



Infrared Optical Material
(Second Edition)

红外光学材料 (第2版)

余怀之 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



国防科技图书出版基金

红外光学材料

(第2版)

Infrared Optical Material (Second Edition)

余怀之 编著



国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

红外光学材料 / 余怀之编著. —2 版. —北京:
国防工业出版社, 2015. 2
ISBN 978 - 7 - 118 - 09967 - 6

I. ①红… II. ①余… III. ①红外光学材料 IV.
①TN213

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 017988 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 28 ½ 字数 619 千字

2015 年 2 月第 2 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 139.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第七届评审委员会组成人员

主任委员 潘银喜

副主任委员 吴有生 傅兴男 杨崇新

秘书长 杨崇新

副秘书长 邢海鹰 谢晓阳

委员 (按姓氏笔画排序)

才鸿年	马伟明	王小谟	王群书
甘茂治	甘晓华	卢秉恒	巩水利
刘泽金	孙秀冬	芮筱亭	李言荣
李德仁	李德毅	杨伟	肖志力
吴宏鑫	张文栋	张信威	陆军
陈良惠	房建成	赵万生	赵凤起
郭云飞	唐志共	陶西平	韩祖南
傅惠民	魏炳波		

前 言

自本书第1版于2007年出版以来,受到了广大研究和使用的红外光学材料的相关科技人员的欢迎,认为本书是一本有实际参考价值的技术参考书。第2版是在第1版的基础上进行修订的。

红外光学材料作为现代化军事装备的基础材料之一,一直受到广泛关注。军事装备技术的不断发展,有力促进了大尺寸红外光学材料制备工艺不断完善,材料性能不断改善。第1版中某些内容需要修改补充。主要有以下几个方面:

(1) 鉴于激光技术应用很广泛,增加了有关激光束引起窗口光畸变的内容。介绍了光畸变系数,它的大小体现了材料对光畸变的敏感程度。

(2) 红外光学材料的种类虽没有增加,但某些材料的光学、力学和热学性能有所改善。对第1版中相应的测试数据进行了修正。

(3) 一些中红外光学材料(如蓝宝石、尖晶石和氮氧化铝)使用要求尺寸不断增大,制备材料的工艺、技术相应地也在不断提高,对目前所达到的水平做了修改。

(4) 纳米氧化铝备受关注。近七八年对纳米粉制备到固体成型进行了大量的研究。虽然还达不到像蓝宝石那样的可见光透明,但已取得了一些进展。其他纳米氧化物透明陶瓷在第2版中也有所体现。

(5) 由于目前世界上生长蓝宝石的主要方法是“泡生法”(Kyropoulos法)。为适应大尺寸平板蓝宝石和高功率激光窗口需要,在熔体生长中增加了Kyropoulos法和水平法生长蓝宝石单晶及垂直梯度法生长 CaF_2 单晶的内容。

本书修改的工作量很大。这里要特别感谢北京有色金属研究总院国晶辉公司石红春、鲁妮藕、赵永田和黄万才等同志给予作者的很大帮助,使修改工作才得以顺利完成。

由于作者水平有限,尽管做了努力,但遗漏、错误在所难免,欢迎广大读者批评、指正。

编著者
2014. 7. 22

目 录

第 1 章 红外光学材料基础	1
1.1 引言	1
1.2 大气窗口	1
1.3 黑体辐射——普朗克辐射定律	5
1.4 波动方程和光学常数	7
1.5 反射和折射	10
1.6 薄膜光学	13
1.7 折射指数和色散	17
1.8 在各向异性介质中光的传播——双折射	20
1.9 透明介质中光的散射	26
1.10 透明介质热辐射的发射率	30
1.11 断裂强度和断裂韧性	33
1.12 断裂强度的统计分析	37
1.13 抗热冲击品质因子	39
1.13.1 压力诱导应力	39
1.13.2 热诱导应力	41
1.13.3 品质因子	43
1.14 激光窗口的光畸变	44
参考文献	47
第 2 章 红外光学材料的光学性质	49
2.1 引言	49
2.2 反射	49
2.3 透过率和吸收系数及与温度的关系	51
2.3.1 概述	51
2.3.2 红外光学材料的透射波段	54
2.3.3 Ge 和 Si	55
2.3.4 GaAs 和 GaP	60
2.3.5 蓝宝石和氧化铝多晶	67
2.3.6 氧化物多晶光学陶瓷— $MgAl_2O_4$ 、 MgO 、 Y_2O_3 、石英和 YAG	72
2.3.7 ZnS 和 ZnSe	78
2.3.8 CVD SiC 和 CVD Si_3N_4	86

