

# 8—13微米红外光学材料—现代的发展与远景

## 1. 绪 言

对温度接近背景的大地物体成象来说, 主要因素是物体及其背景的光谱发射之间的差异。接近 $300^{\circ}\text{K}$ 的一些物体的这个参数的光谱曲线最高点在8微米, 并且将这些曲线与最高点在10微米的黑体曲线在一起来看, 则4—20微米区对探测接近室温的目标来说是最佳的<sup>[1]</sup>。在这个范围内大气的透射是主要的, 并且认识到, 对相对湿度为55%, 横通路的长度1海里来说, 大气透射要大于20%的最有效的窗口是在8和13.5微米之间。如果所有这些因素与探测器灵敏度的背景极限在一起考虑, 则8—13微米范围为探测接近室温目标提供最佳的灵敏度是显而易见的。

在近几年8—13微米范围探测器改进利用率及性能刺激红外成象系统的发展达到需要制造折射元件的光学材料的程度。在文献中现有一些极好的材料评述<sup>[2,3]</sup>, 但是这些文件现在已超过十年并且没有列入所有要求的全部参数。特别是没有关于吸收系数的数据, 这是大功率 $\text{CO}_2$ 激光器使用者的主要要求。本文叙述比较有用材料的发展状态及估计探索新材料的远景。

## 2. 8—13微米范围光学元件的材料要求

折射光学的主要用途或者是在宽波段系统(例如热电摄像管和扫描器)或者是在

10.6微米工作的单波长 $\text{CO}_2$ 激光器系统。

宽波段用途的材料吸收系数要求在 $10^{-1}$ — $10^{-2}$ 厘米<sup>-1</sup>或者少些的范围内, 而对大功率 $\text{CO}_2$ 激光器用途要求在 $10^{-3}$ — $10^{-5}$ 厘米<sup>-1</sup>的范围内。折射率最佳在2或3。较低的值需要在透镜设计中用大曲率, 而较高值的材料因过度反射损耗, 需要抗反射涂层。在坯件之内与在坯件之间折射率的均匀性要求在 $\pm 0.005 \sim \pm 0.0001$ 范围(取决于材料及用途)。要求极小的色散以避免单透镜设计中的色差, 但是对多元件的设计, 要求有一定范围的折射率和色散率。对好的热稳定性来说材料折射率的温度系数应是接近于零。

表1 (a) 8—13微米红外折射部件的主要材料参数

(1) 吸 收	带 宽 声子能量 在透明区的吸收系数
(2) 折 射 率	色 散 温度系数 部件中折射率的均匀性
(3) 热 性 能	熔 点 热 传 导 热 膨 胀 比 热
(4) 机 械 性 能	弹性系数 屈服强度 硬 度
(5) 化 学 性 能	水 溶 度
(6) 价 格	

这些要求的提出对材料是很严格的并且不像有任何一种材料能满足所有的要求。Williams<sup>[4]</sup>讨论有关特殊系统用的适当部件的要求并强调需要有大尺寸的性能好的均匀材料。Hilton<sup>[5]</sup>讨论现有各种材料的物理性能

表1 (b)新的 8—13 微米光学材料  
的附带要求

机械性能	等于或者大于锆的
光学性能	看上去透明加上在 8—13微米之间的 低吸收系数 $\leq 0.1$
未加工的材料 坯件生产	成本应低于 $\sim 50-100$ 磅/立升 简单熔化生长或合成, 以保持低的生产成本。

的现状并总结出,寻找具有极好的物理性能的新的红外部件材料的可能性是不充分的。Williams 和 Hilton 的这些文章清楚地表明,提供 8—13微米光学部件中所包含有材料问题。除早已略述的光学性能之外,其它的物理性能,例如机械强度和硬度是重要的。因此可能拟定如表 1 (a)所示的要求性能的一览表。

