

文章编号: 1000-324X(2003)02-0295-06

玻璃 GRIN 光学元件光学性质计算模型的适用性

郝寅雷

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130022)

摘 要: 建立在均匀、无应力状态基础上的玻璃性质计算模型, 在用于离子交换法制备的 GRIN 光学元件的折射率变化值 (ΔN) 计算时与实验结果有一定的偏差. 本文对 HSD(Higgins, Sun 和 Davis) 模型和干福焱模型进行了比较, 结果表明, 干福焱模型用于低应力光学元件的计算时计算结果与实验值偏差较小, 但对高应力 GRIN 光学元件的 ΔN 计算偏差很大; HSD 模型在计算过程中分别考虑了玻璃组分的极化率因素和体积因素对其折射率的影响, 在用于高应力 GRIN 光学元件 ΔN 计算时具有更强的适用性.

关 键 词: 梯度折射率; 离子交换; 玻璃; 模型

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

梯度折射率 (GRIN) 光学元件, 如 GRIN 微透镜 (或微透镜阵列) 和光波导, 可以用于光通讯系统^[1]、复印机和传真机等办公设备的成像系统^[2], CD 机的拾光镜^[3], 以及医用内窥镜的成像和传像系统^[4~6]. 与传统的均质光学元件不同, 这类光学元件依靠其内部折射率的梯度分布特征, 在光学系统中实现一定的功能. 这种光学元件的加工简单, 且使用它的光学系统具有结构紧凑、性能稳定、成本低廉等优良特性.

离子交换法是制作 GRIN 光学元件最常用的方法. 在 GRIN 光学元件的设计和制备过程中, 为了避免大量繁杂的实验摸索, 根据玻璃的组成计算其性能 (主要是光学性能) 十分重要, 这种计算通常在半经验模型的基础上进行.

本文将就现有的玻璃性质计算模型用于 GRIN 光学元件性能计算的适用性进行研究. 在 GRIN 光学元件的设计过程及制备过程中, 离子交换引起的折射率变化是一个最重要的参数, 因此, 在本文的比较过程中, 选用该参数作为比较参数.

2 现有的玻璃光学性质计算模型

为了适应玻璃工业发展的要求, 很早以前人们就尝试根据玻璃成分计算其有关各项性质. 从十九世纪末 Winkelman 与 Schott 在加和法基础上提出玻璃性能计算公式, 研究者们就开始了对玻璃性质 (尤其是光学常数) 计算方法的研究. 在随后的几十年中, 人们提出了多种玻璃性质计算模型, 有代表性的有以下几种:

1. Gilard 与 Dubrul^[7] 模型. 该模型采用了抛物线公式, 以降低玻璃性能计算的误差.

收稿日期: 2002-02-04, 收到修改稿日期: 2002-04-08

作者简介: 郝寅雷 (1974-), 男, 博士后. E-mail: haoyinlei@sina.com

2. HSD 模型^[7,8]. 该模型用离子浓度来表示玻璃成分, 通过克原子氧的体积来计算玻璃性质. HSD 模型在玻璃光学性能的计算中对折射率的两个最重要的影响因素——玻璃组分的极化率和体积分别进行了计算.

3. Демкина 模型^[7]. Демкина 在玻璃性能计算模型中引入了“结构系数”, 他认为, 引入结构系数后, 玻璃性能的计算将符合加和规则.

4. Appen 模型^[7]. Appen 在总结大量文献资料的基础上, 按照加和原则计算了几种在玻璃性质中表现较稳定的氧化物部分性质, 同时使用微差法计算了氧化物的部分性质.

5. 干福熹模型^[7]. 干福熹对上述四种模型进行了比较研究, 在简单加和法的基础上, 对玻璃性质的计算系数进行进一步的选择和优化, 提出一套计算玻璃性能的数据. 这个模型被国内许多玻璃工厂作为玻璃配方设计和调整的重要依据.

显然, 上述每个玻璃性质计算模型都存在一定的计算误差, 比如, 对于玻璃折射率的计算, 经改进的 HSD 模型的计算误差为 0.0036 RMS^[9], 而干福熹对于四十余种商品光学玻璃性质计算结果表明, 平均折射率计算误差为 ± 0.0016 . 由于离子交换引起的玻璃折射率的变化值 (ΔN) 由离子交换前后玻璃折射率相减而得到, 其计算误差将更大, 当 ΔN 的绝对值较小 (比如 0.005) 时, 上述计算方法的相对误差将很大. 尽管如此, 在玻璃质 GRIN 光学元件的设计和制作过程中, 人们还是希望能寻求一种玻璃性质计算方法, 为玻璃成分设计提供指导.

