



红外光学材料

HONGWAI GUANGXUE CAILIAO

周方桥

华中理工大学出版社

新
学
社
PDG

封面设计：俞纭丽

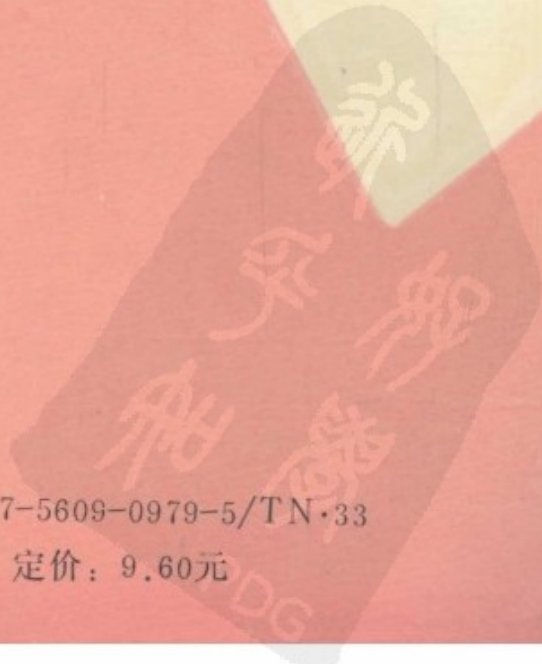
ISBN 7-5609-0979-5



787560 909790 >

ISBN 7-5609-0979-5/TN·33

定价：9.60元



红外光学材料

周方桥

华中理工大学出版社

PDG

(鄂) 新登字第 10 号

图书在版编目 (CIP) 数据

红外光学材料/周方桥 一武汉:

华中理工大学出版社, 1994. 12

ISBN7-5609-0979-5

I. 红…

II. 周…

III. 材料-红外光学-性能

IV. TN0·21

红外光学材料

周方桥

责任编辑: 傅岚亭

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山 邮编 430074)

新华书店湖北发行所经销

武汉市汉桥印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 7.75 字数: 200 000

1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷

印数: 1-1500册

ISBN 7-5609-0979-5/TN·33

定价: 9.60元

PDG

内 容 简 介

本书深入地论述了光辐射与固体物质相互作用的物理基础；系统地介绍了当前广泛使用的和正在开发的各类红外介质材料的结构特征、光学性能、电学性能、力学性能和热学性能；详尽地讨论了各类红外介质材料的制备技术、工艺条件及其与主要性能参数之间的关系；书中用了大量的图表给出了各种材料的典型性能参数，同时还阐述了有关性能的测试与试验方法；此外，本书还综述了当前红外光学介质材料的发展动态、面临的主要问题以及目前正在开展的研究课题。书中每章后面都编有思考与练习题。

本书可用作为物理电子学及光电子学、光电工程与技术、光电材料及器件等专业的研究生教材，有关专业的高年级本科生选修教材；此外，本书对于从事光电材料及器件研究，激光、红外、光通讯等光学系统的设计与制作的科技工作者，也是一本很有价值的参考书。

知
道
就
买
PDG

前 言

近年来,光电子工程技术在军事、航天、航空、天文、通讯等方面的应用取得了举世瞩目的成就,与之相适应的基础理论“物理光电子学”也逐步形成了一个独立的学科分支。然而人们已清楚地认识到:在光电技术领域内,无论是工程技术上的进步,还是学科理论的发展,都是以光学材料的发展与突破为先导的。从这层意义上讲,光学材料是这一领域的基础和支柱。特别是近代光学(激光、红外、光通讯、光计算及光存储等)的飞速发展,对光学材料的性能、品种提出了许多新的要求,这就向材料工作者提出了这样两个问题:一是如何提高和改善传统光学材料的性能;二是怎样开发出更多更好的新型光学材料。那么传统光学材料的潜力到底有多大?如何才能最大限度地挖掘出它们的潜力?开发新型光学材料(特别是长波光学材料——红外光学材料)应遵从哪些基本原则?对这一系列问题的探讨,既是驱使作者写这本书的动力,也是出版这本书的宗旨。

