

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0308

## 射频功率对硫系玻璃基底 DLC 膜性能的影响

段玉晴<sup>1,2</sup>, 施 松<sup>1,2</sup>, 刘自军<sup>1,2</sup>, 顾辰杰<sup>1,2,3</sup>, 顾杰荣<sup>3</sup>, 沈 祥<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 宁波大学 高等技术研究院, 浙江 宁波 315211; 2. 全省先进光功能材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211;  
3. 宁波海洋红外信息中心, 浙江 宁波 315832)

**摘要:**采用射频等离子体增强化学气相沉积法(Radio Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, RF-PECVD)在硫系玻璃( $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ )表面沉积类金刚石(Diamond-Like Carbon, DLC)薄膜。通过研究沉积过程中射频功率(400~700 W)的变化, 系统分析其对 DLC 膜的结构、力学性能、光学性能及环境适应性的影响。研究表明, 随着射频功率的增加, DLC 膜具有金刚石特征的  $\text{sp}^3$  杂化态比例和硬度均相应增加, 而摩擦系数在功率为 600 W 时最低。此外, DLC 膜在 8~12  $\mu\text{m}$  波段表现出较高的透过率, 证明其能作为硫系玻璃保护膜的可行性。环境适应性测试显示, 除 700 W 功率下的薄膜在湿热测试后出现脱膜现象外, 其他功率条件下的薄膜均具有良好的耐环境性能, 可满足应用的要求。

**关键词:** 类金刚石薄膜; 等离子体增强化学气相沉积; 射频功率; 纳米硬度

中图分类号: TN213

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2026) 01-0017-09

## The effect of RF-power on the performance of DLC films on chalcogenide glass substrates

DUAN Yuqing<sup>1,2</sup>, SHI Song<sup>1,2</sup>, LIU Zijun<sup>1,2</sup>, GU Chenjie<sup>1,2,3</sup>, GU Jierong<sup>3</sup>, SHEN Xiang<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China;  
2. Provincial Key Laboratory of Advanced Optical Functional Materials and Devices, Ningbo 315211, China;  
3. Ningbo Marine Infrared Information Centre, Ningbo 315832, China)

**Abstract:** The study investigates the deposition of Diamond-Like Carbon (DLC) films on arsenic selenide ( $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ ) glass substrates using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). By varying the RF-power (400–700 W) during the deposition process, its effects on the structure, mechanical properties, optical properties, and environmental stability of the DLC films were analyzed. The results show that as the RF-power increases, both the deposition rate and negative self-bias increase, along with a corresponding rise in the  $\text{sp}^3$  content and hardness of the films. The friction performance is optimal at 600 W, where the friction coefficient is the lowest. Additionally, the DLC films exhibited good transmittance in the 8–12  $\mu\text{m}$  wavelength range, confirming their feasibility as protective coatings for arsenic selenide glass. Environmental stability tests indicate that, except for the films deposited at 700 W, which exhibited delamination after high humidity and temperature exposure, the films deposited at other power levels show good environmental resistance.

**Keywords:** diamond-like carbon films; plasma-enhanced chemical vapor deposition; RF-power; nano hardness

收稿日期: 2025-03-14

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家科技部重点研发项目(2024YFB3815900); 国家自然科学基金区域创新联合项目(U24A20313, U21A2056); 国家自然科学基金(61975086); 浙江省自然科学基金重点项目(LDT23F05012F05)

第一作者: 段玉晴, 硕士研究生, 主要研究方向为硫系玻璃表面光学薄膜制备。E-mail: 1442293612@qq.com

\*通信作者: 沈 祥, 研究员, 主要研究方向为硫系玻璃薄膜及其可重构光子器件。E-mail: shenxiang@nbu.edu.cn

硫系玻璃作为一种新型红外材料,具有较宽的透过范围、良好的消色差和消热差性能、较高的折射率及较低的折射率温度系数等特点<sup>[1-4]</sup>,在新型红外光学系统设计中已得到广泛应用<sup>[5-7]</sup>。与此同时,作为保障红外系统正常运行的关键部件,接触大气侧的红外镜片不仅需要具备良好的光学特性,还必须能够承受沙尘、盐雾、雨淋、温度冲击等自然环境的影响,确保系统在各种环境条件下的稳定性与可靠性。然而,硫系玻璃相较于锗单晶、ZnS、ZnSe等晶体,其材料自身存在软化点低、机械强度差、热膨胀系数大等缺点,且易磨损和刮伤,极大地限制了其在红外窗口元件中的应用<sup>[8-9]</sup>。因此,在硫系玻璃表面镀制保护膜,提高窗口元件的耐久性,已成为国内外研究的热点之一。

类金刚石薄膜作为一种非晶态碳膜,由金刚石结构(sp<sup>3</sup>)和石墨结构(sp<sup>2</sup>)组成,具备较高的硬度、良好的耐磨性、耐腐蚀性和较高的红外透过率,已被广泛应用于红外透镜(如Ge、Si和ZnS)的保护性增透膜。通过PECVD法制备的含氢DLC膜能在辉光放电作用下将反应气体(如甲烷、乙炔和丁烷)电离生成等离子体,进而在基底表面生长出DLC膜<sup>[10]</sup>。但硫系玻璃具有较高的热膨胀系数,DLC膜沉积时往往会产生过大的界面残余应力,导致薄膜附着力下降,从而出现膜层开裂<sup>[8,11]</sup>,最终难以获得稳定的DLC膜。

相关报道显示,2007年,法国Umicore公司的Rogers等<sup>[12]</sup>在硫系玻璃基底上研制出低应力的iDLC膜,并且通过了MIL-C-48497A测试标准<sup>[13]</sup>。自2017年起,中国建筑材料科学研究总院<sup>[9,14]</sup>在Ge<sub>22</sub>As<sub>20</sub>Se<sub>58</sub>(GASIR1)基底表面保护膜研究中取得突破,通过以Ge作为过渡层,降低膜层对基底面形的影响,提高膜-基结合性能,最终获得了厚度1 μm以下且相对稳定的DLC膜。2020年,伏开虎<sup>[15]</sup>研制的GeC/DLC双层膜将硒化砷基底的纳米硬度由1.9 GPa提高到7.8 GPa,有效提高了基底的防护能力。2020年,付秀华等<sup>[16]</sup>在As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>衬底上采用“增透介质膜+DLC保护膜”复合方式,将DLC膜分成低应力连接层和高应力耐磨层,显著提高了膜层的耐磨性和牢固性。在硫系玻璃基底制备DLC膜领域,国外虽有报道称可提供硫系玻璃8~12 μm的镀膜成品构件,但未公开具体镀膜数据

