

# 红外高辐射材料的辐射特性及辐射机制

王宝明 苏大昭 张光寅

(南开大学物理系)

**摘要**——本文从光谱学角度总结一些常用红外高辐射材料的辐射光谱特性,并探讨其辐射机制。认为,由于剩余反射带对辐射的阻抑作用,以及极性振动的非谐效应,这些材料强辐射带并非对应于基本振动的强吸收带,而对应于中等吸收强度的二声子组合吸收带(有的还包括三、四等多声子组合吸收带)。指出了强辐射带的自由载流子和杂质效应。提出了探索高温辐射材料的初步设想。

## 一、材料的热辐射效率和吸收系数的关系

设辐射体是一均匀平行平板,处于空气介质中,其折射率、消光系数、吸收系数、厚度分别用  $n$ 、 $k$ 、 $\alpha$ 、 $d$  表示。考虑到辐射在板内的多次反射、吸收和透射,并把辐射表面作为光学平面(通常红外辐射涂层满足此条件),那么这一平板材料的热辐射效率  $\epsilon(\lambda, t)$  满足麦克马洪关系<sup>[1]</sup>:

$$\epsilon(\lambda, t) = \frac{[1 - R(\lambda, t)][1 - T(\lambda, t)]}{[1 - R(\lambda, t) \cdot T(\lambda, t)]}, \quad (1)$$

这里  $R(\lambda, t)$  表示表面反射率:

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

$T(\lambda, t)$  表示内透射(不包括界面影响)的垂直透射率:

$$T(\lambda, t) = e^{-\alpha d}. \quad (3)$$

由式(2)、(3), 改写式(1)为:

$$\epsilon(\lambda, t) = \frac{[1 - R(\lambda, t)][1 - e^{-\alpha d}]}{1 - R(\lambda, t) \cdot e^{-\alpha d}}, \quad (4)$$

其中  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ 。  $\epsilon$  随吸收系数  $\alpha$  和厚度  $d$  的变化关系如图 1 所示。根据  $\alpha$  的大小, 可以把曲线分为三个区域:

1. 弱吸收区, 这时  $\alpha d \ll 1$ , 式(4)可简化为:

$$\epsilon(\lambda, t) \approx (1 - e^{-\alpha d}) \approx \alpha d, \quad (5)$$

此时,  $\epsilon(\lambda, t)$  较小, 它线性地依赖于吸收系数  $\alpha$ 。

本文 1981 年 11 月 9 日收到。修改稿 1982 年 5 月 28 日收到。

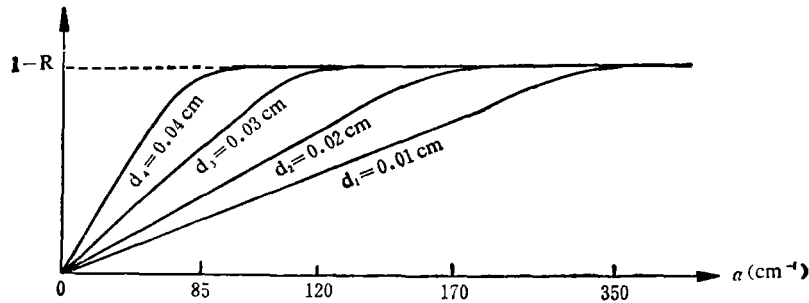


图1 不同厚度辐射材料板热辐射效率对吸收系数的关系

2. 中等强度吸收区, 这时  $\alpha$  约为  $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  量级, 且  $(\alpha d)^2 \gg 1$ ,  $k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \ll 1$ , 于是式(4)可简化为:

$$\epsilon(\lambda, t) \approx 1 - R(\lambda, t) = 1 - \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx \frac{4n}{(n+1)^2}, \quad (6)$$

此时  $\epsilon(\lambda, t)$  值较大, 并趋向于饱和值  $1 - R(\lambda, t)$ 。一般辐射材料涂层厚度为  $0.01 \sim 0.04 \text{ cm}$ , 当吸收系数为  $150 \text{ cm}^{-1}$  时,  $\epsilon(\lambda, t)$  基本饱和。

