

多弧离子镀 Cr/Cr₂O₃ 薄膜红外及可见光谱特性

向远博¹ 刁训刚¹ 郝雷² 顾宝霞¹

(1 北京航空航天大学理学院,北京 100191)

(2 北京有色金属研究总院,北京 100088)

文 摘 采用多弧离子镀制备了具有不同色彩的 Cr/Cr₂O₃ 薄膜,利用紫外-可见光分光光度计研究了薄膜在可见和红外波段的光谱特性,利用 SEM 进行薄膜表面结构和形貌的分析,利用四探针测阻仪测试了样品的方块电阻,利用红外发射率测量仪测试了样品的红外发射率。结果表明:Cr/Cr₂O₃ 薄膜具有丰富的色彩,在可见光区有明显的反射峰,可见光区光谱特性主要受膜厚的影响,方块电阻随膜厚增加而有变大,样品的红外发射率主要取决于金属层,平均红外发射率最小降至 0.371。

关键词 多弧离子镀,光谱特性,氧化铬,红外发射率

Infrared Optical Spectral Properties of Cr/Cr₂O₃ Thin Films Prepared by Multi-Arc Ion Deposition

Xiang Yuanbo¹ Diao Xungang¹ Hao Lei² Gu Baoxia¹

(1 School of Science, Beihang University, Beijing 100191)

(2 General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract The colorful Cr/Cr₂O₃ thin films were prepared by Multi-arc ion deposition technique. The visible and infrared optical spectral properties were observed by use of UV-visible spectrophotometer. The surface morphology and structure were studied by scanning electron microscopy (SEM). The square resistance was analyzed by four-probe resistance measuring apparatus. The samples' infrared emissivity was measured by the infrared emissivity measuring instruments. The results show that Cr/Cr₂O₃ thin films possess abundant color; obvious reflection peaks are observed in visible wave band; the visible optical spectral properties of the samples are affected mainly by the thickness of the films; the samples' square resistances change with the thickness variety of thin films; samples' infrared emissivity mainly depends on metal layer, the minimum average infrared emissivity is 0.371.

Key words Multi-Arc ion deposition, Spectrum properties, Cr₂O₃, Infrared emissivity

1 引言

隐身材料是隐身技术^[1]的关键,具有独特光谱特性的材料将在隐身技术、节能技术领域发挥巨大的作用。Cr及 Cr的氧化物已经广泛的应用于太阳能选择吸收涂层及薄膜材料的研究^[2~5]。潘永强等用直流磁控溅射法制备了在室温下吸收率大于 95%、射率小于 5%的太阳能选择吸收膜^[6]。曹韞真等用反应溅射法制备了 NiCr₂O₄光谱选择吸收膜^[7]。杜海燕等通过在云母钛上包覆氧化铬制备了随角异色的颜料^[8]。但是将 Cr及 Cr的氧化物应用于可见光红外兼容隐身材料和彩色节能薄膜材料的报道并不是

很多,因此,本文采用多弧离子镀制备了 Cr/Cr₂O₃薄膜,研究了其光谱反射特性、红外发射特性及工艺参数对其的影响,以期获得在这两方面具有潜在应用可能的薄膜材料。

2 实验

采用 PET塑料为基底,将其剪为 6 cm ×9 cm 的方形,将基底平铺、固定在铝板上,正对靶材放置于真空室内,靶基距为 35 cm。靶材采用纯度为 99.99% 的铬靶。本底真空度为 5~7 mPa。所用气体是纯度为 99.99% 的氩气和氧气。

第一层 Cr层,氩气流量为 60 mL/min,溅射压为

收稿日期:2008-07-25

作者简介:向远博,1984年出生,硕士研究生,主要从事功能薄膜材料的研究工作

0.16 Pa,溅射时间为 3 min, 第二层 Cr_2O_3 设计两个系列,分别为时间和溅射压系列。时间系列氧气流量 90 mL/min,溅射压为 0.16 Pa,溅射时间为 30 s~8 min,以 30 s为间隔。溅射压系列,溅射时间为 4.5 min,溅射压区间为 0.12~0.17 Pa,以 0.01 Pa为间隔。采用紫外-可见分光光度计 (UV2550)测试了样品 300~2500 nm波段的漫反射光谱反射曲线,采用美国 FE扫描电镜进行薄膜表面结构和形貌的分

