

含银偏振玻璃的制备及光学性能*

杜金成 林文辉 赵修建

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

刘 文 方罗珍

(武汉邮电科学院固体器件研究所, 武汉 430074)

摘 要 研究了拉伸还原法制备含银 $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系统偏振玻璃的工艺, 制得了工作波段在 600~1400 nm、透光率 90%、消光比 162·1 的玻璃偏振片, 着重探讨了拉伸比对偏光性能的影响, 并对偏振机理作出了解释。

关键词 $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系统, 偏振玻璃, 银粒子, 偏光性能。

1 引 言

偏振光在光电子技术和通讯事业中有着广泛的应用, 对具有优异光学性能、良好的稳定性和可加工性的偏光材料提出了迫切的要求。玻璃本身为各向同性, 不具有偏光性能, Stooky 等人于 1968 年首次发现经特殊处理的微晶玻璃中具有偏光性能^[1], 引起了人们的极大兴趣。所谓偏振玻璃是将长粒状的金属胶粒以同一取向分散于玻璃基体中, 从而使其具有偏光性能的一种玻璃基复合材料。产生偏振的原因是长粒状金属胶粒表面电子共振吸收, 使金属胶粒本征吸收带产生分裂的结果^[1, 2]。与其它类型的偏振片相比, 偏振玻璃具有很高的消光比、很广的收光角、很好的耐热性和化稳性、容易切割等优点, 高消光比偏振玻璃的发展对目前处于研究阶段的相干光通讯起着举足轻重的作用^[2]。本文研究拉伸还原法制备含有银胶粒的偏振玻璃的工艺, 着重研究拉伸工艺对偏光性能的影响, 并对偏光机理进行了初步的探讨。

2 偏振玻璃的制备

在玻璃基体中产生长粒状定向排列的金属银颗粒是制备含银偏振玻璃的关键。为制备出长粒状银胶粒取向排列的偏振玻璃片, 在含银弱分相 $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃基体中, 通过热处理析出卤化银微晶, 在玻璃的软化温度附近拉伸玻璃基体, 使卤化银晶粒呈长粒状定向排列, 再通过氢气气氛下加压还原处理, 使卤化银还原为长粒状银颗粒。在制备过程中基础玻璃成分的选择和调整、析晶热处理温度、拉伸温度和拉力、还原温度和压力都是影响偏振

* 材料复合新技术国家重点实验室开放基金资助项目。

收稿日期: 1997-06-23; 收到修改稿日期: 1998-03-30

性能的重要因素。

1) 基础玻璃的熔制。为了有利于卤化银微晶的析出,同时使玻璃具有良好的透光性和稳定性,以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统的弱分相区为基础成分,引入 Al_2O_3 抑制玻璃的强烈分相。由于卤化银的熔点在 450°C 左右,调整玻璃组分使玻璃的转变点、退火点和软化点在合适的温度范围,以利于析晶处理和拉伸操作。金属银在玻璃熔制过程中容易析出,并会使玻璃着色,为抑制金属银的析出,除了控制其引入量外,加入微量的氧化剂 CeO_2 可起到很好的作用,它在近红外没有吸收峰。根据以上分析和实验得到了含银偏振玻璃的基本成分,如表 1^[3, 4]。表中的 B_2O_3 以 H_3BO_3 引入, R_2O 以 $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3)$ 引入, Ag 以 AgNO_3 引入, X (卤素)以 $(\text{NaCl} + \text{NaBr})$ 引入。

Table 1. Content of the glass gradients

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	R_2O	Ag	$\text{X}(\text{halogen})$	CeO_2
mass fraction	0.5800	0.1830	0.0900	0.1400	0.0022	0.0038	0.0010

根据表 1 中成分,称取 70 克玻璃液的配合料,在 $1350\sim 1450^\circ\text{C}$ 下熔融,将经过澄清、均化所得到的玻璃液浇铸成约为 $160\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的扁长状玻璃条,随后退火 3 h。

经膨胀系数测试,该组分玻璃的转变温度为 484°C ,软化温度为 539°C 。

2) 热处理。为了在玻璃基体中析出一定大小的卤化银微晶,将退火后的玻璃置于马弗炉中,在 $T_g\sim (T_f + 50^\circ\text{C})$ 的某一温度下处理 1~ 2 h,其中 T_g 为玻璃转变温度, T_f 为软化温度。

3) 玻璃的拉伸。拉伸处理使卤化银颗粒在玻璃的软化温度附近拉伸为长粒状。经热处理的玻璃片置于拉伸炉中,上端固定,在 $T_g\sim T_f$ 的某一温度下保温 10~ 15 min,让玻璃均匀受热,然后向下施加外力,将玻璃原片拉伸成宽 1~ 2 mm、厚 0.2~ 0.5 mm 的玻璃薄片。