3. 强吸收区, 即  $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。这种情况下,  $\alpha d \gg 1$ ,  $k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \geq 1$ 。式(4)可简化为:

$$\epsilon(\lambda, t) = 1 - R(\lambda, t) = 1 - \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (7)$$

上式表明,  $\epsilon(\lambda, t)$  仍取饱和值  $1 - R(\lambda, t)$ , 但由于这时  $k$  与  $n$  在数量级上相同, 消光系数  $k$  对反射率具有不可忽视的贡献,  $R$  常具有较大值, 因而在强吸收区内, 热辐射效率  $\epsilon(\lambda, t)$  反而下降。这是大多数金属材料辐射效率低的原因。

## 二、高辐射材料红外辐射谱的一般特征

高辐射材料如 SiC、金属氧化物、硼化物、硫化物、硒化物等均存在极强的红外激活极性振动。与此相应, 在其红外光谱区存在有极强的振动吸收带。正是这种吸收性振动的存在决定着这些材料的高辐射特性。然而, 这些高辐射材料的红外辐射谱与上述吸收谱之间并不存在简单的对应关系。一般说来, 强红外辐射带总是出现在邻近强振动吸收带的短波区。

图2表示具有代表性的 ZnSe 材料的吸收、辐射及反射谱<sup>[2, 3]</sup>。

我们知道, 在红外光谱中, 对于强吸收的红外振动带总伴随出现相应的强剩余反射带(见图2中的  $\alpha$  和  $R$  曲线), 特别在强吸收带峰附近, 吸收系数甚大( $\alpha$  一般大于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), 相应地在这个吸收峰附近, 反射带的反射率  $R$  一般较大, 有的甚至接近于1, 这就极大地抑制了强吸收带峰附近波段的热辐射效率[见式(7)]。辐射带长波边的骤然下降就是由于这个缘故。

具有高热辐射效率的辐射带几乎整个地落在振动吸收带基频与其倍频之间的频率范围内。事实上, 对于这些极性振动, 由于具有极强的非谱效应, 其双频合频区的吸收系数, 一般具有  $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  数量级(见图2), 相当于中等强度吸收区。在这个区域, 剩余反射带的反射率较低, 因此有利于形成一个较平坦的强辐射带[见式(6)]。尤其在这个强辐射带的长