本书主要论述的是红外光介质材料。第一章简要地介绍了红外光学材料的基本特点和发展概况;第二章重点讨论了光辐射与固体物质的相互作用的物理基础——光损耗的各种物理机制;从第三章开始,系统地介绍了单晶、多晶以及玻璃结构的体红外光学材料,薄膜红外光学材料和纤维红外光学材料,包括制备技术、结构特征、主要的光学、热学及力学性能,同时对各类材料目前的研究发展动态和尚存的问题作了简要的分析;最后一章对红外光学材料的主要性能参数的检测与试验技术进行了必要的讨论;每章的后面都编有一定数量的练习与思考题。

本书采用的是国际单位制,但在论述红外光波长时主要是用 μm 表示,少数章节为了保证原始数据的准确性,也使用了波数(cm^{-1})的表示形式。

本书的主要特点是：既重点讨论了固体材料的微结构特征和光辐射与固体物质相互作用的物理基础，又全面系统地论述了各类型红外光学材料及其元、器件的制造、性能分析与测试、应用等工程技术上的问题；书中除总结了作者本人有限的教学及科研成果之外，还汇集了国内外大量的实验数据，并以图表的形式直观地给出了各类材料的典型性能参数；此外，作者对有关材料目前的研究动态以及尚存在的问题进行了分析。

本书的另一个特点，在章节的组织上是根据材料的形体及结构——体材（单晶、多晶、玻璃），面材（薄膜），线材（纤维）来分类，而不像国外大部分有关书籍是从应用的角度分类，这样既体现了材料科学自身的规律性，又显得结构清晰。本书可作为物理电子学与光电子学、光电工程与技术、光电材料及器件等专业的研究生教材，也可作为有关专业的本科高年级学生的选修课教材。此外，本书对于从事光电材料或器件的研究，激光、红外、光通讯等光学系统的设计与制作的科技工作者也是一本很有价值的参考书。

在本书的撰写过程中，刘贤德教授曾给予了我极大的鼓励和支持，提出了许多宝贵的意见；华中理工大学出版社的有关同志为本书的编辑和出版给予了极大的关心和帮助，在此一并表示诚挚的谢意！

由于作者水平所限，资料来源较广，在叙述上或数据的整理过程中可能存在不少缺点和错误，敬请读者批评指正。

作者

1994年4月

目 录

第一章 绪 论

§ 1.1 长波光学中的红外光学材料	(2)
§ 1.2 红外光学材料的种类	(5)
§ 1.3 发展概况及存在的主要问题	(9)
思考与练习题	(12)

第二章 红外光学材料的损耗机理及其重要物理性质

§ 2.1 光损耗机理	(13)
2.1.1 吸收损耗	(14)
2.1.2 散射损耗	(19)
2.1.3 非本征损耗	(20)
§ 2.2 红外光学材料的光学性质	(22)
2.2.1 红外透射特性	(22)
2.2.2 折射率	(24)
2.2.3 色散与反射	(25)
§ 2.3 热学及力学性质	(26)
2.3.1 热损伤和热冲击	(27)
2.3.2 机械冲击	(28)
§ 2.4 红外光学材料的激光损伤	(31)
2.4.1 激光损伤机理	(31)
2.4.2 表面损伤	(33)
2.4.3 体内损伤	(34)
§ 2.5 核辐射对红外光学材料的影响	(35)
2.5.1 核辐射诱发损耗机理	(35)
2.5.2 光纤材料的核辐射研究	(37)

