

离子交换引起的 GRIN 棒透镜 大折射率差值分析*

王 风^{1)†} 刘德森²⁾ 蒋小平²⁾ 周素梅²⁾

1) (重庆师范大学初等教育学院, 重庆 400700)

2) (西南大学光电技术研究所, 重庆 400715)

(2006 年 12 月 1 日收到 2007 年 1 月 23 日收到修改稿)

利用两次离子交换法制作了 GRIN 棒透镜样品, 并采用雅明干涉法对样品的折射率分布进行了测试. 结果表明, 样品获得了较大的折射率差值. 讨论了两次离子交换增大折射率差的原因. 研究结果在制作生产梯度折射率材料方面有一定的参考价值和指导意义.

关键词: 离子交换, GRIN 棒透镜, 电极化率, 应力状态, 折射率差

PACC: 4280L, 4280R, 8265F

1. 引 言

GRIN 棒透镜是一种折射率沿径向连续分布的变折射率透镜, 它是微小光学和现代光电信息技术的重要的基础元件. 其折射率分布通常可用下式表示^[1], 即

$$n(r) = n(0) \left(1 - \frac{1}{2} Ar^2 \right), \quad (1)$$

其中, $n(r)$ 为透镜内部距中心轴 r 处的折射率, $n(0)$ 为中心轴上的折射率, \sqrt{A} 为 GRIN 棒透镜的聚焦常数. GRIN 棒透镜具有直径小、数值孔径大、焦距短、出射光斑小、分辨率高、端面可为平面、光学稳定性和热稳定性好等优点, 在光纤通信、光纤传感、内窥镜、复印机^[2-7] 等方面有着广泛的应用. 由于 GRIN 棒透镜的光学特性与折射率分布有着直接的关系, 因此, 对其折射率分布的研究可以说是一项非常有意义的研究课题. 本文利用两次离子交换技术制作了 GRIN 棒透镜样品, 并采用雅明干涉法对样品的折射率分布进行了测试, 结果表明, 样品获得了较大的折射率差值, 特别是二次离子交换后的 GRIN 棒透镜样品, 其折射率差值达到了 0.0846. 本文拟对这一结果进行简要的分析.

2. 实 验

2.1. GRIN 棒透镜的研制

根据 GRIN 棒透镜离子交换工艺的要求^[8], 我们选用折射率较高, 直径为 1.8 mm 的 Tl 玻璃丝作为基础玻璃, 选取离子交换性能好且电极化率相差较大的 Tl^+ 和 K^+ 作为一次离子交换的交换离子对, 以便获得较大的折射率差值. 在交换过程中, 保持了熔盐温度为 529—530℃ 的恒温, 在这种状态下, Tl 玻璃丝中的 Tl^+ 通过热扩散和浓度梯度的驱动被熔盐中的 K^+ 所替代, 从而在 Tl 玻璃丝中形成折射率梯度. 离子交换进行 110—130 h 之后, 取出玻璃丝, 一部分截成小段待制 GRIN 棒透镜样品, 另一部分清洗干净后, 准备进行二次离子交换.

由于 Na^+ 的电极化率比 K^+ 的电极化率更小, 因此, 二次离子交换中, 选用了 Na^+ 与玻璃中的 Tl^+ 和 K^+ 进行交换. 但考虑到 Na^+ 的扩散速度快, 浓度过高时产生的应力会使玻璃丝产生裂纹, 于是采用 KNO_3 与 $NaNO_3$ 的混合熔盐进行实验. 在 525—530℃ 的恒温条件下, 二次离子交换时间约 30 min 左右.

分别对一次离子交换和二次离子交换所获得的

* 国家自然科学基金(批准号: 60578005)和重庆市科委(批准号: 413223)资助的课题.