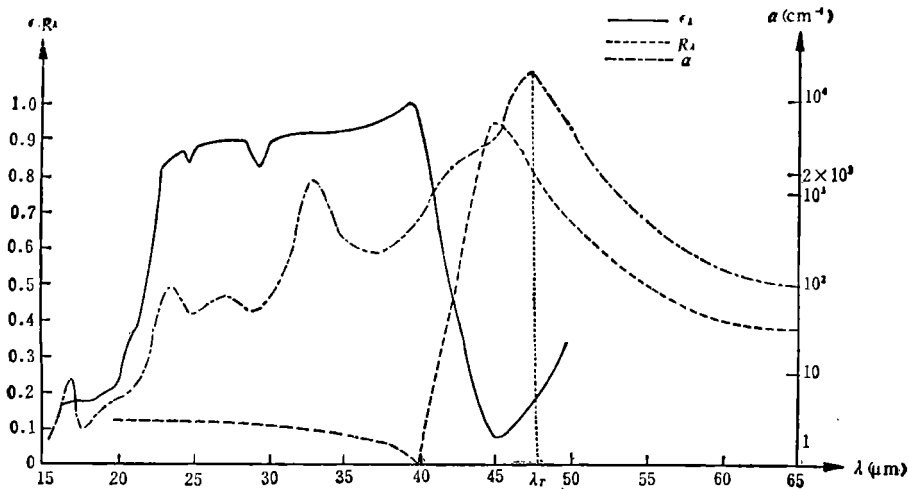


图2 ZnSe的吸收( $\alpha$ )、辐射( $\epsilon$ )及反射( $R$ )谱

波端有一个小峰,恰好对应剩余反射带的最小值。

强辐射带短波边的下降与高阶谐波振动的弱吸收(随波长减小而减弱)相关。在这种弱吸收区,可以定性用式(5)描写。

图3画出了几种高辐射材料的热辐射效率及反射率谱<sup>[4]</sup>。由图3(a)~(d)看出,辐射材料热辐射效率饱和带( $\epsilon_r$ 接近1的宽带)大致是从强共振波长延伸到短波整个二声子组合和频区域,包括部分多声子组合区域,这是多数高辐射材料辐射带的共同特点。可以说,强辐射带主要起源于该波段的二声子组合辐射。所谓二声子或多声子辐射,指辐射一个光子,同时湮灭两个或多个声子的过程,它归因于材料内晶格之间的非谐势或晶体内电偶极矩对位移的二阶、三阶或多阶项。与这种过程相应的逆过程为二声子和多声子晶格振动吸收,可在很多辐射材料的透射光谱中观察到,图(4)是 $\text{SiO}_2$ (结晶形)、和 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{SiC}$ 的透射光谱图<sup>[5]</sup>。

对照图3,  $\text{SiO}_2$ 从 $4.5\mu\text{m}$ ,  $\text{TiO}_2$ 从 $6\mu\text{m}$ ,  $\text{SiC}$ 从 $6\mu\text{m}$ 起沿长波方向进入二声子吸收区,分别对应于三种材料热辐射效率加大而进入饱和区。样品材料在辐射波段只需中等强度吸收( $\alpha$ 为 $10^2$ — $10^3\text{cm}^{-1}$ 量级),热辐射效率往往趋于或等于 $1-R$ ,达到饱和。在这两声子吸收区内,恰好反射率较小,有利于形成强辐射带。

红外辐射带的范围取决于材料的组成。根据谐振子模型,晶格振动产生吸收的波长 $\lambda \propto \sqrt{\frac{m}{F}}$ 。此处 $m$ 为振子约化质量,与其原子量有关; $F$ 为力常数,与化学键的性质有关。表1列出了几种辐射材料红外透射波段、强辐射波段与质量因子、化学键(负电性差值)之间的关系。

由表1和图3可以看出:

1. 具有相同晶格结构和相近负电性差值的辐射材料,组成元素的原子量增加(或减小)时,强辐射带短波限向长(或短)波方向偏移,如 $\text{CdS}$ 、 $\text{BN}$ 和 $\text{ZnSe}$ 。同一元素的氧化物、硫化物、硒化物辐射带短波限依次向长波方向移动。

2. 较复杂(多元)晶体结构的辐射材料,由于各自晶格振动吸收会产生几个二声子、三声子吸收带,它们连在一起,形成较宽的辐射带,如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等。