### 3. 在红外透射材料中的 吸收机理

#### 3.1 内机理

表 1 (a)的第一点明显地是最重要的。材料的带宽确定短波长时透射的极限并因此由电子吸收引起的这个界限位置是材料的基本性能。

这种电子吸收的尾部就是通常所说的 Urbach 尾部,并且有如下公式:

$$\beta \alpha e^{C/W/KT} \quad (1)$$

其中  $W =$  频率  
 $C =$  常数  
 $K =$  玻耳兹曼常数  
 $T =$  吸收温度  
 $\beta =$  吸收系数

这个公式通用于全部的材料。在较长的波长时大块材料的透射极限通常是由基本点阵振动的第一泛音确定。拿简单的离子性晶体来说<sup>[6]</sup>,二原子振动的原理得出等式

$$V^2 = 2K \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \quad (2)$$

其中  $V =$  最大的吸收带的频率,  
 $m_1 m_2 =$  两个点阵原子的质量,  
 $K =$  力的常数。

这对基本的振动模式是有效的,振动使发生强吸收带并且明显的是,力的常数愈小,或者原子的质量愈大,基本吸收带的频率将愈低。发现碱卤化物中这种长波长振动的吸收限,有指数尾:

$$\beta \alpha e^{-W/W_0} \quad (3)$$

其中  $\beta =$  吸收系数  
 $W =$  频率

$W_0 =$  接近剩余射线频率  $-W \gg W_0$ 。

因此,明显的是,材料的红外窗是由内机理限定的。在长波长极限,这些是点阵振动,而在短波长极限,在能级间产生电子跃迁。

#### 3.2 外机理—吸收和散射

外来的体积吸收和散射机理有三个主要来源。这些是由半导体材料中点阵杂质施给载流子的自由电子吸收。由于点阵杂质的声子吸收和由于物理缺陷的散射。此外有由于材料表面上的涂层或缺陷类似来源。半导体有自由电子吸收而且在束缚杂质能级之中的某种跃迁也能产生吸收<sup>[7]</sup>。为了使自由载流子的吸收达到最低,应控制材料中的杂质并且能级距离应不小于 0.7 电子伏。这是因为当材料中元素的质量增大时离子结合总数减少,导致能级距离的减少和自由载流子吸收的增大。当某些杂质代入特殊晶格中时,即如  $O_2$  取代锆或 F 取代溴化物晶体中的时候不导致电子能级变化却产生振动的激发而吸收。因此,如果需要最低可能的吸收系数材料,有关特殊元素的化学纯度可能是重要的。

材料的物理完善相对于损耗机理来说也是重要的。单晶材料的散射可能是由晶格的缺陷引起的,并且在多晶材料中晶粒的界限是损耗的附加来源。但是最近表明<sup>[8]</sup>,生产多晶坯料的单晶碎粒的压焠不太引起附加光



学损耗。这大概是由于晶粒界限“干净”，而在用陶瓷技术生产多晶部件方面却不总是这样的情况。

当消除体积吸收以后，材料应尽可能注意表面元件。在低能级时表面缺陷将引起损耗，而在高能级时在这些缺陷的周围的电场强度的密度可能降低，电的雪崩破坏的外强度达2—100倍，这决定于缺陷的几何关系和材料的压电常数。然而低于 $10^{-6}$ 厘米的缺陷只有微不足道的效应。表面涂层，或是故意涂上去的，或是由于大气破坏产生的，可能引起比体积吸收高的表面吸收，而这特别对水可溶解的碱卤化物是如此。

表2列入一些最有用的8—13微米范围透射材料的物理性能。表的第二栏列入采用热方法<sup>[12,13]</sup>在10.6微米范围在单晶或多晶的实验室的样品上测出的最小吸收系数值。这些一般是比大部分现存的目前可用材料坯料得到的数据低得多。因此，看来似乎，限制现有材料的透射的机理是外部的而不是内部的。表2第2栏的值用来表示商品中所能达到的损耗。

## 4. 折 射 率

列在表2的材料分为3组，折射率在1.5—2.0范围的，这些材料包含碱卤化物族，具有折射率在2.3—2.6的材料，包含硫化物半导体材料(碲化物和硒化物)和KRSS与具有折射率为2.9—4.0这些材料，包含其余的半导体材料，例如Ge和GaAs。