† E-mail: wfcq@sohu.com

玻璃丝施以切取、粗磨、细磨、抛光等加工处理,即可制得 GRIN 棒透镜样品。

测量所得的实验数据及由此画出的 GRIN 棒透镜样品的折射率分布曲线分别由表 1 和图 2 给出。

2.2. 折射率分布的测试

采用雅明干涉法分别对两次离子交换所得的 GRIN 棒透镜样品的折射率分布进行了测试。测试所用干涉薄片的厚度 $t = 0.263 \text{ mm}$, 并经过了严格的端面研磨和抛光, 激光波长 $\lambda = 635.8 \text{ nm}$, 中心折射率 $n(0) = 1.617$ 。在所得的干涉图样(见图 1)中, 任意两点 r_1, r_2 之间的折射率差为

$$\Delta n_{21} = (k_2 - k_1) \frac{\lambda}{t}, \quad (2)$$

k_1, k_2 分别为相应 r_1, r_2 处的干涉级次, 取 k_0 为 $r = 0$ (样品中轴线) 处的干涉级次, $n(0)$ 为该处的折射率, 则样品任意点的折射率为

$$n(r) = n(0) - (k_r - k_0) \frac{\lambda}{t}, \quad (3)$$

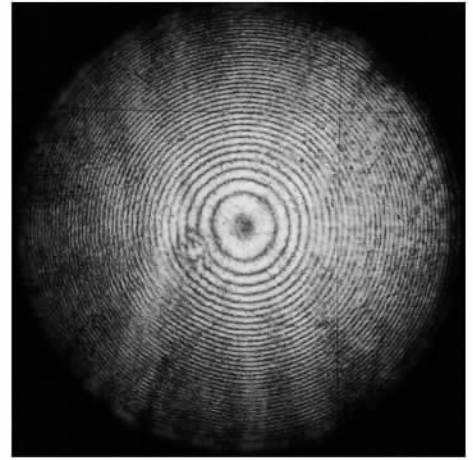


图 1 干涉图样

表 1 折射率分布测试结果

| 级次 | 相对距离 1 | 折射率 1 | 相对距离 2 | 折射率 2 | 级次 | 相对距离 1 | 折射率 1 | 相对距离 2 | 折射率 2 |
|----|--------|--------|--------|--------|----|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 0 | 1.6170 | 0.0000 | 1.6170 | 18 | 0.8224 | 1.5735 | 0.7705 | 1.5735 |
| 1 | 0.1688 | 1.6146 | 0.1669 | 1.6146 | 19 | 0.8407 | 1.5711 | 0.7901 | 1.5711 |
| 2 | 0.2885 | 1.6122 | 0.2552 | 1.6122 | 20 | 0.8593 | 1.5687 | 0.8236 | 1.5687 |
| 3 | 0.3492 | 1.6097 | 0.3194 | 1.6097 | 21 | 0.8748 | 1.5662 | 0.8381 | 1.5662 |
| 4 | 0.4090 | 1.6073 | 0.3707 | 1.6073 | 22 | 0.8898 | 1.5638 | 0.8554 | 1.5638 |
| 5 | 0.4554 | 1.6049 | 0.4165 | 1.6049 | 23 | 0.9041 | 1.5614 | 0.8693 | 1.5614 |
| 6 | 0.4974 | 1.6025 | 0.4556 | 1.6025 | 24 | 0.9195 | 1.5590 | 0.8822 | 1.5590 |
| 7 | 0.5367 | 1.6001 | 0.4925 | 1.6001 | 25 | 0.9338 | 1.5566 | 0.8978 | 1.5566 |
| 8 | 0.5735 | 1.5977 | 0.5254 | 1.5977 | 26 | 0.9465 | 1.5541 | 0.9079 | 1.5541 |
| 9 | 0.6036 | 1.5952 | 0.5544 | 1.5952 | 27 | 0.9588 | 1.5517 | 0.9213 | 1.5517 |
| 10 | 0.6330 | 1.5928 | 0.5846 | 1.5928 | 28 | 0.9691 | 1.5493 | 0.9330 | 1.5493 |
| 11 | 0.6639 | 1.5904 | 0.6114 | 1.5904 | 29 | 0.9810 | 1.5469 | 0.9436 | 1.5469 |
| 12 | 0.6908 | 1.5880 | 0.6399 | 1.5880 | 30 | 0.9917 | 1.5445 | 0.9553 | 1.5445 |
| 13 | 0.7142 | 1.5856 | 0.6655 | 1.5856 | 31 | 1.0000 | 1.5421 | 0.9637 | 1.5421 |
| 14 | 0.7372 | 1.5832 | 0.6890 | 1.5832 | 32 | - | - | 0.9715 | 1.5396 |
| 15 | 0.7610 | 1.5807 | 0.7119 | 1.5807 | 33 | - | - | 0.9816 | 1.5372 |
| 16 | 0.7808 | 1.5783 | 0.7326 | 1.5783 | 34 | - | - | 0.9927 | 1.5348 |
| 17 | 0.8018 | 1.5759 | 0.7510 | 1.5759 | 35 | - | - | 1.0000 | 1.5324 |