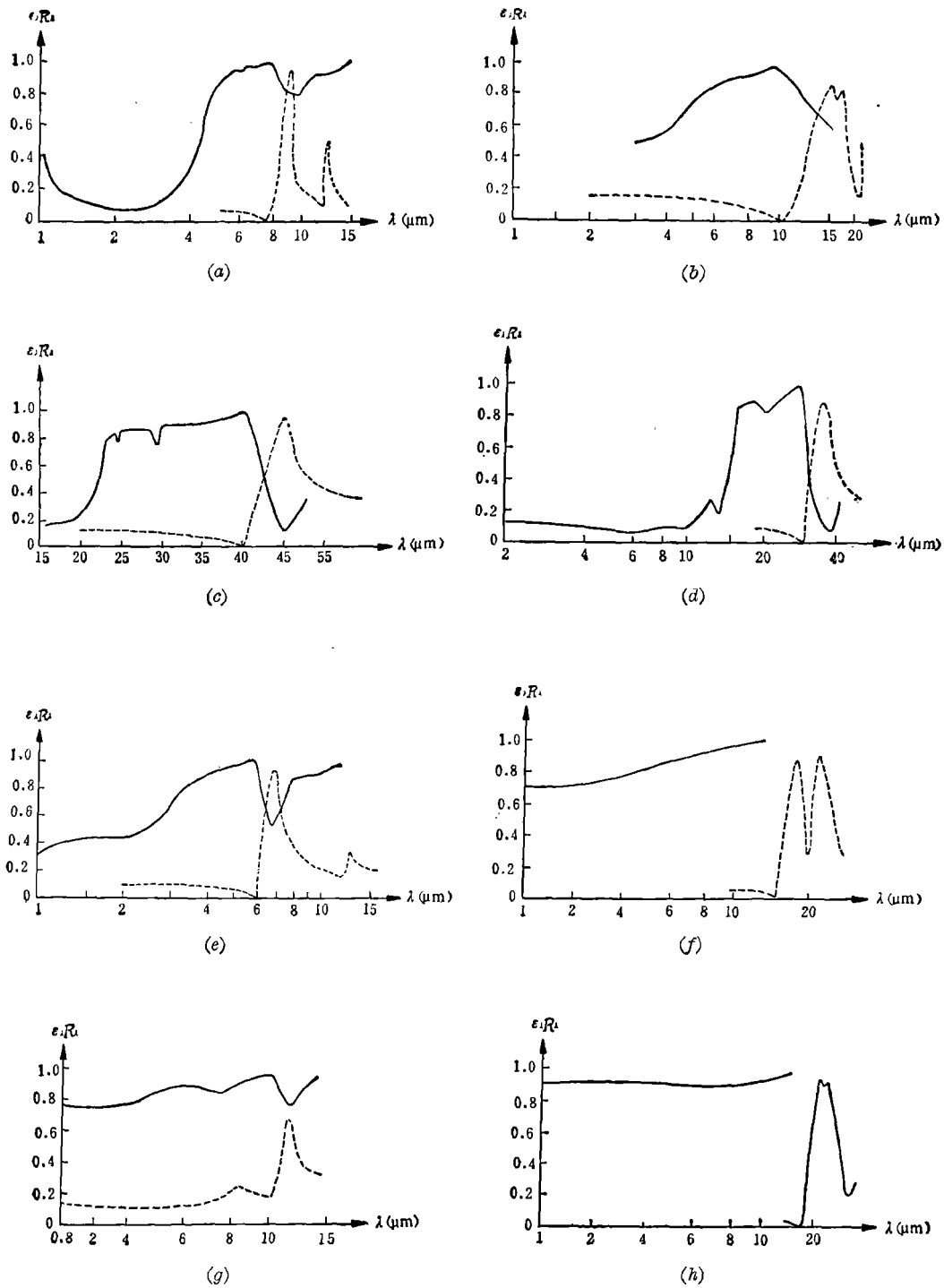


图3 几种辐射材料的热辐射效率与反射率的比较<sup>1)</sup>  
 (a) SiO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>; (c) ZnSe; (d) CdS; (e) BN; (f) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (g) SiC; (h) NiO  
 —表示  $\epsilon_\lambda$     - -表示  $R_\lambda$