3 玻璃性质计算模型用于 GRIN 光学元件光学性质计算的比较研究

上述五种模型用于玻璃光学性质的计算时, HSD 模型和 Appen 模型区别于其它模型. 它们将玻璃组份极化率和体积对折射率的影响分别计算. 下面将 HSD 模型和干福熹模型在用于 (由离子交换法制备的) GRIN 光学元件性能计算时的情况进行比较.

Fantone^[8] 在 HSD 模型的基础上, 对 GRIN 光学元件光学性能的计算方法进行了比较系统的研究, 推导出玻璃在离子交换前后折射率和色散变化值的表达式. 根据 Fantone 的推导, 离子交换进行完全时, 玻璃折射率的变化值为:

$$\Delta N_{\max} \approx \frac{\Delta R}{V_0} - \frac{[N_d(0) - 1]\Delta V}{V_0}$$

如果认为离子交换前后玻璃体积不发生变化, 则:

$$\Delta N_{\max} = \frac{\Delta R}{V_0}$$

在上式中: $N_d(0)$ 是离子交换前玻璃的折射率.

$$\Delta R = (a_{M_{in}^+} - a_{M_{out}^+})N_{M_{out}^+}$$

$$V_0 = k + \sum_i b_i + \sum_i c_i N_i$$

$$\Delta V = (c_{M_{in}^+} - c_{M_{out}^+})N_{M_{out}^+}$$

N_M^+ 表示玻璃中离子 M^+ 与氧原子的摩尔数之比. a 、 b 、 c 为与氧化物相应的常数, k 是退火常数.

根据干福熹模型, 离子交换进行完全时, 玻璃折射率的变化值为:

$$\Delta N_{\max} = n_{M_{\text{out}}^+} (e_{M_{\text{in}}^+} - e_{M_{\text{out}}^+})$$

其中 n_{M^+} 表示玻璃中离子 M^+ 对应的氧化物的摩尔分数. e 为与氧化物相应的常数.

表 1 HSD 模型和干福熹模型的比较

Table 1 Comparison between HSD model and Gan Fuxi model

	Glass No and Ingredient/mol%					
	I [10]	II [11]	III [11]	IV [11]	V [12]	VI [12]
SiO ₂	83.27	66.85	55.5	63.36	53.4	50.6
Al ₂ O ₃	1.21	0.59	—	—	4.5	4.3
TiO ₂	—	—	—	—	11.5	11.0
B ₂ O ₃	11.53	3.45	18.0	6.98	—	—
PbO	—	—	—	3.63	—	—
CaO	—	10.68	—	—	—	—
MgO	—	2.97	—	—	—	—
ZnO	—	—	8.0	—	—	—
Li ₂ O	—	—	—	—	10.3	19.5
Na ₂ O	3.99	15.4	14.0	22.21	20.3	14.6
Cs ₂ O	—	—	4.5	—	—	—
Tl ₂ O	—	—	—	3.82	—	—
Exchanging ion pair(s)	Cs ⁺ /K ⁺ Tl ⁺ /K ⁺					
	Na ⁺ /K ⁺	Na ⁺ /K ⁺			Li ⁺ /Na ⁺	Li ⁺ /Na ⁺
(M _{out} ⁺ /M _{in} ⁺)			Na ⁺ /K ⁺	Na ⁺ /K ⁺		
T _g /°C	565	550	523	435	456	455
Exchanging temperature/°C	385	400~500	400~500	400~500	370	400
Sample dimension/mm	76×76×1.5	φ1~φ1.3	φ1~φ1.3	φ1~φ1.3	φ6×15~20	φ6×15~20
Exchanging depth/mm	~0.016	≥0.5φ	≥0.5φ	≥0.5φ	≥0.5φ	≥0.5φ
Exchanging duration/h	74	100~400	100~400	100~400	150	150
ΔN _{exp}	0.0073	-0.005	-0.01	-0.05	-0.0045	-0.026
Gan Fuxi model	-0.000599	-0.00231	-0.00818	-0.034	-0.00927	-0.0176
ΔN _{cal} ^a						
HSD Case A ^b	0.00072	-0.00148	-0.0015	-0.06157	-0.0121	-0.0239
model Case B ^c	0.0104	0.0466	-0.028	-0.0823	0.0124	0.0243

a. ΔN_{cal} refers to ΔN with maximum amplitude by calculation.

b. In case A, glass changes its volume to equilibrium during ion exchanging.

c. In case B, glass keeps its volume constant during ion exchanging.

表 1 列出了文献报道的几种用于离子交换工艺的玻璃配方, 以及离子交换前后玻璃折射率变化的计算值和实验值.

