

荷能离子作用对氧化铝颗粒表面类金刚石薄膜生长特性的影响

安政杰^{1,2}, 赵军平^{1,2}, 艾志军^{1,2}, 吴治诚^{1,2}, 张乔根^{1,2}

(1. 西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安;

2. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为掌握表面改性氧化铝颗粒的过程中颗粒表面类金刚石薄膜形貌的调控方法,基于空心阴极放电等离子体表面沉积系统,研究了不同形式的外施电压作用下,生长在氧化铝颗粒表面的类金刚石膜层的形貌特征及不同膜层形貌的形成机制。通过对在不同条件下沉积的类金刚石膜层的形貌观测发现,直流电压作用下,膜层会完全保留颗粒的本征形貌特征;脉冲电压作用下,膜层表面存在大量岛状凸起结构,并基于膜层的生长模式和荷能离子与基底发生的相互作用分析了膜层会出现上述两种形貌的原因。当膜层尚未完全覆盖氧化铝时,化学键键能的差异使得碳原子在氧化铝表面会倾向于形成岛状结构,基底表面电荷积聚引起的离子通量密度空间不均匀分布则会使得膜层趋于均匀生长。当膜层完全覆盖氧化铝后,高能离子会引发膜层表面碳原子产生横向位移,使得膜层趋于平滑。为使类金刚石膜层能够在氧化铝颗粒表面形成岛状结构,应限制脉冲电压的占空比及电压幅值,以限制积聚的电荷量,同时应降低能量大于 350 eV 的离子占比,使得岛状结构能够保留。研究表明,通过调控制备参数在氧化铝粉体颗粒表层沉积具有岛状结构的类金刚石膜层可提高颗粒比表面积,有利于改善颗粒与环氧树脂基体的结合性能。

关键词: 类金刚石薄膜;空心阴极放电;外施电压作用;形貌特征;岛状结构

中图分类号: TN305.8 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202503017 **文章编号:** 0253-987X(2025)03-0189-12

Influence of Energetic Ion Effects on the Growth Characteristics of Diamond-Like Films on Alumina Particle Surfaces

AN Zhengjie^{1,2}, ZHAO Junping^{1,2}, AI Zhijun^{1,2}, WU Zhicheng^{1,2}, ZHANG Qiaogen^{1,2}

(1. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To understand the method of controlling the morphology of diamond-like carbon (DLC) films on the surface of alumina particles during surface modification, this paper, based on a hollow cathode discharge plasma surface deposition system, investigates the morphological characteristics of DLC film layers grown on alumina particles surfaces under the influence of different forms of applied voltage and the formation mechanism of different film layer morphologies. Observations of the morphology of diamond-like film layers deposited under different conditions reveal that under the action of DC voltage, the film layer completely retains the intrinsic morphology of the particles; while under the action of pulse voltage, numerous island-like protrusions appear on the film surface. The reasons for the

收稿日期: 2024-04-14。 作者简介: 安政杰(1998—),男,博士生;赵军平(通信作者),男,副教授,博士生导师。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U2066216)。

网络出版时间: 2024-11-13

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20241113.0843.002>

occurrence of these two types of film morphologies are analyzed based on the growth mode of the film layer and the interaction between energetic ions and the substrate. When the film layer is not fully covering the alumina, the difference in chemical bonding energy causes carbon atoms to preferentially form island-like structures on the surface of alumina, and the uneven spatial distribution of ion flux density caused by charge accumulation on the substrate surface leads to uniform film growth. On the other hand, when the film layer completely covers the alumina, high-energy ions induce lateral displacement of carbon atoms on the film surface, resulting in a smoother film texture. To facilitate the formation of island-like structures for diamond-like film layers on alumina particles' surfaces, it is necessary to limit the duty cycle and voltage amplitude of pulse voltage to control the accumulated charge, and reduce the proportion of ions with energies exceeding 350 eV so that the island-like structures can be preserved. By adjusting the deposition parameters to deposit diamond-like carbon film layers with island-like structures on the surface of alumina powder particles, the specific surface area of the particles can be increased, which is beneficial for improving the bonding performance between the particles and the epoxy resin matrix.

Keywords: diamond-like film; plasma enhanced chemical vapor deposition; application voltage form; particle modification; morphological characteristics

掺杂氧化铝颗粒是提升环氧复合材料导热性能的关键方法,然而氧化铝与环氧之间的界面不但引入了界面热阻,而且还会对材料的介电性能和力学性能产生影响^[1-3]。由于类金刚石(DLC)内部的碳原子是以 sp^2 杂化键和 sp^3 杂化键相结合的,所以它具备良好的导热性能、电气绝缘性能以及生物相容性^[4-7]。类金刚石中的 C—C 键和 C—H 键使类金刚石与环氧基体有较好的相容性,在氧化铝颗粒表面沉积类金刚石膜层有望成为一种降低填料颗粒与环氧树脂之间界面热阻、提高环氧树脂复合材料综合性能的有效途径^[8-12]。

目前,在甲烷气体氛围下的等离子体增强化学气相沉积技术被广泛用于类金刚石薄膜的制备^[13-14]。空心阴极放电是一种放电形式,它能够在低气压环境中产生大体积且高密度的等离子体^[15-18]。将空心阴极甲烷放电等离子体作为沉积类金刚石薄膜的离子源,可以实现在氧化铝粉体颗粒表面快速且均匀地沉积类金刚石膜层^[19-20]。目前,直流和重复频率脉冲这两种电压形式的空心阴极放电都可应用于等离子体沉积类金刚石薄膜。Kong 等对脉冲频率给不锈钢管内脉冲空心阴极甲烷放电沉积的类金刚石薄膜性能造成的影响展开了研究,发现当频率较低时,薄膜的均匀性更佳^[21]。Wang 等剖析了直流空心阴极放电沉积类金刚石膜时所选用的气体压力对薄膜的硬度、摩擦性能、结合强度等参数的影响,结果表明薄膜的机械性能随着腔体气压的升高呈现出先上升后下降的趋势^[22]。

李世超等分别研究了在直流和脉冲电压作用下,空心阴极甲烷放电的制备参数对不锈钢管内壁沉积的类金刚石薄膜的 sp^3 杂化比例、硬度等性能的影响^[23-24]。总之,空心阴极放电的外施电压条件决定了等离子体特性,从而对薄膜的性质产生影响。

良好的相容性和较高的比表面积是颗粒与环氧基体实现良好结合的必要条件^[25-28]。对于和环氧基体相容性高的类金刚石膜层而言,可以通过对膜层形貌特征进行调控来增加颗粒比表面积,进而提升表面改性后的颗粒与环氧树脂基体的结合性能^[29-31]。然而,类金刚石膜层在氧化铝颗粒表面形貌的形成机制尚不清晰,也缺少提高膜层比表面积的调控方法。本文对比了在直流和重复频率脉冲这两种外施电压作用下,空心阴极甲烷放电等离子体在氧化铝颗粒表面沉积的类金刚石薄膜的生长形貌特性,分析了影响颗粒表面膜层不同特征形貌的形成机制以及提高膜层比表面积的参数选取方法,为掌握氧化铝填料改性工艺的调控方法提供了参考依据。

