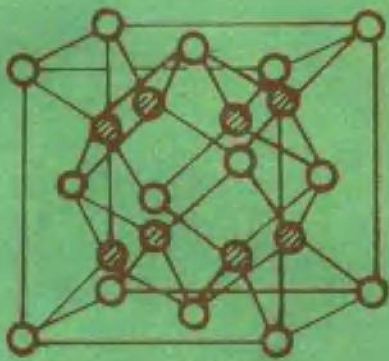


光学知识丛书

# 新型光学材料

黄德群 单振国 干福熹 著



科学出版社

光学知识丛书

# 新型光学材料

黄德群 单振国 于福熹 著

科学出版社

1991

**(京) 新登字 092 号**

## **内 容 简 介**

为适应当代科学技术和社会发展的需要，光学材料得到了十分迅速的发展，出现了许多新型的光学材料。本书以通俗易懂的语言向广大读者展示了当代各种新型光学材料的性能、制备和应用，介绍了当前正在世界各国开展研究的新课题。

本书可供大专院校物理、光学、计算机等专业的师生参考，也适合光学产业部门具有中等文化程度的工人和管理人员阅读。

**光学知识丛书**

## **新型光学材料**

**黄德群 单振国 于福熹 著**

**责任编辑 朱寅华**

**科学出版社出版**

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100707

**中国科学院印刷厂印刷**

**新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售**

\*

1991年10月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1991年10月第一次印刷 印张：12 1/4

印数：0001—1 000 字数：280 000

ISBN 7-03-002425-7/O·457

**定价：11.00元**

## 《光学知识丛书》编委会

**主 编** 张志三  
**副主编** 沈寿春  
**编 委** 刘颂豪 母国光 林钧挺 郭履容 缪家鼎  
薛鸣球 刘振堂 杜春耕 黄高年

# 目 录

绪论 .....	(1)
第一章 光学材料发展概况 .....	(7)
第一节 光学材料纵横谈 .....	(7)
第二节 光学玻璃的发展 .....	(9)
第三节 光学晶体的发展 .....	(13)
第四节 光学纤维的发展 .....	(17)
第五节 光学薄膜的发展 .....	(19)
第六节 光学塑料的发展 .....	(20)
第二章 光学材料的制备方法 .....	(22)
第一节 光学玻璃的制造 .....	(22)
第二节 光学晶体的生长方法 .....	(33)
第三章 固体激光工作物质 .....	(40)
第一节 固体激光器的工作原理 .....	(40)
第二节 激光材料的光谱性质 .....	(48)
第三节 固体激光工作物质应具备的基本条件 .....	(52)
第四节 固体激光工作物质中的激活剂 .....	(53)
第五节 激光基质晶体和基质玻璃 .....	(56)
第四章 红外与紫外光学材料 .....	(95)
第一节 红外线技术与红外光学材料 .....	(95)
第二节 热压多晶红外光学材料 .....	(108)
第三节 红外透明陶瓷 .....	(113)
第四节 低光吸收超纯红外光学晶体的制备 .....	(116)
第五节 红外塑料 .....	(119)
第六节 紫外线的基本性质及其应用 .....	(120)
第七节 紫外光学材料 .....	(125)
第五章 非线性光学材料 .....	(129)
第一节 光学非线性效应 .....	(130)

第二节	非线性光学材料的特性参数和质量要求	(136)
第三节	无机非线性光学晶体	(147)
第四节	有机非线性光学晶体	(150)
第五节	非线性光学晶体的应用	(156)
第六章	激光调制材料	(159)
第一节	激光调制技术概述	(159)
第二节	电光材料	(165)
第三节	声光材料	(173)
第四节	磁光材料	(184)
第七章	光学纤维	(189)
第一节	光学纤维概述	(189)
第二节	光学纤维的制造方法	(199)
第三节	光学纤维的应用	(210)
第四节	发展中的新型光纤——红外光学纤维	(218)
第八章	光信息存储材料	(223)
第一节	信息存储技术的发展概况	(223)
第二节	光全息存储材料	(227)
第三节	光盘存储材料	(252)
第九章	光电转换材料	(265)
第一节	光电发射材料	(266)
第二节	光导材料	(278)
第三节	光伏材料	(290)
第四节	光子牵引材料	(305)
第五节	电荷耦合器件(CCD)	(309)
第十章	集成光学材料	(319)
第一节	集成光学材料概述	(321)
第二节	光波导材料	(324)
第三节	无源集成光学器件	(342)
第四节	有源集成光学器件	(359)
第五节	光电集成器件	(377)

