

以二氧化钛为主的光学膜层

本文介绍通过在氧气中一氧化钛的反应蒸发把折射率为 $n=2.5$ 二氧化钛膜镀在光学表面上的方法。研究膜的折射率与温度的关系。同时整理出以二氧化钛为主的单层和多层分光器的透过光谱系数。

在真空中制备薄层光学膜系时最广泛地采用了硫化物与金属氧化物作为具有高折射率的物质。这些物质的其中每一种有自己的缺点，这些缺点基本上可以归结为两种：用它们制备的薄膜具有或者不够高的折射率，或者不好的机械与化学稳定性。因此，颇大的兴趣是具有高折射率（2.5~2.8）与特别高的机械与化学稳定性的二氧化钛（具有金红石的结构）在单层与多层膜系上的运用问题。

可是制备 TiO_2 膜涉及一些大的困难，因为在蒸发时二氧化钛还原直到金属钛。当用电子射线法蒸发粉状 TiO_2 的时候原料成份变化到 $TiO_{1.87}$ ，气相包含 TiO_2 ， TiO ， $Ti^{(II)}$ 。因此，薄膜有低含氧量与高吸收。由于采用反应蒸发克服这些困难变成了可能的，反应蒸发通过氧化钛或金属钛在氧气中蒸发能够合成二氧化钛。最近发表一系列涉及在氧气中由 TiO 与 Ti_2O_3 制备具有折射率为 1.9—2.7 TiO_2 的文章^[2-6]。我们分析用在氧气中电子射线蒸发 TiO 涂镀 TiO_2 膜层以及以这些膜层为主的多层结构的特性。

涂镀 TiO_2 层的工艺

在带有涡轮分子泵的真空装置上进行工作。 TiO_2 膜的制备是在氧的分压为 $1-2 \cdot 10^{-4}$ 托与从基底到蒸发器 450 毫米距离下慢慢（100—150 A/分）蒸发 TiO 。在容积抽真空到压力 10^{-5} 托之后借助针阀放入氧，并且从估计蒸发物质的不同性质来保持

氧的压力级。压成片形的二氧化钛用电子束偏转 180° 电子射线蒸发器蒸发。发觉到，由这些物质作成的薄膜特性没有区别，但是从蒸发方便观点来看，采用 TiO 是最好，因为这种氧化物具有最小蒸发温度。

因为具有锐钛矿与金红石结构的 TiO_2 层大概在基底温度为 $300-500^\circ C$ ^[2] 制备，后者在蒸发前经过 30 分钟加热到所要求的温度。在涂镀每层 TiO_2 之后制备成多层膜的时候氧放入容积中还要 2—3 分钟。应该指出，为了得到 TiO_2 层的再现（воспроизводимые）特性必须严格地坚持真空中蒸发的规程。

TiO_2 膜层的光学性质 与分光镀膜

在 $C\Phi-8$ 分光光度计上测量了薄膜透过的光谱系数，在 $\Phi\Theta C-3$ 带硒质光电管的分度计上测量了积分反射。 TiO_2 折射率借用分式根据光谱图来计算

$$n_{n\lambda} = \left(\frac{n_{\text{基底}}(1 + R_{m\lambda}^2)}{1 - R_{m\lambda}^2} \right)^{1/2}$$

其中 $n_{\text{基底}}$ —具有 $n = 1.52$ 玻璃； $R_{m\lambda}$ —薄膜的最大光谱反射。

涂在加热到各种温度的基底上 TiO_2 薄膜的折射率列在表 1 上。

表 1

| 基底温度 $^\circ C$ | 25 | 300 | 350 | 400 | 450 |
|--|------|------|------|------|------|
| 当 $\lambda = 550 \text{nm}$ 时 TiO_2 膜的折射率 | 1.93 | 2.36 | 2.52 | 2.60 | 2.70 |

在基底温度为 450°C 时制备的 TiO_2 薄膜具有积分反射 43.2% ，透过 56.2% ，散射 0.015% ，折射率 2.7 （接近金红石的折射率）。在 900°C 空气中薄膜的继续退火实际上不使折射率起变化；这证明，按我们的经验 TiO_2 合成条件对形成金红石来说是足够的。通过 TiO 在加热到 300°C 基底上蒸发制备成薄膜 TiO_2 。在 900°C 在同样时间内退火给出具有锐钛矿结构的薄膜（图 1，曲线 2）。

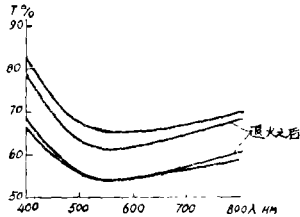


图 1 TiO_2 膜透过的光谱系数：1—镀在加热到 450°C 基底上，然后在空气中加热到 900°C ；2—镀在加热到 300°C 基底上，然后在空气中加热到 900°C

在制备多层膜的时候，基底温度降低到给出折射率为 2.5 TiO_2 膜的值（即到 $330-350^{\circ}$ ），并保存镀 TiO_2 的所有其它的条件。 TiO_2 与 MgF_2 镀膜的性能表示在表 2 与图 2 上。在十层镜片上的光损耗等于 1% 。在图 2 上同样示出 TiO_2 与 MgF_2 两层消色差分光器的光镀特性曲线。在这里离基底的第一层 MgF_2 膜的厚度等于 $\lambda/2$ ($\lambda = 450\text{nm}$) 而 TiO_2 层厚度为 $\lambda/4$ ($\lambda = 530\text{nm}$)

表 2

| 层数 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
|--------------------------------|------|----|----|----|------|
| 当 $\lambda = 500\text{nm}$ 时反射 | 37.5 | 74 | 91 | 96 | 99 |
| 色散 | 0.01 | — | — | — | 0.25 |

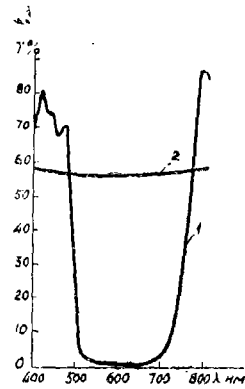


图 2 1—由 TiO_2 与 MgF_2 作成的十层镜片；2—由 TiO_2 与 MgF_2 制成的两层消色差分光器

涂镀在冷的基底上的 TiO_2 膜层的机械强度相当于苏联国家标准 3—1901—73 强度的第一级；涂镀在加热高于 300°C 基底上的涂层具有强度零级。 TiO_2 与 MgF_2 多层镀膜经受住在潮湿房间内（在 40°C 时相对湿度为 98% ）10 多昼夜，以及经受住剧烈温度降与在空气中加热到 500°C 。

结 论

1. 通过把 TiO 反应蒸发到加热的基底上制备的 TiO_2 膜层具有折射率 $n = 2.5 \sim 2.7$ 。

2. 以 TiO_2 为主的膜具有高机械强度，好的化学稳定性与耐热性，以及在一段时期内性能的稳定性的。

译自“Оптико-механическая промышленность” №2, 1977, стр.41.

（施译治译，林开华校）