

光隔离器用近红外偏振玻璃研究进展

何勇涛¹, 马 晓¹, 胡宇浩¹, 侯田江¹, 胡 露¹, 赵文琪¹, 冯晋阳²

(1. 长飞光纤光缆股份有限公司, 光纤光缆先进制造与应用技术全国重点实验室, 武汉 430070;

2. 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要:近红外偏振玻璃在近红外波段具备优异的偏振性能、高透过率、低拔插损耗以及优异的耐久性等特征, 被广泛用于光通信、光调制器以及激光器等行业。这类材料通过在玻璃内形成长棒状或针状阵列纳米金属颗粒结构来制备, 当前主要的制备方法为拉伸还原法。本文详细介绍了近红外偏振玻璃的偏振原理以及性能测试, 综述了当前国内外主流的近红外偏振玻璃配方体系及制备工艺研究现状, 并对近红外偏振玻璃的发展进行了展望。

关键词:近红外偏振玻璃; 体系; 制备工艺; 光通信; 光隔离器

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1001-1625(2024)03-1087-16

Research Progress of Near-Infrared Polarized Glass for Optical Isolators

HE Yongtao¹, MA Xiao¹, HU Yuhao¹, HOU Tianjiang¹, HU Lu¹, ZHAO Wenqi¹, FENG Jinyang²

(1. National Key Laboratory of Advanced Manufacturing and Application Technology of Optical Fiber and Cable,

Yangtze Optical Fibres and Cable Joint Stock Limited Company, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Near-infrared polarized glass is widely used in optical communication, optical modulator and laser industry because of its excellent polarization performance, high transmittance, low plug loss in the near-infrared band and excellent durability. This kind of material is prepared by forming a long rod or needle array of nano-metal particle structure in the glass, and the main preparation method is stretching-reduction method. The principle of polarization and performance testing of near-infrared polarized glass are introduced in detail. The current research status of main near-infrared polarized glass system and preparation technology of near-infrared polarized glass at home and abroad are reviewed. The development of near-infrared polarized glass is also prospected.

Key words: near-infrared polarized glass; formula system; preparation technology; optical communication; optical isolator

0 引 言

随着光电子信息、光通信产业及激光器等光学与通信行业的发展, 人们对光学器件的需求不断增加。近红外偏振玻璃作为光学器件的核心基础材料之一, 在 800 ~ 1 600 nm 波段具备高消光比、高透过率、低拔插损耗、优异耐久性等优点, 被广泛应用在光隔离器、光开关、激光器、光调制器等光学器件^[1-4]。

偏振玻璃最早由美国康宁公司 Stookey 等^[5]于 1968 年发现, 他们在光致变色眼镜的研究中发现, 对含纳米 Ag 颗粒的玻璃进行拉伸处理后, 玻璃具备偏光性能。由此, 大量科研工作者开始对偏振玻璃展开研究。经过 20 年的研究, 美国康宁公司的第一款商用近红外偏振玻璃才面市^[6]。20 世纪 90 年代后, 关于这类玻璃的专利开始增多, 但专利申请人主要以美国、日本和德国的企业为主, 国外企业公开的专利从基础玻璃配方、制备工艺、相关设备等全面布局^[7-10], 以至于我国要突破国外企业对这类材料的技术封锁难度极大。国内从 2000 年以后也开展了近红外偏振玻璃的相关研究^[11-13]。针对偏振玻璃的制备, 武汉理工大学的赵修建团队^[11-12]报道了拉伸还原法, 北京科技大学的王大巍等^[13]报道了溶胶凝胶法等方法, 但均未能实现产业化

收稿日期: 2023-09-15; 修订日期: 2023-11-21

基金项目: 湖北省先进材料领域重点研发计划(2020BAB061)

作者简介: 何勇涛(1994—), 男。主要从事特种玻璃、特种陶瓷的研究。E-mail: heyongtao@yofc.com

应用。根据对国内外近红外偏振玻璃的专利调研,发现现有专利创新方向主要集中在提升玻璃消光比^[14]、减小拔插损耗^[15]、减小偏振轴角度偏移、拓宽偏振波长^[2]、探索新制备工艺^[16]和新制备设备等方面^[17-18]。主流的偏振粒子主要包括阵列纳米 Ag 颗粒、纳米 Cu 颗粒两种^[8,19],且其专利申请人也以美国康宁、日本豪雅为主。当前偏振玻璃制备均以这两家企业公开的技术为基础,主流制备方法为拉伸还原法^[20]。

拉伸还原法是通过硼硅酸玻璃析出金属卤化物晶粒,然后对玻璃中球形金属卤化物进行高温拉伸,以形成长棒状颗粒,最后,对玻璃进行还原处理,以获得偏振玻璃成品。由于这类材料的制备技术壁垒高,只有美国康宁、日本豪雅、德国寇蒂斯等少数国外企业掌握了批量生产偏振玻璃的技术,因此国内偏振玻璃市场长期以来都被这些国外企业所垄断。鉴于偏振玻璃在我国军用和民用的重要作用,我国也积极开展了关于偏振片材料的国产化研究,目前国内个别企业的偏振片产业化也取得了一定的进展,有望突破国外企业垄断局面。随着国内 5G 通信、激光产业的兴起,国内光器件市场亟须在相关材料方面实现技术突破。基于目前国内对该类材料缺乏系统报道,因此本文综述了近年来国内外主流的近红外偏振玻璃配方体系及工艺研究进展,以期国内近红外偏振玻璃研究提供参考。

1 偏振片分类、偏光原理及测试

1.1 偏振片分类

表 1 为当前主流偏振片分类,偏振玻璃相对其他类型偏振片不仅具备高消光比、高透过率、优异耐久性等性能,在器件小型化及成本方面也同样具备优势,因而成为了当前主流的高性能光学偏振材料之一。

表 1 主流偏振片分类
Table 1 Classification of mainstream polarizers

分类	应用	缺点	优势	参考文献
反射型	多层膜系偏光片	受光角小,光能利用率低	—	[21]
双折射型	格兰汤普森棱镜、沃拉斯顿棱镜	抗损伤阈值低、无法小型化、造价昂贵	高消光比、高机械强度、高透过率、高耐热稳定性	[10]
	碘系和染料型偏振片	透过率、消光比不高,抗损伤阈值低且耐久性、耐热性不足	成本低	[22]
吸收型	线栅形偏振器	成本高、耐热性、耐久性相对玻璃差	消光比高	[21]
	偏振玻璃	—	高消光比、高透过率、低拔插损耗、宽受光角、低成本、优异耐久性	[10,23-24]

1.2 偏振玻璃偏振机理

玻璃偏振片作为吸收型偏振片,其偏振效应归因于玻璃中金属纳米粒子与光波电矢量的作用。玻璃内球形纳米 Ag 或 Cu 颗粒表面电子在入射光波电磁场和金属电子核库仑力作用下产生振荡,当入射波长与该振荡同频时发生共振吸收,且吸收波长随着颗粒尺寸的减小蓝移。图 1 为含拉伸 Ag 颗粒的钠钙玻璃吸收光谱^[25],当玻璃中 Ag 颗粒形状为针状或棒状时,由于 Ag 颗粒的长轴和短轴方向对光波的吸收不同,玻璃对光波的吸收峰发生了分裂。图 2 为含 Ag 颗粒偏振玻璃对光的偏振示意图^[26],当棒状或针状 Ag 颗粒在玻璃中形成阵列时,与颗粒长轴平行的光波被强烈吸收,而垂直于其长轴的光波则几乎不被吸收^[1]。在光波电矢量作用下,玻璃中棒状或针状金属颗粒内部电子发生相对移动而被极化。

基于米氏理论和 C++ 程序,可以计算出不同长径比的 Ag 颗粒与光吸收系数之间的关系。不同长径比 Ag 颗粒的光吸收系数计算结果如图 3 所示^[20]。其中, c/a 代表长棒状 Ag 颗粒的长径与短径比, a_{\perp} 和 a_{\parallel} 分别表

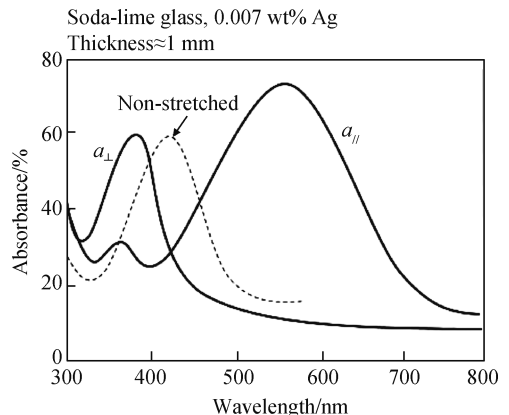


图 1 含拉伸 Ag 颗粒的钠钙玻璃吸收光谱^[25]
Fig. 1 Absorption spectra of sodium-calcium glass containing stretched Ag particles^[25]

示垂直或平行于 Ag 颗粒长轴方向的光矢量。当入射光平行颗粒长轴时,Ag 颗粒长径比增加会导致吸收波段向红外波段移动。

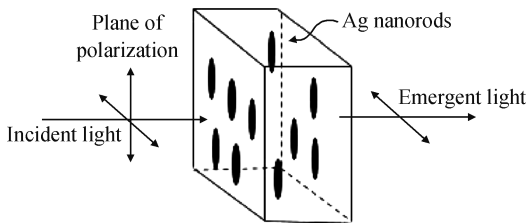


图2 含 Ag 颗粒的偏振玻璃对光的偏振示意图^[26]

Fig.2 Schematic diagram of polarization of light by polarized glass containing Ag particles^[26]

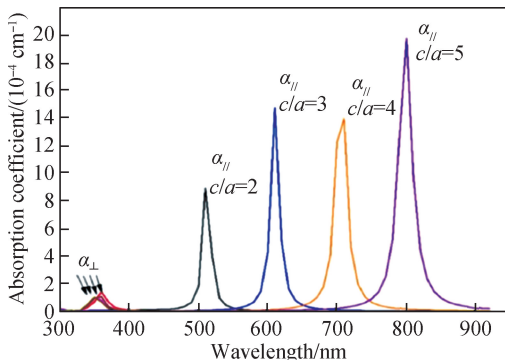


图3 不同长径比 Ag 颗粒的光吸收系数^[20]

Fig.3 Light absorption diagram of silver particles with different aspect ratios^[20]

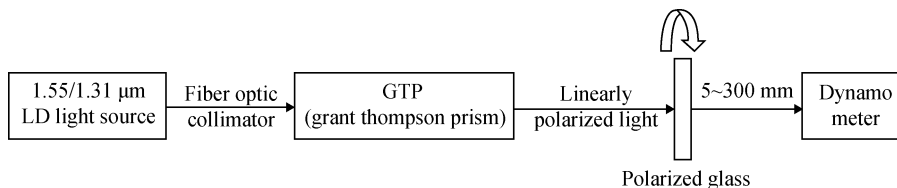


图4 消光比测试系统^[14]