资料。目前,国内研究在膜层附着力、光学性能与防护性能的平衡、膜层均匀性和稳定性以及过渡层等方面依然面临诸多挑战<sup>[9,17]</sup>。

为进一步提升DLC膜在硫系玻璃基底上的综合性能,本研究采用电子束蒸发设备在硫系玻璃(As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>)衬底上制备Ge|ZnS|Ge过渡层,该过渡层的引入有效增强了DLC膜与硫系玻璃之间的附着力,提高了膜层的耐环境性能。此外,还系统研究了RF-PECVD工艺的射频功率对DLC膜sp<sup>3</sup>结构形成、膜层硬度、摩擦系数及光谱性质的影响,研究成果可为硫系玻璃基底上DLC膜的制备工艺及实际应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验采用As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>硫系玻璃(Φ25 mm×2 mm)为基底,依次通过电子束蒸发与射频等离子体化学气相沉积工艺制备复合膜层。基底经丙酮超声清洗后,采用西沃克公司生产的ZZS1350-III型电子束蒸发镀膜机沉积Ge|ZnS|Ge三明治结构过渡层,总厚度为1 018 nm,其中Ge层、ZnS层、Ge层厚度分别为399、270和349 nm,通过控制工艺的烘烤温度来降低薄膜残余应力<sup>[18]</sup>,提高硫系玻璃上薄膜的附着力,同时该过渡层三明治结构的设计可以有效缓解硫系玻璃与DLC膜的热膨胀系数失配问题<sup>[19]</sup>。随后采用HLWT750-VIII型射频等离子体化学气相沉积设备在3×10<sup>-3</sup> Pa真空下沉积DLC膜,实验反应气体为丁烷(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>,纯度99.999%),载气为Ar(纯度99.999%),设置Ar<sup>+</sup>清洗60 s后分两阶段完成薄膜制备。首先,在400 W功率和10 Pa压强下制备240 nm的DLC缓冲层,然后使用高功率和低压强制备DLC膜作为外层防护膜,目的是减小薄膜内应力,从而提高膜层间的附着力。沉积DLC膜过程中,在辉光放电作用下,Ar<sup>+</sup>、CH<sub>n</sub><sup>+</sup>粒子轰击衬底表面会导致温度升高。由于硫系玻璃转变温度较低<sup>[20]</sup>,当沉积温度高于或接近硫系玻璃转变温度时,会造成玻璃软化变形。为解决沉积过程中温度升高导致的脱膜问题,本研究根据实践经验采用间歇式沉积工艺以减少热积累。作为防护层的外层DLC膜,实验压强为6 Pa,Ar和C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>气体流量分别为0.02 L/min和0.06 L/min,射频功率

为 400~700 W, DLC 膜制备厚度约为 500 nm, 具体膜层结构如图 1 所示。



图 1 膜层结构

## 1.2 测试方法

分别采用英国 Renishaw 公司的 InVia 拉曼光谱仪和 ProSp-Micro40-VIS 型号的拉曼光谱仪获得 488 nm 和 532 nm 激光波长下 DLC 膜的拉曼结构; 采用原位纳米压痕仪 (Nano Indenter G200) 测试 DLC 涂层的纳米硬度, 压痕位移取 300~310 nm, 测量 9 个压痕点, 每个点都呈现出连续的硬度模式。薄膜弹性恢复参数 (Elastic Recovery Parameter, ERP) 计算公式如下:

$$R_{\text{ERP}} = (h_{\text{max}} - h_{\text{res}}) / h_{\text{max}} \quad (1)$$

式中:  $h_{\text{max}}$  和  $h_{\text{res}}$  分别为最大压入位移和残余位移。

采用捷克 Tescan 公司型号 Tescan VEGA 3 SBH 扫描电子显微镜 (SEM) 获得薄膜厚度和截面形貌; 采用英国牛津仪器公司型号 Cypher-Hv 原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 对样品进行表面粗糙度的表征与测量; 采用美国 Perkin-Elmer 公司傅里叶光谱仪 (Spectrum) 测量沉积 DLC 膜样品在远红外 8~12  $\mu\text{m}$  波段的透过率; 通过多功能摩擦试验机 (UMT-3) 在 4.9 N 载荷、2 Hz 频率下, 采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  摩擦球对 4 种功率下制备的 DLC 膜分别进行 20 min 摩擦试验, 以获得不同射频功率下 DLC 膜的摩擦系数; 采用美国 Klaimicro 公司纳米压痕仪进行划痕测试, 金刚石针尖直径 5  $\mu\text{m}$ , 加载载荷范围为 0.04~50 mN, 测试 600 W 和 700 W 射频功率时的薄膜临界载荷。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积速率、负自偏压和薄膜形貌

如图 2 所示, 随着射频功率从 400 W 增加到 700 W, 沉积速率逐渐从 0.583 nm/s 升高至 0.625 nm/s, 同时负自偏压也从 360 V 增加到 510 V。原

因是随着射频功率的增加, 负自偏压升高, 使  $\text{Ar}^+$  轰击衬底表面的能量变大, 进而促进  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  气体分解成  $\text{CH}_n^+$  离子团, 产生了更多的自由基和离子自由基参与薄膜生长, 最终提高了沉积速率。然而当进一步提升射频功率至 800 W 以上时, 膜层出现局部脱膜现象, 可能是沉积速率过快引起薄膜内应力累积过大, 进而降低了膜层的稳定性。

