

最高指示

千万不要忘记阶级斗争。

x x x x

我们中华民族有同自己的敌人血战到底的气概，有在自力更生的基础上光复旧物的决心，有自立于世界民族之林的能力。

x x x x

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽劳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。

x x x x

自然科学是人们争取自由的一种武器。人们为着要在社会上得到自由，就要用社会科学来了解社会，改造社会进行社会革命。人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然界里得到自由。

★最高指示★

要斗私，批修。

36JL

p273

34910

目 录

前 言	1
I. 红外线技术用光学材料	2
晶体材料	4
玻璃态材料	8
塑 料	12
II. 光学材料特性	13
III. 光学材料比较特性	18
IV. 手册的构成	47
1. 氯化钠 (NaCl) (食盐)	49
2. 氯化钾 (KCl) (钾盐)	56
3. 氯化银 (AgCl)	62
4. 氯化铯 (TlCl)	66
5. 氯化亚铜 (CuCl)	69
6. 溴化亚铜 (CuBr)	71
7. 氯化铅 (PbCl ₂)	72
8. 氟化钠 (NaF)	75
9. 氟化锂 (LiF)	80
10. 氟化钙 (CaF ₂) (氟石)	87
11. 氟化钡 (BaF ₂)	92
12. 氟化锶 (SrF ₂)	96
13. 氟化镁 (MgF ₂)	98
14. 氟化镉 (CdF ₂)	101
15. 氟化铊 (TlF ₂)	103
16. 溴化钾 (KBr)	105
17. 溴化铯 (CsBr)	110
18. 溴化铊 (TlBr)	114
19. 碘化钾 (KI)	118
20. 碘化铯 (CsI)	122
21. 溴化铯—碘化铯	127

SWT/433/09



22.	溴化铯—氯化铯, KRS-6	131
23.	溴化银—氯化银, KRS-13	136
24.	结晶石英 (SiO_2)	137
25.	熔融石英 (SiO_2)	143
26.	蓝宝石 (Al_2O_3)	148
27.	氧化镁 (MgO)	154
28.	尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	157
29.	二氧化钛 (TiO_2)	159
30.	氧化钡 (BaO)	164
31.	氧化锌 (ZnO)	165
32.	二氧化锡 (SnO_2)	169
33.	钛酸钡 (BaTiO_3)	171
34.	钛酸锶 (SrTiO_3)	174
35.	钛酸钙 (CaTiO_3)	178
36.	硝酸钠 (NaNO_3)	181
37.	碳酸钙 (CaCO_3)	183
38.	磷酸二氢钾—ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	188
39.	磷酸二氢钾—KDP (KH_2PO_4)	192
40.	钼酸铅 (PbMoO_4)	194
41.	云母 (白云母)	196
42.	硫 (S)	199
43.	硅 (Si)	203
44.	锗 (Ge)	209
45.	硒 (Se)	214
46.	碲 (Te)	219
47.	金刚石 (C)	223
48.	碳化硅 (SiC)	226
49.	硫化铅 (PbS)	227
50.	硒化铅 (PbSe)	232
51.	碲化铅 (PbTe)	235
52.	硫化锌 (ZnS)	237
53.	硫化镉 (CdS)	240
54.	硒化镉 (CdSe)	244
55.	碲化镉 (CdTe)	246

56.	铟化铟	(InSb)	-----	240
57.	磷化铟	(InP)	-----	254
58.	砷化铟	(InAs)	-----	256
59.	磷化镓	(GaP)	-----	258
60.	砷化镓	(GaAs)	-----	261
61.	铟化铟	(GaSb)	-----	264
62.	铟化铟	(AlSb)	-----	267
63.	碲化铋	(Bi ₂ Te ₃)	-----	269
64.	三硫化二砷玻璃	(As ₂ S ₃)	-----	272
65.	As(Se) 玻璃		-----	276
66.	Irtran-1	(MgF ₂)	-----	278
66a.	Irtran-51	(MgF ₂)	-----	281
67.	Irtran-2	(ZnS)	-----	284
68.	聚乙烯		-----	287
69.	聚四氟乙烯	(氟塑料-4, 特氟纶)		289
70.	聚三氟氯乙烯	(氟塑料-3, Kel-F)		291
71.	聚甲基丙烯酸甲酯	普通玻璃		293
72.	钼酸钙	BS-37A; JR-11	-----	294
73.	钨酸钙	(CaWO ₄)	-----	297

