

## 激光与光电子学进展

As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系基底连接层制备与性能

张顺关, 李珊\*, 刘卓, 曾绍禹, 汤克彬

昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650500

**摘要** 针对 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系基底膜层脱膜的问题进行探究, 本文利用分子动力学仿真软件建立了以 ZnS、ZnSe 和 Ge 三种材料为连接层、As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 为基底的仿真模型, 分析了仿真模型真空退火后的结构势能、总能量和吸附能的变化。同时通过镀膜实验制备了相同膜厚的 ZnS、ZnSe 和 Ge 三类单层膜, 并对制备的薄膜进行了附着力测试。仿真与实验结果均显示, ZnS 薄膜易发生脱落, 而 Ge 膜和 ZnSe 膜不易发生脱落, 对于容易发生脱膜的 ZnS 膜, 减小膜厚和基底镀膜温度, 能够提高 ZnS 膜与基底的附着力。

**关键词** 材料; 硫系基底; 分子动力学; 吸附能; 附着力

**中图分类号** TB333 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/LOP221842

## Preparation and Performance of As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> Connective Layer for Sulfur Substrate

Zhang Shunguan, Li Shan\*, Liu Zhuo, Zeng Shaoyu, Tang Kebin

*School of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China*

**Abstract** To address the problem of As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> delamination from the sulfur substrate, a simulation model with ZnS, ZnSe, and Ge as the connective layer and As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> as the substrate is established using molecular dynamics simulation software. The changes in structural potential energy, total energy, and adsorption energy after vacuum annealing of the simulation model are analyzed. Moreover, ZnS, ZnSe, and Ge monolayer films of the same thickness were prepared in the coating experiments and subjected to the adhesion test. Simulation and experimental results show that ZnS film is prone to shedding, whereas Ge film and ZnSe film do not easily fall off. ZnS film is prone to depacking, but its adhesion to the substrate may be improved by reducing the film thickness and substrate coating temperature.

**Key words** materials; sulfur substrate; molecular dynamics; adsorption energy; adhesion

## 1 引言

红外探测技术在诸多领域被广泛使用, 多年来锗透镜、硫化锌透镜等在红外光学系统有着诸多应用, 但 Ge、ZnS 等价格昂贵, 而硫系玻璃不仅在长远红外光上具有良好的透光性, 且制备成本比其他红外材料要低得多<sup>[1]</sup>, 在长红外光的产品研制上具有很好的替代作用, 因此对硫系玻璃基底系列增透膜的研究和制备在红外光学系统上具有重要意义。

硫系玻璃具有硬度低、软化点温度低、光学表面质量低等缺点<sup>[2-4]</sup>, 因此在硫系玻璃上制备薄膜完成后, 膜层强度不高, 膜层容易呈现点状脱落或成片脱落等问题也随之出现, 以往学者对硫系基底的脱膜问题多

从膜基结合力和实验测试的角度出发去分析, 从分子动力学角度分析膜层问题的文献鲜有报道。付秀华等<sup>[5]</sup>以 Ge 为连接层, 在硫系玻璃 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 上研制了 8~12 μm 波段包含介质膜和类金刚石保护膜的减反射膜, 该减反射膜通过优化介质膜的沉积温度, 提高了介质膜的附着力, 将类金刚石薄膜拆分为低应力黏结层和高应力耐摩擦层, 提高了薄膜的耐摩擦性与膜层牢固性。费海明<sup>[6]</sup>以 Ge 作为连接层材料在 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系基底上设计了一种在 8~12 μm 波段透过率大于 98% 的膜系, 并通过牢固性实验结果表明了设计的合理性。金扬利等<sup>[7]</sup>以 Ge 作为连接层材料, 利用离子辅助沉积技术, 在 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系基底上镀制了附着性能好、环境适应性好的减反射膜。付秀华等<sup>[8]</sup>针对非球面硫系玻

收稿日期: 2022-06-15; 修回日期: 2022-07-11; 录用日期: 2022-08-29; 网络首发日期: 2022-09-09

通信作者: \*624814911@qq.com

玻璃脱膜问题,在设计的膜系中增加了 ZnSe 作为连接层,并且利用有限元分析法通过多物理场仿真软件,将温度场与热应力场相结合建立三维模型,分析了非球面薄膜的应力分布情况。

以往学者多以实验来验证膜层与基底的附着力情况,缺少膜层与基底的仿真前提,对薄膜与基底连接层材料的选取往往根据光学透过性、折射率以及经验,并没有在结合性能上进行很好的阐述。本文从分子动力学角度对基底与连接层进行真空梯度退火仿真,计算了基底与连接层之间的吸附能,分析了基底与连接层之间的结合性能关系,并通过薄膜制备实验证明了仿真的准确性。本文为解决膜层脱落问题提供了新的研究思路,为膜层连接层材料的选取提供了仿真方法,通过减少实验次数,提高了实验效率和准确性,节约了镀膜资源。本文方法也可用来验证理想条件下膜层与膜层之间的结合好坏,提高镀膜时人们的判断。

