

含类金刚石薄膜的铝镁合金振膜的制备及其声学特性研究

孙庆磊^{1,2,3}, 方非凡^{1,2}, 王文清^{1,2}, 郝亮^{1,2}

(1. 中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

(2. 中国地质大学 湖北省珠宝工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074)

(3. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 通过脉冲等离子体增强化学气相沉积技术在铝镁合金振膜上沉积类金刚石 (diamond-like carbon, DLC) 薄膜。利用 SEM、AFM 和 RAMAN 表征了不同沉积工艺下的 DLC 薄膜的形态和组成结构, 测试了含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜的力学性能, 相比铝镁合金基底振膜, DLC 薄膜使得复合振膜在表面粗糙度、硬度和弹性模量方面有较多改善。含 DLC 薄膜的铝镁合金复合振膜的频率响应(SPL)曲线和谐波失真(THD)等声学性能表明, 复合振膜提升了频响上限, 赋予了扬声器高保真性。采用含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜制成的音响设备, 具有良好的音色自然度、声场表现度、人声表现度和清晰度, 能够有效提高人类主观听音效果。

关键词: 类金刚石膜; 铝镁合金; 弹性模量; 频响特性; 谐波失真

中图分类号: TB43; TN643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3470-09

金属系振膜尤其是铝镁合金振膜具有比弹性率好、密度低、内阻尼小、刚度较高、延展性优异等特点, 在高频扬声器中有着较为广泛的应用^[1]。常用音响设备中的高频扬声器的性能好坏直接取决于发声原件振膜材料的厚度、密度和弹性模量等因素^[2], 因此高频振膜材料的选择至关重要。而由于受到振膜材料等多方面条件的限制, 高频扬声器在音质方面的表现难以为人们提供更好的听觉享受, 同时也制约了音响设备整体系统性能的提高。比如金属高频扬声器, 容易出现毛刺的听感, 易使人产生听觉疲劳。类金刚石 (diamond-like carbon, DLC) 薄膜具有相似于金刚石的许多性质, 包括密度低、弹性模量与导热性高、声传播速率快等物理特性^[3], 这些都是高频扬声器振膜材料追求的相关重要指标。相比于金刚石薄膜, DLC 薄膜的成型工艺更加易于调控, 并可匹配多种金属振膜基底^[4], 同时制备成本较低。这给铝镁合金振膜的进一步优化提供了可能性。目前铝镁合金镀膜方面的研究已取得许多进展, 尤其在增强振膜的硬度 (H) 和弹性模量 (E) 等方面取得了不错的成效^[5-6]。但 DLC 薄膜在铝镁合金基底上的沉积制备以提高复合材料的

耐磨性和耐腐蚀性为主要应用^[7-10], 而该复合材料振膜在声学领域的应用研究相对较少^[3]。因此, 通过脉冲等离子体增强化学气相沉积 (pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 技术, 在铝镁合金振膜基底上沉积 DLC 薄膜, 对比了 PECVD 的不同工艺参数和不同厚度的 DLC 薄膜作用于铝镁合金基底特性的差异, 并探讨了复合振膜的材料学物理性质与声学性质之间的联系。

1 实验

1.1 实验材料

1.1.1 铝镁合金振膜基底

选用的铝镁合金振膜基底形状近似为半球壳, 垂直截面厚度为 0.05 mm, 投影圆直径为 20.67 mm, 如图 1 所示。其主要化学成分 (质量分数): Mg4.84%, Fe0.23%, Mn0.16%, Si0.12%, Cr0.09%, Zn0.04%, Cu0.05%, 其余为 Al。参考抗拉强度为 36.5~38 MPa, 屈服强度为 21.8~21.9 MPa, 延伸率为 12.32%~15.06%。

首先, 将铝镁合金振膜在丙酮溶液中超声清洗 20 min, 再放入无水乙醇溶液清洗 20 min, 完成清洗后

收稿日期: 2022-09-23

基金项目: 中国博士后科学基金 (2022M722936); 中央高校青年优秀人才培养项目 (20211234#); 湖北省教育厅科学研究计划指导性项目 (B2022261); 硅酸盐建筑材料国家重点实验室开放基金 (SYSJJ2022-14); 湖北省博士后创新研究岗位; 湖北省珠宝工程技术研究中心开放基金 (CIGTXM-03-202202)

作者简介: 孙庆磊, 男, 1991 年生, 副教授, 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074, E-mail: sunqinglei@cug.edu.cn

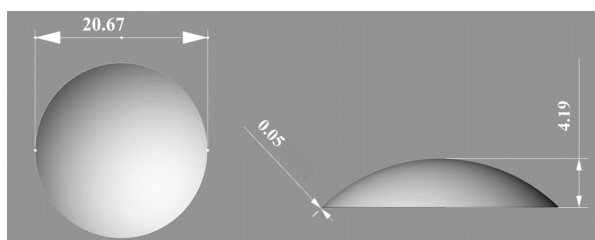


图 1 铝镁合金振膜尺寸

Fig.1 Dimension of magnesium diaphragm

吹干。使用铜丝将铝镁合金振膜固定到试件架的横向钢杆上, 调整横杆竖直方向位置使试件位置尽可能远离笼网, 均匀布置试件横向间距, 将笼网和试件架整体移入真空室内, 并在笼网下方放置 2 块绝缘陶瓷。

1.1.2 DLC 薄膜

由于铝镁合金基底熔点较低 (240°C), 因此应选用适用于铝镁合金的低温沉积工艺。PECVD 是 CVD 技术的一种, 沉积 DLC 膜的速率较高, 并且可以实现低温沉积^[5]。