参考文献	-----	301
------	-------	-----

主要参考文献	-----	301
补充参考文献	-----	356
一般参考文献	-----	359

红外光学材料手册

前言

在发展固体物理学和固体化学以及许多技术领域中所取得的巨大成就，在很大程度上取决于培育具有各种性能的人工晶体。

本书主要讲应用于红外技术的光学晶体材料。为了更有效地使用这些材料，需要掌握其光学性能、热机械性能、电性能和其他性能。但是，这些性能在技术文献中是不够系统的，故要选择最合适性能的材料就有困难。作者把分散在数量繁多的专论和论文中有关数据集成完备的材料。经过对大量文献数据的分析，选择了74种材料，这些材料或者已经广泛应用于红外技术，或者是非常有前途的。其中包括用作光学材料时性能十分优越的玻璃和塑料。光学材料及其性能的叙述乃是本书的内容。

I 红外光学材料

近年来，红外辐射在物理学、化学、生物学和工程学中的应用有了显著的增长。红外光谱分析定量测定化合物的成分，并使一系列化学工艺过程自动化。用红外光谱方法来研究分子、晶体、聚合物、生物、矿物结构以及研究化学键能、化学反映机理、固体中尤其在半导体中的辐射吸收过程具有重要的意义。红外光谱区域中天文学的研究可以确定星体的化学成分，大气结构和物理条件，尤其是星体表面的温度分布。红外仪已被装置在气敏站和宇宙火箭上。此外，由于建立了在红外光谱区域中工作的量子-机械振荡器，正在开辟应用红外辐射的新领域。

红外仪中的重要元件和部件是由一系列光学材料制成的。光学材料用于制造透镜、透射、窗片、滤光片、比色皿、盖流片等。这些材料应当具有各种特定的物理和化学性能，并应满足相当严格的使用要求。

使用光学材料的必要条件是要求的红外光谱区域有良好的透过性。目前已有透过性很高的材料（至少在一定的光谱范围内）。光学增透更加扩大了选择适用透光材料的可能性。应当指出，近来，对远红外（200—1000微米）光学材料的需用量增长了。在许多情况下，材料除了能透过红外线外，还要求透过无线电波。

折射率和色散是光学材料的重要特性。在许多情况下（棱镜、具有较高放大率和宽视角的光学系统）必须使用高折

射率的材料，可是在制造窗口和透镜时，为了避免较大的反射损失，则要求低的折射率，此外，为了尽可能校正光学系统中的象差和建立浸没法光学系统，必须具有各种不同折射的材料。光学材料的透射和辐射与温度的关系具有极为重要的意义，因为常常需要把光学零件加热到较高的温度。

