

镁基表面微弧氧化/类金刚石膜的性能表征*

杨巍 汪爱英 柯培玲

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

蒋百灵

(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要 利用 MgO 多孔膜结构取代传统制备 DLC 膜所需的金属过渡层 (如 Ti), 采用离子束复合磁控溅射技术制备出了 DLC/MAO/AZ80 膜基系统, 并通过与 MAO/AZ80, DLC/Ti/MAO/AZ80 及 DLC/Ti/AZ80 对比, 系统研究了此类膜基系统的表面微观形貌、粗糙度、纳米压痕行为、摩擦学特性及电化学性能。结果表明: MgO 多孔膜表面沉积 DLC 膜使其粗糙度减小, 硬度增加, 而弹性模量与 MgO 多孔膜相差较小; 借助表层微孔特征及 DLC 膜的润滑特性, 使得 DLC/MAO/AZ80 膜基系统的平均摩擦系数、磨痕宽度与传统的 DLC/Ti/AZ80 膜基系统相当, 并进一步制备出了具有最小平均摩擦系数和磨痕宽度的 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统; 由于 MgO 多孔膜结构的极化阻力使得 MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80 和 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统的耐蚀性均明显优于 DLC/Ti/AZ80。

关键词 类金刚石膜, MgO, 多孔结构, 性能

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2011)12-1535-06

CHARACTERIZATIONS OF DLC/MAO COMPOSITE COATINGS ON AZ80 MAGNESIUM ALLOY

YANG Wei, WANG Aiyong, KE Peiling

Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201

JIANG Bailing

School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048

Correspondent: WANG Aiyong, professor, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51072205) and Ningbo Municipal Natural Science Foundation (No.201101A6105005)

Manuscript received 2011-06-15, in revised form 2011-08-14

ABSTRACT Diamond-like carbon (DLC) coating has been widely used to modify the surface mechanical and tribological properties of materials. In most cases, a metallic buffer (*e.g.*, Ti) is used as an interlayer between DLC coating and the substrate to improve the adhesion. In this work, the DLC coating was deposited on the AZ80 Mg alloy substrate using ion beam deposition technique. Specially, a pretreatment of microarc oxidation (MAO) was applied to the Mg alloy substrates to form the DLC/MAO composite coating instead of the metallic interlayer process. As a comparison, the DLC/Ti/MAO and DLC/Ti composite coatings were also deposited on the substrates. The surface morphology and roughness, mechanical, tribological and corrosion properties of the as-deposited coatings were studied. The results indicated that the DLC/MAO composite coating could significantly improved the hardness and wear resistance of the Mg alloy substrates compared with the MAO monolayer. Although the surface roughness of the DLC/MAO coating showed an increase due to the micropores of the MAO coating surface, the friction coefficient and the wear tracks exhibited a similar behavior to that of the DLC/Ti coating. Furthermore, the DLC/Ti/MAO/AZ80 system showed the best tribological properties among the current experimental samples. Meanwhile, the polarization

* 国家自然科学基金项目 51072205 和宁波市自然科学基金项目 201101A6105005 资助

收到初稿日期: 2011-06-15, 收到修改稿日期: 2011-08-14

作者简介: 杨巍, 男, 1981 年生, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00369

curve revealed that the corrosion resistance of the MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80 and DLC/Ti/MAO/AZ80 film-substrate systems was greatly improved due to the existence of the MgO structure, which processed the high polarization resistance.

KEY WORDS diamond-like carbon, MgO, porous structure, property

类金刚石 (DLC) 膜硬度高, 摩擦系数低, 化学惰性强, 可有效隔离基体与工作环境, 是一种较为理想的抗腐耐磨涂层^[1-5], 在钢铁等常用零部件表面改性处理中已获得了成功应用. 但 DLC 膜的高残余应力既限制了沉积薄膜的厚度, 又严重制约了膜基系统性能的提高^[6-10], 因此, 在化学活性高、硬度低的镁合金“软基体”材料表面制备高硬度 DLC 膜的难度也将更大^[11-14]. 传统工艺多采用溅射镀膜技术在镁合金基体表面沉积 Cr 和 Ti 等金属过渡层以降低 DLC 膜残余应力, 提高膜基结合力, 达到改善其性能之目的. 但研究^[15,16]发现, 以 Cr 和 Ti 等金属作为过渡层, 虽可显著提高膜基结合力, 改善其抗磨损性能, 但由于 DLC 膜沉积过程中产生的局部微孔缺陷, 过渡层与镁基体存在的显著电位差而导致其耐蚀性较镁基体降低, 严重制约了此类技术在镁合金表面改性领域的应用.

