

# 薄膜光学材料

林 开 华

## 一、前 言

光学仪器的主要组成部分是光学系统和相应的电学系统及机械系统，其中的光学系统在很大程度上决定着仪器的性能及使用效果。仪器的光学系统是由各种形状不同的光学元件组成的，光学元件是由光学材料所制成的。

光学材料所制成的光学元件（如透镜、棱镜、增透膜、反射膜，滤光片、滤光膜等等）是光学仪器的核心部分。所以光学材料的发展对光学仪器的发展起着很大的作用。光学材料可分为玻璃光学材料、晶体光学材料、紧压光学材料、薄膜光学材料。

玻璃光学材料至今仍然是光学元件的主要材料。如高纯度的二氧化硅光学玻璃，可用于低至  $1600 \text{ \AA}$  的真空紫外光谱范围。近廿多年来在硅酸盐玻璃的基础上，研制成了各种包括在短辐射波段仍然保持透过的玻璃；具有独特的机械强度和耐热性能的微晶玻璃；制备了能用于纤维光学器件、用于能消除热光象差元件的玻璃；以及用于激光的功能玻璃等等。还研制成无硅和无氧的玻璃，使光学玻璃的透红外波段比硅酸盐玻璃更远。

晶体光学材料，它们在化学性能、热稳定性以及扩展光谱范围等方面，可以补充玻璃光学材料的不足，因而可以用它们来产生和研究使用玻璃不能得到的一些现象。制作用在  $0.25 \sim 2.5 \mu$  之间的偏光镜，至今仍然是从石英和方解石为最好的晶体光学材料。掺杂质的晶体可制成激光功能晶体。

紧压材料亦称光学陶瓷。由于这类材料的制备方法基本上属于陶瓷性质。所以1972年美国陶瓷学会的年鉴中采用了光学陶瓷这一术语。苏联在1973年的文献中也采用了光学陶瓷这术语。近几年来已经研制出  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{MgO}$ 等。这些材料的主要优点是可以压成较大的尺寸。它们经受机械冲击和加热变化的抵抗力要比同样材料的单晶体还好，但是用紧压材料在较短波长区会产生强烈的散射光。

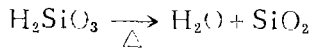
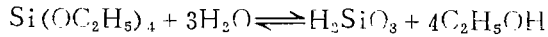
薄膜光学材料，一般为多晶型，但也有非晶型的。无论是单层的或多层的薄膜，制备成光学元件的应用越来越广泛。金属薄膜在宽广的波长范围内具有高反射率，故多作为反射膜，窄带滤光膜及中性密度膜。介质膜常用于制作增透膜、分光膜、各种带通和窄带等滤光膜，以及高反射膜等。目前同时还作为能适应各种环境的保护膜（如目前的所谓“三防膜”、“双防膜”）。因此，薄膜是可以改变光学元件的物理性质和化学性质。

## 二、薄膜光学材料研究简历

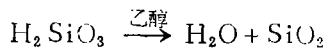
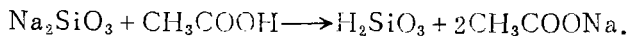
薄膜光学材料的研究，起初是从解决光学元件的保护膜来进行的，因为当时的光学仪器对光能量的要求并不高，所以当时光学元件没有要求镀增透膜。可是在当时早已发现光学仪

器在各种不同的环境（如实验室、野外、深海及空间）使用时经常受到环境周围介质的作用。大气中的湿气、二氧化碳以及酸、碱和各种盐类溶液等，常常使光学元件表面蒙上“雾”状膜或白斑等腐蚀痕迹。当时就要求考虑在光学元件表面镀上保护膜层来改善其使用性能。当时常用的方法如下：

(1) 旋转法（化学镀膜法）<sup>(1)</sup>：将钛酸乙酯的乙醇溶液及硅酸乙酯的乙醇溶液镀在玻璃表面上，然后将它与空气中的水分子起水解作用生成正硅酸与正钛酸，最后加热脱水生成二氧化硅及二氧化钛保护膜。其反应方程式如下：