1 膜层沉积及性能表征方法

1.1 等离子体表面沉积

本文构建了一套空心阴极放电等离子体增强气相沉积系统,该系统能够在氧化铝粉体颗粒表面沉积类金刚石膜,进而达成对颗粒的表面改性目的。本文等离子体沉积系统结构如图 1 所示,腔体最上方的阳极是金属材质的阵列式筛孔结构,甲烷气体能够通过阳极流入放电腔内部。在阳极下方 4 cm 处

固定着一根接地的金属管作为空心阴极,该空心阴极的内径为 6 cm。当在阳极上施加直流或者重复频率的脉冲电压后,阴阳极之间会发生空心阴极放电现象,从而产生高密度的等离子体。在阴阳极间电场的驱动下,含碳正离子将穿过空心阴极到达其下方的氧化铝颗粒处,并在颗粒表面沉积并生成类金刚石膜。

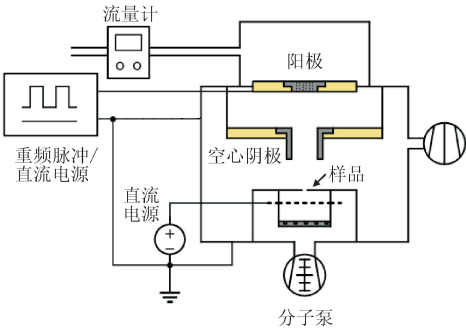


图 1 等离子体沉积系统结构

Fig. 1 Structure of the plasma deposition system

反应腔体的最下方是离子能量诊断腔,此诊断腔采用了拒斥场能量分析法,离子能量诊断腔工作原理如图 2 所示。

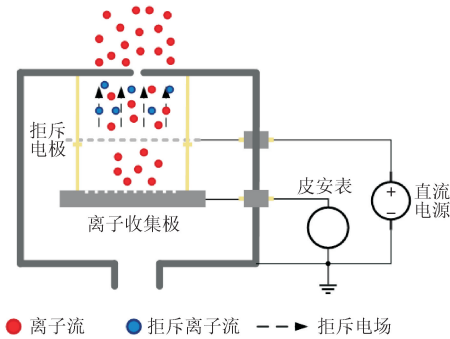


图 2 离子能量诊断腔工作原理

Fig. 2 Operational mechanism of the ion energy diagnostic chamber

腔体外壳接地,以此实现屏蔽功能。腔体顶部有一个直径为 1 mm 的小孔,这样部分抵达氧化铝颗粒附近的正离子能够进入诊断腔。通过在拒斥电极上施加不同数值的正极性直流电压,可在拒斥电极与腔体之间形成拒斥电场。在电场的减速作用下,只有能量超过特定值的离子才能穿过由金属网构成的拒斥电极,到达其下方的离子收集极。收集极上制作有直径为 0.1 mm 的小孔阵列,以此来抑制二次电子发射。到达收集极的正离子会产生电流,将不同电压条件下在收集极所测得的离子电流作差分,就能得到离子能量分布信息。采用分子泵

将腔体内部的气压抽至 10^{-4} Pa 的高真空状态,以此增长离子的平均自由程,避免离子在到达收集极之前相互碰撞而损失能量。

氧化铝颗粒选用粒径在 $10\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,这种颗粒是制备环氧复合材料时常用的无机填料。利用碳质导电胶带把氧化铝颗粒固定在直径为 1 cm 的金属样品台上,这样做是为了防止由于正离子持续注入,导致样品台表面出现电荷积聚的情况,因为电荷积聚可能会阻碍后续正离子的注入。

1.2 膜层的表征方法

采用赛默飞 DXR2xi 显微共聚焦拉曼光谱仪来表征氧化铝粉体颗粒表面类金刚石膜层的成键特性,拉曼光谱的激发波长为 532 nm。实验所测得的氧化铝颗粒表面类金刚石膜层的拉曼光谱如图 3 所示,是一个位于 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近的不对称宽峰,此峰为类金刚石膜层的特征峰。

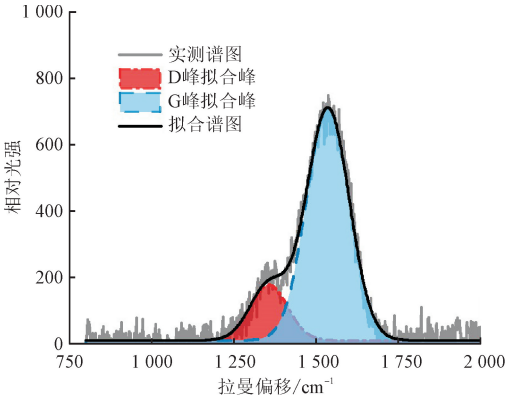


图 3 氧化铝颗粒表面类金刚石膜层的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of diamond-like films on the surface of alumina particles

对于类金刚石膜在可见光波段的拉曼光谱,采用高斯函数可将其分解为位于 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 附近的 D 峰和 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 附近的 G 峰^[32]。其中,D 峰源于由 sp^2 碳原子组成的六元环的呼吸振动,G 峰则源于 sp^2 碳原子之间的相对运动。D 峰和 G 峰相对强度之比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 可用于估算 sp^3 碳原子的质量分数,该比值越小,则意味着 sp^3 碳原子的质量分数越高^[33]。

采用场发射扫描电子显微镜 GeminiSEM 500 对氧化铝粉体颗粒表面类金刚石薄膜的形貌进行观察。该显微镜最大放大倍数可达 2×10^6 ,分辨率小于 0.9 nm,能够满足对 μm 级粉体样品观测的需求。采用扫描电子显微镜上搭载的 Ultim Max X 射线能量色散谱探头,获取了粉体颗粒表面的元素丰度及元素分布信息。

2 结果与讨论

2.1 颗粒的表面形貌及表面元素分布

分别在 800~1 200 V 直流电压以及幅值为 2.0~3.5 kV、频率为 1 000 Hz、脉宽为 7 μ s 的重复频率单极性脉冲电压的作用下,采用空心阴极甲烷放电等离子体增强化学气相沉积的方法,在氧化铝粉体颗粒表面沉积类金刚石膜,此时腔体气压为 6.4 Pa。采用 SEM 观察了各组表面沉积有类金刚石膜层的氧化铝粉体颗粒的表面形貌,氧化铝粉体颗粒覆类金刚石膜后的表面形貌如图 4 所示。