## 2 膜系连接层与分子模型分析

### 2.1 膜系连接层

图 1 为膜系结构示意图,根据膜系设计要求,膜层的厚度不应太厚,所以膜层之间的相对作用力比膜层与基底之间的作用力小很多,而连接层连接其余膜层

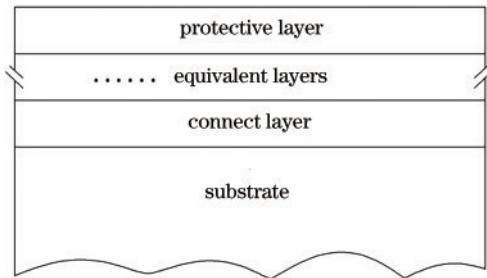


图 1 膜系结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of membrane system

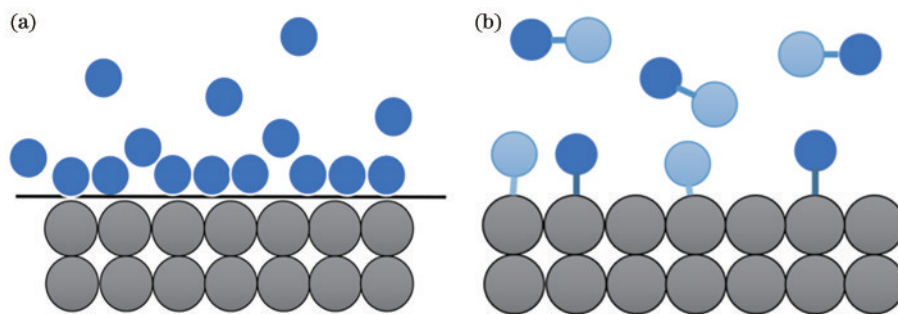


图 2 分子吸附模型示意图。(a)物理吸附;(b)化学吸附

Fig. 2 Schematic diagram of molecular adsorption model. (a) Physical adsorption; (b) chemical adsorption

### 2.3 分子能量参数

分子势能是由分子间的作用力引起的,定义离分子无穷远处为零势能点。在势能定义中,分子力做正功,势能下降,当分子靠近时,分子间的斥力方向与分子位移方向相反,斥力做负功,势能增加即可以由负值

与基底,是研究膜层脱落问题的关键层。文献[5-7],使用了 Ge 作为  $As_{40}Se_{60}$  硫系基底膜系的连接层,文献[8]使用了 ZnSe 作为  $As_{40}Se_{60}$  硫系基底膜系的连接层。

### 2.2 薄膜材料分子吸附分析

薄膜在气相沉积时,膜料中的原子与基底界面发生一系列的物理和化学变化,最终在基底表面外延生长,形成单晶薄膜<sup>[9-10]</sup>,为形成单晶体薄膜,蒸气中薄膜材料的原子必须到达基底表面,粘在上面,并在薄膜晶体的位错等缺陷留在生长前端之前占据可能的平衡位置,Sun 等<sup>[11]</sup>研究表明,ZnO 薄膜在外延生长时,若薄膜材料与基底的晶格失配或热失配较大,就会导致位错等缺陷的产生。膜料原子到达基底后,柱状生长形成非晶薄膜,为了形成非晶薄膜,一旦原子到达生长面必须阻止它们占据稳定的平衡态位置<sup>[12-14]</sup>,文献[15]表明,蒸镀、溅射镀膜、等离子体增强化学气相沉积及离子束混合等技术是制备非晶态薄膜的常用方法。

蒸气中的原子与基底表面接触后,蒸气中的部分原子与基底表面不稳定原子形成化学键,使表面自由能下降<sup>[16]</sup>,固体表面的原子或分子不可移动,使得固体表面原子受力不均匀,蒸气中部分原子由力的作用,被吸附于固体表面,使得固体表面原本不平衡的力场得到某种程度的补偿,使其趋于稳定。在气相沉积过程中,常常是物理和化学吸附共同作用的,在基底为  $As_{40}Se_{60}$  的硫系玻璃、ZnS、ZnSe、Ge 为膜的结构中,Zn 离子与 Se 离子得失电子数相同,相比于 Ge,ZnS 和 ZnSe 更容易与基底形成化学吸附。当沉积薄膜较薄时,吸附原子或分子较少,固体表面不稳定原子有限的情况下,化学键力为主导,反之当沉积薄膜较厚时,范德华力为主导,在镀膜时每一膜层的合理膜厚应在 80~300 nm 以内,膜层过薄或者过厚会导致膜层与基底不匹配,从原子角度看,80~300 nm 属于较厚膜层,图 2 为物理和化学吸附示意图。