(2) 酸石蜡法：将元件浸入于0.5%醋酸溶液中，其表面就生成多孔性的二氧化硅薄膜。其反应方程式如下：



然后再浸于加热到230℃的石蜡中，30分钟后用汽油及乙醚洗净之。

(3) 有机保护层<sup>(2)</sup>：将元件浸在氯硅烷或涂上氯硅烷。

后来随着光学仪器的不断发展，光学元件都要求镀增透膜，在这方面的研究工作在这时期也就转为研究镀增透膜即化学镀膜。同时，随着发现光学玻璃上受腐蚀而生成干涉现象会降低表面反射。有一些科学工作者着手研究防止光学玻璃表面反射的方法。J. Fraunhofer 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  侵蚀法制成了第一批减反射膜。其后 D. Taylor 等人在1916年用化学浸蚀法在镜头表面上形成薄膜方获得成功。1930年 C. R. Burch 研究成功扩散泵油，同年德国的 Bauer 用真空法制出了减反射膜（他是在研究卤化物的基本光学性质时才成功地制备了能降低反射率的膜层）。随后 Pfund<sup>(3)</sup> 研制成功  $\text{ZnS}$  反射膜。同时美国的 J. strong<sup>(4)</sup> 研制出氟化物减反射膜。

不论从研究保护膜开始，还是从生成干涉膜来降低表面反射开始，早有人发现薄膜的光学性质与原材料的光学性质有很大的差异。当时人们只认为薄膜是具有反常特性，没有引起人们的注意。另一方面随着光学仪器的发展，对薄膜光学元件的要求不仅仅要求具有一定的和稳定的光学性质，而且对薄膜光学元件还要求能经得起在各种不同的环境中使用时对周围环境介质要很稳定。因此，薄膜光学元件的耐久性和稳定性，尤其要具备好的环境性能的研究工作显得非常重要。长期以来我国薄膜光学研究者曾经多半只考虑制备薄膜中原材料的蒸发方法问题，厚度控制问题。所以对已经由膜层设计所给出的全部性能很难得到满足。有时得到满足但其耐久性、稳定性，尤其它们的环境性能差。对薄膜原材料在制备成薄膜的过程中所存在的蒸发机理，凝结机理；生成薄膜过程中所存在的化学组成、晶体结构、膜层组织结构等物理化学问题都研究得很少。所以在光学薄膜技术的研究中除了继续进行薄膜光学元件的研究，同时对薄膜光学材料的研究也就提到日程上来。在国外，A. Smakula 等人<sup>(5)</sup> 在1964年发表了一篇题为“光学材料及其制备”的文章，他们把光学材料分为四类：玻璃 (Glasses)、晶体 (Crystals)、紧压材料 (Pressed materials) 和薄膜 (Films)。随后1967年 Georg. Hass 和 Elmar. Ritter<sup>(6)</sup> 发表了题为“薄膜光学材料及其应用”的文章，正式提出了薄膜光学材料这概念。西德的麦克化学厂 (Merck Geschäftsbereich chemie) 设有光学镀膜实验室，该实验室通过各种镀膜实验来开展薄膜光学原材料和薄膜光学材料的物理化学

性能的应用研究。Liethenstein 的 Balzers 薄膜公司中的薄膜研究中心（该研究中心是由 50% 的物理学家和 50% 的化学家组成的）在国际上也较有名望的光学薄膜研究单位。该研究中心中的 E. Ritter 于 1975 年在薄膜物理的一本书中写了一篇综述性文章<sup>[7]</sup>，题为“光学用途的薄膜介质材料”；于 1976 年又发表了题为“薄膜光学材料及其应用”的文章<sup>[8]</sup>，着重总结和评述薄膜光学材料中的化学问题和堆积密度效应问题；1981 年又发表了“薄膜光学材料性质”的总述性文章<sup>[9]</sup>。