## 绪 论

我们生活在光的世界里。光充满着整个宇宙，包括太阳在内的各种星体都在发光。远红外光、红外光、可见光、紫外光，以及 X 射线，各种不同波长的光都是电磁辐射。我们整天都在和光打交道，白天靠日光，黑夜靠灯光，夜间在野外可能还要靠星光定方向，不然我们就会成为“睁眼瞎”。太阳光给了我们最大的能源，光合作用创造了生物。

要利用光，就要创造工具，就要有制造工具的材料——光学材料。早在春秋战国时期，墨子就研究了光的传播规律。接着，出现了最古老的反光镜——青铜镜。以后天然透明晶体被用来制作透镜，这些可以说是最早的光学材料。17世纪，西方国家出现了望远镜和分色棱镜，人工制造的玻璃成为主要光学材料。我国自行设计和制造光学仪器的时间并不算晚，苏州就是我国近代光学技术的发源地之一。在元明时期，苏州已有相当发达的眼镜制造手工业，所用的光学材料为天然水晶等。17世纪，西方已出现了单片目镜、太阳镜、探照灯和望远镜，估计以天然晶体为主要材料。19世纪和20世纪初是世界光学工业形成的主要时代，以望远镜（包括天文望远镜和军用望远镜）、显微镜、光谱仪以及物理光学仪器（包括很多种医用光学仪器）四大类为主体，发达的资本主义国家都建立了光学工业。当然，作为光学工业的基础，光学玻璃制造工业也建立起来了。在此期间也产生了晶体的人工生长新方法，人工生长的卤化物光学晶体得到应用。从事光学技术工作的人都深知光学材料的重要性。在那一时期，有许

多著名的物理学家和化学家进行合作研究，发展光学玻璃，如德国的肖脱 (Schott) 和阿贝 (Abbe)、俄国的瓦维洛夫 (Вавилов) 和格列宾希可夫 (Гребиншиков) 院士等。

50年代前，我国薄弱的光学仪器工业所用的光学玻璃和晶体皆靠国从外进口。中国的光学材料工业主要是这以后建立起来的。在这里值得向读者介绍的是中国老一辈光学家龚祖同、王大珩等先生，他们早期都是从事光学材料研制的，是这方面的奠基人。我国经过30年的努力建立了自己的光学玻璃工业和光学晶体的制造业，基本上停止了进口。20世纪中叶，光学工业在两个方面得到了重大发展，其中之一是照相机工业。照相机作为人民文化生活的必需品，它的需要量远远超过光谱仪器和物理光学仪器，同时，照相机在电视摄影、航空遥测和卫星侦察上发挥越来越重要的作用。另外一系列新的光学材料——稀土光学玻璃、非氧化物红外玻璃、红外和紫外光学晶体、特殊部分色散光学材料得到了发展。本世纪70年代，自从熔石英玻璃的光损耗系数达到20dB/km时起，光导纤维通信就成为可能了。10多年来，光纤的光损耗下降至几十分之一，价格也下降为十几分之一。目前光纤通信已成为通信的重要手段，它引起了通信技术的革命。至今，光导纤维工业也已建立起来了。所以，随着社会经济、文化和技术的不断发展，我们在更深的意义上感到生活在光的世界中，也更清楚地认识到光学材料的重要性。

综上所述，光学材料主要是光介质材料，是传输光线的材料，这些材料以折射、反射和透射的方式，改变光线的方向、强度和位相，使光线按照预定的要求传输，也可以吸收或透过一定波长范围的光线而改变光线的光谱成分。近代光学的发展，特别是激光的出现，使另一类光学材料，即光功能材料得到了发展。这种材料在外场（力、声、热、电、磁