一般说来，在红外技术中用的光学材料不应有双折射。但是，为了建立某些类型的光学透镜，例如干液滴振荡光栅或补偿镜，要求在红外光谱区域内具有双折射的材料。

具有光电效应（克尔效应）的材料是非常有意义的，这种材料在电场作用下具有双折射性质，这种材料可以建立能保证辐射调制的克尔固体網路。

长波段红外辐射（剩余射线）分束器之应用，选择晶体表面的反射现象得到实际应用。

光学材料加热时的辐射能也是重要的光学特性。为了避免辐射接收中出现假信号，红外光谱的工作波段辐射能应是非常小的。

除了光学性能要求外，现代红外技术对光学材料的化学、机械、热性能和其他性能也提出了相当严格的要求。

材料应有最小限度的吸湿性。吸湿性强的晶体只有采取一系列防护措施的情况下才能得到应用。

工业红外仪的制造，光学零件对各种气体和溶剂、即这些零件对使用的气氛必须有足够的稳定性。

材料的机械特性和热性能是极重要的。光学材料应具有足够的强度，因为在许多工程技术应用时会受到振动和冲

击。光学材料常与局限于真空系统使用；如在冷却的辐射接受皿中使用一样，要提高对其机械强度的要求。此外，表面硬度也是一个重要的因素，它决定材料能否进行光学抛光及其质量以及在使用时能否发生擦痕和裂纹。

熔点或软化点在许多情况下是材料的重要特征；熔点越高，这种材料越可以在较高温度下应用。

要把光学零件与其他材料（玻璃、金属、陶瓷）组合起来必须使这些材料的线膨胀系数完全一致。在制造大型光学制品时，如各部分之间可能出现温度梯度；为了避免劈裂，最好是使用线膨胀系数小的材料。热容量小的和导热性大的材料，即可以保证其对热冲击的稳定性，又能减少辐射能，这是最合乎要求的。

对光学材料常提出补充要求，例如，对太阳辐射长期作用的稳定性或者涂上稳定透光层的可能性。

目前还没有万能的材料，所以只能采用折中的解决办法，选择具有一定光学特性的材料。

红外技术用的光学材料根据其结构、性能和制备方法可分三类：晶体材料、玻璃态材料和塑性材料。

晶体材料

目前的主要光学材料是晶体材料，因为各种晶体的性能在很广的范围内变化。

在光学使用上，很早就已利用天然晶体 NaCl ， KCl ， CaF_2 ， SiO_2 ， CaCO_3 和云母来制造棱镜、窗片、偏振仪、

补偿针。但是所产透速率、均匀性和大尺寸的天然光学晶体都很少见。因此，随着人工培育大型晶体的方法的发展开始采用晶体材料。人工晶体有各种培育方法，但是制备光学晶体的最基本方法是熔融法和水热合成法。培育晶体的现代技术能制备许多从前在自然界没有发现的晶体。下表所列为天然的和人工的以及只有人工制备的晶体。

人工晶体的数量已经超过天然晶体的数量，并将以日益增长的速度增加，所以在仪器上只利用人工晶体（除于某些例外）。

和其他类型材料比较，晶体的主要优点是晶体的物理和化学性能和使用寿命的多样性。可以选择透过红外光谱任何波段的晶体，而玻璃只透过短波波段。此外，晶体中折射率和色散的变化比其他材料强得多。只有晶体材料有双折射（定向塑料是不够的均匀的，这在一系列应用则是必要的）。晶体具有高的熔点，可以用来作为热稳定材料。但是直到现在还没能克服在培育大型均匀晶体时遇到的困难，这就限制了从晶体材料中制造大尺寸光学零件的可能性。这些困难可以用压制的多晶材料（Irtan）来克服，这种多晶材料按其本身的光学特性相当于单晶，但具有高的热机械性能并可以获得大尺寸。