### 三、薄膜光学材料的研究

现代真空法光学镀膜的进一步发展是与薄膜光学材料的研究和改进真空淀积技术紧密地联系在一起。影响真空法光学镀膜的发展，目前主要已经不是缺乏理论上的膜系设计而是由于缺乏真空法制备薄膜光学材料的研究。有关真空法制备薄膜光学材料的研究，E. Ritter 提出必须能研究制备具有下列性质的光学薄膜：<sup>[9]</sup>（1）高透明度；（2）固定和稳定的折射率；（3）良好的附着力和低的应力；（4）合适的硬度和良好的化学稳定性；（5）良好的环境性能。从目前国内和国外的研究工作中，我们可以归纳出如下几个主要的研究问题。

1. 制备薄膜过程中的蒸发机理和凝结机理。用真空法进行研究制备薄膜时，首先要进行原材料的蒸发过程，要求固态原材料变为自由原子或分子，然后在基底上形成固态薄膜。由于在真空状态下进行蒸发，大部分的化合物都要分解的，分解的情况随着真空蒸发参量的不同是有所不同的。气态的原子或分子到达基底表面就进行凝结过程，在凝结过程也随着真空蒸发参量的不同，其凝结情况也有所不同。现简单举例如下：

（1）卤化物特别是氟化物，蒸发时正常是没有显著分解，但是例如冰晶石（ $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ）在蒸发开始之前它分解成组分为  $\text{NaF}$  和  $\text{AlF}_3$ ，在蒸发时发生分馏。H. K. Pulker 等人<sup>[10]</sup>用电子衍射法看到，随着提高蒸发温度，膜层具有下列的组成： $\text{NaF}$ ， $\text{NaF}$  与  $\text{Na}_2(\text{AlF}_6)$ ， $\text{NaF}$  与  $\text{Na}(\text{AlF}_4)$ 。 $\text{NaF}$  的折射率为 1.29~1.31； $\text{AlF}_3$  的折射率为 1.38。故通常所镀的冰晶石薄膜由于它有不同化学组分，所以报导的冰晶石薄膜其折射率在 1.28~1.36 之间变化。

（2） $\text{ZnS}$  在真空蒸发时是完全分解的<sup>[11]</sup>，因为  $\text{ZnS}$  的分解能是 27 KCal/mol，蒸发热 73 KCal/mol，所以  $\text{ZnS}$  还没达到蒸发温度就进行分解了。但是，由于  $\text{Zn}$  和  $\text{S}$  在基底上进行凝结时能重新化合，所以还是能够得到接近理想化学配比的  $\text{ZnS}$  膜层。其生成机理首先是  $\text{Zn}$  和  $\text{S}$  被吸附在基底表面上，然后它们在被吸附态中起化学反应。由于  $\text{ZnS}$  在基底表面上是由元素进行化学反应形成薄膜，既是在室温淀积，其堆积密度还是非常高，故其折射率变化不大。

（3）氧化物在蒸发时大部分都要分解，可是在凝结过程中能强烈地重新起氧化反应。因此有的原材料在蒸发时如果真空室里留有足够的氧气时，在蒸发过程和凝结过程中可以进行化学反应。理想的化学成分配比的膜层就可以得到（如  $\text{CeO}_2$ ， $\text{ZrO}_2$ ）。但是有许多的氧化物就未必能生成与原材料同一物质的薄膜。

2. 生成薄膜过程中的化学组成和晶体结构。从固态原材料变为薄膜的过程中，自由原子或分子与真空室里的的气体成分以及在基底表面的吸附成分是要进行化学反应而生成与原材料的化学组成完全不同的薄膜。另外，如果原材料是结晶型物质，在形成薄膜时就重新进行晶体结构的排列，故不一定就能形成与原材料同样晶型的薄膜。生成薄膜过程中的这些变化都影响薄膜的光学性质与其他的性质。简单例子如下：

