

中文核心期刊
中国科技核心期刊
中国精品科技期刊



ISSN 1003 - 501X
CN 51-1346/O4
CODEN GUGOEC

光电工程

Opto-Electronic Engineering

第 41 卷 第 8 期
Vol.41 No.8

8

2014

中国科学院光电技术研究所
中国光学学会

目次

•光电测量与检测•

- 显微视觉系统中自动聚焦技术的研究.....李惠光, 王 帅, 沙晓鹏, 邵 暖, 李 峰 (1)
- 一种新的双目固定式机器人三维视觉定位方法.....胡小平, 谢 珂, 彭 涛 (10)
- 基于空间频域算法的三维微观形貌的测量.....徐永祥, 张乾方, 刘松松, 刘 义 (16)
- wMPS 系统在飞机水平测量中的应用.....薛 彬, 郝继贵, 杨凌辉, 赵子越, 叶声华 (22)
- 一种新的正弦相位调制干涉条纹相位稳定方法.....伯 恩, 段发阶, 冯 帆, 吕昌荣, 傅 骁 (27)
- 全天域偏振模式测量系统设计与实现.....张忠顺, 高 隽, 吴良海, 范之国 (33)
- 用于平视显示中全息光栅的光学性能全自动检测.....洪少欣, 张梦华, 郝继红 (40)

•图像与信号处理•

- 基于视觉对比度特性的红外图像超分辨率重建.....代少升, 刘劲松, 杜智慧, 向海燕, 胡云淇 (45)
- 基于人工蜂群算法的 SPECT-B 超甲状腺图像配准.....郑 伟, 郭莉莉, 赵茆菲, 梁 曾, 郝冬梅 (51)
- 基于 RANSAC 的 SIFT 匹配优化.....赵 烨, 蒋建国, 洪日昌 (58)
- 改进的 KNN 算法在光测图像关键事件评估中的应用.....陈帅均, 蒋 平, 吴钦章 (66)
- 半监督 P-N 学习互信息熵图像稳定.....王 洪 (73)

•光学设计•

- 高均匀长工作深度激光整形系统设计.....余金清, 尹韶云, 殷智勇, 董小春, 孙秀辉, 苟 健, 杜春雷 (80)
- 静态紫外地球模拟器光学系统设计.....徐 达, 张国玉, 孙高飞 (85)

•薄膜光学•

- 镀制方式对高衰减镍铬合金膜中性度的影响.....王忠连, 王瑞生, 阴晓俊, 张勇喜, 金 秀, 马 敬 (90)

文章编号: 1003-501X(2014)08-0090-05

镀制方式对高衰减镍铬合金膜中性度的影响

王忠连, 王瑞生, 阴晓俊, 张勇喜, 金秀, 马敬

(沈阳仪表科学研究院有限公司, 沈阳 110043)

摘要: 对比了用不同镀制工艺方式镀制的 Ni80Cr20 膜中性密度滤光片的中性度特性, 溅射工艺镀制的密度片中性度值 3.7%, 远好于电子枪蒸发和电阻蒸发镀制结果(15%)。采用相平衡理论, 模拟计算了的热蒸发镀制的镍铬合金膜的蒸发速率, 铬相比镍含量偏高 2.8 倍, 导致了膜层中合金含量相对膜料出现较大差异, 导致中性密度滤光片光谱中性度的下降。使用蔡司 SUPRA35 扫描电镜和牛津 EDS 能谱仪分别测试了溅射工艺和热蒸发工艺镀制的密度滤光片的镍铬含量, 测试结果与模拟分析结论基本一致。

关键词: 中性密度滤光片; 镀制方式; 中性度; 镍铬合金

中图分类号: O484.1

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1003-501X.2014.08.015

The Influence of Different Coating Process on Density Neutrality of Deep Attenuation Ni-Cr Film

WANG Zhonglian, WANG Ruisheng, YIN Xiaojun, ZHANG Yongxi, JIN Xiu, MA Jing

(Shenyang Academy of Instrumentation Science, Shenyang 110043, China)

Abstract: Compare the density neutrality of Neutral Density (ND) filter coated with different coating process when the coating material is Ni80-Cr20. The density neutrality value is 3.7% when the filter coated with magnetron sputtering technical, and the value is better than that of coated with Electronic Beam(EB) evaporation or resistance evaporation process, which valued 15%. Based on phase equilibrium theory, the reason why neutrality was reduced when coating Ni-Cr alloy under EB and resistance coatings were simulated and analyzed. At first of evaporation process, Cr is 2.8 times more than Ni, which causes density neutrality reduced. To certificate the analyzed results, Ni and Cr determination in both magnetron sputtering coating and resistance evaporation process were tested by Zeiss SEM and Oxford EDS. The experimental data is similar to theoretical results.

