



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101959816 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 200980107072. 3

(22) 申请日 2009. 01. 23

(30) 优先权数据

12/011, 736 2008. 01. 29 US

12/337, 920 2008. 12. 18 US

12/355, 004 2009. 01. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/000451 2009. 01. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/097097 EN 2009. 08. 06

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 N·F·博雷利 J·F·施罗德三世

T·P·苏厄德三世

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

G03C 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4057408 A, 1977. 11. 08, 权利要求 8、实施例 40.

US 5322819 A, 1994. 06. 21, 说明书第 3 栏 26 行 - 第 5 栏第 11 行、表 I B.

US 2007/0141350 A1, 2007. 06. 21, 权利要求 1-16.

审查员 李文静

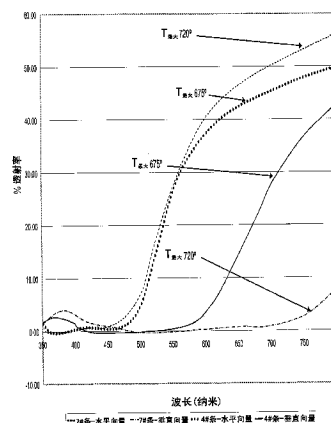
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

偏振光折变玻璃

(57) 摘要

本发明涉及同时具有偏振和光折射性质的玻璃组合物, 以及由该组合物制备的制品。以重量百分数 (“重量%”) 计, 所述玻璃的组成主要由以下组分组成: 70-73% SiO_2 , 13-17% B_2O_3 , 8-10% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% 的 Cl, 0.1-0.5% Ag, 0.1-0.3% Br。在另一个实施方式中, 所述组成主要由以下组分组成: 70-77% SiO_2 , 13-18% B_2O_3 , 8-10% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , < 0.4% Cl, 0.1-0.5% Ag, 0.1-0.3% Br。所述玻璃可以用来制造在单独的元件或制品中同时具有光折变效应和偏振效应的制品或元件, 可以用来制造各种光学元件, 包括布拉格光栅, 滤光元件, 以及用于显示器、安全, 防护, 度量, 成像和电信应用的光束成形和聚光制品。



1. 一种适合用来制造同时具有光折变性和偏振性的玻璃元件或制品的玻璃组合物,所述组合物选自由以下组分组成的组合物,以重量百分数计:

(a) 70-73%SiO₂, 13-18%B₂O₃, 7-10%Na₂O, 2-4%Al₂O₃, 0.005-0.1%CuO, 小于 0.4% 的 Cl, 0.1-0.5%Ag 和 0.1-0.3%Br, 所述玻璃的 R 值为 0.3-0.65;

(b) 70-73%SiO₂, 13-18%B₂O₃, 7-10%Na₂O, 2-4%Al₂O₃, 0.005-0.1%CuO, 小于 0.4% 的 Cl, 0.1-0.5%Ag, 大于 0 至小于 0.3% 的碱土金属氧化物, 和 0.1-0.3%Br, 所述玻璃的 R 值为 0.3-0.65;

其中,所述组合物适合用来制造同时具有偏振性和光折变性的制品或元件。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃组合物,其特征在于,对于组合物 (a),以重量百分数计,所述组合物由选自下组的组分组成:

(i) 71.1±0.5%SiO₂, 14.7±0.5%B₂O₃, 9.3±0.5%Na₂O, 3±0.5%Al₂O₃, 0.005-0.1%CuO, 小于 0.4% 的 Cl, 0.33±0.05%Ag, 和 0.1-0.3% 的 Br; 并且所述玻璃的 R 值为 0.35-0.60;

(ii) 71±1%SiO₂, 15.5-17.5%B₂O₃, 7-9%Na₂O, 3±0.5%Al₂O₃, 0.01±0.005%CuO, 小于 0.4% 的 Cl, 0.33±0.05%Ag 和 0.1-0.3%Br, 并且所述玻璃的 R 值为 0.35-0.60;

(iii) 71.7±0.5%SiO₂, 15.8-17.2%B₂O₃, 7.2-8.5%Na₂O, 3±0.5%Al₂O₃, 0.01±0.005%CuO, 小于 0.4% 的 Cl, 0.33±0.05%Ag 和 0.1-0.3%Br, 并且所述玻璃的 R 值为 0.35-0.60。

3. 如权利要求 1 所述的玻璃组合物,其特征在于,对于组合物 (b),以重量百分数计,所述组合物由选自下组的组分组成:

(i) 71±1%SiO₂, 15.5-17.5%B₂O₃, 7-9%Na₂O, 3±0.5%Al₂O₃, 0.01±0.005%CuO, 小于 0.4% 的 Cl, 0.33±0.05%Ag, 大于 0 至小于 0.3% 的 CaO 和 0.1-0.3% 的 Br, 并且所述组合物的 R 值为 0.35-0.60;

(ii) 71.7±0.5%SiO₂, 15.8-17.2%B₂O₃, 7.2-8.5%Na₂O, 3±0.5%Al₂O₃, 0.01±0.005%CuO, 小于 0.4% 的 Cl, 0.33±0.05%Ag, 大于 0 至小于 0.3% 的 CaO 和 0.1-0.3% 的 Br, 并且所述组合物的 R 值为 0.35-0.60。

4. 一种用来制造具有至少一个偏振层的光折变性偏振性玻璃制品或元件的方法,所述方法包括以下步骤:

提供如权利要求 1-3 中任一项所述的玻璃组合物;

将所述玻璃组合物成形为适合进行再拉制的形状;

在 575-725°C 的温度范围内,对所述成形的玻璃进行 1-4 小时的第一热处理,从而在玻璃中形成卤化银颗粒;

在以下条件下对所述玻璃进行再拉制,从而将卤化银颗粒拉长:拉制温度能使玻璃的粘度大于 106 泊,拉制速度足以施加大于 3500psi 的作用力;

通过使得再拉制之后的玻璃对 190-360 纳米的紫外辐射曝光 1 分钟至 7 小时的时间,对所述玻璃进行光折变曝光;

在 400-500°C 的温度下,对光折变曝光之后的玻璃进行 1-4 小时的第二热处理;以及

在 390-450°C 的温度下对所述玻璃进行 1-6 小时的氢气还原,从而形成玻璃制品,该玻璃制品为具有至少一个偏振层的偏振性光折变性玻璃制品;

其中,所述氢气还原的偏振层的厚度等于或小于 40 微米。

偏振光折变性玻璃

[0001] 优先权

[0002] 本申请是以下申请的部分继续申请,要求以下申请的优先权:发明人 Nicholas F. Borelli 和 Joseph F. Schroeder III 在 2008 年 1 月 29 日提交的美国专利申请第 12/011,736 号,以及发明人 Nicholas F. Borelli, Joseph F. Schroeder III 和 Thomas P. Seward III 分别于 2008 年 12 月 18 日和 2009 年 1 月 16 日提交的美国申请第 12/337920 号和第 12/355004 号。本申请,U. S. 12/011,736,U. S. 12/337920 和 U. S. 12/355004 一起转让给康宁股份有限公司 (Corning Incorporated.)。

技术领域

[0003] 本发明涉及同时具有偏振和光折变性质的玻璃组合物,以及由该组合物制备的制品。具体来说,本发明的玻璃组合物使得人们可以制造具有以下性质的玻璃制品:使得同一个玻璃元件充分结合了偏振性质和衍射性质。