4) 还原处理。还原工艺是使长粒状卤化银颗粒还原为长粒状金属银,而使玻璃具有偏光性。截取拉伸后的玻璃薄片中间均匀部分,放入密闭的高温氢气还原系统中还原处理。还原温度: 430°C ; 还原时间: 2 h; 氢气压力: 0.16 MPa。

3 性能测试

1) 扫描电镜测试。分别取晶化热处理、拉伸处理以及还原处理后的玻璃样品片断,用体积浓度为 2% 的氢氟酸轻微腐蚀 30 秒钟,作扫描电镜测试,观察表面层显微形貌。

2) 光学性能测试。取经过还原处理、拉伸程度不同的玻璃样品四片,编号为 A、B、C、D,拉伸程度为 $A > B > C > D$,其中 D 是没有拉伸的样品,用偏光显微镜观察其可见光下的消光现象,并进行可见及近红外波段透过光谱测试:分别测试 A、B、C 各个样品在 400~ 1600 nm 连续波长的偏振光源下的最大透过的光谱曲线(此时样品拉伸方向垂直于偏振光源电矢量),和最小透过光谱曲线(此时样品拉伸方向平行于偏振光源的电矢量)。测试仪器为 LAMBOR 9 UV/VIS/NIR SPECTROPHOTOMETER,扫描速率为 240 nm/min。

4 结果与讨论

1) 玻璃中卤化银、金属银胶粒的形貌。

经过热处理的样品中有立方相卤化银析出,颗粒呈方形,如图 1(a) 所示,在经过拉伸还原处理的玻璃薄片表面层中得到了具有一定取向排列的长粒状银胶粒,它们的长径比(长轴

与短轴之比) 约为 2.1~ 4.1 之间, 如图 1(b) 所示。

玻璃加热到软化温度附近时, 逐渐软化, 具有粘性流体的性质, 可以拉伸而产生永久性的形变。拉伸过程中, 由于玻璃流体的流动, 在玻璃基质中的卤化银微晶颗粒上产生变形压差而将其拉长成针状。再在 H₂ 气氛中加热还原处理, 玻璃表面层有部分卤化银和银离子被还原成单质银, 这些单质银沉淀在被拉长了的卤化银粒子表面。

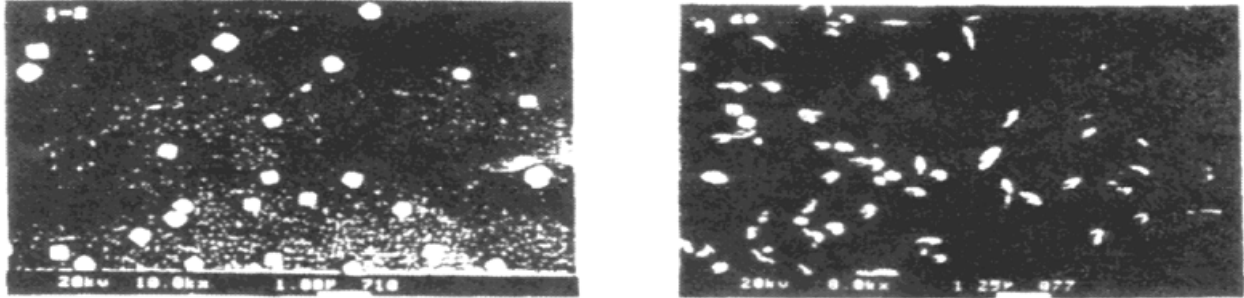


Fig. 1 SEM photograph of silver halide and silver particles. (a) Silver halide particles after heat treatment, (b) Silver particles after elongation and reduction

影响偏振玻璃中银胶粒长径比的主要因素是拉伸后玻璃中卤化银的长径比。它和拉伸过程中外加应力、拉伸温度、以及卤化银粒径有关。其次, 卤化银还原成单质银的反应是一个吸热反应, 因此提高还原温度可加快反应的速度和加深还原层的厚度。但是, 当还原温度高于玻璃的应变点时, 玻璃内部结构逐渐松弛, 原来被拉长了的卤化银颗粒又会重新回缩成球形。

2) 吸收响应波段及消光性能

可见光下, 还原后的样品根据不同的拉伸比呈现出黄色、茶色、和灰绿色。偏光显微镜下, A、B、C 样品均有较好的消光效果, 其中 C 样品达到了全消光; D 样品没有消光现象。图 2 是样品的透过光谱图, 在 600~ 1600 nm 波段, 样品的透光率 T_{\perp} 在 80% ~ 90% 之间; 观察 T_{\parallel} 可知, 三个样品的吸收响应波段各不相同, C 样品位于可见光区域, A 样品延伸到了 1400 nm 处, 各样品的偏光性能见表 2。三个样品中 B 的偏光性能最好, 它的消光比达到 162.1, 偏振度为 98.7%, 响应波段 600~ 1100 nm, 已能满足某些光传感器的性能要求。