Key words: neutrality density filter (ND filter); coating process; density neutrality; Ni-Cr alloy

0 引言

中性密度滤光片广泛应用于多种光学系统, 如照相/摄像, 天文观测, 光纤通讯等的重要光学元件^[1-3], 其特有的中性消光特性能够在较宽的波长区间内, 将光按一定的规律等比例中性衰减。目前中性密度滤光片普遍采用在玻璃基底上镀制金属膜的结构, 利用金属的吸收特性^[4]进行光的衰减。Ni80Cr20 作为一种常用的光学镀膜材料, 广泛应用于中性密度片的多种镀制工艺中。在采用不同工艺制造中性密度滤光片的过程中我们发现, 对于光密度(Optical Density, OD)较高的高衰减中性密度片, 不同镀制方式对中性度有较大的影响, 溅射工艺制造的 Ni-Cr 合金膜中性密度滤光片中性度较好, 电子枪蒸发和电阻蒸发制造的中性度相对较差。本文从镀制原理上出发, 分析导致这种现象的原因, 为高衰减中性密度片中性度的改进提供参考。

收稿日期: 2013-11-12; 收到修改稿日期: 2014-02-27

作者简介: 王忠连(1981-), 男(汉族), 辽宁沈阳人。助理工程师, 硕士研究生, 主要研究工作是光学镀膜相关。

E-mail: wangzhonglian@hb-optical.com.cn

1 不同镀制工艺的 Ni80Cr20 合金膜中性密度滤光片的中性度

中性密度滤光片的中性度, 是指在某一波长范围内, 光密度随波长变化的差异程度, 它是一个衡量密度片对不同波长光的衰减程度的物理量, 将可见区 400~700 nm 间的中性程度定义为“标准中性度”, 本文所涉及的中性度均为标准中性度。

对于任意一条实测的光密度曲线(如图 1 所示), 其中性度可用式(1)计算:

$$N_D = \frac{(D_{max} - D_{min})}{2D_{avg}} \times 100\% \tag{1}$$

式中: D_{max} , D_{min} 和 D_{avg} 分别对应测试曲线光密度的最大值, 最小值和平均值。

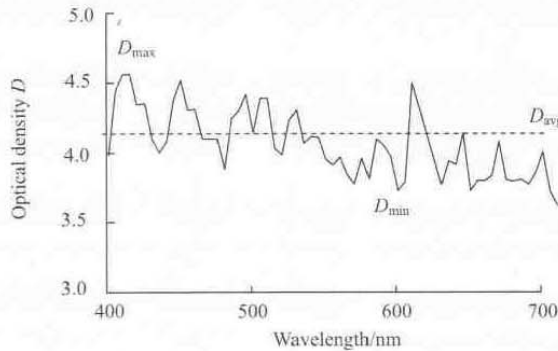


图 1 实测光密度曲线

Fig.1 Measured optical density curve

中性密度滤光片的中性度数值越低, 表示对波长越不敏感, 密度片的中性度越好。金属膜对光的吸收是波长敏感的, 其复折射率 N 取决于它的电子结构。当电子吸收光子能量后, 产生涉及自由电子的带外跃迁和电子能级变化的带内跃迁。因此, 不同金属在各个波长区间的吸收均有所差别^[5], 如图 2 所示。

Ni80Cr20 由于其良好的中性度表现, 以及与基片较好的结合力, 作为中性密度片的常规膜料广泛使用。镀制 Ni-Cr 合金膜, 最常用的方式是电阻蒸发, 近年来随着镀膜工艺的不断进步, 电子枪蒸发与磁控溅射工艺也逐渐应用于金属膜的镀制。但使用三种不同工艺镀制出的 Ni-Cr 膜的中性度有着较大的差别。图 3 是 Ni80Cr20 分别在电阻蒸发、电子枪蒸发和溅射这三种镀制工艺下的光谱曲线。我们以 400 nm 处光密度值为参考值, 选择三种不同工艺制造的光密度值接近的三条曲线(如图 3 所示), 三种工艺的镀制条件以及中性度测试计算结果在表 1 中给出。