和光)的作用下,其光学性质会发生变化,因此可作为探测和能量转换的材料。近年来蓬勃发展的压光、声光、磁光、电光、弹光和激光材料都属光功能材料,现已成为光学材料中一个新的大家族。

以往的光学仪器和装置都是用来认识世界的。用天文望远镜可以看到银河星系等广阔的宇宙;用显微镜可以识别微生物和细胞等细微世界;各种光谱仪和摄影机可以用来区别各种物质和记录物质的运动。但是,从本世纪60年代初激光产生后,光学装置已可以用来改造世界。高功率激光装置可以用来加工和热处理金属;可以作为高能武器,甚至可以使热核材料产生聚变而释放大量的能量。从世界上第一台激光器(红宝石激光器)的诞生开始,激光技术的发展在更大程度上依赖于激光材料,它们不仅起传输光的作用,更主要的是起转换成激光的核心作用。固体(如掺杂的晶体和玻璃)激光工作物质是将普通光(非相干光)转换成激光(相干光),而半导体激光工作物质是将电能直接转换成光能(激光),由此我们可以进一步看到光学材料的重要作用。20多年来,已研制出上百种的激光材料(各种激光晶体、玻璃、半导体等),形成多种多功能的(脉冲、连续、调频、自调制等)激光器件。

近10多年来,另一种能量转换的光功能材料正在崛起,这就是高效光能转换材料。这种材料能将太阳光能转换成电能。目前,这种光电材料主要是半导体,如晶态和非晶态硅、Ⅲ—V族化合物等,转换效率在10%左右,还不能算作真正的能源材料。但是,已有人提出利用微偶极天线列阵结构的高效光电转换材料,可以使太阳能的转换效率达到60—70%。美国已在考虑将其用作航天站能源和以后从太空向地面传输能量的问题。

促使光功能材料迅速发展的应用要求是信息技术。目前，社会的信息量和信息交流的迫切性与日俱增，已达到所谓“信息爆炸”的地步，因此，要迅速提高信息的传输、存储和运算的容量和速度。本世纪以来，信息技术依靠于无线电电子技术和微电子技术。随着信息技术的发展，电子技术和微电子技术也显示出其局限性，因此，光作为更高频率和更高速度的信息载体，会使信息技术的发展产生突破。可以估计，光学在信息工程中将在下世纪显示出更重大的作用，下一世纪将是光电信息时代。上面已讲到，本世纪光纤通信的出现是信息传输的一场革命。光作为信息载体，在传输过程中和用无线电波传输信息一样，需要调制、解调、混频、变频、开关等元件，这些都要利用光学的非线性效应来完成，因此出现了一系列光学非线性材料，其中主要的是电光、声光、磁光和高阶光学非线性材料。目前已研制出上百种具有这些功能的晶体和玻璃。为了满足更高的要求，科技人员还在不断探索新材料。

目前，光通信的主要局限在于：（1）信息容量小，比理论容量小2—3个数量级，传输速率低，受到目前调制和开关等元件结构的限制；（2）光纤的光损耗大（熔石英已接近理论损耗极限，为 $0.1\text{dB/km}$ ），中继距离短（ $100\text{km}$ 左右）。新一代光通信在技术上要突破上述局限，就要发展超长波长和超宽频带的光纤通信，要发展低损耗和低色散的红外光纤材料（如全氟化物玻璃纤维）和高效率快速响应的光功能材料（制成光开关和调制元件）。

长期以来，光学信息存储的主要手段是缩微胶片，它具有成本低、复制方便、寿命长和易保存等优点，它的缺点是胶片上的斑点和划痕极易产生错误，不宜于二进位数据存储，不能随机存取和擦洗重写。60年代后，人们致力于激光全息