思考与练习题	(38)
--------	------

第三章 单晶体红外光学材料

§ 3.1 单晶材料的制备技术	(39)
3.1.1 提拉法	(39)
3.1.2 温度梯度法	(40)
3.1.3 区熔法	(41)
3.1.4 液相生长技术	(43)
§ 3.2 单质单晶体红外光学材料	(44)
3.2.1 金刚石	(44)
3.2.2 硅	(49)
3.2.3 锗	(50)
§ 3.3 化合物半导体单晶红外光学材料	(54)
3.3.1 砷化镓晶体红外光学材料	(55)
3.3.2 碲化镉	(58)
§ 3.4 金属卤化物单晶红外光学材料	(58)
3.4.1 碱金属卤化物单晶体	(59)
3.4.2 金属铈的卤化物晶体	(59)
3.4.3 氟化物单晶体	(62)
§ 3.5 氧化物单晶体红外光学材料	(66)
3.5.1 蓝宝石(氧化铝)	(66)
3.5.2 氧化锆	(69)
3.5.3 其它氧化物单晶材料	(70)
思考与练习题	(73)

第四章 多晶体红外光学材料

§ 4.1 多晶材料的制备方法	(75)
4.1.1 熔体生长技术	(75)
4.1.2 热压	(77)
4.1.3 热锻	(79)
4.1.4 气相淀积	(79)
4.1.5 烧结	(81)

§ 4.2	热锻强化多晶材料	(83)
4.2.1	原料提纯与单晶体制备	(84)
4.2.2	热锻多晶材料的制备	(85)
4.2.3	性能及应用	(86)
§ 4.3	热压多晶材料	(87)
4.3.1	热压多晶氟化物材料	(87)
4.3.2	I-VI族化合物热压多晶材料	(89)
§ 4.4	红外透明陶瓷材料	(93)
4.4.1	普通氧化物红外陶瓷	(93)
4.4.2	稀有金属氧化物陶瓷	(97)
4.4.3	稀土三元硫化物	(99)
§ 4.5	CVD多晶材料	(103)
4.5.1	CVD硫化锌	(103)
4.5.2	CVD硒化锌	(109)
§ 4.6	热压CVD材料	(112)
4.6.1	热压CVD硫化锌	(113)
4.6.2	热压CVD硒化锌	(115)
	思考与练习题	(116)

第五章 玻璃红外光学材料

§ 5.1	红外光学玻璃的制备技术	(118)
5.1.1	高温熔炼法	(118)
5.1.2	溶胶-凝胶法	(121)
§ 5.2	硅酸盐光学玻璃材料	(122)
5.2.1	玻璃组成与光学性质的关系	(123)
5.2.2	杂质与非本征损耗	(124)
§ 5.3	无硅氧化物玻璃	(127)
5.3.1	铝酸钙玻璃	(128)
5.3.2	锗酸盐玻璃	(131)
§ 5.4	硫属化合物玻璃	(132)
5.4.1	硫属化合物玻璃的一般性质	(133)
5.4.2	硫化物玻璃	(135)

5.4.3 硒化物玻璃	(140)
5.4.4 碲化物玻璃	(146)
5.4.5 硒-碲化合物玻璃	(147)
思考与练习题	(149)

第六章 红外光学薄膜材料

6.1 红外光学薄膜的制备及常用的膜材料	(150)
6.1.1 红外光学薄膜的制备技术	(151)
6.1.2 红外光学膜的原材料	(154)
6.2 红外光学膜的微结构及其分析技术	(157)
6.2.1 光学膜的微观结构	(158)
6.2.2 微观结构对薄膜性能的影响	(160)
6.2.3 薄膜微结构分析技术	(163)
6.3 薄膜相干原理及红外增透膜	(165)
6.3.1 相干薄膜技术的发展	(165)
6.3.2 薄膜相干原理	(167)
6.3.3 红外增透膜	(168)
6.4 膜系设计理论与薄膜红外滤光片	(169)
6.4.1 多膜红外滤光片的设计原理	(169)
6.4.2 多膜低通滤光片	(172)
6.4.3 多膜带通滤光片	(174)
6.5 特种红外光学薄膜	(176)
6.5.1 非晶硬质保护膜	(176)
6.5.2 激光介质膜	(179)
6.5.3 防潮保护膜	(180)
6.5.4 红外光学薄膜基础理论和技术的发展趋势	(182)
思考与练习题	(186)