变为正值。而引力方向与分子位移方向相同,引力做正功,势能减小,即可由零变为负值,分子势能为斥力势能与引力势能之和。当分子势能为正时,斥力势能大于引力势能,斥力大于引力,反之引力大于斥力<sup>[17-18]</sup>。

能量最低原理是自然界一个普遍的规律,即“能量越低越稳定”和“所有的变化都是从高能状态变为低能稳定的状态”<sup>[19]</sup>。

在吸附过程中,分子的运动速度由快变慢最终停止在吸附介质表面上,由于速度的降低而被释放出来的一部分能量,称为吸附能<sup>[20]</sup>。

### 3 分子动力学建模

#### 3.1 晶胞活动面预测

$\text{As}_2\text{Se}_3$  晶体为  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$  硫系玻璃的源胞,本文根据相关参数对  $\text{As}_2\text{Se}_3$  晶体进行建模,运用分子动力学软件 Materials Studio 2020 中 Morphology 模块,采用 BFDH 法对  $\text{As}_2\text{Se}_3$  的晶胞常数和对称性进行推拟,并预测晶体结构的外部形态,得到  $\text{As}_2\text{Se}_3$  晶胞可能产生的生长面为  $\text{As}_2\text{Se}_3(001)$  面。

#### 3.2 力场与系综

本文选用 Universal 力场,该力场完整覆盖元素周期表的所有元素,力场参数是由一系列基于元素、杂化及化合连接的规则产生的,它是应用范围最广泛的计算方法,系综选择 NVT。

#### 3.3 模型建立

根据晶体数据库寻找  $\text{As}_2\text{Se}_3$  的晶体信息,其中  $a=4.50\times 10^{-10}\text{ m}$ 、 $b=10.97\times 10^{-10}\text{ m}$ 、 $c=12.92\times 10^{-10}\text{ m}$  分别对应晶胞的长、宽、高,晶胞角度为  $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=110.01^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ ,原子坐标见表 1。构建  $\text{As}_2\text{Se}_3$  晶胞结构,对  $\text{As}_2\text{Se}_3$  晶胞活动面(001)面切面扩胞至  $u\times v=48.5\times 45$ ,膜系连接层的大小与角度应由基底面的形状决定。图 3 为各材料的晶胞与切面图。

表 1 原子坐标

Table 1 Atomic coordinates

	$x$	$y$	$z$
As	0.38	0.20	0.26
As	0.10	0.32	0.48
Se	0.87	0.13	0.40
Se	0.31	0.39	0.34
Se	0.55	0.29	0.12

图 4 为 ZnS、ZnSe 和 Ge 在  $\text{As}_2\text{Se}_3(001)$  面上的复合模型,为排除原子数对模型吸附能的影响,保持了 ZnS 层、ZnSe 层和 Ge 层的原子数一致,底层固定原子数相同。

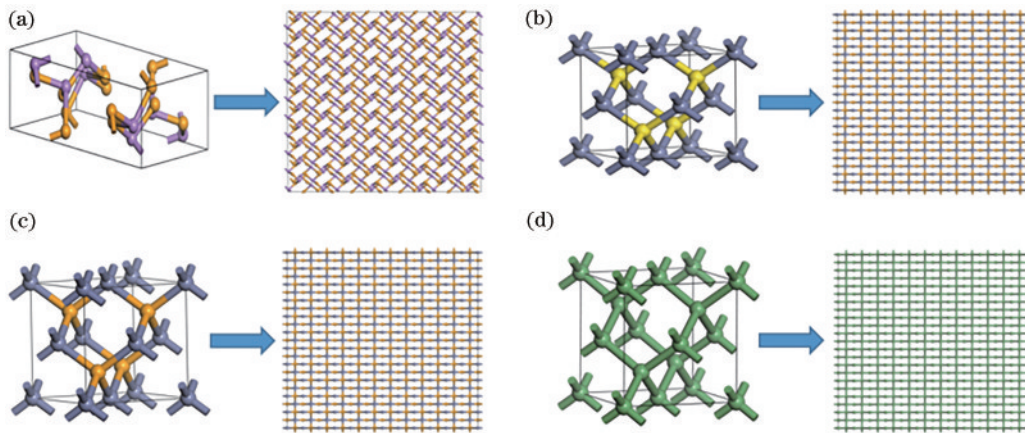


图 3 各材料的晶胞与切面。(a)  $\text{As}_2\text{Se}_3$  晶胞与切面;(b) ZnS 晶胞与切面;(c) ZnSe 晶胞与切面;(d) Ge 晶胞与切面