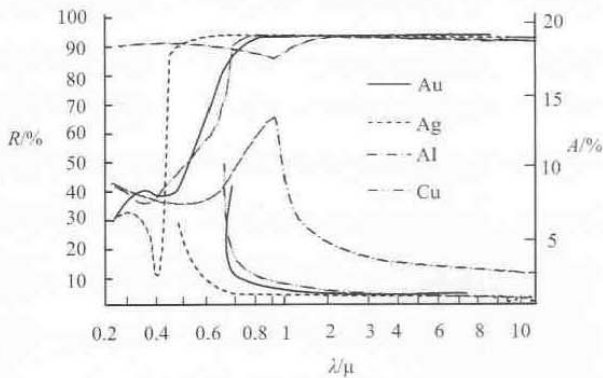


图 2 常用金属膜在不同波长上的反射率和吸收率

Fig.2 The reflectivity and absorption rate of common metal film at different wavelength

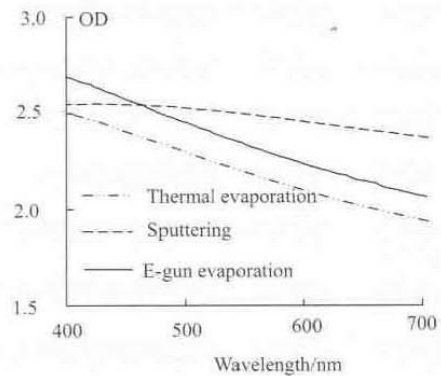


图 3 不同镀制方式镍铬合金膜的中性度

Fig.3 The density neutrality of Ni-Cr filter coated by different coating process

可以看出, 在膜料相同, 光密度值接近的情况下, 溅射方法镀制的 Ni-Cr 金属膜中性度更好。

表1 不同镀制方式工艺条件及中性度结果

Table 1 Different coating process and corresponding density neutrality

	Vacuum/Pa	Temperature of vacuum chamber/°C	Electric current or power	Neutral density degree/%
Resistance evaporation	3×10^{-3}	200	$I=160$ A	14.565
EB evaporation	2×10^{-3}	Room temperature(25)	—	15.007
Magnetron sputtering	2×10^{-3}	Room temperature(25)	$P=200$ W	3.755

2 三种镀制方式中性度不同原因分析

前述电阻蒸发、电子枪蒸发和磁控溅射三种工艺用的膜料都为 Ni80Cr20，但镀制中性密度滤光片的中性度值却差异明显。电阻蒸发和电子枪蒸发所制密度片中性度约为 15%，而磁控溅射镀制密度片中性度值仅为前两者的四分之一。

前文提到，中性密度片利用金属膜的吸收原理制造，中性度不同实际上就是金属膜的结构、成分不同。图 4 是根据 Essential Macleod 膜系设计软件自带的纯镍、纯铬以及 Ni80Cr20 合金的 n 、 k (n 、 k 分别为膜层的折射率和消光系数)值所计算的光谱曲线，可以看到 Ni 的中性度要远远好于 Cr，而 Ni-Cr 合金的中性度处于两者之间。从吸收原理上讲，由于镍与铬的吸收在可见区主要都以束缚电子的带内跃迁为主，所以可以近似认为镍铬合金的吸收特性是这两种金属材料对光分别吸收的合成结果。因此我们认为，对于高衰减中性密度片，其中性度差异，主要是由于三种镀制方式导致膜层成分不同造成的。而较低衰减的密度片，由于镀制 Ni-Cr 合金膜层较薄，衰减性能差异不明显。

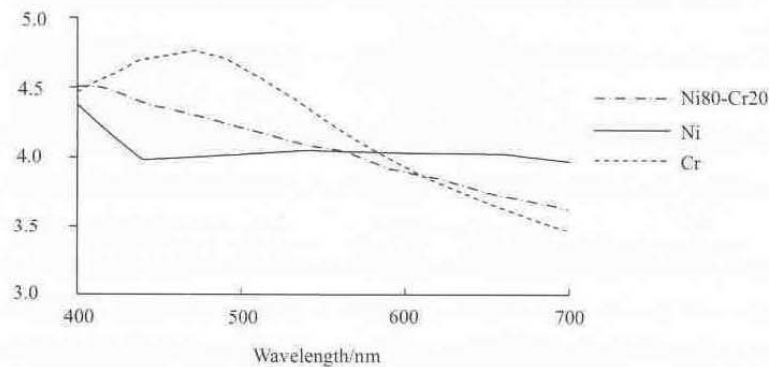


图4 Ni、Cr 和 Ni-Cr 合金中性度理论计算值

Fig.4 The density neutrality of Ni, Cr and Ni-Cr alloy on theoretical value

2.1 电阻蒸发和电子枪蒸发镀制 Ni80Cr20 膜成分分析

众所周知，纯金属基合金中的金属元素在一定的温度及真空度下会产生蒸发。根据相平衡理论，在不同温度下，金属蒸汽作用于金属表面上的平衡压力(蒸汽压力)是不同的。随着温度的升高，蒸汽压也升高。当外界压力小于该温度下金属元素的蒸汽压时，金属元素就会产生蒸发(升华)。外界压力越小，即真空度越高，金属元素就越容易蒸发。在相同的条件下，蒸汽压高的金属元素比蒸汽压低的元素更容易蒸发。

