

紅外光学材料

上海科学技术情报研究所

红 外 光 学 材 料

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 11.75 字数: 288,000

1974年9月第1版 1974年9月第1次印刷

印数: 1—5,300

代号: 151634·202 定价: 1.45 元

(只限国内发行)

前 言

在最近二十多年中,国外在红外物理与技术方面有了很大的发展。他们首先是为了军事的需要,在保密的条件下进行了大量的研究工作。在此期间,由于半导体物理学、固体物理学、光学和低温技术的发展,使高灵敏的红外探测器件、性能优良的红外光学材料以及相干红外辐射源得以实现,促进了红外物理学(包括红外辐射与物质的相互作用研究、物体的红外辐射特性研究、红外辐射在大气中的传输特性研究等)的发展。目前,红外技术已成功地应用于军事、工农业生产、医学和科学研究等各个领域。近年来兴起的远红外光谱的研究及天体的红外观测,必将扩大和深化人们对物质世界的认识。

为加速我国红外物理与技术赶超世界先进水平的步伐,我们遵照伟大导师毛主席“洋为中用”的教导,对近年来的国外发展进行了调查研究,并选译了一些有代表性的文献,分门别类地分成数册,作为“红外物理与技术译丛”出版。已经拟定的分册有:

1. 红外技术在气象卫星中的应用
2. 红外探测器
3. 红外技术应用
4. 红外仪器与技术
5. 新型红外探测器
6. 红外光学材料
7. 红外大气传输的研究

限于我们水平,工作也不很细致,缺点和错误一定不少,恳请批评指正。

上海市红外物理与技术译丛编辑组

1974. 8.

毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

红外光学材料	1
硫属化合物玻璃的光学性质	33
用作红外光学材料的超大型半导体晶体	41
透光多晶陶瓷	44
一种用作远红外光学零件的新材料——牌号为 TPX 的聚烯烃塑料	52
一种超高真空系统使用的红外窗口装置	55
一种供低温下使用的红外窗口	58
一种供 2~14 微米波段使用的粘结材料	59
红外透光材料制造工艺的改进	63
模压硫化锌的过程	70
供热压用的氟化镁和硫化锌粉末的提纯和热处理	76
供红外光学装置用的几种材料	81
红外材料的反射和透射	92
氧化钇的红外特性	98
远红外材料的光学常数 I. 通道谱的分析及其对“麦喇”的应用	105
远红外材料的光学常数 II. 结晶固体	114
有限氯化钠晶体与红外辐射的相互作用	125
红外滤光片技术目前发展的概况	135
4~40 微米波段的多层膜滤光片和涂层——新材料组合	150
用于制作红外干涉滤光片的材料	164
2.5~50 微米波段硅的抗反射涂层	178

3:112

红 外 光 学 材 料

综 述

本文评述了国外各类红外光学材料的研制情况,叙述了目前广泛使用或有广泛使用前途的诸种红外光学材料的主要物理、化学性质及它们的使用范围。红外光学玻璃是最常见的价廉的一类材料;晶体由于其光学性质的多样性而被广泛使用;热压多晶和透明陶瓷是两类新型的材料,它们是适用于火箭、导弹和各种飞行器的良好的耐高温红外光学材料;在远红外波段,塑料也被广泛用作红外光学材料。在这一领域中,目前主要问题是进一步研究耐高温红外光学材料。特别是适用于8~14微米波段的耐高温材料和可以在中红外波段(例如14~60微米)使用的材料,同时进一步改善现有材料的性能和使用状况。

I. 引 言

红外光学材料是在红外仪器和装置中用来制造透镜、棱镜、窗口、滤光片和整流罩等的重要材料之一。这些材料应当具备各种相应的物理和化学性质,以满足使用条件的要求。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通常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他星球的通讯等研究领域,同时对红外光学材料的物理与化学性能也提出了愈来愈苛刻的要求。

红外光学材料的最重要的物理性质之一是它在某特定红外波段内的透过率,对于一各向同性的完善晶体材料,不计其反射损失的话,其透过率可表为

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (1)$$

式中 T 为透过率, I_0 为入射辐射强度, I 为透射辐射强度, α 为吸收系数(厘米⁻¹), t 为被测材料的样品厚度(厘米)。其中吸收系数 α 是波长的函数。一般说来,只有当 $T > 50\%$ 时,这种材料才被考虑可能用作透射材料。

一般说来,任何红外光学材料,都不可能在整个红外波段均具有透明性,而只能在红外光谱的某一波段具有透明性。光学材料的透射波段及透过率与材料的结构,特别是化学键和组分元素原子量有密切的关系。对于纯的结晶态材料,若不考虑杂质吸收的话,其透射短波限决定于电子吸收,即引起电子从价带激发到导带的光吸收,因而一般说来,短波截止波长大致相当于该晶体禁带宽度能量对应的光频率。其透射长波限主要决定于声子吸收,即晶格振动吸收,它可以是一次谐波振动吸收,也可以是高次谐波振动吸收。声子吸收和晶体结构与构成晶体的元素的平均原子量及化学键特性有关。在晶格结构类型相同的情况下,

平均原子量愈大,则声子吸收出现的波长愈长,材料的红外透射长波截止波长也愈长,因而碱卤化合物中具有最大平均原子量的碘化铯单晶具有很宽的红外透射范围,它在 60 微米处才开始吸收。对于金刚石结构,它没有在红外光谱区域活跃的一次谐波晶格振动,而高次谐波导致的吸收较弱,因而金刚石、锗、硅等具有金刚石结构的材料是一类优秀的红外光学材料。

对于玻璃等非晶态固体,其透射波段的理论讨论要困难一些。但也有类似于上述情况的分析,只不过由于其结构的长程无序性,它的短波与长波透射限和禁带宽度及声子吸收的对应图象变得模糊了。

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,也要求红外光学材料的折射率值有一定的范围。对用于制造窗口和整流罩的红外光学材料,为了避免反射损失,要求它们的折射率尽可能低一些。而对于棱镜、透镜及高放大率、宽视角光学系统的其他零件则要求使用高折射率的材料。有时候,为了尽可能校正光学系统中的象差和制备浸没光学系统,还必须同时使用具有不同折射率的材料。光学材料的折射率还决定了它的反射性质,反射率 R 可表为