Fig.4 Extinction ratio test system^[14]

1.3 偏振玻璃性能测试

消光比作为检验偏振玻璃偏振性能的关键指标之一,其大小直接影响后续光器件组件的使用性能。当前业内在对近红外偏振玻璃进行偏振消光比测试时,通常采用图4所示的测量系统^[14]。如图4所示,激光光源波长为1 310 或1 550 nm,通过光纤准直器形成准直光,再经过 Glen Thompson 棱镜形成向前的直线偏振光。光线射向偏振玻璃时,通过旋转偏振玻璃来测量通光量的最大值、最小值,根据消光比公式 $ER = -10 \lg(P^//P^\perp)$ 计算偏振玻璃的消光比 ER,其中 P^\perp 表示垂直方向上的出射光量, $P^//$ 表示平行方向上的消光光量。当偏振玻璃和功率计之间的测试距离不同时,同片玻璃测试的消光比存在差异。图5为不同测试距离下的偏振玻璃消光比变化图^[14],随着偏振玻璃和功率计之间的距离增大,功率计接收到偏振玻璃散射光比例减小,因此消光比公式中 $P^//$ 减小。同片偏振玻璃与功率计之间的距离越远,测试得到的消光比越高。近年来广泛使用的尾纤型光隔离器直接将偏振玻璃和光纤相连,因此对隔离器近距消光提出了更高要求。

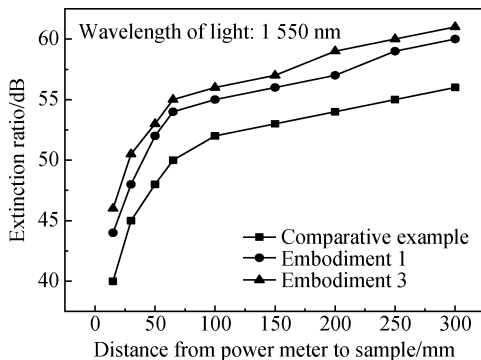


图5 测定距离-消光比关系图^[14]

Fig.5 Plot of measuring distance versus extinction ratio^[14]

偏振玻璃在拉伸过程中,内部 AgX(卤化银)颗粒长轴并非完全平行于拉伸方向,这种不平行在宏观上表现为玻璃偏振轴的角度差异。当测量 7 mm × 7 mm 的偏振玻璃面内偏振轴角度偏差时,以玻璃中心点作为基准点,分别测量正方形四个顶点和边中心点的消光偏振角度与中心基准点偏振角度之差^[27]。

2 光隔离器用近红外偏振玻璃配方体系研究

为满足光隔离器的使用,偏振玻璃需要具备高透过率、高消光比、低拔插损耗、高耐久性、高机械强度等性

能^[3]。其中,高透过率要求玻璃中晶体尺寸小于可见光波长(350~780 nm)^[28],偏振粒子尺寸过大会导致偏振玻璃透过率降低。为了减少光损失,还要避免玻璃中出现多晶物质。不同晶体折射率不同,光在玻璃中传输时容易产生光损耗^[29]。此外,要避免玻璃着色,玻璃着色后将造成玻璃中着色粒子对光的吸收,从而降低透过率。当玻璃内部 Ag 或 Cu 颗粒长径比一定时,玻璃的高消光比可通过提升单位面积 Ag 或 Cu 含量来实现^[30]。

减小偏振玻璃的拔插损耗的途径包括降低表面损耗、吸收损耗和耦合损耗^[31],主要从以下三方面进行:1)减小玻璃析出粒子尺寸;2)防止玻璃着色;3)减小偏振玻璃与磁光晶体折射率差值。此外,从提高玻璃网络结构强度、增强玻璃网络致密度等角度出发,可以进一步提高偏振玻璃高耐久性和高机械强度性能。

综上所述,偏振玻璃配方设计应考虑单一析晶的玻璃配方体系,还需考虑增加玻璃消光性能的因素,如避免玻璃的光致变色、增加含 Ag 量、提高折射率等。此外,玻璃的拉伸还原工艺也会对拉伸强度有一定的要求。

2.1 Ag 系近红外偏振玻璃配方研究进展

早期制备的光致变色眼镜为碱铝硼硅酸盐体系玻璃,其中变色机理为玻璃中 Ag⁺在紫外光照条件下价态变化。通过对这类玻璃进行热轧、拉伸等处理,可将玻璃中纳米 Ag 颗粒拉伸成细长状,从而使玻璃具备偏振效果^[5]。由于磷酸盐和含铅硼酸盐玻璃耐久性不足、机械强度不高,所以当前主流的商用偏振玻璃体系为硼硅酸盐体系^[32]。

光致变色玻璃在拉伸过程中由于对光、热的敏感性,会出现浑浊、褪色等现象^[33]。这不利于玻璃的后续性能调控,因此多数专利报道了避免光致变色的方法。1993年,美国康宁公司的 Borrelli 等^[7]通过向光致变色玻璃配方中引入部分变价氧化物 CuO 或 CeO₂ 作为敏化剂来抑制光致变色。同时,为了抑制玻璃中 Ag⁺被提前还原,还要求玻璃熔制时引入硝酸物原料来维持玻璃内部的氧化气氛^[34]。2009年,日本冈本硝子股份有限公司的 Khaled 等^[26]的方案并不添加 CuO 和 CeO₂,只需将玻璃配方中 0.5%~5.0% (质量分数)的碱性氧化物以硝酸盐形式引入,富氧气氛即可将玻璃中的 Ag 溶解为离子态。

相对 Ag 原子,Cu、Au 原子外层电子容易发生带间迁移,这种带间跃迁会降低电子共振,进而削弱玻璃消光效果。因此,1984年,美国康宁公司的 Borrelli 等^[34]选择 Ag 作为偏振粒子,通过控制玻璃组分中 $n(\text{Ag})/n(\text{X})$ (卤素)的摩尔比与 $n(\text{R}_2\text{O} + \text{RO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{B}_2\text{O}_3)$ 的摩尔比 (R_2O 、 RO 分别代表碱金属氧化物、碱土金属氧化物),来确保玻璃析出合适尺寸的 AgX 粒子,并对其进行拉伸还原处理来改善玻璃消光效果。为减小耦合损耗引起的拔插损耗,美国康宁公司的 Borrelli 等^[31]在 2003 年研究了折射率为 1.5~1.65 的基础玻璃成分,使偏振玻璃耦合损耗低于 0.35 dB。在偏振玻璃熔制过程中,当玻璃中 AgX 液相温度与 TiO₂ 液相温度不一致时,玻璃成型过程容易出现玻璃失透现象^[35]。为了避免这个问题,并提升偏振玻璃折射率,美国康宁公司的 Harris 等^[35]于 2008 年通过调整 TiO₂、ZrO₂ 在偏振玻璃组分中的含量,使 TiO₂ 液相温度(成型时玻璃冷却过程开始析晶温度)接近 AgX 的液相温度,从而降低了玻璃成型失透风险。

在含 Ag 偏振玻璃制备过程中,当玻璃中纳米 Ag 颗粒长径比一定时,提升玻璃单位面积阵列 Ag 含量,可以增加偏振玻璃消光比。但是,过量的 Ag 会导致玻璃成型时失透^[30]。2011年,日本山村硝子株式会社的池田拓朗等^[30]针对高 Ag 含量玻璃成型失透的问题,设定玻璃组分中 $n(\text{Ag})/n(\text{Cl} + \text{Br})$ 的摩尔比为 0.2~1.0, $n(\text{Cl})/n(\text{Cl} + \text{Br} + \text{F})$ 摩尔比为 0.50~0.95, $n(\text{Br})/n(\text{Cl} + \text{Br} + \text{F})$ 摩尔比为 0.05~0.40。研究通过卤素的混合离子迁移效应来限制卤素迁移的速率,从而使玻璃成型失透温度限制在较窄的范围,且这种受控的卤素迁移率简化了 AgX 的粒径控制。通过该方法,他们制备了高 Ag 含量、高消光比的近红外偏振玻璃。2019年,日本电气硝子株式会社的藪内浩一等^[36]提出,AgBr 的熔点比 AgCl 的熔点低,在玻璃拉伸成形工序中,AgBr 颗粒更容易呈现球状,这种低长径比 AgX 颗粒不利于偏振玻璃消光比的提升。因此在制备 Ag 系偏振玻璃时,优先选使玻璃析出 AgCl。2008年,武汉理工大学的冯晋阳^[20]将近红外偏振玻璃组分设计在钠硼硅玻璃的弱分相区,避免了硼硅体系玻璃分相乳浊失透。

当前报道的 Ag 系偏振玻璃均为硼硅酸盐体系且均以专利形式公开,专利公开的玻璃配方从避免光致变色、避免成型析晶、降低拔插损耗、提升系统消光等角度出发,重点对玻璃配方体系内各氧化物含量做微量调整。玻璃的光致变色、成型析晶都将增加后续晶粒控制难度,进而导致玻璃性能均匀性不可控。商用光隔离要求偏振玻璃透过率(未镀膜)大于 90%、消光比大于 40 dB。其中透过率要求偏振玻璃析出晶粒尺寸在一定范围,并且避免玻璃中生成其余杂相造成光散射增大;其次,增加玻璃配方中 AgX 含量有助于提升拉

伸、还原后的偏振玻璃单位面积上阵列 Ag 含量,进而显著提升偏振玻璃消光比。通过调整玻璃配方,提高偏振玻璃折射率,使其与磁光晶体的折射率差值降低,从而减小光隔离器组件的表面损耗。此外,较高的折射率也有助于降低耦合损耗。Ag 系偏振玻璃作为美国康宁公司在售主流偏振产品,从 20 世纪 90 年代后未在配方上有较大变更,且早期公开的专利显示其改进方向主要适用于后续偏振玻璃均匀化。

2.2 Cu 系近红外偏振玻璃研究进展

2001 年,日本豪雅公司的 Takahashi 等^[19]通过限定硼硅酸盐玻璃组成中 $m(\text{Cu})/m(\text{SnO})$ 的质量比在 2.2 ~ 9.6,制备了非光致变色的 Cu 系偏振玻璃。2012 年,日本豪雅公司的米田嘉隆等^[10]为降低成本,选择 Cu 作为偏振粒子,其偏振玻璃基础体系仍然是硼硅酸盐玻璃体系。Cu 作为多价态过渡金属元素,当价态为 +2 价时,在玻璃中移动受限,不利于析晶。为解决这一问题,专利提出在配方中引入 SnO 作为还原成分^[10,14],使玻璃中 Cu 价态由 +2 价变为 +1 价。同时,为了避免玻璃中碱性增加对金属离子的还原抑制,专利在玻璃配方设计时避免加入 RO(碱土金属氧化物)成分,以维持玻璃的低碱性。为提高玻璃耐候性,米田嘉隆等^[10]还在玻璃组分设计时引入部分稀土