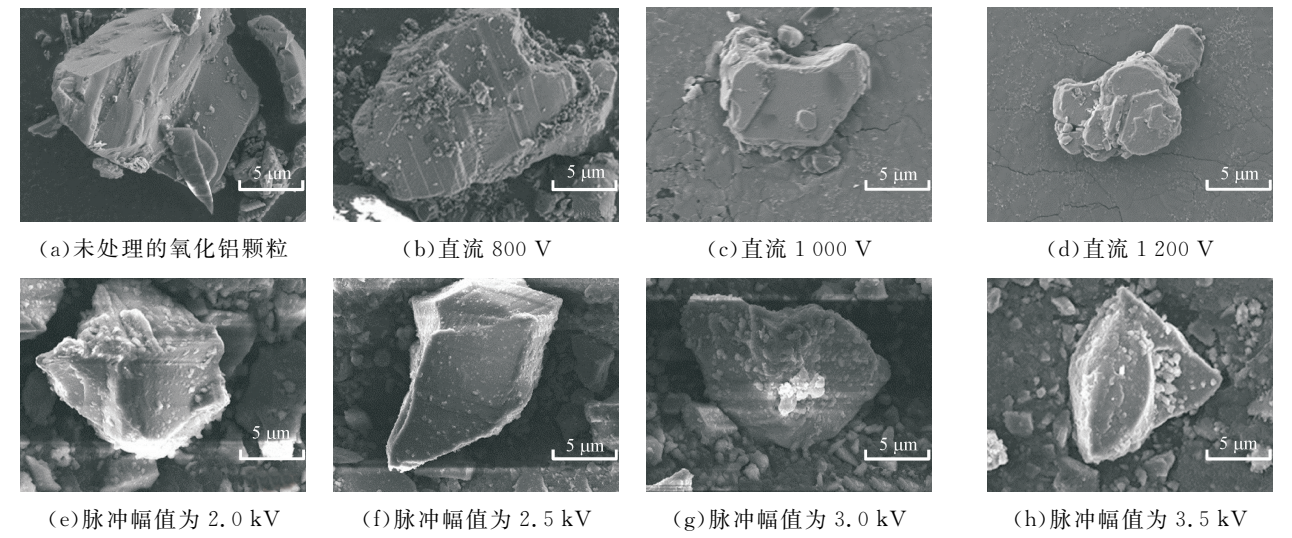
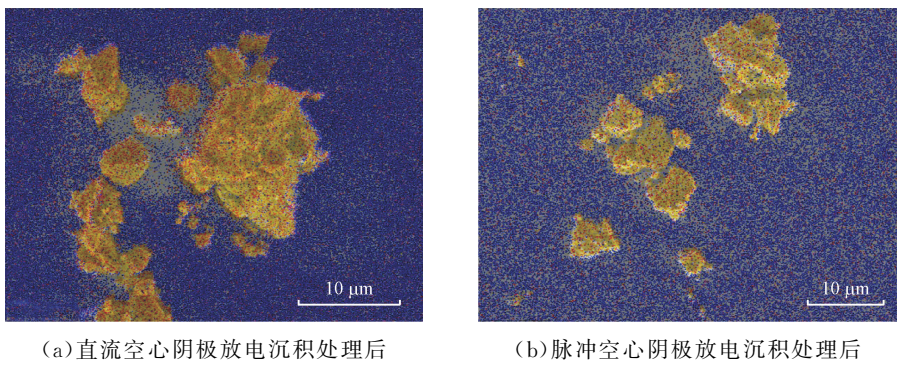


图 4 氧化铝粉体颗粒覆类金刚石膜后的表面形貌
Fig. 4 Surface morphology of alumina powder particles coated with diamond-like carbon film



若区域内有蓝点,则表明该区域表层材料含有碳元素;若有黄点,则说明含有铝元素,点越密集意味着该元素质量分数越高。从图 5 可看出,颗粒表面以黄点居多且存在蓝点,这意味着经过处理后,氧化铝颗粒表面已经有一层碳膜生成。图 5 中部分颗

如图 4(a)所示,表面未经膜层沉积处理的氧化铝颗粒呈不规则形状,其中间区域相对平整,边缘区域棱角清晰,具有典型的 α - Al_2O_3 的特征。经过处理的氧化铝粉体颗粒如图 4(b)~图 4(h)所示,从这些图中仍可以大致分辨出氧化铝粉体颗粒原本的形貌特征。为了检测颗粒表面是否有类金刚石膜沉积,使用 X 射线能量色散谱探头对颗粒表面的元素组成进行了诊断。

采用 X 射线能量色散谱探头对颗粒开展二维面扫,把电子束的加速电压设为 10 kV,颗粒表面各元素的分布如图 5 所示。

粒表面存在没有黄点和蓝点的区域,这是由于对颗粒进行面扫时,探头存在探测盲区。扫描电子显微镜中的 X 射线能量色散谱探头布置在采样平台的侧上方,其采样深度为几微米。在测量粒径较大的颗粒时,探头无法获取其另一侧的元素丰度信息。

所以,部分颗粒表面存在碳元素特征 X 射线信号缺失的区域,是因为这些区域处于探头的探测盲区,而不是该区域未被碳膜覆盖。

针对直流和重复频率脉冲这两种外施电压作用下,空心阴极甲烷放电在氧化铝颗粒表面沉积的类金刚石薄膜生长形貌进行对比。

如图 4(b)所示,直流空心阴极放电沉积得到的类金刚石膜在氧化铝颗粒表面的平整区域呈层状生长,完全保留了颗粒的本征形貌特征。在颗粒边缘以及起伏处会出现鳞片状结构,推测是因为颗粒表面有起伏的区域更易存在微观缺陷,这些缺陷为类金刚石膜的生长提供了晶核,从而使得该区域膜层的生长速率比平坦区域快。由于无法直接对颗粒表面不同区域的膜层厚度进行表征,所以在电子束加速电压相同的情况下,利用 X 射线能量色散谱探头测得的各元素的质量分数来反映该区域的膜层厚度。测得的碳元素质量分数越高、铝元素质量分数越低,则说明该区域的类金刚石膜层越厚。随着电子束加速电压升高,探测范围向下延伸,各元素的质量分数会发生变化。因此,应该比较在同一电子束加速电压下,通过 EDS 测得的各元素质量分数,在此将其记为表观元素丰度。颗粒表面不同区域表观元素丰度如图 6 所示。

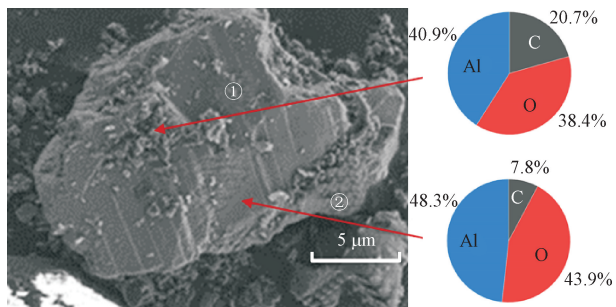


图 6 颗粒表面不同区域表观元素丰度
Fig. 6 Apparent element abundance in different regions of the particle surface

如图 6 所示,分别对粉体颗粒表面区域①和②处的表观元素丰度进行测量,电子束的加速电压为 10 kV。区域①存在起伏,测得该区域碳元素表观质量分数为 20.7%,而区域②较为平坦,其碳元素表观质量分数为 7.8%,低于区域①。这说明薄膜在表面存在起伏的区域生长速率更快。这是由于原子与微观缺陷的结合能大于原子与材料平整表面处的结合能,在存在缺陷的区域膜层更容易成核生长,生长速率也高于其余区域^[34]。

图 4(e)~图 4(h) 所示的粉体颗粒经处理后,已被类金刚石膜层覆盖,与直流电压作用下处理得到的组别不同的是,类金刚石膜表面分布有大量岛状小凸起。岛状凸起结构的出现可增大颗粒的比表面积,有利于进一步改善填料颗粒与环氧基体的界面结合性能。