表2的第3，第4和年5栏列入在8.0，10.6和13.0微米的折射率，而第6栏列入用下式确定的红外V-值：

$$V = \frac{n_a - 1}{n_b - n_c}$$

其中  $n_a$  = 在10.6微米折射率，

$n_b$  = 在8.0微米折射率，

$n_c$  = 在13.0微米折射率。

第7栏列入折射率的温度系数，并且可

以看到，碱卤化合物有负的系数，而半导体有正的系数。一般来说具有大的热膨胀系数的材料可希望具有负的温度系数。Hilton和Jones<sup>[14]</sup>指出，折射率 $n$ ，温度系数 $\Delta n/\Delta T$ ，克分子折射率和热膨胀 $\Delta L/L$ 可以通过方程式发生关系。

$$\left[ n/(n^2 - 1)(n^2 + 2) \right] \left( \frac{\Delta n}{\Delta T} \right) \\ = \left( \frac{1}{6} R \right) \left( \frac{\Delta R}{\Delta T} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta l}{l} \right)$$

如果材料的热膨胀和折射率是已知的，这允许作折射率的温度系数的某种估计。表2的第8栏给出两个表面在10微米外可能的反射损耗。这些数据表示，当对允许采用小曲率的透镜制造来说，高指数的材料是更可取的时候，信号的丢失可能是非常厉害，即对为52.9% (锗)，这种丢失的信号显然可用适宜的抗反射涂层夺回来，但是这提出另外的问题。

## 5. 热 性 能

表2的第9栏列入多半是熔点在400—1250°C范围内的材料，因此不大有技术上的生长问题，例外是ZnSe，它的高蒸汽压对熔化生长提出困难。因为透镜发热问题，大功率激光器应用的材料中热传导，热膨胀和比热是重要的<sup>[13]</sup>。半导体材料一般是具有比碱卤化合物材料较高的热传导和较低的热膨胀系数。

## 6. 机 械 性 能

哪里需要大的部件尺寸并且对结实耐用的要求是首要的话，则材料的机械性能和强度是重要的。从12—14栏明显的是，半导体材料提供比碱卤化合物较高的硬度和强度，而详细的考虑将视用途而定。其余的半导体材料有满意的机械性能，而硒化物玻璃和KRSS仅为紧急的用途提出起码的强度性

能。

碱卤化物对在实验室外面的用途是太够了，但是由于可得到在10.6微米的低损耗，对改进机械性能方面<sup>[6,15]</sup>作了一定的努力。杂质和沉淀硬化提出一定的改进，但引进的缺陷的大小约为6微米并且产生大散射，于是增大 NaCl-KCl 材料的总损耗系数。较有希望的技术似乎是在材料的脆化延性的过渡温度以上热煨。这种处理可以使材料内部出现多边形和附结构，因此可以抑制滑动。在 KCl-KBr 体系中用  $KCl_{0.93}$ 、 $KBr_{0.07}$  掺成份加强的固溶体也可能对组份二元的强度方面产生显著的改进，如表 2 所示，而吸收系数没有任何增大。因此，最近似乎是，用热煨或溶体硬化，至少一些卤化物的强度可以有 2 和 10 倍之间的增大，而不致降低光学性能。虽然不是令人瞩目的改进，却可以使一些设计者在并非迫不得已的情况下采用这些材料。

## 7. 化学性能

在这里主要的要求是，材料不受液体和汽体的水的影响。表 2 的半导体材料在这方面是满意的，但是有如是在 16 栏中所示的，卤化物明显有问题。碱卤化物的高水溶度限制其只能有效地用于实验室。然而最近指出，用厚度范围为 1.85—2.23 微米的透明  $As_2S_3$  的薄膜蒸发到抛光的 NaCl 表面上足以防止在大气中曝露 4000 个小时期间内潮湿的侵蚀<sup>[16]</sup>。此外，这些薄膜能经得住 10 微米时功率密度大约为  $10^6$  瓦厘米<sup>-2</sup>。