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2)$$

式中 k 是复数折射率表式的虚数部分,在正入射、弱吸收情况下,同时考虑到对于光学材料, $k \ll n$, 因而近似地有

$$R \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3)$$

光学材料受热时的自辐射性能也是它的重要光学性质之一,为了避免辐射探测器中出现假讯号,受热时红外光学材料在其透射波段内的自辐射应当尽量小。

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其使用具有重要的意义。由于红外光学材料使用条件的多样性,它们应当具有相应的机械强度以承受一定的负荷。它们应当具有较高的表面硬度以便于加工、研磨和抛光,同时在用于各种飞行器外部窗口时不易被擦伤。它们也应当具有较高的化学稳定性以承受各种潮湿和腐蚀性的气氛条件并抵挡化学试剂及化学溶剂的侵蚀。对于超音速飞机、导弹和宇宙飞行器等装置上使用的红外光学材料,还要求它们具有高熔点、高温下有良好的机械强度、耐热冲击和在高温、低温及辐射作用等各种苛刻条件下其透过率等各种光学及物理化学性质具有良好的稳定性。

人类研究和使用红外光学材料已有很久的历史。很久以前,人们就使用自然界存在的天然晶体如岩盐晶体(NaCl)、钾盐晶体(KCl)、萤石(CaF_2)、石英(SiO_2)、方解石(CaCO_3)和云母等来制造棱镜、窗口、偏振仪、补偿镜等等。随着科学和技术的发展,需要尺寸更大、更均匀而透过率更高透射波段更宽的光学材料,于是开始研究和各种人造晶体及玻璃态材料。人工培育光学晶体的方法是多种多样的,现在,已经人工培育出多种大型晶体,包括离子晶体与半导体晶体,其性能已普遍地超过天然晶体,因而目前除少数情况之外,在各种红外仪器装置中均采用人造晶体。

近十几年来,随着超音速飞机、导弹、人造卫星、宇宙飞行及各种有关军用与民用研究的发展,需要能承受各种复杂环境条件的耐高温、高强度、大尺寸的红外光学材料。除蓝宝石、石英等少数单晶体外,天然与人造单晶体都不能满足这种使用要求,而蓝宝石、石英等少数

能满足上述使用要求的晶体,其透射波段和可能的大小尺寸又受到极大的限制。因而广泛地研究和开发了各种多晶光学材料技术,特别是热压红外光学材料和红外透明多晶陶瓷。其中热压红外光学材料的透过率等光学性质几乎与同种单晶一样,由于不存在解理面,机械强度、抗热冲击性等物理化学性质优于单晶体,已经研制成尺寸达几十厘米的各种形状的热压红外光学零件以满足各种使用要求。红外透明多晶陶瓷具有相当不错的透过率,可以在高达 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上的高温下使用,也是高速飞行器和其他高温装置应用的一类很有前途的红外光学材料。

其他还应该指出的一类红外光学材料是某些塑料,它们在近红外和远红外波段具有一定的透过率,可以用来制造使用于这些波段的窗口,透镜等等。

下面将依次讨论各类红外光学材料的研制使用情况和它们的优点与局限性。

II. 玻 璃

玻璃可近似地看作是一种过冷了的无定形融熔体。玻璃和其他类型的红外光学材料比较,特别是和单晶体比较,具有下列优点:首先是光学均匀性好,其次是可以熔铸成满足光学设计要求的各种形状和尺寸的零件,并且玻璃的制造比晶体的培育简单得多,第三由于不存在解理面,它的机械强度较大。此外尚有表面硬度较大,易于加工、研磨、抛光和价格低廉等优点。正因为如此,玻璃不仅是目前最常见最常用的红外光学材料,而且常常吸引人们进一步研究和发它们^[1~3]。

通常的氧化物玻璃,即由二氧化硅(SiO_2)、氧化硼(B_2O_3)、五氧化二磷(P_2O_5)或氧化铅(PbO)等组成的硅酸盐玻璃,可以很好地透过波长长达3微米的近红外辐射。在玻璃片磨得很薄的情况下,可以透过波长长达5微米的近红外辐射。但不能透过波长更长的红外辐射。

我们知道,由原子量较大的元素构成的材料,由于其晶格振动吸收处于波长较长的区域,因而可能透过波长较长的红外辐射。为此,曾尝试用其他原子量较大的元素的氧化物来代替二氧化硅,这种氧化物应当保证可以从融熔态淬冷以形成稳定的玻璃而不折晶,例如,曾经用 GeO_2 、 TeO_2 、 TeO_3 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 及 TiO_2 等等代替二氧化硅而制得了铝酸盐玻璃、铋酸盐玻璃、碲酸盐玻璃、亚碲酸盐玻璃和镓酸盐玻璃等等。

以铝酸钙为主要成分的玻璃具有良好的性能,它的红外透过波长长达6微米左右,在 800°C 以下具有良好的热机械性能。五十年代开始对它们进行研究,六十年代中开始已可以供应各种尺寸和外形的零件,例如,英国 Barr & Stroud 公司在六十年代中以来就已成批供应牌号为 BS39B 和 BS37A 的铝酸盐玻璃^[4,4],目前已经用它们制成多种形状和尺寸的红外光学零件。图1给出了 BS39B 和 BS37A 的铝酸盐玻璃的透过特性。图2给出

