

文章编号: 1005-5630(2022)03-0056-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.03.008

# Ni80Cr20 薄膜的光谱中性度优化

金 秀, 张勇喜, 刘佩闻, 张 鹤, 王忠连, 班 超

(沈阳仪表科学研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110043)

**摘要:** 金属材料薄膜的光学常数会随膜层厚度发生变化, 从而导致薄膜的光谱特性也发生变化。在制备工艺中, 不论是热蒸发工艺还是溅射工艺, Ni80Cr20(简称镍铬)薄膜在较“薄”和较“厚”的时候光谱中性度都较差, 并且其光谱特性趋势相反。理论计算结果表明, 增加镍铬合金中 Cr(铬)的比份可以提高“薄”膜的中性度, 而“厚”膜则需要提高 Ni(镍)的比份。针对光谱特性相反的“薄”膜和“厚”膜, 分别提出了“有意分馏”和增加镍的比例的方法来改善光谱的中性度。试验结果表明: 为改善膜层的中性度, 低密度时可采用“有意分馏”的热蒸发工艺来提高膜层中铬的含量; 而高密度时则可以镀制纯镍。“有意分馏”的热蒸发工艺可将光谱中性度提升至 1.8%; 纯镍工艺可将 OD4 的光谱中性度提升至 4.6%。所提出的改进的镀膜工艺是有效的, 并为光谱检测、光纤通讯、摄影摄像等应用领域的衰减片制备工艺的改进提供了参考。

**关键词:** 中性密度滤光片; 中性度; 镍铬合金; 热蒸发; 分馏; 溅射

**中图分类号:** O 484.1 **文献标志码:** A

## Optimization of the neutrality of Ni80Cr20 thin films

JIN Xiu, ZHANG Yongxi, LIU Peiwen, ZHANG He, WANG Zhonglian, BAN Chao  
(Shenyang Academy of Instrumentation Sciences Co., Ltd., Shenyang 110043 China)

**Abstract:** The optical properties of metallic materials change with the thickness of the film thickness, resulting in the change of their spectral characteristics. If the film is deposited by thermal evaporation or sputtering, the neutrality of Ni80Cr20 film is poor when the thickness is too thin or thick. The theoretical calculation results show that increasing the proportion of chromium in Ni-Cr alloy can improve the neutrality of the thin film, while the proportion of nickel needs to be increased for the thick film. As for the opposite spectral characteristics of the thin and thick films, intentional fractionation and increasing the proportion of Ni are proposed to improve the spectral neutrality, respectively. The test result shows that the improved coating process is effective.

**Keywords:** neutral density filters; neutrality; nickel-chromium alloy; thermal evaporation; fractionation; sputtering

收稿日期: 2021-10-29

作者简介: 金秀(1982—), 男, 高级工程师, 研究方向为光学薄膜。E-mail: jinxiu@hb-optical.com.cn

## 引言

中性密度滤光片简称密度片, 又称衰减片或中灰滤镜, 是一种用来衰减光能的光学元件, 被广泛应用于光谱检测、光纤通讯、摄影摄像等领域。由于密度片在一定的波长范围内对光的衰减比较均衡, 所以也被称作中性密度片。

人们常用 Ni80Cr20(以下简称镍铬)合金来镀制中性密度片, 因为镍铬合金光谱中性度较好, 通常直接镀一层镍铬膜就可以满足大多数条件下的应用要求。然而镍铬的中性是相对的、有范围的<sup>[1]</sup>, 国内外主流密度片的供应商通常将密度片产品分为在紫外、可见光和近红外波段下使用的中性密度片, 未发现有何款产品通用于紫外到近红外区。为提高密度片的光谱中性度, 国内外常见的作法是镀制镍铬加介质或者其它金属材料的复合多层膜, 导致镀制工艺变得复杂。本文中, 首先针对如何在不增加镀膜工艺复杂度的条件下提高镍铬合金膜的中性度, 对镍铬合金膜的

镀制工艺优化进行了研究, 针对镍铬合金中 Cr(铬)的成份与膜的“薄”“厚”关系进行了理论计算, 然后针对不同的膜层厚度, 提出了“有意分馏”和增加 Ni(镍)的比例的方法来改善光谱的中性度, 最后通过实验, 证明了所提出的工艺的有效性。

