

# 光学薄膜新材料

本文叙述光学薄膜新材料。研制了用于电子束蒸发技术上的氧化锆，氧化钛，氧化铈和氧化铪（成为以各种大小的黑片或锥体形式）。这些材料将氧耗尽并在蒸发期间均匀溶化得到重复蒸发特性。叙述了用来制备折射率膜层的含有 $ZrO_2$ 和 $ZrTiO_4$ 组成的新混合物。也叙述了物质蒸发条件和混合物薄膜特性。折射率在500nm是2.15。透射比范围是0.4—7微米。膜层光学均匀性很好。也叙述了在三层抗反射膜层中这种混合物膜层的应用。

## 绪 言

镀玻璃上的二层抗反射膜在可见光谱范围产生低的反射率。广泛应用的膜层是三层膜，其由四分之一波长膜层的氧化铝（ $Al_2O_3$ ），半波长膜层的氧化锆（ $ZrO_2$ ）和四分之一波长的氟化镁（ $MgF_2$ ）组成，抗反射膜镀在折射率大约是1.5的玻璃上。这篇文章叙述了用制备多层膜和抗反射膜所要求的高折射率膜层的一些新蒸发材料，以及用于制备要求高效应抗反射膜层所要求的在500nm其折射率为2.15的均匀膜层的新混合物。

## 某些氧化物的新类型

文献中提供了蒸发化学物质氧化锆（见图1）。

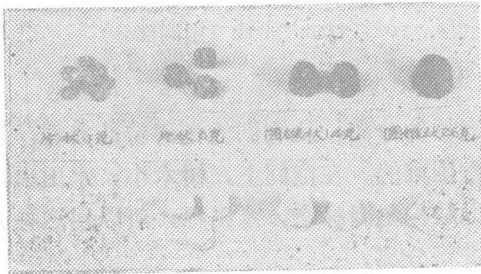


图1 各种尺寸的白片，黑灰色氧化锆。

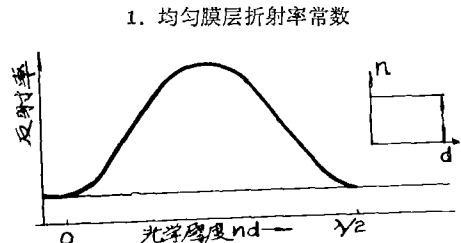
各种尺寸的白片；黑片；以及各种重量的白色和黑色圆块。氧化钛，氧化铈和氧化铪也可得到黑片状。所有这些蒸发材料特别

要求采用电子束蒸发技术。这些材料在高温下烧结而具有高密度，小的表面积以及低气体含量。锥体装在某种电子枪槽里。黑片和锥体在真空高温下烧结。它们把氧耗尽而且还有比化学计量白色氧化物高的热导性和电导性。这些黑色氧化物的化合物不能在电子束蒸发期间变化。因此，它能得到不用任何预先处理均匀溶化的材料。提高蒸发参数的可控性，特别是压力和残余气体组份以及蒸发速率。这就会使薄膜具有再现性的光学特性，在制造大块多层薄膜时，它是特别关键的。

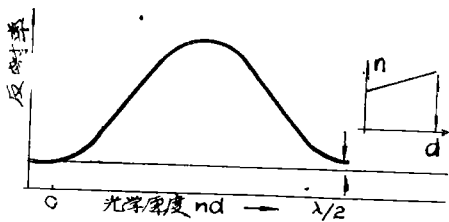
## 氧化锆膜层的非均匀性

在三层抗反射膜层的应用中，氧化锆有许多缺点。氧化锆（ $ZrO_2$ ）膜层的折射率在500nm是2.05，这对高效应抗反射膜层来说是很低的。然而，氧化锆（ $ZrO_2$ ）薄膜显示出负(negative)不均匀性，就是说折射率随厚度增加而降低。