析,采用四探针测阻仪测试了样品的电阻,采用红外发射率测量仪测试了样品的红外发射率。

3 结果与讨论

3.1 薄膜在可见光波段具有突出的反射峰

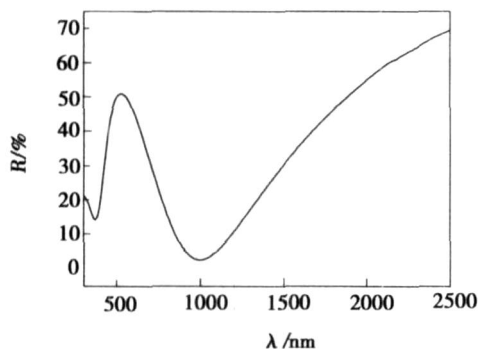
制备了具有不同可见光反射特性的样品,表 1 列出了部分样品的光谱反射曲线的反射峰和吸收峰以及对应颜色。

表 1 部分样品的测试结果

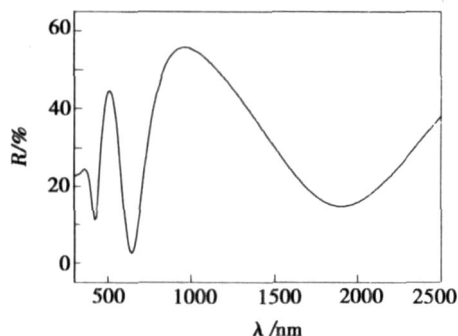
Tab 1 Some samples 'test results

样品编号	反射峰 /nm	吸收峰 /nm	颜色
1 [#]	无	390	黄褐色
2 [#]	360	610	深蓝色
3 [#]	480	330, 870	青灰色
4 [#]	520	370, 1010	青色略黄
5 [#]	330, 590	420, 1190	土黄色
6 [#]	380, 670	470, 1330	金黄色
7 [#]	310, 420, 760	350, 520	紫色
8 [#]	330, 470, 890	390, 590, 1770	深青色
9 [#]	360, 510, 960	420, 640, 1910	绿色
10 [#]	320, 550, 1070	350, 460, 710, 2100	黄绿色 (偏黄)
11 [#]	320, 590, 1190	380, 490, 770, 2280	紫红色 (紫铜色)

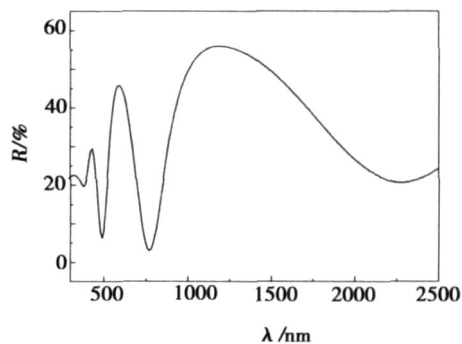
对 4[#]、9[#]、11[#]样品进行分析,其反射光谱如图 1 所示。



(a) 4[#]样品反射光谱



(b) 9[#]样品反射光谱



(c) 11[#]样品反射光谱

图 1 样品的反射光谱

Fig 1 Sample 's reflection spectra

4[#]样品在 520 nm 处有 1 个反射峰,在 370、1 010 nm 处有 2 个吸收峰,9[#]样品在 360、510、960 nm 处有 3 个反射峰,在 420、640、1 910 nm 处有 3 个吸收峰,11[#]样品在 320、590、1 190 nm 处有 3 个反射峰,在 380、490、770、2 280 nm 处有 4 个吸收峰,正是薄膜对不同的波长,尤其是在可见光区域,有选择的反射和吸收,才使得薄膜具有不同的颜色。

3.2 薄膜厚度、溅射压与反射光谱关系

由于第一层 Cr 的镀膜时间固定,膜厚基本一样,

宇航材料工艺 2008年 第 5期

所以影响薄膜光谱特性的因素只能是第二层 $C_{2}O_{3}$ 的膜厚与溅射压。薄膜的厚度和镀膜时间成正比,在溅射压不变的情况下,时间系列的样品很好地映了薄膜的光谱特性与薄膜厚度关系。图 2 是不同镀膜时间制备的薄膜其光谱反射曲线主反射峰波长随镀膜时间的变化。

