

光学玻璃内部折射率梯度的形成

李锡善 夏青生 蒋安民

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文在理论和实践相结合的基础上讨论了光学玻璃内部折射率梯度的形成和生产实践中有关光学的质量问题。

一、引 言

光学玻璃内部折射率梯度的存在是影响光学仪器成像质量的重要原因之一。为此,人们在光学玻璃的质量标准中规定了条纹度、应力双折射和光学均匀性等项指标。本文用折射率梯度这一概念来描述这三项指标的物理本质。折射率梯度来源于玻璃熔炼过程中所形成的化学组成不均匀和退火过程中形成的物理不均匀。

在以往的研究工作中,达纽舍夫斯基对线性退火过程中玻璃的应力形成和折射率变化进行了较系统的理论分析和计算^[1],获得了若干有实用意义的结果。关于均匀性的测量方法也有不少报导^[2~5]。但是,关于如何将玻璃的生成,线性退火理论和获得大尺寸且具有一类均匀性($\Delta n < 2 \times 10^{-6}$)的优质光学玻璃结合起来,这种系统论述比较少。因而在目前要得到大尺寸优质光学玻璃还是一件很困难的事情。本文着重于理论分析和实践结果的结合,重点讨论了如何在实践中获得大尺寸优质光学玻璃以及其中的有关物理问题。并在实验结果和理论分析一致的基础上得到了若干有意义的结果。

二、折射率梯度的形成

一般说来,光学玻璃是光学均匀性较好的一种光学材料;但其内部仍然存在着不同程度的折射率不均匀分布。这里用 ∇n 来表示折射率的变化,那么,任意两点间的折射率差可表示为:

$$\Delta n = \int_0^l \nabla n \cos(\mathbf{l}_0, \mathbf{n}_\tau) d\mathbf{l}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{l}_0 和 \mathbf{n}_τ 分别为积分方向和梯度方向的单位矢量。逐点积分,求出整个样品内部的最大折射率差值 Δn_{\max} , 即可获得玻璃均匀性优劣的评价。

玻璃熔炼过程中形成的化学组成不均匀导致以条纹形态出现的折射率不均匀分布,通常在条纹仪上用肉眼所看到的不同类型条纹所对应的折射率起伏为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 量级。计算结果表明,相应的化学组成变化约比折射率变化大一个量级。经过合理的生产工艺规程,并进行严格检验的无条纹光学玻璃的渐变化学不均匀性约为 1×10^{-6} 量级。

收稿日期: 1982年5月24日,收到修改稿日期: 1982年10月29日

对于无条纹玻璃来说,其物理不均匀往往占主导地位。物理不均匀分为结构不均匀和应力不均匀,两者均与玻璃的退火速率及退火炉内的温度分布有关。严格说来,不论在何种温度下,玻璃折射率均是温度的函数。但只有在退火区内才能发生折射率的大幅度变化。玻璃的折射率和温度(T)有如下关系:

$$d(n) = \frac{\partial n}{\partial T} dT + \frac{\partial n}{\partial \sigma} d\sigma. \quad (2)$$

式中第一项为纯温度项,第二项为应力项。

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\partial n}{\partial T} + \frac{\partial n}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dT}, \quad (3)$$

而

$$\frac{\partial n}{\partial T} = R \frac{\partial \rho}{\partial T} + \rho \frac{\partial R}{\partial T}, \quad (4)$$

式中 R 、 ρ 分别为玻璃的分子折射度和密度。

由(4)式看出,在不考虑应力的条件下,玻璃折射率随温度的变化归结为玻璃的密度和极化率随温度的变化。实际上,退火后的玻璃总会残留一定的冻结应力,并导致折射率的不均匀分布。所以,必须用(3)式来描述光学玻璃的折射率温度变化。特别对于大尺寸玻璃,应力不均匀往往是造成折射率变化的主要来源。通常用平面光弹理论来处理玻璃中的应力-应变问题(个别情况下,平面光弹理论会遇到困难)。