微弧氧化 (MAO) 技术可在镁合金表面快速简易地制备出与基体呈冶金结合的多孔陶瓷层^[17-19], 若以此为基采用离子束复合磁控溅射沉积技术制备 DLC 膜, 不仅可实现高硬度的 DLC 膜与镁基体结合转变为与高硬度的多孔陶瓷层结合, 以释放 DLC 膜残余应力并提高机械咬合力, 同时陶瓷层自身的化学稳定性以及与基体的冶金结合也减缓了界面电学腐蚀^[20,21], 实现镁合金抗磨损性能提高的同时改善其抗腐蚀性能.

本文首先采用直流脉冲微弧氧化电源在 AZ80 镁合金表面制备出厚约 5 μm 的 MgO 多孔膜结构, 后采用离子束复合磁控溅射技术, 利用 MgO 陶瓷层多孔膜结构取代传统的 Ti 金属过渡层而直接沉积 DLC 膜. 此方法将微弧氧化 MgO 陶瓷层的结构特征与 DLC 膜的优异性能复合, 可显著拓宽过渡层的厚度范围, 两种工艺均对环境无污染, 同时工艺简单. 通过对 MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80, DLC/Ti/MAO/AZ80 及 DLC/Ti/AZ80 4 种不同膜基系统的表面微观形貌、表面粗糙度、纳米压痕行为、摩擦学特性及电化学性能的系统研究, 阐明了 DLC/MAO/AZ80 膜基系统可实现镁基体抗腐耐磨性能的同时提高, 这将有助于扩展其应用领域.

1 实验方法

采用自行研制的 MAO 65-1 型直流脉冲微弧氧化电源在经抛光、清洗的 AZ80 镁合金表面制备厚度约为 5 μm , 孔径小于 1 μm 的 MgO 多孔膜结构, 微弧氧化参数为电压 320 V, 频率 500 Hz, 占空比 5%, 氧化时间 3 min. 处理液为硅酸钠系溶液, 其中含有微量添加剂, 如

KOH 等, 微弧氧化过程中溶液温度保持在 35 $^{\circ}\text{C}$ 左右.

利用线性离子束复合磁控溅射技术在 MgO 多孔膜结构表面沉积 DLC 膜 (DLC/MAO/AZ80), 腔体本真空抽到 2.5×10^{-2} Pa. 沉积时, 线性离子束通入 C_2H_2 , 气体流量为 20 mL/min, 功率保持在 240 W, 电流设置在 0.2 A, 沉积时间为 60 min, 所得 DLC 膜厚为 682.5 nm. 作为对比实验, 实验设计在镁合金表面制备 MgO 多孔膜结构, 并以此为基依次制备了 Ti 过渡层和 DLC 膜, 获得 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统, 此外在镁合金表面直接依次制备了 Ti 过渡层与 DLC 膜, 获得 DLC/Ti/AZ80 膜基系统, 其中 Ti 过渡层采用磁控溅射技术获得, 溅射源通入 Ar 气轰击 Ti 靶, 气体流量为 40 mL/min, 电流为 2 A, 沉积时间为 30 min, 所得膜厚为 311.4 nm. 整个过程中, 衬底偏压设置为 -100 V, 基体位于离子束位置以 4.2 r/min 速率自转.