2.3.9	MgF ₂ 和CaF ₂	88
2.3.10	硫系化合物玻璃	92
2.4	折射指数、色散和折射指数与温度的关系	94
2.4.1	Ge和Si	94
2.4.2	GaAs和GaP	96
2.4.3	氧化物光学陶瓷	96
2.4.4	CVD ZnS和CVD ZnSe	103
2.4.5	β -SiC和 α -Si ₃ N ₄	108
2.4.6	MgF ₂ 和CaF ₂	110
2.4.7	硫系玻璃	112
2.5	散射	114
2.6	发射率	118
2.7	红外光学材料的微波透射性质	124
	参考文献	129
第3章	红外光学材料的力学与热学性质	134
3.1	引言	134
3.2	红外光学材料力学和热学性质	134
3.2.1	弹性模量 E 和泊松比 ν	134
3.2.2	热导率	137
3.2.3	热膨胀系数	146
3.3	红外光学材料的硬度及其影响因素	154
3.3.1	硬度测试	155
3.3.2	温度对硬度的影响	156
3.3.3	晶粒尺寸的影响	156
3.3.4	压力的影响	160
3.3.5	形成固溶体改善硬度	160
3.3.6	化学键对硬度的影响	161
3.3.7	硬度和材料其他参数的关系	162
3.4	红外光学材料断裂强度及其影响因素	163
3.4.1	常用的强度测试方法	163
3.4.2	陶瓷材料强度的影响因素	165
3.5	蓝宝石单晶的高温强度	173
3.5.1	温度对蓝宝石强度的影响	173
3.5.2	蓝宝石高温强度的改善	176
3.6	红外光学材料的断裂韧性	179
3.7	红外光学材料抗热冲击品质因子	182
3.8	固体粒子对红外光学元件表面的冲击损伤	184

3.9	红外光学元件表面的雨蚀	189
3.10	激光窗口用光学材料	192
	参考文献	199
第4章	红外光学材料的制备方法和工艺	203
4.1	引言	203
4.2	热压工艺	203
4.2.1	热压的工艺原理	204
4.2.2	ZnS 和 ZnSe 的热压	206
4.2.3	热压制备其他光学材料	208
4.3	烧结、热压烧结和热等静压法	210
4.3.1	烧结、热等静压制备 ZnS	211
4.3.2	尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 的制备	213
4.3.3	氮氧化铝 (AlON) 晶体	217
4.4	纳米和亚微米氧化物透明陶瓷的制备	222
4.4.1	透明 Al_2O_3 多晶陶瓷	223
4.4.2	Nd:YAG	226
4.4.3	纳米 MgO 和 Y_2O_3	228
4.5	熔体定向凝固法	231
4.5.1	定向凝固的热流及温度分布	231
4.5.2	热交换法 (HEM)	233
4.5.3	梯度凝固法 (GSM)	239
4.5.4	垂直梯度凝固法 (VGF)	241
4.5.5	泡生法 (kyropoulos 法)	241
4.5.6	水平法生长蓝宝石	243
4.6	导模法	244
4.6.1	导模法生长原理	245
4.6.2	导模法工艺	246
4.7	直拉生长法 (Czochralski 法)	250
4.7.1	熔体生长的基本原理	250
4.7.2	锗和硅单晶生长	257
4.7.3	III - V 族化合物半导体 GaAs 和 GaP	261
	参考文献	269
第5章	化学气相沉积制备红外光学材料	274
5.1	引言	274
5.2	化学气相沉积基础	275
5.2.1	概述	275
5.2.2	温度的影响	277