注: 相对距离 1 和相对距离 2 分别表示一次离子交换和二次离子交换后的 GRIN 棒透镜样品测试点到中轴线的距离与最大半径的比值; 折射率 1 和折射率 2 分别表示一次离子交换和二次离子交换后测试点的折射率值。

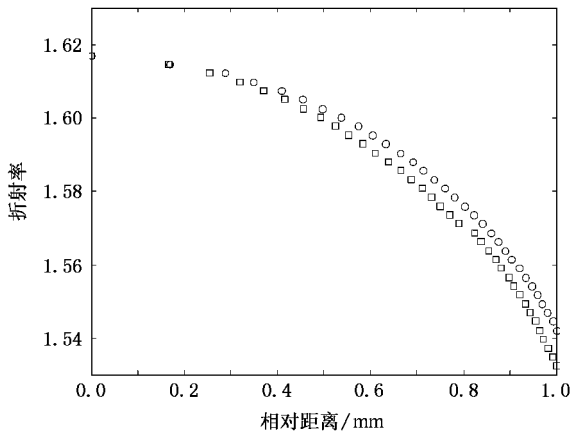


图2 GRIN棒透镜折射率分布曲线图 ○一次离子交换后的折射率分布 □二次离子交换后的折射率分布

由表中数据可以看出,本实验得到了较大的折射率差值,特别是二次离子交换后的GRIN棒透镜样品的折射率差值更大,达到了0.0846。

3. 分析与讨论

3.1. 玻璃组分与折射率之间的关系

玻璃中的氧化物通常可分为三大类:网络形成体、网络修饰体和网络中间体。玻璃的网络结构主要由玻璃形成体氧化物确定,在一般情况下是稳定不变的,玻璃中间体氧化物自身不能形成玻璃网络,而玻璃修饰体氧化物因其键能较小,故相对自由,亦可通过改变其浓度来改变玻璃的折射率,通常采用离子交换的方法实现。

根据玻璃的加合理论,玻璃的折射率 n 近似等于玻璃中各氧化物的折射率之和

$$n = \sum_n n_i r_i, \quad (4)$$

其中 n_i 、 r_i 分别为第 i 种氧化物的折射率和质量分数,由Clausius-Mosotti-Debye方程,玻璃的折射率与其组分之间的关系可表示为^[13]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i Q_i \alpha_i, \quad (5)$$

此处 Q_i 表示单位体积内第 i 种离子的数目, α_i 为该离子的电极化率。对 Q_i 、 α_i 取全微分,可得折射率变化的表达式

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \frac{4\pi}{3} (\Delta Q_i \alpha_i + Q_i \Delta \alpha_i), \quad (6)$$

由此可见,离子的电极化率的变化 $\Delta \alpha_i$ 和单位体积内离子数的变化 ΔQ_i 均可导致玻璃折射率的改变。

3.2. 交换离子对的电极化率和离子半径对折射率差值的影响

玻璃组分与折射率变化的关系表明,离子交换对玻璃折射率变化的影响因素有交换离子对的电极化率和因交换离子对的半径不同而引起的玻璃摩尔体积的改变。表2给出了参与交换的离子的离子半径和电极化率^[13]。

表2 离子半径和电极化率

| 离子 | 离子半径/nm | 电极化率/nm ³ |
|-----------------|---------|-----------------------|
| Na ⁺ | 0.095 | 0.43×10^{-3} |
| K ⁺ | 0.133 | 1.33×10^{-3} |
| Tl ⁺ | 0.149 | 5.2×10^{-3} |

在一次离子交换过程中,当熔盐中的K⁺与基础玻璃中的Tl⁺进行交换时,由于Tl⁺的电极化率远大于熔盐中的K⁺的电极化率,因此有 $\Delta Q_{Tl^+} \alpha_{Tl^+} \gg \Delta Q_{K^+} \alpha_{K^+}$, $\Delta Q_{Tl^+} \alpha_{Tl^+} \gg Q_{K^+} \Delta \alpha_{K^+}$ 。表明,在Tl⁺、K⁺交换时,虽然离子半径的差异对折射率变化有一定的影响,但交换离子对的电极化率差值才是影响GRIN棒透镜的折射率差值的主要原因。