采用 TT240 型涡流测厚仪测量 MgO 多孔膜厚度, 使用 Alpha-Step IQ 型表面轮廓仪测量 DLC 膜及 Ti 过渡层厚度. 借助 S-4800 型场发射扫描电镜 (FESEM) 观察 4 种膜基系统在摩擦实验前后的表面微观形貌, 采用能谱仪 (EDS) 分析磨痕表面元素分布. 使用扫描探针显微镜 (SPM) 确定各膜基系统的表面粗糙度. 采用 NANO G200 纳米压痕仪测量各膜基系统的硬度与弹性模量, 其配置四面体 Berkovich 压头, 设定压入深度为 2 μm , 载荷随压入深度而改变, 每个样品测量 6 个矩阵点后取平均值. 用 JLTB-02 型球式摩擦磨损试验机测试 4 种膜基系统在室温大气条件下的摩擦学性能, 实验载荷 1 N, 旋转半径 2 mm, 线速度 100 mm/s, 行程 60 m, 摩擦对偶为直径 6 mm、硬度不小于 60 HRC 的 SUJ2/GCr15 轴承钢球. 对 4 种膜基系统进行极化曲线测试, 采用三电极系统, 其中待测试样为工作电极, Pt 丝为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电解质溶液为 3.5%NaCl(质量分数) 溶液, 测试面积约为 3.14 cm^2 , 极化曲线在 AUTOLAB PGSTAT302 型电化学工作站上测试, 电位扫描范围 -2.0—1.0 V, 扫描速率 1 mV/s.

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜的 SEM 形貌

图 1 为 MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80, DLC/Ti/MAO/AZ80 及 DLC/Ti/AZ80 不同膜基系统的表面 SEM 形貌. 由图可知, 镁合金微弧氧化陶瓷层表面呈典型的微孔叠加多孔结构特征, 且微孔孔径均小于 1 μm (图 1a); 微弧氧化多孔膜结构表面沉积 DLC 膜, DLC 薄

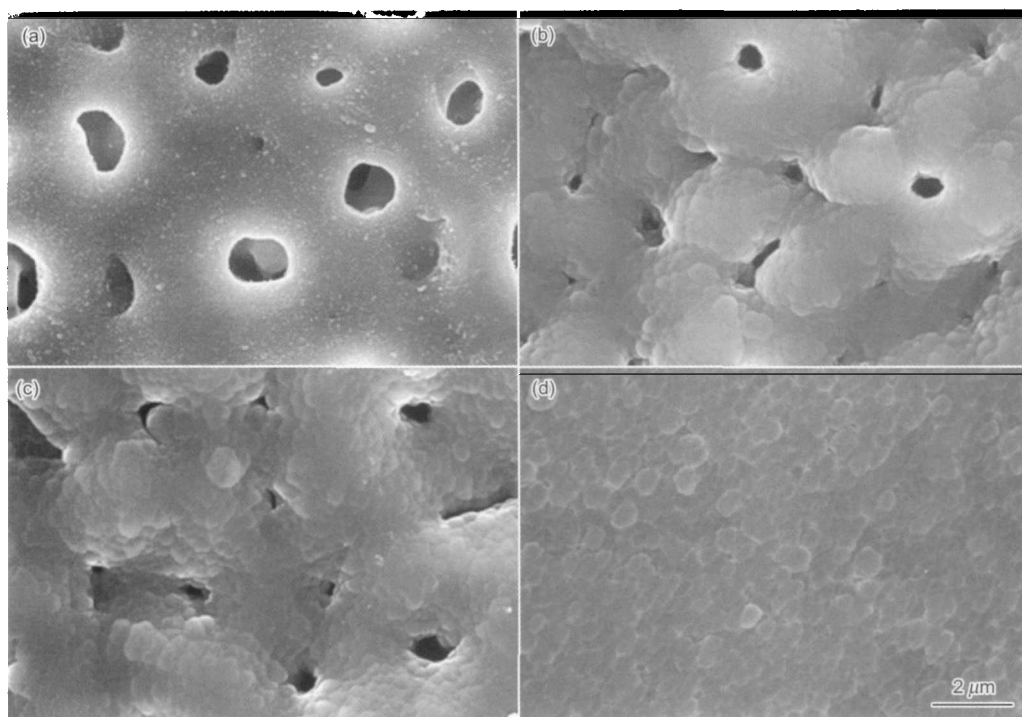


图 1 不同膜基系统的表面 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of surface morphologies of different film-substrate systems

(a) MAO/AZ80 (b) DLC/MAO/AZ80 (c) DLC/Ti/MAO/AZ80 (d) DLC/Ti/AZ80

膜的微结构仍具有颗粒特征, 陶瓷层原有微孔已被 DLC 膜完全或部分封闭, “裸露”微孔的最大孔径小于 500 nm (图 1b); DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统表面颗粒特征趋势显著, “裸露”的微孔孔径进一步减小 (图 1c); DLC/Ti/AZ80 膜基系统中 DLC 膜平整光滑, 颗粒均匀分布, 尺寸在几百纳米 (图 1d).