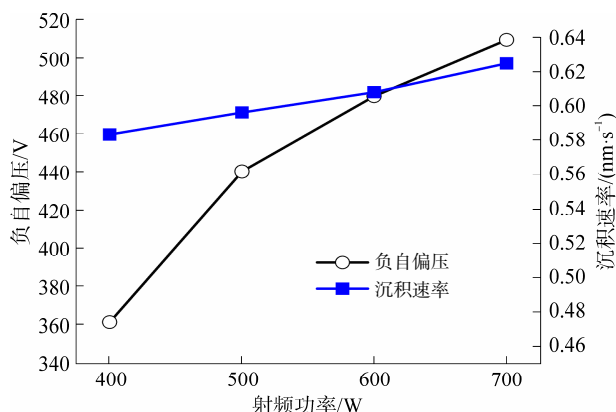
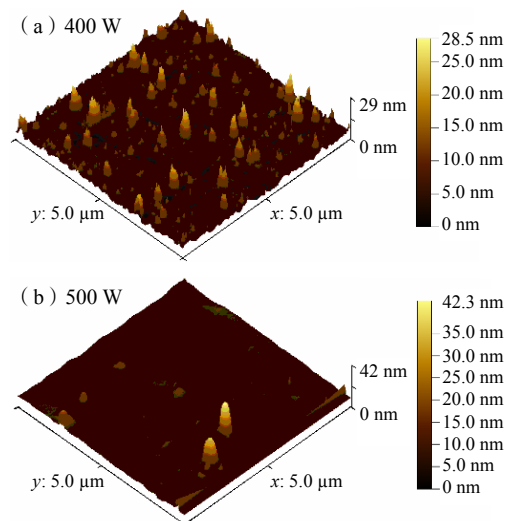


图 2 不同功率制备薄膜时的速率和自偏压

图 3 为不同功率 DLC 膜的 AFM 三维形貌图。由图可见, 400~700 W 功率下 DLC 膜均呈致密结构, 其中 600 W 时的表面粗糙度最小 (0.869 nm), 且碳团簇分布均匀, 致密化程度最高, 此现象与射频功率升高带来的等离子体轰击效应增强、碳原子迁移率提升密切相关。若功率继续增加, 薄膜粗糙度回升至 0.949 nm, 原因可能是 700 W 时的负自偏压过高, 高能  $\text{Ar}^+$  的轰击作用使部分已沉积的碳原子发生二次溅射, 进而形成局部凹坑或引发团簇边界重构, 最终造成粗糙度反弹。图 4 为典型 DLC



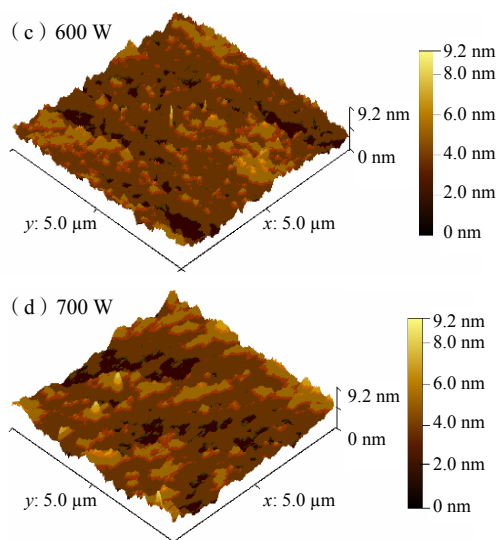


图3 不同功率 DLC 膜的 AFM 形貌

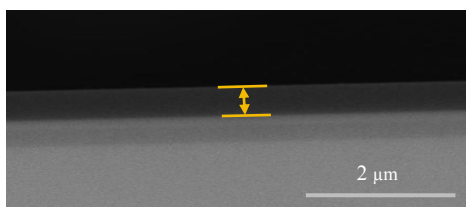


图4 700 W 功率下 DLC 膜的横截面 SEM 图

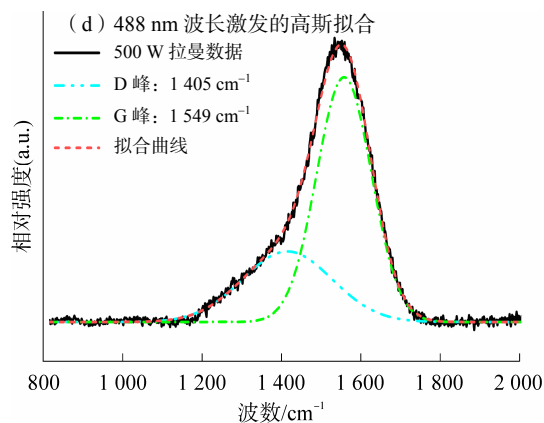
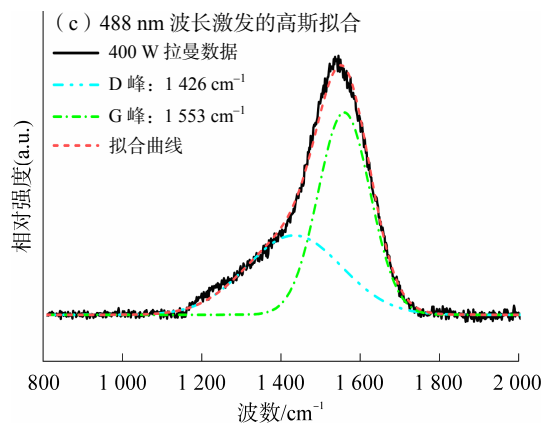
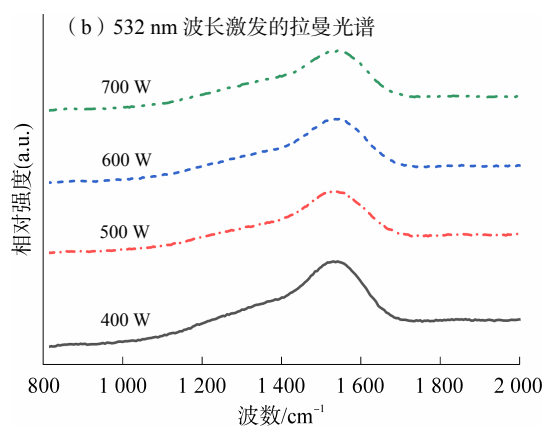
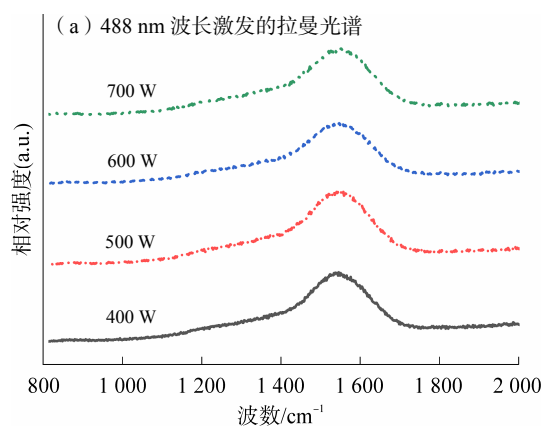
截面形貌, SEM 表征进一步证实, DLC 膜具有清晰界面结构, 且薄膜表面平整。