1) 数据取自于不同状态的材料

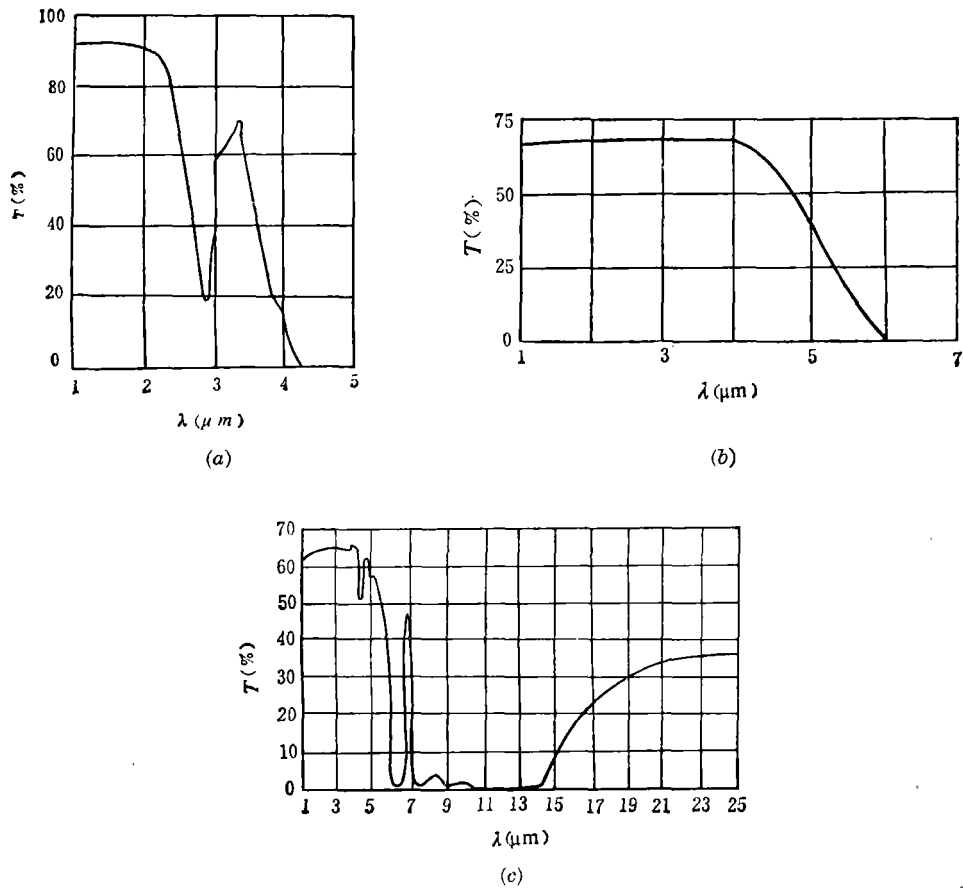


图4 几种辐射材料近红外透射光谱图

(a)  $\text{SiO}_2$  (厚 10 mm 对寻常光) (b)  $\text{TiO}_2$  (厚 6 mm) (c)  $\text{SiC}$  (厚 0.27 mm)

表1 几种辐射材料红外透射、辐射、质量因子、化学键与多声子过程的关系<sup>1)</sup>

材料名称	质量因子	负电性差值 (化学键离子性)	透射波段( $\mu\text{m}$ )	强辐射波段( $\mu\text{m}$ ) ( $\epsilon=1-R$ )	相应基频强 吸收峰( $\mu\text{m}$ )	多声子过程 (声子数)
$\text{SiO}_2$ (结晶型)	10.2	1.7	0.4—4.5	4.5—8	9, 15, 21	二
$\text{TiO}_2$	10	1.9	0.43—6	6—15	18, 26 等	二、三
$\text{ZnSe}$	35.6	0.9	0.5—20	22—40	46	二
$\text{CdS}$	24.9	1.0	0.5—18	17—31	40	二
$\text{BN}$	6	1.0	—	2—6.5	8	二、三
$\text{SiC}$	8.5	0.7	—6	6—10	13	二

1) 表中部分数据取自文献[6]

3. 强辐射波段与该材料的长波透射限相连,这是大多数辐射材料的共同特点。

4. 除少数例外,一般氧化物辐射材料红外辐射带集中在大于 $5\mu\text{m}$ 的二声子、三声子区。只有质量因子小的BN在 $2-6.5\mu\text{m}$ 之间有较强的热辐射带。

### 三、自由载流子和杂质吸收效应

SiC、NiO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 很特殊(见图3),按二声子辐射理论,它应该只在 $5-10\mu\text{m}$ 区域有强辐射,事实上,在 $1-5\mu\text{m}$ 波段,仍有较大的热辐射效率,显然有二声子辐射以外的机制在起作用。