2.2 薄膜的表面粗糙度

采用扫描探针显微镜测试 4 种膜基系统的表面粗糙度, 并结合图 1 各膜基系统的 SEM 形貌分析可以得出, MgO 多孔膜结构作为 DLC 膜的过渡层, 由于陶瓷层生长过程中击穿放电所产生的微孔孔径在微米级, 孔深大小不一, DLC 膜沉积并不能完全覆盖陶瓷层的原有微孔, 且 DLC 膜表面固有的颗粒特征导致 MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80 与 DLC/Ti/MAO/AZ80 3 种膜基系统的粗糙度值较大, 分别为 320, 300 及 273 nm, DLC/Ti/AZ80 膜基系统表面致密、颗粒均匀而使其粗糙度显著减小, 仅为 23.7 nm.

2.3 薄膜的纳米压痕行为

图 2 为 4 种膜基系统分别测量 6 个矩阵点后取平均值所得到的纳米硬度 (H) 与弹性模量 (E) 平均值. 由图可知, DLC/Ti/AZ80 膜基系统由于显著减小的表面粗糙度及表层 DLC 膜自身所具有的优异特性而具有最大的纳米硬度和弹性模量; MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80 与 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统的弹性模量相近, 但均与



图 2 不同膜基系统的硬度与弹性模量平均值

Fig.2 Average values of nano-hardness (H) and elastic modulus (E) of different film-substrate systems

DLC/Ti/AZ80 膜基系统有着较为明显的差距, MgO 多孔膜结构表面沉积 DLC 膜或 DLC/Ti 复合膜, 其硬度较微弧氧化层有了明显提高, 且与 DLC/Ti/AZ80 膜基系统相差较小. 可见, 以 MgO 多孔膜结构作为 DLC 膜的过渡层, 由于其表面微孔的存在及粗糙度的显著差异而导致其纳米硬度与弹性模量均小于传统的 DLC/Ti/AZ80 膜基系统.

2.4 薄膜的摩擦学特性

图 3 给出了摩擦系数随磨损距离变化的关系曲线. MAO/AZ80 膜基系统的摩擦系数较高, 约为 0.5, 摩擦系数持续存在细微的波动; DLC/MAO/AZ80 与 DLC/

Ti/MAO/AZ80 膜基系统的摩擦系数较 MAO/AZ80 显著降低, 平均值分别约为 0.23 和 0.18, 但仍存在较为明显的波动, 这与此类膜基系统表面仍存在部分未完全封闭的微孔, DLC 膜表面存在颗粒特征及其润滑特性关系密切; DLC/Ti/AZ80 膜基系统的摩擦系数随磨损距离变化呈明显的递减趋势, 且在磨损距离约为 35 m 后趋于稳定, 其摩擦系数平均值约为 0.22, 整个过程中摩擦系数的波动很小。