2.2 膜层形貌的形成机制

为了掌握上述两种特征形貌的形成机制,进而获得对氧化铝颗粒表面类金刚石膜层形貌的调控方法,有必要对膜层生长过程中不同因素给膜层形貌带来的影响展开讨论。

2.2.1 氧化铝未被膜层完全覆盖时

在膜层尚未完全覆盖基底材料时,膜层的形貌特性会受到膜层生长模式的影响。膜层在基底表面生长时,首先会经历形核过程,当晶核形成并生长至半径大于临界半径后,晶核界面处的能量达到平衡,此时晶核能够稳定存在,其中晶核的临界半径一般为 20~30 Å^[35]。此后,膜层会围绕晶核开始生长,在此过程中,膜层主要有 3 种生长模式:二维生长模式(即层状生长)、三维生长模式(即岛状生长)、二维生长后三维生长模式。

由于膜层与基底材料不同,类金刚石膜层在氧化铝表面的生长属于异相外延,其生长模式是由膜层内化学键键能以及膜层与基底间化学键键能的大小所决定的^[34]。在膜层围绕晶核生长的过程中,膜层、基底和气相的界面处能量处于平衡状态,可将其看作准静态过程,此时膜层的表面张力和界面张力是平衡的^[35-37]。基底与膜层界面处张力方向如图 7 所示。

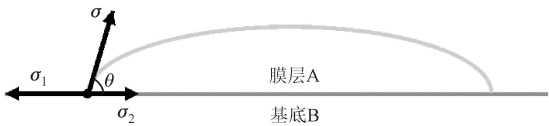


图 7 基底与膜层界面处张力方向
Fig. 7 Diagram of tension direction at the interface between substrate and film

假设在基底 B 表面围绕晶核生长的膜层 A 呈球冠形,球面与基底的等效润湿角为 θ ,根据膜层的表面张力和界面张力平衡,可得到下式

$$\|\sigma\| \cos \theta = \|\sigma_1\| - \|\sigma_2\| \quad (1)$$

式中: σ 为膜层的表面张力; σ_1 为基底的表面张力; σ_2 为膜层与基底间的界面张力。在立方堆积的晶体中,张力与化学键键能存在如下关系

$$\|\sigma\| = \frac{u_{AA}}{2a^2} \quad (2)$$

$$\|\sigma_1\| = \frac{u_{BB}}{2a^2} \quad (3)$$

$$\|\sigma_2\| = u_{AA} + u_{BB} - \frac{2u_{AB}}{2a^2} \quad (4)$$

式中: a 为晶格点阵常数; u_{AA} 为膜层 A 中的化学键键能; u_{BB} 为基底 B 中的化学键键能; u_{AB} 为膜层与基底间的化学键键能。将式(2)~(4)代入式(1)可得

$$\cos \theta = 2u_{AB}/u_{AA} - 1 \quad (5)$$

当 A 和 B 属于同种材料时, $u_{AB} = u_{AA}$, 此时润湿角 θ 等于 0, 即膜层呈现二维层状生长模式。由于碳和氧化铝之间很难形成化学键, 可等效地认为碳原子与氧化铝之间形成化学键的键能非常低^[38], 远小于类金刚石膜层内 C—C 键的键能。根据式(5)可知, 此时 $\cos \theta \approx -1$, 这意味着类金刚石膜层与氧化铝基底的等效润湿角趋近于 180° 。

因此, 在膜层还未完全覆盖氧化铝时, 类金刚石膜层在氧化铝表面更倾向于以三维的岛状生长模式生长, 这样在氧化铝表面就会出现由碳原子构成的岛状结构。当碳原子完全覆盖氧化铝表面后, 膜层与基底变成同种材料, 此时膜层的生长模式就会转变为二维层状生长。由于类金刚石属于非晶态, 不会出现优先取向生长的情况, 当膜层呈层状生长时会沿着基底生长, 并保持基底的形貌, 所以岛状结构的形貌能够保留在膜层表面。

在膜层尚未完全覆盖基底材料的情况下, 膜层的形貌特性也会受到离子注入所引起的电荷积聚的影响。类金刚石膜层的生长依赖于含碳正离子的持续注入, 由于类金刚石与氧化铝的导电性较差, 因此离子持续注入便会引发电荷积聚。含碳离子注入的区域所积聚的同种电荷会对后续到达颗粒表面的离子产生排斥作用。短时间内不同区域膜层生长速率的差异会导致颗粒表面积聚的电荷量呈不均匀分布。在短时间内注入更多离子的区域, 其膜层生长速率更快, 积聚的电荷量也更多。在同种电荷的排斥作用下, 颗粒表面附近各处的离子通量密度会呈现不均匀分布。膜层生长速度较快的区域因积聚电荷量更多, 其附近的离子通量密度会低于膜层生长速度较慢的区域, 进而会使该区域的膜层生长速度降低。这种作用机制有利于膜层趋于均匀生长。

因此, 在膜层尚未完全覆盖氧化铝期间, 氧化铝表面类金刚石膜层生长的形貌特征主要受到由材料化学键键能决定的生长模式及由电荷积聚引起离子

通量密度空间分布发生变化的影响。前者会使膜层出现岛状凸起结构, 后者则会让膜层趋于平滑。膜层最终的形貌特性是由这两种影响机制相互竞争的作用所决定的。

在膜层生长的初始阶段, 由于离子注入所积聚的电荷相对较少, 此阶段膜层的形貌主要是由生长模式来决定的, 也就是说离子会在基底材料表面形成岛状凸起结构。从图 4 可以看出, 岛状凸起结构的几何尺寸远小于氧化铝微粉颗粒的尺寸, 其等效电容电阻参数远小于粉体颗粒, 所以可以忽略岛状凸起结构自身对颗粒表面电荷积聚以及消散过程所产生的影响。离子注入积聚的电荷主要集中在岛状结构上, 由于岛状结构的几何尺寸很小, 其边缘处会存在较高的电位, 这就使得颗粒表面积聚的电荷很难在岛状结构之间进行转移, 也就是说可以忽略颗粒表面的电荷发生横向转移的情况。倘若将颗粒表面岛状结构上电荷积聚和消散的过程等效为电阻电容并联回路的充电放电过程, 并且在不考虑电荷积聚对到达颗粒表面附近的离子通量密度产生影响的情况下, 当单次注入电荷量与消散的电荷量相等时, 电荷便达到了平衡状态, 此时便有

$$Q(1 - e^{-(t_0 - t)/RC}) = i\Delta St \quad (6)$$

式中: Q 为单次放电结束后岛状结构处积聚的电荷量; e 为元电荷的电荷量, 其值为 1.6×10^{-19} C; t_0 为脉冲放电的周期时间; t 为单次放电的持续时间; R 、 C 为氧化铝微粉颗粒的等效电阻、电容; i 为到达基底表面的离子电流, 其值等于离子通量密度与单个离子所带电荷量的乘积; ΔS 为岛状结构的面积。式(6)可进一步写为

$$Q = i\Delta St / (1 - e^{-(t_0 - t)/RC}) \quad (7)$$

岛状结构上所积聚的电荷量主要和到达颗粒表面的离子通量密度、脉冲放电的周期时间以及单次放电的持续时间存在关联。在提升脉冲电压幅值后, 因为到达颗粒底表面的平均离子通量密度有所提高, 所以单个岛状结构上积聚的电荷量随之增大, 其对含碳离子的排斥作用也相应增强。由图 7 可以看出, 单个岛状结构的几何尺寸并没有出现明显提升, 而由图 4 可以看出, 岛状结构的数量明显增加了。这表明, 随着平均离子通量密度的提高, 膜层生长速率的提升主要表现在岛状结构数量的增多方面, 而并非单个岛状结构生长速率的提高。