现在来看(3)式中的第二项所表示的折射率变化。由平面光弹理论得到^[6]

$$\left. \begin{aligned} n_x - n_0 &= c_1 \sigma_x + c_2 \sigma_y, \\ n_y - n_0 &= c_1 \sigma_y + c_2 \sigma_x, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中 n_0 是无应力时的折射率, c_1 和 c_2 为应力光学系数。整理后得

$$n_x - n_y = (c_1 - c_2) (\sigma_x - \sigma_y), \quad (6)$$

或写为

$$\delta_n = B (\sigma_x - \sigma_y). \quad (7)$$

这就是说,玻璃内部任一点上的应力双折射与通过该点垂直截面上的主应力之差成正比。若样品的厚度为 h ,则光线通过样品后的总的应力双折射光程差为:

$$\Delta P = hB (\sigma_x - \sigma_y). \quad (8)$$

当 σ_x 或 σ_y 二者之一为零时,玻璃受单向应力作用。此时,虽然产生绝对折射率变化,但是不出现应力双折射效应。所以说,不出现应力双折射不等于玻璃不受应力。这种类似情况在某些玻璃中有时是会出现的。单向应力所引起的折射率变化只能通过干涉法来进行测量。

若玻璃在退火区内的温度分布近似地呈现双曲线或抛物线型,那么可用热光系数 Q 和 P 来描述玻璃的冻结应力^[7]。

$$Q = \frac{\partial E}{2(1-\mu)} (c_1 - c_2), \quad P = \beta - \frac{\partial E}{2(1-\mu)} (c_1 + 3c_2), \quad (9)$$

或者写成

$$Q = \frac{\partial E}{2(1-\mu)} \cdot \frac{\delta n}{(\sigma_x - \sigma_y)}, \quad P = \frac{\partial n}{\partial T} - \frac{\partial E}{2(1-\mu)} \left(\frac{\partial n}{\partial \sigma_x} + 3 \frac{\partial n}{\partial \sigma_y} \right), \quad (10)$$

式中 α 、 E 、 μ 、 β 分别表示玻璃的膨胀系数、杨氏模量、泊松比及折射率的温度系数。 Q 是应力双折射大小的量度,同时也与玻璃本身的物理性质有关。 P 是纯温度效应和应力效应所

引起的绝对折射率改变的量度。

晶体的双折射特性可用分子的各向异性来解释,而玻璃是一种具有网络结构的无定形物质。那么如何从微观角度来解释玻璃的各向异性呢?诚然,各向异性不仅可以在分子中发生,也可以在比分子大得多的分子集团中出现^[8]。可以认为,应力作用下的玻璃各向异性起因于感生各向异性类分子的形成。

精密退火后的玻璃,其结构不均匀性一般可达到 $\pm 1 \times 10^{-6}$ 量级,而应力不均匀性很难达到这种程度。所以光学玻璃的物理不均匀性主要由应力双折射引起。

三、折射率不均匀性的测定结果

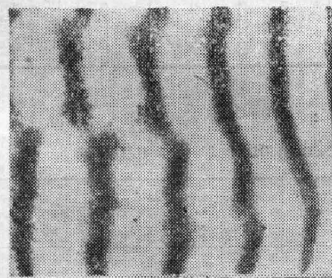
1. 化学不均匀性

用 IMS-300 型离子微区分析仪测定了玻璃条纹的化学组成变化。表 1 列出了磷酸盐激光玻璃的条纹组成变化分析结果。测定结果表明,1# 样品的条纹富集了铝,2# 样品的条纹富集了钾和钡。用显微干涉仪测得条纹的折射率变化分别为 5×10^{-4} 和 2×10^{-4} 。图 1 表示用马赫-策德尔显微干涉仪拍摄的 K_9 玻璃的条纹干涉图。大量测定结果表明,粗条纹引起的折射率梯度约为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$,而细条纹约为 10^{-5} 。

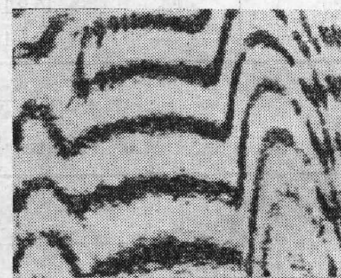
表 1 磷酸盐玻璃条纹组成分析

Table 1 Analysis of the components of striae in the phosphate glass ($N_x 21$)

相对于 $^{31}\text{P}^+$ 的 离子流强度	样品	1#		2#	
		条纹处	无条纹处	条纹处	无条纹处
元素					
$^{23}\text{Na}^+$		4.0	2.5	1.1	1.3
$^{27}\text{Al}^{+++}$		450	49	10	31
$^{39}\text{K}^+$		42	51	167	26
$^{40}\text{Ca}^{++}$		6.3	6.1	—	7.8
$^{138}\text{Ba}^{++}$		10	12	29	4.3