## 2.2 不同射频功率下 DLC 膜的拉曼光谱

拉曼光谱是一种非破坏性的表面分析方法, 能够有效表征碳材料的结构排列。典型非晶碳膜的拉曼光谱通常是位于  $1500\text{ cm}^{-1}$  附近的一个不对称宽峰, 由 D 峰和 G 峰组成。其中 D 峰代表在  $1350\text{ cm}^{-1}$  附近的金刚石结构 ( $\text{sp}^3$  杂化键), G 峰代表在  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近的石墨结构 ( $\text{sp}^2$  杂化键)<sup>[21]</sup>。为系统研究不同功率沉积的 DLC 膜结构, 本研究采用 488 nm 和 532 nm 两种波长的激光进行激发, 如图 5(a) 和 (b) 所示, 并使用高斯函数对拉曼光谱进行拟合, 将获得的拉曼光谱分解为 D 峰和 G 峰两个对称峰值, 其中, 488 nm 波长激发的高斯拟合图如图 5(c) ~ (f) 所示。

根据 Cui 等<sup>[22]</sup>研究, 氢化 DLC 膜能通过 G 峰的色散率 ( $G_{\text{Disp}}$ ) 来定量估算  $\text{sp}^3$  杂化态比例 ( $C$ )。  $G_{\text{Disp}}$  可根据不同波长激光激发下 G 峰中心位置的位移 ( $G_{\text{POS}}$ ) 计算得出:

$$G_{\text{Disp}} = |\Delta G_{\text{POS}} / \Delta \lambda| \quad (2)$$



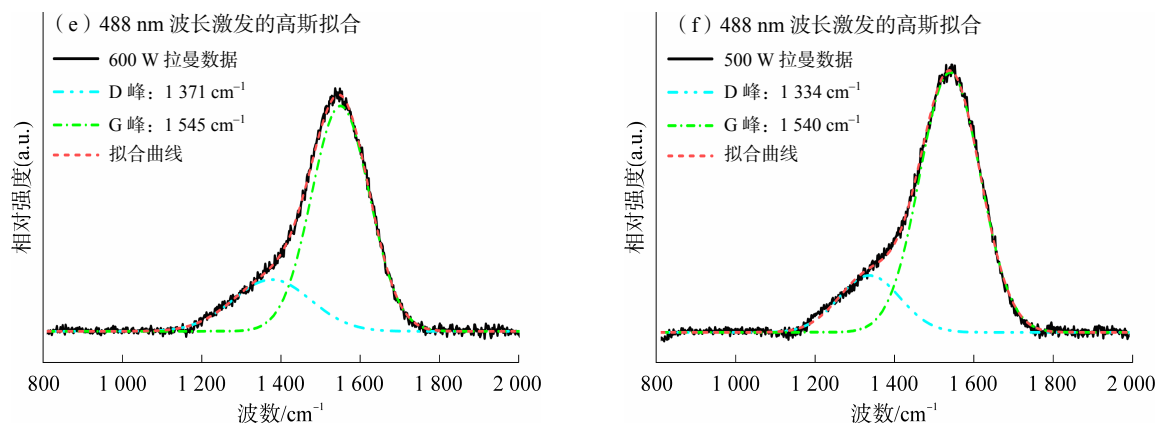


图 5 不同功率 DLC 膜的 Raman 光谱

式中:  $\Delta G_{\text{POS}}$  为 2 种激光下 G 峰位置的差值,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta\lambda$  为 2 种激光波长的差值, nm。

根据 Ferrari<sup>[21]</sup>提出的模型, 氢化 DLC 膜的  $\text{sp}^3$  杂化态比例与 G 峰色散率呈线性关系 (式 (3)), 公式误差为  $\pm 0.06$ , 且该误差主要源于光谱拟合方法的差异。

$$C = -0.07 + 2.50G_{\text{Disp}} \pm 0.06 \quad (3)$$

根据上述公式, 表 1 列出了从拉曼散射光谱中确定的关键参数。由表中数据可见, G 峰位置与结构无序度密切相关, D 峰和 G 峰积分强度比  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  的减小意味着芳香环中  $\text{sp}^2$  碳键数量的减少, 并与  $\text{sp}^3$  碳键数量的增加相一致。G 峰色散率向低波数移动以及  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  比值下降表明,  $\text{sp}^2$  位点从芳香环转变为具有局域  $\pi$  电子的短链, 最终促进了  $\text{sp}^3$  团簇的形成。

研究表明, DLC 膜的拉曼散射光谱参数与预期的 C 值高度相关。具有较高 G 峰色散率的 DLC 膜通常伴随较低  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  值。随着沉积功率增加, 粒子之间相互碰撞的能量显著增加, 这些高能粒子对基体表面的轰击促进了  $\text{sp}^3$  杂化键的形成, 使衬底表面生长出  $\text{sp}^3$  杂化态比例较高的 DLC 膜。

