

## ИЗМЕРЕНИЯ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ 248–5000 нм

© 2012 г. Л. Н. Миронова; С. А. Градусова

НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: sgradusova@mail.ru

Получены численные значения показателей преломления фтористого кальция, кварцевого стекла КУ-1, германия, кремния и керамики ПО-4, используемых при создании фотолитографических и аэрокосмических оптических систем высокого разрешения для области спектра 248–5000 нм. Приведены результаты измерений показателя преломления нового оптического материала (силиконовый компаунд ELASTOSIL RT-604A) в спектральной области 296–1800 нм. Выполнен анализ методики измерения характеристик оптических материалов в области 248–12 000 нм.

*Ключевые слова:* оптические материалы, показатель преломления, ультрафиолетовая область, инфракрасный диапазон.

Коды OCIS: 120.0120, 160.0160

Поступила в редакцию 24.05.2011

### Введение

Современное развитие оптического приборостроения связано с разработкой сложных оптико-электронных систем, используемых не только в видимой области спектра, но и за ее пределами. К числу перспективных направлений относят исследования, способствующие продвижению в глубокую ультрафиолетовую (УФ) область и в инфракрасный (ИК) диапазон. Разработка и совершенствование высокоточных оптических систем, работающих за пределами видимой области спектра, предъявляют высокие требования, как к качеству оптических материалов так и к точности определения их рефрактометрических характеристик. Задача точного измерения показателей преломления (ПП) и дисперсий оптических материалов является актуальной для оптического приборостроения и прежде всего при разработке объективов. Так, для обеспечения хроматической коррекции в апохроматах погрешность измерения дисперсии не должна превышать  $1 \times 10^{-6}$  [1]. Наиболее востребованными материалами для оптических систем, работающих в разных областях спектра, являются кристаллические материалы. Для УФ области спектра это фтористый кальций и кварцевое стекло. В ИК области спектра широкое применение нашли кристаллы германия, кремния и опти-

ческая керамика, которые, благодаря высокому значению ПП, являются важными материалами для систем, работающих в области 2400–12 000 нм.

### Анализ методики измерений показателей преломления в области спектра 248–12 000 нм

В данной работе измерения рефрактометрических констант проводили методом призмы (автоколлимационный метод) [2]. Используемые средства измерений приведены в табл. 1. При вычислении ПП использовали измеренные значения преломляющего угла призмы и углов падения, при которых осуществлялся автоколлимационный ход лучей на соответствующих длинах волн. Измерения ПП во всей области пропускания исследуемого материала проводили на одном образце, представляющем собой прямоугольную трехгранную призму с двумя рабочими гранями, образующими преломляющий угол. На одну из рабочих граней было нанесено зеркальное покрытие. Образцы для измерений изготавливали из оптических материалов в соответствии с требованиями к показателям качества (оптическая однородность, бесвильность, пузырность) по техническим условиям нормативной документации [2, 5]. В процессе измерений фиксировали тем-

**Таблица 1.** Характеристики приборов, использованных при проведении рефрактометрических измерений

Приборы	Назначение	Спектральный диапазон, нм	Погрешность измерений		
			углы, с	Показатели преломления	Средняя дисперсия
Гониометр-спектрометр ГС1Л [3]	Измерение углов, показателей преломления, дисперсий	388–700	$\pm(0,2-0,5)$	$\pm(1-3)\times 10^{-6}$	$\pm 1\times 10^{-6}$
Гониометр-спектрометр “ZEISS” [2]		400–700	$\pm 1$	$\pm 5\times 10^{-6}$	$\pm 1,5\times 10^{-6}$
Гониометр-спектрометр ГСИ [4]		248–400 400–1100 1200–12000	$\pm 2$ $\pm 2$ $\pm 2$	$\pm(1-2)\times 10^{-5}$ $\pm(1-2)\times 10^{-5}$ $\pm 1\times 10^{-4}$	$\pm(1-4)\times 10^{-6}$ $\pm 4\times 10^{-6}$ $\pm 1\times 10^{-5}$

пературу вблизи исследуемого образца, атмосферное давление и относительную влажность в помещении. Для контроля рабочих условий измерений использовали: термометр (цена деления 0,1 °С), барометр (цена деления 100 Па), измеритель влажности (погрешность  $\pm 5\%$ ). Колебание температуры во время измерений не превышало  $\pm 0,5$  °С. На точность измерений ПП оказывают влияние многие факторы: изменение температуры в процессе измерений, кривизна изображения задающей щели, величина эксцентриситета при установке призмы, выбор длины волны, стабильность источника излучения и другие. Для уменьшения величины случайной составляющей погрешности ПП для каждого образца проводили серию измерений при разных установках призмы. Измерения ПП в разных спектральных областях велись на разных приборах при различных атмосферных условиях, поэтому в расчеты вводились поправки, учитывающие зависимость ПП оптического материала от температуры и ПП воздуха. Математическая обработка результатов измерений, проводившаяся на компьютере с помощью программ, разработанных в формате Microsoft Excel, позволила объединить измерения, выполненные на двух приборах, и привести окончательные значения ПП к нормальным условиям: 20,0 °С; 101,325 кПа; 58%.