(a) $\Delta n_{\max} = 1.3 \times 10^{-4}$



(b) $\Delta n_{\max} = 1.1 \times 10^{-3}$

图 1 玻璃条纹处的折射率分布

Fig. 1 Refractive index at the striae in glass (K_9)

2. 第二类物理不均匀性

采用大型偏光应力仪测定了若干玻璃的第二类物理不均匀性。双折射光程差的测量误

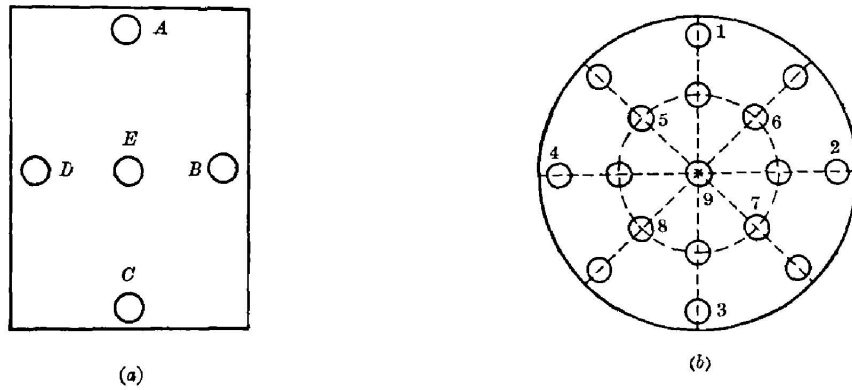


图 2 应力双折射测量点分布

Fig. 2 Distribution of the tested points for the stress birefringence measurements

差为 $\pm 1 \text{ nm}$ 。测量点分布如图 2 所示, (a) 是方样品, (b) 是圆样品, 测量结果列入表 2 和表 3。从测量结果来看, 多数样品的第二类物理不均匀性不超过 2×10^{-6} , 个别样品表现出三维应力特性, 即在正交偏光场中始终不能消光。图 3 是 Y-16 样品的应力分布实测曲线,

表 2 K_9 光学玻璃应力双折射测定结果(单位: nm/cm)

Table 2 Measuring results of stress birefringence for optical glass K_9 (unit: nm/cm)

样品编号	型号	尺寸 (cm)	A	B	C	D	E	端面
Y-1	K_9	$12 \times 9 \times 2.5$	0~1	2	1	2	1	2.5
Y-2	K_9	$14 \times 9 \times 2.5$	0~1	4	2	6	3	2.3
Y-3	K_9	$12 \times 9 \times 2.5$	1	1	2	4	1	2.3
Y-4	K_9	$12 \times 9 \times 2.5$	1	4	1	3	1	2.2
Y-5	K_9	$12 \times 9 \times 2.5$	1	1	0~1	2	0~1	2.1
Y-6	K_9	$14 \times 9 \times 2.4$	1	2	1	4	3	6.0
Y-7	K_9	$14 \times 9 \times 2.4$	0~1	4	0~1	4	1	3.3
Y-8	K_9	$14 \times 9 \times 2.4$	1	1	2	4	2	8
Y-12	K_9	$15 \times 10 \times 3.0$	0~1	1	0~1	2	0~1	2.5
Y-13	K_9	$15 \times 10 \times 3.0$	4	4	4	5	3	2.5
Y-20	K_9	$15 \times 10 \times 6.0$	0~1	5	3	5	1	2.0
Y-19	N_{330}	$30 \times 16 \times 3.2$	4	3	4	3	3	4.0

表 3 应力双折射测定结果(单位: nm/cm)

Table 3 Measuring results of the stress birefringence (unit: nm/cm)

样品编号	钨玻璃 型号	尺寸 (cm)	测 量 区									径向 (1→5)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Y-14	N_{311}	520×4	5.8	6.2	6.0	6.2	3.1	2.8	2.9	3	0.6	3
Y-15	N_{312}	520×4	4.9	5.5	5.2	6.0	2.6	2.5	2.9	3	1.0	2
Y-16	N_{312}	520×4	4.8	5.0	4.8	4.8	2.5	2.5	2.2	2.2	1.0	2
Y-17	N_{321}	515×5	2.8	2.4	1.2	2.8					1.2	3
Y-18	N_{321}	515×5	2.2	2.7	2.5	2.4					1.4	4