## 2.3 DLC 薄膜的力学性能

### 2.3.1 纳米硬度

图 6 显示了  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  基底上不同功率沉积 DLC 膜的载荷—位移曲线。由图可见, DLC 膜具有较小的残余位移。

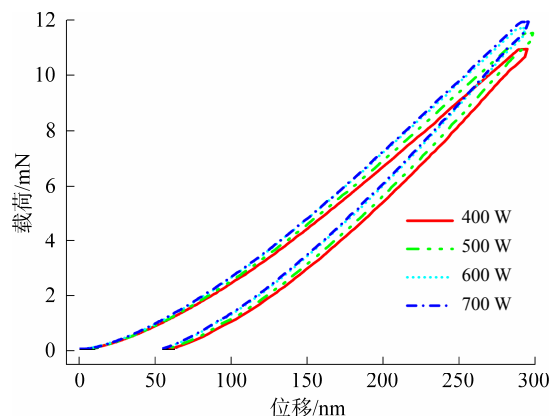


图 6 不同功率沉积 DLC 膜的载荷—位移曲线

如图 7 所示, 随着射频功率的增大, DLC 膜弹性恢复参数 ERP 从 79.6% 增加到 82.2%。较高的 ERP 值表明薄膜具有较高弹性模量, 能够在外力作用下更好地恢复原始形状。因此, 随着射频功率的增加, DLC 膜弹性恢复特性得到了一定改善。

表 1 DLC 膜的拉曼光谱参数

| 射频功率/W | D 峰位置 <sup>①</sup> /<br>$\text{cm}^{-1}$ | G 峰位置 <sup>①</sup> /<br>$\text{cm}^{-1}$ | G 峰位置 <sup>②</sup> /<br>$\text{cm}^{-1}$ | $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ <sup>①</sup> | G 峰色散率/<br>$(\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1})$ | $\text{sp}^3$ 杂化态<br>比例/% |
|--------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|
| 400    | 1 426                                    | 1 553                                    | 1 547                                    | 0.39                                     | 0.13                                               | 33                        |
| 500    | 1 405                                    | 1 549                                    | 1 541                                    | 0.28                                     | 0.18                                               | 45                        |
| 600    | 1 371                                    | 1 545                                    | 1 536                                    | 0.25                                     | 0.20                                               | 50                        |
| 700    | 1 334                                    | 1 540                                    | 1 530                                    | 0.23                                     | 0.23                                               | 55                        |

注: ①激发波长为 488 nm; ②激发波长为 532 nm。

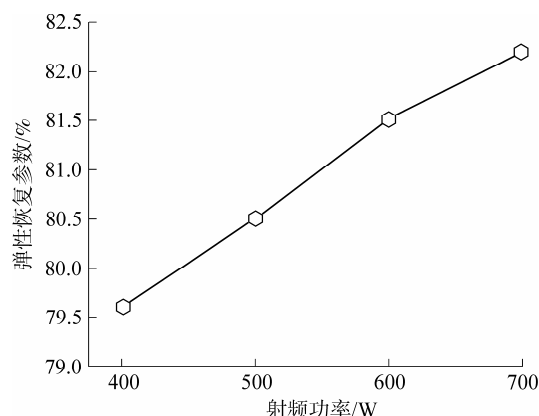


图7 不同功率下 DLC 膜的弹性恢复参数

纳米压痕技术是测量薄膜硬度的常用方法,其精确性与压痕深度和薄膜厚度的比例直接相关。一般情况下,为避免基底效应的影响,压痕深度应控制在薄膜厚度的 10%~20% 范围内。因此,本研究将压痕位移控制在 100~200 nm 范围内,以计算 DLC 薄膜的平均硬度,对于压痕位移在 200 nm 以上的硬度测试数据均忽略不计。具体的压痕位移和纳米硬度曲线如图 8 所示。

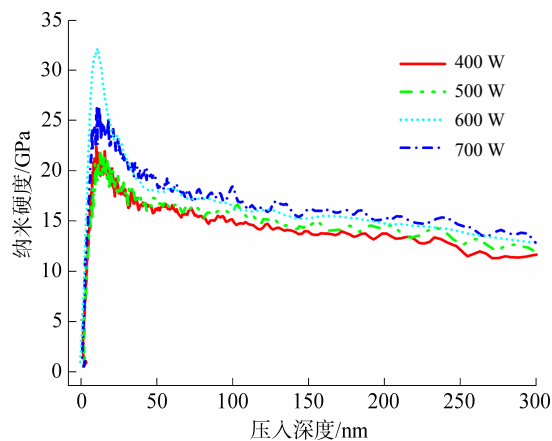


图8 DLC 膜纳米硬度随压痕位移的变化

研究表明, DLC 膜的纳米硬度随射频功率呈规律性变化。如图 9 所示,当射频功率增加时,膜层纳米硬度从 13.77 GPa 上升到 15.90 GPa。原因是射频功率的提高会增强等离子体中  $\text{Ar}^+$  和  $\text{CH}_n^+$  离子的轰击能量,该能量促进了碳原子间的  $\text{sp}^3$  键形成,而  $\text{sp}^3$  键正是 DLC 薄膜硬度的主要来源。具体来说,随着射频功率从 400 W 增加到 700 W,高能粒子的轰击使表面碳原子能量提升,进而形成更多的  $\text{sp}^3$  结构,从而使薄膜硬度提高。拉曼光谱分析结果也同样表明,随着功率的增加,  $I_D / I_G$  比值显

著降低,表明薄膜中  $\text{sp}^3$  杂化态比例随之增加。此变化规律与硬度的提高相一致,进一步证实了  $\text{sp}^3$  结构对 DLC 膜硬度的主导作用。然而,过高射频功率(800 W 及以上)会使等离子体间碰撞能量过大,进而造成基底表面的局部温度升高,这样不仅会造成膜层稳定性下降,甚至还会出现脱膜现象。因此,为优化 DLC 膜的硬度和附着力性能,建议将射频功率控制在 400~700 W 范围内,避免过度能量引起膜层的不稳定。