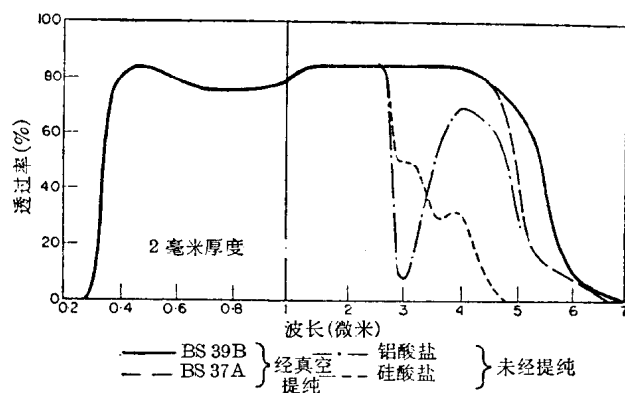


图1 铝酸盐玻璃的透过特性。样品厚2毫米。实线表示 BS39B 玻璃,虚线表示 BS37A 玻璃

了 BS39B 玻璃透过特性和蓝宝石透过特性的比较。可见, BS39B 的透过性能与蓝宝石相近。

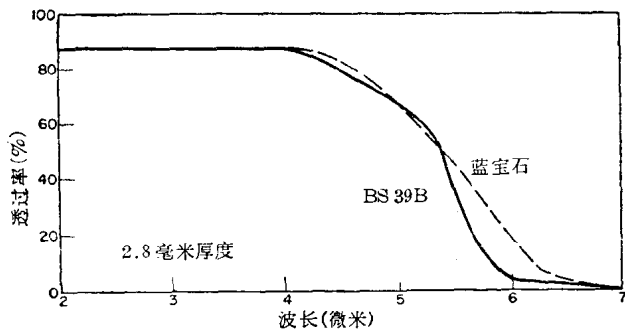


图2 BS39B 玻璃透过特性和蓝宝石透过特性的比较。玻璃片厚 2.8 毫米。实线为 BS39B 玻璃

BS37A 是含有 7% 的克分子浓度的 SiO_2 的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃, BS39B 则为 $\text{CaO-BaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃。这两种玻璃是先在空气中熔铸, 然后二次在真空中熔铸而制得的, 由于采取了两次真空熔铸, 有效地消除了 BS39B 玻璃与 BS37A 玻璃中的水分和其他杂质。

图3 给出了以 $\text{SrO-CaO-MgO-BaO-Ga}_2\text{O}_3$ 为成分的一种镓酸盐玻璃

的透过率曲线, 其长波透射限约为 6.65 微米, 镓酸盐玻璃的退火温度为 670°C , 这说明这种玻璃可以在较高温度下使用。不论是铝酸盐玻璃或是镓酸盐玻璃, 抵挡恶劣气氛条件的性能都较差, 为此必须在这些玻璃的表面上镀上诸如 SiO_2 之类保护膜。

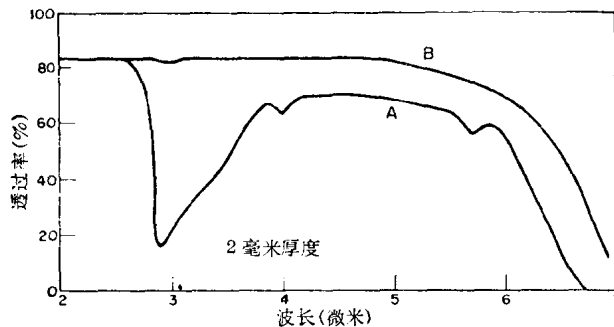


图3 镓酸盐玻璃的透过特性

A: 通常的镓酸盐玻璃; B: 经真空去水后的镓酸盐玻璃。样品厚度为 2 毫米

碲酸盐玻璃的主要成分是 BaO-ZnO-TeO_3 ^[1], 图4 给出了一种碲酸盐玻璃的透过性能。由图4 可见, 这种玻璃的长波透射限约为 6.5 微米。碲酸盐玻璃的退火温度为 320°C , 这就限制了这种玻璃的最高使用温度不能超过 250°C , 碲酸盐玻璃适合于用作 InSb 探测器的窗口材料等。

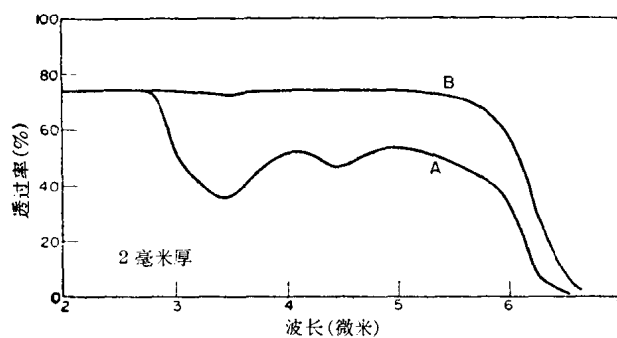


图4 碲酸盐玻璃的红外透过特性

A: 通常的碲酸盐玻璃; B: 经真空去水熔铸的碲酸盐玻璃

近年来,还发展了含有稀土氧化物的氧化物玻璃^[5],例如,1968年,V. Sadagopan 等报道了掺氧化镧(La_2O_3)、氧化铈(CeO_2)和氧化钕(Nd_2O_3)等对磷钒酸盐玻璃透过特性的影响,这种玻璃的主要成分是 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$,同时添加一定克分子比例的氧化铈、氧化钕或氧化镧。图5和图6分别给出了用通常KBr压片的方法测得的含10%的 CeO_2 或5%的 Nd_2O_3 的磷钒酸盐玻璃的透过特性。由图可见,添加稀土氧化物改善了磷钒酸盐玻璃的透过特性。看来稀土金属氧化物是玻璃组分的一种有益的添加剂。

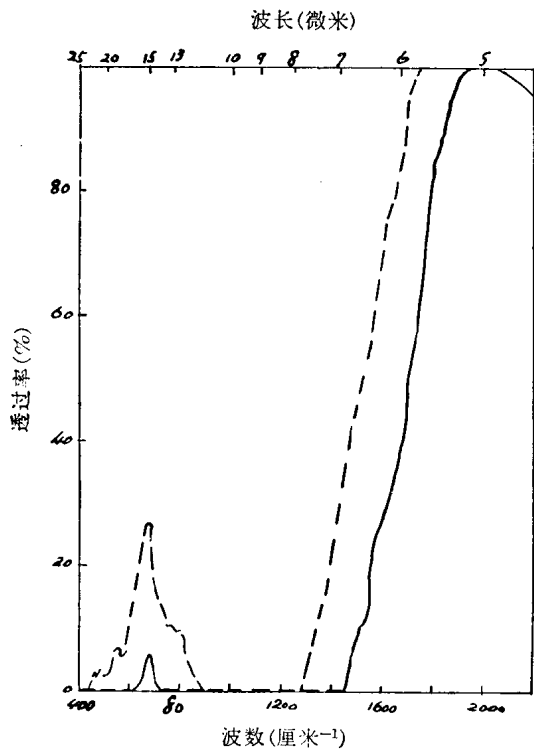


图5 含有 Nd_2O_3 的磷钒酸盐玻璃的透过特性

— KBr压片中掺入1/33的1:1的 V_2O_5 和 P_2O_5
 --- KBr压片中掺入1/33的含有5% Nd_2O_3 的1:1的 V_2O_5 和 P_2O_5

