2021, 55(7): 12-20.
- SUN Anbang, YAN Han, LI Haolin. Full particles

- simulation on the effects of discharge chamber structure on the plasma characteristics of electron-bombardment ion thruster [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2021, 55(7): 12-20.
- [27] 邵先军, 马跃, 李娅西, 等. 低气压直流氩气辉光放电的数值模拟研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2010, 44(12): 50-54.
- SHAO Xianjun, MA Yue, LI Yaxi, et al. Numerical simulation for low pressure DC argon glow discharge [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2010, 44(12): 50-54.
- [28] PRASANNA S, MICHAU A, ROND C, et al. Self-consistent simulation studies on effect of methane concentration on microwave assisted H_2 - CH_4 plasma at low pressure [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2017, 26(9): 097001.
- [29] LI Gui, QIAN Muyang, LIU Sanqiu, et al. A numerical simulation study on active species production in dense methane-air plasma discharge [J]. *Plasma Science and Technology*, 2018, 20(1): 014004.
- [30] KIMURA T, KASUGAI H. Properties of inductively coupled radio frequency CH_4/H_2 plasmas: experiments and global model [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51(4R): 046202.
- [31] SEMENOVA O A, EFREMOV A M, BARINOV S M, et al. Kinetics and concentration of active particles in non-equilibrium low temperature methane plasma [J]. *High Temperature*, 2014, 52(3): 348-354.
- [32] 赵曰峰, 王超, 王伟宗, 等. 大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟 [J]. *物理学报*, 2018, 67(8): 176-186.
- ZHAO Yuefeng, WANG Chao, WANG Weizong, et al. Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(8): 176-186.
- [33] SONG M. Lxcat [EB/OL]. (2021-10-07)[2022-02-20]. <http://lxcat.net/Community>.
- [34] 宋漪, 楼国锋, 张帆, 等. 氩气/甲烷/空气介质阻挡放电等离子体的发射光谱诊断 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(4): 1237-1242.
- SONG Yi, LOU Guofeng, ZHANG Fan, et al. Emission spectrum diagnosis of argon/methane/air dielectric barrier discharge plasma [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(4): 1237-1242.
- [35] KRAMIDA A. NIST [EB/OL]. [2022-09-01]. <http://physics.nist.gov/asd>.
- [36] 李政楷, 陈雷, 杨聪, 等. Ar/CH_4 等离子体射流发射光谱诊断研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(5): 1398-1403.
- LI Zhengkai, CHEN Lei, YANG Cong, et al. A study on emission spectral diagnosis of Ar/CH_4 plasma jet [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(5): 1398-1403.

(编辑 亢列梅)