其形状近似抛物线。(a)是 $\delta n-R$ 曲线(1, 2 互相垂直方向), (b)是 $\Delta n-R$ 曲线(1, 2, 3 不同方向)。这与玻璃在退火炉中的温度分布相似。中心一点的应力双折射不为零, 说明玻璃中的温度分布并非径向对称。

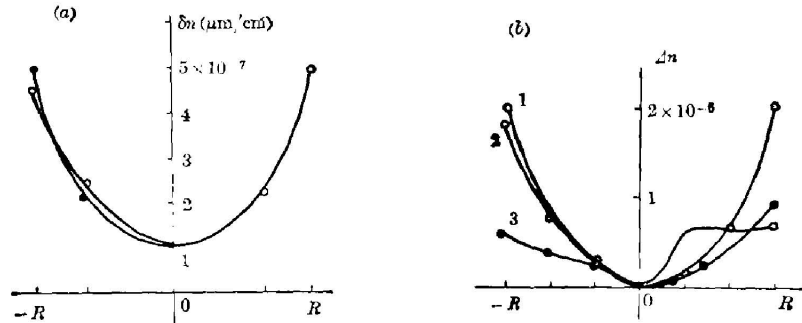


图3 样品 Y-16 的应力和折射率径向分布 ($\phi 200 \times 40$ mm)

Fig. 3 Radial distribution of stress and refractive index for the sample Y-16

3. 总的光学不均匀性

用 LH-300 型激光全息干涉仪, 激光平面干涉仪和星点仪测定了 20 块样品的总的光学不均匀性。表 4 列出了全部测量结果, 包括条纹区的最大折射率梯度, 条纹度, 应力双折射和均匀性类别, 以及每种不均匀性所占的大致比例。对所测量的多数商品光学玻璃来说,

表 4 均匀性测定结果

Table 4 Measuring results of homogeneity

样品	$\Delta n_{\max} (10^{-6})$	条纹等级	应力等级	均匀性类别	各种不均所占百分比(%)		
					$\Delta n_{\text{光学}}$	$\Delta n_{\text{结构}}$	$\Delta n_{\text{应力}}$
Y-1	200	三面有条纹	2	等外	>0.90	—	—
Y-2	700	三面有条纹	2	等外	>0.90	—	—
Y-3	100	三面有条纹	2	等外	>0.90	—	—
Y-4	100	三面有条纹	2	等外	>0.90	—	—
Y-5	300	三面有条纹	2	等外	>0.90	—	—
Y-6	60	1C	3	等外	>0.90	—	—
Y-7	600	三面有条纹	3	等外	>0.90	—	—
Y-8	300	1C	3	等外	>0.90	—	—
Y-9	80	1C	2	等外	>0.90	—	—
Y-10	5	1A	3	2	0.30	0.20	0.50
Y-11	1.5	1A	2	1	0.30	0.30	0.40
Y-12	4	1A	2	2	0.30	0.20	0.50
Y-13	200	三面有条纹	2	等外	>0.90	—	—
Y-14	3	1A	2	2	0.30	0.20	0.50
Y-15	2.5	1A	1	2	0.30	0.30	0.40
Y-16	2	1A	1	1	0.30	0.30	0.40
Y-17	4	1A	2	2	0.30	0.20	0.50
Y-18	4	1A	2	2	0.30	0.20	0.50
Y-19	3.5	1A	2	2	0.30	0.30	0.40
Y-20	200	三面有条纹	2	等外	0.90	—	—