## 1 镍铬合金薄膜的中性特性

用镍铬合金镀制中性密度膜时, 常用的镀制工艺为直流磁控溅射和热蒸发, 然而, 实践证明采用不同的工艺所获得的光谱特性是有差别的。图1展示了真空度  $2 \times 10^{-3}$  Pa、蒸发电流 220 A、蒸发速率 0.2 nm/s 条件下的电阻热蒸发工艺 1 和真空度  $2 \times 10^{-1}$  Pa、氩气流量 10 sccm、恒溅射功率 200 W 条件下磁控溅射工艺 2 的几种镍铬合金膜的光密度曲线。从图1可以看出, 当光密度(OD)比较小时, 光谱曲线比较平坦, 随着光密度增加, 光谱曲线越来越倾斜, 而且热蒸发的光谱曲线比溅射的曲线倾斜度更大。

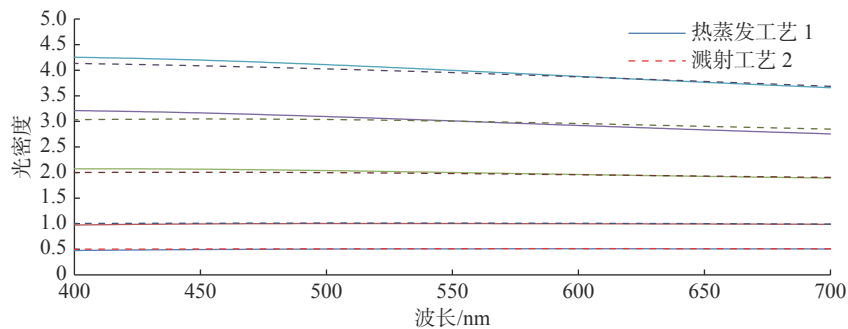


图1 两种镀膜工艺的几种 OD 值的光谱曲线

Fig. 1 Spectral curves of several OD values for the two plating processes

把不同光密度值薄膜的光谱曲线放在同一坐标系中单纯地从光谱曲线的倾斜程度是不能科学地评判薄膜中性度好坏的, 通常, 密度片中性的优劣用中性度来描述。在《线性渐变中性密度滤光片》的行业标准中, 中性度的定义如下: 某一波长范围内变密度片的终点光密度随波长变化的差异程度, 用符号  $Ne$  表示, 计算公式为:

$$Ne = \frac{OD_p - OD_m}{2 \times OD_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $Ne$  为中性度;  $OD_m$  为该波长范围内的最小光密度;  $OD_p$  为该波长范围内的最大光密度;  $OD_a$  为该波长范围内的平均光密度<sup>[2]</sup>。很显然,  $Ne$  的数值越小, 光密度的差别越小, 中性度就越好<sup>[3]</sup>。

按式(1)可计算出图1所有曲线的中性度, 结果如表1。通过分析比较, 可以得知: OD1的薄膜中性度最佳, 光密度低的和高的中性度都变差, 并且光密度越大, 中性度越差; 此外, 溅射工艺2的中性度优于热蒸发工艺1。

表 1 热蒸发和溅射工艺的中性度  
Tab. 1 Neutrality of thermal evaporation and sputtering processes

| 工艺  | OD0.5 | OD1   | OD2   | OD3   | OD4   |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 热蒸发 | 3.30% | 1.19% | 4.55% | 7.61% | 7.47% |
| 溅射  | 1.30% | 1.04% | 2.56% | 3.30% | 5.68% |

## 2 镍铬合金膜光谱特性的理论计算与分析

### 2.1 镍铬合金膜光谱常数的推导

镍铬合金膜中性度的变化源自其光学常数的变化，而光学常数的变化源自膜层厚度<sup>[4]</sup>和膜层成分的变化。金属膜光学常数随膜层厚度的变化是镀膜工艺难以控制的，但合金膜的成分变化则可以通过镀膜工艺加以控制。为了改善薄膜的中性度、优化镀膜工艺，我们要先通过理论分析，计算出膜层成分对中性度的影响。