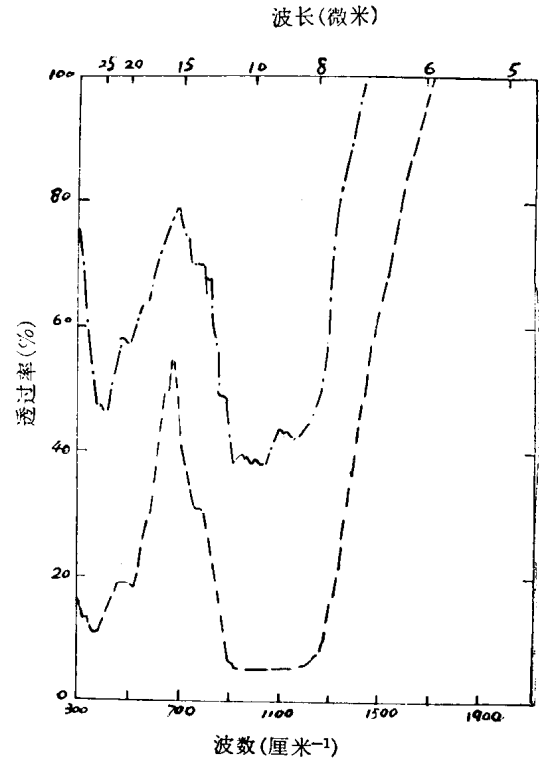


图6 含有 CeO_2 的磷钒酸盐玻璃的透过特性

--- KBr压片中掺入1/100的1:1的 V_2O_5 和 P_2O_5
 - - - KBr压片中掺入1/100的含有10% CeO_2 的1:1的 V_2O_5 和 P_2O_5

含有 ZrO 和稀土氧化物 La_2O_3 的锆酸盐玻璃具有优良的性能^[6,7]。参考文献[7]报道的就是一种牌号为F998^[7]的含有 ZrO 与 La_2O_3 的锆酸盐玻璃,这种玻璃已有商品供应。其红外透射性能示于图7。它的组分为 $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZrO-La}_2\text{O}_3$ 。在波长小于6微米的近红外波段,它有良好的透过率,它的熔点为 $1,345^\circ\text{C}$,软化点高于 700°C ,可以在较高的温度下使用,具有良好的化学稳定性和热稳定性,可以供红外火炮控制系统和红外航空摄影系统使用。

通常氧化物玻璃的主要有害杂质是水分。水分的存在使得它在 $2.9\sim 3.1$ 微米处出现严重的吸收峰。在 $3\sim 5$ 微米区域也出现较次的吸收峰。在图1、3和4中,为了比较,也分别给出了未经真空熔炼的含有杂质水的铝酸盐玻璃、镓酸盐玻璃和铈酸盐玻璃的透过曲线,可见水分的存在严重影响了氧化物玻璃的透过性能。因此,凡用于红外光学材料的玻璃,为

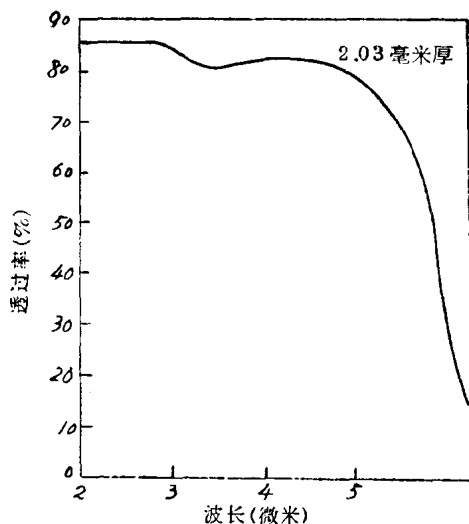


图7 牌号为 F998 的铅酸盐玻璃的透过特性。样品厚度 2.03 毫米

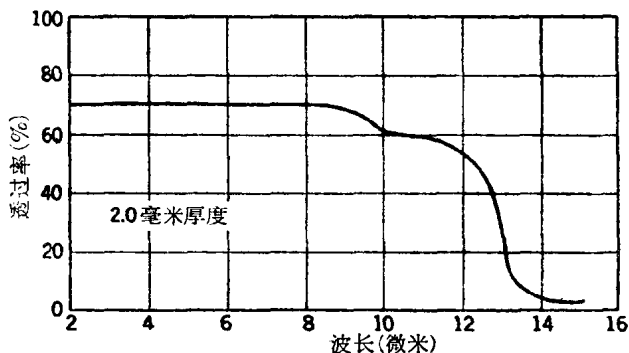


图8 三硫化二砷玻璃的红外透过特性

了消除杂质水,一般均在真空中融熔和浇铸^[1]。

由于元素氧的化学键能引起强烈的吸收,所以通常氧化物玻璃不能透过长于 7 微米的红外辐射。为了扩充玻璃的红外透过波段,近十几年来,美国、苏联、英国^[2]等都研究和开发了用 VI 族中较重的元素硫、硒及碲代替氧作为玻璃的基本组分,即形成所谓非氧化物硫属化合物玻璃。这方面,最先研制成功的自然是三硫化二砷玻璃^[1,2,6],图 8 给出了三硫化二砷玻璃的透过特性,其长波截止波长大于 11 微米。在红外波段,三硫化二砷玻璃的折射率为 2.3~2.7 左右,因而反射损失是高的,每一个表面约为 17~21%,镀抗反射涂层可以显著增大三硫化二砷玻璃的透过率。三硫化二砷玻璃具有冷流变性(室温情况下即缓慢地流动变形),同时其退火温度为 165°C,因而其最高使用温度不能超过 110°C,这些缺点限制了它仅在实验室中有某些应用。