背景技术

[0004] 在本文中,光折变效应表示通过光照和随后的热处理会引起折射率变化。人们经常将其称为“光热效应”,以便将此效应与经典的光折变效应区别开,所述经典的光折变效应包括光引发的非线性光学材料内电荷的重新分布,产生内电场,所述内电场由于光学非线性现象造成局部的折射率变化。

[0005] 衍射元件可以用于很多种领域。例如,衍射光学元件可以用于显示器中的滤光、光束成形和聚光,安全,防护,度量,成像和电信应用。

[0006] 一种特别有用的衍射光学元件是布拉格光栅。布拉格光栅是通过在透明材料中对折射率进行周期性的调制而形成的。这种效果的有效的应用是布拉格光栅,所述布拉格光栅反射那些波长能够满足布拉格相匹配条件的光,而透射其它波长的光。布拉格光栅可以特别有效地用于通信用途,例如人们已经在复用/解复用应用中将布拉格光栅用作选择性反射过滤器;以及在色散补偿应用中用作波长相关的脉冲延迟装置。

[0007] 布拉格光栅通常是通过使得光敏性(光折变)材料对具有周期性强度的辐射图案曝光而制得。人们已经采用了许多的光敏材料;但是,只有很少的光敏材料能够同时满足所需的性能和成本的结合。例如,人们已经在掺杂铯的氧化硅玻璃光纤中记录了布拉格光栅,尽管这种光栅相对坚固,但是光纤的几何结构以及所述材料的高熔点使得这些光栅不适于许多的光学体系。人们还在光折变晶体,例如铁掺杂的铌酸锂中记录了布拉格光栅。这些滤光器具有很窄的带过滤性能,但是以下性能较差:热稳定性低,在紫外区内不透明,并且在记录之后对可见辐射敏感。

[0008] 常规的非偏振光由许多电场和磁场随机取向的波组成,但是每种波的电场和磁场互相正交。如果所有的电场互相平行,从而所有的磁场也互相平行,则光为线性偏振的。认为常规的光是两种偏振态即水平偏振和垂直偏振的组合,由电场的方向决定的。从另一方面来说,所有的光都是电磁波,这意味着光是一种波,其电场在一个平面内上下振动,而磁

场在与电场垂直的平面内上下振动。这些平面交叉的交线是波传播的轴线。偏振器能够使得具有特定取向的电场的光从中通过。

[0009] 在使用光纤、特别是单模光纤的通讯中,偏振器的应用是很重要的。单模光纤实际上可以输送具有正交取向的模式。具有圆形对称芯的光纤无法区分这两种线性偏振;由于它们功能相等,无法区别,因此发生衰退。如果光纤的圆形对称性是完美的偏振,对通信的影响会非常小。但是,由于光纤不是完美对称的,两种偏振模式会经历不同的条件,以不同的速度沿着光纤传播。由此导致所谓的“偏振模式色散 (polarization modedispersion)”,在高性能系统中,这种现象可能会造成一些问题。因此,希望仅有单独偏振态的光传输通过光纤。

[0010] 在许多美国专利中描述了玻璃偏振器、用来制备所述玻璃的材料组合物和方法,以及由所述玻璃制备的制品。产品和组合物见述于美国专利第 6,563,639,6,466,297,6,775,062,5,729,381,5,627,114,5,625,427,5,517,356,5,430,573,4,125,404 和 2,319,816 号,以及美国专利申请公开第 2005/0128588 号。用来制备偏振性玻璃组合物或含银组合物的方法和/或由偏振玻璃或含银玻璃制备的制品见述于美国专利第 6,536,236,6,298,691,4,479,819,4,304,584,4,282,022,4,125,405,4,188,214,4,057,408,4,017,316 和 3,653,863 号。在红外波长偏振的玻璃制品见述于美国专利第 5,430,573,5,332,819,5,300,465,5,281,562,5,275,979,5,045,509,4,792,535 和 4,479,819 号;以及另外的专利或公开 US 6,313,947 和 EP 0719741。欧洲专利公开描述了用一种铜基偏振玻璃代替银基偏振玻璃。描述玻璃光学偏振器及其制备方法的其它美国专利参见第 U. S. 3,540,793 (Araujo 等) 以及 4,304,584 和 4,479,819 号 (均属于 Borrelli 等)。

[0011] 人们已经提出了使用基于 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ag}^{+}$ 氧化还原对的光敏/光折变玻璃作为用来形成衍射光学元件的基材。例如,美国专利第 4,979,975 号 (Borrelli) 揭示了一种光敏性玻璃,以氧化物重量百分数计,所述玻璃包含约 14-18 重量%的 Na_2O , 0-6 重量% ZnO , 6-12 重量% Al_2O_3 , 0-5 重量% B_2O_3 , 65-72 重量% SiO_2 和 0-0.2 重量% Sb_2O_3 , 0.007-0.04 重量% Ag 和 0.008-0.005 重量% CeO_2 , 0.7-1.25 重量% Br 和 1.5-2.5 重量% F 。在这些材料中,对辐射曝光 ($\lambda \sim 366\text{nm}$) 使得 Ag^{+} 光还原形成胶态的 Ag^0 , Ce^{3+} 变成 Ce^{4+} , 它们在随后的热处理步骤作为 NaF 相结晶化的晶核。这些玻璃在小于 300 纳米的波长下具有非常高的吸光率,使得这些玻璃不适合用于常规的 248 纳米准分子激光器曝光系统。

[0012] 更近些时候,Elfimov 等人在美国专利第 6,673,497 号和第 5,586,141 号中描述了一种基于 NaF 的光敏性玻璃,这种玻璃通过合适的曝光和热显影,可以在伴随 NaF 相出现的同时,近红外区域产生折射率变化。此种玻璃的组成包括在以上段落引用的 Borrelli 的参考文献所描述的组成范围之内。这种效果使得人们有可能用于基于光折变效应的光学装置,其例子包括布拉格光栅和全息元件。Glebov 等人所揭示的具体组成与 Borrelli 等人的具体组成很类似。如上文所述,玻璃中的重要组分是 Ce^{3+} (光敏剂), Ag^{+} (光晶核 (photonucleus)) 和 F 的浓度,通过后者控制可以形成的 NaF 的量,由此对可能引发的最大程度折射率变化量进行控制。为了在玻璃中实现光敏/光折变效应,与上述 Borrelli 的参考文献的方法类似, Glebov 的方法包括在波长约为 300 纳米或者更高的光曝光,然后在 520°C 热处理 2 小时。

[0013] 尽管以上专利描述了或者偏振或者光折变 / 光敏性的玻璃,但是没有一种玻璃同时具有偏振和光折变 / 光敏性。目前,为了同时实现光的衍射和偏振,需要使用两个独立的元件。也即是说,人们必须同时使用衍射光栅元件和偏振器元件。本发明满足了上述需求,即提供了一种玻璃组合物,用该玻璃组合物制备的制品或元件能够在单个元件或制品中同时实施或表现出光折变效应和偏振效应。

发明内容

[0014] 在本文所述的所有实施方式中,本发明涉及一种含卤化银的玻璃组合物,该玻璃组合物用来制备同时具有光折变和偏振性的制品或元件(也即是说,本发明涉及“光折变性偏振玻璃组合物”);本发明还涉及由所述玻璃制造的光折变性偏振制品或元件;本发明还涉及制造所述光折变性、偏振玻璃和光折变性偏振制品的方法。在一个实施方式中,本发明涉及一种玻璃,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:以重量百分数(“重量%”)计,70-73% SiO_2 , 13-18% B_2O_3 , 8-10% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.1-0.5% Ag , 0.1-0.3% Br ;本发明还涉及由所述玻璃组合物制备的整体化的光折变性偏振制品或元件。在另一个实施方式中,以重量百分数(“重量%”)计,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:70-73% SiO_2 , 13-18% B_2O_3 , 7-10% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.1-0.5% Ag , 0.1-0.3% Br 。