Fig. 3 Unit cell and section of each material. (a)  $\text{As}_2\text{Se}_3$  unit cell and section; (b) ZnS unit cell and section; (c) ZnSe unit cell and section; (d) Ge unit cell and section

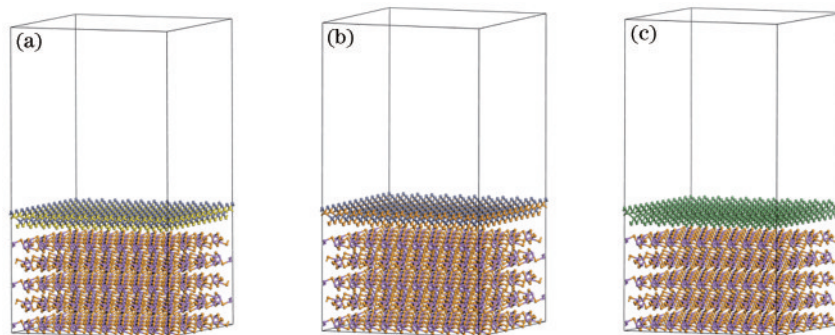


图 4 复合材料界面模型。(a) ZnS/ $\text{As}_2\text{Se}_3$ ; (b) ZnSe/ $\text{As}_2\text{Se}_3$ ; (c) Ge/ $\text{As}_2\text{Se}_3$

Fig. 4 Composite interface model. (a) ZnS/ $\text{As}_2\text{Se}_3$ ; (b) ZnSe/ $\text{As}_2\text{Se}_3$ ; (c) Ge/ $\text{As}_2\text{Se}_3$

## 4 仿真过程分析

光学薄膜在制备时往往都是在较高的温度下镀制,然后经过真空退火回到室温。付秀华等<sup>[8]</sup>的研究表明,使用梯度升温 and 真空梯度退火能够使基底承受较小的热应力。郭德双等<sup>[21]</sup>的研究表明,梯度退火能够降低薄膜表面的粗糙度和缺陷浓度。Chen 等<sup>[22]</sup>的研究表明,真空退火处理和沉积温度的提高都能够改善薄膜的结构和折射率。

本文基底镀膜温度为 135 °C,考虑吸附时由于热传导会导致温度波动,因此本文设定 300~410 K 为循

环境温度,时间步长设为 1 fs,静电力相互作用选择 Ewald,范德华相互作用选择 Atom based,截断半径值设为  $15.5 \times 10^{-10}$  m,对仿真模型均弛豫 48000 步,每 12 个温度梯度步数为一次循环过程,每个温度梯度进行 200 步动力学弛豫,进行 10 次真空梯度退火模拟,并对数据进行整理分析。

### 4.1 温度与势能变化

图 5 为 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的温度和势能变化情况,由图中可知在每一次温度循环中,温度升高和降低分别各有 6 次梯度变化,分别各弛豫 2400 步,势能变化与温度变化成正比,原子相对位置变化较为规律。

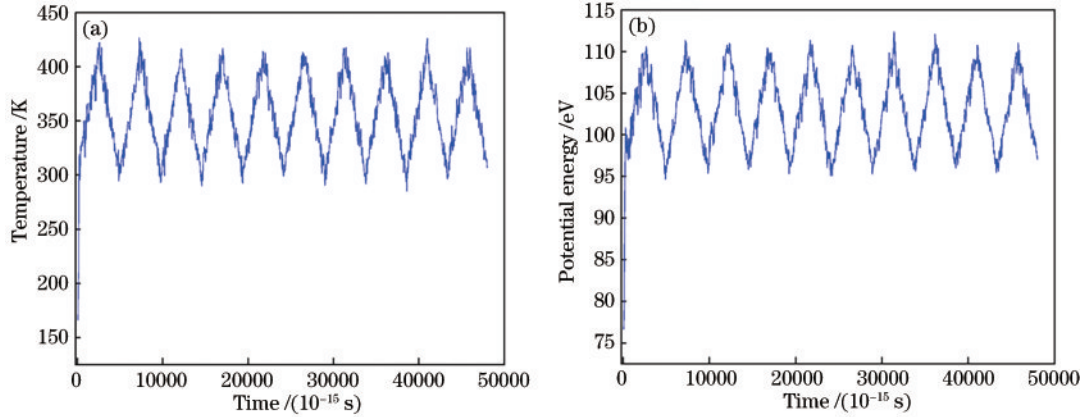


图 5 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 温度势能变化图。(a) 温度变化;(b) 势能变化