图 4 为经 60 m 磨损后不同膜基系统磨痕表面的 OM 轮廓形貌。由图可知, MAO/AZ80 膜基系统磨痕宽度约

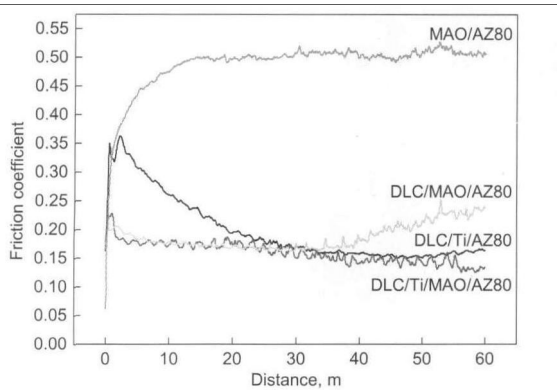


图 3 摩擦系数随磨损距离变化的曲线

Fig.3 Variation of friction coefficient with wear distance

为 228.76 μm , MgO 多孔膜已磨穿而裸露出 Mg 基体 (图 4a)。而 DLC/MAO/AZ80 与 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统的磨痕宽度分别约为 157.72 和 113.21 μm , 耐磨性相对于 MAO/AZ80 膜基系统显著改善 (图 4b, c)。DLC/Ti/AZ80 膜基系统表面平整光滑, 磨损过程中平均摩擦系数较小且波动很小, 其磨痕宽度为 116.17 μm , 与 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统相当 (图 4d)。可见, 以 MgO 多孔膜结构作为 DLC 膜的过渡层, 其耐磨性可接近传统以 Ti 作为过渡层制备的 DLC 膜。

图 5 给出了经 60 m 磨损后 4 种不同膜基系统磨痕表面的 SEM 形貌。表 1 为利用 EDS 测量的图 5 中相应位置的元素成分。可以看出, MAO/AZ80 膜基系统磨损剧烈, 呈现出明显的犁沟 (图 5a)。对于 DLC/MAO/AZ80 和 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统, 在磨损过程中, MgO 多孔膜表面存在大量 Fe 转移层, 其表面沉积 DLC 膜或 DLC/Ti 复合膜后, 磨痕仅呈现轻微的磨损, 膜基系统中“裸露”的大量 C 对磨损界面具有很好的润滑作用^[22-25], 磨损过程中产生的磨屑可填充未完全封闭的微孔 (图 5b 和 c), 既减小了磨粒磨损的趋势, 又降低了膜基系统的表面粗糙度, 使其耐磨性显著改善。DLC/Ti/AZ80 膜基系统在磨损过程中产生的大量磨屑 (主要含 C, O 及 Fe) 分散在膜层表面, 尤其是 Fe 含量显著增加 (表 1), 这可能是造成其摩擦系数较 DLC/Ti/