5.2.3	反应剂分子向衬底表面的传输	280
5.2.4	压力的影响	283
5.2.5	反应剂气体流动状态	285
5.3	CVD ZnS 和 CVD ZnSe	287
5.4	CVD β -SiC	304
5.5	CVD GaP	310
5.6	CVD Si ₃ N ₄	313
	参考文献	314
第6章	金刚石光学材料	319
6.1	概述	319
6.2	CVD 金刚石性质	320
6.2.1	CVD 金刚石的光学性能	323
6.2.2	CVD 金刚石的热学性质	329
6.2.3	CVD 金刚石的力学性质	331
6.2.4	金刚石的氧化和保护	334
6.3	CVD 金刚石生长机理	337
6.3.1	表面激活	337
6.3.2	生长机制	339
6.3.3	缺陷的产生	340
6.3.4	原子 H 的输送	341
6.4	CVD 金刚石生长工艺	343
6.4.1	MWCVD 金刚石合成	343
6.4.2	直流电弧放电等离子体合成金刚石	349
6.4.3	燃烧火焰喷射合成金刚石	354
6.5	金刚石涂层	356
6.5.1	锗上的金刚石涂层	358
6.5.2	ZnS 上的金刚石膜	359
6.6	CVD 金刚石表面加工	363
6.6.1	激光束平滑技术	363
6.6.2	热金属研磨金刚石表面的热化学抛光技术	364
6.6.3	等离子体腐蚀抛光	365
	参考文献	366
第7章	增透膜和保护膜	371
7.1	引言	371
7.2	红外光学材料的宽带增透膜	371
7.3	薄膜制备方法	378
7.4	表面凸起结构的减反射	382

7.5	光学元件表面保护	390
7.6	类金刚石碳(DLC)膜	392
7.7	GeC 膜	400
7.7.1	GeC 膜的制备	400
7.7.2	GeC 膜的光学性质	401
7.7.3	GeC 膜的力学性能	404
7.8	BP 和 GaP 膜	404
7.8.1	BP 膜的制备	405
7.8.2	BP 膜的结构	406
7.8.3	BP 膜的光学性质	408
7.8.4	BP 膜的力学性质	410
7.9	雨蚀保护	411
7.10	沙蚀保护	420
7.11	其他硬质保护膜	423
7.12	透明导电膜	429
7.12.1	金属网格滤波器	429
7.12.2	导电衬底和导电膜	430
7.12.3	导电网格设计	434
	参考文献	435

Contents

Chapter 1	Fundament for infrared optical material	1
1.1	Induction	1
1.2	Atmospherical windows	1
1.3	Blackbody radiation—Planck radiation law	5
1.4	Wave equation and optical constant	7
1.5	Reflection and refraction	10
1.6	Thin film optics	13
1.7	Refraction index and dispersion	17
1.8	Optical transmission in anisotropical medium—birefringence	20
1.9	Optical scatter in transparent medium	26
1.10	Emissivity of thermal radiation in transparent medium	30
1.11	Fracture strength and fracture toughness	33
1.12	Statistical analysis of fracture strength	37
1.13	Thermal shock resistance figure of merit	39
1.13.1	Stress induced pressure	39
1.13.2	Stress induced thermal	41
1.13.3	Figure of merit	43
1.14	Optical distortion for laser window	44
	References	47
Chapter 2	Optical properties of infrared optical material	49
2.1	Induction	49
2.2	Reflection	49
2.3	Transmittivity, absorption coefficient and related to temperature	51
2.3.1	Outline	51
2.3.2	Transmittance range of infrared optical material	54
2.3.3	Ge and Si	55
2.3.4	GaAs and GaP	60
2.3.5	Sapphire and polycrystal alumina	67
2.3.6	Oxide polycrystal optical ceramic – $MgAl_2O_4$, MgO , Y_2O_3 , quartz and YAG	72
2.3.7	ZnS and ZnSe	78