根据等离子体响应吸收理论^[1, 5-7], 分散于玻璃中银胶粒的光吸收响应频率 ω_R 为:

$$\omega_R^2 = \frac{\omega^2}{[\epsilon_0 + n_0^2(4\pi/P - 1)]}$$

式中 ϵ_0 为复介电常数中实部不随频率变化的部分, n_0 为玻璃的折射率, $4\pi/P$ 为去极化因子,

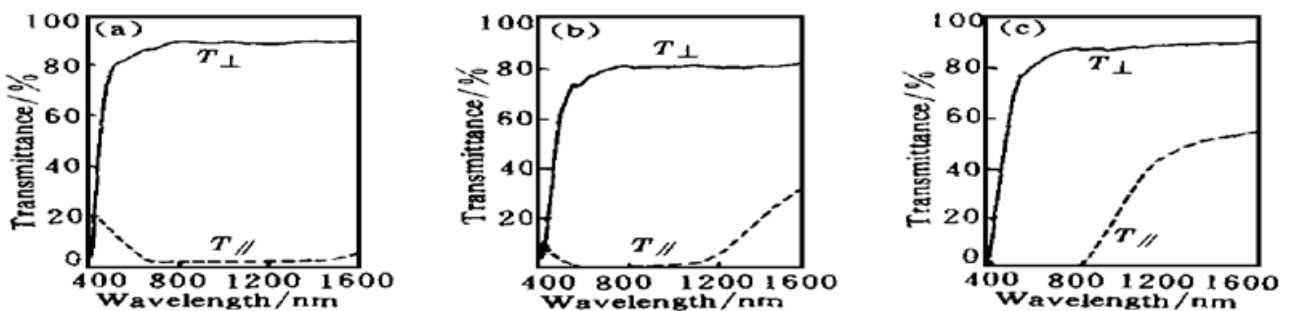


Fig. 2 Transmission curves of sample A、B and C. T_{\perp} : Light polarized perpendicular to longitudinal axis of sample, T_{\parallel} : Light polarized paralleled to longitudinal axis of sample

Table 2. Polarizing properties of samples

sample	unpolarized light	polarized light*	operating wavelength/nm	contrast ratio	polarizing efficiency/%
A	grayish blue	dark blue	640~ 1400	45 ·1	95.7
B	amber	dark blue	600~ 1100	162 ·1	98.7
C	amber	dark	480~ 840	66 ·1	97.0
D	yellow	yellow	1 ·1	0	

* Light polarized paralleled to longitudinal axis of sample.

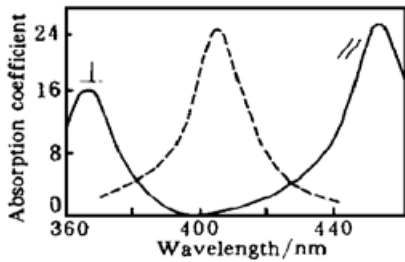


Fig. 3 Schematic representation of splitting absorption band of silver particle^[1]

ω 为与金属中单位体积有效散射电子数有关的常数。若粒子不是球形而是长粒状, 那么它的吸收带就会分裂成两条, 如图 3 所示。图中虚线是粒径为 10 nm 的球形银胶粒本征吸收系数曲线, “//”表示入射光电矢量平行于椭球形银粒长轴时的光吸收系数曲线, “⊥”表示入射光电矢量垂直于椭球形银粒长轴时的光吸收系数曲线。在可见及近红外区域, 电场方向平行银粒子长轴的光被吸收, 垂直于长轴的则透过, 从而产生偏光现象。去极化因子 $4\pi/P$ 决定了吸收响应频率 ω_r 所处的波段位置, 其值越大吸收响应频率越小, 从而响应波长