* 所有 K₉ 玻璃均为标称 1A 级的商品光学玻璃

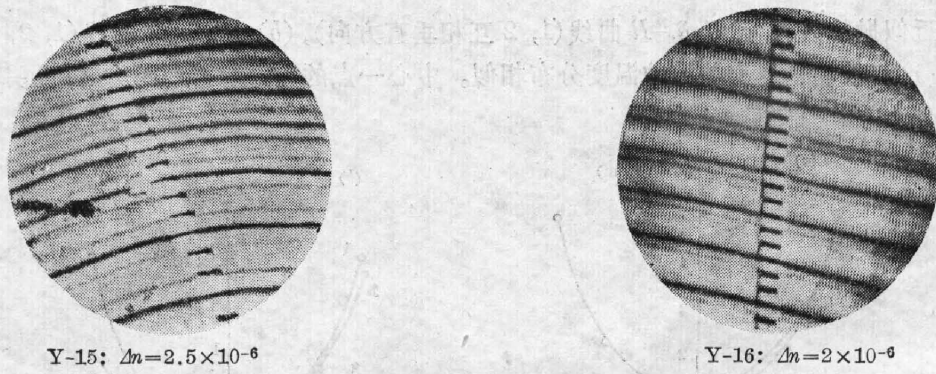


图 4 全息干涉图

Fig. 4 Holographic interference patterns

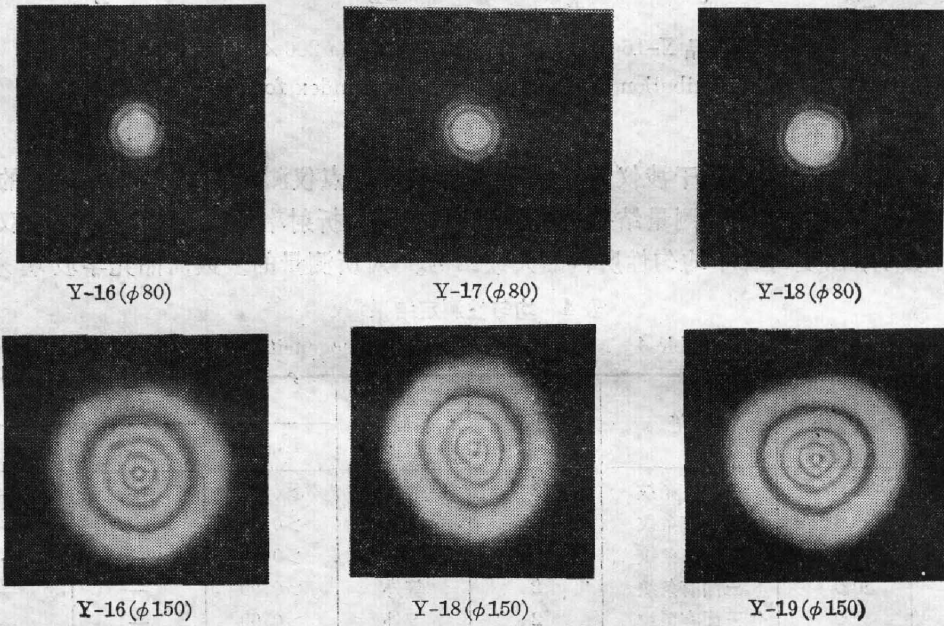


图 5 星点衍射图样

Fig. 5 Pin-hole diffraction patterns

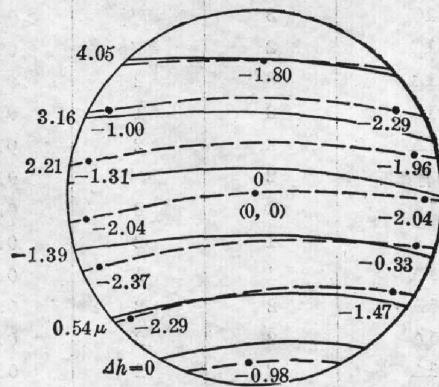


图 6 样品 Y-15 的折射率分布, $\phi 200 \times 40 \text{ mm} (\Delta n \times 10^{-6})$

Fig. 6 Refractive index distribution for the sample Y-15, $\phi 200 \times 40 \text{ mm} (\Delta n \times 10^{-6})$

细条纹的存在是造成光学均匀性不良的主要因素。图 4 是两块样品的全息干涉图, 其均匀性接近一类。图 5 是表征波前畸变的星点图。星点图和全息图的测量结果一致。图 6 为由全息干涉图逐点计算出的折射率分布图, 图中实线是等厚线, 虚线是透射条纹。计算公式是

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2h} [m_r - n(m_r - m_t)],$$

式中 m_r 和 m_t 分别为反射干涉条纹和透射干涉条纹的干涉级次。

四、讨 论

1. 从大量商品光学玻璃的测量结果来看, 以条纹形态出现的化学不均匀性往往是造成折射率分布不均匀的主要原因, 其最大折射率梯度一般在 10^{-5} 以上。由条纹引起的波面畸变在光学上几乎无法补偿, 因而对光学仪器的成像质量带来很大影响。所以在三个方向上检验无条纹是获得一类光学均匀性 ($\Delta n < 2 \times 10^{-6}$) 的必要条件。