图2 绘出三种类型薄膜反射率的厚度函数。



2. 正非均匀膜层, 厚度增加而增加



3. 负非均匀膜层, 折射率随膜层厚度的增加而减少

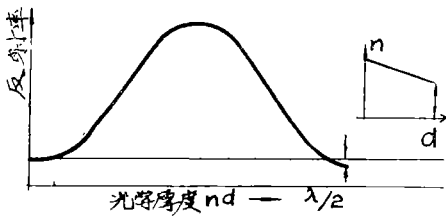


图2 薄膜的均匀性

小图表示折射率取决于厚度。第一个图表示具有常数值折射率的均匀膜层的反射率。反射率在四分之一波长厚度为最大而在半波长厚度降到非镀膜基底的反射率。第二个图表示正非均匀膜层。折射率随厚度增加而增加, 并且在半波长处膜层反射率比非镀膜基底的反射率高得多。在负非均匀膜层中, 比如氧化锆( $ZrO_2$ ), 其折射率随厚度增加在半波长厚度生产较低反射率。这个不均匀性严重损坏三层抗反射膜层的效率。在整个光谱范围, (特别是在相配波长) 提高了膜层反射率。因此我们打算研制一种产生折射率大约2.15均匀膜层的新材料。

### 高折射率均匀膜层的新材料

图3表示这种新材料, 是氧化锆( $ZrO_2$ )

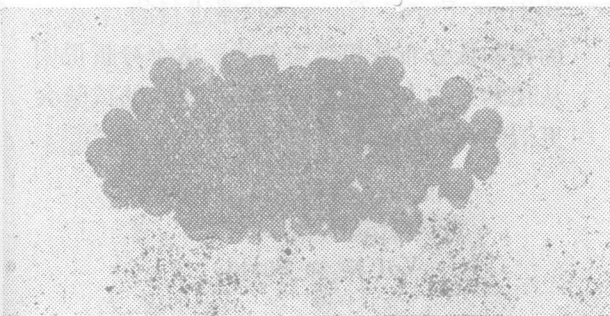


图3 第一种物质; 高折射率的片剂

和  $ZrTiO_4$  的混合物。黑块重约 1—g 并在高温真空下烧结。密度很高, 气体含量低而且非常硬。这种材料如同上述提到的其它黑色氧化物一样是缺氧的。

### 新材料的蒸发

物质的蒸发温度大约是  $2400^\circ C$ 。有可能将大量钨舟材料蒸发出来。如同其它氧化物一样, 物质在大约  $2200^\circ C$  溶化温度情况下同蒸发皿材料一起起反应。所以蒸发皿只能用一次或二次。由于需要高温, 进行冷却使高电流保证通过去是很重要的。当然, 最好的蒸发方法是采用电子束技术。为了蒸发这种材料采用水冷却铜坩埚。材料在蒸发前不需要预先处理。必须扫描或离焦电子束以得到(在焦点处)低能密度。用这种方法就能使物质全部蒸发。它能非常均匀的熔化。因此蒸发速率的可控性是很好的。蒸发期间, 在真空容器中不得不保持大约  $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-4}$  托氧的压力。

### 薄膜的光学特性

表1列出新材料的特性。根据蒸发参数折射率在  $500nm$  大约为2.1。膜层无吸收, 他们可利用在  $0.4$ 微米到  $7$ 微米的可见和近红外光谱范围。膜层很硬, 对玻璃的附着力很强, 而且具有化学和机械的耐用性。

表1 物质1. 高折射率片剂

折 射 率	在 $500nm$ 为 2.1
透 过 范 围	$0.4$ — $7$ 微米
基 底 温 度	$250$ — $270^\circ C$
淀 积 速 率	$10nm$ /最小
蒸 发 温 度	$2200$ — $2400^\circ C$
剩 余 气 体	氧, $(1-2) \times 10^{-4}$ 托
蒸 发 方 法	电子束枪 钨蒸发皿