第七章 红外光学纤维材料

7.1 红外光学纤维材料概述	(187)
7.1.1 光学纤维材料的发展历史	(187)
7.1.2 纤维光波导原理	(190)

§ 7.2 光学纤维玻璃材料的制备技术	(192)
7.2.1 玻璃光纤原料的高温熔炼技术	(193)
7.2.2 玻璃纤维的气相制备技术	(197)
§ 7.3 氧化物玻璃纤维材料	(201)
7.3.1 氧化物玻璃纤维材料的光学性质	(201)
7.3.2 氧化物玻璃纤维材料的抗核辐射性能	(202)
7.3.3 氧化物玻璃纤维材料的力学性能	(204)
§ 7.4 氟化物玻璃纤维材料	(205)
7.4.1 氟化物玻璃体材料	(205)
7.4.2 氟化物玻璃纤维材料及其制备技术	(207)
7.4.3 氟化物玻璃纤维材料的性质	(208)
§ 7.5 发展中的长波红外玻璃纤维材料	(210)
7.5.1 硫属化合物玻璃纤维材料	(211)
7.5.2 卤化物玻璃纤维材料	(213)
§ 7.6 其它结构的红外光学纤维材料	(214)
7.6.1 多晶红外光学纤维材料	(214)
7.6.2 单晶红外光学纤维材料	(218)
7.6.3 空心红外光学纤维	(220)
思考与练习题	(222)

第八章 红外光学材料的性能测试与试验

§ 8.1 光学加工和光学性能测试技术	(224)
8.1.1 光学加工技术	(224)
8.1.2 折射率及色散测量	(225)
8.1.3 光学均匀性及成像质量的评价	(226)
8.1.4 光吸收系数的测量	(227)
§ 8.2 热学及力学性能测试	(229)
8.2.1 热冲击试验	(230)
8.2.2 断裂应力测试	(231)
8.2.3 断裂强度的压痕测定法	(232)
8.2.4 机械冲击和腐蚀损伤试验	(234)
思考与练习题	(236)

第一章 绪 论

材料的人工合成和加工技术,是人类社会进步的重要标志之一。当今世界正面临着一场新的技术革命,材料科学、信息科学和能源科学被喻之为这场革命的三大台柱。能源的开发和利用需要各种材料,同样,信息的转换、传输和存储也离不开材料。可见,材料科学技术的发展是实现现代高新技术的基础。

另一方面,现代科学技术的飞速发展,不断地提出了对于某些特殊性能的新材料的需求,这种需求反过来又刺激了材料科学技术的发展。在红外技术领域,二氧化碳激光系统和热成像系统的发明和生产,导致了对于长波红外体光学材料及薄膜材料的需求,同样地高信息量的远距离传输,也刺激了低损耗光学纤维材料的发展。

计算机和光学纤维在当今工业、农业和科学技术中占有相当重要的地位。计算机的核心部件是由大量的高集成的微电子学芯片组成;而光学纤维是一种由玻璃纤维材料制成的新的载波系统,它能像电线电缆传导电信信息和电能一样传递光学信息和激光能量,通讯光纤能实现大量的至今仍无法估计的信息量的交换。作为现代信息技术命脉的这些产品的生产,在很大程度上都要取决于硅及二氧化硅的制备技术。但是,当人们在采纳这些技术的时候,并不一定了解微电子学芯片和玻璃纤维的制备过程中所涉及的物理学、化学、冶金学、玻璃及塑料工艺等方面的知识。

通过掺杂可以控制硅材料的导电类型和电导率,而电子学集成微型芯片就是由这些掺杂硅、金属和介质材料制成的。用质量分数为 10%~20%的 GeO_2 或 P_2O_5 掺杂,调整二氧化硅玻璃纤维的组成,就能使二氧化硅玻璃纤维实现光波导功能。然而遗憾的是,