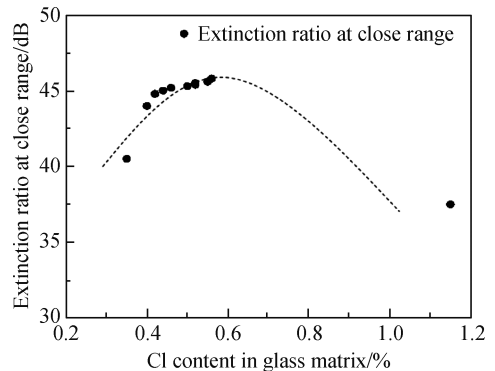


图6 近距离消光比与 Cl 含量关系^[14]

Fig. 6 Relationship between extinction ratio measured at close range and Cl content^[14]

元素或高价态元素作为网络中间体,以增强网络结构。为提高偏振玻璃近距消光比,2011 年米田嘉隆^[14]通过调整玻璃组分中的 Cl 含量,将其含量从 0.4% 增加至 0.85% (质量分数),获得了玻璃近距消光随着 Cl 含量增加的变化规律。图 6 为玻璃 Cl 含量与近距消光比关系图^[14],由图 6 可知,随着玻璃中 Cl 含量的增加,玻璃近距消光比先增后减。玻璃组分中增加的 Cl 元素取代网络中桥氧位置,使玻璃结构减弱,从而使玻璃更容易被拉伸。同时,内部 AgX 颗粒长径比也随之增加。这种长径比的改变使得颗粒短径减小,根据米氏散射原理,减小玻璃内金属颗粒短径可以降低散射光。另外,Cl 含量的改变也可使玻璃拉伸时偏振粒子回复力减小,进而减小偏光轴的偏移量。通过该法制备的偏振玻璃,在距离主平面中心点 5 mm 处的偏光轴偏离量的最大值低于 0.15°,并且其近距消光高于 40 dB。

在 Cu 系偏振玻璃配方研究中,除调节成分以避免玻璃出现光致变色外,主要目标还包括避免玻璃中 Cu 过度氧化不易析出,调整拉伸玻璃结构强度以利于提升内部颗粒长径比。另外,在保证上述性能的同时,研究还在玻璃结构方面进行增强以提高其耐候性、硬度等性能。

2.3 各氧化物在近红外偏振玻璃中的作用

在以上公开技术中, SiO_2 作为玻璃网络形成体,是玻璃骨架的主要组成部分。当其掺量过高时,会增加玻璃的熔制难度。相反,当其掺量过少时,不仅会降低玻璃整体性能,还可能导致玻璃无法形成。对于此类玻璃来说, SiO_2 掺量通常为 20% ~ 65%^[35] (质量分数,下同); B_2O_3 既可作为玻璃网络形成体单独形成玻璃,也可作为助溶剂促进玻璃熔融。作为助溶剂时, B_2O_3 以 $[\text{BO}_3]$ 三角体形式引入玻璃。在玻璃熔制时,随着 B_2O_3 添加量变化,玻璃还会出现硼反常现象。当 B_2O_3 掺量过多时会增大玻璃黏度,增加玻璃熔制难度,并减弱玻璃耐候性^[30]。在近红外偏振玻璃熔制过程中,当 B_2O_3 与 SiO_2 以一定比例混合时,可形成分相玻璃,这有助于玻璃的后续析晶。为形成均匀一致的玻璃基体,在此类玻璃中其含量通常为 13% ~ 33%^[10];作为网络中间体, Al_2O_3 可抑制玻璃分相。在玻璃中适量添加 Al_2O_3 可以提高玻璃的化学稳定性以及机械强度。然而, Al_2O_3 熔制温度较高,过量会导致其形成难溶物。因此,在近红外偏振玻璃中, Al_2O_3 的一般添加量为 5% ~ 25%^[8,37];ZnO 同为网络中间体,可以增强玻璃网络结构强度、提升玻璃料性,并增加折射率,但过量 ZnO 会导致玻璃失透^[37]。

R_2O (碱金属氧化物) 作为助溶剂,通过引入非桥氧和对桥氧进行断键来削弱玻璃网络结构。过量添加 R_2O 会降低玻璃耐候性和机械强度,并且会使玻璃处于氧化状态。当偏振粒子为 Cu 时,过量 R_2O 的存在不仅会降低玻璃性能,还会导致玻璃中的 Cu 氧化成 Cu^{2+} ,阻碍偏振玻璃的析晶^[10]。但当其掺量过少时,又会

造成玻璃难熔。当玻璃中 R_2O 含量一定时,可适当利用玻璃的混合碱效应,通过增加 R_2O 种类来提升玻璃性能^[38]。 R_2O 在偏振玻璃中的含量通常为 0% ~ 20%^[34],其可采用碳酸盐原料形式引入。在含 Ag 偏振玻璃中为保证玻璃中 Ag 处于氧化态,也可以硝酸盐形式引入;RO 作为玻璃网络改性体,同样具备混合碱效应^[39]。然而,对玻璃熔制来说,RO 是非必要成分,但在改善玻璃分相、提升耐候性及强度等方面具有积极影响。例如, MgO 可使玻璃的黏度-温度曲线更加平缓,有利于玻璃成型和固化,以及提升玻璃料性^[40],料性的提升则有助于玻璃拉伸。另外, BaO 可增大玻璃折射率,在含 Ag 偏振玻璃中还可增加玻璃碱性^[9],但过量添加也会造成玻璃失透。在近红外偏振玻璃中,RO 的添加量通常为 0% ~ 7%^[9]。

在近红外偏振玻璃中,其他组分如 SnO 的作用是防止 Cu 被氧化成 Cu^{2+} 。当其含量过多时,会导致 Ag^+ 或 Cu^+ 被提前还原,而为了防止玻璃在拉伸过程中因为 Ag 或 Cu 纳米颗粒的高表面张力而断裂,通常设定其含量为 0% ~ 0.6%^[14]。少量的 CuO 、 CeO_2 在偏振玻璃中作为敏化剂,可以通过抑制 Ag^+ 或 Cu^+ 的还原来防止玻璃出现光致变色现象^[30],但 CuO 、 CeO_2 过量可能导致玻璃失透。为获得非光致变色偏振玻璃,并确保偏振玻璃的透过率, CuO 、 CeO_2 添加量通常为 0.004% ~ 0.020%^[2] 和 0.01% ~ 1.50%^[31]。高价态金属元素 (Y_2O_3 、 La_2O_3 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Nb_2O_5) 作为玻璃网络聚网成分,能够在不提高熔制温度前提下,增加玻璃的耐候性,但当其添加量过多时,将增加偏振玻璃的制备成本,因此在此类玻璃中通常添加量为 0.3% ~ 2.0%^[14]。 Sb_2O_5 在此类玻璃中既可以作为还原剂,也可作为除泡剂防止二次小气泡产生,其含量过多时容易造成玻璃乳浊^[37],优选含量为 1% ~ 5%^[37]。 TiO_2 、 ZrO_2 作为提升玻璃折射率组分,其含量不宜过高。一方面,两者可作为玻璃成核剂,容易造成玻璃失透;另一方面, ZrO_2 也可作为玻璃网络增强相提高玻璃强度,但当 ZrO_2 含量较高时,会导致玻璃的熔制温度显著升高;此外, TiO_2 与 AgX 不一致的液相温度也容易使玻璃在成型时失透。因此,在此类玻璃中通常将 TiO_2 含量控制在 0% ~ 2.5%^[35],而 ZrO_2 含量控制在 0% ~ 5%^[35]。在 Ag 系偏振玻璃中,通常控制组分中 Ag 的添加量低于 0.4%^[31],若添加过量 Ag,将导致玻璃在成型时失透^[30];在 Cu 系偏振玻璃中,为提高玻璃单位面积上偏振粒子含量,获得高消光比偏振玻璃,通常向玻璃中添加 0.3% ~ 3.5% 的 $CuCl$ ^[14];在近红外偏振玻璃中,为防止偏振离子提前被还原,需引入比偏振离子更高含量的 X(卤素)^[30]。在制备 Ag 系偏振玻璃时应避免加入 F 元素,因为 AgF 受热易分解,无法在玻璃中析出^[30];但 F 可降低液相温度,可以在含 Cu 系偏振玻璃中适当加入。在玻璃熔制时,Br 的溶解度低,可能造成玻璃失透,但其可以和 Cl 形成混合离子迁移效应,减慢卤素扩散效应,便于控制晶粒尺寸。此外, $AgBr$ 熔点低于 $AgCl$,使其在拉伸工序中容易球化。因此,以 Ag 作为偏振粒子的情况下,应优先选考虑引入 Cl^[36]。不同系列偏振玻璃的卤素含量存在区别。一般地,Ag 系偏振玻璃中的 Cl 含量为 0.1% ~ 0.36%、Br 含量为 0.1% ~ 0.2%、F 含量为 0.1% ~ 0.2%^[2,31],而 Cu 系偏振玻璃中的 Cl 含量为 0.4% ~ 0.85%、Br 含量为 0.01% ~ 0.50%、F 含量为 0.5% ~ 1.0%^[10,14]。

表 2、表 3 为当前公开的光隔离器用 Cu 系、Ag 系偏振玻璃配方,此类玻璃配方组成主要集中在钠硼硅相图中富硅区。目前,近红外偏振玻璃配方体系仅限于硼硅酸体系,而这一领域相关的学术报道并不多,大多以专利形式发表。我国在这类材料的发展起步较晚,要想完全规避现有专利的难度极大。

表 2 Cu 系近红外偏振玻璃配方

Table 2 Formula for copper series infrared polarized glass

Mass fraction/%														Extinction ratio/dB@ 1 310, 1 550 nm	Insertion loss/dB@ 1 310, 1 550 nm	Reference
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	AlF ₃	R	G	Z	SnO	As ₂ O ₃	RO	CuO	F	Cl				
48 ~ 65	13 ~ 33	6 ~ 13	0 ~ 5	7 ~ 17	0 ~ 5	0.5 ~ 2.5	0.01 ~ 1	0 ~ 5	0 ~ 5	—	—	—	—	25 ~ 63	0.04 ~ 0.45	[19]
48 ~ 65	13 ~ 33	6 ~ 13	0 ~ 5	7 ~ 17	0 ~ 5	0.3 ~ 2.5	0.01 ~ 0.6	0 ~ 5	—	—	—	—	—	≥40	0.03 ~ 0.05	[10]
48 ~ 65	13 ~ 33	6 ~ 13	0 ~ 5	7 ~ 17	0 ~ 5	0.3 ~ 3.5	0 ~ 0.6	0 ~ 5	0 ~ 5	—	—	—	—	≥44	—	[14]
55 ~ 63	16 ~ 22	7 ~ 10	—	8 ~ 12	—	—	0 ~ 0.3	0 ~ 3	0 ~ 3	0.3 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	0.4 ~ 0.85	—	≥44	—	[14]