为了提高硫属化合物玻璃的使用温度,并进一步扩充其透过范围,可以采用诸如硒和碲等其他更重的 VI 元素作为玻璃的基本组分^[2,6,8,9],同时添加 IV 族和 V 族元素作为其组分,其中特别值得注意的是元素砷和锗。国外曾研究过多种硫属化合物玻璃,表 I 列出了若干主要的硫属化合物玻璃的基本物理与化学性质^[2]。

美国专利报道过的一种以锗、硒和镓为组元的硫属化合物玻璃。其透过性能如图 9 所示^[10]。考虑到它的折射率在 2.5 以上,每个表面的反射损失达 20% 左右,因而这样的透过率算是比较高的。锗硒镓玻璃的透射波段为 1~15 微米,包括了 3~5 微米和 8~14 微米这两个大气窗口。这种玻璃的组分是 35% 克原子量的锗,60% 克原子量的硒和 5% 克原子量的镓。锗硒镓玻璃的软化点为 370°C,因而其最高使用温度约为 300°C 左右。

美国专利还报道过的另一种硫属化合物玻璃是锗硒汞玻璃^[11],这种玻璃的组分是 35% 克原子量的锗,60% 克原子量的硒和 5% 克原子量的汞。它的透过特性如图 10 所示。从图可知,其透过波段大约是 1~16 微米,包括了 3~5 微米和 8~14 微米两个大气窗口。如同锗硒镓玻璃一样,考虑到这种玻璃的折射率较大,反射损失较严重,因而 70% 左右的透过率是比较高的了。锗硒汞玻璃的软化点为 360°C 左右,因而其最高使用温度接近 300°C。

表 1 某些硫属化合物玻璃的主要特性

化学组分	透射波段 (微米)	折 射 率 (在 5 微米处)	软 化 点 (°C)	热膨胀系数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	硬 度 (克氏硬度)	弹性模量 (千克/厘米 ²)
$\text{Si}_{25}\text{As}_{25}\text{Te}_{50}$	2~9	2.93	317	13	167	—
$\text{Si}_{30}\text{As}_{20}\text{Te}_{45}\text{Sb}_5$	1~16	—	475	—	—	—
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	2~20	3.55	178	18	111	—
$\text{Si}_{15}\text{Ge}_{10}\text{As}_{25}\text{Te}_{50}$	2~12.5	3.06	320	10	179	—
$\text{Ge}_{30}\text{P}_{10}\text{S}_{60}$	2~8	2.15	520	15	185	—
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	0.9~12	2.30	420	14	179	—
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	1~15	2.62	326	15	150	3.0×10^5
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$	1~16	2.49	474	—	171	3.1×10^5
$\text{Ge}_{30}\text{As}_{30}\text{Se}_{30}$	1~16	—	380	—	—	—
$\text{As}_{50}\text{S}_{10}\text{Se}_{30}$	1~13	2.53	218	20	121	1.5×10^5
$\text{As}_{50}\text{S}_{20}\text{Se}_{20}\text{Te}_{10}$	1~13	2.51	195	27	94	1.1×10^5
$\text{As}_{35}\text{S}_{10}\text{Se}_{35}\text{Te}_{20}$	1~12	2.70	176	25	106	1.7×10^5
$\text{As}_{38.7}\text{Se}_{61.3}$	1~15	2.79	202	19	114	1.7×10^5
$\text{As}_9\text{Se}_{92}$	1~19	2.48	20	34	—	—
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}(\text{As}_2\text{S}_3)$	1~11	2.41	210	25	109	1.6×10^5
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}\text{Ga}_6$	1~15	2.5	372	—	—	—
$\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}\text{Hg}_5$	1~16	2.5	365	—	—	—
$\text{Ge}_{5-27}\text{Se}_{70-90}\text{Te}_{2-7}$	1~20	—	170~231	—	—	—

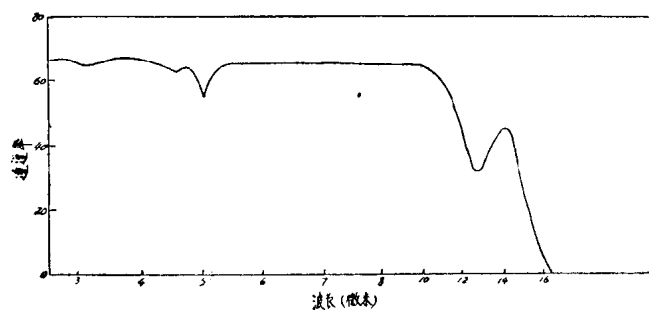


图 9 锗硒镓玻璃的红外透过特性

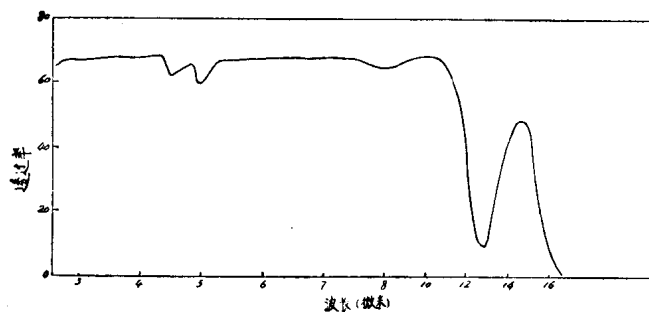


图 10 锗硒汞玻璃的红外透过特性

国外报道过的一种软化点较高的硫属化合物玻璃是硅砷碲铋玻璃^[12]。它的组分是 30% 克原子量的硅, 20% 克原子量的砷, 45% 克原子量的碲和 5% 克原子量的铋。这种玻璃的软化点为 475°C, 因而其最高使用温度可超过 350°C, 图 11 给出了硅砷碲铋玻璃的红外透射特性。