要计算薄膜的光谱特性，必须先知道薄膜的光学常数<sup>[5]</sup>，然而，现有的膜系设计软件并未提供镍

铬合金的光学常数，仅有各金属单质的参数。Ni80Cr20 膜料可以看作是由质量占 80% 的镍和 20% 的铬构成的混合膜，其光学常数可以按照洛伦茨-洛伦兹混合膜料光学常数计算方法来计算<sup>[6-7]</sup>。

对于两种材料混合的洛伦茨-洛伦兹公式可被直接写成：

$$n^2 = \frac{a_1 n_1^2 c_1}{\rho_1} + \frac{a_2 n_2^2 c_2}{\rho_2} \quad (2)$$

式中： $a_i = (n_i^2 + 2)^{-1}$ ； $\rho_i$  为材料的密度，在常规条件下，镍的密度为 8.902 g/cm<sup>3</sup>、铬为 7.19 g/cm<sup>3</sup>； $c_i$  为质量分数； $n_i = n - ik$ ，即吸收材料的复折射率。表 2 为从 Macleod 膜系设计软件材料库导出的镍和铬光学常数（为了显示方便，数据有删减），然而这些数据大多数不在相同的波长点，所以必须采用插值的方法获得它们在相同波长的光学常数，才能利用式 (1) 计算出混合材料的光学常数。图 2 显示了 200~1000 nm 区间 Ni80Cr20 合金光学常数的计算结果，可以满足可见光区光谱特性的计算。

表 2 Ni、Cr 光学常数  
Tab. 2 Ni, Cr optical constants

|              |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |      |
|--------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 波长/nm        | 200  | 248  | 302.4 | 354.2 | 400   | 540   | 660   | 775   | 800   | 918   | 1080 | 1310 | 1650 |
| Ni- <i>n</i> | 1    | 1.4  | 1.74  | 1.63  | 1.61  | 1.85  | 2.06  | 2.43  | 2.48  | 2.69  | 2.91 | 3.11 | 3.49 |
| Ni- <i>k</i> | 1.54 | 2.1  | 1.99  | 2.11  | 2.36  | 3.27  | 3.89  | 4.31  | 4.38  | 4.73  | 5.24 | 5.98 | 7.13 |
| 波长/nm        | 200  | 248  | 300.2 | 351.2 | 409.2 | 558.5 | 610.8 | 700.5 | 815.7 | 911.6 | 1033 | 1348 | 1675 |
| Cr- <i>n</i> | 0.89 | 0.85 | 0.98  | 1.33  | 1.54  | 3.18  | 3.48  | 3.84  | 4.23  | 4.42  | 4.52 | 4.45 | 4.06 |
| Cr- <i>k</i> | 1.69 | 2.01 | 2.67  | 3.18  | 3.71  | 4.41  | 4.36  | 4.37  | 4.34  | 4.3   | 4.29 | 4.56 | 5.3  |

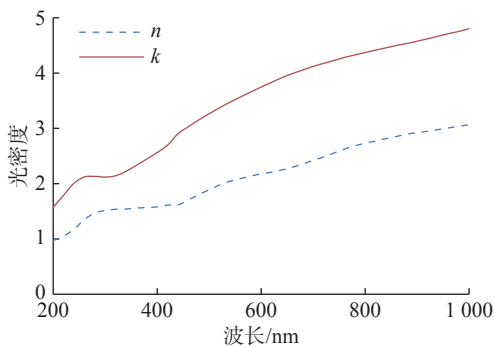


图 2 Ni80Cr20 合金光学常数曲线

Fig. 2 Ni80Cr20 alloy optical constant curves

把上面的结果导入 Macleod 膜系设计软件，生成 Ni80Cr20 膜料来进行光谱特性计算。为了验证计算结果是否正确，我们选取了 10 nm、22 nm、51 nm、78 nm 和 105 nm 波长处的 Ni80Cr20 来进行理论计算，并与图 1 中的溅射工艺 2 的镀膜结果进行对比，其结果如图 3。从图 3 可以看出，混合膜的光谱特性与溅射工艺 2 的比较接近，仅在短波区域光密度略低。由于金属膜的光学常数与薄膜的微观结构、膜层厚度等因素有非常大的关系<sup>[8]</sup>，而膜系设计软件中镍、铬的光学常数也是在特定镀膜条件下测得的，所以两