Суть методики прецизионных измерений в УФ области состояла в получении точных значений ПП в видимой области спектра (388–706) нм на гониометре – спектрометре ГС1Л и точных значений дисперсий в спектральной области (248–435) нм с помощью гониометра ГСИ. При проведении измерений в видимой области спектра источниками излучения являлись спектральные высокочастотные лам-

пы ВСБ-2, излучающие спектры в виде узких атомных линий разных элементов (ртути, кадмия, натрия, гелия). Измерения ПП и дисперсий на гониометре ГСИ для УФ области спектра проводили с использованием ртутной лампы ДРС-50 и приемника излучения ФЭУ-100. Для достижения максимальной точности измерений в видимом и УФ диапазонах к технологии изготовления образцов предъявлялись жесткие требования: допуск на отклонение от плоскостности рабочих граней образца должен быть не более 0,2 интерференционной полосы. Для исключения влияния пирамидальности образцов допуски на прямые углы между основаниями и рабочими гранями не превышали  $\pm 30$  угл. секунд. При изготовлении образцов учитывались вышеперечисленные условия, выбирались оптимальные размеры граней (50×50 мм) и преломляющих углов.

Измерения ПП в области 546–5000 нм проводили с использованием гониометра – спектрометра фирмы “ZEISS” и гониометра ГСИ. Источниками излучения при измерении ПП в видимой области спектра являлись спектральные лампы (ртуть, кадмий, натрий) и разрядные трубки (водород, гелий). ПП для ближней ИК области 706–1083 нм получены расчетным путем используя дисперсии, измеренные на гониометре ГСИ. Источниками излучения служили спектральные лампы ВСБ-2 с наполнителями (ртуть, кадмий, цезий, рубидий). В области 2400–5000 нм ПП измеряли на гониометре ГСИ с помощью расчетной градуировки монохроматора. Источником излучения служил штифт Нернста ИКР-1, приемником излучения служил ОАП-5М1. Предельное отклонение от плоскостности рабочих поверхностей образца не превышало 0,5 ин-

терференционной полосы. Измерения ПП проводили на призмах с преломляющими углами 9–14 угл. градусов. Сложность получения точных измерений в далекой ИК области спектра связана с уменьшением интенсивности излучения источника и ростом поглощения света веществом измеряемого материала.

### Экспериментальные результаты

Для получения точных рефрактометрических характеристик проведены исследования следующих оптических материалов: фтористого кальция, кварцевого стекла КУ-1, кристал-

лов кремния, германия, керамики ПО-4, силиконового компаунда.

1. Фтористый кальций. Оптические константы кристаллов являются величинами постоянными, однако, на ПП существенное влияние могут оказывать примеси, присутствующие в сырье, а также способ выращивания кристаллов [6]. Были проведены измерения ПП фтористого кальция для трех образцов в разных спектральных областях. Методика измерений позволила получить кривую дисперсии в спектральном диапазоне 248–5000 нм. Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 2. Для расчетов использовали темпера-

Таблица 2. Результаты рефрактометрических измерений

Длина волны, нм	Фтористый кальций	Кварцевое стекло КУ-1	Керамика ПО-4	ELASTOSIL RT-604A
Условия измерения	20,0 °С; 101,325 кПа; 58%			19,6 °С; 100,8 кПа; 42%
5000	1,39980	—	2,4298	—
4800	1,40211	—	2,4305	—
4600	1,40430	—	2,4312	—
4400	1,40626	—	2,4318	—
4200	1,40836	—	2,4327	—
4000	1,41024	—	2,4334	—
3800	1,41204	—	2,4342	—
3600	1,41369	—	2,4350	—
3400	1,41531	—	2,4359	—
3200	1,41677	—	2,4368	—
3000	1,41823	—	2,4379	—
2800	1,41959	—	2,4390	—
2600	1,42080	—	2,4404	—
2400	1,42194	—	2,4420	—
1800	—	—	—	1,3923
1600	—	—	—	1,3955
1400	—	—	—	1,3964
1300	—	—	—	1,3971
1200	—	—	—	1,3977
1100	—	—	—	1,3984
1083,0 He	1,428402	—	2,48049	—
900	—	—	—	1,4003
894,3 Cs	1,429693	—	2,50437	—
852,1 Cs	1,430055	—	2,51231	—
800	—	—	—	1,4017
794,8 Rb	1,430616	—	2,52555	—
780,23 Rb	1,430776	—	2,52952	—
706,519 He(r)	1,4316980	1,4551043	2,55413	1,4036
667,815 He	—	1,4560258	2,57149	—
656,280 H(C)	—	—	—	1,4049
643,847Cd(C)	1,4327054	1,4566607	2,57748	1,4053
589,290 Na(D)	—	—	—	1,4073
587,562He(d)	1,4338724	1,4584218	2,62431	1,4073
579,000 Hg	1,4340781	1,4587253	—	—
576,960 Hg	1,4341309	1,4588026	—	—