对于能满足信息技术领域中应用要求的硅和二氧化硅原料的精确质量标准,目前还不是很明确。而这些材料又是有关元器件及其后续系统或整机产品的基础。当今世界,如果一个国家认识到了材料科学技术的重要性,并且努力开发新的材料及器件工艺,那么这个国家必将处于前沿科学的领先地位。要使材料的性能和纯度达到某些特定应用场合的元器件的要求,是一项艰巨的任务,科学家们为实现这一奋斗目标所付出的努力,决不亚于创造一个新的整机系统或实用产品。然而也就是这样一个奋斗目标,为广大的科技工作者提供了一个发明、创造、开发以及自我满足的机会。作者发现,材料科学是自然学科中对人类最有诱惑力的领域之一。

本书广泛地介绍了当今使用的和正在开发的各类长波红外光学介质材料,讨论了这类型材料的结构特征及其光学性能、电性能、力学性能和热学性能,对于一些重要的性能参数,用图表的形式给出了有代表性的数据;书中还介绍了各种结构的红外光学材料的制备技术、材料有关性能的测试和试验方法;同时,还综述了当前红外光学材料的发展动态、面临的主要问题以及正在开展的研究课题。作者力图使本书的读者对长波红外光学材料的制备、主要性能及其应用有一个较全面的了解,同时也为从事红外光学材料和光学系统的设计及研究的工作人员提供有益的帮助。

§ 1.1 长波光学中的红外光学材料

在信息技术领域中,电磁波无疑是最重要的载波。我们只要简单地回顾一下现有的通讯频道就会发现:广播电视所用的无线电波波段,从现有的开发利用情况看,已经是拥挤不堪了;在微波雷达通讯中通常采用的是毫米波,相对而言虽然稍显宽松,但现在也逐步变得较为拥挤了,目前正在向亚毫米波波段发展;而从光学波段看,可见光的开发利用已有相当长的历史,并发展成为系统的现代光学理论和应用技术,但是对于整个光学波段来说,可见光毕竟

是一个很窄的光波段。红外技术的发展,逐步使光信息技术向长波方向扩展,并发展成所谓的长波光学。就目前的波段开发情况看,在 $20\sim 1000\ \mu\text{m}$ 波段范围内的开发和应用还不多见。从这层意义上讲,发展长波光学是一项战略性的任务。此外,以激光为代表的能量光电子技术,也充分显示了长波光学在技术上的优势。长波光学在现代科技、国防及国民经济中越来越受到人们的重视。然而要实现上述战略目标,在很大程度上还要取决于材料科学技术的发展。

一个红外系统或装置,总少不了透镜、棱镜、窗口、滤光片或整流罩等光学元件,在不同的系统中,对制作这些元件的材料都有一些相应的物理性质和化学性质的特殊要求。随着红外技术及其应用的发展,目前,红外光学材料不仅广泛地使用在传统的红外装置和仪器中,而且广泛地用于超音速飞机、导弹、卫星以及各种跟踪、遥测和从地球到卫星或其它星球的通讯等研究领域,这就对红外光学材料的物理与化学性能提出了愈来愈苛刻的要求。

红外透射材料是红外光学材料中最主要的一类。对这类材料而言,最重要的光学性质是红外透射特性。这里所指的红外透射特性,包含红外透射光谱和透过率两重特性。一般说来,任何红外光学材料都不可能在整个红外段均有透明性,而只能在红外光谱区的某一波段内才具有透明性。因此不同波长的红外光学系统所需红外光学材料的透射光谱也不同。此外,还有一个透过率的问题,就是说即便在透明光谱区,其透明度还要受到本征的或非本征光损耗的限制。红外光学材料的透射波段和透过率,与材料的晶格结构、电子组态、组成元素的原子量、化学键的性质、杂质和缺陷等因素有密切的关系。在一般情况下,只有当材料在某一红外光谱区间内的透过率大于50%以上,才有可能考虑将其用作为该红外波段的透射材料。