由式(7)可知, 岛状结构上积聚的电荷量与外施电压的占空比有关。随着外施电压占空比的不断提高, 单次放电的持续时间 t 将会逐渐接近脉冲放电的周期时间 t_0 , 当单次注入电荷量与消散的电荷量

达到平衡时,岛状结构上已经积聚的电荷就会越多,其对离子的排斥作用越显著,进而使得膜层更加趋于均匀生长。在直流电压发挥作用的情况下,空心阴极放电会持续不断地产生正离子,并且这些正离子能够到达颗粒表面,即此时 $t_0=t$ 。倘若不考虑电荷积聚对到达颗粒表面的离子通量密度所产生的影响,那么岛状结构上积聚的电荷量将会持续增大,甚至趋于无穷大。在实际情况下,随着岛状结构上积聚的电荷持续增加,在同种电荷的排斥作用下,岛状结构附近的离子通量密度会不断地减小,直至单次注入电荷量与消散的电荷量达到平衡状态。

积聚电荷对注入离子的排斥作用能够通过膜层的生长速率得以印证。已测得了在直流电压作用下膜层厚度随时间的变化规律。具体而言,在 800 V 直流电压的作用下,采用空心阴极甲烷放电等离子体增强化学气相沉积的方法,在氧化铝单晶片表面沉积类金刚石膜层,沉积时间分别选取为 10~80 min。通过采用扫描电子显微镜对样品断面进行观察,氧化铝表面类金刚石膜层厚度随时间的变化规律如图 8 所示。每组样品选择 10 处位置进行测量,取平均值作为膜层的厚度,取各组测量值的标准差作为误差棒长度绘制图 8 中各数据点上的误差棒。

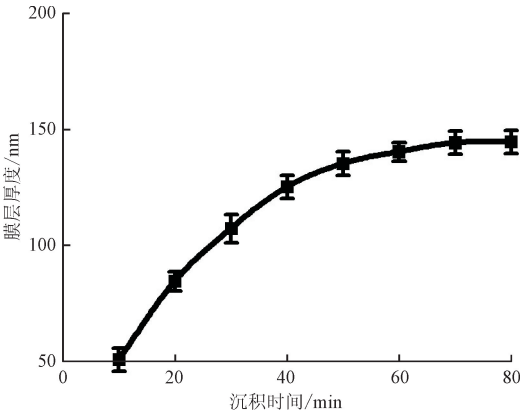


图 8 氧化铝表面类金刚石膜层厚度随时间的变化规律
Fig. 8 Variation law of the thickness of diamond-like carbon film on the surface of alumina with time

在直流电压作用下,随着沉积时间不断延长,曲线的斜率呈现出降低的态势,这意味着膜层厚度的增长速率在逐渐减慢。由此可以看出,在直流电压作用时,基底表面积聚的电荷对离子的排斥作用十分显著,到达基底表面的离子通量密度会随着沉积时间的延长而持续降低,相应地,膜层的生长速率也随之变慢。

所以,在膜层还没有完全覆盖氧化铝时,与脉冲电压相比,在直流电压作用下,因其等效占空比更

大,电荷积聚的情况会致使离子通量密度在空间分布上更加不均匀。这种不均匀性会对岛状生长模式所带来的粗糙表面起到抵消作用,进而使得膜层倾向于平滑生长。

通过对脉冲电压参数进行改变,从理论上来说,这也能够让膜层实现平滑生长。类金刚石材料有着较高的电阻率(其电阻率能够达到 $10^{18} \Omega$ 以上^[39]),这使得在单次放电期间的电荷转移过程可以忽略不计。岛状结构表面的电荷是来源于离子注入的,所以,岛状结构表面的电荷可以被看作是若干个点电荷。当点电荷周围某个位置的电势与元电荷的乘积大于注入离子的能量时,在这个位置就不会有离子到达。若离子具有的动能为 E_k ,则该离子不可到达区域的半径 r 可以表示为

$$r = q^2 / (4\pi\epsilon_0 E_k) \tag{8}$$

式中: ϵ_0 为真空介电常数; q 为离子携带的电荷量。考虑到气体放电时,电离产生的离子主要携带一单位的正电荷或者负电荷,其携带的电荷量可认为等于元电荷的电荷量。岛状结构离子不可到达区域的截面积为

$$s = Q\pi r^2 / q = Qq^3 / (16\pi\epsilon_0^2 E_k^2) \tag{9}$$

当离子能量 E_k 取空心阴极放电产生的离子最大值时,该面积可反映岛状结构达到稳定时的面积。当某一时刻岛状结构的面积大于不可到达区域的截面积时,离子仍可到达岛状结构上,岛上积聚的电荷量继续增大,不可到达区域扩展,直至覆盖整个岛。

对比由式(9)计算得到的岛状结构上离子不可到达区域的截面积与实验测得的岛状结构几何尺寸,验证了式(9)的计算结果可用来反映岛状结构达到稳定时的面积的变化趋势。不同脉冲电压幅值下,颗粒表面岛状结构的等效直径、岛状结构尺寸随脉冲电压幅值的变化规律如图 9 所示。

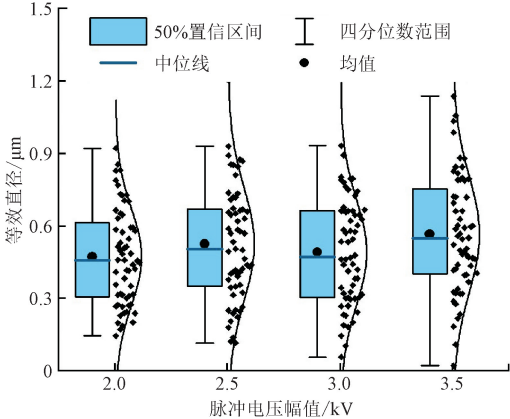


图 9 岛状结构尺寸随脉冲电压幅值的变化规律
Fig. 9 Variation of island structure size with pulse voltage amplitude

测量并统计了脉冲电压幅值为 2.0、2.5、3.0、3.5 kV 时颗粒表面岛状结构等效直径的中位数、均值、50%置信区间和四分位数范围如图 9 所示。其各条件下分别随机抽取 10 个颗粒进行统计,随机选择各个颗粒表面 5 个岛状结构进行测量。实验测得的岛状结构等效直径主要分布在 0.3~0.7 μm 的范围之内。随着脉冲电压幅值的逐步提高,岛状结构的等效直径呈现出一定程度的增大趋势。这是由于在更高幅值的脉冲电压作用之下,到达基底表面的平均离子通量密度有所提高,由式(7)可知,岛状结构表面将会积累更多的电荷,将其代入式(9)计算得出的岛状结构上离子不可到达区域的截面积也会随之增大,这一变化趋势与岛状结构的等效直径的变化趋势是相同的。