SiC近红外波段吸收系数如图5所示<sup>[7]</sup>。由图可见,在 $1-5\mu\text{m}$ 波长范围内,吸收系数近似正比于波长平方,并随自由载流子和杂质浓度增加而增大。这表明, $1-5\mu\text{m}$ 波段的吸收,主要来自自由载流子的带内跃迁或电子从杂质能级到导带的直接跃迁<sup>[8]</sup>。由图5看出,这一波段吸收系数数量级达 $10^3\text{cm}^{-1}$ 。正是这种吸收使SiC的热辐射效率接近饱和。长于 $5-6\mu\text{m}$ 波长的吸收,对自由载流子和杂质浓度不敏感,表明 $5-10\mu\text{m}$ 波段的吸收主要归因于二声子组合吸收过程。这样,自由载流子、杂质辐射带与二声子组合辐射带连在一起,从零点几微米直到10微米左右形成一片很宽的强辐射带。

除SiC外,其他辐射材料NiO、CoO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等宽辐射带也起因于同样的机理。

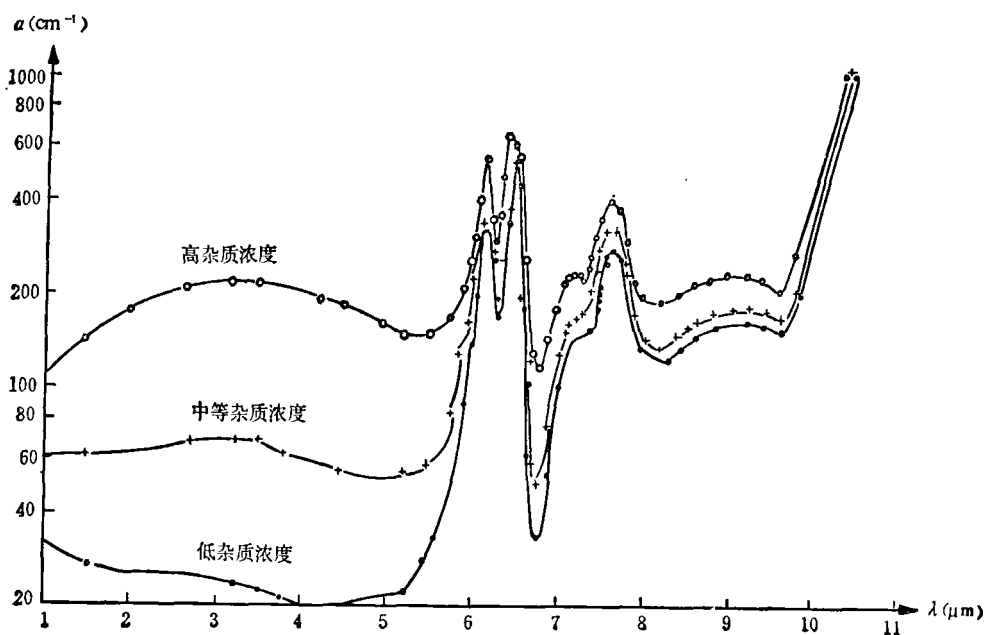


图5 SiC近红外波段吸收系数

### 四、关于高温辐射材料的探索

利用纯的或较纯的各种氧化物、硫化物、硒化物等的二声子辐射特性,基本上可以满足中低温条件下使用的红外辐射材料的要求。然而当前高温条件下( $600^\circ\text{C}$ 以上)应用的高效

辐射材料仍有待进一步开发<sup>[9,10]</sup>。这是因为目前使用的绝大多数红外辐射材料的辐射特性主要归因于二声子辐射机制,受其限制,红外辐射带均位于 $5\mu\text{m}$ 以远的光谱区(除个别例外)。而高温条件下使用时,由于黑体(或灰体)辐射峰已移至 $2\text{--}5\mu\text{m}$ 的区域,因而特别要求辐射材料在这个区域有较高的光谱热辐射效率。

为高温应用目的,对于纯材料来说,可选择的对象为数甚少。 $\text{BN}$ 是目前几乎唯一较好的可选择对象。由于这一化合物的约化质量小,使得它的光谱热辐射带主要落在 $3\text{--}6.5\mu\text{m}$ 的光谱区域[见图3(e)]。但 $\text{BN}$ 的制备工艺要求高,必须简化制备工艺,才有推广价值。