[0015] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种光折变性偏振玻璃组合物,该组合物主要由以下组分组成:71.1 $\pm$ 0.5% SiO_2 , 14.7 $\pm$ 0.5% B_2O_3 , 9.3 $\pm$ 0.5% Na_2O , 3 $\pm$ 0.5% Al_2O_3 , 0.005 $\pm$ 0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.33 $\pm$ 0.05% Ag , 0.1-0.3% Br ;本发明还涉及由所述玻璃组合物制造的整体化的光折变性偏振制品或元件。

[0016] 根据另一个实施方式中,本发明涉及一种玻璃,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:以重量百分数(“重量%”)计,70-73% SiO_2 , 13-18% B_2O_3 , 7-10% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.1-0.5% Ag , 大于 0.0 至小于 0.03 的碱土金属氢氧化物(选自 CaO 、 BaO 、 SrO 和 Mg , 及其混合物)和 0.1-0.3% Br ;本发明还涉及由所述玻璃组合物制备的整体化的光折变性偏振制品或元件。在一些实施方式中,所述碱土金属氧化物是 CaO 。

[0017] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种玻璃,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:以重量百分数(“重量%”)计,71 $\pm$ 1% SiO_2 , 15.5-17.5% B_2O_3 , 7-9% Na_2O , 3 $\pm$ 0.5% Al_2O_3 , 0.01 $\pm$ 0.005% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.33 $\pm$ 0.05% Ag , 大于 0 至小于 0.3 的 CaO 和 0.1-0.3% Br ;本发明还涉及由所述玻璃组合物制备的整体化的光折变性偏振制品或元件。

[0018] 在另一个实施方式中,所述玻璃组合物主要由以下组分组成:以重量百分数(“重量%”)计,71.7 $\pm$ 0.5% SiO_2 , 15.8-17.2% B_2O_3 , 7.2-8.5% Na_2O , 3 $\pm$ 0.5% Al_2O_3 , 0.01 $\pm$ 0.005% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.33 $\pm$ 0.05% Ag , 大于 0.0 至小于 0.03% 的 CaO (或者其它的碱土金属氧化物,例如 MgO 、 BaO 和 SrO), 以及 0.1-0.3% Br , 还涉及由所述玻璃组合物制备的整体化的光折变性偏振制品或元件。

[0019] 在本发明所有的实施方式中,所述组合物的“R 值”为 0.3-0.65, 优选为 0.35-0.60。在本发明所有的实施方式中,所述组合物包含选自氯和溴的至少一种卤素。

[0020] 本发明还涉及一种偏振玻璃光学元件或制品,其中可以通过用 150-400 纳米波长范围的紫外(“UV”)辐射所述玻璃或所述玻璃的选定部分,从而使得玻璃的折射率发生变化。在一个具体的实施方式中,本发明涉及一种偏振衍射光栅。所述光学元件或制品包括至少一个偏振层。

[0021] 在另一个实施方式中,本发明涉及在同一片玻璃中具有光折变性和偏振性的玻璃制品或元件;也即是说,所述制品或元件具有一体化的光折变和偏振特性,而且由单种玻璃组合物制得。可以使用此种玻璃制造一种制品或元件,所述制品或元件是完全一体化的光偏振器和衍射元件。可以使用本发明的玻璃制造的制品或元件的种类的例子包括但不限于,布拉格光栅,滤光制品,以及用于显示器、安全,防护,度量,成像和电信应用的光束成形和聚光制品。

[0022] 本发明还涉及一种同时具有光折变性和光偏振性的光学元件,该元件包含含有卤化银的玻璃,在含卤化银的玻璃材料中形成的折射率图案,所述折射率图案包括高折射率区和低折射率区;所述玻璃同时具有光折变性和偏振性。术语“高折射率区”和“低折射率区”表示玻璃中有一些折射率显著不同的区域,如本文所解释,所述折射率的显著不同是由于“光折变曝光”和随后的第二热处理造成的。

[0023] 本发明还提供了一种用来制造光折变性偏振性玻璃元件或制品的方法,所述方法包括以下步骤:

[0024] 提供能够同时具有光折变性和偏振性(直到加工完成之后,这些性质才会显现出来)的含卤化银的玻璃组合物;

[0025] 对所述玻璃组合物进行成形,成形为适合进行再拉制的形状;

[0026] 在 575-725°C 的温度范围内,对所述成形的玻璃进行 1-4 小时的第一热处理,从而在玻璃中形成卤化银颗粒;

[0027] 在以下条件下对所述玻璃进行再拉制,从而将银颗粒拉长:拉制温度为能使玻璃的粘度大于 10^6 泊,拉制速度足以施加大于 3500psi 的作用力;

[0028] 通过使得再拉制之后的玻璃对 190-360 纳米的紫外辐射曝光 1 分钟至 7 小时的时间,对所述玻璃进行光折变曝光;

[0029] 在 400-500°C 的温度下,对光折变曝光之后的玻璃进行 1-4 小时的第二热处理;以及

[0030] 在 390-430°C 的温度下对所述玻璃进行 1-6 小时的氢气还原,从而形成为偏振光折变玻璃元件或制品的玻璃制品,所述制品包含至少一个偏振玻璃层。在一个实施方式中,所述第二热处理在 450-500°C 的温度下进行 1-4 小时。所述至少一个偏振层的厚度等于或小于 40 微米。可以通过延长还原时间、增大氢气压力、或者同时采用上述两种方式来增大偏振层的厚度。

[0031] 附图简要说明

[0032] 图 1 显示本发明的玻璃组合物的折射率(“n”)随着 Nd:YAG 激光器曝光时间变化的关系图。

[0033] 图 2 显示本发明的玻璃在进行 H_2 还原以及 575°C 热处理之前和之后的吸光率。

[0034] 图 3 显示本发明玻璃的样品在不同温度下热处理、随后进行再拉制之后的偏振透射率。

[0035] 图 4 显示在本发明的玻璃上形成的光栅的衍射。

[0036] 图 5A-5D 显示制造本发明的偏振折射制品的方法的步骤。

具体实施方式

[0037] 本发明涉及可以用来制造同时具有偏振性和光折变性的玻璃制品的玻璃组合物，还涉及同时具有以下性质的玻璃光学元件或制品：偏振性，另外对紫外辐射曝光然后热处理做出响应而导致的折射率变化。本发明的玻璃组合物使得人们可以制造具有以下性质的完整一体化的玻璃制品：使得同一个玻璃元件充分结合了偏振性质和折射性质。在本文中，术语“光折变效应”，“光折变玻璃”或者“偏振的光折变玻璃”表示通过对所述玻璃进行紫外光照射、然后进行热处理，会引发所述玻璃的折射率变化。经常将其称为“光热效应”以将其与经典的光折变效应区别开。在本文中，所有的百分数都是重量百分数（“重量%”）。短语“主要由……组成”将权利要求的范围限制到特定的材料或步骤，“以及不会对所要求保护的本发明的基本和新颖特征造成显著影响的那些”。也即是说，在本文中，短语“主要由……组成”表示本文所述的玻璃组合物或方法包含所述的具体元素、步骤或组分，排除了那些会对玻璃的基本和新颖的特征造成显著影响的其它元素、步骤或组分，所述具体元素、步骤或组分使得本发明的玻璃组合物可以制成同时具有光折变性和偏振性的单独的制品。在本发明中，术语“偏振的光折变玻璃组合物”、“光折变的偏振玻璃组合物”和类似的术语表示所述玻璃可以用来形成一种制品，在本文所述进行处理之后，所述制品可以同时具有偏振性和光折变性。