折射率和色散是光学材料的另一重要光学特性。由于使用要求的多样性,各种红外光学元件或系统对红外光学材料的折射率

的要求差别较大。在棱镜、透镜、高放大倍率及宽视角的光学系统中,必须使用高折射率材料;而在窗口和整流罩中,为了避免较大的反射损失,则要求低折射率材料,因为红外光学材料的反射特性与它的折射率有直接的关系。此外,为了尽可能校正光学系统中的像差和制备浸没光学系统,还必须考虑同时使用不同折射率的光学材料。一般光学元件不适宜于选用具有双折射的材料,但是干涉偏振滤光镜或补偿镜则正是利用了材料的双折射性质。

红外光学材料的热辐射特性也是一个重要性质。在红外光学系统中所使用的各种光学材料,在其使用温度范围内,它们在所要求的透射波段内的自辐射必须尽可能的小,否则这种自辐射可能在红外探测器中产生假信号。特别是在红外系统中的窗口元件,在透射波段内的自辐射往往不易消除。

光学材料的机械强度、硬度、化学稳定性等物理和化学性质,对于光学元件的加工和最终的综合性能都有着重要的意义。较高的表面硬度有利于光学表面的加工、研磨和抛光;同时,在用于各种飞行器外向窗口时也不易发生表面损伤。由于红外光学材料还可能使用在各种恶劣环境条件下,所以它们除了应当具有一定的机械强度外,还应当具有较高的化学稳定性,以避免潮气和腐蚀性气体的浸蚀。用于各类飞行器上的红外光学材料,往往要经受气动加热的热冲击的考验,所以它们还应具有较高的熔点。此外,上述各种性能参数随温度的变化必须在允许范围之内。

任何一种特定用途的材料,都应满足特殊的性能要求。相比之下,长波光学技术对材料的要求又尤为复杂。对于一般应用条件下的红外光学材料的选取,主要取决于以下三条:一是适用于地球大气环境的红外介质材料的透射区要与大气窗口相一致;二是它的透射光谱特性与信号源主要辐射的波长范围相吻合;三是材料或器件必须满足特定系统的功率配备要求。例如,在强激光系统中的光学元件,必须考虑材料的耐电强度和热承受能力;而光通讯光学玻璃纤维材料,其工作波长在 $0.8 \sim 1.55 \mu\text{m}$ 范围内,既靠近玻璃

材料的最小光学损耗波长,又与半导体激光光源和发光二极管(LED)的工作波长相吻合。

目前,还没能找到一种能适合各种应用场合的万能红外光学材料,未来能否找到这种万能的红外光学材料还难以预料。非但如此,要从现有的红外光学材料中选择一种十分令人满意的材料,也决不是一件轻而易举的事情,在很多情况下只能根据具体应用要求综合考虑,采取某种折衷的办法。

§ 1.2 红外光学材料的种类

迄今,已经实用的和正在开发的光学材料的品种和系列很多。在光电子工程技术领域内,根据光与物质的相互作用而产生的不同物理效应,光学材料被分为光介质材料和光学功能材料两大类。在红外技术领域,也可以沿袭这一传统概念,原则上也可以将红外光学材料分成类似的两大类:即红外介质材料和红外功能材料。

红外介质材料,是能够使红外光产生折射、反射和透射效应,以改变红外光的传播方向、强度、相位或光谱成分,使红外光在材料中按预定的要求传输的材料。习惯上也这类材料泛称为红外光学材料,本书重点讨论的对象也就是这类材料。

近代光学和电子技术的迅速发展,同时也促进了光功能材料的研究与开发。这类材料在电、声、磁、热及力等外场的作用下,其光学性质也相应发生变化。因此,它们可作为光探测器、能量转换器或光存储器等。近年来迅速发展起来的电光、光电、声光、磁光、弹光和激光材料都属于这类光功能材料。在近几年发表的著作和文献中,许多作者也将光功能材料列入在光学材料这个大家族中。同样的,在红外技术领域里,红外光功能材料也越来越受到人们的重视。在这本书中不准备详细讨论这方面的内容。

众所周知,地球大气环境存在着三个红外透射波段,即 $0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$, $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 和 $7.5 \sim 14 \mu\text{m}$ 三个所谓的大气窗口。图