Fig. 5 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> temperature potential energy change plot. (a) Temperature change; (b) potential energy change

图 6 为仿真结束后的总势能变化情况,由图中可知,ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和 ZnSe/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的势能最大且为正,Ge/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的势能最小且为负,这是因为温度变化使 Ge 面和基底面原子的状态变得活跃,在这个过程中分子间的相互作用合力做正功,势能减小为负值。ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和 ZnSe/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在弛豫过程中分子间的相互作用合力做负功,势能增大为正值。

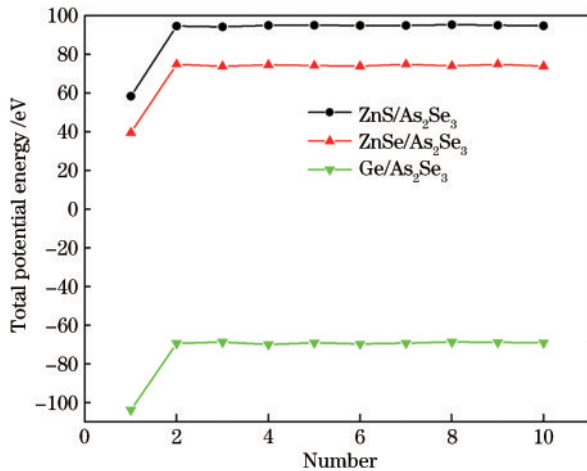


图 6 总势能变化图

Fig. 6 Total potential energy change plot

### 4.2 总能量与吸附能计算分析

图 7(a) 为真空模拟退火结束后,10 次循环的总能量变化图,定义吸附能公式为

$$E_{\text{ads}} = \frac{E_{\text{gra}} + E_{\text{surface}} - E_{\text{total}}}{N}, \quad (1)$$

式中: $E_{\text{ads}}$  为吸附能,eV; $E_{\text{gra}}$  为体系去掉上层结构时的能量,eV; $E_{\text{surface}}$  为体系去掉下层结构时的能量,eV; $E_{\text{total}}$  为体系的总能量; $N$  为参与弛豫的原子数。退火结束后计算仿真模型底层与上层结构的能量,结合吸附能公式得到模型吸附能变化图如图 7(b) 所示。

由图 7 可知,Ge/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 体系的总能量最低,ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 体系的总能量最高,自然界中系统能量越低,结构越稳定,可知,稳定性排列为(Ge/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) > (ZnSe/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) > (ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)。在吸附能变化图中,吸附能均为负值,这是因为 Ge、ZnS、ZnSe 三种材料与基底 As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 形成体系的总能量  $E_{\text{total}}$  大于其余结构的能量  $E_{\text{gra}}$  和  $E_{\text{surface}}$ ,其余结构需要吸收能量才能与总能量  $E_{\text{total}}$  保持平衡,弛豫过程中分子运动状态发生改变而使分子内能转化为结构所需的能量,表现为吸热过程,结构越稳定,稳定性排列为(Ge/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) > (ZnSe/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) > (ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)。

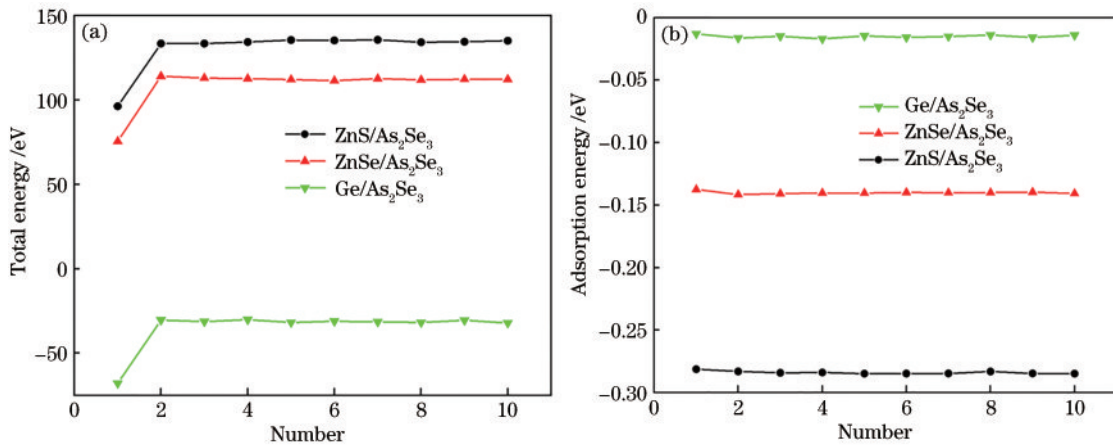


图7 总能量和吸附能变化图。(a)总能量变化图;(b)吸附能变化图

Fig. 7 Total energy and adsorption energy change plots. (a) Total energy change plot; (b) adsorption energy change plot