[0038] 在本领域中，在包含银、铜或铜-镉晶体的铝硅酸盐玻璃中，通过对玻璃进行拉伸，然后使得拉伸之后的玻璃接触还原性气氛、通常是含氢气的气氛，从而产生偏振效果。在高于玻璃退火温度的温度下，将玻璃置于应力之下。由此将玻璃拉长，从而使得晶体拉长并取向。作用于颗粒上的剪切应力与玻璃的粘度以及伸长过程中的拉制速度成正比。与剪切力造成的变形相对抗的恢复力与颗粒的半径成反比。因此，产生所需程度的颗粒伸长、以及在特定波长下获得偏振效应的最佳条件包括玻璃的许多性质和再拉制工艺的复杂平衡。在玻璃已经伸长之后，立刻在高于 120℃、但是超过玻璃退火点的幅度不大于 25℃ 的温度下，使得伸长的玻璃制品接触还原性气氛。由此形成了表面层，在此表面层中，存在于玻璃中的至少一部分金属卤化物晶体被还原成元素态的银或铜。

[0039] 在很多专利参考文献中描述了偏振化玻璃的制造，大体包括以下四步：

[0040] 使得包含银源和除了氟以外的卤素的玻璃批料熔化，形成玻璃体，或由熔体形成；

[0041] 在高于玻璃应变点的温度下对玻璃体进行热处理，形成尺寸为 500-2000 埃（Å）的卤化物晶体；

[0042] 在高于玻璃应变点的温度下，在应力作用下将含卤化物晶体的玻璃体拉长，使得晶体伸长并取向；以及

[0043] 在 250-500℃ 的温度范围内，使得伸长的玻璃体接触还原性气氛，在玻璃体上形成还原性表面层，所述表面层包含长宽比至少为 2：1 的金属颗粒。

[0044] 光折变玻璃是具有以下性质的玻璃：可以通过使玻璃曝光，然后进行热处理，从而在玻璃材料中引发折射率变化。在本发明的组合物中，引起折射率变化所需的光是紫外范

围的光。如美国专利第 4,979,975 号所述,通过对由以下组分组成的玻璃批料进行熔融,制得光折变玻璃:氧化硅、锌、铝、铈、硼、锑和钠的氧化物,以及另外的银、氟和溴。然后将所述熔体冷却至低于玻璃的转变范围的温度,同时通过成形制得具有所需几何结构的玻璃体。然后使得至少一部分玻璃对波长为 300-355 纳米的紫外辐射曝光,然后加热至低于玻璃软化点的温度,以使得形成 NaF 相。最后,将玻璃冷却至室温。尽管所述玻璃是光折变性的,但是由于存在氟和铈,所述玻璃并非同时具有光折变性和偏振性,这将在下文中进行讨论。

[0045] 尽管本领域中已知有偏振性玻璃和光折变性玻璃,但是没有已知的同时具有偏振性和光折变性的玻璃。

[0046] 本发明涉及一种偏振性光折变性玻璃,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:以重量百分数(“重量%”)计,70-73% SiO_2 , 13-17% B_2O_3 , 8-10% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.1-0.5% Ag , 0.1-0.3% Br ; 本发明还涉及由所述玻璃组合物制备的偏振的光折变性制品或元件。在另一个实施方式中,以重量百分数(“重量%”)计,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:70-73% SiO_2 , 13-18% B_2O_3 , 7-10% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.1-0.5% Ag , 0.1-0.3% Br 。在制备本文所述的玻璃组合物的时候,除了金属 Cu 和 Ag 以外,使用氧化物、金属碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物和水合物,或者上述任意材料的混合物制备所述玻璃组合物。尽管 Cu 和 Ag 可以以氧化物、金属碳酸盐、氢氧化物和水合物的形式加入,但是优选它们以卤化物(仅包括 Br , Cl),硝酸盐,亚硝酸盐或本领域已知的可以用来制造偏振玻璃的其它化合物的形式加入。卤素中不包括氟化物,因为氟会使得玻璃组合物不是同时具有偏振性和光折变性。会使得制得的玻璃无法同时具有偏振性和光折变性或者会导致玻璃有颜色的元素都排除在外。另外,本发明的玻璃不含铈。其它的元素可以作为污染物含量包含在其中;例如但不限于锂、铁和钾。

[0047] 在另一个实施方式中,所述偏振的光折变性玻璃主要由以下组分组成:以重量百分数计,71.1±0.5% SiO_2 , 14.7±0.5% B_2O_3 , 9.3±0.5% Na_2O , 3±0.5% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.33±0.05% Ag , 0.1-0.1% Br ; 本发明还涉及由所述玻璃组合物制造的制品或元件。另外的组合物是主要由以下组分组成的玻璃:以重量百分数计,71±1% SiO_2 , 15.5-17.5% B_2O_3 , 7-9% Na_2O , 3±0.5% Al_2O_3 , 0.01±0.005% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.33±0.05% Ag 和 0.1-0.3% Br ; 以及 71.7±0.5% SiO_2 , 15.8-17.2% B_2O_3 , 7.2-8.5% Na_2O , 3±0.5% Al_2O_3 , 0.01±0.005% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.33±0.05% Ag 和 0.1-0.3% Br 。

[0048] 卤素中不包括氟化物,因为氟会使得玻璃组合物不能同时具有偏振性和光折变性。另外,本发明的玻璃不含铈。其它的元素可以以污染物含量存在;例如但不限于锂、铁和钾。

[0049] 在一个实施方式中,本发明涉及一种含卤化银的玻璃,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:以重量百分数(“重量%”)计,70-73% SiO_2 , 13-18% B_2O_3 , 7-9% Na_2O , 2-4% Al_2O_3 , 0.005-0.1% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.1-0.5% Ag , 大于 0 至小于 0.3% 的碱土金属氧化物,和 0.1-0.3% Br ; 本发明还涉及由所述玻璃组合物制备的制品或元件。

[0050] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种含卤化银的玻璃,所述玻璃的组成主要由以下组分组成:以重量百分数(“重量%”)计,71±1% SiO_2 , 15.5-17.5% B_2O_3 , 7-9% Na_2O , 3±0.5% Al_2O_3 , 0.01±0.005% CuO , 小于 0.4% Cl , 0.33±0.05% Ag , 大于 0 至小于 0.3 的

CaO 和 0.1-0.3% Br ;本发明还涉及由所述玻璃组合物制备的制品或元件。

[0051] 在另一个实施方式中,以重量百分数(“重量%”)计,所述玻璃组合物包含 $71.7 \pm 0.5\%$ SiO_2 , $15.8-17.2\%$ B_2O_3 , $7.2-8.5\%$ Na_2O , $3 \pm 0.5\%$ Al_2O_3 , $0.01 \pm 0.005\%$ CuO , 小于 0.4% Cl, $0.33 \pm 0.05\%$ Ag, 大于 0 至小于 0.3% CaO (或者其它碱土金属氧化物,例如 MgO, BaO 和 SrO), 以及 0.1-0.3% Br。

[0052] 在本发明所有的实施方式中,所述组合物的“R 值”为 0.3-0.65, 优选为 0.35-0.60。在本发明所有的实施方式中,所述组合物包含选自氯和溴的至少一种卤素。