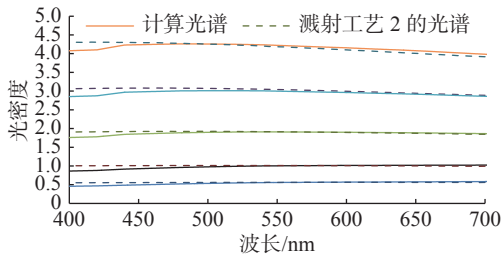


图3 镍铬合金计算与溅射工艺2的光谱对比

Fig.3 Nickel-Chromium alloy was calculated with the sputtering spectra

者存在误差是可能的。

### 2.2 膜层厚度对光谱的影响

吸收膜层的透射率计算公式如下:

$$T = \frac{4 \cdot \eta_{n+1} \eta_0}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (3)$$

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i \sin \delta_1}{\eta_1} \\ i \eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

式中:  $k$  是消光系数;  $\delta_1 = \frac{2N d \cos \theta}{\lambda}$ ;  $N = n + ik$ ;  $\eta = \begin{cases} N \cos \theta & \text{对于TE波(或s波)} \\ \frac{N}{\cos \theta} & \text{对于TM波(或p波)} \end{cases}$ ;  $\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix}$  定义为膜系的特征矩阵。当入射介质为空气,  $\eta_0 = 1$ ,  $\eta_1 = N = n + ik$  (膜料)、 $\eta_2 = 1.5$  (玻璃基底)、垂直入射 ( $\theta = 90^\circ$ )、 $\cos \theta = 1$  时, 可以得到膜层厚度对光谱的影响如图4所示。由图4可以看出, 在20~30 nm处, 不同波长的变化率相当, 随着膜厚的增加, 在材料  $n$ 、 $k$  相同的情况下, 短波(400 nm)的变换率比长波(700 nm)的大, 因此对于不同厚度(即光密度)的优化, 应该采用不同的方法。

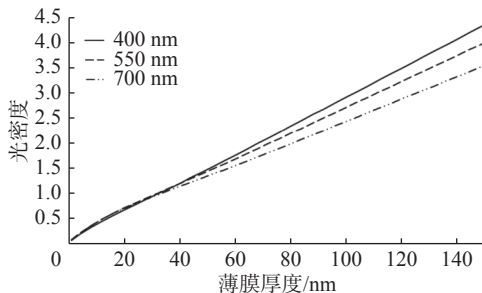
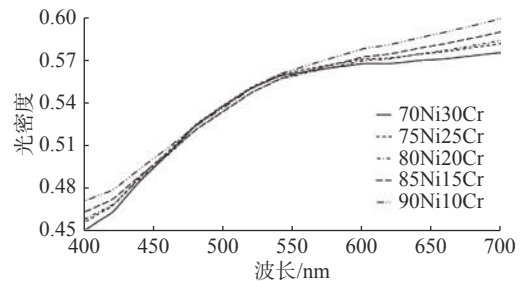


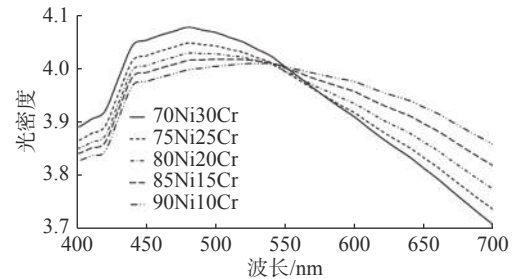
图4 光密度在不同波长处随膜厚的变化趋势

Fig.4 Variation trend of optical density with film thickness at different wavelengths

为了验证相同光密度不同光学常数对光谱的影响, 我们构造了不同比例的镍铬合金膜料, 分别选取  $OD0.55$  和  $OD2.6$  两组密度值, 模拟了90Ni10Cr、85Ni15Cr、80Ni20Cr、75Ni25Cr和70Ni30Cr等五种材料在可见区波段的光谱曲线(见图5所示)。从图5可以看出:  $OD0.55$  组光谱总体是短波低, 长波高, 而且镍的比例越大, 短波就越低, 即中性度越差, 如图5(a)所示; 当膜层厚度逐步增加到  $OD > 2.6$  时, 光谱曲线开始呈现短波高, 长波低<sup>[9]</sup>, 如图5(b)所示。即当镍的成分增加, 则光密度短波降低, 长波增高, 有利于提高密度片的中性度。