在另一方面  $BaF_2$  或  $MgF_2$  的多晶薄膜由于沿着晶粒界面潮湿浸入在钝化 NaCl 方面是失败的。

不少硫化物与硒化物型的不溶于水的硫属玻璃可在热膨胀方面配合其它卤化物，因此原则上任何卤化物的表面也可用玻璃涂层来防护。

## 8. 原材料的价格

要得到从表 2 的材料作成部件的相对价格是困难的。至于是用手加工还是机器加工等等很大程度是决定于部件数。要得到单晶和多晶碎粒的相对价格较简单。但是由于红外材料的密度从 2.0 变化到 5.7，通常引用每公斤的成本可能被误解。因此在 17 栏表示圆块形材料的每公升的相对价格。这似乎是最公允的比较，但是即使如此部件所需要的任何给定的材料体积可以因其折射率而定。CdTe 和 ZnSe 不能获得熔化生长的大圆块，因此，在这种情况下引用 Kodak Irtran 材料的价格，并在括号中给出适用于晶体生长的细晶粒粉的价格。取锗作为  $\mu 488$ /立升标准，可以看到，剩下的半导体材料大约是 10—30 倍多的高价，并且这种差数不像会改变。另一方面碱卤化物（除 KRS 5 以外）在价格上比锗便宜 10 倍。

## 9. 部件材料的选择

红外部件材料的最终选择显然是详细了解光学部件工作的环境条件的系统设计者的事。但是，可以作一些归纳。表 2 材料中的锗突出地可作为低功率宽波段系统的第一选择，这种元素的优点大大地胜过其它的缺点。如果需要高分辨率，那么 TI20-型的硒化合物玻璃对校正锗的色差来说，是一种合格的材料，因为这种型号的玻璃具有适宜的折射率和色散。因此，锗或者锗 + 硒化合物玻璃的结合在技术和价格效率的根据上对折射部件来说似乎是最通情达理的选择。硒化合物玻璃可考虑作为要求不太严格的透镜和窗口，因为它好象是会比纯锗便宜，同时如果要求在 8—13 微米用纤维光学部件，它也是一种理想的材料。另一方面在 10.6 微米高功率的用途来说选择不是那么明显。目前对这种用途来说半导体材料吸收太厉害，而卤

化物的性能还不是最佳,但 KRS 5, KCl 或 KCl-KBr 如果可以为其研制耐久的表面防护涂层,依据最低可能的损耗来判定是当前最有希望的,如果要求较高的强度性能和较好的热性能则有在蒸气中生长的 ZnSe 作为另一选择。

从材料的观点出发这种情况是很象10年前那样,除 GaAs 和硒化合物玻璃的出现,以及表 2 的其余材料的物理性能方面作某种改进以外。

显然可以提出这样的问题。表 2 的材料是否唯一适用或是有等着发现或研制更好的或更便宜的替换物呢?

## 10. 新材料

在讨论关于为红外部件研制新材料的可能性之前必须规定要求。为什么我们寻找新材料并且相对于表 2 目录中的性能这些材料应该具有什么样的性能? 红外系统基本上包含光学系统、探测器和电子元件的组件。认为对大量购买设备来说后两项的价格可降低,但是留下关于降低光学部件价格的某种疑问。这些部件的价格可分为 3 部分。

(a) 光学坯料的制造价格

(b) 部件的生产价格

(c) 坯料和部件估定的价格

(a) 的价格直接与原材料的价格和按要求的纯度合成的困难有关系,而(b)的价格对所有料料来说一般是类似的,但是如果部件制造的程序是自动化,那么这些成本可以降低。如果材料是目视透明,因此允许应用现有的光学评定的技术,(c)的价格可大大地减少。好象是,从材料的观点出发,使光学部件的成本达到降低的新材料参数是目视透明、低廉的原材料和坯料合成的价格。同时,如果不加强,表 2 半导体材料的 8—13 微米透射性能和机械性能至少应该保留。附加的要求可以如同表 1 (b) 所示的来拟定,对照这个表任何新材料是否值得附加到表 2 的