3.3. 二次离子交换对折射率差值的贡献

在二次离子交换过程中,使用的熔盐为KNO₃与NaNO₃的混合熔盐。参与离子交换的有Tl⁺与K⁺,Tl⁺与Na⁺,K⁺与Na⁺之间的交换。由于三种离子的电极化率存在差异,且 $\alpha_{Tl^+} > \alpha_{K^+} > \alpha_{Na^+}$,因此,上述三种离子对之间的交换均可增大折射率差值,但其贡献的大小是不相同的。

二次离子交换主要是改善GRIN棒透镜的边缘折射率分布^[14],这一点从表1也可看出,在相对距离相同的位置,越靠近玻璃丝的边缘,其折射率差值也越大。一次离子交换后,玻璃丝的中心部分Tl⁺浓度最大,并沿半径方向逐渐减小,在边缘部分其浓度可视为零,而经一次离子交换后,K⁺的浓度却正好相反,随深度的增加而逐渐减小,在边缘处其浓度最大,且二次离子交换的时间短,交换深度小,因此,在参与二次离子交换的交换离子对(Tl⁺与K⁺,Tl⁺与Na⁺,K⁺与Na⁺)中,前两者的交换非常有限,主要进行的是K⁺与Na⁺之间的交换。

由表2可知,作为二次离子交换的主要参与者的K⁺和Na⁺的电极化率相差不大,因而就电极化率而言,其对折射率差值的贡献也只是起到一定的修正作用。但是,由于Na⁺有很强的极化本领,能使周

围近邻离子的极化率发生较大的变化^[13],从而引起玻璃交换层折射率发生明显的变化.又因为离子交换的扩散浓度随深度的增大而减小,因此在玻璃丝径向的不同位置,便形成了一定的折射率梯度.

3.4. 玻璃的应力状态对折射率差值的影响

除了上述因素之外(6)式并没有考虑到玻璃的应力状态对折射率差值的影响,事实上,这一影响是不能忽略的.

一方面,在离子交换过程中,由于交换离子对的尺寸不同,引起玻璃的摩尔体积发生变化,这一变化主要沿玻璃丝的半径方向进行.因此,导致了在玻璃交换层中的不同深度形成浓度差异,产生剩余压应力,使交换区域的折射率发生一定的变化.

另一方面,由于玻璃在交换过程中的热膨胀(本实验中交换前的玻璃丝半径为 0.9 mm,交换后为 0.916 mm),对下面所要讨论的退火时应力状态下的折射率差值的产生起到了积极的作用.玻璃热膨胀的温度曲线如图 3 所示^[15], t_g 为软化温度.

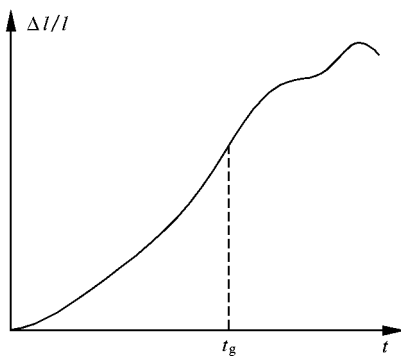


图 3 玻璃热膨胀的温度曲线

一般情况下,对光学玻璃退火的主要任务是消

除应力和保证玻璃的光学均匀性.而在 GRIN 棒透镜的制作过程中却恰恰利用了冷却过程中产生的应力和折射率的不均匀性.在离子交换完成之后的退火过程中,玻璃内外层之间不可避免地产生了一定的温度差 Δt ,在半径为 r 的长圆柱体中,表面和中心轴之间的温度差为^[15]

$$\Delta t = \frac{hr^2}{4a},$$

其中, a 为玻璃的导温系数, h 为退火时的冷却速率.冷却速率越大,内外层之间的温差就越大.当表面层迅速冷却并停止收缩时,内层由于温差作用将继续收缩,结果使得内层受到张应力的作用,而外层则受到压应力的作用^[15,16],由参考文献 [17,18],应力产生的折射率变化 Δn 与应力 σ 成正比,即

$$\Delta n(x, t) = b\sigma(x, t),$$

式中的 b 是与玻璃结构有关的一个参数,由于交换过程中离子间的相互替代不会影响玻璃的基本网络结构,因而 b 可视为常数.上述应力的产生导致的折射率梯度进一步加大了 GRIN 棒透镜的折射率差值.