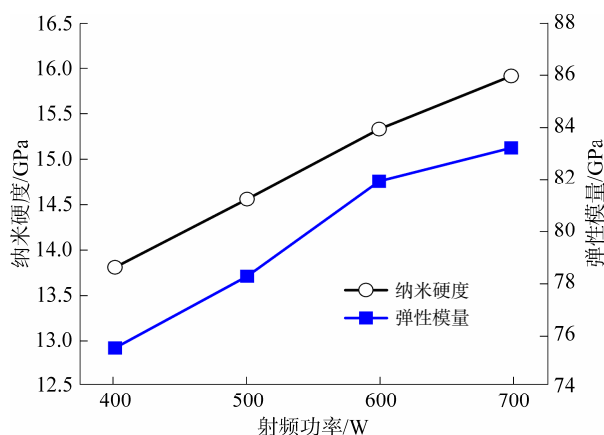


图9 DLC 膜的纳米硬度和弹性模量

### 2.3.2 摩擦测试和划痕实验

图 10 显示了不同射频功率下制备的 DLC 膜在 4.9 N 载荷下的摩擦系数变化情况。实验表明,随着射频功率从 400 W 增加到 600 W, DLC 膜平均摩擦系数从 0.194 减小到 0.175,这是由于射频功率增大不仅提高了薄膜硬度,还改善了表面平整度,两者共同作用下减小了表面摩擦系数。另外,结合费斌等<sup>[23]</sup>提出的分形接触模型,发现表面粗糙度降低可减少实际接触过程中的压力集中现象,能

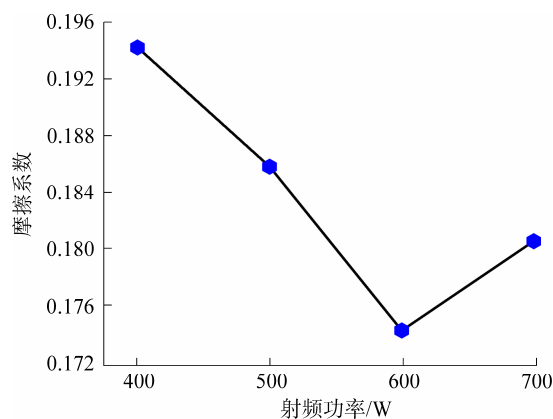


图10 不同功率 DLC 膜的摩擦系数

有效抑制黏着磨损, 因此 600 W 下制备的 DLC 膜能获得最低摩擦系数。然而, 当功率增至 700 W 时, 膜层平均摩擦系数略微回升至 0.181, 此时拉曼光谱显示  $I_D / I_G$  比值进一步降低, 同时  $sp^3$  键比例达到最高, 尽管高  $sp^3$  比例能提升硬度, 但也可能会导致薄膜脆性增加, 造成摩擦过程中的薄膜表面微凸体更易断裂, 并形成磨粒, 进而引发轻微磨损, 使得摩擦系数上升。图 11 (a) ~ (d) 分别为 400~700 W 功率下, DLC 膜在摩擦试验后的磨痕处光学形貌, 其中摩擦系数最小为 600 W 功率制备的 DLC

膜, 其磨痕宽度最小, 仅为  $28.4\ \mu\text{m}$ , 此结果也与摩擦系数变化规律相一致。

对摩擦系数较小且硬度较高的两种薄膜 (600 W 和 700 W 功率下) 进行划痕测试, 划痕的光镜形貌如图 12 (a) 和 (b) 所示, 并测得 600 W 和 700 W 功率下 DLC 膜的临界载荷分别为 18.45 mN 和 16.88 mN, 划痕测试数据也直接反映了膜基结合力的降低。尽管射频功率升高促进了  $sp^3$  杂化键的形成, 提高了膜层硬度, 但过高功率使等离子体轰击能量增强, 导致碳原子重排受阻, 使膜层内部