表 2^[6]给出了纯镍和纯铬在不同真空度时的饱和蒸汽压，可以看到，Cr 的饱和蒸汽压略小于镍，在相同真空度下更容易蒸发。

表2 Ni、Cr 饱和蒸汽压对照表

Table 2 Vapor pressure data for Ni and Cr (temperatures °C for vapor pressure Pa)

Pressure	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100
Cr	837	902	977	1 062	1 157	1 267	1 397	1 552	1 737
Ni	927	997	1 072	1 157	1 262	1 382	1 527	1 697	1 907

不考虑沉积效果, 高真空下金属 M 的蒸发速率 W_m 可用单位时间从单位面积蒸发的质量来表示^[7]:

$$W_m = 4.376 \times 10^{-4} N_v P_v \sqrt{\frac{M}{T_v}} \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (2)$$

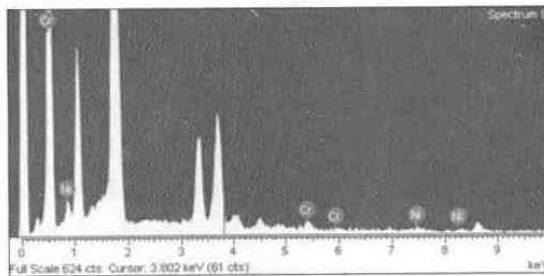
式中: P_v 为蒸发物质在温度 T_v 时的饱和蒸汽压(单位 Pa), N_v 为金属的质量分数, M 为分子量(单位 g/mol)。

对合金而言, 若将合金看成溶液, 含量较多的视为溶剂, 其蒸发规律近似符合乌拉尔定律, 可定性地估算合金的蒸汽压。Ni80Cr20 中 Ni 和 Cr 的摩尔分数分别为 0.78 和 0.22, 1 527 °C 时蒸发, $P_{\text{Ni}} \approx 1 \text{ Pa}$, $P_{\text{Cr}} \approx 10 \text{ Pa}$, 因此蒸发速率比

$$\frac{W_{\text{Cr}}}{W_{\text{Ni}}} = \frac{P_{\text{Cr}}}{P_{\text{Ni}}} \cdot \frac{N_{\text{Cr}}}{N_{\text{Ni}}} \sqrt{\frac{M_{\text{Cr}}}{M_{\text{Ni}}}} \approx 2.8 \quad (3)$$

因此, 在蒸发初期, 膜层富铬, 与基底有良好的附着力, 而随着蒸镀的持续进行, 镍的比例越来越高。

为了验证以上模拟结果, 使用蔡司 SUPRA35 扫描电镜和牛津 EDS 能谱仪, 使用电阻式蒸发镀膜机所制, 光密度值 OD2.5 的样品进行了膜层材料成份测试(结果如图 5 所示), 膜层中 Cr 的含量是膜料中含量的 2.25 倍。测试结果与模拟计算结果接近。



Element	Weight/%	Atomi/%
CrK	53.42	56.43
NiK	46.58	43.75
Totals	100.00	

图 5 电阻蒸发镀制 OD2.5 的 X 射线能谱和分析结果

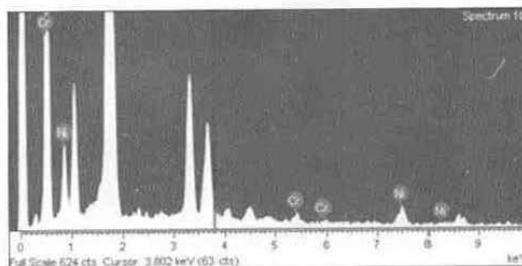
Fig.5 The measured results of OD2.5 ND filter coated by EB process

相对于 Ni80Cr20 材料本身而言, 由于在蒸发初期会造成富铬而少镍的情况, 其中性度都会大大降低, 随着蒸发的进行, 膜料中铬的比例逐渐减小, 镍的比例逐渐增大, 膜层中镍的比例也会逐渐增大。