采用 PECVD 技术在铝镁合金基底上沉积 DLC 薄膜, 首先进行打底过程, 将真空室抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 以流量 200 mL/min 向真空室通入氩气, 工作气压为 1.2 Pa 。笼网通入的激励电压为 1700 V , 电流为 90 A , 脉冲宽度为 $20 \mu\text{s}$, 频率为 1200 Hz , 笼网和试件之间附加偏压为 -300 V , 时间为 30 min 。向真空室通入氩气, 对铝镁合金基底振膜进行清洗, 流量控制在 200 mL/min , 工作气压为 1.3 Pa 。改变笼网和试件之间附加偏压为 -200 V , 时间为 15 min 。沉积过程中, 向真空室通入氩气和乙炔, 流量均控制在 200 mL/min , 工作气压为 2.5 Pa 。通入的激励电压为 1500 V , 在制备样品 1、样品 2 和样品 3 时, 笼网和试件之间附加脉冲偏压分别为 -100 、 -200 和 -300 V , 脉冲宽度为 $20 \mu\text{s}$, 沉积时间为 20 min ; 在制备样品 4 时, 笼网和试件之间附加直流偏压为 -200 V , 沉积时间为 20 min 。

1.2 表征方法

通过 20 kV 工作电压下的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM; TESCAN MIRA LMS, 荷兰 FEI 公司) 和 25 kV 工作电压下的环境扫描电子显微镜 (environment scanning electron microscope, ESEM; Quanta 200, 荷兰飞利浦公司), 观察含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜的截面形貌以及表面成分组成。通过原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM; Dimen Sion3100*, 美国维易科精密仪器) 测试 DLC 薄膜及基底的表面形态和粗糙度。通过拉曼光谱仪 (Raman; Via-Reflex, 英国雷尼绍) 分析

DLC 薄膜中碳原子的杂化构成并分析薄膜质量。通过配备了连续刚度测试系统的纳米压痕仪 (KEYSIGHT G200, 美国安捷伦) 测量样品的硬度和弹性模量, 压头为三角锥形, 设定同一应变速率 0.05 s^{-1} , 最大加载深度 600 nm , 每组实验重复 5 次, 取平均值。

1.3 声学测试及主观听感调研

将铝镁合金振膜以及 3 组含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜再现高频扬声器, 通过 Soundcheck 14.0 测试系统, 在 21°C 和 1 W 电功率下, 在 1 m 处测量高频扬声器频率响应 (sound pressure level, SPL) 曲线及总谐波失真 (total harmonic distortion, THD) 曲线, 在 THD 曲线的测试过程中, 每组样品再现十组高频扬声器, 多次测试计算得出。将 4 种振膜制成的音响设备播放同一音源, 征集若干名志愿者, 在音色自然度、声场表现度、人声表现度和清晰度 4 个维度评判主观听觉效果。

2 结果与讨论

2.1 复合振膜的断面 SEM 形貌

为提高铝镁合金基底振膜的耐腐蚀性, 以达到防止氧化的效果, 通过阳极处理的方式在铝镁合金表面附着一层致密的氧化铝膜。在 DLC 沉积之前, 利用氩气辉光放电原理除去铝镁合金表面的氧化铝膜, 有利于提高 DLC 与铝镁合金基底的膜基结合力并减少基底表面粗糙度。基底由原来的银白色变为深黑色, 取复合振膜靠近球顶部分的试样进行截面观察, 图 2a~2d 分别为脉冲偏压 -100 、 -200 和 -300 V 及直流偏压 -200 V 下制备的铝镁合金复合振膜截面 SEM 形貌, 铝镁合金基底和 DLC 薄膜之间有明显的分界线, DLC 薄膜厚度分别为 3.0 、 3.3 、 3.2 和 $3.1 \mu\text{m}$, 薄膜截面致密。图 2e~2h 分别为 1~4 组样品对应的截面 SEM 形貌及 EDS 元素线扫描, 4 种样品的 DLC 薄膜部分无其他杂质, 和铝镁合金基底的元素有明显差异性。当偏压较低时, 给乙炔等碳氢气体施加的能量较小, 碳等离子体的浓度较低, DLC 薄膜的生长速率较慢; 随着偏压升高, 碳等离子体的能量逐渐增强并达到最优值, 促进了 DLC 薄膜生长; 当偏压进一步增大时, 碳等离子体的能量和活性粒子浓度虽然较高, 但是此时发射出的经高偏压加速的高能电子对薄膜的轰击作用加剧, 阻碍了薄膜的进一步生长。因此, 在脉冲偏压作用下, 随着电压持续增大, DLC 薄膜的厚度先增大后减小; 相比于脉冲偏压, 在直流偏压作用下等离子体会持续轰击薄膜, 在相同大小的偏压作用下电子流轰击累积量较大, 因此样品 4 的 DLC 薄膜相对较薄^[11]。

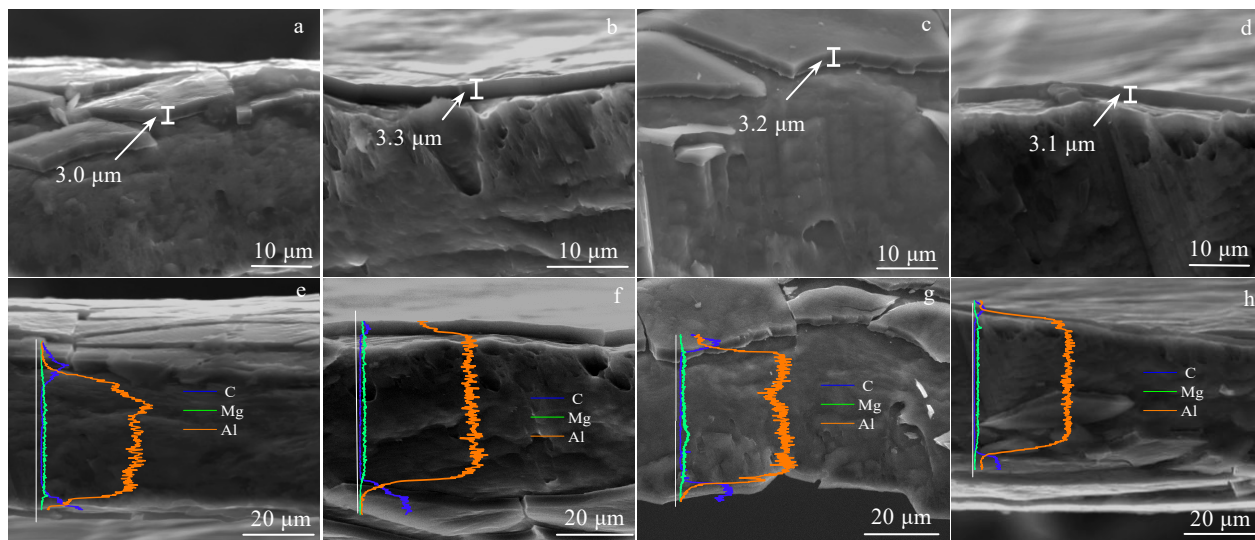


图2 不同偏压下制备的含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜截面 SEM 形貌和相应的 EDS 元素线扫描