2. 三个方向无条纹光学玻璃的化学不均匀性一般为 1×10^{-6} 量级, 而其总的化学不均匀性往往大大超过此值。这时物理不均匀性起主要作用。

由于退火过程中玻璃内部温度梯度的存在, 导致不同部位玻璃的内能不同, 经过退火的玻璃在不同程度上冻结了结构差异, 如密度和离子键角等, 从而形成平衡折射率的起伏, 通常把此类不均匀性称为结构转化不均匀。在精密退火条件下, 结构不均匀性可控制在 1×10^{-6} 以内。由此看来, 化学不均匀和结构不均匀都能够控制在 1×10^{-6} 以内, 因而造成折射率大幅度起伏的第三个原因是玻璃中的冻结应力, 此种应力的大小与退火速率、炉内温度分布以及玻璃的体积等因素有关。

从我们的测量结果来看: 均匀性 $\Delta n < 2 \times 10^{-6}$ 时, 化学、结构和应力三种不均匀性所占比例大致相当; 当 $\Delta n < 5 \times 10^{-6}$ 时, 应力不均匀经常占较大比例, 当 $\Delta n < 1 \times 10^{-5}$ 时, 细条纹往往起主要作用, 当 $\Delta n > 1 \times 10^{-5}$ 时, 多数情况下有粗条纹存在。有时也会出现个别反常情况。

3. 当一束理想平面波在不均匀介质中传播时, 由介质不均匀性所引起的波面畸变为: $\omega = \frac{\Delta n \cdot h}{\lambda}$ 。对直径 300 mm, 最大折射率变化 $\Delta n = 2 \times 10^{-6}$, 厚度 $h = 40$ mm 的 K_9 玻璃, 若 $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$, 那么最大波面畸变量为 0.13。此值优于 Rayleigh $\lambda/4$ 判据。此类玻璃可用于精密光学仪器制造, 对于一般光学仪器, 均匀性要求可适当低一些。

对于直径 50 mm, 长 450 mm 的激光玻璃来说, 2×10^{-6} 的折射率差所引起的波程差为 0.9 个波长 ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$)。所以此种玻璃的均匀性要求不宜降低。

4. 除条纹之外, 折射率的变化一般是渐变的。在确定折射率的分布之后, 可用光学修磨法或插入元件法进行光程补偿。在光学加工中有时并不直接测定材料的折射率分布, 而是按照星点的规则程度进行修补。

5. 对阵列光学元件, 不但要求每个元件的波面畸变的大小相等, 而且要同相位。对于应力不均匀性来说, 有时应力双折射为零 ($Q = 0$), 而绝对折射率变化不一定为零 ($P \neq 0$)。所

以,有时两个元件的波面畸变一样,但不一定同相位。在选用玻璃的列阵元件时,应注意这一点。

参 考 文 献

- [1] Е. Э. Ланюшевский; «Основы Пилейного Отжига Оптического Стекла», (Обorongиз, 1959), 42.
- [2] L. W. Tilton; *J. Res. NBS.*, 1949, **42**, No. 2 (Mar), 279.
- [3] J. B. Saunders; *J. Res. NBS.*, 1969, **73c**, No. (Jan), 1.
- [4] F. W. Rosberry; *Appl. Opt.*, 1966, **5**, No. 6 (Jun), 961.
- [5] 李锡善等;《激光》,1979, **6**, No. 6 (Jun), 38.
- [6] E. G. Coker; «*A Treatise on Photoelasticity*», (Cambridge at The University Pr. 1957), 193.
- [7] Ю. А. Аманцев; *Ж. И. С.*, 1970, **12**, № 4, 688.
- [8] M. Born; «*Principles of Optics*», (Pergamon Pr. 1957), 435.

Formation of refractive index gradient in optical glass

LI XISHAN XIA QINGSHENG AND JIANG ANMIN

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 24 May 1982, revised 29 October 1982)

Abstract

Based on the combination of theory and practice, this paper discusses the formation of refractive index gradient in optical glass and related questions of optical quality in the production processes.