晶体材料可以分为介电体材料和半导体材料，其光学性能有显著的区别。

碱土-卤族晶体和某些氧化物及无机盐晶体均属于介电晶体。关于红外光谱区域的透过性，碱土-卤族晶体主要决定于

光 学 单 晶

天然和人工单晶	人工单晶
食盐 (NaCl)	氯化亚铜 (CuCl)
钾盐 (KCl)	溴化亚铜 (CuBr)
角银矿 (AgCl)	氟化锂 (LiF)
氯铅矿 (PbCl_2)	氟化钡 (BaF_2)
氟盐 (NaF)	氟化锶 (SrF_2)
萤石 (CaF_2)	氟化镉 (CdF_2)
氟镁石 (MgF_2)	氟化铅 (PbF_2)
白锡矿 (CaWO_4)	溴化铷 (KBr)
硝酸钠 (NaNO_3)	溴化铯 (CsBr)
钙钛矿 (CaTiO_3)	溴化铊 (TlBr)
方解石 (CaCO_3)	碘化钾 (KI)
钼铅矿 (PbMoO_4)	碘化铯 (CsI)
石英 (SiO_2)	溴化铯-碘化铯, KRS-5
蓝宝石 (Al_2O_3)	溴化铯-氟化铯, KRS-6
方镁石 (MgO)	溴化银-氟化银, KRS-13
云母	钛酸锶 (SrTiO_3)
锡石 (SnO_2)	钛酸钡 (BaTiO_3)
硫 (S)	磷酸二氢铯, ADP
尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	磷酸二氢钾, KDP
金红石 (TiO_2)	氧化钡 (BaO)
红锌矿 (ZnO)	砷 (Si)

碲 (Te)
硒 (Se)
金刚石 (C)
碳化硅 (SiC)
方铅矿 (PbS)
硒铅矿 (PbSe)
闪锌矿 (ZnS)
硫化镉 (CdS)
硒化镉 (CdSe)
碲化铋 (Bi_2Te_3)
氯化铊 (TlCl)
碲铅矿 (PbTe)

锗 (Ge)
碲化镉 (CdTe)
锑化铟 (InSb)
磷化铟 (InP)
磷化镓 (GaP)
砷化镓 (GaAs)
锑化镓 (GaSb)
锑化铟 (AlSb)

晶格的振动，而氧化物和盐类晶体决定于晶格的振动和特有的振动。晶格的振动与构成晶体的原子质量和化学键的特性有关。原子的质量愈大，则晶格辐射的吸收会在较长波段光谱区域内产生。因此，由最大质量的原子组成的碲化铋晶体具有最宽的透过范围：它在60微米时才开始吸收。选择性反射（剩余射线）也与晶格振动中辐射吸收有关。随着离子耦合度的增加，晶体晶格的吸收和选择性强度也提高。

介电晶体具有比较小的折射率，它的反射能力很小，因而这些材料通常不要求增透。很重要的是，介电晶体的光学性能与温度的关系很小。这种晶体具有各种光学性能。其中最大数量是双折射晶体和具有介电效应的晶体。遗憾的是，

許多介电晶体由于吸湿性和机械强度不足而限制了它们的应用。

半导体是比较新型的作为光学材料应用的晶体。半导体的光学性能主要决定于本征吸收和杂质吸收以及自由载流子吸收，特别是在较长波段时。半导体的本征吸收取决于电子从价带向导带的跃迁。大多数的半导体与介电体不同，在可见的和近红外光谱波段是不透过的，入射辐射的能量引起电子的这种跃迁。吸收带的波长边界与禁带的宽度有关。在含杂质的半导体中，辐射的吸收会激发存在于禁带中的施主或受主的杂质能级，但这只在极低温下才发生。

半导体，一般说来，是带有某种离子耦合度的共价晶体。虽然，离子耦合度通常是极微小的，但仍出现与晶格振动有关的吸收带和选择反射。在半导体基吸收带的边缘可观察到自由载流子的非选择性吸收。因此，半导体的透过性与半导体材料的电子-物质性能有非常大的关系。

半导体晶体与介电体晶体的区别在于前者有较高的折射率（达到 ~ 9 ），这就要求在许多情况下涂增透膜。半导体的光学性能与温度有极大的关系。半导体晶体是很有前途的光学材料，因为可能制备大量的具有各种光学特性的半导体化合物。