Fig.2 Cross sectional SEM morphologies and EDS elements line scanning of magnalium diaphragms with DLC coating fabricated under different biases: (a, e) pulse bias of -100 V, (b, f) pulse bias of -200 V, (c, g) pulse bias of -300 V, and (d, h) direct current bias of -200 V

2.2 拉曼光谱分析

DLC 薄膜是由 sp^2 和 sp^3 杂化的 2 种碳原子混合组成, 其含量随制备工艺参数而变。使用波长为 532 nm 的激光作为光源进行拉曼光谱分析, 此波长易于引起 sp^2 杂化键的共振, 因此可见光拉曼光谱对 sp^2 键比较敏感并主要反映的是 sp^2 键的信息, sp^2 键团簇受控于 sp^3 组分, 可见光拉曼光谱也可以分析出 sp^3 的含量^[12]。一般来说, DLC 薄膜的拉曼光谱在 1500 cm^{-1} 左右有不对称宽峰, 这种形状的宽峰代表了非晶态物质的拉曼特征。通过高斯曲线拟合拉曼特征峰, 会出现在 1350 cm^{-1} 附近的“D”峰以及在 1550 cm^{-1} 附近的“G”峰。“D”峰源于完整无序的芳香环的呼吸振动模式, 而“G”峰源于芳香环和石蜡链中所有碳碳键的拉伸振动模式^[13]。

图 3 为 4 组样品 DLC 薄膜的拉曼光谱, 并对拉曼光谱进行高斯拟合, 分析光谱峰位置和峰强比值的变化。脉冲偏压 -100, -200 和 -300 V 及直流偏压 -200 V 下制备的 DLC 薄膜拉曼光谱中的拟合 G 峰分别位于 1551 、 1552 、 1540 和 1561 cm^{-1} , 拟合 D 峰分别位于 1345 、 1348 、 1341 和 1351 cm^{-1} , I_D/I_G 比值分别为 0.40、0.32、0.42 和 0.51。在脉冲偏压作用下, 随着附加偏压的升高, DLC 薄膜 I_D/I_G 的比值呈现先减小后增大的趋势, 表明薄膜中 sp^3 键含量先增高后降低; 而在直流偏压作用下, I_D/I_G 的比值最大, 表明采用直流工艺制备的 DLC 薄膜 sp^3 键含量最少。在脉冲偏压下, 当附加偏压从 -100 V 增加到 -200 V 时, 到达铝镁合金基

底振膜表面的碳等离子体的能量逐渐增强, 较高能量的等离子体的入射导致 DLC 薄膜中具有亚稳态结构的粒子数量增多, 从而造成 DLC 薄膜局部密度增大, 碳等离子体的能量传递给附近的碳原子, 从而促进局部 sp^2 键转变为 sp^3 键, sp^3 键含量逐渐增加, 因此显示 I_D/I_G 的比值减小。当附加偏压继续增大, 碳等离子体入射能量过高使得 DLC 薄膜内部原子发生局域结构和应力弛豫, 造成部分 sp^3 键向 sp^2 键的转变, 使 sp^3 含量下降, I_D/I_G 的比值升高^[14]。在直流偏压下, 电压不存在间歇期, 等离子体会持续加速轰击薄膜, 同脉冲偏压作用下电压过高情况类似, 高能量的等离子体使得薄膜内应力过大, 造成 sp^3 键含量的降低, 从而使得 I_D/I_G 的比值升高^[15]。

2.3 表面形貌

采用 AFM 对脉冲偏压 -100, -200 和 -300 V 及直流偏压 -200 V 下制备的 DLC 薄膜表面形貌(图 4b~4e)和三维表面轮廓(图 4g~4j)进行观察, 同时观察拍照了铝镁合金基底振膜的表面形貌和三维表面轮廓(图 4a 和 4f)进行对比。

铝镁合金基底的均方根粗糙度 R_q 为 47.27 nm , 样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4 的 DLC 薄膜的粗糙度分别为 25.91 、 18.56 和 27.33 和 19.13 nm , 表明 DLC 薄膜能有效改变合金基底的粗糙度。在脉冲偏压下, DLC 薄膜的粗糙度随偏压增大呈现先下降后上升的趋势。此外, 在相同偏压和沉积时间下, 直流偏压沉

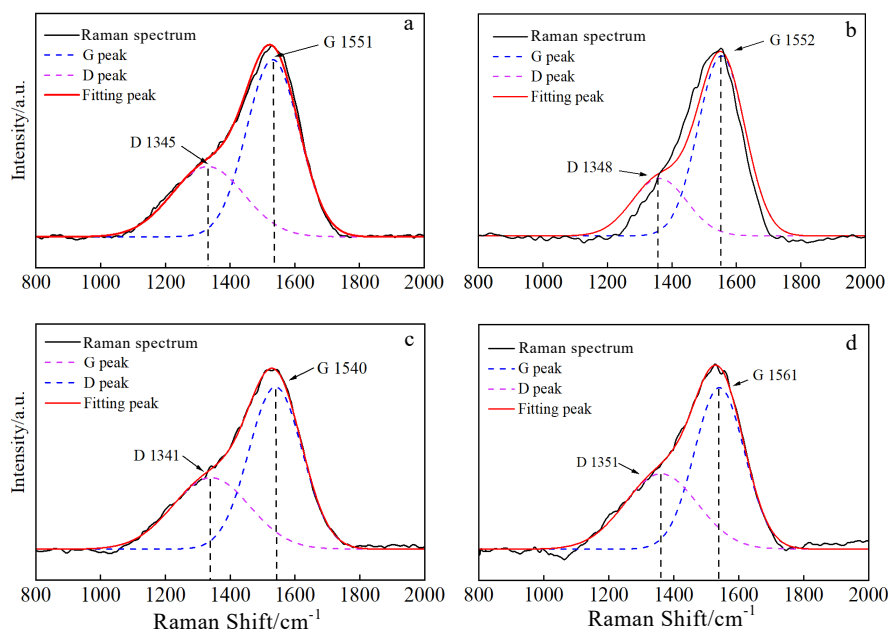


图 3 不同偏压下制备的 DLC 薄膜的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of DLC coatings fabricated under different biases: (a) pulse bias of -100 V, (b) pulse bias of -200 V, (c) pulse bias of -300 V, and (d) direct current bias of -200 V