注:R 为 R_2O/Na_2O ;G 为 $RCl/NaCl$;Z 为 $CuCl$ 或 $(Cu_2O + CuCl)$;Extinction ratio/dB@1 310,1 550 nm 为在 1 310,1 550 nm 的消光比;Insertion loss/dB@1 310,1 550 nm 为在 1 310,1 550 nm 的拔插损耗。

表3 Ag系近红外偏振玻璃配方
Table 3 Formula for silver series infrared polarized glass

Mass fraction/%																	Extinction ratio/dB@1310, 1550 nm	Insertion loss/dB@1310, 1550 nm	Reference	
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	RO	ZrO ₂	F	Cl	Br	Ag	ZnO	TiO ₂	CuO	P ₂ O ₅				L
40~63	15~26	5~15	0~5	0~9	0~12	0~6	0~7	7~12	0~0.2	0.1~1.0	0.01~0.5	0.4~1.5	0~6	—	—	—	—	≥50	0.03~0.04	[30]
50~65	15~22	0~4	0~3	0~9	4~16	—	0~7	2~8	—	0.15~1	0.15~1	0.15~1	—	0~3	—	—	—	50~56	0.03~0.04	[9]
20~65	14~23	5~25	0~2.5	0~9	0~17	0~6	14	6	2	0.1~0.25	0.1~0.2	0.15~0.3	—	3	0.004~0.02	0~25	10	≥40	—	[2]
60	18	8.5	2	2.5	9	—	—	—	—	0.5	—	0.3	—	—	—	—	—	≥40	—	[36]
20~65	14~23	5~25	0~2.5	0~9	0~17	0~6	—	—	—	0.1~0.25	0.1~0.2	0.15~0.3	—	—	0.004~0.02	0~25	—	—	—	[34]
57.9	18.9	6.27	1.84	4.13	5.79	—	—	5.05	—	0.226	0.14	0.25	—	—	—	—	—	—	—	[34]
51.8	31	7.8	—	9.8	—	—	—	—	1.2	0.52	1.2	0.18	—	—	0.03	—	—	—	—	[34]

注:L为Nb₂O₅与La₂O₃质量分数之和。

3 商用光隔离器用近红外偏振玻璃制备工艺

要使光隔离器用偏振玻璃具备偏振性能,要求玻璃内部形成一定长径比的纳米 Ag 或纳米 Cu 阵列。目前报道的能实现该种微观结构的制备方法有溶胶凝胶法、表面镀膜法、热轧法、光曝还原法以及拉伸还原法等方法^[13,41-42]。而当前国内外研究最多、运用最广的制备方法为拉伸还原法,美国康宁、日本豪雅等公司商用的主流制备法也均为拉伸还原法^[10,35]。

3.1 拉伸还原法制备近红外偏振玻璃

拉伸还原法制备近红外偏振玻璃工艺路线可大致分为两种:一种是通过成品玻璃进行离子交换、离子注入等方式处理来外加偏振离子^[16,20,43];另一种是预先在玻璃配料引入含偏振离子的原料,并在玻璃成型后对其进行热处理,从而使玻璃原位生成偏振离子,这也是当前近红外偏振玻璃主流的制备方法^[6,24]。只有当玻璃内部形成一定长径比金属阵列结构时,玻璃才具备偏振性能。因此,这两种工艺都包含拉伸、还原等步骤。玻璃拉伸工艺示意图见图7^[33],该工艺将板状玻璃置于加热炉内加热至所需温度,并进行拉伸处理。炉内温度沿纵向存在梯度,玻璃下端在梯度温场下受到对辊拉力而向下移动。通过控制加热温度、玻璃进出料速度和对辊拉力来进行偏振玻璃制备。具体的拉伸还原全工序制备步骤见图8^[26]。

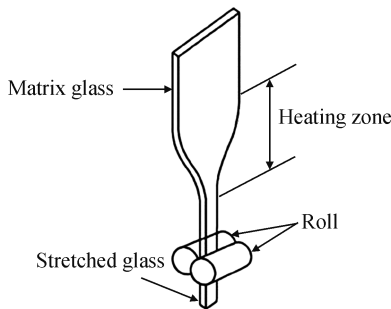


图7 拉伸工艺示意图^[33]

Fig.7 Schematic diagram of drawing process^[33]

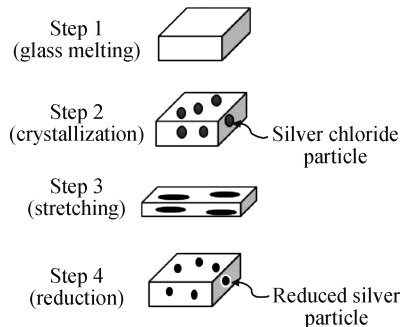


图8 拉伸-还原法制备流程示意图^[26]

Fig.8 Schematic diagram of process prepared by drawing-reduction method^[26]

离子交换法是将碱硼硅酸盐玻璃置于熔融的 AgNO₃ 等贵金属熔盐中,使玻璃表层离子与熔盐中离子交换。在离子交换过程中,可以通过控制离子交换温度和时间来调整玻璃离子交换状态。随后对玻璃进行一系列热处理、拉伸、还原处理,最终在玻璃外层形成阵列纳米金属结构^[16,43-45]。通过离子交换法引入

偏振离子,操作简单,但交换只发生在玻璃外表面,在后续抛光、拉伸处理过程中,玻璃表层交换离子容易剥落、减薄,从而导致偏振玻璃偏振效果弱化。离子注入法通过加速金属离子,使其注入玻璃,离子注入玻璃后阻力增大,减速后会停留在玻璃内部。该方法可以向玻璃内部注入各种元素,但缺点是离子注入设备昂贵^[46]。

原位生成偏振离子方法主要分为三种:热还原法、光曝还原法、气体还原法。与后两种方法相比,热还原法通过在玻璃成分中引入还原剂,并对熔制成型的玻璃进行热处理,使其在拉伸前析出 Ag 或 Cu 纳米颗粒。然而,根据 1972 年美国康宁公司的 Araujo 等^[47]的研究,他们发现使用预还原的偏振玻璃进行拉伸时,由于纳米 Ag 表面张力较大,玻璃很容易断裂。光曝还原法^[48]则是通过对光致变色玻璃进行热处理,使其析出 AgX(卤化银)或 CuX₂(卤化亚铜)晶体,然后对其进行拉伸。最后通过二次曝光还原,在玻璃内部生成棒状 Ag 颗粒。由于 AgX 晶体相对 Ag 纳米颗粒具有更低的表面张力,所以玻璃拉伸断裂现象得到改善。然而,由于光致变色玻璃对光、热的敏感性,玻璃在热处理过程中容易出现乳浊、失透等问题^[33]。为了改善以上制备方法给偏振玻璃带来的缺陷,1981 年,美国康宁公司的 Borrelli 等^[49]首次采用气体还原法(拉伸还原法)制备偏振玻璃。与上述方法不同,该方法不再依赖热还原或光致还原,而是通过使用高压 H₂、CO 等还原气体对玻璃进行还原。这种方法也是目前最为常用的近红外偏振玻璃制备方法。

近红外偏振玻璃最基础的制备工艺基于美国康宁专利 US04479819A,该专利详细描述了拉伸还原法的基本过程,主要包括以下四个步骤^[34]:

1) 制备含 Ag⁺ 或 Cu⁺ 的基础玻璃块体;

2) 将玻璃体加热至玻璃转变温度以上,但不超过玻璃软化点之上 50 °C 的温度,使玻璃内部析出 20 ~ 500 nm 的 AgX 或 CuX₂ 晶体;

3) 在玻璃 10⁷ ~ 10¹⁰ Pa · s 对应温度下,使玻璃体承受拉力并拉伸,让内部的 AgX 或 CuX₂ 晶体的长径比至少达到 5:1,并沿拉伸方向排列;

4) 将经拉伸的玻璃体放置在高于 250 °C,但不高于玻璃退火温度约 25 °C 的还原性气氛中,经过足够长的还原时间,使玻璃表面至少形成 10 ~ 50 μm 厚的还原层。玻璃中部分 AgX 被还原成长径比大于 2:1 的 Ag 纳米颗粒。

目前,近红外偏振玻璃的工艺研究基于拉伸还原工艺,主要从热处理、拉伸、还原三方面进行。工艺研究的主要方向包括提升偏振玻璃消光比^[30]、减小偏振轴角度偏移^[15]以及扩展偏振玻璃偏振带宽等^[2,45,48]。

3.2 热处理工艺对玻璃偏振性能影响

在对玻璃进行拉伸、还原处理前,首先要使母体玻璃析出一定数量和一定大小的 AgX 或 CuX₂ 晶体。大粒径晶体的析出虽然有利于后续拉伸获得高长径比粒子,但也会造成玻璃内部散射、透射损失过大^[10,30],从而影响偏振玻璃的近距离消光、拔插损耗等性能。因此,通常要求母体玻璃中析出晶体平均粒径在 20 ~ 500 nm,但析出晶体的平均粒径不同会导致玻璃对光的极大吸收波段不同。2011 年,日本山村硝子株式会社的池田拓朗等^[30]进行了关于偏振粒子平均粒径与极大吸收波段的关系的研究,其研究结果见表 4^[30]。为了制备出满足通信波段(1 310 或 1 550 nm)使用的高消光比近红外偏振玻璃,池田拓朗等^[30]还研究了玻璃热处理温度与析出晶体尺寸的关系,研究结果见图 9^[30]。他们通过控制玻璃热处理温度在 660 ~ 740 °C,使其析出了平均粒径为 60 ~ 200 nm 的晶体。2023 年,武汉理工大学的冯晋阳等^[50]提出,高温热处理会使偏振玻璃发生分相,还会使 Ag⁺ 加速扩散至富硼相。随着热处理温度的提高,玻璃内晶粒尺寸也会增大,但温度过高则会加剧玻璃分相,导致玻璃出现乳浊、失透。通过试验研究,确定了近红外偏振玻璃最佳热处理工艺为 615 °C/12 h。