硫属化合物玻璃中最使人感兴趣的是锗砷硒玻璃^[1,2,13], 它的透射波段为 1~16 微米,

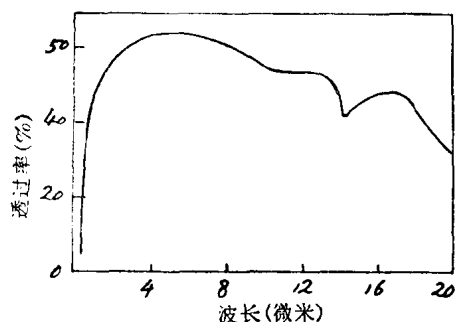


图 11 硅砷碲玻璃的红外透射特性

包括了 3~5 微米和 8~14 微米两个大气窗口, 它是硫属化合物玻璃中软化点和使用温度最高的一种透红外玻璃。例如得克萨斯仪器公司一种牌号为 20 号的锗砷硒玻璃, 它的组分是 33% 克原子量的锗, 12% 克原子量的砷和 55% 克原子量的硒。它的软化点为 474°C, 最高使用温度可达 400°C。图 12 为一种通过真空熔融和浇铸制得的锗砷硒玻璃的红外透过特性。

国外研究硫属化合物玻璃从五十年代末开始, 六十年代进行了较多的工作, 迄今为止, 美国得克萨斯仪器公司, Servo 公司, 英国 B. D. H 公司, 苏联列宁格勒一家工厂等已可供应若干种硫属化合物玻璃商品。同时仍在继续研制性能更优、特别是软化点较高的硫属化合物玻璃。

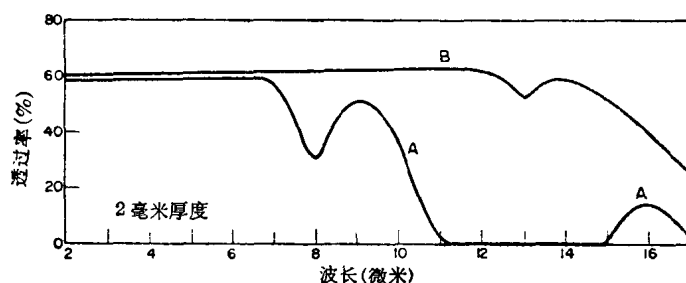


图 12 锗砷硒玻璃的红外透过特性。样品组分是 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{30}\text{Se}_{40}$ 样品厚度为 2 毫米

硫属化合物玻璃中主要的杂质吸收起因于氧化物杂质, 图 12 中, 为了比较, 同时给出了存在氧化物杂质和经过真空去氧步骤的一种锗砷硒玻璃的透过特性。由图可见, 氧化物杂质的存在严重地损害了硫属化合物玻璃的透过特性, 为此, 所有硫属化合物玻璃的熔融和浇铸都是仔细地在真空无氧气氛条件下进行的, 或者采用专门的去氧步骤。此外, 由于硫属化合物玻璃的组分元素普遍地带有毒害性和爆炸危险, 加上熔融和淬火方面的一些困难, 使得制备这种玻璃的大型零件的工艺相当困难和复杂。

从良好的红外透过性能出发, 要求用原子量大的并且原子间互作用较弱的元素来作为玻璃组分, 然而由这样的元素组成的玻璃必然导致它有低的玻璃转变温度和软化点。因而在理论上要制备能透过 8~14 微米或更长波段的红外辐射而同时又可供高温 (例如 500°C 以上) 使用的玻璃的可能性是十分微小的, 玻璃态红外光学材料的缺点和使用局限性也正在于此。此外, 由于其熔点较低, 玻璃的抗热冲击性能也较差。这些缺点限制了在高温条件和较长工作波段情况下使用玻璃的可能性。然而由于玻璃有着如本节开始叙述的那些巨大的优点, 仍吸引人们尝试突破理论上的限制, 研究出性能更优的红外透射玻璃。例如美国科学院曾专门组织一个委员会来探讨改进红外透射玻璃的可能性和理论上的限制^[3]。此外还有尝试用交叉连接, 相分离及微晶化等工艺措施来改进现有玻璃态红外光学材料的机械性质。

III. 晶 体

本节叙述的晶体包括离子晶体和半导体晶体^[14, 15]。离子晶体主要包括碱卤化合物晶体, 碱土-卤族化合物晶体, 某些氧化物晶体和无机盐晶体。另一类晶体材料是半导体晶体, 主要包括 IV 族单元素晶体, III-V 族化合物和 II-VI 族化合物晶体, 其电学和光学性质与离子晶体有显著区别。

晶体是人们最早使用的一类光学材料, 也是目前主要使用的一类光学材料, 和其他类型的材料比较, 晶体的主要优点是其物理和化学性能及使用特性的多样性。可以选择透过红外光谱中任何波段的单晶体, 而玻璃仅能透过近红外辐射。各种晶体的折射率和色散的变化范围比其他类型的材料大得多, 因而可以满足各种应用条件的需要。不少晶体具有较高的熔点, 是一种热稳定性好的材料。只有晶体有双折射性能。此外, 晶体中尚有相当部分可显示光电效应、磁光效应和声光效应。

离子晶体通常具有较高的透过率, 同时具有较小的折射率, 因而反射损失较小, 不需镀抗反射涂层。离子晶体的光学性能随温度的变化很小。

半导体晶体是近年来广泛使用的一类红外光学材料。在结构上, 一般说来, 它们是共价晶体或带有某种离子耦合度的共价晶体。半导体晶体的光学性能主要决定于本征吸收、杂质吸收和自由载流子吸收, 因而和温度有较敏感的关系。半导体晶体的折射率一般都较高, 因而很适合于作透镜包括浸没透镜等折射零件, 同时也决定了它们使用时必须蒸镀抗反射涂层以降低反射损失。

目前, 红外技术中作为光学材料使用的晶体大约有七、八十种, 其中经常使用的不下二、三十种。

碱卤化合物晶体是一类离子晶体, 如氟化锂(LiF)、氟化钠(NaF)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、溴化钾(KBr)、碘化钾(KI)、氯化铷(RbCl)、溴化铷(RbBr)、碘化铷(RbI)、溴化铯(CsBr)、碘化铯(CsI)等。一般说来, 它们的熔点不高, 比较容易培育成大单晶, 其退火工艺也不十分复杂, 同时也比较容易实现光学均匀性。表 2 列出了某些碱卤化合物晶体的主要