存储，这是高密度和三维信息存储，但记录材料上仍然带着上述缩微胶片的缺点，同时，灵敏度和分辨率之间也存在着矛盾。此后，又发展了一些光功能晶体（如  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ， $\text{BaTiO}_3:\text{Fe}$  等），它们可进行实时记录，但光灵敏度不高，信息保存时间短，所以，长时间来在数据实时随机存取上仍以磁盘、磁带为主。70年代末光盘存储技术的出现，才开辟了光存储发展的新道路。光盘用激光束聚焦为亚微米尺寸光点，记录在光盘介质上，可用激光束读出记录信息。它的存储容量比磁盘高 1—2 个数量级，使用寿命长，信息可保存 10 年以上，系统可靠，光头与记录介质不接触。目前，可擦重写的光盘材料已经出现，读出速度和查找数据速度正在改进，接近磁盘。根据数据存储专家们的估计，20 世纪末将出现光、磁两种存储方式兼容的情况，而 21 世纪将由光存储替代磁存储。光盘存储技术中的关键是存储介质材料，目前已研制出多种存储介质，如烧蚀型、相变型、态变型和磁光型等光存储介质。新的存储方式不断出现，如利用激光引起的“光谱烧孔”现象进行频率存储，可使存储密度提高千倍。总之，光盘存储这一新领域给光功能材料的应用展示出广阔的前景。

以图像为对象的光学信息处理已进行了多年的研究，利用光的并行处理和高速处理信息的特点，运算速度可比新一代的电子计算机快上千倍。目前，有些国家已开始研究全光计算机。在模拟并行处理和数字并行处理两个阶段的发展过程中，都首先要研制出一些必要的元器件，如光空间调制器、光学双稳态器件、光开关和逻辑元件等。而这类元器件都需要新型的光功能材料，如光致折变材料、高阶非线性光学材料等。同时，要获得这些光学材料和元器件，就必须发展新的工艺方法，如用分子束外延(MBE)、金属有机物化学汽相淀

积 (MOCVD) 等方法来制成光功能薄膜和光集化器件。可以说, 光计算机能否实现, 取决于新的材料和元器件的制成。

上述的光介质材料和光功能材料这两大家族, 以往是以无机非金属材料为主, 较少应用有机和高分子材料。随着现代新的有机和高分子材料的不断合成, 新的光学、非线性光学和其他光功能性质的不断发现, 在光介质材料中新的有机高分子材料克服了机械性能和热性能差以及折射率偏低等缺点, 且有易于可塑成型和批量生产以及价格较低等优点, 在光学元件和光学纤维上可望普遍使用。有机化合物的种类繁多, 且易于从分子结构上改性, 因此, 在新的光功能材料中它将会占越来越重要的地位, 特别是近年来用单分子薄膜制备技术, 使有些非线性光学性质很特殊而物理性质较差的有机材料可望在光集成、光存储以及光计算元件上得到新的应用。

光学材料 (包括光介质材料和光功能材料) 的今后发展方向可以概括为: (1) 研制超纯极限材料, 以使吸收和散射损耗达到理论极限; (2) 在用光谱区域的展宽方面, 从目前近紫外可见和近红外区域扩充到远紫外和远红外区域; (3) 开拓高光学强度材料, 降低各种光学非线性效应, 研制能承受强激光的传输和转换的材料; (4) 在光学功能的扩展方面, 可开拓多功能的光学材料。所以, 新型光学材料将为今后新技术和高技术的发展起积极作用。

本书力图让读者对光学材料的作用和进展有一全面的了解。由于著者的写作和表达能力所限, 书中难免有不尽人意之处, 请读者多提宝贵意见, 以便今后修改和补充。

# 第一章 光学材料发展概况

## 第一节 光学材料纵横谈

### 一、光学材料的重要性

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，信息的存储、传输与转换也离不开材料。从这层意义上看，材料科学技术的发展是实现新技术革命的关键。

在材料科学中，各种各样的材料已达数十万种。材料按化学组成成分，可以分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料三大类。按材料的用途分类，又可分为建筑材料、耐火材料、光学材料、电工材料、纺织材料等。

光学材料虽然不像建筑材料那样用量以成千上万吨计，也不如纺织品那样人人都离不了。但是，光学材料在工农业生产、国防建设、科学技术现代化以及人们的文化生活等方面都是一种不可缺少的重要材料。