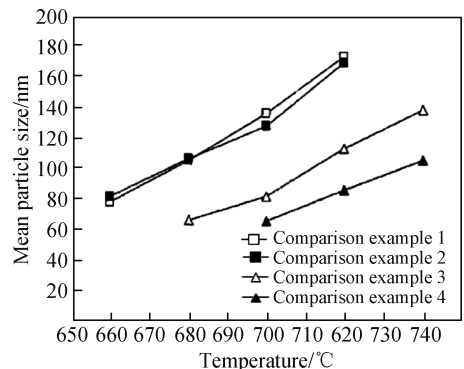


图9 热处理温度-平均晶粒关系^[30]

Fig. 9 Relationship between heat treatment temperature and mean particle size^[30]

表 4 极大吸收波段与 Ag 粒子平均粒径关系^[30]

Table 4 Relationship between maximum absorption band and average particle size of silver particles^[30]

Average particle size/nm	20 ~ 100	40 ~ 150	60 ~ 200
Maximum absorption band/nm	500 ~ 650	650 ~ 1 300	1 300 ~ 1 600

在控制偏振粒子含量时,可以在玻璃配料时引入高浓度的偏振离子以及延长玻璃热处理时间来实现。但玻璃组分中若是添加过量 Ag⁺、Cu⁺,会导致玻璃着色且难以控制析晶。玻璃着色以及析出粗晶都将降低偏振玻璃消光比以及拔插损耗等性能^[30]。因此,在偏振离子含量一定的条件下,仅能通过优化热处理制度和增加还原量来提高偏振粒子含量。

偏振玻璃热处理工艺决定了析出 AgCl 颗粒大小及含量。但由于玻璃配方中 AgX 添加量非常小,差热分析的结果显示放热峰相对平缓,无法通过该结果建立该类玻璃析晶热力学与动力学关系。当前公开的专利和文献对偏振玻璃热处理工艺并未进行系统研究,因此无法明确偏振玻璃析晶动力学与性能之间的关系。

3.3 拉伸工艺对玻璃偏振性能影响

玻璃内部 AgX 纳米棒的形成和定向分布是玻璃拉伸温度、拉伸应力以及拉伸速度三者的有机结合^[50]。当前国内外关于玻璃拉伸工艺的研究主要集中在提升 AgX 或 CuX 颗粒的拉伸长径比,以及减小偏振玻璃偏振轴角度偏移^[26-27,48,51]。

偏振玻璃消光峰值波段主要由内部偏振颗粒长径比决定,而玻璃内部颗粒长径比随着拉伸应力的增加而增加^[48]。2002 年,北京科技大学的王大巍等^[52]通过理论计算证实了偏振玻璃消光波段随着内部 Ag 纳米颗粒长径比的增加而红移。2015 年,苏州大学的张柯^[21]通过有限元分析模拟也获得相似结论,其模拟结果见表 5^[21]。而通过对市售竞品 SEM(见图 10)测试发现,在通信波段(1 310 或 1 550 nm)具备优异消光性能的偏振玻璃内部 Ag 纳米颗粒长径比约为 5。在对玻璃进行拉伸时,玻璃承受高拉伸应力,软化的玻璃对内部 AgX 颗粒施加拉力,当拉力大于保持颗粒球形形状的表面张力时,颗粒被拉长。随着 AgX 颗粒尺寸的增大,颗粒表面张力减小,这使其更容易被拉长^[43,50]。结合理论计算可知,Ag 的表面能为 1.14 J/m²(750 ℃),而 AgCl 的表面能为 0.13 J/m²(452 ℃)^[20]。因此,为获得更大的颗粒长径比,在玻璃拉伸过程中应确保玻璃中偏振粒子处于氧化状态。

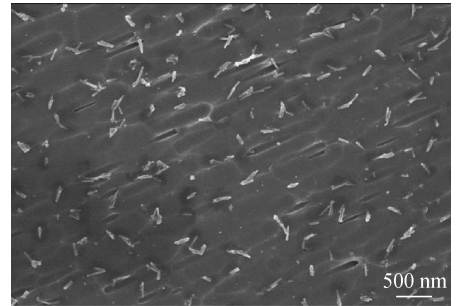


图 10 市售近红外偏振片的 SEM 照片

Fig. 10 SEM image of commercial near-infrared polarizer

表 5 玻璃中 Ag 颗粒长径比对应偏振参数^[21]

Table 5 Polarization parameters corresponding to aspect ratio of silver particles in glass^[21]

Aspect ratio	Polarization band/nm	Extinction ratio/dB	Transmittance/%
1.5	(450 ~ 550]	> 30	> 60
2.5	(550 ~ 750]	> 30	> 80
4 ~ 6	(700 ~ 1 100]	> 30	> 80
> 7	(1 100 ~ 2 500]	> 30	> 80

当玻璃拉伸温度一定时,为避免因拉伸速度慢导致玻璃未及时冷却而出现被拉伸颗粒回缩现象,应确保玻璃拉伸具备一定的拉伸速度。2005 年,武汉理工大学的任进军等^[53]通过正交实验法对偏振玻璃的制备工艺参数进行了研究。研究发现,工艺参数对偏振玻璃消光比的影响效果由大到小依次为拉伸温度、拉伸速度、热处理温度、热处理时间。通过控制拉伸温度为 570 ℃、拉伸速度为 100 ~ 120 mm/min,制备了消光比大于 46 dB@1 550 nm(全文中“@1 310、@1 550 nm 等表述”均表示在 1 310、1 550 nm 的相应性能)、透过率大于 80% 的近红外偏振玻璃。

为了保证拉伸出的玻璃具备恒定的宽度,除了控制拉伸出料速度外,还需要保证一定的玻璃进料速度。

在拉伸过程中,为了防止玻璃内偏振颗粒回缩,通常会增加拉伸出料速度,这也意味着需要增加玻璃进料速度。此时,拉伸的玻璃快速穿过炉内高温区,使得玻璃宽度方向受热不均,进而造成玻璃局部受力不均匀,玻璃在拉伸方向产生微小的曲率。这种曲率的出现使得玻璃内部拉伸颗粒长轴与拉伸方向形成一定角度,宏观上就会表现为偏振玻璃偏振轴角度的变化(见图11^[27])。理想的玻璃拉伸状态是偏振粒子在玻璃内部沿拉伸方向被拉长(见图12^[51])。但当玻璃拉伸进料速度与出料速度不匹配时,拉伸出的玻璃将呈现锥形(见图13^[51])。此时,内部偏振粒子的长轴由于对玻璃锥形的形状依赖而与拉伸方向产生较大的角度,进而也将导致偏振玻璃存在偏振轴角度偏差。偏振轴偏差越大,偏振玻璃的面内消光比变化也越大^[36]。随着当前光隔离器小型化趋势的发展,存在较大偏振轴角度偏差的大片偏振玻璃在进行分切后,其偏振角度会存在差异。这不仅影响了同批次偏振玻璃的性能均匀性,还降低了其消光性能^[4]。另外,当两片偏振玻璃和磁光晶体组合成光隔离器时,偏振玻璃偏振轴偏差过大也将显著降低隔离器的隔离度(见图14^[15])。因此,当前研究人员关注最多的是如何通过拉伸工艺来降低偏振玻璃的偏振轴角度变化。

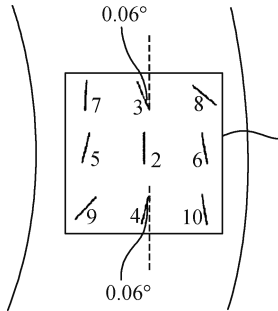


图11 微小曲率造成偏振轴角度偏移^[27]

Fig. 11 Angular shift of the polarization axis due to minute curvature^[27]

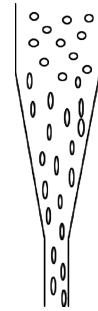


图12 玻璃内拉伸颗粒示意图^[51]

Fig. 12 Schematic diagram of drawing particles in glass^[51]

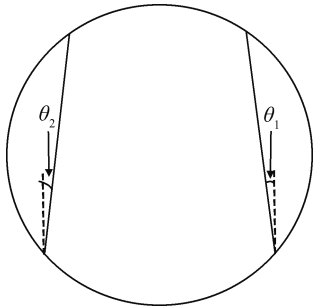


图13 被拉伸的锥形玻璃示意图^[51]

Fig. 13 Schematic diagram of conical glass being stretched^[51]

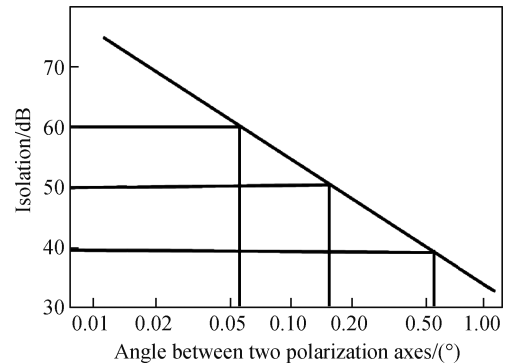


图14 偏振轴角度偏差对隔离器性能影响^[15]

Fig. 14 Effect of polarization axis deviation on isolator performance^[15]

为减小拉伸过程中玻璃内部颗粒长轴的角度偏移,2006年,日本株式会社有泽制作所的Masahiro等^[51]通过调控拉伸温度及出料速度,使拉伸出的偏振玻璃保持恒定的宽度。此外,在拉伸过程中,为了避免多参数调控带来的不稳定拉伸,他们优先固定玻璃进料或出料速度。通过这种方法,成功制备了消光比大于50 dB、偏振轴角度偏差小于 0.35° 的偏振玻璃。这种小的偏振轴角度偏差提高了偏振玻璃性能均匀性,经过多点测量发现,多点消光比测试偏差小于5 dB(见图15^[51])。2008年,日本豪雅公司的米田嘉隆^[27]为了兼顾高效生产,同时防止偏振粒子回缩并减小偏振长轴角度偏移,通过控制母板玻璃厚度大于3 mm、玻璃拉伸黏度为 $2 \times 10^6 \sim 7 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、拉力为50~600 kg/cm²、玻璃拉伸进料速度为6~10 mm/min以及出料速度为160~200 mm/min来对玻璃进行拉伸。这种较低的进料和出料速度降低了拉伸片在拉伸方向产生的曲率,适当的拉伸黏度和拉力也减少了玻璃断裂,同时避免了偏振粒子的回缩。采用这种工艺拉伸,成功制