玻璃态材料

玻璃态材料是最常见的红外光学材料，是无定形结构的硬化了的熔体。玻璃态材料和晶体比较具有某些优点。第一、

玻璃态材料的特点一般说来有较高的光学均匀性，可以用来制造能满足光学仪器最高要求的尺寸相当大的零件。第二，玻璃材料，与晶体不同，不会解理，因此具有较高的机械冲击强度，而且具有较大的表面硬度。第三，大多数的玻璃对大气作用是稳定的。另外，玻璃的制造和退火过程比晶体的培育和退火过程要简单得多。

但是，玻璃在红外光谱区域中的透过范围是受限制的，在各种光学性能方面玻璃是不能同晶体材料相争的。必须指出，现有的玻璃（少数例外）不适于在高温下使用，这就限制了应用玻璃态材料的可能性。

玻璃的光学特性（透过率、折射率、色散）主要决定于玻璃的成分及其制造条件。玻璃在红外光谱区的透过率是由其结构特性决定的。制造条件决定玻璃中水份和碳酸盐的存在，它们在 $2.7-3$ 和 4.2 微米处引起吸收带，如果在真空炉中焙化玻璃或者焙制时吹送干燥空气，则可以消除这种吸收带。某些杂质的存在对玻璃的透过率有强烈的影响。例如，铁的化合物显著地减少玻璃的透过率，尤其是在 1.5 微米处出现吸收带，这与氧化铁有关。

在红外技术中除利用了早已研究出来的玻璃也应用了最近几年获得的新型玻璃。

根据玻璃中酸性氧化物的种类，玻璃可分为几类。其中应用最广的是硅酸盐玻璃，主要由二氧化硅（ SiO_2 ）组成。纯粹由二氧化硅组成的石英玻璃（熔融石英）是硅酸盐玻璃的极限情况。这种玻璃具有良好的透过性（达到 ~ 4.5

微米)和极好的热稳定性。

硅酸盐玻璃的光学性质可以分为冕牌玻璃和燧石玻璃。

冕牌玻璃是一种折射率较小和色散系数较高的光学玻璃，燧石玻璃是一种高折射率和低色散系数的光学玻璃。

冕牌玻璃就是硼硅酸盐玻璃，主要由氧化硅和氧化硼组成。在某些种类的冕牌玻璃中补加相当数量的氧化钡(钡冕牌玻璃和重冕牌玻璃)。冕牌玻璃能很好地透过红外辐射达到 ~ 3 微米，较薄的某些种类的冕牌玻璃透过辐射达到 ~ 5 微米。这些玻璃可以在 $600-700^{\circ}\text{C}$ 温度下应用。

燧石玻璃主要由氧化硅和氧化铅(PbO)组成。燧石玻璃能很好地透过红外辐射达 ~ 3 微米，和冕牌玻璃一样，较薄的燧石玻璃透过辐射达 ~ 5 微米。主要由 SiO_2 和 B_2O_3 组成的耐热玻璃《Pyrex玻璃》，透过红外辐射达 ~ 5 微米。玻璃的折射率随玻璃的成分而变化。例如，在不同品种的燧石玻璃中，在1微米时折射率在 $1.6-1.87$ 范围内变化，而此时的透过率变化却甚微。应当指出，在玻璃很薄时(5-25微米)，透红外辐射也能很好地透过。

为了扩大玻璃的透过范围，在氧化物玻璃中，以其他氧化物来代替二氧化硅，这种氧化物的特性振动处在长波光谱区域内，此外，这种氧化物可以保证从熔体中制造足够稳定的玻璃而不析晶。例如，在玻璃成分中引入 GeO_2 、 TeO_2 、 TeO_3 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 等代替 SiO_2 。曾制造了锗酸盐玻璃，铋酸盐玻璃，亚碲酸盐玻璃和碲酸盐玻璃。锗酸盐玻璃透过红外辐射达 ~ 6 微米，在