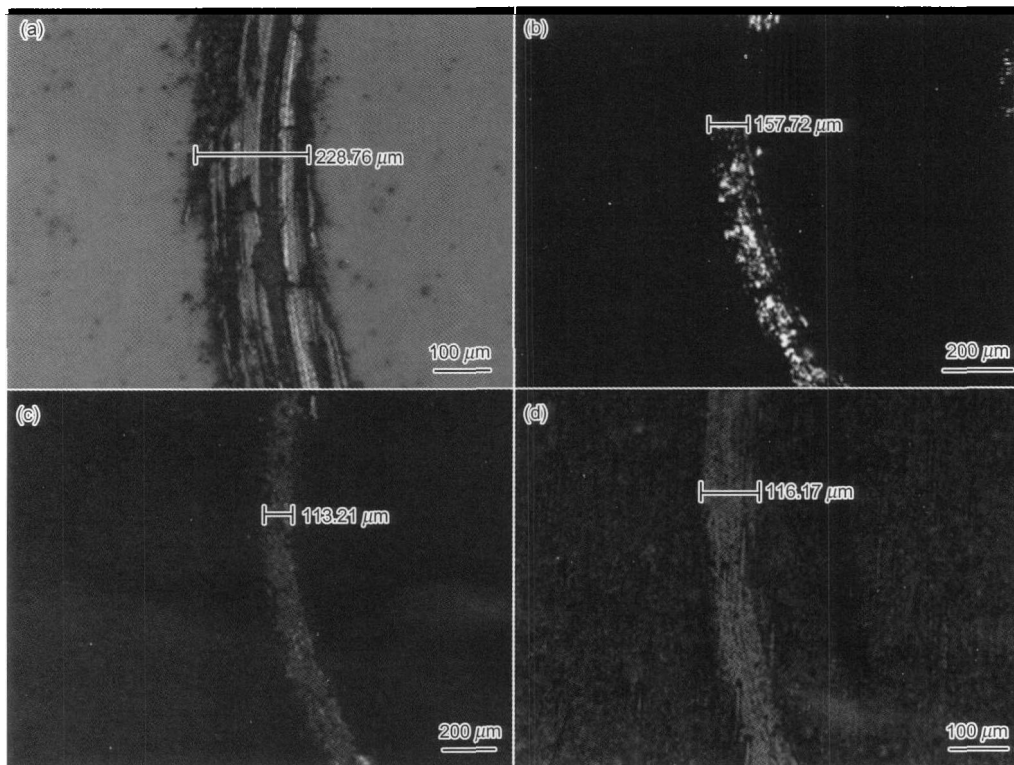


图 4 经 60 m 磨损后不同膜基系统摩擦磨损表面的 OM 形貌

Fig.4 OM images of wear track of different film-substrate systems (wear distance is 60 m)
(a) MAO/AZ80 (b) DLC/MAO/AZ80 (c) DLC/Ti/MAO/AZ80 (d) DLC/Ti/AZ80

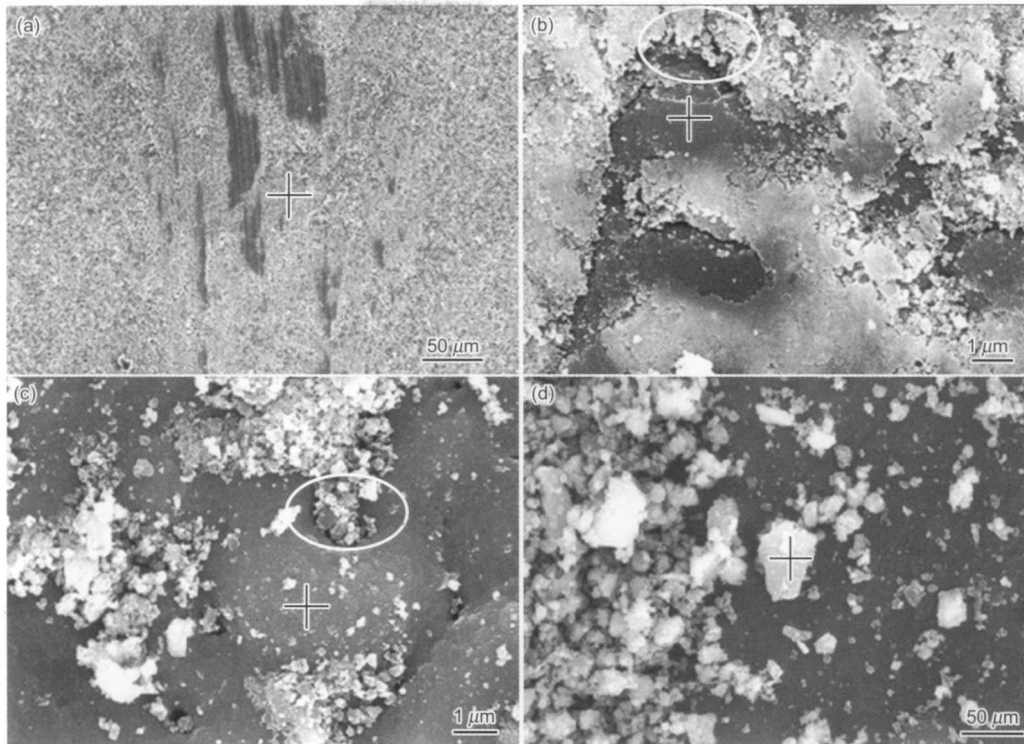


图 5 经 60 m 磨损后不同膜基系统磨损表面的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of wear track of different film-substrate systems (wear distance is 60 m)
(a) MAO/AZ80 (b) DLC/MAO/AZ80 (c) DLC/Ti/MAO/AZ80 (d) DLC/Ti/AZ80

表 1 图 5 中膜层表面磨损处的成分

Table 1 Composition at wear tracks of the four films in Fig.5

Film-substrate system	(atomic fraction, %)						
	C	O	Fe	Si	Al	Mg	Ti
MAO/AZ80	-	57.15	35.98	1.83	0.83	4.20	-
DLC/MAO/AZ80	87.73	5.57	0.26	1.36	0.41	4.68	-
DLC/Ti/MAO/AZ80	92.45	1.56	0.08	0.53	0.13	1.42	3.83
DLC/Ti/AZ80	75.87	16.19	6.16	0.03	0.14	0.67	0.94

MAO/AZ80 膜基系统高, 磨痕宽度与其相当的内在原因(图 5d).