[0053] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种玻璃制品,该玻璃制品在同一片玻璃中同时具有光折变性和偏振性。可以使用此种玻璃制造一种制品或元件,所述制品或元件是完全一体化的光偏振器和衍射元件。可以使用本发明的玻璃制造的制品的种类的例子包括但不限于,布拉格光栅,滤光制品,以及用于显示器、安全,防护,度量,成像和电信应用的光束成形和聚光制品。

[0054] 例如,但不限于,通过以下方式制得本发明的玻璃组合物和制品:将硅、硼、铝和钠的氧化物、碳酸盐、氢氧化物和 / 或水合物(或其混合物)混合在一起,对该混合物进行球磨研磨,加入硝酸盐溶液形式的银和铜,然后加入溶液形式的氯化物和溴化物。在将所有的材料充分混合之后,将混合物置于合适的容器中(例如铂坩锅),熔化,然后浇铸或挤出形成适合进行再拉制的形式(例如,棒)。

[0055] 以棒为例,将棒在 $575-750^\circ\text{C}$ 的温度范围内加热 1-6 小时(第一热处理),从而在玻璃中形成 AgX ($X = \text{Cl}$ 和 / 或 Br) 相。在另一个实施方式中,加热时间为 1-4 小时。然后在以下条件下对热处理过的玻璃棒进行再拉制:拉制温度能使玻璃粘度大于 10^6 泊,拉制速度足以施加大于 3500psi ($> 3500\text{psi}$) 的作用力,从而将 AgX 相拉制成长宽比至少为 2 : 1, 优选至少为 5 : 1。热处理通常在接近玻璃组合物软化点的温度(相差在 $25-50^\circ\text{C}$ 以内)进行。

[0056] 在该工艺中的此刻,玻璃没有颜色,材料是透明的,玻璃中的 AgX 晶体被拉伸。具有本文所述组成的玻璃中发现了强烈的双折射图案,证明发生了这种拉伸。一旦再拉伸完成,通过切割、锯削或其它方式将玻璃制成具有适于预期应用尺寸的制品或元件(样品)。

[0057] 在再拉制和制备样品片材之后,使用波长范围为 190-360 纳米的紫外辐射(例如使用在 193, 248, 266 或 355 纳米工作的激光器)对样品进行“光折变曝光”。使用波长 248 纳米、10Hz、在大约 $1\text{W}/\text{mm}^2$ 条件下操作的激光器对玻璃样品进行 1-10 分钟的紫外曝光,或者使用 355 纳米、10Hz、在 $1-2\text{W}/\text{mm}^2$ 条件下操作的激光器进行 1-7 小时的紫外曝光。根据预期的最终用途,可以对整个玻璃样品或者玻璃样品的一部分进行曝光。例如,如果要将样品制成布拉格光栅之类的衍射光栅,仅使得玻璃的选定部分进行紫外光曝光。使用光掩模(也称为相掩模)进行“光折变曝光”。可以将掩模施加于整个玻璃样品,或者施加于样品的任意部分。因此,人们可以使得制得的样品中整个具有光折变效应,或者在选定的部分具有光折变效应。

[0058] 相掩模可以从商业途径购得;例如购自伊布森光学公司(IbsenPhotonics)(丹麦法勒姆(Farum, Denmark)), 斯托克亚公司(StockerYale)(美国新罕布什尔州塞伦市(Salem, NH)), 以及 O/E 大地有限公司(O/E Land, Inc.)(加拿大魁北克的圣罗伦特公司(Saint-Laurent, Quebec, Canada))。在光折变曝光步骤之后,样品没有颜色,AgX 晶体被

拉长,没有重新变成球形。图 1 显示在如上所述使用 633 纳米的 Nd:YAg 激光器进行紫外曝光,然后进行热处理之后,本发明的玻璃中的折射率变化量 (“ Δn ”) 随时间的变化关系。

[0059] 在“光折变曝光”之后,随后对样品进行第二热处理,以显现出光折变效应。所述第二热处理在 400–500℃ 的温度下进行 1–4 小时。在一个实施方式中,所述第二热处理在 450–500℃ 的温度下进行 1–4 小时。很重要的是,所述第二热处理在等于或低于 500℃ 的温度下进行,以防伸长的 AgX 颗粒重新变圆。

[0060] 在第二热处理之后,样品在 390–450℃ 的温度下、在 H_2 气氛中还原 1–6 小时。在一个实施方式中,在第二热处理之后,样品在 390–430℃ 的温度下、在 H_2 气氛中还原 1–6 小时。较佳的是,还原时间为 2–4 小时。 H_2 处理时间可以延长至更长时间,并且 / 或者可以在加压条件下操作,以控制伸长的 AgX 颗粒被 H_2 还原的深度。对温度进行控制,以控制偏振器的对比率。在 390–430℃、1–5 个大气压、优选 1–2 个大气压的氢气压力下进行 2–4 小时的热处理,制得厚度等于或小于 40 微米,通常为 20–40 微米的偏振层。通过在大于 10 个大气压的压力下进行氢气还原,可以制得偏振层厚度大于 50 微米的偏振器。在还原之后,样品同时具有光折变性和偏振性。

[0061] 在第一热处理过程中卤化银晶体的形成对于同时具有光折变性和偏振性的玻璃的制造来说是很关键的。所述第一热处理通常在 575–725℃ 的温度下进行 1–4 小时。最终的产品是同时具有光折变性和偏振性的一体化的制品或元素。如果玻璃中没有卤化银晶体,则可能不会出现二向色性或光折变效应(但是卤化银颗粒的尺寸必须较大,以产生二向色效应)。因此,在最终的产品中,根据是否使用掩模,在整个样品(制品或元件)或者样品的选定区域中具有光折变效应,除了偏振薄层以外,在偏振薄层中,所述卤化银颗粒被还原,形成银颗粒,所述银颗粒产生偏振效应。因此最终产品是同时具有光折变和偏振性的一体化制品或元件。

[0062] 图 3 显示了本发明的玻璃的偏振透射光谱。制备了两种玻璃样品。一种样品在 720℃ 进行第一热处理,第二样品在 675℃ 进行第一热处理。然后所述样品进行再拉制,在 390–430℃ 的温度范围内,在氢气气氛中还原 2–4 小时。然后测量偏振透射光谱,示于图 3,图中清楚显示了两个玻璃样品都是偏振性的。

[0063] 除了测量本发明玻璃的偏振透射光谱以外,还测定了代表性样品的“R 值”[“R”]。R 值定义为网络改性剂 (“M”) 和氧化铝 (“A”) 之差与氧化硼 (“B”) 的摩尔比;即:

[0064] $R = (M - A) \div B$

[0065] 本发明的偏振性光折变玻璃的 R 值为 0.3–0.65。在优选的实施方式中, R 值为 0.35–0.60。R 值在上述范围以内的玻璃是透明的,同时具有偏振性和光折变形,而 R 值在上述范围以外的玻璃或者具有颜色,或者即使是透明的,也无法同时具有偏振性和光折变性。出于计算 R 值的目的,认为改性剂大部分是单价和二价离子化(例如 +1 和 +2) 的元素。所述网络改性剂大部分是存在于组合物中的碱金属和碱土金属元素的氧化物。还可以使用 Sn, As 和 Sb(价态可以为 +2 或 +4) 作为改性剂,只要它们不会使得玻璃带颜色即可。网络改性剂不包括二氧化硅、卤化物或过渡金属,除非过渡金属的含量不会使得玻璃带颜色(例如铜和银)。因此,除了碱金属和碱土金属元素以外,网络改性剂可以包括 Ag 和过渡金属,例如 Cu, Co, Mn, V, Cr, Ni, Fe 等,前提是如果这些金属能够使得玻璃带颜色,则这些金属的含量应控制在使玻璃不会带颜色的水平。硼 (“B”), 磷 (“P”), 锗 (“Ge”) 和硅是网络形成