2.2 溅射镀制镍铬合金

溅射镀膜是在真空室中, 利用荷能粒子轰击靶表面, 使被轰击出的粒子在基片上沉积的技术, 实际上是利用溅射现象达到制取薄膜的目的。按早期的观点, 对合金靶进行溅射时, 能得到和靶的化学成分基本相同的溅射膜层, 这种现象可以用碰撞溅射、动量传递机制加以解释。但当靶的温度高, 各种合金成分由于热扩散发生变化, 或基片温度高引起再蒸发时, 溅射膜和靶原来的组分相比就会发生变化。据报道, 使用 Ar 离子溅射镀制 Ni80Cr20 合金膜, 相比靶材, 膜层的成分变化在 1% 以内^[8], 这保证了膜层的中性度能够保持在一个较好的水平。

在对使用磁控溅射镀膜机所制光密度为 OD2.5 的中性密度片进行了膜层中合金材料比例测试中(结果如图 6 所示), 膜层中合金材料成分比例接近靶材中合金材料比例。



Element	Weight/%	Atomi/%
Cr K	18.91	20.84
Ni K	81.09	79.16
Totals	100.00	

图 6 磁控溅射镀制 OD2.5 样品的 X 射线能谱和分析结果

Fig.6 The measured results of OD2.5 ND filter coated by magnetron sputtering technical

3 结 论

本文分析了不同镀制方式对高衰减 Ni-Cr 合金膜中性密度滤光片的中性度造成的影响。溅射方式镀制的合金薄膜成分和镀制材料最为接近, OD2.5 的中性密度滤光片的中性度可达 3.7%; 电子枪蒸发和电阻蒸发制造的 OD2.5 中性密度滤光片, 中性度达 14%, 中性度变差的主要原因是热蒸发沉积过程中的分馏现象, 由于饱和蒸汽压的不同, 采用相平衡理论计算的镍铬合金镀制过程中镍和铬的蒸发速率不同, 膜层中镀制初期富铬, 而后随着镀制过程的进行镍铬比例不断变化。采用蔡司 SUPRA35 扫描电镜和牛津 OXFORD 能谱仪对不同镀膜工艺制造的中性密度滤光片的合金薄膜膜层成分进行了检测, 检测结果与理论计算分析一致。

参考文献:

- [1] 王炳伟. 对空望远镜系统中性滤光镜的密度设计 [J]. 光学技术, 1983(5): 21-23.
WANG Bingwei. Design for To-Air Telescope System Neutral Density Filter [J]. *Optical Technique*, 1983(5): 21-23.
- [2] 张家奎. 高性能程控光衰减器的设计 [J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2008(3): 22-24.
ZHANG Jiakui. Design of Superior Programmable Optical Attenuator [J]. *Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications*, 2008(3): 22-24.
- [3] 张勇喜, 阴晓俊, 金秀, 等. 光通讯用低 PDL 线性渐变衰减滤光片 [J]. 光学仪器, 2008, 30(3): 64-67.
ZHANG Yongxi, YIN Xiaojun, JIN Xiu, et al. Linear variable attenuation filter with low PDL using in optical communication [J]. *Optical Instruments*, 2008, 30(3): 64-67.
- [4] 丁秋兰, 周云, 叶燕, 等. 基于金属-介质-金属结构的反射式彩色滤光片特性研究 [J]. 应用光学, 2012, 33(4): 693-697.
DING Qiulan, ZHOU Yun, YE Yan, et al. Reflection characteristics of metal-dielectric-metal reflective-type color filter [J]. *Journal of Applied Optics*, 2012, 33(4): 693-697.
- [5] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. 现代光学薄膜技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2007.
TANG Jinfa, GU Peifu, LIU Xu, et al. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2007.
- [6] Richard E Honig, Dean A Kramer. Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements [J]. *RCA Review*(S0033-6831), 1969, 23(4): 285-305.
- [7] 邱克强, 段文军, 陈启元. 金属在真空状态下的蒸发速率 [J]. 有色金属, 2002(2): 48-52.
QIU Keqiang, DUAN Wenjun, CHEN Qiyuan. The evaporation rate of metal in Vacuum [J]. *Nonferrous Metals*, 2002(2): 48-52.
- [8] Patterson W L, Shinn G A. The Sputtering of Nickel-Chromium Alloys [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology* (S0022-5355), 1967, 4(6): 343-346.

本期组稿: 陈伟明
责任编辑: 杨洪名
英文编辑: 庞 洪