2.5 薄膜的电化学特性

图 6 为 4 种膜基系统在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线. 对其拟合所得腐蚀电位与腐蚀电流密度如表 2 所示. 可见, 较传统的 DLC/Ti/AZ80 膜基系统, MgO 多孔膜可提高 AZ80 镁合金的腐蚀电位. 其表面沉积 DLC 膜或 DLC/Ti 复合膜可进一步增加镁基体的腐蚀电位, 即表明 MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80, DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统的腐蚀趋势弱于 DLC/Ti/AZ80: 进一步对比腐蚀电流密度可知, DLC/Ti/AZ80 膜基系统的腐蚀电流密度最大, 耐蚀性最差, 其原因在于腐蚀介质可通过 DLC 膜表面存在的缺陷进入镁基体与 Ti 金属过渡层界面, 两者由于存在明显的电位差而发生电偶腐蚀, 其与 Ikeyama 等 [26] 的研究结果相吻合: 由于微弧氧化 MgO

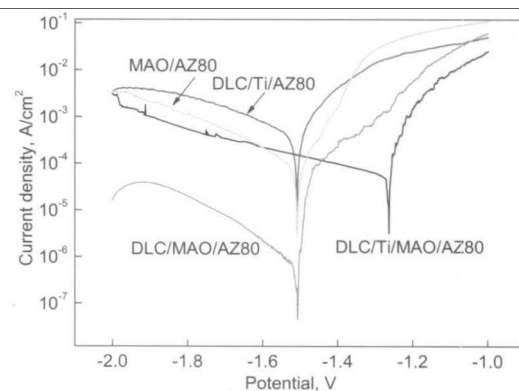


图 6 4 种膜基系统的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of the four film-substrate systems

多孔膜结构与镁基体的冶金结合及其产生的极化阻力使得 MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80 及 DLC/Ti/MAO/

表 2 4 种膜基系统的腐蚀电位与腐蚀电流

Table 2 Electrochemical parameters obtained from the polarization curves of Fig.6

Film-substrate system	Corrosion potential, V	Corrosion current density, A/cm ²
MAO/AZ80	-1.504	2.686×10^{-5}
DLC/MAO/AZ80	-1.491	1.987×10^{-7}
DLC/Ti/MAO/AZ80	-1.282	1.937×10^{-5}
DLC/Ti/AZ80	-1.534	1.518×10^{-4}

AZ80 膜基系统的腐蚀均优于 DLC/Ti/AZ80, 尤其是 DLC/MAO/AZ80 膜基系统依赖于 DLC 膜的化学惰性以及 MgO 多孔膜的优异特性, 具有最好的耐蚀性, 腐蚀电流密度较 DLC/Ti/AZ80 降低了 3 个数量级. 由此表明本文通过将工艺简单的微弧氧化技术与离子束复合磁控溅射技术复合, 实现了镁基表面具有优异抗腐耐磨特性复合防护涂层的简单环保制备.

3 结论

(1) 以微弧氧化 MgO 多孔膜结构取代传统的 Ti 金属过渡层, 采用离子束复合磁控溅射技术制备出了具有优异性能的 DLC/MAO/AZ80 膜基系统. MgO 多孔膜表面微孔被 DLC 膜完全或部分封闭, “裸露”微孔的最大孔径小于 500 nm, 使其粗糙度变小, 硬度增加, 但弹性模量与陶瓷层相差很小.

(2) DLC/MAO/AZ80 膜基系统借助表层 DLC 膜的润滑特性、复合膜层的多孔特征使其平均摩擦系数较 MAO/AZ80 显著降低, 磨痕宽度明显减小, 耐磨性大幅度提高, 与传统的 DLC/Ti/AZ80 膜基系统相比, 其平均摩擦系数和磨痕宽度相差较小, 并进一步制备出具有最小的平均摩擦系数和磨痕宽度的 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统.