4. 结 论

本文采用 KNO_3 熔盐、 KNO_3 与 NaNO_3 的混合熔盐先后对 Tl 玻璃进行离子交换实验,制作了 GRIN 棒透镜样品,并获得了较大的折射率差值.特别是二次离子交换后的 GRIN 棒透镜样品,其折射率差值达到了 0.0846.针对这一结果,讨论了交换离子对的电极化率、离子半径、扩散离子的极化本领以及玻璃的应力状态对折射率差值的影响.本文的研究结果在制作生产梯度折射率材料方面有一定的参考价值和指导意义.

[1] Liu D S 1982 *Acta Phys. Sin.* **31** 226 (in Chinese) [刘德森 1982 物理学报 **31** 226]

[2] Tomlinson W J 1980 *Appl. Opt.* **19** 1127

[3] Murphy P J, Coursolle T P 1990 *Appl. Opt.* **29** 544

[4] Tomkinson T H, Bentley J L, Crawford M K et al 1996 *Appl. Opt.* **35** 6674

[5] Sens F M, Prunte C, Kain H L 2001 *Klin Monatsbl Augenheilkd.* **218** 316

[6] Yuan S F, Riza N A 1999 *Appl. Opt.* **38** 3214

[7] Tanaka T, Kishi S, Tsutsumi T 1982 *Appl. Opt.* **21** 3423

[8] Stepien R, Kociszewski L, Pysz D 1996 *SPIE* **2943** 60

[9] Huggins M L 1940 *J. Opt. Soc. Amer.* **30** 420

[10] Huggins M L 1940 *J. Opt. Soc. Amer.* **30** 495

[11] Huggins M L 1940 *J. Opt. Soc. Amer.* **30** 514

[12] Huggins M L, Sun K H, Davis D O 1942 *J. Opt. Soc. Amer.* **32** 635

[13] Liu D S 2005 *Fundamentals and Technical Practices of Gradient-index Medium* (Chongqing: Southwest Normal University Press) (in Chinese) [刘德森 2005 变折射率介质理论及其技术实践(重庆:西南师范大学出版社)]

[14] Zhou Z G, Liu D S, Liu X D 1999 *Acta Photonica Sinica* **28** 943 (in Chinese) [周自刚、刘德森、刘晓东 1999 光子学报 **28** 943]

- [15] Демкина Л И 1983 *Физико-химические основы про Зводства Оптического Стекла* (Beijing : Science Press) p136 , 500 , 501 (in Chinese] 杰姆金娜主编 李荣生 , 张福初译 1983 光学玻璃生产的物理化学原理 (北京 : 科学出版社) 第 136 , 500 , 501 页]
- [16] Scholze H 1984 *Essence , Structure and Nature of Glass* (Beijing : Chinese Building Industry Press) p246 (in Chinese] 舒尔兹著 黄照柏译 1984 玻璃的本质结构和性质 (北京 : 中国建筑工业出版社) 第 246 页]
- [17] Garfinkel H M , King C B 1970 *J. Amer. Cer. Soc.* **53** 686
- [18] Fanderlik I 1983 *Optical Properties of Glass* (Amsterdam : Elsevier Science Publishing Company Inc.) p218

Analysis of large refractive index difference of GRIN-rod lenses caused by ion-exchanging *

Wang Feng^{1)†} Liu De-Sen²⁾ Jiang Xiao-Ping²⁾ Zhou Su-Mei²⁾

1) *Elementary Education College , Chongqing Normal University , Chongqing 400700 , China*)

2) *Research Institute of Electro-Optics , Southwest University , Chongqing 400715 , China*)

(Received 1 December 2006 ; revised manuscript received 23 January 2007)

Abstract

The GRIN-rod lenses are made by two steps ion-exchanging , and the refractive index distribution of the sample is measured by the YaMing interferometer. The results show large differences in the refractive index of the samples. The reason for the increase of the refractive index difference by two-step ion-exchanging is discussed. The results of this research may help to produce GRIN materials.

Keywords : ion-exchanging , GRIN-rod lens , electric permittivity , state of stress , refractive index difference

PACC : 4280L , 4280R , 8265F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60578005) and the Chongqing Committee of Science and Technology , China (Grant No. 413223).

† E-mail : wfcq@sohu.com