(a) 膜层厚度为  $OD0.55$  时的密度值光谱



(b) 膜层厚度逐步增加到  $OD > 2.6$  时的密度值光谱

图5 不同比例镍铬合金在2组密度值的光谱

Fig.5 Spectra of different proportions of Ni-Cr alloy in two groups of density values

通过上面的理论计算就可以解释图1中溅射工艺2和热蒸发工艺1镀制的密度膜中性度存在差别的原因了。溅射镀膜是利用荷能粒子轰击金属靶面, 使金属离子脱离基材而沉积到基片上的镀膜技术<sup>[10]</sup>。溅射只发生在靶材表面, 而且基材温升很小, 靶材深层的原子不会迁移到表面上来, 所以镍、铬是同步溅射的。同步溅射使得沉积膜层的成分与基材接近, 因而光谱特性与理论计算结果相近。而热蒸发工艺镀膜时, 镍铬合金是从熔融状态变成气态的。在相同的真空度条件下, 铬的饱和蒸汽压略小于镍, 所以铬更容易蒸发,

也容易从熔液中迁移液体表面<sup>[11]</sup>，因此沉积薄膜的铬成分要比基材的高，中性度比溅射工艺差。

### 3 Ni80Cr20 中性度优化

镀膜实验和理论计算都表明镍铬合金只在  $OD \approx 1$  (膜厚  $d \approx 22$  nm) 时具有较好的中性，当膜层较薄时，短波的光密度比长波的小，而当膜层较厚时，短波的光密度比长波的大，所以不同密度值的中性优化方向是不同的。

#### 3.1 对于低密度值的优化方法

采用热蒸发工艺镀制镍铬合金时，由于铬的饱和蒸汽压略低于镍<sup>[12-13]</sup>，在蒸发初期铬会优先蒸发<sup>[14-15]</sup>。另外理论计算表明，当膜层较薄时，增加镍铬合金中铬的占比能够提高薄膜的中性度，因此可以借助“有意分馏”的方法使铬优先蒸发，从镀膜工艺的角度提高膜层中铬的占比来改善膜层的中性度。热蒸发镀膜过程通常是：预加热—预熔—保温—开挡板镀膜—关挡板结束镀膜—停止加热。在这个过程中，铬因其较低的饱和蒸汽压而在预熔阶段率先蒸发，而到镀膜后期则与镍趋于同步。如果镀膜时充分利用此过程，有意控制镀膜工艺参数进而控制膜料的分馏，那么将获得铬含量相对较高的合金膜。

对于可见区  $OD < 1$  (厚度  $d < 25$  nm) 的镍铬膜，由于超“薄”膜的镀制容易出现大的厚度误差而影响膜层的均匀性。为此，在膜料预热阶段提前打开挡板，然后逐步增加蒸发电流直至膜料彻底熔化，维持一个较低的加热功率，让膜料以

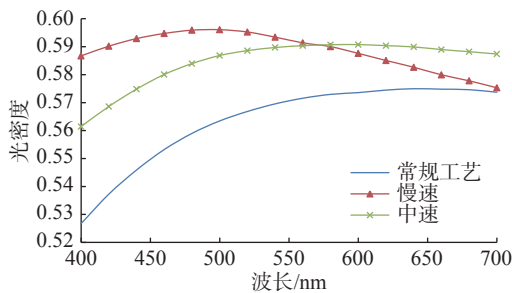


图 6 慢蒸工艺低密度光谱

Fig. 6 Spectra of the lower optical density with the slower evaporation process

较低的速度蒸发，达到目标厚度后关闭挡板。采用此镀膜工艺一方面能够提高膜层中铬的含量，另一方面比较容易实现“薄”膜的膜厚控制。图 6 是采用早开挡板慢蒸工艺(真空度  $2 \times 10^{-3}$  Pa、蒸发电流 190 A、速率 0.05 nm/s)所获得的结果，其中慢速蒸发的中性度为 1.8%，中速(蒸发电流 200 A、速率 0.1 nm/s)的为 2.5%，相对常规热蒸发工艺(蒸发电流 220 A、速率 0.2 nm/s)的 4.3% 有较大提升。