(3) 由于微弧氧化 MgO 多孔膜结构与镁基体的冶金结合及其产生的极化阻力使得 MAO/AZ80, DLC/MAO/AZ80 及 DLC/Ti/MAO/AZ80 膜基系统的耐蚀性均优于传统的 DLC/Ti/AZ80 膜基系统.

参考文献

- [1] Guo J, Wang L P, Liang J, Xue Q J, Yan F Y. *J Alloys Compd*, 2009; 481: 903
- [2] Wang X M, Wu W D, Li S Y, Chen S L, Tang Y J, Bai L, Wang H P. *Rare Met Mater Eng*, 2010; 39: 1251 (王雪敏, 吴卫东, 李盛印, 陈松林, 唐永建, 白黎, 王海平. 稀有金属材料与工程, 2010; 39: 1251)
- [3] Li H K, Lin G Q, Dong C. *Chin J Inorg Chem*, 2010; 25: 517 (李红凯, 林国强, 董闯. 无机材料学报, 2010; 25: 517)
- [4] Robertson J. *Surf Coat Technol*, 1992; 50: 185
- [5] Cruz R, Rao J, Rose T, Lawson K, Nicholls J R. *Diamond Relat Mater*, 2006; 15: 2055
- [6] Yoshihiko U, Toshifumi K, Takema T, Yoshio H, Keiro T. *Surf Coat Technol*, 2011; 205: 2778
- [7] Davis C A. *Thin Solid Film*, 1993; 226: 30
- [8] Funada Y, Awazu K, Yasui H, Sugita T. *Surf Coat Technol*, 2000; 129: 308
- [9] McKenzie D R, Muller D, Pailthorpe B A. *Phys Rev Lett*, 1991; 67: 773
- [10] Sheeja D, Tay B K, Nung L N. *Surf Coat Technol*, 2005; 190: 231
- [11] Wu G S, Sun L L, Dai W, Song L X, Wang A Y. *Surf Coat Technol*, 2010; 204: 2193
- [12] Yamauchi N, Ueda N, Cuong N K, Sone T, Hirose Y. *Surf Coat Technol*, 2005; 193: 277
- [13] Choi J, Nakao S, Kim J, Ikeyama M, Kato T. *Diamond Relat Mater*, 2007; 16: 1361
- [14] Yamauchi N, Ueda N, Okamoto A, Sone T, Tsujikawa M, Oki S. *Surf Coat Technol*, 2007; 201: 4913
- [15] Wu G S, Dai W, Zheng H, Wang A Y. *Surf Coat Technol*, 2010; 205: 2067
- [16] Yoon S F, Yang H, Ahn R J, Zhang Q. *Vacuum*, 1998; 49: 67
- [17] Xue W B, Jin Q, Zhu Q Z, Hua M, Ma Y Y. *J Alloys Compd*, 2009; 482: 208
- [18] Wang Y M, Guo L X, Ouyang J H, Zhou Y, Jia D C. *Appl Surf Sci*, 2009; 255: 6875
- [19] Liang J, Hu L T, Hao J F. *Appl Surf Sci*, 2007; 253: 6939
- [20] Dorner-Reisel A, Schurer C, Irmer G, Muller E. *Surf Coat Technol*, 2004; 177-178: 830
- [21] Barchiche C E, Rocca E, Hazan J. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 4145
- [22] Statuti R P C C, Radi P A, Santos L V, Trava-Airoldi V J. *Wear*, 2009; 267: 1208
- [23] Topolovec-Miklozic K, Lockwood F, Spikes H. *Wear*, 2008; 265: 1893
- [24] Yan X B, Xu T, Chen G, Yang S G, Liu H W. *Appl Surf Sci*, 2004; 236: 328
- [25] Suzuki M, Ohana T, Tanaka A. *Diamond Relat Mater*, 2004; 13: 2216
- [26] Ikeyama M, Nakao S, Sonoda T, Choi J. *Nuclear Instrum Methods Phys Res*, 2009; 267B: 1675