从表 1 中所列几种玻璃发生离子交换时折射率的变化值与计算结果的比较, 可以看出:

(1) 玻璃 1 和玻璃 2(Na^+/K^+ 交换)

实验结果表明, 在不同的玻璃系统中, 离子交换前后玻璃折射率的变化值可能具有不同的符号, 如玻璃 1 中, $\Delta N > 0$, 而玻璃 2 中, $\Delta N < 0$.

根据干福熹的玻璃折射率计算模型, Na^+ 的折射率计算系数大于 K^+ 的折射率计算系数, 玻璃中的 Na^+ 被熔盐中的 K^+ 取代后玻璃折射率会降低, 即 $\Delta N < 0$, 因而该模型无法对 $\Delta N > 0$ 的情况进行解释.

根据 HSD 模型, 熔盐中的 K^+ 取代玻璃中的 Na^+ 时, 玻璃折射率的变化值取决于两方面的因素: 一是极化率的增大引起的玻璃折射率的上升, 二是分子体积的增大引起的玻璃折射率的下降. Fantone 的推导表明玻璃折射率的变化情况与基础玻璃折射率有关^[8]: 当折射率等于 1.518 的基础玻璃发生离子交换时, 上述两种因素相互抵消, 离子交换不会引起折射率的变化; 当基础玻璃折射率 < 1.518 时, 离子交换时极化率增大的影响占优势, 玻璃折射率增大; 当基础玻璃折射率 > 1.518 时, 离子交换时体积增大的影响占优势, 玻璃折射率减小. 因此该模型可以解释离子交换时 $\Delta N > 0$ 的情况.

对于玻璃 1 中折射率变化值, HSD 模型可以给出较好的解释. 但对于玻璃 2 中折射率变化的数值, 两种模型的计算结果与实验结果之间都有较大偏差, 可以把这种偏差归结为折射率计算系数的不精确性.

(2) 玻璃 3(Cs^+/K^+ 和 Na^+/K^+ 交换) 和玻璃 4(Ti^+/K^+ 和 Na^+/K^+ 交换).

玻璃 3 中可能发生的离子交换对有两个, Cs^+/K^+ 和 Na^+/K^+ .

根据干福熹模型, 熔盐中的 K^+ 取代玻璃中的 Cs^+ 或 Na^+ 都会使玻璃折射率降低, 计算结果表明, 当玻璃中的 Cs^+ 或 Na^+ 完全被熔盐中的 K^+ 取代时, 玻璃折射率会降低 0.00818, 与实验值比较接近.

HSD 模型对 ΔN 的计算结果与实验值之间的偏差较大, 但若在玻璃体积不变的情况下计算 ΔN 的最大可能值, 可以较好地解释 ΔN 的实验值.

玻璃 4 的情况与玻璃 3 类似.

(3) 玻璃 5 和玻璃 6(Li^+/Na^+ 交换)

对于玻璃 5, 干福熹模型和 HSD 模型的计算结果都可以满意地解释实验现象, 但对于玻璃 6, 干福熹模型的计算结果与实验值之间的偏差较大, 而 HSD 模型的计算结果更接近实验结果.

从玻璃 5 和玻璃 6 的比较可以看出, 随玻璃中浓度的增加, 离子交换在玻璃中产生的应力也更大, ΔN 的计算结果将具有更大的偏差.

4 结果和讨论

光学玻璃的折射率一方面取决于其自身的化学组成, 另一方面与其热历史也有密不可分的关系. 后者主要体现于玻璃中存在与热历史相应的结构状态和残余应力状态.

在离子交换法制备 GRIN 光学元件的过程中, 由于交换离子之间半径的差别, 玻璃将会发生体积的改变, 或在内部产生应力.

根据光学玻璃的精密退火理论, 对于一般的光学玻璃, 其退火温度上限在玻璃转变温度 T_g 附近, 而退火温度下限约低于上限温度 $80\sim 100^\circ\text{C}$, 在低于玻璃退火下限的温度对玻璃进行处理时, 玻璃不会发生结构松弛。

对表 1 中用于制作光波导的玻璃 I, 其离子交换温度低于退火温度下限, 因此离子交换过程中玻璃不会发生结构松弛和随之发生应力释放。同时, 玻璃中的离子交换深度远小于样品尺寸, 使结构松弛和应力释放过程变得更加困难。因此, 由于 K^+ 和 Na^+ 半径的失配将在玻璃中产生很高的应力。