材料,可以同它比较。

### 10.1 聚合物

这些用途正常考虑用元素和简单的化合物或玻璃,但是聚合物能作什么(它们为目前的应用能提供什么优点)? 高聚合物是由大量叫做结构单元的简单化学单元联合形成的各种尺寸的大分子组成的<sup>[17]</sup>。含有变化的分子重量的大量分子的这些聚合物材料的结晶想起来是困难的。实际上没有得到单晶,而大多数聚合物的结晶度大约为 50—80% (20—50% 非晶区)。不可能有立方对称和因此产生的单折射率。因此可能考虑到的只有一些聚合物是无应变的玻璃状或非结晶形的聚合物,它们的宏观折射率是各向同性的。然而这些非结晶的聚合物是由碳、氢、氮、氧、氯等的原子组成,所有轻元素在 8 和 13 微米之间产生吸收。因此似乎是除了大概作为碱卤化物的防护涂层,聚合物不象是新材料的来源。也就减少材料的范围,使其限于玻璃和具有立方对称的结晶元素或化合物,因为其它晶体对称的材料都不具有各向同性的折射率。

### 10.2 无机玻璃

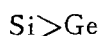
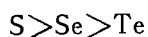
大块玻璃的形成在卤化物,氧化物和硫化物系统<sup>[18]</sup>中产生,因此任何新的红外透射玻璃必须从这些系统之一中得到。

玻璃形成在氯化物和氟化物系统的卤化物中产生。在氯化物系统中形成玻璃的是  $ZnCl_2$  并且在  $ZnCl-KI$  或  $KCl$  或  $KBr$  系统中也报导某种玻璃的形成。关于这些玻璃知道的很少,除了它们是吸潮的并且软化温度是低的,因此不象适合于目前的要求。在氟化物系统中玻璃形成体是  $HF$  和  $BeF_2$ , 两者都在 8 和 13 微米之间吸收,因此从这些化合物合成的任何玻璃不象是当前应用的候选物。然而,一些氟化物玻璃可以由与  $MgF_2$  和  $SrF_2$  化合的  $AlF_3$  和  $PbF_2$  作成。这些玻璃可能具有在 8 微米处的局部透射,并且如果

成分可能被调整,使得对有利于重金属氟化物而尽可能排除掉  $MgF_2$  和  $AlF_3$ , 即过渡元素氟化物,那么透射至少可能达到 8—13 微米带的一部分。这样的氟化物玻璃在可见区将是透明的,但是可能会很容易结晶并且一些玻璃能否在整个 8—13 微米区是稳定的确实是颇有疑问。

对 1—6 微米带区来说氧化物玻璃是优秀的,而对 8—13 微米来说是不适合的,因其基本声子频率的第一个泛音发生在这个区域。

硫化物玻璃透过在 8—13 微米区的红外辐射,其所以这样称呼,因为它们是以硫族元素的硫、硒和碲为基本的。于是这种广泛范围的玻璃是新的光学部件材料的最有利的来源。一般来说,软化点、硬度和机械强度是随着结构原子的原子重量的增大而减少的,但是红外透射范围,折射率、密度和热膨胀是随着如下列的原子重量的增大而增大的。



在商业规模上最容易制造的硫化物玻璃中是  $Ge-As-S$  系统,并且  $As_2S_3$  玻璃确实早已可用。有人提出,  $S-S$ ,  $As-S$ ,  $Ge-S$  和  $P-S$  键的振动限制硫化物玻璃的有效透射,因此它们大部分不像会在超过 11.5 微米<sup>[22]</sup> 范围上透射。另一方面,如果这些玻璃的硫含量是 60% 或者多些,便有红或黄的有效可见透射。由于这些材料的早期长波长切断,不像是,它们在当前要求之内得到应用。无疑在商业意义上最容易制造的硒化物玻璃是从  $Ge-As-Se$  系统来的,其中之 TI20 玻璃(表 2)早已由 Texas 仪器公司按指示的生产量来作。这些玻璃对可见辐射是不透明的,具有短波长切断在 0.8—0.9 微米,但是应用商业上可获得的在 1 微米范围工作的图象变换器有可能作目视之用。这些玻璃高度地适合于 8—13 微米的应用,因为

长波长的切断出现在 15 微米之外。但是主要的困难是在玻璃中有微量的氧化物杂质,这微量的杂质对在  $As-O$  键振动 12.8 微米区的透射有损害。在生产的时候要求很小心,以便使氧化物的吸收减少到可接受的水平之下,但是这些玻璃明显地是与锗一齐用于低功率系统方面的候选物。