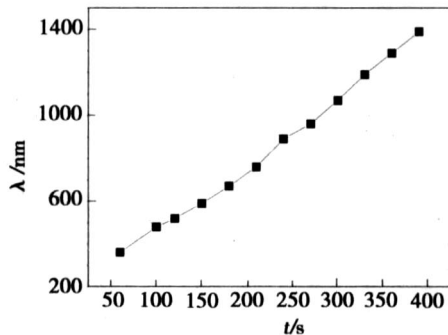


图 2 镀膜时间对反射峰的影响

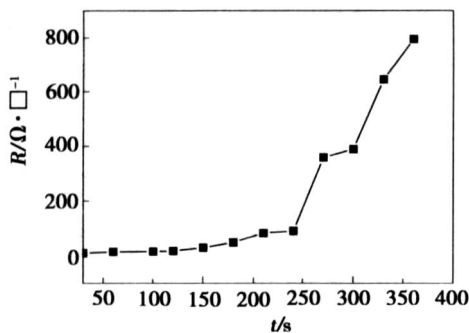
Fig 2 Reflection peak position vs deposition time

由图 2 可以看出,随着薄膜厚度的增加,样品在 300 ~ 2 500 nm 反射峰由短波向长波方向有规律的移动,基本成线性。对溅射压系列样品的光谱反射曲线进行分析,发现在 0.12 ~ 0.16 Pa 之间的样品其光谱反射曲线基本一样,变化不大,可以认为第二层的溅射压对薄膜的光谱特性影响很小。

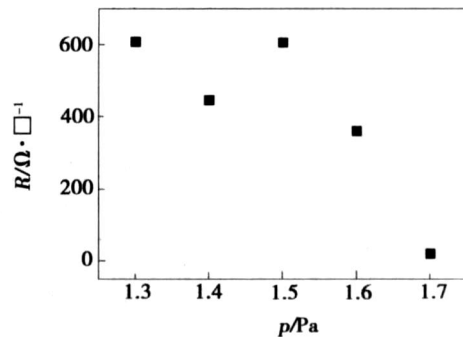
3.3 薄膜厚度、溅射压与导电性的关系

薄膜的导电性与薄膜的红外特性有直接联系,一般地说,电阻越小的薄膜,其红外发射率越低。在所得样品中,薄膜平均方块电阻最小可达 $11.34 \Omega/\square$ 。时间系列样品的平均方块电阻随第二层镀膜时间的变化如图 3(a)所示,溅射压系列样品的平均方块电阻随溅射压的变化如图 3(b)所示。

从图 3(a)中可以明显看出,随着第二层镀膜时间增加,膜厚变大,薄膜的方块电阻有升高的趋势,在 240 s 后电阻急剧增大。从图 3(b)中可以看出,随着 $C_{2}O_{3}$ 层溅射压的增大,薄膜的方块电阻有减小的趋势。



(a) 方块电阻与镀膜时间关系



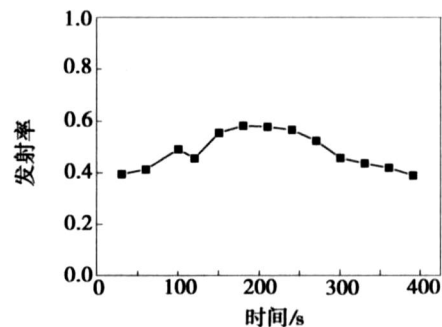
(b) 方块电阻与溅射压关系

图 3 沉积时间、溅射压对薄膜电阻的影响

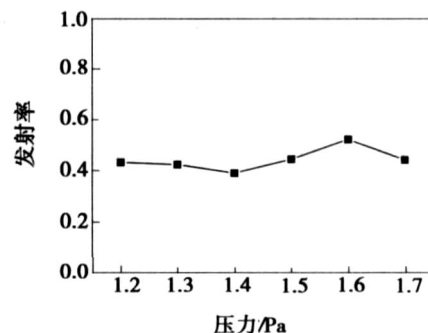
Fig 3 Deposition time and pressure vs resistance

3.4 薄膜厚度、溅射压与红外发射率的关系

薄膜红外发射率与镀膜时间和溅射压的关系如图 4 所示。



(a) 红外发射率与时间关系



(b) 红外发射率与溅射压关系

图 4 沉积时间、溅射压对薄膜红外发射率的影响

Fig 4 Deposition time and pressure vs infrared emissivity

图 4(a)是在保持第一层镀膜时间不变,改变第二层镀膜时间的条件下所得到的一系列样品的平均红外发射率,可以看出,薄膜的红外发射率随第二层膜厚度的增加有所变化,但是变化不大,膜厚对红外发射率没有太大的影响。图 4(b)是保持两层膜镀膜时间不变的前提下,改变第二层膜镀膜时的工作压所得到的一系列样品的平均红外发射率,可见 $C_{2}O_{3}$ 层沉积时的工作压对红外发射率影响不大。两个系列