元素, B, P 和 Ge 可以一定程度上用 Si 代替, 前提是 R 值保持在所具体列出的限定范围内。最后, 其它的元素可以看作“中间体”。根据 Al, Pb, Zn, Zr 和 Ti 的相对浓度, 这些元素可以作为网络形成剂或者网络改性剂。当 Pb, Zn, Zr 和 Ti 以低浓度 (小于 1 重量%) 使用的时候, 通常是改性剂。对于 Al, 只要碱金属和碱土金属的总量超过 Al (即 $R > 0$), 则 Al 被看作网络形成剂。

[0066] 图 4 中显示了彩色图片的灰度复制图, 显示了在本发明的玻璃上形成的光栅的衍射。与图 3 所用相同的在 720℃ 进行过热处理的样品在再拉制之后, 用 355 纳米、10Hz 的激光器在 $1-2\text{W}/\text{mm}^2$ 的条件下进行 7 小时的光折变曝光。在光折变曝光之后, 玻璃在 450℃ 进行第二热处理, 以对光折变曝光显影。然后, 所述样品在氢气气氛中, 在 450℃ 还原, 测定衍射效应, 示于图 4。引发的折射率 (图 1 显示的 Δn) 为 $1-2 \times 10^{-5}$ 。在图 4 中, 入射激光束标记为 100, 0 级光束标为 110, 第 1 级衍射光束标为 120。第 1 级衍射光束很昏暗, 在灰度复制图中难以看到 (但是在彩色图片中可以观察到)。因此, 为了使得图 4 的光束更清楚看到, 用圆形区域表示。

[0067] 图 5A-5D 显示了通过以上编号的步骤加工的玻璃制品。图 5A 显示在 575-625℃ 的第一热处理之后出现 AgX 晶体 22 的玻璃制品或元件 20。图 5B 显示在再拉制之后, 包括伸长的 AgX 颗粒 24 的玻璃制品 20。图 5C 显示再拉制之后的玻璃制品 20, 以及“光折变曝光”之后的图案, 所述图案用深黑色线条 26 表示。图 5C 中未显示 AgX 颗粒。图 5D 显示“光折变曝光”之后, 包括用线条 26 表示的图案的玻璃制品 20, 其在氢气处理之后包括偏振层 28 (阴影区域)。图案线条 26 在偏振化层 (区域) 28 内延伸。在图 5D 中未显示在非偏振层中的 AgX 颗粒, 在层 28 的阴影线表示了 Ag^0 颗粒。不希望被任意理论限制, 光折变效应包括 AgX 的方式目前尚不清楚。

[0068] 本发明还涉及由本文所述的包含卤化银的玻璃组合物制造的同时具有光折变性和偏振性的光学元素或制品。在所述含卤化银的玻璃材料中形成折射率图案, 所述折射率图案包括高折射率区和低折射率区。所述光学元件还包括至少一个偏振层。

[0069] 对本领域的技术人员而言, 显而易见的是, 可以在不偏离本发明的范围和精神的前提下对本发明进行各种修改和变动。因此, 本发明意图覆盖本发明的修改和变动, 只要这些修改和变动在所附权利要求及其等同方案的范围之内即可。