备了平面偏光轴偏移小于 0.15° 、消光比大于 $41 \text{ dB}@1\ 310、1\ 550 \text{ nm}$ 的偏振玻璃。2008 年,康宁公司的 Naylor 等^[15]通过调整拉伸温度和拉伸压力使应力在玻璃宽度方向上分布均匀,从而减小偏振轴角度偏差。内部颗粒偏振轴角度偏移越小,玻璃测试得到的消光比越高。通过此方法,他们制备了消光比大于 50 dB 、轴偏差角小于 $0.3^\circ@1\ 310、1\ 550 \text{ nm}$ 的偏振玻璃。2019 年,日本电气硝子株式会社的数内浩一等^[36]通过研究偏振玻璃在拉伸炉内的形变,提出通过控制玻璃拉伸板形状,使 $L1/W1 > 1$,以获得偏振角度偏差较小的玻璃。其中, $L1$ 代表玻璃从变形至初始宽度 80% 的位置到变形至初始宽度 20% 的位置之间的纵向高度, $W1$ 则是玻璃初始宽度的 50% 。这种方法相较于在玻璃软化状态下对玻璃施加载荷、重复多次使玻璃板材在预定方向上变形的步骤,可操作性更强。通过这种方法,可以制备出偏振轴角度偏差低于 $0.0065 (^\circ)/\text{mm}$ 、消光比高于 40 dB 的偏振玻璃。

上述拉伸工艺都需要预先制备含偏振离子的偏振玻璃,并对其进行热处理,使其析出 AgX 或 CuX_2 晶体,然后再进行拉伸工艺控制。而 2003 年,德国寇蒂斯的 Guenter 等^[23]直接以市售的含球状纳米 Cu 的有色玻璃 IMERA[®] 8210 为母板,在玻璃转变温度以上、 $10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 黏度对应温度以下对玻璃进行拉伸。拉伸完成后,再对玻璃进行刻蚀、抛光,最终制备出消光比为 $30\sim 60 \text{ dB}@650\sim 1\ 800 \text{ nm}$ (在 $650\sim 1\ 800 \text{ nm}$ 处的消光比)的高消光比偏振玻璃。

部分研究聚焦于对拉伸设备的创新改进。2022 年,中国建筑材料科学研究总院有限公司的韩韬等^[37]尝试在拉伸装置中引入强电场,使玻璃在不经过热处理的情况下直接进行拉伸。由于在玻璃配料时引入了还原剂,在拉伸加热阶段玻璃会析出纳米 Ag 。偏振玻璃在拉伸过程中同时受温度、电场和应力作用,外加强电场使玻璃在拉伸过程中断裂的可能性降低,但通过该方法制备的偏振玻璃仅在 $190\sim 1\ 100 \text{ nm}$ 具备高消光比,且在该波段的透过率只大于 71% ,这限制了其在光通信领域的应用。

拉伸工序涉及调控参数较多,其中拉伸温度、拉伸力、进料速度以及出料速度的协同调控是拉伸的难点。目前,关于拉伸力与拉伸颗粒长径比关系的系统研究较为缺乏,而为了实现特定波段的消光性能,选择适宜的拉伸力至关重要。此外,拉伸温度场也直接影响拉伸效果,然而,何种温场梯度有利于实现内部高长径比颗粒的阵列定向的相关研究也尚未见报道。

3.4 气体还原工艺对玻璃偏振性能影响

决定玻璃偏振效果的另一工序是气体还原。偏振玻璃在退火温度附近进行气体还原时,外部高压还原气体侵入玻璃结构。由于此时玻璃内部偏振离子发生移动,并与高压还原气体进行反应,偏振离子被还原成单质。通常情况下,只有偏振玻璃表面 $10\sim 50 \mu\text{m}$ 内的 Ag^+ 或 Cu^+ 被还原。此外,玻璃单位体积内 AgX 或 CuX_2 纳米棒数量越高,玻璃高温、高压还原后消光比越高^[50]。玻璃内部偏振离子还原量随着还原压力和时间的增大而不断增大。但还原温度不宜过高,防止被拉伸的 AgX 或 CuX_2 晶体出现形状回复。有专利报道, CuX_2 还原成 Cu 单质的过程中伴随约 70% 的体积收缩^[10]。因此,为获得优异的偏振效果,还原过程参数须优化设计。

为提升偏振玻璃消光比、扩展偏振带宽并缩短还原时间,1990 年,美国康宁公司的 Jones 等^[8]提出增加还原过程中 H_2 的压力。更大的 H_2 压力意味着玻璃可以使用较低的还原温度就能达到较好的还原效果。同时,为降低高压 H_2 可能带来的安全风险, Jones 等还提出使用 92% 氮气、 8% H_2 混合气体来对玻璃进行还原,但混合气体还原要实现同等还原效果则要求更大的压力和更长的还原时间。此外,2004 年,美国康宁公司的 Hasui^[2]为扩宽偏振玻璃近红外偏振波段,通过控制偏振玻璃在 $400\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、至少 1 个大气压 H_2 压力下,保温 $12\sim 30 \text{ h}$ 来对玻璃进行还原。这项专利指出,偏振玻璃的内部 Ag 长径比在厚度方向上呈现出梯度分布,玻璃表面的 Ag 颗粒长径比较高,而越往中心, Ag 颗粒长径比则越小。随着还原时间延长、还原深

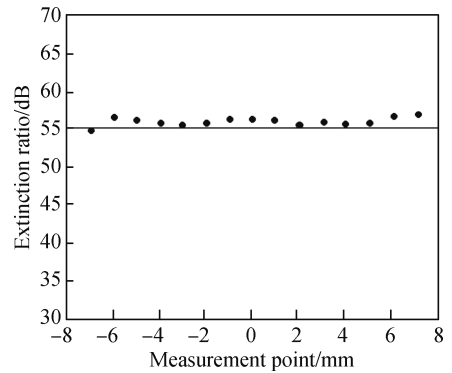


图 15 单片玻璃多点消光比^[51]

Fig. 15 multi-point extinction ratio of single glass^[51]

度增加,内部低长径比 Ag 颗粒被还原的量也随之增加,从而使玻璃偏振消光波段向低波段扩展。而玻璃外表面高长径比 Ag 颗粒完全还原后,玻璃在通信波段的消光比会提高。还原时间的延长使偏振玻璃消光波段相对一般偏振片消光波段(见图 16(a)^[2],图中 CW 表示玻璃极大消光中心波长)得到极大扩展(见图 16(b)^[2])。通过此方法,获得了消光比大于 40 dB@880~1 690 nm、透射率大于 90% @880~1 690 nm 的高宽波段、高消光比近红外偏振玻璃。

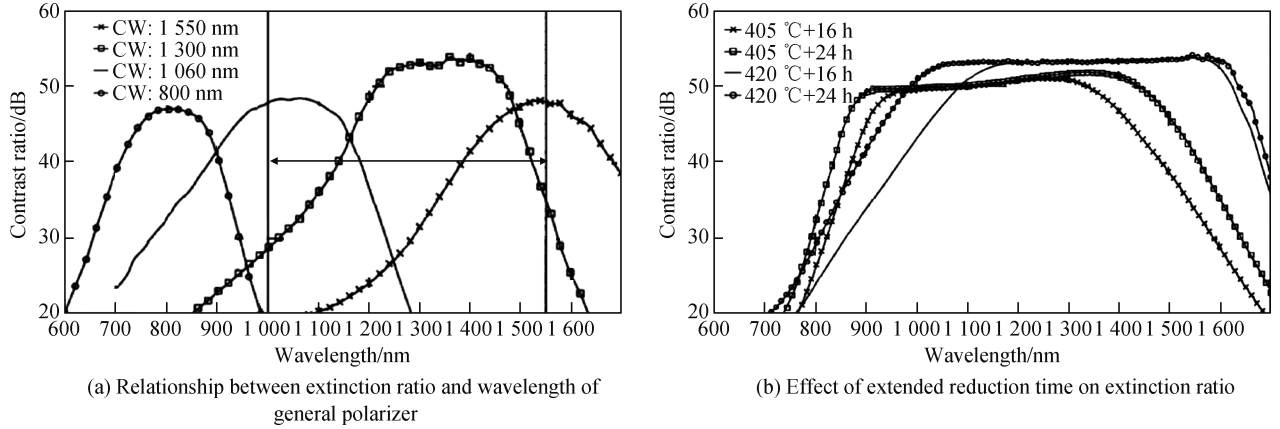


图 16 偏振玻璃消光比与波长关系^[2]

Fig. 16 Relationship between extinction ratio and wavelength of polarized glass^[2]

还原阶段主要为 H₂ 向玻璃内扩散过程,增大 H₂ 还原压力有助于提升还原速率^[43],但过高 H₂ 压力将增加安全风险。为提升偏振玻璃消光比和还原量,可以协同调控还原压力和还原时间。玻璃高压短时间还原和低压长时间还原可获得同等消光效果。

为直观展示拉伸还原法各个步骤对近红外偏振玻璃偏振性能的影响,将部分工艺参数进行了归纳,结果见表 6、表 7。

表 6 Cu 系偏振玻璃拉伸还原工艺参数及玻璃性能

Table 6 Process parameters and properties of copper series polarized glass

Process parameters of heat treatment	Process parameters of drawing	Process parameters of H ₂ reduction	Extinction ratio @ 1 310, 1 550 nm/dB	Insertion loss @ 1 310, 1 550 nm/dB	Polarization axis Angle shift @ 1 310, 1 550 nm/dB	Reference
600 ~ 800 °C / 1 ~ 10 h	$T > 700$ °C ($10^7 \sim 10^{11}$ Pa · s); $T_e > 30$ MPa	375 ~ 475 °C / 30 min ~ 10 h	43 ~ 54	0.03 ~ 0.05	—	[10]
690 °C / 8 h	T : 660 ~ 680 °C ($7 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ Pa · s); T_e : 24.0 ~ 24.5 MPa	435 °C / 7 h; P : 0.1 MPa	37.5 ~ 45.9	—	< 0.182°	[14]
650 ~ 850 °C / 1 ~ 10 h	$T(10^8 \sim 10^{11}$ Pa · s) S : 80 ~ 150 mm/min; T_e : 10 ~ 100 MPa	350 ~ 550 °C / 30 min ~ 10 h	25 ~ 63	0.04 ~ 0.45	—	[19]
—	$T(T_g \sim 10^9$ Pa · s)	—	30 ~ 60	—	—	[23]

注: T 为温度, T_e 为拉力, S 为拉伸速度, P 为还原压力, T_g 为玻璃的转变温度, 拉伸参数中黏度对应玻璃相对状态温度。

拉伸还原制备工艺的主要目的是在玻璃内部形成具有一定长径比的阵列纳米 Ag 或 Cu 等偏振颗粒。其中,析晶、拉伸工艺是两个主要的工艺难点。如何析出适当大小和数量的晶粒,并在一定拉伸温度、拉力、进料和出料速度条件下制备出满足要求的微观结构是这类玻璃制备的关键。然而,目前关于这类工艺的研究主要以专利形式公开,偏振玻璃性能、工艺与结构关系未见系统报道。