新材料薄膜的光学特性取决于蒸发参数。他们是受到基底温度, 凝聚速率, 压力

和剩余气体成份的影响。在三层抗反射膜中高折射率的中层膜的折射率最佳数值是2.15。为了得到这个折射率，蒸发新材料时，基底温度必须是270℃。凝聚速率必须是10nm/分。剩余气体在 $1 \cdot 10^{-4}$  托的压力下必须有氧。在低基底温度时，折射率降到大约1.9的数值。例如，在230℃时，折射率是2.0。在高速率，折射率变得太高。例如，在40nm/分和250℃时，折射率是2.2。新材料膜层的光学均匀性很好。半波长膜层的折射率不随厚度而变。这在蒸发期间通过测基底反射率来检验。在这个试验中折射率的变化低于1%。

### 抗反射膜新材料的应用

尽管新材料的薄膜光学特性取决于蒸发条件，也能制做大量镜片的三层膜，它在可见光谱范围具有高质量和低反射率特性。蒸发技术的重复很好。

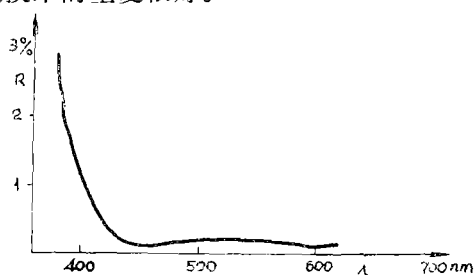


图4 镀在玻璃( $n_s = 1.52$ )的三层膜反射率。中间层： $\lambda/2$ 物质1，高折射率。

图4表示作为半波长膜层的新材料的三层抗反射膜反射曲线。反射率从420nm到650nm是低于0.3%。由我们一个部门制作这种抗反射膜 (Ing. Hans Tafelmaier, Dünn-schicht-Technik 8201 Moosen, Germany)。

### 新材料的薄膜结构和组成

新物质是氧化锆—氧化钛 ( $ZrO_2$ — $TiO_2$ ) 系统的混合物。X射线衍射条纹呈现

出表示氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 和  $ZrTiO_4$  组合的线。

氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 膜层的不均匀性被假定为结构缺陷的氧化锆 ( $ZrO_2$ )。有二种晶体形式：单斜晶形，在低温下是稳定的。四方晶形，在高温下是稳定的。从四方晶形到单斜晶形结构的转换温度大约为1100℃。氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 降温期间在转换时伴随着产生7%的体积膨胀。将氧化钛 ( $TiO_2$ ) 加到氧化锆时，在氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 中就形成  $ZrTiO_4$  的固溶体。可溶性极限在氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 中为20克%的  $ZrTiO_4$ 。  $ZrTiO_4$  加到  $ZrO_2$  其转换温度低到550℃。

我们认为氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 膜层结构不均匀性的原因是在薄膜冷凝期间，四方晶形到单斜晶形结构转换的抑制而引起的。  $ZrTiO_4$  或氧化钛 ( $TiO_2$ ) 的加入，这种转换得到促进并因此而形成一均匀膜层。

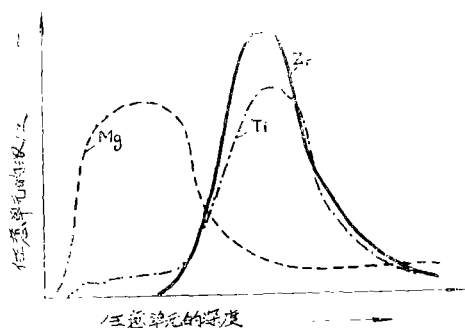


图5 氟化镁和物质1二层红外膜层锆、钛和镁的分布。

图5表示新材料膜层中锆和钛的分布。用对玻璃上镀新材料和氟化镁 ( $MgF_2$ ) 组成的二层抗反射膜的次离子物质光谱学 (SIMS) 方法进行了分析。(SIMS分析由纽约Zlms Ford, Camecx仪器进行的)。膜层的锆和钛分布是相当均匀的。这个分析说明从化学结构上膜层是均匀的。将来的试验会更清楚这种材料薄膜结构。

译自“Applied Optics”

October 1976.

Vol No 10 P2315.

〔苏禄译 林开华校〕