一个人如果眼睛发生了病变，只能看清近处而看不清远处的物体（称近视），或者相反，只能看清远处而看不清近处的物体（称远视），这就需要配戴眼镜来进行校正。戴上眼镜后，入射光线先经过眼镜片稍稍发散（或会聚）后再进入人眼水晶体，就能使景物上的光线正确地聚焦在视网膜上，于是，一幅清晰的图像便历历在目了。一副直径5厘米左右的眼镜片就能消除眼疾给人带来的苦恼，这小小的眼镜片玻璃就是一种常见的光学材料。

工农业生产、科学研究和人类文化生活等需要使用显微镜、望远镜、经纬仪、照相机、摄像机等各种光学仪器，仪器的核心部分就是光学零件，小至直径只有几毫米的显微物镜，大至直径5米的天文望远镜，都是用光学材料制成的。材料质量的优劣对光学仪器的性能有直接的影响。

## 二、光学材料的种类

根据光同材料相互作用时产生的不同的物理效应可将光学材料分为光介质材料与光功能材料两类。

光介质材料能够使光产生折射、反射或透射效应，以改变光线的方向、强度和位相，使光线按预定要求在材料中传播，也可以利用材料对某一特定波长范围的光线的吸收或透过来改变光线的光谱成分。简言之，光介质材料就是传输光线的材料，它属于传统的光学材料，如普通光学玻璃和光学晶体等。

光功能材料是指在电、声、磁、热、压力等外场作用下其光学性质能发生变化，或者在光的作用下其结构和性质能发生变化的材料，如激光材料等，利用这些变化可以实现能量的探测和转换。

光学材料按聚集状态和结构，又可分为单晶体、多晶体（陶瓷）、玻璃（非晶态）和塑料。除了一般材料外，还有纤维、薄膜等具有特殊外形的材料。

## 三、普通光学材料与新型光学材料

普通光学材料是指常用的光学介质材料，如在可见光范围里用作透镜、棱镜、窗口等的光学玻璃和光学晶体。

新型光学材料是指为适应红外技术、激光技术、信息技术、空间技术等新兴技术的需要而发展起来的各种光学功能材料和具有特殊光学性能的光介质材料，如激光材料、电光材料、声光材料、非线性光学材料、光信息存储材料、光导纤维以及高功率红外与紫外窗口材料等。

本章将对各种光学材料的发展历史作一个简略的回顾，然后对各种新型光学材料的性能、特点、制备方法及其应用情况逐一进行介绍。

## 第二节 光学玻璃的发展

光学玻璃是品种最多、应用最广的光学材料。光学玻璃的原子结构同普通玻璃一样是无序的，犹如液体，故也称这种玻璃态物质为过冷液体。光学玻璃区别于普通玻璃的主要特点有二个：一是光学玻璃原料纯度要求高，有害杂质含量控制在  $100\text{ppm}^1$  以下，光吸收系数控制在  $10^{-2}$ — $10^{-5}\text{cm}^{-1}$  范围里，从而保证了光通过玻璃之后的吸收损耗极小；二是物理与化学性质上的高度均匀性，以保证在光学系统中满足光学成像质量的要求。

历史上最早试制光学玻璃的是瑞士人纪南 (P.L. Guinand)，他先后制造了多种光学玻璃。后来，他又和德国人夫琅和费 (J.V. Fraunhofer) 合作，成功地熔制了坩埚容量为 150—200kg 的光学玻璃，以供制造天文望远镜之用。1886年，德国人阿贝 (E. Abbe) 及肖特 (O. Schott) 对光学玻璃进行了系统的科学研究和试制，扩大了光学玻璃的光性范围，建立了闻名世界的德国耶那-肖特玻璃厂。

第二次世界大战期间 (1939—1945 年)，光学玻璃的品

---

1)  $1\text{ppm}=1/10^6$ 。

种得到了进一步的发展。目前,在整个光学玻璃用量中占80%的10种常用光学玻璃,大部分是本世纪40年代前后发展起来的。同时,在玻璃制造工艺方面也不断改进。最初采用粘土坩埚,以气体、液体燃料熔制光学玻璃,后来,发展了用铂坩埚电炉熔制光学玻璃。第二次世界大战期间,德国为了解决光学玻璃的需要问题,创造了光学玻璃浇注法。现在,广泛采用连续熔炼液态成型新工艺。