由式(7)、式(9)可知,当提高脉冲电压占空比或者提高到达颗粒表面的平均离子通量密度时,理论上可积聚的电荷量会不断提高,进而使得岛状结构扩张。当理论上岛状结构发展至完全覆盖颗粒表面的程度时,从宏观上看,膜层会呈现出均匀生长的状态。因此,可以据此推导出膜层呈岛状生长的条件

$$ns < A \quad (10)$$

式中: n 为岛的密度,在计算过程中可取晶核密度值; A 为颗粒的表面积。需要注意的是,在膜层生长期间,不同的岛会出现合并现象,这就导致式(10)中的条件相较于实际转折点更为严苛。为了确保类金刚石膜层能够在氧化铝颗粒表面形成岛状结构,积聚电荷量应当小于依据式(10)所得到的理论上限。所以,降低脉冲电压的占空比与电压幅值,并且选用尺寸更大的颗粒,均有利于岛状结构的形成。

2.2.2 膜层完全覆盖氧化铝后

在膜层完全覆盖氧化铝之后,由于膜层与基底属于同种材料,膜层的生长模式将转变为二维层状生长。在此阶段,膜层的表面形貌主要受荷能离子和基底相互作用的影响。当荷能离子与固体材料相互作用时,离子会和材料表面的原子进行能量交换,致使部分原子拥有足够能量产生横向位移,这种情况会改变固体材料的表面形貌。Moseler 等在研究荷能碳离子沉积类金刚石膜层的过程中出现了“超光滑效应”,即膜层表面原子更倾向于从凸起区域横向位移至凹陷区域,从而让薄膜趋于平滑。横向位移的速率和膜层表面的高度差呈线性关系,并且其斜率值会随着离子能量的升高而增大^[40]。出现这一效应的原因在于,非晶材料内部原子呈无序排列,非晶膜在生长过程中不会出现择优取向,获得足够

能量的原子能够越过势垒,从势能较高的凸起处横向位移至势能较低的凹陷处。荷能离子引发的原子横向位移对膜层表面形貌的平滑作用,可能会导致膜层在完全覆盖氧化铝之前形成的岛状结构无法留存,最终膜层呈现出平滑生长的状态。

原子发生位移的最小能量称为位移阈值,它与原子所形成的化学键键能以及材料的结构相关^[41-42]。具体而言,石墨中碳原子的位移阈值为 35 eV^[43],金刚石中碳原子的位移阈值处于 37~47 eV 之间^[44-46]。类金刚石的结构介于石墨和金刚石之间,所以估计类金刚石中碳原子的位移阈值约为 40 eV。考虑到入射离子和基底表面碳原子的能量交换过程,如果要使类金刚石中的碳原子发生位移,那么入射离子的能量不能低于 80 eV^[47-48]。

荷能离子与基底发生的相互作用对膜层的表面形貌的影响与到达基底表面离子的能量密切相关。在两种外施电压作用下,空心阴极甲烷放电的离子能量分布特性存在明显差异。采用如图 2 所示的离子能量诊断腔,分别测得了直流电压和脉冲电压作用下到达基底表面的离子能量分布。

电压为 800 V 时直流空心阴极放电离子能量分布曲线如图 10 所示。

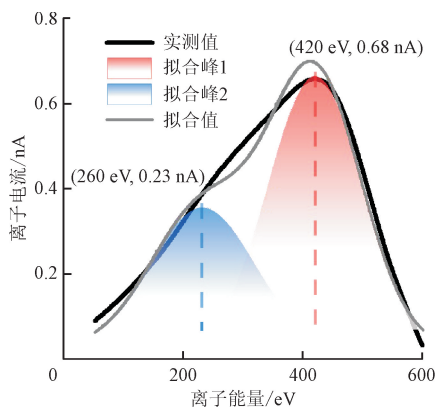


图 10 电压为 800 V 时直流空心阴极放电离子能量分布曲线

Fig. 10 Energy distribution curve of ions produced by DC hollow cathode discharge at the voltage of 800 V

直流电压作用下,空心阴极放电产生的离子在到达基底表面附近时能量呈不对称单峰分布。空心阴极甲烷放电产生的正离子中,单碳离子占比达 75% 以上,其余主要是双碳离子。单碳离子半径与甲烷分子大致相同,其平均自由程约为

$$\bar{\lambda}_g = \frac{KT}{4\sqrt{2}\pi r_0 p} \quad (11)$$

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_0 为甲烷分子半径； p 为气体压力。计算得到实验条件下单碳离子的平均自由程约为 0.01 cm。双碳离子的半径大于甲烷分子，其平均自由程会更短。样品与阴极间的距离为 3.5 cm，因此离子在到达基底时已经通过多次离子间碰撞交换能量，单一机制作用引发的离子能量分布会近似呈高斯分布，因此空心阴极放电的离子能量分布并非由单一机制决定。

采用高斯函数对曲线进行拟合可得到两个拟合峰，拟合结果的确定系数 R^2 为 0.93，拟合程度较高。其中，能量较低的拟合峰的中心峰位为 240 eV，半峰宽为 200 eV；能量较高的拟合峰的中心峰位为 420 eV，半峰宽为 180 eV。

脉冲幅值为 2.5 kV、频率为 1 kHz、脉宽为 7 μ s 时脉冲空心阴极放电离子能量分布曲线如图 11 所示。

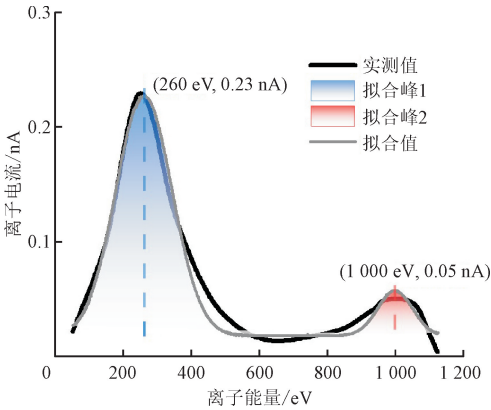


图 11 脉冲幅值为 2.5 kV、频率为 1 kHz、脉宽为 7 μ s 时脉冲空心阴极放电离子能量分布曲线

Fig. 11 Energy distribution curve of ions produced by pulsed hollow cathode discharge with the pulse amplitude of 2.5 kV, frequency of 1 kHz, and pulse width of 7 μ s

在重复频率脉冲电压作用下，空心阴极放电产生的离子到达基底表面附近时，其能量会呈双峰分布。同样采用高斯函数对能量分布曲线进行拟合，拟合结果的确定系数 R^2 为 0.95，拟合程度较高。其中能量较低的拟合峰的中心峰位为 260 eV，半峰宽为 195 eV。能量较高的拟合峰的中心峰位为 1 000 eV，半峰宽为 120 eV，且该峰面积仅占总面积的 10%。

在两种形式的电压作用下，离子能量的分布曲线均可分解为两个高斯峰。其中，能量较低的拟合峰中心峰位与半峰宽大致相同，分别为 260 和 200 eV；能量较高的拟合峰中心峰位与放电期间阴阳极的电

势差大致相同^[49]。因此，空心阴极甲烷放电的离子能量呈双峰分布是因为离子存在两种获能方式。其中能量较低、能量分布在 250 eV 附近的离子主要受空间电荷产生的电场的驱动^[50]，而能量较高的离子则受阴阳极间电势差的驱动。由于实验中脉冲电压的占空比仅为 0.7%，电压作用时间较短，因此脉冲空心阴极放电产生的正离子主要为能量分布在 250 eV 附近的离子，占比约为 90%。由相同条件下颗粒表面类金刚石形貌的表征结果可知，该能量范围的离子对膜层表面岛状结构的平滑作用有限。