(1) 从 G. Hass<sup>(12)</sup>的研究工作中可以看到, 在蒸镀氧化硅时, 所制成的光学膜在波长小于4000 Å 光谱区有吸收带, 这是一氧化硅化学组成的吸收带。用紫外光照射后, 随着 SiO 的氧化反应在2000 Å 到4000 Å 的吸收带有所消失或基本消失, 如图 1。故如需要在2000 Å ~ 4000 Å 无吸收带的氧化硅膜必须要制备成真正的 SiO<sub>2</sub> 化学组成的膜层。低价氧化硅膜与高价氧化硅膜由于它们的化学组成的不同其光谱性质不但不同, 其折射率也不同。例如: SiO<sub>2</sub>的折射率为1.46, Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为1.55左右, SiO的折射率是1.90~2.0。

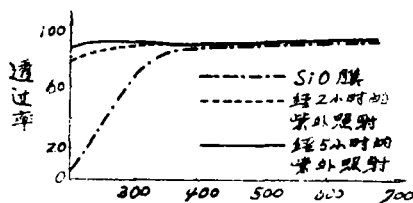


图1 SiO 膜的吸收带及其紫外光照射处理的效应

(2) W. K. Oliver<sup>(13)</sup> 在开展薄膜光学材料的研究中测出了 ZnS 在凝结成薄膜的开始阶段是 Zn 和 ZnO 所组成的膜层, 由于 ZnO 化学组成的折射率为 2.00, ZnS 化学组成的折射率为 2.37, 故可测量到在膜层厚度 < 700 Å 时, 膜层的折射率是随着厚度的减少而降低。

当厚度 > 700 Å 后, 基本上是 ZnS 化学组成的膜层, 其折射率为 2.37。故要制备具有折射率为 2.37 的 ZnS 薄膜必须要防止 ZnO 膜的生成。否则制备出的薄膜元件其重复性是不会好的。

(3) 二氧化钛原材料是具有高折射率的材料, 其化学性能和机械性能都很好。但是, TiO<sub>2</sub> 在真空中蒸发时很容易分解而产生吸收。TiO<sub>2</sub> 在形成薄膜时能生成非晶型和各种结晶型的 TiO<sub>2</sub> 膜。这种不同物态及不同结晶型是具有不同的折射率的。所以 TiO<sub>2</sub> 原材料进行镀膜时就可以形成与原材料的 TiO<sub>2</sub> 具有不同的物态及不同的结晶型, 因而也就有不同的折射率<sup>(14)</sup>。无定形的 TiO<sub>2</sub> 薄膜材料其折射率为 2.0~2.1; 锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 薄膜其折射率为 2.1~2.5; 金红石的 TiO<sub>2</sub> 薄膜其折射率为 2.5~2.7。

(4) 二氧化锆原材料是具有一定的折射率和很好的物理与化学性能。故早有人在这方面进行了不少制备薄膜材料的工作, 并发现镀成的 ZrO<sub>2</sub> 光学薄膜其折射率是不均匀的。A. J. Vermeulen<sup>(15)</sup> 也观察到在镀 ZrO<sub>2</sub> 膜时其折射率是不均匀的, 并观察到如果基底加温到 280°C 时进行镀 ZrO<sub>2</sub> 薄膜其折射率随厚度的增加而降低, 而当基底不加温时镀得 ZrO<sub>2</sub> 膜其折射率随厚度的增加而增大。F. Stetter 等人<sup>(16)</sup> 从晶体结构的基础研究中初步认识到 ZrO<sub>2</sub> 有两种晶系, 即单斜晶系与四方晶系。单斜晶系在低温很稳定, 四方晶系在高温很稳定。我们所需要的薄膜是在低温下很稳定的单斜晶系。要将四方晶系转化为单斜晶系其转化温度是在 1100°C。在生成薄膜时, 温度很难保持在该高温, 所以很难完全转化为单斜晶系。如果加入些 TiO<sub>2</sub> 则可以形成钛酸锆 (ZrTiO<sub>4</sub>), 此 ZrTiO<sub>4</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 能形成共晶体而将转化温度降低到 550°C, 这样在生成薄膜时就可以较完全地转化为单斜晶系而得到光学性质较均匀的膜层。