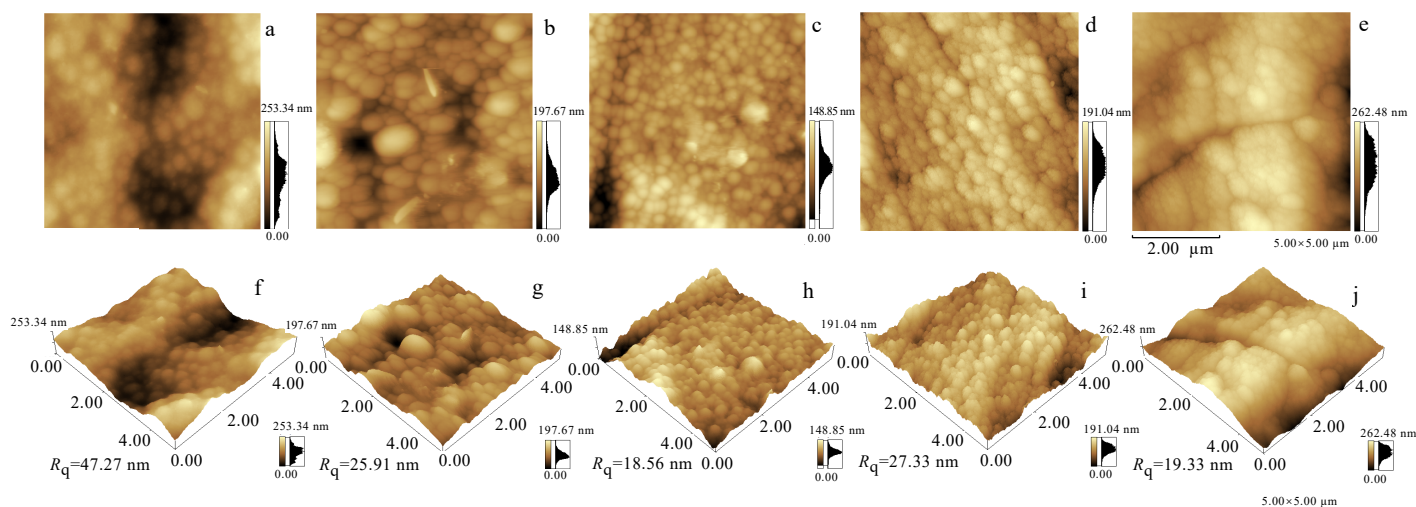


图 4 铝镁合金基底及含 DLC 薄膜的复合振膜表面的 AFM 形貌和三维轮廓

Fig.4 AFM morphologies and three-dimensional topographies of the surface of magnalium diaphragm (a, f) and DLC coated surfaces fabricated under different biases: (b, g) pulse bias of -100 V, (c, h) pulse bias of -200 V, (d, i) pulse bias of -300 V, and (e, j) direct current bias of -200 V

积的 DLC 薄膜粗糙度大于脉冲偏压的。在脉冲偏压下, 当偏压较小时, 等离子体能量较低, 原子在薄膜表面扩散能力较弱, 此时生成的 DLC 薄膜表面较为疏松粗糙; 随着偏压的增加, 等离子体的能量增加, 原子在薄膜表面的扩散能力增强, 生成均匀致密的表面膜层; 当偏压过高时, 等离子体对表面的

刻蚀较为严重, 会增加薄膜表面粗糙度^[16]。相比于直流偏压, 脉冲偏压下放电空间的电子在高频脉冲作用下的电极之间震荡, 等离子体密度增加, 使得电子比直流放电下更有效地发生碰撞电离, 原子在薄膜表面的扩散能力增强, 有利于在基底表面沉积均匀致密的薄膜层^[17]。

2.4 力学性能

相关研究已证实, 要提高扬声器分割频段出现的频率, 展宽频带, 需要提高复合振膜的硬度 H 和弹性模量 E ^[18]。纳米压痕法是测量 H 和 E 的理想手段。通过 Oliver-Pharr (O&P) 方法, 采用准静态方式测得铝镁合金基底的纳米压痕力-位移曲线, 如图 5 所示, 压痕头的压痕深度为 1831 nm, 加载和卸载过程力-位移曲线都是非线性的, 卸载时, 铝镁合金基底压入位移的弹性回复只有 20.80%, 表明铝镁合金基底的变形以塑性变形为主。通过对纳米压痕力-位移曲线用二次多项式拟合^[19], 计算得出铝镁合金基底的 H 和 E , 如表 1 所示。

薄膜材料的变形机制复杂, 特别是基底对薄膜 H 和 E 的测试结果有影响时, 会产生基底效应^[20], 另外, 薄膜的变形方式较多, 所以影响薄膜 H 和 E 的因素变得更加复杂。因此, 薄膜材料的 H 和 E 并不是一个常数^[21]。O&P 测试方法从一个压痕只能得到一个常量, 对于薄膜材料的测试存在一定的局限性。连续刚度测量 (continuous stiffness measurement, CSM) 技术可通过测试压入过程中的压头接触刚度-位移 (S - h) 关系, 一次性测量得到硬度-位移 (H - h) 和弹性模量-位移 (E - h) 关系^[22]。

针对硬膜软基底体系, 压头压入深度很浅, 通常认为压入深度 h 为薄膜厚度 t 的 1/10 时, 就会表现出明显的基底尺度效应^[18]。这是因为硬膜软基底体系的 $E_f/E_s > 1$ (f : film, 代表薄膜; s : substrate, 代表基底), 当压头压入深度较浅, 薄膜可能还处于弹性变形阶段, 而基底已发生塑性变形, 由于硬材料屈服所需的应力传播范围相对较大, 所以硬膜软基底体系对压头压入深度的要求较浅。根据邓洪运^[5]、秦立光^[23]和刘瑞霞等^[24]的研究结论, 1 μm 左右厚度的 DLC 薄膜的硬度可达 94~118.1 GPa, 远高于铝镁合金基材本身的硬度 (1.23 GPa), 因此, 含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜

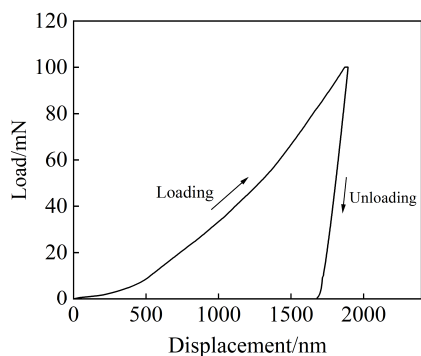


图 5 铝镁合金基底振膜的纳米压痕力-位移曲线

Fig.5 Loading and unloading load-displacement curves of nano-indentation on magnalium diaphragm

表 1 基底以及 4 种含 DLC 薄膜的复合振膜硬度和弹性模量

Table 1 Hardness and elastic modulus of magnalium diaphragm substrate and four composites with DLC coatings fabricated under different bias

Mechanical properties	Substrate	Pulse bias of -100 V	Pulse bias of -200 V	Pulse bias of -300 V	Direct current bias of -200 V
E/GPa	56.7	145.2	161.2	135.3	121.7
H/GPa	1.23	10.3	11.9	9.6	7.9
H/E	0.021	0.075	0.074	0.070	0.065

属于硬膜软基底体系。参考国标 GB/T 21838.4-2020 《金属材料硬度和材料参数的仪器化压入试验》, 在 CSM 测试过程中, 选择合适的压入深度, 要求 h/t 的范围可使在动态测试中得到 H 和 E 的峰值, 一般这个范围是 $0 < h/t < 0.5$, 从而获得 DLC 薄膜的 H 和 E 随 h 的变化关系。根据图 2 所示的 4 组样品的 DLC 薄膜厚度, 测试过程中, 考虑硬膜软基底体系的基底效应, 压入范围 h 要大于 t 的 1/10, 最大不超过 t 的 1/2。

基于 CSM 技术的测试结果 (图 6 和图 7), 分析含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜 H 和 E 随 h 的变化规律, 明确 H 和 E 在 CSM 过程中是否出现平台, 如果不出现平台, 仅出现峰值, 测得的峰值即为最大值。得到 4 组样品的 DLC 薄膜的本征 H 和 E , 如表 1 所示。脉冲偏压-100 V 下 DLC 薄膜本征 H 为 10.3 GPa, 本征 E 为 145.2 GPa; 脉冲偏压-200 V 下 DLC 薄膜本征 H 为 11.9 GPa, 本征 E 为 161.2 GPa; 脉冲偏压-300 V 下 DLC 薄膜本征 H 为 9.6 GPa, 本征 E 为 135.3 GPa; 直流偏压-200 V 下 DLC 薄膜本征 H 为 7.9 GPa, 本征 E 为 121.7 GPa。

在脉冲偏压作用下, 随着附加偏压的升高, DLC 薄膜的本征 H 和 E 呈现先上升后下降的趋势; 在相同偏压和沉积时间下, 直流偏压沉积的 DLC 薄膜的力学性能低于脉冲偏压下的。DLC 薄膜的本征 H 和 E 会受到薄膜微观组织、基底硬度和致密度等多种因素影响。结合拉曼光谱分析, 发现二者变化规律一致。在脉冲偏压沉积作用下, 当偏压较低时, 沉积粒子能量较弱, 薄膜中 sp^2 键相对含量较高, 得到的 DLC 薄膜本征 H 和 E 较低; 当偏压升高, DLC 薄膜中 sp^3 键的含量增大, 薄膜的结构更倾向于金刚石结构, 因此薄膜的本征 H 和 E 均增大; 当偏压持续升高, sp^3 键含量的减少导致 DLC 薄膜的力学性能下降^[25]。此外, 样品 1、样品 2 和样品 3 的 DLC 薄膜本征 H 和 E 都大于直流偏压沉积的。根据拉曼光谱分析, 直流偏压沉积的样品 4 的 I_D/I_G 比值最大, 因此 sp^3 键的含量相对较低。

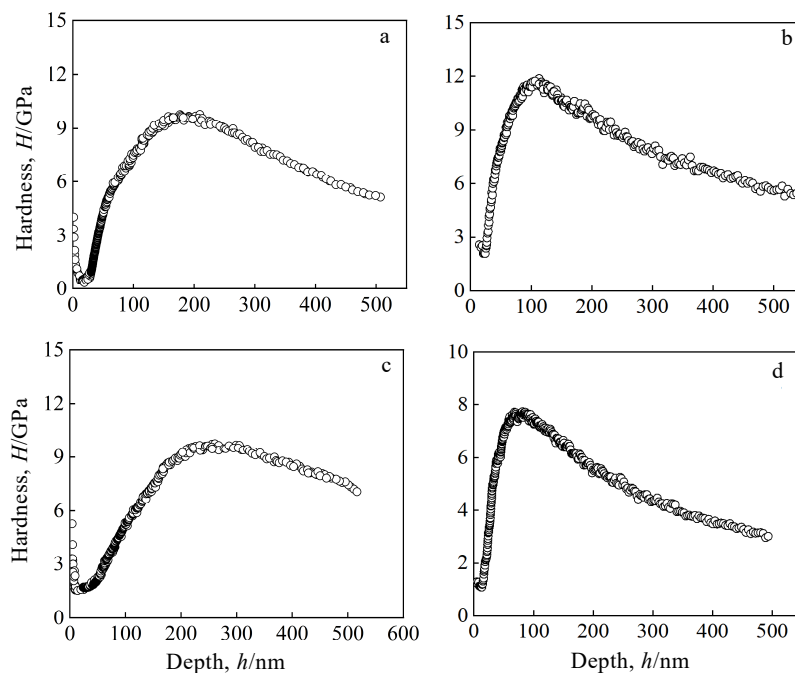


图 6 采用连续刚度法测量的 4 组复合振膜的硬度

Fig.6 Hardness H measured by continuous stiffness measurement (CSM) method of four composite diaphragm fabricated under different biases: (a) pulse bias of -100 V, (b) pulse bias of -200 V, (c) pulse bias of -300 V, and (d) direct current bias of -200 V