## 5 连接层制备与测试

### 5.1 连接层设计

本文目的是研究连接层与基底的连接性能,因此应保持薄膜物理厚度一致,根据膜系设计原则,膜层设计厚度不应过薄或过厚,过薄无法达到预期效果,过厚容易产生积累较大的内应力<sup>[23]</sup>。为排除薄膜厚度对基底连接性能的影响,应保持 ZnS、ZnSe、Ge 膜的物理厚度相同均为 300 nm,膜系结构为 Sub|H|Air,其中 Sub 为 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系玻璃,H 有 ZnS、ZnSe、Ge, Air 为空气。

### 5.2 连接层制备

使用 ZZS-1100 光学真空镀膜机进行镀膜,镀膜前使用体积浓度为 97% 的酒精对镀膜基片进行擦拭清洗,避免基片镀膜后因为表面灰尘、油污等导致膜层脱落。进行真空室清洁,膜料填装,将清洁后的基片固定在轮盘后,检查填装情况和设备情况,开始抽真空,至真空度

为  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa 时,将基底加热至 135 °C,并使用离子源对基片进行清洁,恒温 2.5 h,使基底表面活化,增加膜基结合力。恒温结束后,将 ZnS、ZnSe 和 Ge 膜料,分别在基片单侧上进行蒸发沉积。ZnS 蒸发速率为 1.2 nm/s,采用电阻加热蒸发;Ge 蒸发速率为 0.6 nm/s,采用电子束蒸发;ZnSe 蒸发速率为 0.8 nm/s,采用电阻加热蒸发。

### 5.3 样品附着力测试

根据 GJB2485—1995 光学膜层测试标准,使用宽度为 2 cm、剥离强度  $\geq 2.74$  N/cm<sup>2</sup> 的胶带牢牢粘固在膜层表面上,将胶带纸迅速从垂直于膜层表面方向撕拉多次。

图 8 为膜层经过附着力测试后的结果,由图 8 可以看出,Ge、ZnS 和 ZnSe 膜经过附着力测试后,Ge 膜和 ZnSe 膜未发生脱膜,附着稳定性较强,ZnS 膜发生脱膜现象,附着稳定性较弱,与前面仿真分析中的 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 结构稳定性最差相符合。

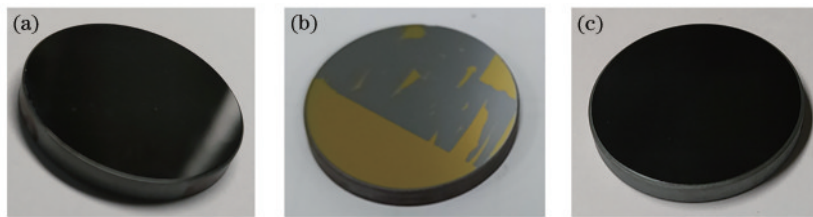


图8 附着力测试结果。(a)Ge/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>; (b)ZnS/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>; (c)ZnSe/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>

Fig. 8 Adhesion test results. (a) Ge/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>; (b) ZnS/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>; (c) ZnSe/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>

## 6 ZnS 连接层研究

### 6.1 弛豫原子数与温度对 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 结构的影响

减少 ZnS 层弛豫的原子数,建立 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 分子动力学仿真模型,如图 9 所示,设定弛豫温度循环分别为 300~410 K 和 300~370 K。