(5) CeO<sub>2</sub> 膜层是结晶型膜层, 该膜层的折射率与基底温度有很大的关系<sup>(17)</sup>。把基底温度从 50°C 提高到 350°C 其折射率在 λ = 550 mμ 时从 2.12 增加到 2.42。这是由于淀积的薄膜在不同基底温度下都是结晶型的, 并且显示出同一立方晶系结构。但它们的晶体颗粒尺寸是随温度的升高而增大。小晶体颗粒所形成的膜层其密度是小, 故引起其折射率较低。当升高基底温度时, 小晶体颗粒就形成大晶体颗粒, 小晶体颗粒间的边界消失, 则其折射率也就提高了。

### 3. 光学薄膜的膜层组织结构。

最近几年由于满足某用途的要求, 光学仪器广泛采用了易潮解玻璃作为光学元件。特别是大型仪器和空间光学仪器, 这些仪器经常是在热带、亚热带气候工作, 易潮解玻璃在潮湿

的环境中很容易受潮气的腐蚀。目前所有的光学元件都镀上无机物增透膜，可是所有的薄膜是多孔结构，即其堆集密度小于1，可见表1。膜层电子显微镜的图片，国外可参看E. Ritter的文章<sup>(8)</sup>，国内可参看物质结构研究所的文章<sup>(18)</sup>。

表1 一些薄膜光学材料的堆集密度

原 材 料	薄 膜	薄 膜 结 构	堆 集 密 度
CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	结 晶 型	0.57~1
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	结 晶 型	0.88(T <sub>s</sub> = 30℃)
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	NaAlF <sub>4</sub>	结 晶 型	0.92(T <sub>s</sub> = 190℃)
AlF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	无 定 型	0.64(T <sub>s</sub> = 35℃)
MgF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	结 晶 型	0.72(T <sub>s</sub> = 30℃)
LaF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	结 晶 型	0.80(T <sub>s</sub> = 30℃)
CeF <sub>3</sub>	CeF <sub>3</sub>	结 晶 型	0.80(T <sub>s</sub> = 30℃)
ZnS	ZnS	结 晶 型	≥0.94(T <sub>s</sub> = 35℃)
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	无 定 型	0.90(T <sub>s</sub> = 30℃)
ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	—	0.67(T <sub>s</sub> = 30℃)

膜层的堆集密度可用Clausius-Mosotti-Debye方程来推导得到如下式子：

$$P = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \cdot \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1}$$

P为堆积密度； $n_f$ 为膜层折射率； $n_m$ 为原材料折射率，由于薄膜具有多孔结构，因此潮气很容易通过薄膜扩散到里面而腐蚀玻璃元件的表面，甚至薄膜可从玻璃表面脱落。研制稳定膜层的问题是比较复杂的问题，尤其大型仪器和空间工业用的仪器是经常在恶劣潮热的条件下工作，在这样的条件，腐蚀速度是很快的。采取空气密封是相当困难。目前国内国外采用保护膜层来解决。

改进光学元件防止大气潮湿作用有几种方法。З. В. Широкина и Н. В. Суйковская<sup>(19)</sup>在1957年开始研制成功采用二甲基二氯硅烷蒸气和溶液来处理光学膜元件。随后有些人采用其他的方法如二氧化硅—石蜡保护法；镀含磷异硅氧烷溶液和其他聚硅氧烷液体；阴极溅射法制备二氧化硅膜等等。上述方法各有其优缺点，例如，二氧化硅—石蜡保护法是适合用于含20~25% SiO<sub>2</sub>的玻璃；用烷基二氯硅烷是不受元件的大小与构型的限制，但是在水解时生成氯化氢，因此不能用于化学稳定性差的光学元件。二甲基二乙氧基硅氧烷和甲基乙基二乙氧基硅氧烷不存在氯根，是比较好的保护膜原材料。在TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>双层膜上镀二甲基二乙氧基硅氧烷可防潮21昼夜<sup>(20)</sup>。这种保护膜可应用在大小直径为10到1000mm的元件。二甲基二乙氧基硅氧烷水解过程中析出的乙醇对不稳定玻璃影响不大。