相较于重复频率脉冲电压，直流电压作用下到达基底表面附近的离子中，受阴阳极间电压差驱动的离子数密度更高，能量分布在 420 eV 附近的离子占比约为 60%，上述离子的能量远大于类金刚石中碳原子的位移阈值。因此外施电压为直流电压时，碳原子从凸起处至凹陷处的横向位移速率与高度差的斜率会显著高于外施电压为脉冲电压时的情况。这使得在膜层完全覆盖氧化铝后，直流电压作用下，膜层更趋于平滑，表面未出现岛状结构。由低能离子的分布峰的中心峰位(250 eV)及半峰宽(200 eV)可得，有利于膜层保留岛状结构的离子能量上限约为 350 eV。因此，为使得类金刚石膜层在氧化铝颗粒表面保留岛状结构，可通过减小电压占空比，降低受阴阳极间电压差驱动的高能离子的占比。

此外，离子能量分布特性的差异会使得两种电压形式下沉积得到类金刚石膜层的化学键合特性不同。Robertson 等对比了不同学者获得的硅表面沉积得到的类金刚石膜层内碳原子 sp^3 杂化比例随入射含碳离子能量的变化规律，发现能量约为 80~100 eV 的含碳离子沉积得到的类金刚石膜层中碳原子的 sp^3 杂化比例最高；能量高于这个范围的离子会加剧类金刚石膜层的热弛豫，使得其结构趋于石墨化，碳原子的 sp^3 杂化比例降低。由于离子需要更高的能量才能注入基底的亚表层，在氧化铝表面沉积类金刚石膜层时，使得碳原子的 sp^3 杂化比例达到最高的离子能量范围为 100~200 eV，略高于前者。对比图 10 与图 11 中离子能量分布曲线可知，相较于直流空心阴极放电，脉冲空心阴极放电产生的离子能量分布范围更接近 100~200 eV 的最适离子能量范围。

分别测量了在直流 800 V 电压作用下以及幅值为 2.5 kV、频率为 1 kHz、脉宽为 7 μ s 的脉冲电压作用下，氧化铝微粉颗粒表面类金刚石膜层的拉曼光谱。直流与重复频率脉冲电压作用下粉体颗粒表

面类金刚石膜层拉曼光谱对比如图 12 所示。

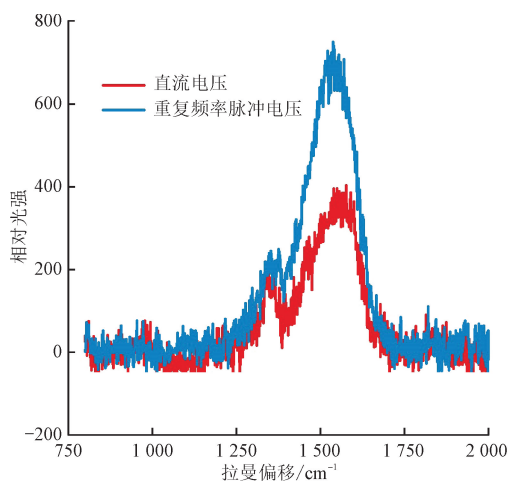


图 12 直流与重复频率脉冲电压作用下粉体颗粒表面类金刚石膜层拉曼光谱对比

Fig. 12 Comparison of Raman spectra of the particles under two kind of applied voltages

外施电压为直流电压时,薄膜的拉曼光谱位于 1360 cm^{-1} 附近的 D 峰强度大致与外施电压为重复频率脉冲时相当,但位于 1560 cm^{-1} 附近 G 峰强度明显偏低。说明直流空心阴极放电制备的类金刚石膜层石墨相占比高于重复频率脉冲空心阴极放电制备的薄膜,其内部的碳原子 sp^3 杂化比例更低。

类金刚石处于热力学非平衡状态,其内部碳原子排布呈远程无序近程有序。类金刚石膜层中碳原子 sp^3 杂化比例的提高,一方面膜层内部碳原子的平均配位数增大,碳原子更难发生横向位移,“超光滑效应”被削弱;另一方面可能使得膜层内形成微晶,有利于膜层保留岛状结构^[51-52]。直流空心阴极放电制备的薄膜碳原子 sp^3 杂化比例偏低,使得膜层结构更接近层状排列的石墨,有利于膜层二维层状生长。

3 结 论

为掌握氧化铝颗粒表面类金刚石膜层的形貌调控方法,基于空心阴极放电等离子体表面沉积系统,本文研究了不同形式的外施电压作用下,生长在氧化铝颗粒表面的类金刚石膜层的形貌特征及不同膜层形貌的形成机制,主要结论如下。

(1)在氧化铝颗粒表面生长的类金刚石膜层存在两种特征形貌,膜层完全保留颗粒的本征形貌或膜层表面分布有大量岛状凸起结构。

(2)在膜层尚未完全覆盖基底材料时,膜层生长模式以及离子注入引发的电荷积聚决定了颗粒表面

生长的膜层能否形成岛状结构。在由材料化学键键能决定的岛状生长模式的影响下,碳原子在氧化铝表面会倾向于形成岛状结构。颗粒表面电荷积聚引起的离子通量密度空间分布不均匀性则会使得膜层趋于均匀生长。为使类金刚石膜层能够在氧化铝颗粒表面形成岛状结构,应限制脉冲电压的占空比及电压幅值,以限制膜层尚未完全覆盖氧化铝时积聚的电荷量。

(3)膜层完全覆盖氧化铝后,荷能离子注入引起的碳原子横向位移会使得膜层趋于平滑。荷能离子的能量决定了原子横向位移的程度,进而决定了岛状结构能否保留。为使膜层完全覆盖氧化铝后岛状结构能够保留,应降低能量大于 350 eV 的离子占比。

参考文献:

- [1] 张天栋, 石壮壮, 吴加雪, 等. 填充型高导热环氧树脂复合材料的研究进展 [J]. 绝缘材料, 2022, 55(3): 10-22.
- [2] ZHANG Tiandong, SHI Zhuangzhuang, WU Jiaxue, et al. Research progress of filled epoxy resin composites with high thermal conductivity [J]. Insulating Materials, 2022, 55(3): 10-22.
- [3] 高智芳. 纳米填料和高导热高分子复合材料的制备及其性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [4] 何鹏, 耿慧远. 先进热管理材料研究进展 [J]. 材料工程, 2018, 46(4): 1-11.
- [5] HE Peng, GENG Huiyuan. Research progress of advanced thermal management materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(4): 1-11.
- [6] GUTIÉRREZ B J M, HINCAPIÉ C W S, DE ANDRADE V M, et al. Diamond-like carbon films doped with ZrO_2 nanoparticles: improving antimicrobial properties [J]. Diamond and Related Materials, 2023, 140(Part B): 110500.
- [7] LI Pei, ZHANG Xinru, CHEN Shi, et al. Investigation of Ti-DLC film for the near infrared photodetector [J]. Diamond and Related Materials, 2023, 140(Part A): 110478.
- [8] 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.
- [9] 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]. Car-