计算得到结构的总能量与吸附能如图 10 所示,由图中可知,温度为 370 K 的环境下的结构总能量相比在 410 K 时的总能量低,且吸附能更大,结构更稳定,

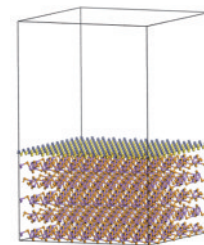


图9 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 仿真模型

Fig. 9 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> simulation model

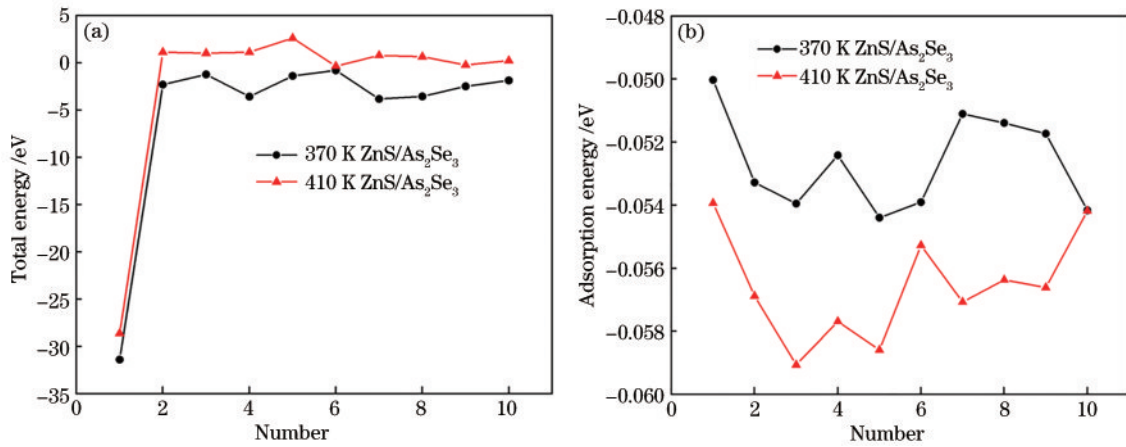


图 10 总能量与吸附能变化图。(a)总能量变化;(b)吸附能变化

Fig. 10 Variation of total energy and adsorption energy. (a) Variation of total energy; (b) variation of adsorption energy

这是因为在一定的温度范围内,温度越高,分子越活跃具有的动能越大,通常利于分子在固体表面扩展而不利于吸附<sup>[24]</sup>,同时也说明减少 ZnS 层弛豫原子数后的结构更稳定。

## 6.2 ZnS 连接层制备

300 nm 的 ZnS 薄膜,经附着力测试后出现脱膜,调整镀膜厚度为 176 nm,基底温度降为 110 °C,进行镀膜实验,图 11 为镀膜后的实验结果,将胶带牢牢黏固在膜层表面上,将胶带纸迅速从垂直于膜层表面方向撕拉多次,均未发生脱膜现象。

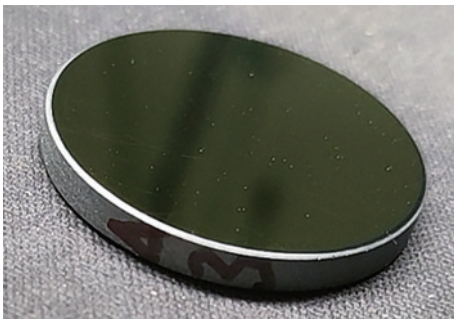


图 11 ZnS/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 实验结果

Fig. 11 Experimental result of ZnS/As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>

## 7 结 论

本文采用分子动力学仿真软件构建了以 ZnS、ZnSe、Ge 为膜系连接层的三种膜层结构仿真模型,并对模型进行真空梯度退火模拟,计算了模型结构的吸附能。对吸附能分析得到,在相同膜厚时,Ge/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的吸附性能最好,ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的吸附能最差,对于吸附性能最差的 ZnS/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 结构,ZnS 厚度较小和温度较低的结构,能够提高吸附能,并通过对 As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系基底进行单层膜的镀制以及附着力实验对仿真数据进行了验证。本文研究为解决膜层脱落问题提供了新的思路,为膜层连接层材料选取提供了仿真方法,通过减少实验次数,提高了实验效率和准确性,节约了镀膜资源。

## 参 考 文 献

- [1] 骆守俊, 黄富元, 詹道教, 等. 硫系玻璃在红外成像系统应用进展[J]. 激光与红外, 2010, 40(1): 9-13.  
Luo S J, Huang F Y, Zhan D J, et al. Development of chalcogenide glasses for infrared thermal imaging system [J]. Laser & Infrared, 2010, 40(1): 9-13.
- [2] 戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(4): 847-852.  
Dai S X, Chen H G, Li M Z, et al. Chalcogenide glasses and their infrared optical applications[J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(4): 847-852.
- [3] 坚增运, 曾召, 董广志, 等. 硫系红外玻璃的研究进展[J]. 西安工业大学学报, 2011, 31(1): 1-8.  
Jian Z Y, Zeng Z, Dong G Z, et al. Progress in the research of chalcogenide glasses for infrared transmission [J]. Journal of Xi'an Technological University, 2011, 31(1): 1-8.
- [4] 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(S2): 72-76.  
Zhao H, Jin Y L, Zu C K, et al. Study progress on chalcogenide glasses surface coating technology for temperature adaptive infrared thermal imaging system[J]. Materials Review, 2017, 31(S2): 72-76.
- [5] 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): 2131002.  
Fu X H, Huang H Y, Zhang J, et al. Anti-reflection protective film of chalcogenide glass substrate and its environmental adaptability[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(21): 2131002.
- [6] 费海明. 硫系玻璃基底高强减反膜制备工艺技术研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2017.  
Fei H M. Deposition of infrared antireflection hard film on chalcogenide glass[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2017.
- [7] 金扬利, 伏开虎, 赵华, 等. As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 硫系玻璃基底减反