对表 1 中用于制作微小透镜的玻璃 II ~ 玻璃 VI, 为了获得较大的交换深度, 离子交换温度都位于相应玻璃的退火温度范围, 因此伴随着离子交换过程的进行, 玻璃中也存在结构松弛现象。结构松弛过程虽然有减小玻璃中存在的应力的趋势, 但一方面玻璃内部的应力值较高, 玻璃发生离子交换的时间与结构和应力完全松弛所需时间相比较短, 另一方面此结构松弛过程与离子交换过程同时进行, 离子交换过程在玻璃中产生应力, 因而离子交换法制备的 GRIN 棒透镜内部因交换离子半径失配产生的应力难以完全消除。

传统的玻璃性质计算方法都是建立在商品光学玻璃的基础上。商品玻璃内部化学成分均匀, 无应力, 因而可以通过对玻璃各组分的性质计算系数的调整和优化得到准确度较高的玻璃性质计算模型。当玻璃中无应力或存在的应力较小时, 可以获得与实验值相近的计算结果; 但当玻璃中存在较大应力时, 这种方法的计算结果与实验值之间的偏差将很大。

HSD 模型在对玻璃折射率的计算过程中, 对玻璃组分的极化率因素和体积因素分别进行计算, GRIN 光学元件内部的应力的影响可以通过对玻璃的体积松弛情况进行考虑, 因而它用于存在内应力的玻璃折射率计算时有更大的灵活性。Miliou 等^[13] 已经证明, 如果用精确测定的离子交换过程中玻璃体积的变化值, 则使用 HSD 模型可以取得与实验值相符的结果。

5 结论

1. 离子交换后在玻璃中存在的残余应力越大, 建立在均匀、无应力状态玻璃基础上的折射率计算模型对 ΔN 的计算结果与实验值之间的偏差越大。

2. 当离子交换温度在玻璃的退火温度范围时, GRIN 光学元件在离子交换过程中玻璃结构得到部分松弛, 干福熹的折射率计算模型对玻璃折射率变化值的计算结果与实际值之间的偏差较小。但当离子交换温度低于玻璃退火温度下限, 光学元件内部存在很大的内应力, 这种模型的计算结果与实验值之间的偏差将很大。

3. HSD 模型在对玻璃折射率的计算过程中分别考虑了玻璃组分的极化率和分子体积对折射率的影响。该模型在用于玻璃折射率的计算时, 可以根据玻璃中应力松弛的情况计算折射率, 具有更大的灵活性, 因此更适合于内应力较大的 GRIN 光学元件光学性能的计算。

参考文献

- [1] Mitsuhashi Y. *Proc. SPIE*, 1999, **3666**: 246-251.
- [2] Koizumi K. *Proc. SPIE*, 1989, **1128**: 74-79.
- [3] Nishi H, Ichikawa H, Toyama M, et al. *Appl. Opt.*, 1986, **25** (19): 3340-3344.

- [4] Bally G V, Schmidthaus W, Sakowski H, *et al.* *Appl. Opt.*, 1984, **23** (11): 1725–1729.
- [5] Nishizawa K. *Appl. Opt.*, 1980, **19** (7): 1052–1055.
- [6] Atkinson L G, Moore D T, Sullo N J. *Appl. Opt.*, 1982, **21** (6): 1004–1008.
- [7] 干福熹, 等著. 光学玻璃, 科学出版社, 北京: 1964. 139–164.
- [8] Fantone S D. *Appl. Opt.*, 1983, **22** (3): 432–440.
- [9] Krishna K S R, Sharma A. *Appl. Opt.*, 1994, **33** (34): 8030–8035.
- [10] Gortych J E, Hall D J. *IEEE J. Quan. Electron.*, 1986, **22** (6): 892–895.
- [11] Stepien R, Kociszewski L, Pysz D. *Proc. SPIE.*, **2943**: 60–68.
- [12] Soodbiswas N, Sarkar S K, Basuray A. *J. Mater. Sci.*, 1998, (33): 5401–5403.
- [13] Miliou A N, Srivastawa R, Ramaswamy R V. *Appl. Opt.*, 1991, **30** (6): 674–681.

Adaptability of Glass Properties Estimating Model for GRIN Optic Elements

HAO Yin-Lei

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, CAS Changchun 130022, China)

Abstract: Glass properties estimating models based on uniform and stress free glasses encounter certain discrepancy from measured value when being used for refractive index change (ΔN) estimation in gradient index (GRIN) optic element prepared by ion exchange. A comparison was made between HSD model and Gan Fuxi model in this paper. Result shows that Gan Fuxi model generates relatively low aberration when being used to calculate in lightly stressed GRIN optic element, but becomes invalid in heavily stressed GRIN optic element; While HSD model is much more adaptive on estimating in heavily stressed GRIN optic element, for involving polarizability factor and volume factor of glass composition separately.

Key words gradient index; ion exchanging; glass; model