但是，上述保护膜层仅仅能用在二氧化硅膜层上，它不适用于非氧化物增透膜层。最近几年人们已经研究出碳氟化合物或者其他的含氮的碳氢化合物有机薄膜作为非氧化物增透膜保护膜。我们研制成功采用FS-46原材料镀在MgF<sub>2</sub>膜上的保护膜。经试验表明其保护效果很好，见表2。其他兄弟单位也研究了不少保护膜，如含氮有机硅，含氟有机硅以及碳链较长的有机膜。

表2—1 湿 热 试 验

玻 璃 基 底	无 机 膜	有 机 膜	试 验 四 昼 夜 后
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	FS—6	无腐蚀
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	94*	膜层有猪皮点
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	无	双面腐蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	FS—16	无腐蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	94*	双面腐蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	无	双面腐蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	FS—46	无腐蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	91*	轻腐蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	无	双面腐蚀
KF <sub>3</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	FS—46	无腐蚀
KF <sub>3</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	94*	腐蚀脱膜
KF <sub>3</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	无	腐蚀脱膜

表2—2 霉 菌 试 验

玻 璃 基 底	无 机 膜	有 机 膜	试 验 28 昼 夜 后
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	FS—46	无 腐 蚀
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	94*	无 腐 蚀
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	无	腐 蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	FS—46	无 腐 蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	无	腐 蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	FS—46	无 腐 蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	无	腐 蚀
KF <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub>	FS—46	无 腐 蚀
KF <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub>	无	腐 蚀

表2—3 盐 雾 试 验

玻 璃 基 底	无 机 膜	有 机 膜	试 验 七 昼 夜 后
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	FS—46	无腐蚀
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	94*	无腐蚀
K <sub>0</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	无	双面腐蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	FS—46	无腐蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	94*	一面腐蚀
LaK <sub>1</sub>	MgF <sub>2</sub>	无	双面腐蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	FS—46	无腐蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	94*	微腐蚀
ZF <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub>	无	腐蚀发污
KF <sub>3</sub>	SiO·MgF <sub>2</sub>	FS—46	无腐蚀
KF <sub>3</sub>		94*	微腐蚀
KF <sub>3</sub>		无	双面腐蚀

最近几年人们也已经研制成光学用途的有机膜，即集成光学中的光波导膜和直接镀在光学元件的保护膜。例如四氟乙烯<sup>[21,22]</sup>，聚氯三氟乙烯和全氟丁基<sup>[23]</sup>，乙基三甲基硅烷和六甲基二硅烷<sup>[24]</sup>以及聚（氟乙烯丙烯烷）树脂<sup>[25]</sup>。这些薄膜淀积的方法是高频阴极溅射和等离子体聚合以及真空淀积法，都得到了较好的结果。另外，在研制无机增透膜方面也在探索制备薄膜的蒸发机理、生成膜机理以及从膜层组织结构上来研制非常致密的光学膜来提高防潮性能。目前用电子束蒸发法有效地研制了单层的二氧化硅膜、双层的二氧化锆和二氧化硅膜<sup>[26]</sup>，结果见表3。防潮性能可达到25昼夜。用高频溅射研制成的Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜能防潮湿一个月（OF<sub>1</sub>, OF<sub>4</sub>）到4个月（OF<sub>1</sub>）<sup>[27]</sup>。在研制无机膜的增水性也有了成果见表4。同样可以达到90度<sup>[28]</sup>。

表3 SiO<sub>2</sub>膜和 ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>膜的防潮性能