表 2 某些碱卤化合物晶体的主要物理、化学性质^[14, 15]

材料	透射长波限 (微米)	折 射 率 (4.3微米处)	硬 度 (克氏硬度)	熔 点 (°C)	密 度 (克/厘米 ³)	弹 性 模 量 (千克/厘米 ²)	热膨胀 系 数 (10 ⁻⁶ /°C)	溶 解 度 (克/100 毫升)	备 注
LiF	8	1.34	110	870	2.6	7.7 × 10 ⁵	36	0.27	
NaF	15	1.31	60	980	2.79	C ₁₁ : 9 × 10 ⁵ C ₄₄ : 1.27 × 10 ⁵	33	4.22	
NaCl	25	1.52	17	803	2.16	4.0 × 10 ⁵	44	35.7	
KCl	32	1.47	9.3	776	1.98	C ₁₁ : 3.9 × 10 ⁵ C ₄₄ : 0.6 × 10 ⁵	37~60	34.7	热膨胀系数在 51°C 时为 37.4 745°C 时为 59.7
KBr	38	1.54	7.0	730	2.75	C ₁₁ : 3.46 × 10 ⁵ C ₄₄ : 0.5 × 10 ⁵	38	0°C 时 53.5 100°C 时 102	
CsBr	48	1.66	19.5	636	4.44	1.6 × 10 ⁵	48	124.3	
KI	45	1.63	—	723	3.13	C ₁₁ : 2.67 × 10 ⁵ C ₄₄ : 0.42 × 10 ⁵	40.6	0°C 时 127.5	
CsI	60	1.73	—	621	4.53	0.6 × 10 ⁵	50	44	

物理化学性质。图 13~15 给出了几种常用的碱卤化合物晶体的透过特性。由图及表可知，这一类材料具有较高的透过率和较宽的透射波段，因而在红外光谱仪和红外分光光度计等实验室应用的红外仪器和装置中，碱卤化合物晶体被广泛地用作棱镜和一部分窗口材料。然而碱卤化合物晶体大都极易溶于水，因而使用中常需蒸镀保护膜或使用塑料保护膜以避免潮解。同时它们的硬度都很低，很易碰伤，由于存在解理面，机械强度也较差，这就大大限制了这类材料用于各种室外变化的气氛条件和温度条件的可能性。为了弥补碱卤化合物晶体的这些缺点，Tyagi 和 Gupta 等^[16] 报道了在某些红外光学材料应用中用玻璃态碱卤化合物材料代替碱卤化合物单晶的可能性。

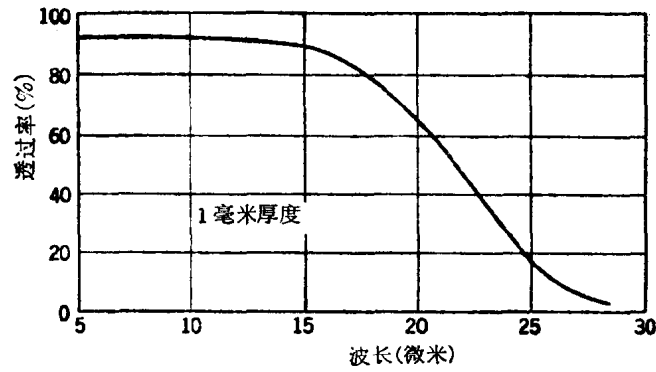


图 13 NaCl 单晶体的红外透过特性。样品厚度为 1 毫米

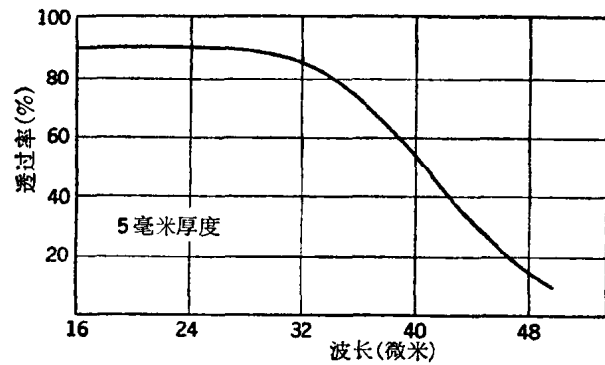


图 14 CsBr 单晶体的红外透过特性，样品厚度为 5 毫米

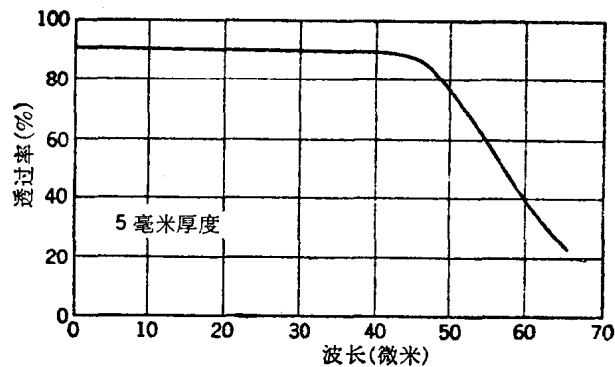


图 15 CsI 单晶体的红外透过特性，样品厚度为 5 毫米

金属铊和卤族元素化合物的单晶,例如溴化铊(TlBr)、氯化铊(TlCl)以及混合晶体KRS-5(溴化铊-碘化铊)与KRS-6(溴化铊-氯化铊)等也是一类常用的红外光学材料。它们具有相当宽的透射波段,同时仅微溶于水,图16给出KRS-5和KRS-6晶体的透过特性,表3为几种铊卤化物单晶的主要光学、物理及化学性质。铊卤化物单晶,特别是混合晶体KRS-5和KRS-6是一种较低温度下使用的良好的探测元件窗口材料或透镜材料,在实验室里也有广泛的用途。但是由于它们有冷流变性的缺点,不能在无支撑情况下长期使用,这就限制了它们作为外部窗口和整流罩等使用。