碲化物玻璃也将通过 8—13 微米带,并且也使透射出现至少远达 20 微米。但是短波切断发生在 1.3—1.4 微米,因此利用标准的 1 微米图象变换器不能取得目视的用途。在碲化物系统中最容易制造而且稳定的玻璃是从  $Si-As-Te$  系统来的。但是这些玻璃由于硅的高熔点而较难于合成并且具有作与硒化物相同的氧化物的杂质问题。折射率也太大,  $> 3$ 。优点是:机械强度和软化温度是可与熟识的硫化物玻璃形成的系统中的最高者相比。在权衡之下硒化物从性能、评定和生产标准来说是最佳选择,是作为第二种选择的碲化物。

在最近消息中没有适合的新玻璃或聚合物像是能满足表 1(b)要求的,因此新材料的探索将在立方晶系元素和化合物中去找。

### 10.3 立方晶系材料

元素和化合物是按其晶体的结构和晶格参数来分类的,标准著作如晶体数据确定<sup>[23]</sup>和 Wykobb<sup>[24]</sup>。明显地不适合目下的要求的材料,如纯金属,金属合金或含有  $O$ ,  $OH$ ,  $H_2O$  或  $NH_3$  的化合物可排除掉,其余的可列为下列题目分类:氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硫化物、硒化物、碲化物、砷化物、磷化物、硅化物、氮化物、碳化物和硼化物。根据表示固体相位变化的相位图的信息或不适合的熔点可更进一步排除不适合的化合物。但是必须认识到,所有可能有的立方晶系材料不像是列在上述标准文献中,那么补充的化合物的目录可以根据最近文献的探索来拟定。虽然很难保证不致略去有用的材料,却能根据上述的题目进行有关列入

化合物的文献工作研究,以便确定在它们之中寻找新材料的可能性并且指引有益的工作。

### 氟化物

在卤化物中一般来说氟化物应具有最高的强度,最低的水溶度并且在可见区的透明度。因此,不管其红外透射性能有明显的疑问(即在10.6微米时 $\text{BaF}_2$   $\beta = 0.15$ 厘米 $^{-1}$ )它们值得稍微首先考虑。大概有接近于100种化合物,大约为三元化合物,可以列在 $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ 或者钙钛矿结构中,它们具有从3.9到17.9Å晶格参数。对于大约在厚度为2.23毫米的 $\text{KNiF}_3$ 在10微米处报导其透射。因此列入氟化物中约10%的普通式 $\text{XYF}_3$ 的这些材料(其中X是一价的,而Y是二价的)对目前的用途来说不像是用的。剩下的氟化物中有60%具有式子 $\text{X}_2\text{YF}_6$ 或 $\text{XYF}_6$ 。(其中Y是四价的而X是一价的或者二价的)或 $\text{X}_3\text{YF}_6$ 。(其中X是一价的,而Y是三价的)或 $\text{XYF}_6$ 。(其中X和Y是三价的)。报导其中之一种( $\text{CS}_2\text{GeF}_6$ )的薄膜光谱,给出晶格吸收为600厘米 $^{-1}$ 和349厘米 $^{-1}$ [26],指出,在8—13微米的整个范围内大块的透射不像是有效。因此似乎是,氟化物不像在为当前应用所考虑的8—13微米范围内显示出充分有效的透射。然而充分的相位图的信息是可以用来允许少数细心选择出来的材料去在熔化中生长,以便最后确定氟化物在本文范围内看其是否有用。

### 氯化物

氯化物应具有很好的可见和红外的透明度,但是水溶解度似乎是很高并且机械强度好像是低的。如果表2的这些材料中再加上另一种氯化物,则唯一的理由是其应具有基本上不同的折射率和色散特性,或者,水溶解度较低或机械强度较高。因此应该着重在寻找一种具有低溶解度和高机械强度的氯化物。大约有50种列在晶格参数从5.2—30.9Å范围内的立方系、钙钛矿或反氟化结构的三元或四元氟化物。此外有从相位图的工作判