越长。而 $4\pi/P$ 是一个与颗粒形状有关的函数, 不同长径比的 $4\pi/P$ 值如表 3 所列。

Table 3. $4\pi/P$ value of some aspect ratio^[1]

a · b	1 · 1	2 · 1	5 · 1	10 · 1
$4\pi/P$	3.0	6.0	22.0	33.0

随着银粒长径比的增大, 吸收带位置由可见光向近红外区域移动。在自然光下, 玻璃不再象普通的银胶体着色一样呈黄色, 而是分裂的两条吸收带的综合补色, 随着颗粒长径比的增大, 玻璃的颜色由黄色→茶色→灰绿色过渡(见表 2)。由透过光谱和表 2 可知, A、B、C 样品的响应波段是各不相同的, 其根本原因是由于各自所含的银胶粒的长径比不同, A 样品的拉伸程度大于 C, A 中的银粒长径比亦大于 C, 所以 A 样品的吸收响应波长比 C 更偏向长波。从透过光谱图上看, C 样品的吸收响应波段在 480~ 840 nm 之间, 所以它在可见光下有很好的消光效果, 基本上达到了全消光。A 和 B 样品的吸收响应波段已延伸到近红外区域, 在可见光下的消光性能不如 C, 但在近红外区域的消光性能比 C 更优越。因此, 为了获得能在更长波段应用的偏振片, 必须使玻璃基体中分散金属银粒子的长径比更大。

通过偏光显微镜观察经过拉伸而没有还原处理的样品不具有偏光性能, 从等离子响应吸收理论可知, 当玻璃中分散的是卤化银颗粒, 而不是金属银颗粒, 作为电介质的卤化银不能通过响应吸收而使吸收光谱产生分裂, 从而不具备偏光性能。

偏振玻璃的消光比为在一定波长偏振光照射下玻璃旋转时, 最大透射光强与最小透过光强之比, 从透过光谱图上看, 就是 T_{\perp} 和 $T_{//}$ 的比值。偏振玻璃的最大透过率 T_{\perp} 是有限的, 一般最大只能达到 95% 左右。要想得到高消光比的玻璃偏振片, 就必须尽量降低最小透过率 $T_{//}$ 。还原处理后, 玻璃的偏振性只局限在表面还原层。还原层越厚, 被还原的银粒数越多, 吸收就越强烈, 使偏光片的消光比成指数倍地提高。通过提高还原温度、增大氢气压力、延长还原时间, 都能使还原层增厚, 从而提高样品的消光比。

结 论 通过拉伸和还原方法研究了响应波长在可见及近红外波段的偏振玻璃的制备工艺和偏光机理, 得到以下几点结论:

1) 通过优化 $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 基础玻璃组分和工艺制度, 制备出了工作波段 480~1400 nm、透光率为 90%、消光比为 162·1、偏振度为 98.7% 的可见及近红外玻璃偏振片, 该偏振片可望在光传感器中得到应用。

2) 经过拉伸处理之后玻璃中立方卤化银颗粒变为长粒状, 并具有一定的取向排列, 还原处理使长粒状卤化银颗粒变为长粒状银颗粒。

3) 还原处理后的样品根据不同的拉伸比呈现出黄色、茶色、和灰绿色。

4) 偏振玻璃的吸收响应波长随拉伸比(银粒长径比)的增大而由可见光向近红外波段延伸。金属银表面吸收响应理论可以很好地解释含银偏振玻璃的偏光特性以及颗粒长径比与偏光工作波长的关系。

文中光学性能的测试得到中国科学院上海光学精密机械研究所李如凤老师的大力支持, 在此表示诚挚的感谢。

参 考 文 献

- [1] Stookey S D, Araujo R J. Selective polarization of light due to absorption by small elongated silver particles in glass. *Appl. Opt.*, 1968, 7(5): 777~ 779
- [2] 川口辉夫. ポーラコア/赤外線偏光ガラス. セラミックス, 1994, 29(9): 838~ 839
- [3] 张树强. 拉伸法制备红外偏振玻璃的工艺机理研究. 武汉工业大学硕士学位论文, 1996
- [4] 林文辉. 偏振玻璃的制备工艺与机理的研究. 武汉工业大学硕士学位论文, 1997
- [5] Ritchie R H. Surface plasmas in solids. *Surface Science*, 1973, 34(1): 1~ 19
- [6] Arisato kawabata and Ryogo kubo, Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma resonance absorption. *J. Phy. Soc. of Japan*, 1996, 21(9): 1765~ 1772
- [7] Seward T P. Some unusual optical properties of elongated phases in glass. *Non-Cryst. Solids*, ed. by Frischat G, Trans Tech. Publishers, 1977. 342~ 347

Preparation and Optical Properties of Polarizing Glass Containing Silver

Lin Wenhui Du Jincheng Zhao Xiujian

(State Key Laboratory of Advance Technology for Materials Synthesis and processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Liu Wen Fang Luozhen

(Wuhan Research Institute of Post and Telecommunications, Wuhan 430074)

(Received 23 June 1997; revised 30 March 1998)

Abstract The $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ polarizing glass containing silver was prepared by e-longating and reducing the original glass. The polarizing glass with transmittance up to 90%, contrast ratio up to 162·1 and band range of 480~ 1400 nm was ontained. The factors which affect polarizing properties of the glass were discussed.

Key words $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system, polarizing glass, silver particle, polarizing properties.