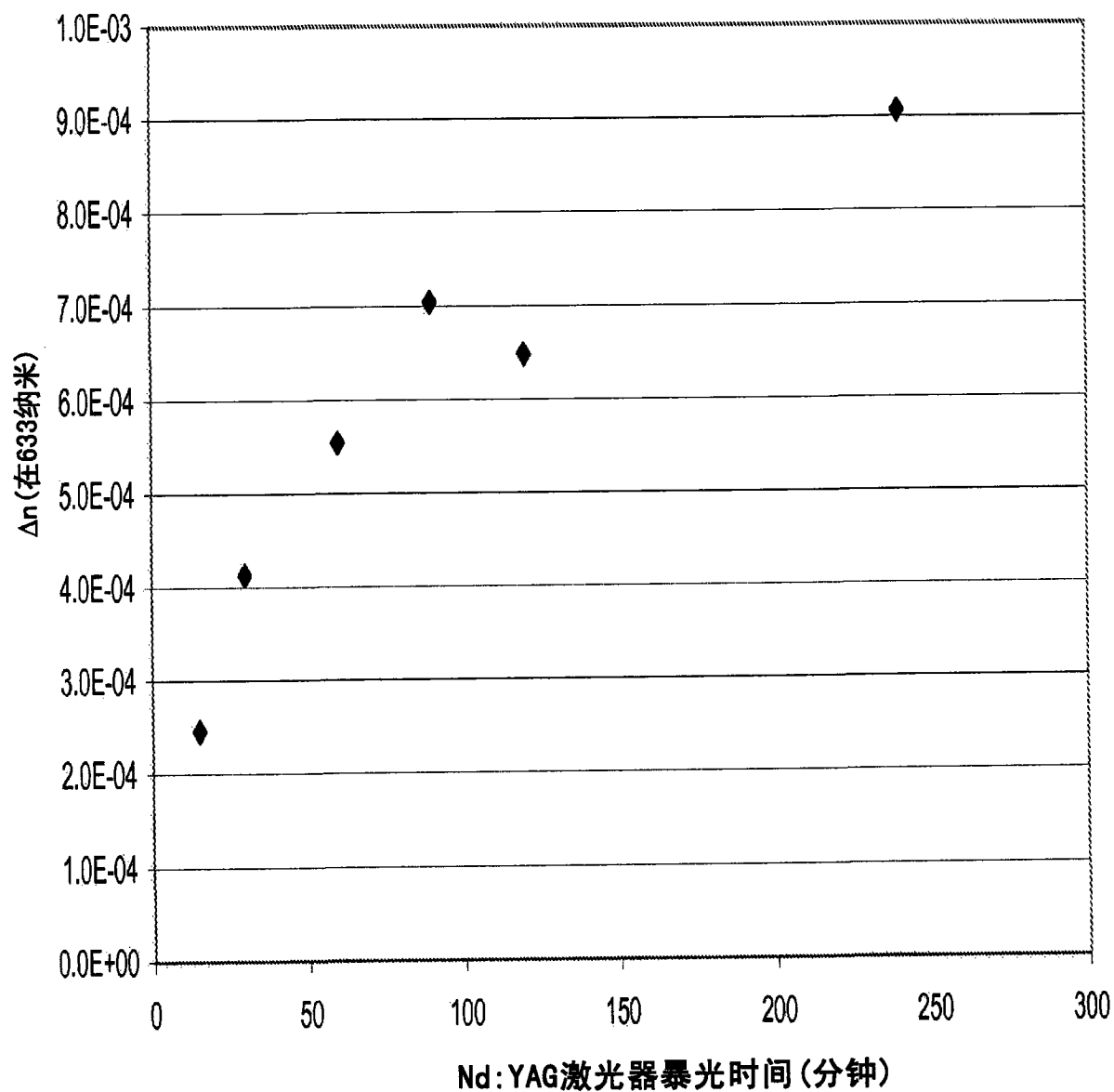


图 1

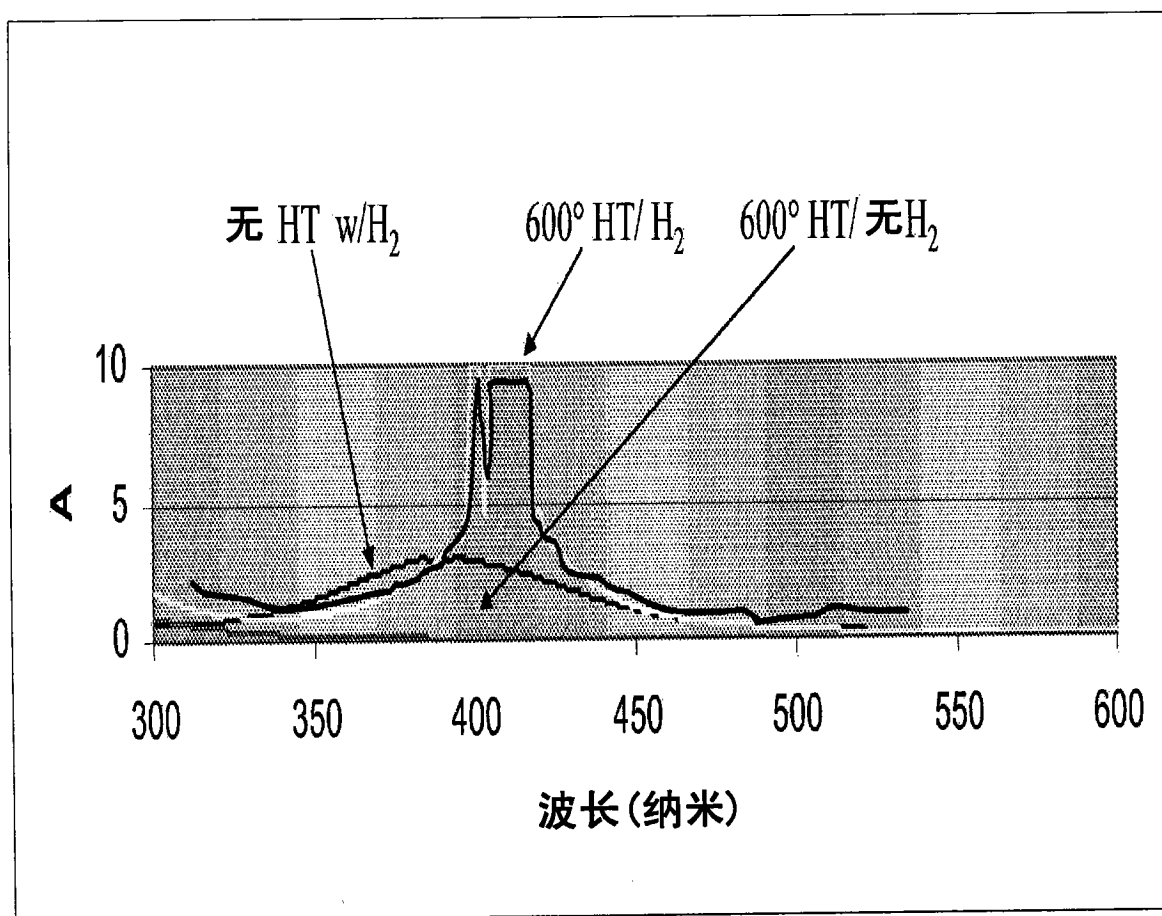


图 2

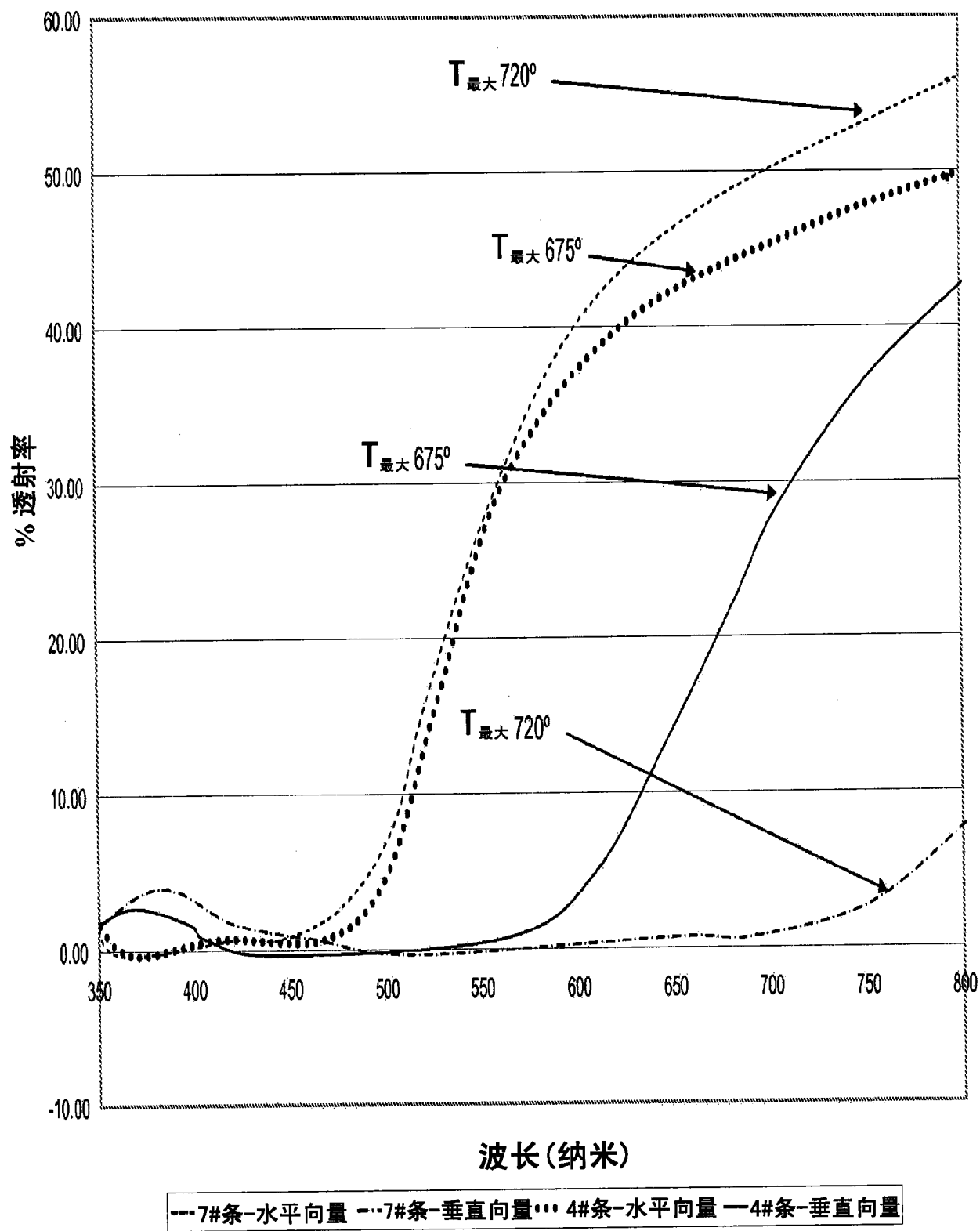


图 3

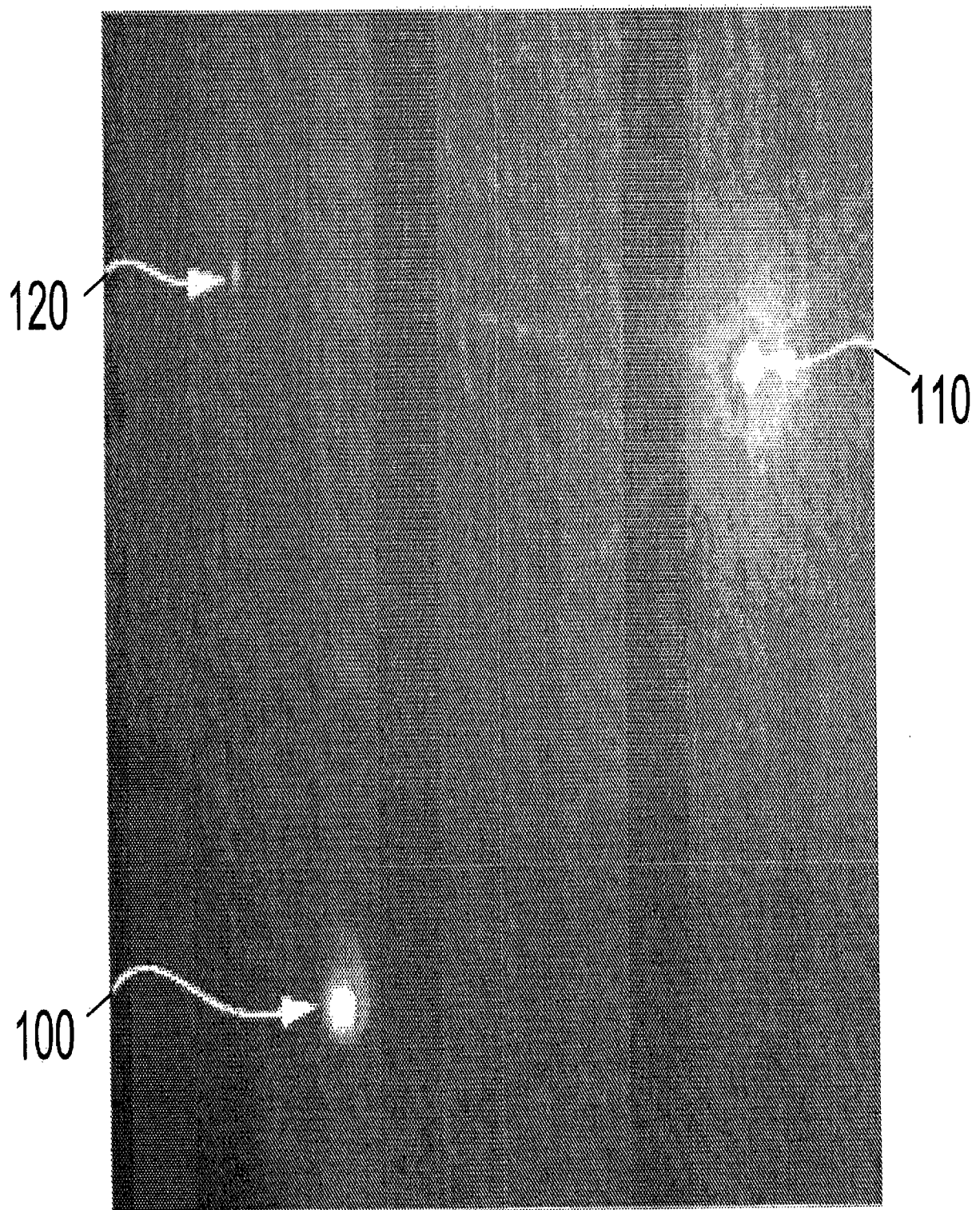


图 4