玻璃基底	膜	镀膜时基片的温度℃	防湿热的天数
FK1, FK13, FK14	ZrO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	300	25
STK3, STK7, STK9	ZrO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	300	25
TF5, TF8, TF10	ZrO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	300	25
TBF3, TBF4	SiO <sub>2</sub>	300	25

表4 氧化物膜的增水角(θ°)

膜	表面清洁前	表面清洁后
CeO <sub>2</sub>	90	90
PrO <sub>1.1</sub>	90	85
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	84
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	92
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91	90
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	91
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92	90
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	90
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91	92
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92	90
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	89
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91	92
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92	90

#### 四、结束语

总之，从光学仪器的发展，对光学元件所需要的薄膜光学材料已经要求材料科学工作者去研究薄膜光学材料。目前迫切要求通过研究薄膜光学材料的光性的重复性、牢固性、良好环境性能（即“三防”性能）来提高整个光学仪器的质量。应用在集成光学中的薄膜光学材料如所需的无源元件的非晶型薄膜和有源元件的单晶膜都离不开这方面的基础研究。科学技

术发展到今天,各学科之间相互渗透的现象日益显著。材料科学尤其薄膜光学材料已经成为化学科学工作者和物理科学工作者的共同努力方向。

### 参 考 文 献

- [1] И.В.Гребенщиков. идр. Просветление Оптики 1946.
- [2] А.И.Свиридова идр. «ОМП» 1957. No.4. 61.
- [3] А.Н.Pfund, J.O.S.A.1934. Vol.24.No.4.99.
- [4] J.Strong, J.O.S.A.1936. Vol 26.No1.73.
- [5] A.Smakula et al. Appl. Opt.1964. Vol.3.No3.323.
- [6] G.Hass, E. Ritter. J. V. S. T.1967. Vol.4.No2.71.
- [7] E. Ritter, physics of Thin Films. Academic, New yorh.1975. Vol.8.1—48.
- [8] E. Ritter. Appl. Opt.1976. Vol.15.No.10.2318.
- [9] E. Ritter. Appl. Opt.1981. Vol.20.No.1.21.
- [10] H.K.Pulker. T.S.F.1970. Vol.5.421.
- [11] E. Ritter, R. Hoffmann. J. V. S. T.1969. Vol.6.No.4.733.
- [12] G.Hass, J. Am. Ceramic Soc.1950. Vol.33.353.
- [13] W.K.Oliver. Optica acta.1970. Vol.17.No.8.693.
- [14] 佐伯博 «真空» 1976.19卷.12期.390.
- [15] A. J. Vermeulen, Optica Acta.1976. Vol.23.No.1.71.
- [16] F. Stetter. Appl. Opt.1976. Vol.15.No.10.2315.
- [17] G.Hass, E. Ritter. J. V. S. T.1967. Vol.4.No.2.71.
- [18] 福建物构所晶体室光学镀膜组, «激光与红外» 1977.③.8.
- [19] Э.В.Шпрокшина, Н.В.Суйковская, «ОМП».1957.②.58.
- [20] Э.В.Шпрокшина. идр. «ОМП».1976.No1.2.40.
- [21] J. R. Hollahan, et. al. Appl. Opt.1974. Vol.13.No.8.1844.
- [22] R. H. Hopkins, et. al. Appl. Opt.1975. Vol.14.No.11.2631.
- [23] T. Wydeven, et. al. Appl. Opt.1976. Vol.15.No1.132.
- [24] P. K. Tien et. al. Appl. Opt.1972. Vol.11.No.3.637.
- [25] Yoshio Mura Kami. C. A.1974, Vol.81.81694,81695.
- [26] Б.П.Крыжановский, Е.Н.Орел. «ОМП».1976.No.7.41.
- [27] A. F. Perveev, et. al. Sov. J. Opt. Technol.1978. Vol. 45.No 1.23.
- [28] А.В.Дементьев идр. «ОМП».1977.No.1.41.