除了拉伸还原工艺,美国康宁公司、日本豪雅公司还对离子交换法制备偏振玻璃进行过专利布局。1995 年,日本豪雅公司的 Takashi 等^[44]通过将拉伸的含 CuCl 的玻璃放置在 AgNO₃ 熔盐中进行离子交换处理,获得

了在 1.0 ~ 1.6 μm 波长范围内具备高消光比的偏振玻璃。2016 年,美国康宁公司的 Borrelli 等^[43]则通过使用离子交换处理后的铝硼硅酸盐、钠钙玻璃进行拉伸,得到了高表面质量的偏振玻璃。但是,这种玻璃消光比大于 25 dB@1 300 ~ 1 550 nm,透过率只有 85%,因此应用范围有限。

表 7 Ag 系偏振玻璃拉伸还原工艺参数及玻璃性能

Table 7 Process parameters and properties of silver series polarized glass

Process parameters of heat treatment	Process parameters of drawing	Process parameters of H ₂ reduction	Extinction ratio @ 1 310, 1 550 nm/dB	Insertion loss @ 1 310, 1 550 nm/dB	Polarization axis shift @ 1 310, 1 550 nm/dB	Angle Reference
720 °C / > 30 min	T: 550 ~ 590 °C; T _e (10.3 ~ 31 MPa)	430 °C / 2 ~ 3 h				[35]
T _s + 50 °C / 2 ~ 6 h	10 ⁸ Pa · s < T < T _s - 50 °C	405 ~ 420 °C / 16 ~ 24 h 250 °C ~ T _a + 25 °C	> 40	< 0.35		[2] [31]
700 ~ 760 °C / 2 ~ 8 h	T (10 ⁸ Pa · s); T _e : 30 ~ 35 MPa	460 °C / 4 h; P: 0.1 MPa	≥ 55	0.03 ~ 0.04		[30]
600 ~ 700 °C	T (10 ^{8.5} ~ 10 ^{9.5} Pa · s)		> 40		< 0.006 5 (°) / mm	[36]

注: T_s 为软化温度, T_a 为退火温度, 拉伸参数中黏度对应玻璃相对状态温度。

4 近红外偏振玻璃应用

4.1 光隔离器

在以 1 310、1 550 nm 波段光为通信信号的光纤通信中,光信号在传输过程中遇到不规则状态时会发生背散射^[15],例如传输时邻接材料折射率变化和光纤未对准。为了阻断反射导致的回光并提高信噪比,往往使用光隔离器来保证光纤信号的单向传输。

市售自由空间光隔离器(见图 17(a))主要由起偏器、法拉第旋转器和检偏器三部分构成。起偏器和检偏器为偏振玻璃,法拉第旋转器包含旋转角为 45°的磁光晶体和外部磁环。将两片偏振玻璃(见图 17(b))偏振主轴呈 45°角度放置,并在中间胶粘磁光晶体后分切成适宜尺寸,最后在外部分加装磁环就构成了光隔离器。光隔离器作用机理见图 18(a)和(b)^[15]。在图 18(a)中,入射光通过起偏器变成线性偏振光,经过法拉第旋转器后,线偏振光被顺时针旋转 45°,此时线偏振光方向与检偏器透振方向一致,光信号以极小损耗透过。而在图 18(b)中,回传光经过检偏器,法拉第旋转器再将回传的偏振光旋转 45°,此时回传偏振光的传输方向为起偏器的非透振方向,所以回传光几乎完全消失。

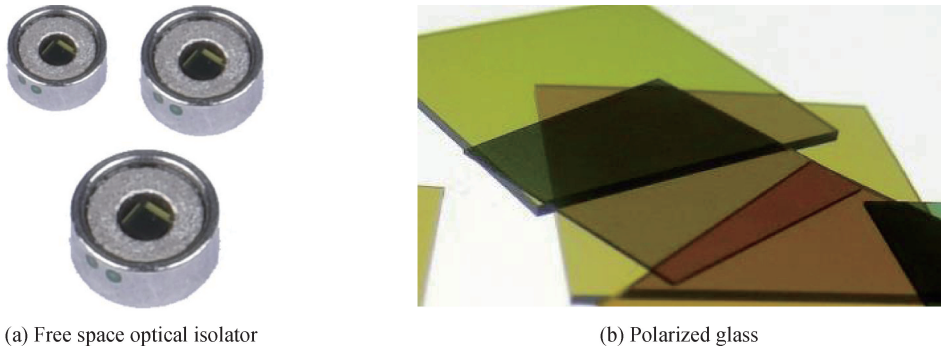


图 17 市售自由空间光隔离器及偏振玻璃

Fig. 17 Commercial free space light isolators and polarized glass

4.2 光调制器

大容量高速通信系统受到激光器工作速率限制,因此采用光调制器实现外调制^[3]。近红外偏振玻璃作为电光调幅器(见图 19(a))的重要组成部分,其偏振性能对调制器使用性能有直接影响。图 19(b)^[3]为电光调幅器示意图,线偏振光经过电光晶体后,由于晶体上的电信号变化,光偏振态也会发生改变,从而导致透过检偏器的光强发生变化。其中 1/4 波片的光轴与晶体的主轴呈 45°夹角,这使得晶体加电场后的两个主

轴上的分量存在 $\pi/2$ 的相位差,从而使调制器工作在线性区。调制器在光调制过程中使已调光的强度与调制信号呈线性对应关系。另外,磁光效应光调制器等也需要使用偏振器件。

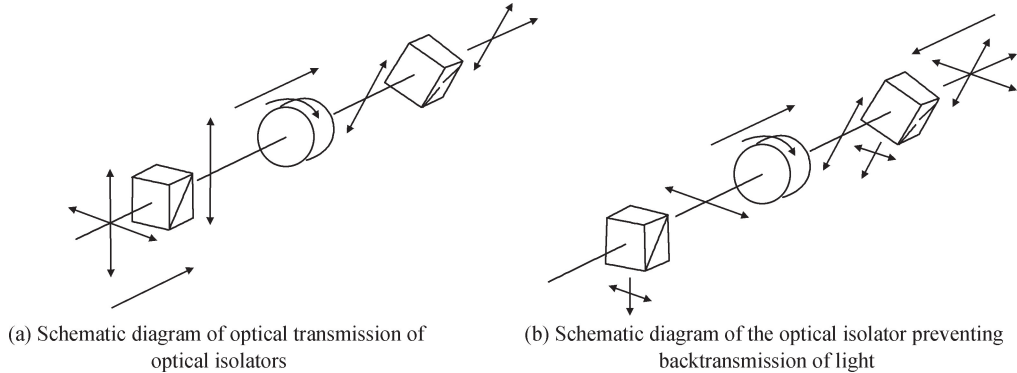


图 18 自由空间光隔离器作用机理^[15]

Fig. 18 Mechanism of free space optical isolator^[15]

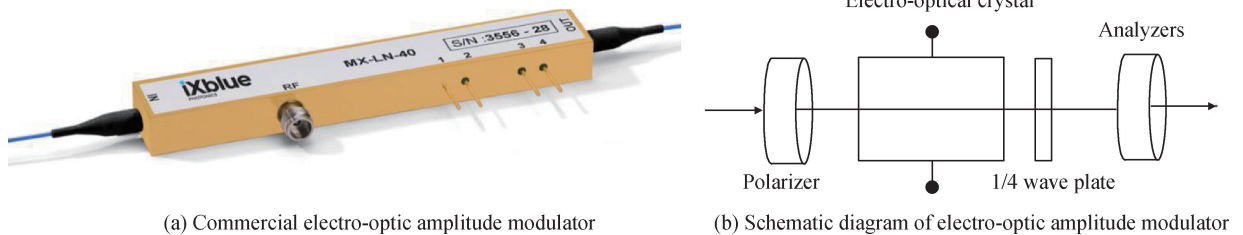


图 19 电光调幅器^[3]

Fig. 19 Electro-optic amplitude modulator^[3]

5 结语与展望

近红外偏振玻璃作为一种重要的光学功能材料,其特殊的理化性能使其在军、民用领域具有广泛的应用价值。相对其他类型偏振片,其优越的性能使其成为实现偏振功能的首选材料。但是,当前仅有美国康宁、日本豪雅、德国寇蒂斯三家企业在售该产品,这些企业在售的偏振片在可见到红外波段均能达到透过率高于 90%、消光比高于 40 dB 水平,并且它们还具备了更高性能偏振玻璃的生产能力,而国内在这方面的研究和产业化发展相对较慢。近年来国际形势变化较大,美国、日本对中国企业的打压程度不断加大,其影响已严重威胁到国内企业正常运作。偏振片材料的研发和生产是中国光电子产业的重要组成部分,突破这类技术的瓶颈对于推动中国光电子产业的发展具有重要意义。

当前,国内高性能偏振玻璃基本依赖进口,近红外偏振玻璃材料国产化依旧是大趋势。针对当前近红外偏振玻璃研究现状,本文做了几点展望。

1) 随着长距光传输光模块器件的小型化,要求模块中光隔离器也随之减小。作为夹层式元件的偏振玻璃越薄,越有助于光隔离器的减小。当前,康宁在售近红外偏振玻璃厚度为 0.12 ~ 0.50 mm,其超薄偏振片厚度甚至可达 0.03 mm。然而厚度的减小也将要求玻璃具备更高的强度以抵消偏振玻璃加工和使用过程中可能存在的外冲击。因此,高强度超薄偏振玻璃的制备会是该领域发展方向之一。

2) 在制备偏振玻璃过程中,由于拉伸工艺限制,玻璃内部拉长的偏振颗粒长轴容易偏离拉伸方向而使偏振玻璃产生偏振轴角度偏差,进而降低偏振玻璃面内性能均匀性。这种不均匀性在拉伸大片玻璃时尤为明显。在对大尺寸偏振玻璃进行分切和封装时,这种性能不均匀性极大降低了成品率,增加了企业的生产成本。因此,制备大尺寸、均匀性好的偏振玻璃是行业发展的重要方向。

3) 为了实现近红外偏振玻璃制备技术的突破,相应拉伸设备的设计成为了重要的技术难点之一。目前,国内外企业和高校对这类设备的研究鲜有报道。在拉伸过程中,选择合适的温场和设备结构以实现玻璃