样品的平均红外发射率大都在 0.4~0.6,这主要是因为金属/金属氧化物的膜层结构中,降低样品整体的发射率依靠的是第一层金属层,氧化物层由于其厚度远小于红外波长,主要影响薄膜在可见光波段的光谱特性,对红外波段影响很小,样品的红外发射率主要取决于金属 Cr 层。从图 4(a)中可以看到,样品的平均红外发射率最小 0.371,最大 0.583,红外发射率并没有降到很低,这是由 Cr 金属本身发射率并不算很低所决定的。

4 结论

(1)利用多弧离子镀方法可以制备出具有丰富色彩的、谱特性各异的 Cr/Cr₂O₃薄膜。

(2)Cr/Cr₂O₃薄膜的光谱反射曲线随镀膜时间增加,膜厚增大,反射峰有规律的由短波向长波方向移动,Cr₂O₃层溅射压对其光谱特性影响不大。

(3)Cr/Cr₂O₃薄膜电阻随镀膜时间增加,膜变厚而增大,随 Cr₂O₃层溅射压增大有减小趋势。氧化物层对薄膜的红外发射率没有大的影响,薄膜的红外发射率主要取决于金属层,膜的平均红外发射率最小可达 0.371。通过进一步工艺优化,有望制备出良好的

红外可见光兼容隐身薄膜和彩色节能膜。

参考文献

- 1 胡传析等. 隐身涂层技术. 北京:化学工业出版社, 2004
- 2 宋文学. 墨绿色太阳能选择吸收涂层. 太阳能学报, 1997; (2): 233~236
- 3 汪保卫,沈辉. NiCr系光谱选择吸收性薄膜的结构与性能表征. 太阳能学报, 2005; 26(1): 52~57
- 4 吕平. Fe₂O₃-Cr₂O₃-MnO₂选择性涂层光学性质的研究. 青岛建筑工程学院学报, 1993; 14(3): 15~19
- 5 谭俊茹,侯文祥,陈秀增等. 双包覆层 Cr₂O₃/TiO₂/Mg-Ca彩色珠光颜料的制备机理及表征. 现代涂料与涂装, 1999; (1): 11~14
- 6 潘永强等. 直流磁控溅射 Cr/Cr₂O₃金属陶瓷选择吸收薄膜的研究. 真空科学与技术学报, 2006; 26(6): 517~521
- 7 曹真钰等. 反应溅射 NiCrOx薄膜过程及其光学性质研究. 无机材料学报, 2000; 15(2): 304~307
- 8 杜海燕,陈启荣等. 四层对称结构随角异色颜料制备与光谱特性研究. 光谱学与光谱分析, 2007; 27(9): 1793~1796

(编辑 任涛)

(上接第 32 页)

对最大变形情况下的静环组件进行理论漏液率估算,估算得到的氧化剂漏液率为 28.1 mL/min,估算得到的燃料漏率为 15.3 mL/min。

6 结论

综上所述,长期贮存条件下的涡轮泵端面密封静环组件将会发生变形,其变形原因为石墨环与静环座的过盈配合及蠕变松弛,同时静环座与石墨环配合面摩擦力不均匀、加工时石墨环及静环座存在椭圆度也是引起变形的主要原因。石墨环变形的形式为沿径向向内高外低,沿圆周方向为马鞍形,变形后石墨环会引起较大的介质泄漏量,会对发动机安全是有构成隐患。进一步研究将对变形石墨环引起的泄漏率的危害性进行评估,并分析长期贮存变形的静环组件可靠性。

参考文献

- 1 白长青,许庆余,张小龙. 滚动轴承——火箭发动机液氢涡轮泵转子系统的动力特性分析. 航空学报, 2006; 27(2): 258~261

- 2 徐悦,田爱梅,何磊等. 涡轮泵环形密封激振特性的数值计算. 水力研究进展, 2005; 20(增刊): 815~820
- 3 Doust T G, Pamar A. An experimental and theoretical study of pressure and thermal distortions in a mechanical seal. SLE, 1986; 29(2): 151~159
- 4 Parviz Merati, Nori aki Okita. Experimental and computational investigation of flow and thermal behavior of a mechanical seal. Tribology Transactions, 1999; 42(4): 731~738
- 5 Pamar A. Thermal distortion control in mechanical seals. In: Proc of 12th international conference on fluid sealing, 1989
- 6 洪先志,董宗玉,顾永泉. 机械密封端面力变形的解析计算. 化工设计, 2002; 12(2): 37~39
- 7 陈国恒. 流体动压效应与密封准数. 化工机械, 1979; 6(1): 1~8
- 8 迈尔 E 机械密封. 北京:化学工业出版社, 1981

(编辑 吴坚)