断的同样数目的三元化合物,其结构或是有疑问的,或是未知的。这些可以分成 $\text{XYCl}_3$  ( $X = \text{一价}, Y = \text{二价}$ )或 $\text{X}_2\text{YCl}_3$  ( $X = \text{一价}, Y = \text{二价}$ )或 $\text{X}_2\text{YCl}_4$  ( $X = \text{一价}, Y = \text{二价}$ )或 $\text{X}_3\text{YCl}_3$  ( $X = \text{一价}, Y = \text{三价}$ )。也有一些固溶体,它们可以在二元的氯化物之中形成。足够的相位图信息可用来供细心选择少数从熔化中生长的代表性的化合物。然后这些可以作为确定立方系结构、测定水溶度和硬度以便对机械强度作某种估计。例如 $\text{CsCdCl}_3$ ,它是作为立方系报导的,但是或许具有轻微变形的钙钛矿结构,发现它具有水溶度仅为 $\text{NaCl}$ 的17%。没有短的试验计划便不能估计能得到什么,但在那里的确看来似乎有希望找到具有比 $\text{NaCl}$ 或 $\text{KCl}$ 为低的溶解度或者高的机械强度。这些材料的大优点就是其可能的低成本。

### 溴化物和碘化物

大约有40或50种类似上述氯化物结构的溴化物和碘化物。但是这些据报导是红色或是橘红色的,表示与相应的氯化物有大大减少可见透明度。它们也好像是比氯化物有较大的可溶度和较弱的机械强度,那么明显地应少着重在这些。除非或者在固溶体中作为组份之一(如表2的 $\text{KCl-KBr}$ )。

### 硫化物

可以列出70或80左右种具有 $\text{NaCl}$ ,闪锌矿、尖晶石或体心立方系等结构(晶格参数在5.43—13.22Å范围)的二元和三元硫化物。其中约40种是二元的稀土元素化合物(例如 $\text{CeS}$ ,  $\text{SmS}$ 或 $\text{LaS}$ ),这些是作为具有 $\text{NaCl}$ 结构列出的,但报导其熔点是特别高( $>2000^\circ\text{C}$ )。其余的是低熔点二元或三元化合物(例如 $\text{CuCrS}_4$ ,  $\text{CoIn}_2\text{S}_4$ 和 $\text{AgSbS}_2$ ),它们之中的一些可能是难于合成,而其它的也可能比所需要为低的能级间隙。

### 硒化物

约有50种具有 $\text{NaCl}$ 、氟石、黄铁矿、 $\text{ZnS}$ 和尖晶石等结构(晶格参数在5.14—10.72Å范围内)的二元和三元的硒化合物。

其中大约一半是二元的稀土元素化合物,如 YSe, LaSe 和 EuSe, 熔点  $>1500^{\circ}\text{C}$ 。其余的硒化物是碱或强碱的稀有二元化合物或三元的,例如  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  或  $\text{Zn}_2\text{GeSe}_4$ 。在硫属物之中硫化物和硒化物提供寻找具有可见透明度的 8—13 微米红外材料的最好希望。如果这些化合物中的任何一些证明是易于处理的并且生产它们的技术问题可以解决,它们对高功率窗口的碱卤化物提供实在的替换物。

#### 碲化物

40 左右种二元和三元碲化合物可以列在 NaCl、CsCl, 二硫化铁和 ZnS 等结构之下(晶格参数在  $3.82\text{--}11.05\text{ \AA}$  范围内)。这些当中的三分之二是稀土碲化物,如 YTe, LaTe 和 CeTe, 具有熔点在  $1500\text{--}1720^{\circ}\text{C}$ 。碲化物的生长比硫化物和硒化物较简单,却很小希望有可见透明度。

#### 砷化物和磷化物

大约 30 种二元和三元的砷化物和磷化合物可以基本上列在 NaCl 结构中(晶格参数在  $4.77\text{--}11.87\text{ \AA}$  范围内)。因明显的蒸汽压力问题,这些二元材料中没有什么引人注意的,但是,如果能级间隙是足够大的话,一种三元材料  $\text{In}_3\text{SeAs}$  可值得研究。

#### 硅化物,氮化物、硼化物和碳化物

大约 30 种晶格参数在  $3.00\text{--}10.81\text{ \AA}$  范围内的二元硅化物和氮化物。这些材料有高的熔点并且用蒸汽生长技术生产较好。可以列出 40 左右种晶格参数在  $3.62\text{--}8.54\text{ \AA}$  范围内的硼化物和碳化物,但是这些甚至更耐熔,因此呈现巨大的合成问题。