- 膜的研制[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(S1): 94-97, 121.  
Jin Y L, Fu K H, Zhao H, et al. Design and manufacture of infrared antireflection coatings on  $As_{40}Se_{60}$  chalcogenide glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(S1): 94-97, 121.
- [8] 付秀华, 王海峰, 张静, 等. 模压硫系玻璃元件红外增透膜的研制[J]. 光学学报, 2021, 41(20): 2031003.  
Fu X H, Wang H F, Zhang J, et al. Development of infrared antireflection coating for molded chalcogenide glass elements[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(20): 2031003.
- [9] 刘博阳, 杜国同, 杨小天, 等. MOCVD法氧化锌单晶薄膜生长[J]. 液晶与显示, 2004, 19(2): 99-102.  
Liu B Y, Du G T, Yang X T, et al. Study of ZnO film grown by MOCVD[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2004, 19(2): 99-102.
- [10] 梁红伟, 颜建锋, 吕有明, 等. 用等离子体辅助分子束外延生长氧化锌单晶薄膜[J]. 发光学报, 2004, 25(2): 147-150.  
Liang H W, Yan J F, Lü Y M, et al. Growth of zinc oxide single crystal thin films by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2004, 25(2): 147-150.
- [11] Sun H P, Pan X Q, Du X L, et al. Microstructure and crystal defects in epitaxial ZnO film grown on Ga modified (0001) sapphire surface[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(19): 4385-4387.
- [12] 程晓涵, 吕建国, 岳士录, 等. 非晶  $CuNiSnO$  薄膜的生长与光电性能[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(6): 876-879.  
Cheng X H, Lü J G, Yue S L, et al. Growth and optoelectronic properties of amorphous  $CuNiSnO$  thin films[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(6): 876-879.
- [13] 陈仙, 王炎武, 王晓艳, 等. 非晶氧化钛薄膜形成过程中钛离子能量对表面结构影响的机理[J]. 物理学报, 2014, 63(24): 246801.  
Chen X, Wang Y W, Wang X Y, et al. Effect of titanium ion energy on surface structure during the amorphous titanium dioxide film deposition[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(24): 246801.
- [14] 徐勇. 非晶合金薄膜的制备、生长机理和力学性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.  
Xu Y. Preparation, growth mechanism and mechanical property of metallic glass films[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [15] 徐滨士, 刘世参. 表面工程技术手册-上[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.  
Xu B S, Liu S C. Handbook of surface engineering technology-part 1[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [16] (美) Freund B L, (美) Suresh S. 薄膜材料应力、缺陷的形成和表面演化[M]. 卢磊, 译. 北京: 科学出版社, 2007.  
Freund B L, Suresh S. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution[M]. Lu L, Transl. Beijing: Science Press, 2007.
- [17] 李力. “分子间斥力与引力变化规律”的再思考[J]. 物理教师, 2005, 26(4): 47.  
Li L. Rethinking on “the law of the change of intermolecular repulsion and attraction” [J]. Physics Teacher, 2005, 26(4): 47.
- [18] 叶治康. “分子间斥力与引力变化规律”的思考[J]. 物理教师, 2004, 25(10): 11-13.  
Ye Z K. Thoughts on “the law of intermolecular repulsion and attraction” [J]. Physics Teacher, 2004, 25(10): 11-13.
- [19] 何冰晶, 王庆丰, 刘维均, 等. 能量最低原理在分子化学教学中的应用探索[J]. 高分子通报, 2011(12): 141-144.  
He B J, Wang Q F, Liu W J, et al. Exploration and application of the lowest energy principle in polymer chemistry teaching[J]. Polymer Bulletin, 2011(12): 141-144.
- [20] 王正烈, 周亚平. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.  
Wang Z L, Zhou Y P. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [21] 郭德双, 陈子男, 王登魁, 等. 退火温度对铝掺杂氧化锌薄膜晶体质量及光电性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(4): 0403002.  
Guo D S, Chen Z N, Wang D K, et al. Effects of annealing temperature on crystal quality and photoelectric properties of Al-doped ZnO thin film[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(4): 0403002.
- [22] Yang C, Fan H Q, Xi Y X, et al. Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of  $TiO_2$  film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2685-2689.
- [23] 李帅, 孙亚军, 刘桂林, 等. 可见近红外双波段增透膜的设计及制备[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(7): 1769-1773, 1787.  
Li S, Sun Y J, Liu G L, et al. Design and fabrication of visible and infrared dual-band AR coating[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(7): 1769-1773, 1787.
- [24] 丁莹如, 秦关林. 固体表面化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.  
Ding Y R, Qin G L. Surface chemistry[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1988.