- bon, 2019, 151: 136-147.
- [8] ZHANG Fan, YE Chen, DAI Wen, et al. Surfactant-assisted fabrication of graphene frameworks endowing epoxy composites with superior thermal conductivity [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(1): 244-248.
- [9] FANG Lijun, WU Chao, QIAN Rong, et al. Nano-micro structure of functionalized boron nitride and aluminum oxide for epoxy composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength [J]. RSC Advances, 2014, 4(40): 21010-21017.
- [10] AI Zhijun, WU Zhicheng, FENG Le, et al. Feasible power for DLC deposition on alumina by RF-biased inductively coupled plasma; effect of atmospheric parameters [J]. Physics of Plasmas, 2023, 30(4): 043517.
- [11] AN Zhengjie, ZHAO Junping, LIAN Zhangxiang, et al. Effect of the energy of hydrocarbon ions on diamond-like carbon films deposited on alumina microparticles through repeated pulsed discharge in hollow cathode with methane gas [J]. Journal of Physics: D Applied Physics, 2023, 56(15): 155202.
- [12] ZHAO Junping, AN Zhengjie, AI Zhijun, et al. Application of x-ray energy dispersive spectroscopy to analyzing the thickness of diamond-like carbon film deposited on the surface of microparticles [J]. Review of Scientific Instruments, 2024, 95(9): 093903.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] AGEYEV L I, GRISHIN S D, MIKHALEV V G, et al. Characteristics of high-current plasma sources with a hollow cathode [J]. Radio Eng Electron Phys(USA), 1975, 20(9): 67-71.
- [16] GYRYLOV E I. Glow discharge with an extended hollow cathode [J]. Russian Physics Journal, 2022, 64(9): 1656-1659.
- [17] BAKSHT F G, DYUZHEV G A, RYBAKOV A B, et al. Hollow-cathode arc with a highly ionized dense plasma [J]. Soviet Physics-Technical Physics (USA), 1986, 31(1): 36-38.
- [18] SUGAWARA M, MURATA K, OHSHIMA T, et al. A hollow-cathode discharge as a cold uniform plasma source [J]. Journal of Physics: D Applied Physics, 1981, 14(9): L137-L140.
- [19] HELMERSSON U, LATTEMANN M, BOHLMARK J, et al. Ionized physical vapor deposition (IPVD): a review of technology and applications [J]. Thin Solid Films, 2006, 513(1/2): 1-24.
- [20] BOGAERTS A, NEYTS E, GIJBELS R, et al. Gas discharge plasmas and their applications [J]. Spectrochimica Acta; Part B Atomic Spectroscopy, 2002, 57(4): 609-658.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 李世超. 脉冲空心阴极放电在金属管内表面沉积类金刚石薄膜 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [24] 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): 63-67.
- [25] NIU Mengyang, ZHAO Zheng, WANG Baokai, et al. Boosting the in-plane thermal conductivity of nanofibrillated cellulose films; alignment engineering of cross-linked AlN whiskers [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2023, 11(44): 23787-23797.
- [26] WANG Zhengdong, ZHOU Yuanhang, ZHANG Tong, et al. Boron nitride nanosheet @ quantum-sized diamond nanocrystal complex/epoxy nanocomposites with enhancing thermal conductivity and sufficient dielectric breakdown strength [J]. Polymer Composites, 2024, 45(4): 3210-3224.
- [27] YAO Tong, ZHANG Chen, ZHANG Zhi, et al. Hydrogen bonding and $\pi-\pi$ interaction enhanced high thermal interface design with low dielectric loss of BN/PI/epoxy for high voltage-high frequency insulating application [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2024, 7(1): 30.
- [28] HUANG Xingyi, IIZUKA T, JIANG Pingkai, et al. Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites [J]. The Journal of Physical Chemistry: C, 2012, 116(25): 13629-13639.

- [29] CHOI S, IM H, KIM J. Flexible and high thermal conductivity thin films based on polymer: aminated multi-walled carbon nanotubes/micro-aluminum nitride hybrid composites [J]. *Composites: Part A Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(11): 1860-1868.
- [30] SANADA K, TADA Y, SHINDO Y. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers [J]. *Composites: Part A Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(6/7): 724-730.
- [31] HONG J P, YOON S W, HWANG T, et al. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 70-75.
- [32] FERRARI A C, ROBERTSON J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(7): 075414.
- [33] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [34] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- [35] 金克新. 薄膜生长技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2024.
- [36] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1994.
- [37] ECKERTOVA L. 薄膜物理学 [M]. 王广阳, 张福初, 梁民基, 译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [38] 马会中, 路军涛, 张兰. 等离子体增强化学气相沉积法制备类金刚石薄膜研究综述 [J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(18): 7597-7606.
- MA Huizhong, LU Juntao, ZHANG Lan. Review of the preparation of diamond-like films by plasma enhanced chemical vapor deposition method [J]. *Science Technology and Engineering*, 2023, 23(18): 7597-7606.
- [39] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Materials Science and Engineering: R Reports*, 2002, 37(4/6): 129-281.
- [40] MOSELER M, GUMBSCH P, CASIRAGHI C, et al. The ultrasmoothness of diamond-like carbon surfaces [J]. *Science*, 2005, 309(5740): 1545-1548.
- [41] BÄUERLEIN R. Messung der energie zur verlagerung eines gitteratoms durch elektronenstoß in $A^{III}B^V$ -verbindungen [J]. *Zeitschrift für Physik*, 1963, 176(4): 498-509.
- [42] BÄUERLEIN R. Notizen: messung der energie zur bildung eines gitterdefektes in verschiedenen $A^{III}B^V$ -verbindungen durch elektronenbestrahlung [J]. *Zeitschrift für Naturforschung: A*, 1959, 14(12): 1069-1071.
- [43] STEFFEN H J, MARTON D, RABALAIS J W. Displacement energy threshold for Ne^+ irradiation of graphite [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(11): 1726-1729.
- [44] KOIKE J, PARKIN D M, MITCHELL T E. Displacement threshold energy for type IIa diamond [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 60(12): 1450-1452.
- [45] BOURGOIN J C, MASSARANI B. Threshold energy for atomic displacement in diamond [J]. *Physical Review B*, 1976, 14(8): 3690-3694.
- [46] BURGEMEISTER E A, AMMERLAAN C A J, DAVIES G. Thermal and optical measurements on vacancies in type IIa diamond [J]. *Journal of Physics: C Solid State Physics*, 1980, 13(26): L691-L695.
- [47] MÖLLER W. Modeling of the sp^3/sp^2 ratio in ion beam and plasma-deposited carbon films [J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 59(19): 2391-2393.
- [48] BANHART F. Irradiation effects in carbon nanostructures [J]. *Reports on Progress in Physics*, 1999, 62(8): 1181-1221.
- [49] 连张翔. 低气压下脉冲空心阴极甲烷放电等离子体特性研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2023.
- [50] 连张翔, 安政杰, 罗煌锦, 等. 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 [J]. *西安交通大学学报*, 2023, 57(5): 171-181.
- LIAN Zhangxiang, AN Zhengjie, LUO Huangjin, et al. Influence of discharge voltage form on composition and ion energy of methane discharge plasma in hollow cathode [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2023, 57(5): 171-181.
- [51] SHI X, CHEAH L K, SHI J R, et al. On the upper limit of sp^3 content in tetrahedral amorphous carbon film [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(1): 185-189.
- [52] LIFSHITZ Y, LEMPERT G D, GROSSMAN E. Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy [J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72(17): 2753-2756.

(编辑 武红江)