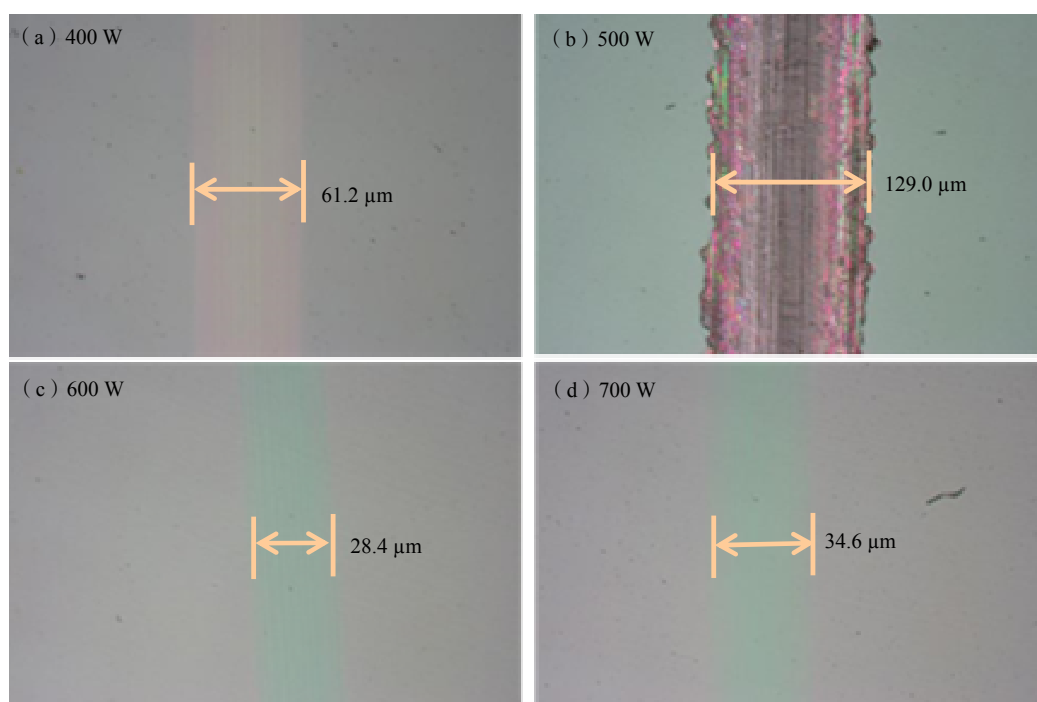


图 11 摩擦实验后膜层的光学形貌

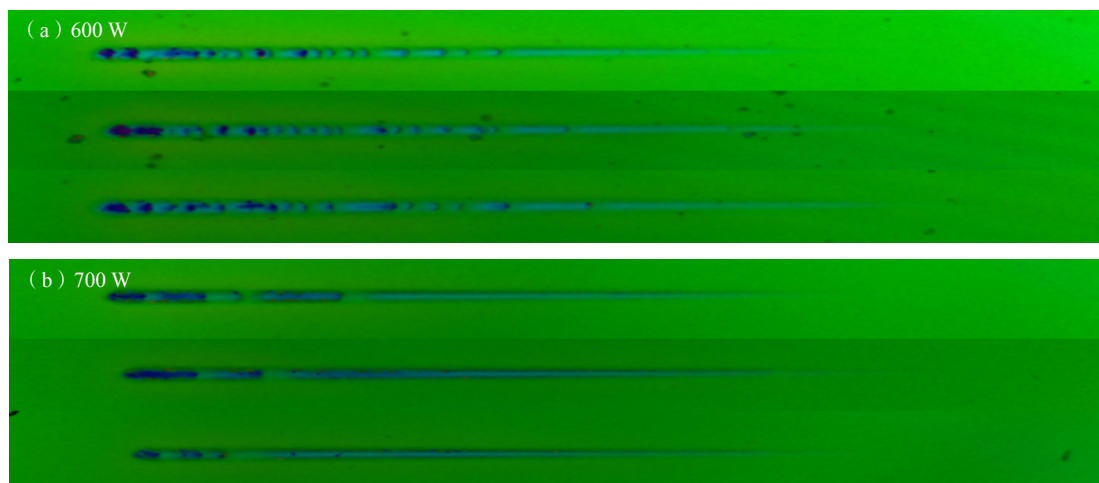


图 12 薄膜的划痕形貌

残余应力显著增加,从而削弱了膜基结合强度。

## 2.4 耐环境测试和光学性能

对 4 种功率沉积的 DLC 膜进行牢固度、高低温和湿热测试<sup>[24]</sup>。首先,采用 3M Scotch 610 胶带粘贴在薄膜表面,垂直 90°迅速拉起,测试薄膜牢固度。然后将样品置于(70±2)℃和(-62±2)℃的温度环境中,各保持 2 h(温度变化速率不得超过 2℃/min),进行高低温测试。最后再将样品放置在温度(50±2)℃、相对湿度 95%~100%的环境下保持 24 h,进行湿热实验。相应实验结果见表 2,由表中结果可见,除 700 W 功率下薄膜在湿热实验后出现边缘脱膜现象未通过测试外,其他射频功率下制备的薄膜均通过了牢固度、高低温和湿热测试。DLC 膜的脱膜现象主要归因于高功率引发的界面残余应力累积与膜基结合力的降低。在湿热环境下,这种高应力状态因膜层与基底的热膨胀系数差异被进一步放大。此外,湿热测试中水分渗透至膜基界面,也进一步加剧了界面结合力的下降。两方面原因共同造成 700 W 功率下薄膜的脱膜失效。

表 2 耐环境测试

| 测试项目 | 射频功率  |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|
|      | 400 W | 500 W | 600 W | 700 W |
| 牢固度  | 通过    | 通过    | 通过    | 通过    |
| 高低温  | 通过    | 通过    | 通过    | 通过    |
| 湿热   | 通过    | 通过    | 通过    | 未通过   |

采用傅里叶光谱仪对 DLC 膜进行透过率测试。由图 13 可见,相比 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 基底,600 W 功率制备的沉积 DLC 膜透过率有所提升,在 8~12 μm 波段平均透过率为 66.54%。对经环境测试后的样品进行光谱测试,发现其测试曲线与图 13 基本相

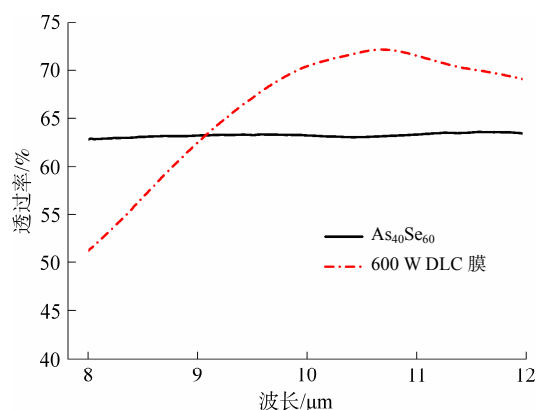


图 13 8~12 μm 波段 600 W 功率下薄膜的透过率

同,表明所制备的 DLC 薄膜具有良好的机械性能和环境适应性。

近年来研究表明,磁控溅射和混合物理/化学气相沉积是制备掺杂 DLC 膜的常用技术。Mei 等<sup>[25]</sup>采用中频磁控溅射制备 Cr-DLC 膜,通过调节 Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 比例调控 Cr 质量百分比(2.2%~26.2%),膜层硬度最高可达 13.48 GPa,但高 Cr 掺杂量会导致摩擦系数回升(0.08~0.60)。Zhu 等<sup>[26]</sup>利用高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)与阳极层离子源复合技术制备出 Ti-DLC 多层膜,虽获得 15 GPa 的高硬度,但表面粗糙度相对较大(4.21 nm),且其工艺需设计复杂过渡层(TiN/TiCN),同时依赖金属靶材掺杂。相比之下,本研究采用 RF-PECVD 技术,通过射频功率直接调控等离子体能量与 sp<sup>3</sup> 杂化态比例,结合 Ge|ZnS|Ge 过渡层设计,在单一工艺中实现 15.90 GPa 的高硬度、0.175 的低摩擦系数,且有优异的环境适应性。此外,RF-PECVD 无需金属靶材掺杂,避免了因金属碳化物析出导致的摩擦系数波动,更适用于硫系玻璃等热敏感基底的大面积均匀镀膜。