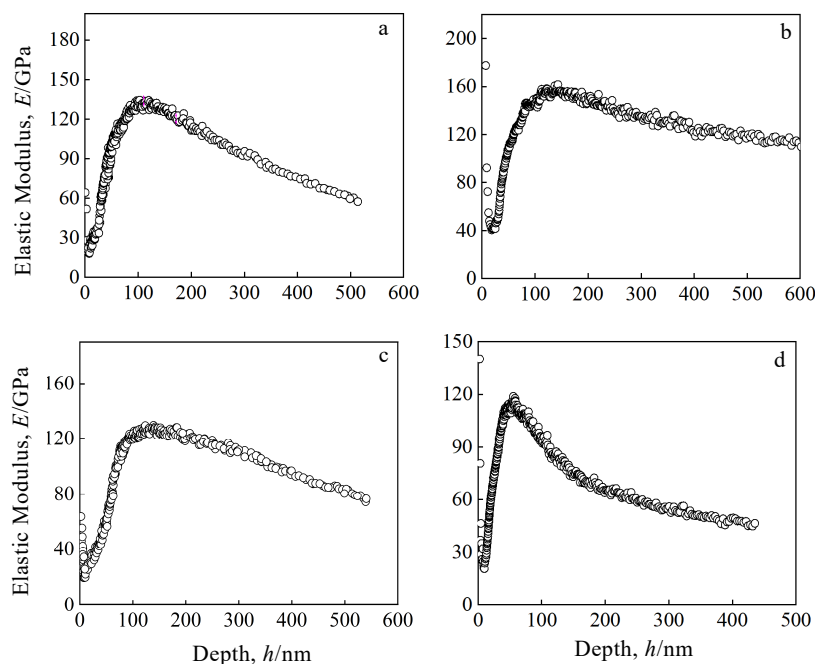


图 7 采用连续刚度法测量的 4 组复合振膜的弹性模量

Fig.7 Elastic modulus E by continuous stiffness measurement (CSM) method of four composite diaphragm fabricated under different biases: (a) pulse bias of -100 V, (b) pulse bias of -200 V, (c) pulse bias of -300 V, and (d) direct current bias of -200 V

除此之外,在直流偏压作用下等离子体会持续轰击薄膜,可类比于脉冲偏压作用下的样品 3 沉积过程,过大的脉冲偏压会导致过大的脉冲电流,使得铝镁合金基底振膜温度过高,从而对本征 H 和 E 有所影响^[14]。

2.5 复合振膜声学应用

2.5.1 频率响应曲线

将上述 4 组含 DLC 薄膜的铝镁合金复合振膜再现高频扬声器,利用 Soundcheck 14.0 测试系统测得的

4 组样品的 SPL 曲线如图 8 所示, 为证明 DLC 薄膜对扬声器频响特性的作用, 同时对比了铝镁合金基底振膜的 SPL 曲线。4 组含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜 SPL 曲线较铝镁合金基底振膜的更加平滑, 均匀度更高, 在相应频段起伏程度降低。此外, 4 组含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜的频宽得到了较大地拓展, 脉冲偏压-100 V 下制备的最高 SPL 值在频率为 36 500 Hz 处, 为 92.30 dB; 脉冲偏压-200 V 下制备的最高 SPL 值在频率为 37 500 Hz 处, 为 92.90 dB; 脉冲偏压-300 V 下制备的最高 SPL 值在频率为 35 500 Hz 处, 为 92.40 dB; 直流偏压-200 V 下制备的最高 SPL 值在频率为 34 500 Hz 处, 为 92.40 dB; 铝镁合金基底振膜的最高 SPL 值在频率为 32 500 Hz 处, 为 89.40 dB。相比于铝镁合金基底振膜, 脉冲偏压-100 和-200 V 下制备的铝镁合金复合振膜再现的高频扬声器频段分别提升了 4000 和 5000 Hz, 提升幅度最大, DLC 薄膜改善了高频扬声器的重放效果, 使音域宽广, 高音更加清脆亮丽。

相关研究已证实, 要提高扬声器的分割频段出现的频率, 展宽频带, 需要复合振膜的 H 和 E 相应地增加^[18], 脉冲偏压和直流偏压下制备的 4 种复合振膜的 DLC 薄膜 H 和 E 均大于铝镁合金基底振膜的, 因此再现高频扬声器的 SPL 曲线上, 最高 SPL 值有所增大, 曲线频宽得到扩展。但与上述研究结论不同的是, 尽管脉冲偏压-200 V 下制备的 DLC 薄膜的 H 和 E 最大 (表 1), 但其再现高频扬声器的 SPL 曲线与脉冲偏压-100 V 下制备的非常接近。根据参考电声转换效率经验公式 (式 (1)) 和式 (2) 解释这个问题:

$$\eta_0 = \frac{\rho_0}{\pi c} \cdot \frac{BLS_d}{R_e M_{ms}} \quad (1)$$

$$\text{SPL}_0 = 112 + 10 \lg \eta_0 \quad (2)$$

式中, η_0 为参考电声转换效率; $\rho_0=1.21 \text{ kg/m}^3$, 为空气介质密度; c 为声速; B 为磁通量密度; L 为线圈长度; R_e 为音圈的直流电阻; S_d 为有效辐射面积; M_{ms} 为振膜振动部分质量; SPL_0 表示扬声器的灵敏度。尽管脉冲偏压-200 V 下制备的 DLC 薄膜的本征 H 和 E 最大, 但增厚的 DLC 薄膜使得扬声器整体的等效振动质量 M_{ms} 增大, 振膜整体负载增大, 会导致扬声器减小, 紧缩了高频扬声器的频响上限, 并使得瞬态响应能力下降^[26]。