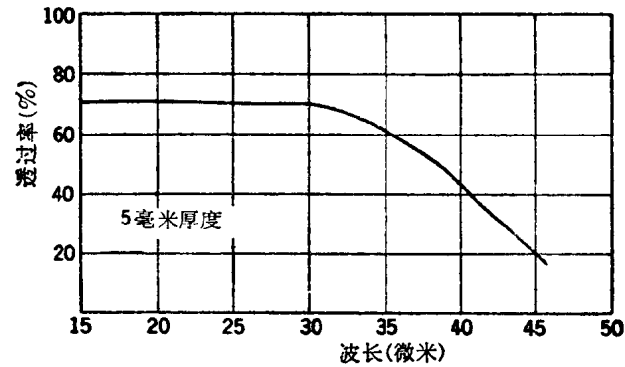


图16(a) KRS-5晶体的红外透过特性,样品厚度为5毫米

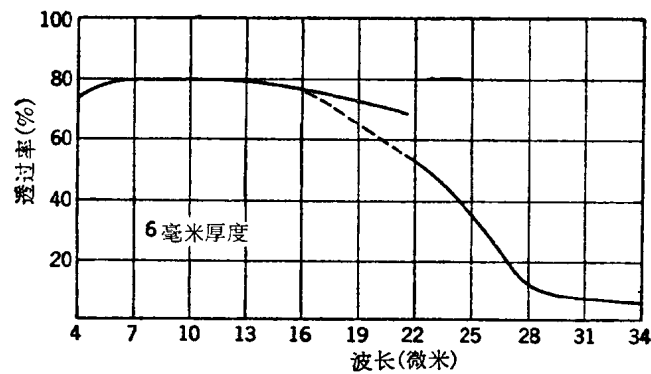


图16(b) KRS-6晶体的红外透过特性

表3 几种金属铊的卤化物晶体的主要物理及化学性质

材料	透射长波限 (微米)	折射率 (在4.3微米)	硬度 (克氏硬度)	熔点 (°C)	密度 (克/厘米 ³)	弹性模量 (千克/厘米)	热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /°C)	在水中的溶解度 (克/100毫升)
TlBr	34	2.35	12	460	7.56	$C_{11}: 3.78 \times 10^5$; $C_{44}: 0.76 \times 10^5$	51.2	0.05
TlCl	27	2.198 (0.75微米处)	12.8	430	7.00	$C_{11}: 4.01 \times 10^5$; $C_{44}: 0.76 \times 10^5$	54.6	0.32
KRS-5	45	2.38	40	415	7.37	$C_{11}: 3.31 \times 10^5$; $C_{44}: 0.58 \times 10^5$	60	0.02
KRS-6	30	2.19	35	424	7.19	2.1×10^5	51	0.01

另一类重要的离子晶体是碱土-卤族化合物晶体，主要包括氟化钙(CaF_2)、氟化钡(BaF_2)、氟化锶(SrF_2)和氟化镁(MgF_2)。它们都是碱土金属的氟化物，其主要物理化学性质列于表4。图17~20给出了它们的透过特性，碱土-氟化合物晶体的近红外透过率一般都较高。折射率较低，反射损失小，不需镀抗反射膜。和碱卤化合物晶体相比，它们的硬度要高得多，机械强度也好得多，同时它们几乎不溶于水(如氟化镁)或微溶于水。这几种单晶体中，氟化镁单晶体的机械强度和抗热冲击性能等物理和化学性质都比较好，它可以广泛用于窗口、滤光片基板等。但目前可能培育的 MgF_2 单晶体的尺寸尚较小，这就使得难于用 MgF_2 单晶体作为飞机、导弹、人造卫星等使用的红外装置的整流罩。氟化钙单晶体的热膨胀系数大，热导率小，因而抗热冲击性能很差，抗机械冲击性能也较差。同时长期室外使用后会

表4 某些碱土-卤族化合物晶体的主要物理和化学性质

材 料	透射长 波 限 (微米)	折 射 率 (4.3微米处)	硬 度 (克氏硬度)	熔 点 (°C)	密 度 (克/厘米 ³)	弹性模量 (千克/厘米 ²)	热膨胀 系 数 (10 ⁻⁶ /°C)	在水中的 溶 解 度 (克/100毫升)
氟化钙	10	1.41	158	1403	3.18	10×10^5	25	0.002
氟化锶	10.5	1.43 (可见光)	3.5 (莫氏)	1190	4.24	—	—	0.012
氟化钡	13.5	1.45	82	1280	4.89	5.7×10^5	18.4	0.17
氟化镁	8	1.35	576	1896	3.18	—	8.8, C轴 13.1, ⊥ C轴	甚小

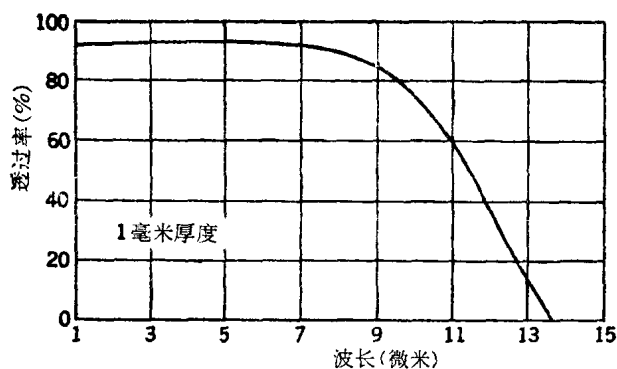


图17 CaF_2 单晶体的红外透过特性。样品厚度为1毫米

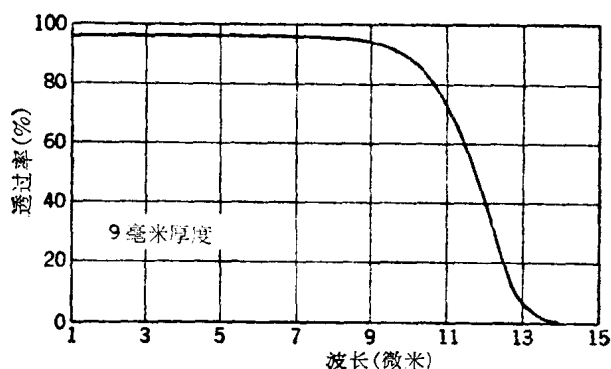


图18 BaF_2 单晶体的红外透过特性。样品厚度为9毫米