475°C 以下是稳定的。亚碲酸盐和磷酸玻璃 (PbO 的含量比较大) 透过接近 6 微米, 软化点约 450°C, 具有完全合乎要求的热机械性能。

以铝酸盐为主的玻璃 (其主要成分是 CaO 和 Al_2O_3) 具有很重要的性能。这种玻璃的透过率达 ~6 微米, 在 800°C 以下具有良好的热机械性能。

因此, 可以得出结论: 氧化物玻璃在光学和热机械性能方面在 1-3 微米内光谱区域是很好的材料, 而不久前研究出来的大多数无氧玻璃 (铝酸钙除外) 暂时还不能满足使用要求。

由于玻璃的性质能随成分和制造条件的改变而有很大的变化, 故作者没有引入氧化物玻璃的数据。读者在有关文献中很容易找到这种数据。

半导体玻璃是新型红外玻璃, 也就是硫属化合物玻璃, 它是硫化物、硒化物和碲化砷、碲、磷、铋和铊的无氧熔融物。这种玻璃的缺点是易熔性, 它在 140-220°C 范围内软化。已经应用于制造红外光学的这种类型 (As_2S_3 和 $Se(As)$) 玻璃的详细数据列入本书中。

最近几年, 研究出来了热压成型的多晶材料。属于这一类材料的有: 氧化镁 (Irtran-1 和 Irtran-51), 硫化铋 (Irtran-2), 氧化钙 (Irtran-3), 碲化铋 (Irtran-4) 和氧化镁 (Irtran-5), 它们的光学性能在文献 [362a] 中叙述。在一定的工艺制度 (温度、压力和压缩时间) 下所制备的多晶材料具有相当于该单晶的密度和透过性。由于晶粒界

面之间的辐射散射在1微米光谱区域内透过率较低。应当指出，这些材料也可以在高温下应用。

毫无疑问，在压多晶材料可以广泛应用，因为它具有很好的光学性能和热机械性能，并能制造尺寸较大的制品。

塑 料

合成塑料可以制造各种光学零件：窗片、透镜等。但是，由链状分子构成的，在很多情况下带有各种原子团的塑料具有非常多的特性振动和旋转吸收带，这就显著地减少了塑料在红外光谱区域中的透过性。塑料在短波光谱区域中有很高的透过性。随着波长的增加，塑料只能透过没有吸收带的窄的光谱波段——「窗口」。塑料薄膜可制造防护层。塑料根据自身的热机械性能只能在较低温度条件下应用，这也限制了塑料的应用。塑料可以用来制造光学材料和透红外光谱波段的窗片。尤其是聚乙烯在25—450微米具有良好的透过性。对制造塑料新方法的研究无疑地将会扩大塑料在光学材料中的应用。

II 光学材料的特性

本书叙述光学材料的下列性能。

光学材料的种类：晶体（单晶或多晶）；玻璃；塑料。
分子量。

密度：文中采用克/厘米³作为测量单位（厘米克秒制）

物体的密度与水在4°C，760毫米汞柱压力时密度之比称为相对密度。相对密度在数值上等于密度的无量纲的量。

结晶学数据：包括晶系、空间群、晶格常数和解理。

硬度：硬度乃是永久变形强度和断裂强度的尺度。测定硬度的方法有好几种，最通用的方法是测定所用材料对球体或阳模（由相应材料制成模型）的强度。硬度的测定是对阳模与所测物体接触处单位表面积所施的力，计量单位为公斤/毫米²（克氏硬度，布氏硬度，威氏硬度）。在用其他方法测定硬度时利用物体对其他物体刻划的能力。各种不同晶体可分为1—10个等级，这两个数字分别相当于滑石和金刚石的硬度。这种确定称之为莫氏硬度。

溶解度：本书中所指的溶解度是物质在100克溶剂—水中所溶的克数。

转变点，熔化，升华，软化和沸腾。

比热： C_p 的量纲是〔卡/克度〕。书中列举了常压下的比热值。

热膨胀：为了求得线热膨胀系数，必须把文中所示数值乘上 10^{-6} 。