2.5.2 谐波失真

谐波失真是指声学器件在工作过程中由于谐振现象而导致扬声器重放声音时出现失真。总谐波失真是

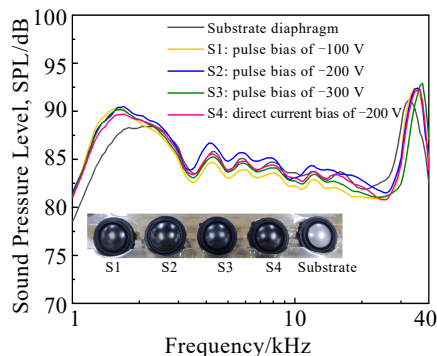


图 8 铝镁合金基底振膜和 4 组复合振膜再现高频扬声器的 SPL 曲线

Fig.8 SPL curves of the high frequency loudspeaker fabricated by magnalium diaphragm and four composite magnalium diaphragm with DLC coatings fabricated under different biases

指信号源输入时, 输出信号 (谐波及其倍频成分) 比输入信号多出的额外谐波成分, 通常用百分数来表示。一般说来, 扬声器在低频段的谐波振幅是最大的, 因此多数扬声器及音箱产品均以 1000 Hz 时的谐波失真比率作为参考指标^[27]。

利用 Soundcheck 14.0 测试系统测得的 4 组样品的 THD 曲线如图 9 所示, 为证明 DLC 薄膜对高频扬声器的音质保真程度, 同时对比了铝镁合金基底振膜再现扬声器系统的 THD 曲线。脉冲偏压-100, -200 和-300 V 下制备的含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜的再现扬声器谐波失真比率分别为 4.80%, 6.70%和 5.20%, 直流偏压-200 V 下制备的复合振膜谐波失真比率为 7.50%, 铝镁合金基底振膜再现扬声器系统的谐波失真比率为 12.04%。相关研究已证实, 较小厚度的振膜具有较高的声压灵敏度, 并有助于抑制弯曲振动^[18]。脉冲偏压-100 V 和-300 时制备的 DLC 薄膜厚度较薄, 再现高频扬声器的失真比率相对较低。此外, DLC 薄膜较大幅度地提高了复合振膜的 H 和 E , 可以使得扬声器的弯曲振动幅度得到抑制, 也就是说, DLC 薄膜对改善高频扬声器的瞬态响应下降有所帮助, 减小了铝镁合金基底振膜的非线性失真。结合 DLC 薄膜厚度、 H 和 E 等因素综合考量, 4 组含 DLC 薄膜的复合振膜再现高频扬声器的失真比率差别较小, 但相对于铝镁合金基底振膜再现扬声器系统的谐波失真比率, 4 组样品的谐波失真比率均有了大幅度降低。

2.5.3 主观听觉效果

扬声器振膜的服务对象是带有主观性的生物感知

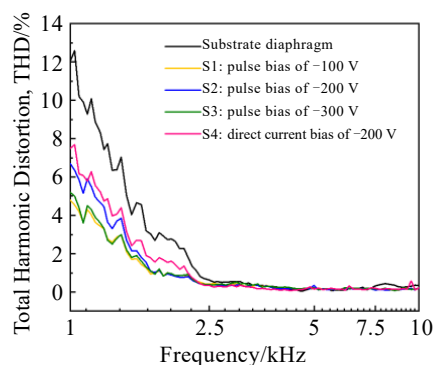


图 9 铝镁合金振膜和 4 组含 DLC 薄膜的复合振膜再现高频扬声器的总谐波失真(THD)曲线

Fig.9 THD curves of magnalium diaphragm and four composite magnalium diaphragm with DLC coatings fabricated under different biases

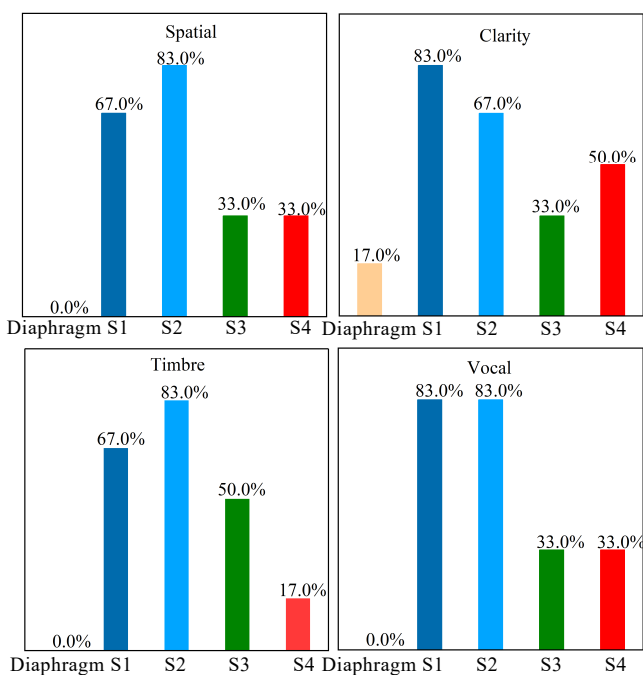


图 10 铝镁合金基底振膜和 4 组含 DLC 薄膜的复合振膜制成的音响设备的人类主观听觉效果

Fig.10 Subjective comparison of sound quality perception from four aspects for loudspeaker fabricated by magnalium diaphragm and four composite magnalium diaphragm with DLC coating (S1, S2 and S3 are fabricated under pulse bias of -100, -200, and -300 V, respectively; S4: under direct current bias of -200 V)

系统,生物感知系统对音质的评判不是仅通过 SPL 和 THD 曲线能够决定的。音质的好坏涉及到音质还原度和声场的还原度,而且还与播放设备的整体设计工艺

等多种因素相关。

将铝镁合金振膜和 4 组含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜制成的音响设备播放同一音源,征集了 80 名试音员在 4 个维度(音色自然度、清晰度、声场表现度、人声表现度)进行主观性评判,结果统计如图 10 所示。含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜制成的音响设备在各个指标评价上均优于铝镁合金振膜,与 SPL 和 THD 的变化规律相似,利用样品 1 和样品 2 制成的音响设备音质提升效果最好:音色自然度提升 67.0%~83.0%、清晰度提升 67.0%~83.0%、声场表现度提升 67.0%~83.0%、人声表现度提升 83.0%,含 DLC 膜层的铝镁合金复合振膜制成的音响设备可以有效提高生物感知系统的主观听觉效果。