2. 3. 8	CVD SiC and CVD Si ₃ N ₄	86
2. 3. 9	MgF ₂ and CaF ₂	88
2. 3. 10	Chalcogenide glass	92
2. 4	Refractive index, dispersion and temperature dependence of refractive index ...	94
2. 4. 1	Ge and Si	94
2. 4. 2	GaAs and GaP	96
2. 4. 3	Oxide optical ceramic	96
2. 4. 4	CVD ZnS and CVD ZnSe	103
2. 4. 5	β - SiC and α - Si ₃ N ₄	108
2. 4. 6	MgF ₂ and CaF ₂	110
2. 4. 7	Chalcogenide glass	112
2. 5	Scatter	114
2. 6	Emissivity	118
2. 7	Microwave transmittance properties of infrared optical material	124
	References	129
Chapter 3	Thermal and mechanical properties for infrared optical material	134
3. 1	Induction	134
3. 2	Mechanical and thermal property for infrared optical material	134
3. 2. 1	Young's modulus and poisson's ratio	134
3. 2. 2	Thermal conductivity	137
3. 2. 3	Thermal expansion coefficient	146
3. 3	Hardness and influence factor for infrared optical material	154
3. 3. 1	Hardness measurement	155
3. 3. 2	Effect of temperature on hardness	156
3. 3. 3	Effect of grain size on hardness	156
3. 3. 4	Effect of pressure	160
3. 3. 5	Improving hardness by forming solid solution	160
3. 3. 6	Effect of chemical bond on hardness	161
3. 3. 7	Relation between hardness and other material parameter	162
3. 4	Fracture strength of infrared material and effecting factor	163
3. 4. 1	Conventional measurement method of strength	163
3. 4. 2	Effect factor of ceramic material strength	165
3. 5	High temperature strength of sapphire single crystal	173
3. 5. 1	Effect of temperature on sapphire strength	173
3. 5. 2	Improvement of high temperature strength of sapphire	176
3. 6	Fracture toughness of infrared material	179
3. 7	Heat shock resistance figure of merit of infrared material	182

3.8	Impact damage of solid particles to surface of infrared optical element	184
3.9	Rain erosion to surface of infrared optical element	189
3.10	Optical material used to laser windows	192
	References	199
Chapter 4	Fabrication method and technologies of infrared material	203
4.1	Induction	203
4.2	Hot pressing technologies	203
4.2.1	Technologies principle of hot pressing	204
4.2.2	Hot pressing of ZnS and ZnSe	206
4.2.3	Other optical material fabricated by hot pressing	208
4.3	Sintering, hot pressing sintering and hot isostatic pressing	210
4.3.1	ZnS prepared by sintering, hot isostatic pressing	211
4.3.2	Preparation of spinel	213
4.3.3	Aluminum Oxynitride crystal	217
4.4	Preparation of nano and submicron oxide transparent ceramic	222
4.4.1	Transparent polycrystal alumina ceramic	223
4.4.2	Nd:YAG	226
4.4.3	nano - MgO and nano - Y ₂ O ₃	228
4.5	Directional solidification of melt	231
4.5.1	Heat flow and temperature distribution of directional solidification ..	231
4.5.2	Heat exchange method (HEW)	233
4.5.3	Gradient freeze method (GSM)	239
4.5.4	Vertical - gradient freeze method (VGF)	241
4.5.5	Krypolous method	241
4.5.6	Horizontal method	243
4.6	Edge - defined, Film - fed Growth (EFG) method	244
4.6.1	Growth principle of EFG	245
4.6.2	Technologies of EFG	246
4.7	Crystal pulling (czochralski) method	250
4.7.1	Fundament of melting growth	250
4.7.2	Single crystal growth of Germanium and Silicon	257
4.7.3	III - V compound semiconductor	261
	References	269
Chapter 5	Infrared optical material made by chemical vapor deposition	274
5.1	Induction	274
5.2	Fundament of chemical vapor deposition	275
5.2.1	Outline	275

5. 2. 2	Effect of temperature	277
5. 2. 3	Transport of reactant to substrate surface	280
5. 2. 4	Effect of pressure	283
5. 2. 5	Flow status of reactant gas	285
5. 3	CVD ZnS and CVD ZnSe	287
5. 4	CVD β - SiC	304
5. 5	CVD GaP	310
5. 6	CVD Si ₃ N ₄	313
	References	314
Chapter 6	Diamond optical material	319
6. 1	Induction	319
6. 2	Properties of CVD diamond	320
6. 2. 1	Optical properties of CVD diamond	323
6. 2. 2	Thermal properties of CVD diamond	329
6. 2. 3	Mechanical properties of CVD diamond	331
6. 2. 4	Oxidation and protection of diamond	334
6. 3	Synthesis mechanism of CVD diamond	337
6. 3. 1	Surface activation	337
6. 3. 2	Synthesis mechanism	339
6. 3. 3	Generation of defects	340
6. 3. 4	Transportation of atom H	341
6. 4	Synthesis technology of CVD diamond	343
6. 4. 1	Synthesis of diamond by MWCVD	343
6. 4. 2	Synthesis of diamond by DC arc discharge plasma	349
6. 4. 3	Synthesis of diamond by flame burner	354
6. 5	Diamond coated layer	356
6. 5. 1	Diamond coated layer on Germanium surface	358
6. 5. 2	Diamond coated layer on ZnS surface	359
6. 6	Surface finish of CVD diamond	363
6. 6. 1	Laser beam smoothing technologies	363
6. 6. 2	Thermo chemical polishing technique of diamond surface by thermo - metal lapping	364
6. 6. 3	Plasma etching polish	365
	References	366
Chapter 7	Anti - reflective film and protective film	371
7. 1	Induction	371
7. 2	Broadband anti - reflection film of infrared optical material	371