#### 3.2 对于高密度值的优化方法

当光密度值较高时 ( $OD > 2$ )，理论计算表明增加膜层中镍的占比能够提高中性度，因此使用镍含量更高的镀膜材料能够在一定程度上改善膜层的中性度。于是，我们进行了纯镍的镀制试验，结果如图 7 所示， $OD_4$  的膜层中性度为 4.6%， $OD_3$  的为 2.3%。从图 7 可以看出，纯镍的中性度有所改善，但改进的程度有限。

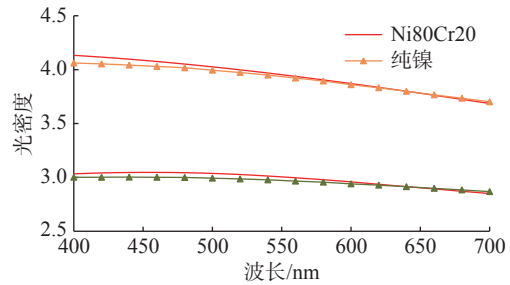


图 7 纯镍工艺的高密度光谱

Fig. 7 Spectra of the higher optical density with the pure Nickel process

## 4 结 论

Ni80Cr20 合金的光学常数不仅随着膜层厚度的变化而发生变化，而且受成分影响，Ni80Cr20 合金的光谱特性也会发生变化。当膜层较薄时，短波光密度低于长波，增加铬的含量能够提高中性度；当膜层较厚时，短波光密度高于长波，增加镍的含量能够提高中性度。为改善膜层的中性度，低密度时可采用“有意分馏”的热蒸发工艺来提高膜层中铬的含量；而高密度时可以镀制纯镍。试验表明：“有意分馏”的热蒸发工艺可将中性度提升至 1.8%；纯镍工艺可将  $OD_4$  的中性度提升至 4.6%。本研究为光谱检测、光纤通讯、摄影摄



像等应用领域的衰减片制备工艺改进提供了可能。

#### 参考文献:

- [1] 曹建章, 徐平, 李景镇, 等. 薄膜光学与薄膜技术基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2014: 244 – 245.
- [2] 中华人民共和国工业和信息化部. JB/T 11532—2013 线性渐变中性密度滤光片 [S]. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [3] 张勇喜, 金秀, 杨文华, 等. 中性密度滤光片中性程度评价方法 [J]. 光学仪器, 2013, 35(5): 85 – 89.a.
- [4] 李学瑞, 武文革, 安春华, 等. Ni80Cr20 合金薄膜制备影响因素的试验研究 [J]. 工具技术, 2017, 51(7): 39 – 41.
- [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, 2006.
- [6] 苏伟涛, 李斌, 刘定权, 等. 基于洛伦兹模型的红外薄膜材料光学常数拟合及应用 [J]. 光学仪器, 2006, 28(4): 150 – 153.
- [7] 王学仁. 均匀混合光学介质膜折射率的一种计算方法 [J]. 兵器激光, 1986(4): 19 – 22.
- [8] 谭满清, 林永昌. 过渡金属超薄膜的光学性质及其应用 [J]. 中国激光, 1997, 24(4): 323 – 326.
- [9] 卢进军, 李向阳, 孙雪平. 膜层厚度对金属薄膜光学常数的影响 [J]. 光学技术, 2012, 38(5): 602 – 606.
- [10] PATTERSON W L, SHIM G A. The sputtering of nickel-chromium alloys[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1967, 4(6): 343 – 346.
- [11] HONIG R E, KRAMER D A. Vapor pressure data for the solid and liquid elements[J]. *RCA Review*, 1969, 30: 285 – 305.
- [12] 张以忱. 真空镀膜技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 59.
- [13] 张勇喜, 金秀, 杨文华, 等. 真空度对 Ni80Cr20 薄膜中性度的影响 [J]. 光学仪器, 2017, 39(1): 62 – 67.
- [14] 王忠连, 王瑞生, 阴晓俊, 等. 镀制方式对高衰减镍铬合金膜中性度的影响 [J]. 光电工程, 2014, 41(8): 90 – 94.
- [15] 丘克强, 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, 54(2): 48 – 52.

(编辑: 钱紫衡)