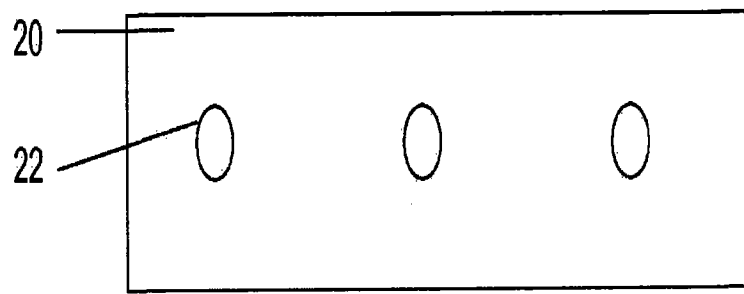


图 5A

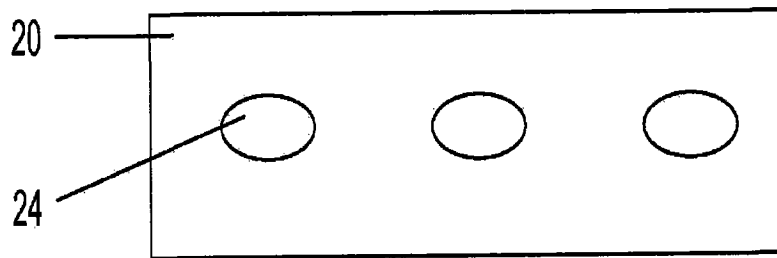


图 5B

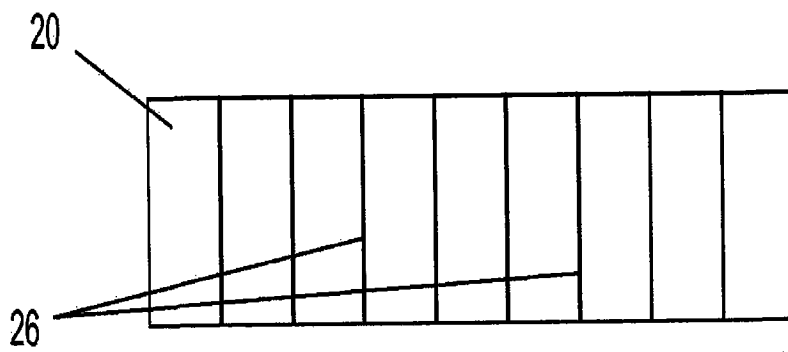


图 5C

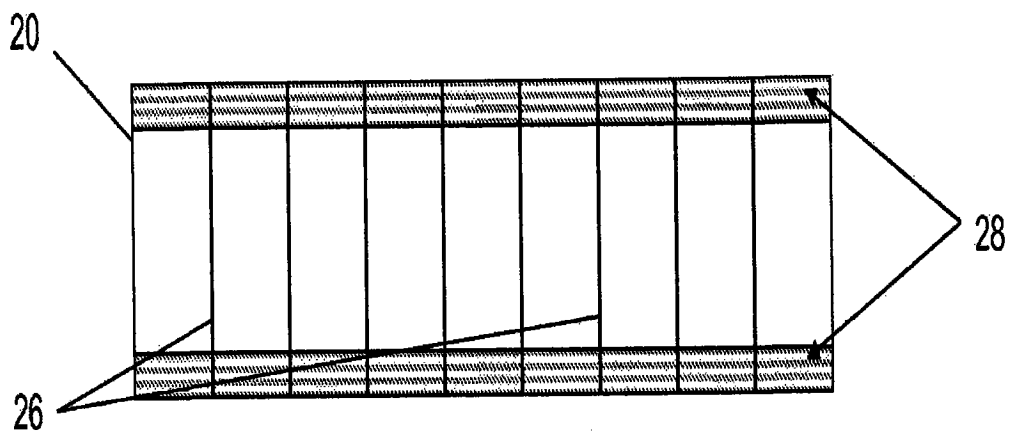


图 5D