3 结论

1) 采用脉冲等离子体增强化学气相沉积技术在铝镁合金基底振膜表面制备 DLC 薄膜。当调节偏压沉积在 DLC 薄膜厚度为 3.3 μm 时,薄膜成型质量较好,使得铝镁合金基底的表面粗糙度 R_q 由 47.27 nm 降低至 18.56 nm。

2) 含 DLC 薄膜的复合振膜的硬度和弹性模量较铝镁合金振膜有了大幅度提升。将含 DLC 薄膜的铝镁合金复合振膜再现扬声器系统,DLC 薄膜使得扬声器频宽得到了扩展(最大达 5000 Hz),并使得频率响应曲线均匀度更高;此外,制备的扬声器在 1000 Hz 下的谐波失真比率可降低为 4.80%,提高了扬声器的音质保真程度。

3) 将含 DLC 薄膜的铝镁合金复合振膜制成音响设备,相较于铝镁合金振膜,音色自然度提升 67.0%~83.0%、清晰度提升 67.0%~83.0%、声场表现度提升 67.0%~83.0%、人声表现度提升 83.0%,能够有效提高人类的主观听音效果。

参考文献 References

- [1] Lu Zhengwei(陆正伟). *Audio Engineering*(电声技术)[J], 1994(1): 41
- [2] Chen Dehuai(陈德怀). *Audio Engineering*(电声技术)[J], 1999(8): 32
- [3] Zhang Baojun(张保军), Sun Binru(孙滨如). *Audio Engineering*(电声技术)[J], 1997(2): 23
- [4] Lin C R, Liu S H, Liou W J et al. *Materials Transactions*[J], 2011, 52(10): 1966
- [5] Deng Hongyun(邓洪运), Chen Dongxu(陈东旭), Wang Yanan(王亚男) et al. *Journal of University of Science and Technology Liaoning*(辽宁科技大学学报)[J], 2020, 43(1): 10
- [6] Zhang Y, Yang J X, Cui F Z et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205(7): S15

- [7] Xu Xiaojing(许晓静), Xia Dengfu(夏登福), Zhuo Liucheng(卓刘成) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 547
- [8] Gonzalez E, Pavez J, Azocar I *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(22): 7586
- [9] Silva W M, Jesus L M, Carneiro J R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 284: 404
- [10] Li Jiwu(李积武). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2020, 53(6): 105
- [11] Shao Siwu(邵思武), Zheng Yuting(郑宇亭), An Kang(安康) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2022, 36(3): 161
- [12] Guo Jinquan(郭金权), Wang Hai(王海). *Journal of Capital Normal University, Natural Science Edition*(首都师范大学学报, 自然科学版)[J], 2013, 34(6): 7
- [13] Knight D S, White W B. *Journal of Materials Research*[J], 1989, 4(2): 385
- [14] Xu Tianyang(徐天杨), Zhan Hua(詹华), Zhang Yanjing(张艳静) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2022, 35(6): 257
- [15] Huang Kai(黄凯), Wang Chuanxin(王传新), Xu Yuanzhao(徐远钊). *Vacuum and Cryogenics*(真空与低温)[J], 2022, 28(2): 187
- [16] Chen Guofu(陈国富), Su Fenghua(苏峰华). *Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2018, 43(3): 17
- [17] Zhao Zhiming(赵之明). *Preparation and Properties of DLC Thin Films by Magnetron Sputtering*(磁控溅射制备类金刚石(DLC)薄膜及其结构和性能研究)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2007
- [18] Li Shengbo(李胜波), Tao Qingtian(陶擎天), Wang Jinlan(王金兰). *Journal of Applied Acoustics*(应用声学)[J], 1998(4): 36
- [19] Gong J H, Miao H Z, Peng Z J. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(3): 785
- [20] Nix W D, Gao H J. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*[J], 1998, 46(3): 411
- [21] Li Yesheng(黎业生), Wang Wei(汪伟). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(9): 1098
- [22] Tan Mengxi(谭孟曦). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(10): 1020
- [23] Qin Liguang(秦立光). *Preparation and Anti-Corrosion and Tribological Properties of Organic and Hard Films on the 2024 Aluminum Alloy Surface*(2024铝合金表面防护薄膜的制备及腐蚀摩擦行为研究)[D]. Taiyuan: North University of China, 2015
- [24] Liu Ruixia(刘瑞霞), Gao Xia(高霞), Zhu Fudong(朱福栋) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2022(1): 41
- [25] Liu Chan(刘婵), Wang Dongwei(王东伟), Li Xiaomin(李晓敏) *et al. Vacuum*(真空)[J], 2019, 56(2): 69
- [26] Zhang Keding(张克定). *Audio Engineering*(电声技术)[J], 1985(5): 1
- [27] Deng Hanbo(邓汉波). *Audio Engineering*(电声技术)[J], 2010, 34(2): 19

Preparation and Acoustic Characteristics of Magnalium Diaphragm with DLC Coating

Sun Qinglei^{1,2,3}, Fang Feifan^{1,2}, Wang Wenqing^{1,2}, Hao Liang^{1,2}

(1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(2. Hubei Engineering Research Center of Jewelry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(3. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this study, the diamond-like carbon (DLC) coating was deposited on magnalium diaphragm by pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition technology. The morphology and composition of the DLC coating deposited under different parameters were characterized by SEM, RAMAN and AFM, and the mechanical properties of composite magnalium diaphragms with DLC coating were studied. Compared with substrate magnalium diaphragm, the DLC coatings improve the surface roughness, hardness and elasticity modulus. The frequency response (SPL) curves and total harmonic distortion (THD) curves show that the DLC coatings increase the upper limit of frequency response and impart high fidelity to the loudspeaker. Audio equipments fabricated with composite magnalium diaphragms with DLC coatings have good timbre naturalness, sound field expression, vocal performance and clarity, which can effectively improve the human subjective auditory effect.

Key words: diamond-like carbon coating; magnalium; elasticity modulus; frequency response character; harmonic distortion

Corresponding author: Sun Qinglei, Ph. D., Associate Professor, Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-67886417, E-mail: sunqinglei@cug.edu.cn