### 10.4 结 论

从上述可见是有三种化合物,可能找到一种至少具有一些表 2(b) 所列特性的新材料。按照技术上的困难程度和大概因此而需要的成本去排列,它们是:

(1) 氯化物, 溴化物或碘化物材料。

(2) 硅化物, 氮化物, 硼化物或碳化物材料。

(3) 硅化物、氮化物、硼化物或碳化物材料。

从初期文献综述来看,不可能规定应该遵循何种途径往来找到实际的化合物,然而一般说氯化物和硒化物是提供新材料的最好希望。在更进一步阐明情况时可采用关于这些化合物中的某些有限的试验工作计划。上述的第三类化合物可能用作现有 8—13 微米材料的硬涂层并且在这里试验探索的计划也是有很大意义。低功率带宽系统的含意是,氯化物的途径本质上可能产生一种比锗或硒化物玻璃价廉的材料但有较次的化学和热—机械特性。硫属化合物可能产生一种具有相当于锗的化学和热—机械的特性,加上某种可见透明度,但是成本好象是高的。对高功率要求来说,卤化物和硫化物的路线都值得探究,以便确定比目前惯用的 KCl 或是 ZnSe 的更合适的材料能否可以找到。

### 参 考 文 献

1. Dimmock J.O., J. Electron Mat., 1, 255(1972).
2. Ballard, S.S., K.A. McCarthy, W. L. Wolf, Optical Materials for Infrared Instrumentation. Z389-11-5. University of Michigan(1959).
3. Special, I.R., Cahier No.3, Acta Electronica 6, 1962.
4. Williams, C.S., Appl. Opt. 6, 1383 (1967).
5. Hilton, A.R., J. Electron. Mat. 2, 211 (1973).
6. Kittel, C., Solid-State Physics, Wiley, New York. (1956).
7. High Power Infrared Laser Windows. Publication NMAB292 NRC Washington D.C. July(1972).
8. Posen, H.A. Armington and J. Bruce, AFCRL-72-0434 July 1972 Physical Sciences Research Papers NO.505

- Project 5620.
9. Bloembergen, N., Appl.Opt.12.661 (1973).
  10. Glass, A.J.and A.H.Guenther, Appl.Opt.12.637(1973).
  11. Milek, J.T., Data Sources 10.6 $\mu$ m Laser Window Materials Dec 1970 E81CT7301 908.
  12. Rich, T.C.and D.A.Pinnow, Appl. Phys.Letts20,264(1972).
  13. Optical Evaluaion of CO<sub>2</sub> Laser Window Materials at AFCRL 72-040-4, Juue(1972).
  14. Hilton, A.R.and C.E.Jones, Appl. Opt.6, 1513(1967).
  15. Chin, G.Y.L.G.Van Uitert, M.L. Green and G. Zydzik, Scripta Metall. 6, 475(1972).
  16. Young, P.A., Thin Solid Films 6, 423(1970).
  17. Jenkins, A.D.(Ed), Polymer Science Vol.1, North Holland, Amsterdam (1972).
  18. Rawson, H., Inorganic Glass Forming Systems, Academic Press, New York(1967).
  19. Hiltou, A.R., C.E.Jones and M. Bran, Phys. Chem. Glasses 7, 105 (1966).
  20. Hilton, A.R and C.E.Jones Phys. Glasser 7, 112(1966).
  21. Hilton, A.R.and C.E.Jones.Phys. Chem.Glasses 7, 116(1966).
  22. Savage, J.A.and S.Nielsen, Infrared Phys.5, 196(1965).
  23. Crystal Data Determinaion Tables, American Crystallographic Association(1963).
  24. Wyckoff, R.W.G.2nd Ed, Crystal Structures, Interscience, New York (1964).
  25. Young, E. F. and C.H.Perry, J. Appl.Phys.38, 4616(1967).
  26. Bown, D.H.K.R.Dixon, C.M.Livingston, R. H. Nutall and D.W.A. Sharp, J.Chem, Soc, (A)100(1967).

译自“*Infrared Physics*”vol.14, No 2  
1974, p.85.