## 3 结论

本研究通过 RF-PECVD 工艺成功在 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系玻璃基底上制备出高性能类金刚石薄膜,并创新性引入 Ge|ZnS|Ge 三明治式梯度过渡层设计,有效缓解了硫系玻璃与 DLC 膜间的热膨胀系数失配问题,抑制了界面应力累积,而且过渡层的引入显著提高了膜基间结合力,有效增强了膜层的耐环境性能。系统研究射频功率对薄膜性能的调控规律表明:随着射频功率从 400 W 增加到 700 W,薄膜硬度逐步增加,并且摩擦系数在适当功率范围内得到有效降低。其中 600 W 功率制备的 DLC 膜纳米硬度、摩擦系数和光学透过率等综合表现最优,并通过了牢固度、高低温及湿热测试,验证了其优异的耐环境适应性。可见射频功率对 DLC 膜性能的调控研究,为硫系玻璃表面 DLC 镀膜技术的工程化应用提供了关键工艺参数支撑。

## 参考文献:

- [1] SINGH P K, DWIVEDI D K. Chalcogenide glass: fabrication techniques, properties and applications[J]. Ferroelectrics, 2017, 520(1):256-273.

- [2] 白瑜, 廖志远, 李华, 等. 硫系玻璃在现代红外热成像系统中的应用[J]. 中国光学, 2014, 7(3):449-455.
- [3] FU K H, JIN Y L, ZU C K, et al. The study of adaptable amorphous carbon films deposited on  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  glass[J]. *Optik*, 2018, 171:744-753.
- [4] 刘卓, 杨晓京, 谢启明, 等. 硫系玻璃基底红外光学薄膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(21): 30-41.
- [5] CURATU G. Design and fabrication of low-cost thermal imaging optics using precision chalcogenide glass molding[C]//Current Developments in Lens Design and Optical Engineering IX. San Diego, California, USA. SPIE, 2008:706008.
- [6] 王静, 吴越豪, 姜波, 等. 硫系玻璃在无热化长波红外广角镜头中的应用[J]. 光子学报, 2016, 45(12):84-89.
- [7] 杨加强, 彭晴晴, 刘琳, 等. 基于硫系玻璃的折衍混合光学无热化镜头设计[J]. 激光与红外, 2017, 47(2):225-229.
- [8] 付强, 张新. 基于硫系玻璃的中波红外光学系统无热化设计[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(5):1467-1471.
- [9] 赵华, 金扬利, 祖成奎, 等. 温度自适应红外热成像系统用硫系玻璃表面镀膜的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(增刊 2):72-76.
- [10] 白凯鑫, 朱震, 雷亚贵, 等. RF-PECVD 方式沉积 DLC 膜中边界扰动现象的探讨研究[J]. 中国科技纵横, 2016(23):216-217.
- [11] CHEREZOVA L A, MURANOVA G A, MIKHAĬLOV A V. Antireflection-coating optical items made from materials for the IR range by creating porous microstructures on the surface[J]. *Journal of optical technology*, 2012, 79(2):121-122.
- [12] ROGERS K, WARD J, GUIMOND Y. iDLC: hardcoat for chalcogenide glass and other IR materials[C]//Conference on Window and Dome Technologies and Materials X. Orlando, Florida, USA. SPIE, 2007:65450.
- [13] US Army Armament Research and Development Command. Coating, single or multilayer, interference: durability requirements for: MIL-C-48497A[S/OL]. [2024-12-16]. <https://cn.hypoptics.com/uploads/file/mil-c-48497a.pdf>.
- [14] 伏开虎, 金扬利, 邱阳, 等. 应用于  $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$  和硫系玻璃表面的类金刚石膜研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(增刊 1):87-93.
- [15] 伏开虎. 低温沉积红外防护  $\text{Ge}_{(1-x)}\text{C}_x/\text{C}$  薄膜结构、性能及其应用研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2020.
- [16] 付秀华, 黄宏宇, 张静, 等. 硫系玻璃基底减反保护膜及其耐环境适应性的研究[J]. 光学学报, 2020, 40(21): 213-219.
- [17] 付秀华, 姜洪妍, 张静, 等. 基于硫系玻璃的短中波红外减反膜研制[J]. 中国激光, 2017, 44(9):133-141.
- [18] 王通, 徐均琪, 李阳, 等. 硫系玻璃基底减反射激光薄膜的设计及制备[J]. 表面技术, 2024, 53(12):252-259.
- [19] 杜乃洲, 付志民, 冯存傲, 等. 类金刚石薄膜的残余应力调控研究进展[J]. 中国表面工程, 2024, 37(5):238-252.
- [20] HUDDLESTON J, NOVAK J, MORESHEAD W V, et al. Investigation of  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  chalcogenide glass in precision glass molding for high-volume thermal imaging lenses[C]//41st Conference on Infrared Technology and Applications XLI. Baltimore, Maryland, USA. SPIE, 2015:94511.
- [21] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical review B*, 2000, 61(20):14095-14107.
- [22] CUI W G, LAI Q B, ZHANG L, et al. Quantitative measurements of  $\text{sp}^3$  content in DLC films with Raman spectroscopy[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 205(7):1995-1999.
- [23] 费斌, 蒋庄德. 工程粗糙表面粘着磨损的分形学研究[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1):78-82.
- [24] 麦绿波. 国家军用标准《光学膜层通用规范》要点说明[J]. 兵工标准化, 1995(4):6-8.
- [25] MEI H, LU Z, DING J C, et al. Influence of  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  flow ratio on the microstructure and properties of Cr-containing DLC films deposited by medium frequency magnetron sputtering[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2025, 1010:178169.
- [26] ZHU W, XU Z X, SU Z J, et al. Mechanical property and biocompatibility of multilayer Ti-DLC films with different Ti target power by hybrid PVD/PECVD on 316L stainless steel[J]. *Surface and coatings technology*, 2025, 496:131672.

(责任编辑 章践立)