仅仅利用各种纯材料的简单混合,难以摆脱二声子辐射机制的限制,欲解决高温辐射材料的开发问题,看来有必要寻求新的途径。利用自由载流子的辐射效应是一个值得探索的方向。事实上,正如第三节所述,通常使用的 $\text{SiC}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等辐射材料在某种程度上已利用了这种辐射效应,但仍需进一步研究,以提高它们在 $2\text{--}5\mu\text{m}$ 光谱区的热辐射效率。

以石英玻璃为基质并适当掺杂的材料已表现了较好的高温热辐射特性<sup>[11]</sup>,这里主要通过掺入少量的轻元素的氧化物成分,使其辐射带向短波方向移动至 $3.5\mu\text{m}$ 附近,以改善其高温辐射特性。

最近日本报道,掺 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂质的高密度 $\beta$ -锂辉石陶瓷系列在 $2\text{--}4\mu\text{m}$ 区域具有极高的热辐射效率,是一种很有希望的高温辐射材料<sup>[12]</sup>。虽然其详细机理目前仍不清楚,但和氧化铁杂质的作用是分不开的。

总之,高温辐射材料的开发还处于极不成熟的阶段,但较有成效的一些工作都已表明,材料的高温辐射特性与材料的掺杂性能相联系。正如我们所分析的,要达到高的热辐射效率,并不要求材料一定具有强的吸收特性。实际上,具有中等吸收特性即够了。因此,与掺杂相联系的吸收过程足可以造成材料的强辐射特性。所以,利用杂质的辐射特性是可行。为了更好地开发高温辐射材料,今后要特别加强各种掺杂材料热辐射特性的研究。

## 参 考 文 献

- [1] McMahon H. O., *J. Opt. Soc. Amer.* **40**(1950), 376.
- [2] Touloukian Y. S., DeWitt D. P., *Thermal Radiative Properties, Nonmetallic Solids*, **8**(1972), 1114, 1113.
- [3] Aven M., Marple D. T. F., and Segall B., *J. Appl. Phys., Suppl.*, **32**(1961), 10: 2263.
- [4] 同[2](a)372, 374, (b)458, 473, (c)1114, 1118, (d)1184, 1190, (e)1043, 1048, (f)281, 283, (g)799, 803, (h)838, 341.
- [5] 北京玻璃研究所技术情报组译,红外光学材料手册,国外红外与激光技术编辑组,1973, (a)155, (b)180, (c)252.
- [6] Black P. W., Wales J., *Infrared Phys.*, **8**(1968), 3: 209—222.
- [7] Kleircman D. A., Spitzer W. G. and Walsh D., *Phys. Rev.*, **113**(1959), 130.
- [8] Alsuo Imai, *J. Phys. Soc. Jap.*, **21**(1966), 12: 2610—2615.
- [9] 中国科学院金属研究所,红外烘烤技术中高辐射率涂层的研究(科学技术成果报告 No. 0180),科学技术文献出版社,1980,15.
- [10] 张德欣等,激光与红外,1981,9: 71.
- [11] McMahon Howard. O., *J. Am. Cer. Soc.*, **34**(1951), 3: 91.
- [12] 山本等,窯業协会誌, **89**(1981), No. 2.

# PROPERTIES AND MECHANISMS OF INFRARED RADIATION OF HIGH EMITTANCE MATERIALS

WANG BAOMING, SU DAZHAO, ZHANG GUANGYIN  
*(Department of Physics, Nankai University)*

## ABSTRACT

From the viewpoint of spectroscopy, the spectral radiation properties of some commonly used high emittance materials are summarized, and their radiation mechanisms discussed. It is held that, owing to the restraint effect of the reststrahlen reflection band upon radiation, and the anharmonicity of polarization vibration, the strong radiation bands of these materials correspond to the combined two-phonon (sometimes three-or four-or more phonons) absorption band with medium absorption coefficient, rather than the strong absorption band of basic vibration. The effects of free carriers and impurities on the strong radiation bands are pointed out. Some ideas of choosing and utilizing the high-temperature radiation materials are proposed.