7.3	Fabricating method of film	378
7.4	Anti - reflection of surface relief texture	382
7.5	Surface protection of optical element	390
7.6	Diamond - like carbon(DLC) film	392
7.7	GeC film	400
7.7.1	Fabrication of GeC film	400
7.7.2	Optical properties of GeC film	401
7.7.3	Mechanical properties of GeC film	404
7.8	BP film and GaP film	404
7.8.1	Fabrication of BP film	405
7.8.2	Structure of BP film	406
7.8.3	Optical properties of BP film	408
7.8.4	Mechanical properties of BP film	410
7.9	Rain erosion protection	411
7.10	Sand impact erosion protection	420
7.11	Other hard protecting film	423
7.12	Transparent conductive film	429
7.12.1	Conductive meshes	429
7.12.2	Conductive substrates and conductive film	430
7.12.3	Conductive meshes design	434
	References	435

第 1 章 红外光学材料基础

1.1 引言

在研制和使用红外光学材料时,必然要涉及材料的光学和力学性质,如透过率、吸收系数、发射率、折射指数、色散等光学性质,还有断裂强度、断裂韧性等力学性质;以及使用环境对材料性能的影响,如抗热冲击、沙蚀、雨蚀等。这就需要对这些参数的含义以及物理过程能有基本的了解。因此,本章所叙述的基础知识都是直接和材料性能密切相关的,以便读者能比较容易地了解以后的内容。

1.2 大气窗口

高于热力学零度(又称绝对零度)的任何物体都会产生热辐射。这种热辐射本质上是电磁波,也称为电磁辐射。其特性可以用频率 ν 和波长 λ 表示。这种电磁辐射波的传播速度 $c = \lambda\nu$, c 为光速($c = 2.99792458 \times 10^8 \text{m/s}$)。

自然界存在各种不同频率(或波长)的电磁波,如 γ 射线、X 射线、紫外线、可见光、红外线、微波等。在表 1-1 中给出了各种电磁波所对应的波长和频率。根据普朗克理论,室温(300K)下物体辐射电磁波的波长处于红外波段。

先进的红外探测器(如 InSb、HgCdTe、PbSnTe 等)能在红外波段远距离“看见”辐射红外电磁波的物体形貌。红外辐射经过在空气中的传播才可到达探测器。理论和试验都证明大气层中辐射电磁波的传播将会随距离而衰减。这是由于大气本身对辐射电磁波的吸收和散射作用,从而导致辐射电磁波强度随传播距离而降低。

表 1-1 各种电磁波所对应的波长和频率

电磁波名称	波长/m	频率/Hz
宇宙射线	$< 10^{-12}$	$> 3 \times 10^{20}$
γ 射线	$10^{-12} \sim 10^{-11}$	$3 \times 10^{20} \sim 3 \times 10^{19}$
X 射线	$10^{-11} \sim 10^{-8}$	$3 \times 10^{19} \sim 3 \times 10^{16}$
紫外线	$10^{-8} \sim 3.8 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{16} \sim 7.89 \times 10^{14}$
可见光	$3.8 \times 10^{-7} \sim 7.8 \times 10^{-7}$	$3.89 \times 10^{14} \sim 3.84 \times 10^{14}$
紫色光	$3.8 \times 10^{-7} \sim 4.3 \times 10^{-7}$	7.89×10^{14}
蓝色光	$4.3 \times 10^{-7} \sim 4.8 \times 10^{-7}$	
绿色光	$4.8 \times 10^{-7} \sim 5.3 \times 10^{-7}$	
黄色光	$5.3 \times 10^{-7} \sim 5.8 \times 10^{-7}$	
橘黄色光	$5.8 \times 10^{-7} \sim 6.2 \times 10^{-7}$	