光学玻璃通常按折射率 $n_D$ 和平均色散系数 $\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$ 这

两个光学常数进行分类。 $n_D$ 是材料对标准谱线D( $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ )的折射率, $n_F$ 是材料对标准谱线F( $\lambda = 4861 \text{ \AA}$ )的折射率, $n_C$ 是材料对标准谱线C( $\lambda = 4958 \text{ \AA}$ )的折射率。 $n_F - n_C$ 称为平均色散, $\nu_D$ 常称阿贝数。各国按阿贝数的大小把光学玻璃分成冕类光学玻璃与火石(亦叫燧石)玻璃两大类。大致分界线为 $\nu_D = 50$ , $\nu_D > 50$ 的为冕类光学玻璃, $\nu_D < 50$ 的为火石玻璃。

冕类光学玻璃的基本组成为 $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ (R代表碱金属),即属于硼硅酸盐与铝硅酸盐玻璃系统。据说这类光学玻璃最初问世时,因其珍贵和光泽晶莹夺目而被作为皇冠上的装饰品,并因此得名。

火石玻璃的基本组成为 $K_2O-PbO-SiO_2$ 。因原料中含有氧化铅(俗称燧石、火石),所以称为火石玻璃。

在冕类光学玻璃和火石光学玻璃两大类中,又可按折射率的高低分成若干小类(称为品种)。对光学玻璃的品种及牌号各国都有自己的表示方法。我国现有光学玻璃共分18个品种,表1-1列出了它们的名称、代号、光学常数及玻璃成分,供读者参考。

40年代后期,光学仪器的发展对光学玻璃提出了新的要



表 1-1 国产光学玻璃的分类

名 称	代 号	玻 璃 系 统	$n_D$ 范围	$\nu_D$ 范围
氟冕	FK	氟化物和氟磷酸盐	<1.50	>75
轻冕	QK	氟硅酸盐和硼硅酸盐	<1.50	>60
磷冕	PK	磷酸盐	1.50—1.65	>60
冕牌	K	硼硅酸盐	1.50—1.55	65—55
钡冕	BaK	钡硅酸盐	1.52—1.60	65—55
重冕	ZK	铟钡硼硅酸盐	1.60—1.70	65—50
镧冕	LaK	镧钡硼硅酸盐	>1.65	>50
特冕	TK	氟化物和氟砷酸盐	1.55—1.60	60—65
冕火石	KF	铅钡硅酸盐	1.50—1.55	60—50
轻火石	QF	铅硅酸盐	1.55—1.60	50—40
火石	F	铅硅酸盐	1.60—1.65	40—35
重火石	ZF	铅硅酸盐	>1.65	<35
钡火石	BaF	钡铅硼硅酸盐	1.50—1.65	55—35
重钡火石	ZBaF	钡铅硼硅酸盐	1.60—1.75	55—30
镧火石	LaF	镧钡铅硼硅酸盐	1.70—1.80	50—30
重镧火石	ZLaF	镧钡铅硼硅酸盐	>1.80	<35
特火石	TF	铅铋硼酸盐	1.53—1.63	43—53
钛火石	TiF	氟钛硅酸盐	1.55—1.60	35—30

求。为了消除光学系统的高级球差，扩大其视场角与孔径角，要求扩大玻璃折射率与阿贝数的变化范围。为了消除二级光谱<sup>1)</sup>，又要求具有特殊相对部分色散的玻璃品种。这就是40年代后期至今发展起来的新品种光学玻璃。表 1-2 中列出了几种主要的新品种光学玻璃。

本世纪50年代兴起的红外物理与技术，促进了红外材料的发展，红外光学玻璃便成为制造红外摄谱、探测、追踪、导航、夜视等仪器中棱镜、透镜、窗口等光学零件的重要材料。红外光学玻璃按使用要求可分成下述四类。第一类是耐

1) 对两种波长的光(如F、C线)已消除色差的光学系统，对第三种波长(如D线)还有剩余色差，这种剩余色差叫二级光谱。