的稳定拉伸以及提高玻璃在拉伸过程中的利用率,对于实现这类材料的量产具有重大意义。因此,对拉伸设备的深入研究将是未来这类材料发展的重要方向之一。

参 考 文 献

- [1] 王大巍, 果世驹, 任海霞, 等. 光学偏振玻璃的发展[J]. 光学技术, 2002, 28(2): 128-129 + 131.
WANG D W, GUO S J, REN H X, et al. Development of optical polarizing glasses[J]. Optical Technology, 2002, 28(2): 128-129 + 131 (in Chinese).
- [2] HASUI K. Infrared broadband dichroic glass polarizer; US06761045B2[P]. 2004-07-13.
- [3] 王 圻, 宁提纲, 郑晶晶. 偏振器件在通信和传感中的应用[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2006(2): 8-11.
WANG Q, NING T G, ZHENG J J. Applications of polarizing components in communications and sensors[J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications, 2006(2): 8-11 (in Chinese).
- [4] NAYLOR A J, NEUMANN J L, PAVLIK R S, et al. Polarizers and isolators and methods of manufacture; US7230760[P]. 2007-06-12.
- [5] STOOKEY S D, ARAUJO R J. Selective polarization of light due to absorption by small elongated silver particles in glass[J]. Applied Optics, 1968, 7(5): 777-779.
- [6] GRITZ D N. Near-infrared (IR) polarizing glass[C]//SPIE Proceedings", "Infrared Systems and Components. Los Angeles, CA. SPIE, 1987: 18-26.
- [7] BORRELLI N F, LAPP, J C, MORGAN D W. Polarizing glasses; US5252524A[P]. 1993-10-12.
- [8] JONES K E, NOLL F E. Method for making infrared polarizing glasses; US4908054[P]. 1990-03-13.
- [9] YAMASHITA T, YONEDA Y. Polarizing glass and preparation method thereof; US20030064875[P]. 2003-04-03.
- [10] 米田嘉隆, 横山精一. 含 Cu 偏振玻璃及光隔离器; CN101426745B[P]. 2012-03-12.
YOSHITAKA Y, YONEDA Y. Polarizing glass containing copper and optical isolator; CN101426745B[P]. 2012-03-12 (in Chinese).
- [11] 赵修建, 杜金成, 林文辉. 偏光玻璃及其制造方法; CN1305966A[P]. 2001-08-01.
ZHAO X J, DU J C, LIN W H. Polarized glass and manufacturing method thereof; CN1305966A[P]. 2001-08-01 (in Chinese)
- [12] 赵修建, 冯晋阳, 茅海波, 等. 一种偏光玻璃的制备方法. CN101857378A[P]. 2010-10-13.
ZHAO X J, FENG J Y, MAO H Z, et al. A preparation method of polarized glass; CN101857378A[P]. 2010-10-13 (in Chinese).
- [13] 王大巍. 溶胶-凝胶含 Ag 偏振玻璃的设计与研制[D]. 北京: 北京科技大学, 2002.
WANG D W. Design and preparation of sol-gel Ag-doped polarizing glass[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2002 (in Chinese).
- [14] 米田嘉隆. 偏光玻璃及光隔离器; CN102186787A[P]. 2011-09-14.
YOSHITAKA Y. Polarized glass and optic- isolator; CN102186787A[P]. 2011-09-14 (in Chinese).
- [15] A·J·那亚罗, J·L·纽曼, R·S·小帕夫里克, 等. 偏振器和隔离器及其制造方法; CN1729148A[P]. 2006-02-01.
NAYLOR A J, NEUMANN J L, PAVLIK R J, et al. Polarizer, isolator and manufacturing method thereof; CN1729148A[P]. 2006-02-01 (in Chinese)
- [16] BORRELLI, NICHOLAS F, TROTTER, et al. 偏光ガラスの製造方法; JP5229966B2[P]. 2013-07-03.
BORRELLI, NICHOLAS F, TROTTER, et al. Method of making polarizing glasses; JP5229966B2[P]. 2013-07-03 (in Japanese).
- [17] 王振超, 马 晓, 王志东, 等. 一种偏振玻璃拉伸设备; CN115724579A[P]. 2023-03-03.
WANG Z C, MA X, WANG Z D, et al. A stretching equipment for polarized glass; CN115724579A[P]. 2023-03-03 (in Chinese).
- [18] 王志东, 胡宇浩, 李 喆, 等. 一种玻璃板定向拉伸装置及拉伸方法; CN115710084A[P]. 2023-02-24.
WANG Z D, HU Y H, LI Z, et al. A device and stretching method for directional stretching of glass panels; CN115710084A[P]. 2023-02-24 (in Chinese).
- [19] TAKAHASHI T, HIDEKI T, KATO H, et al. Light polarizing glass containing copper particles and process for preparation thereof; US6313947B1[P]. 2001-11-06.
- [20] 冯晋阳. 金、银纳米有序结构的制备与光学性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
FENG J Y. Preparation and optical properties of gold and silver nano-ordered structures[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008 (in Chinese).
- [21] 张 柯. 掺银光学偏振玻璃的光学特性及制备研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
ZHANG K. Study on optical properties and preparation of silver-doped optical polarizing glass[D]. Suzhou: Soochow University, 2015 (in Chinese).
- [22] SEWARD T P, TICK P A. Silver-free polarizing photochromic glasses; US3954485[P]. 1976-05-04.
- [23] GUENTER H, ANDRE V, KLAUS J B, et al. Dichroitischer glaspolarisator und verfahren zu seiner herstellung; deutsches; DE10227393A1[P]. 2003-12-18.

- [24] TAYLOR M. High performance glass polarizers for the near infrared[C]//Proc SPIE 1128, Glasses for Optoelectronics, 1989, 1128: 186-189.
- [25] SEWARD T P. Glass polarizers containing silver[C]//Solid-State Optical Control Devices, SPIE Proceedings. Los Angeles. SPIE, 1984: 96-103.
- [26] K·杰布里, 武岛延仁, 新井敦, 等. 玻璃偏振器及其制造方法: CN101542335A[P]. 2009-09-23.
JABRI K, NOBUHITO T, ATSUSHI A, et al. Glass polarizer and manufacturing method thereof: CN101542335A[P]. 2009-09-23 (in Chinese).
- [27] 米田嘉隆. 偏光ガラスの製造方法: JP4685901B2[P]. 2008-12-11.
YOSHITAKA Y. Method of manufacturing polarizing glass: JP4685901B2[P]. 2008-12-11 (in Japanese).
- [28] 卢安贤, 胡晓林, 郝小军. 高结晶度透明微晶玻璃研究新进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(12): 927-931.
LU A X, HU X L, HAO X J. Present progress in the research of high crystallinity and transparent glass ceramics[J]. Materials China, 2016, 35(12): 927-931 (in Chinese).
- [29] 张常建, 肖卓豪, 卢安贤. 透明微晶玻璃的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2009, 23(13): 38-43 + 53.
ZHANG C J, XIAO Z H, LU A X. Investigation progress and application of transparent glass-ceramics[J]. Materials Review, 2009, 23(13): 38-43 + 53 (in Chinese).
- [30] 池田拓朗, 前田浩三, 矢野暢, 等. 高消光比偏振玻璃: CN102227386A[P]. 2011-10-26.
IKEDA T, MAEDA K, YANO C, et al. High extinction ratio polarized glass: CN102227386A[P]. 2011-10-26 (in Chinese)
- [31] BORRELLI N F, TROTTER D M, JR. Polarizing glasses; US6775062[P]. 2004-08-10.
- [32] SIMON R A. Photochromic sheet glass process; US4204027[P]. 1980-05-20.
- [33] 李博涵, 冯晋阳. 特种功能玻璃: 偏光玻璃[J]. 玻璃, 2022, 49(6): 16-20 + 28.
LI B H, FENG J Y. Special functional glass—polarizing glass[J]. Glass, 2022, 49(6): 16-20 + 28 (in Chinese).
- [34] BORELLI N F, COPPOLA F, MORSE D L, et al. Infrared polarizing glasses; US4479819[P]. 1984-10-30.
- [35] M·D·哈雷斯, T·G·哈文斯, W·E·荷斯法尔, 等. 玻璃红外偏振器及其制造方法: CN1564791A[P]. 2005-01-12.
HARRIS M D, HAVENS H D, HORSFALL W E, et al. Infrared polarizer and manufacturing method thereof; CN1564791A[P]. 2005-01-12 (in Chinese).
- [36] 藪内浩一, 川村智昭, 竹内宏和. 光隔离器用偏振玻璃板组以及光隔离器用光学元件的制造方法: CN110066103A[P]. 2019-07-30.
KOICHI Y, TOMOAKI K, HIROKAZU T. Polarizing glass plate group for optical isolator and optical element for optical isolator; CN110066103A[P]. 2019-07-30 (in Chinese)
- [37] 韩 韬, 王衍行, 何 坤, 等. 一种偏振玻璃及其制备方法和应用: CN113880445B[P]. 2023-03-24.
HAN T, WANG Y H, HE K, et al. Polarizing glass and preparation method and application thereof; CN113880445B[P]. 2023-03-24 (in Chinese)
- [38] 卢安贤, 王 宇, 肖卓豪. 碱金属氧化物对 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统微晶玻璃析晶和性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(1): 42-47.
LU A X, WANG Y, XIAO Z H. Effects of alkalis on crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass ceramics[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(1): 42-47 (in Chinese).
- [39] 肖卓豪, 卢安贤. R₂O-MO-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃的组成与其热膨胀系数的关系[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(4): 566-570.
XIAO Z H, LU A X. Relationship between thermal expansion coefficient and composition of R₂O-MO-Al₂O₃-SiO₂ system glass[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science), 2005, 36(4): 566-570 (in Chinese).
- [40] 王衍行, 李现梓, 韩 韬, 等. 锂铝硅玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(6): 2143-2152 + 2159.
WANG Y H, LI X Z, HAN T, et al. Research progress on lithium aluminum silicate glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(6): 2143-2152 + 2159 (in Chinese).
- [41] 宁提纲, 李 晶, 裴 丽, 等. 含 Ag 偏振玻璃的制备方法: CN101544463A[P]. 2009-09-30.
NING T J, LI J, PEI L, et al. Preparation method of polarized glass containing Ag; CN101544463A[P]. 2009-09-30 (in Chinese).
- [42] 冯晋阳, 孙玉娜, 雷 堃, 等. 一种镀制具有偏光效应薄膜的方法: CN112746245B[P]. 2023-05-30.
FENG J Y, SUN Y N, LEI K, et al. The invention relates to a method for plating a film with polarizing effect; CN112746245B[P]. 2023-05-30 (in Chinese).
- [43] N·F·博雷利, N·L·赫夫纳, J·M·马图司克, 等. 使用可离子交换的熔合拉制的玻璃板制备的宽频的偏振器: CN105705969A[P]. 2016-06-22.
BORELLI N F, HEFNER N L, MATUSK J M, et al. A wide-band polarizer prepared using ion-exchangeable fusion-drawn glass plates; CN105705969A[P]. 2016-06-22 (in Chinese).
- [44] TAKASHI T, HISAYOSHI T. 偏光ガラス及びその製造方法: JP1995097235A[P]. 1995-04-11.
TAKASHI T, HISAYOSHI T. Polarization glass and its production; JP1995097235A[P]. 1995-04-11 (in Japanese).