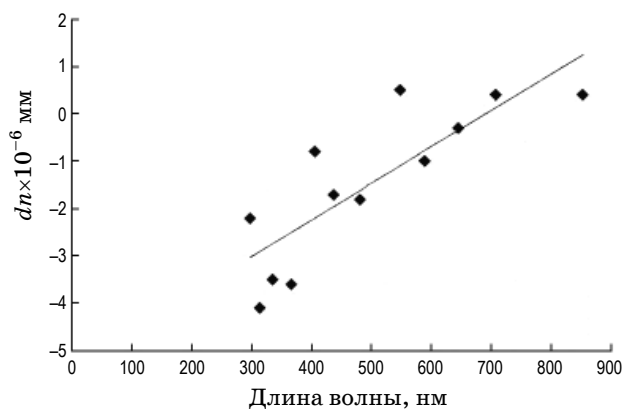
Продолжение таблицы 2

Длина волны, нм	Фтористый кальций	Кварцевое стекло КУ-1	Керамика ПО-4	ELASTOSIL RT-604A
Условия измерения	20,0 °С; 101,325 кПа; 58%			19,6 °С; 100,8 кПа; 42%
546,073 Hg(e)	1,4349606	1,4600345	2,66765	1,4093
508,582 He	1,4361745	1,4618187	—	—
501,568 He	—	1,4621972	—	—
486,130 H(F)	—	—	—	1,4128
479,991Cd(F)	1,4372972	1,4634580	—	1,4133
467,816 Cd	1,4378400	1,4642479	—	—
447,100 He	—	1,4657403	—	—
435,833 Hg(g)	1,4394947	1,4666491	—	1,4172
404,656 Hg(h)	1,4415140	1,4695738	—	1,4208
388,865 He	—	1,4713448	—	—
365,015 Hg(i)	1,444910	1,474493	—	1,4272
334,148 Hg	1,448511	1,479718	—	1,4340
312,567 Hg	1,451756	1,484377	—	1,4400
302,150 Hg	1,453602	1,487147	—	1,4438
296,728 Hg	1,454660	1,488693	—	1,4459
289,360 Hg	1,456196	1,490949	—	—
280,347 Hg	1,458263	1,493995	—	—
275,278 Hg	1,459541	1,495870	—	—
269,883 Hg	—	1,498009	—	—
265,204 Hg	1,462301	1,499982	—	—
253,652 Hg	1,466005	1,505545	—	—
248,272 Hg	1,467947	1,508358	—	—
Ср. дисперсия	0,0045918	0,006797	—	0,00793
Коэф. дисперсии	94,72	67,68	—	51,61

турные коэффициенты показателей преломления, заимствованные из работы [7]. На рисунке показаны результаты сравнения измеренных ПП фтористого кальция с данными работы [8]. В результате сравнения результатов измерений ПП фтористого кальция с литературными данными было установлено их полное соответствие. Отклонения ПП ( $dn$ ) в области спектра 296–365 нм не превысили величины  $4 \times 10^{-6}$ , а в области 404–852 нм –  $2 \times 10^{-6}$ . Это свидетельствует об оптической однородности материала и высокой точности наших измерений. Случайная составляющая погрешности измерений преломляющих углов исследуемых образцов при десяти независимых измерениях не превысила величины 0,2 угл. секунды. Погрешность измерений ПП в спектральной области 296–852 нм составила  $\pm(1-3) \times 10^{-6}$ .

2. Кварцевое стекло КУ-1. В табл. 2 представлены результаты измерений показателя преломления образца кварцевого стекла марки КУ-1. При сравнении результатов измерений

с данными, полученными нами ранее по дифференциальной методике с использованием рефрактометра СП-129 [9], а также с данными Национального бюро стандартов (США) [10], считающихся по точности измерений лучши-



Сравнение измеренных значений показателей преломления фтористого кальция (♦) с результатами измерений из работы [8] (—).

ми, установлено, что за исключением результатов для ряда отдельных линий, отклонения экспериментальных точек не превысили величины  $\pm 5 \times 10^{-5}$ . ПП исследуемого образца отличаются от данных, полученных ранее, на  $5 \times 10^{-5}$ , от данных NBS на  $4 \times 10^{-5}$ . Так как величина ПП кварцевого стекла определяется технологией производства и может отклоняться от номинала, то требуется проводить контроль оптических параметров. Исследуемый образец не подвергался дополнительной термической обработке, был изготовлен из наплавленного блока и поэтому величины ПП оказались завышенными на величину  $4 \times 10^{-5}$ . Погрешность измерения ПП кварцевого стекла марки КУ-1 не превысила  $\pm 5 \times 10^{-6}$  в спектральном диапазоне 248–706 нм.

Кристаллы германия, кремния, керамика ПО-4. Рефрактометрические характеристики оптических материалов германия, кремния и керамики ПО-4 в ИК области исследованы недостаточно. Литературные источники дают разные значения параметров. До сих пор не преодолены трудности, связанные с выращиванием больших однородных кристаллов. В связи с этим, было проведено обобщение на-

копленного за последние годы материала по измерению ПП, проведены оценка точности и статистическая обработка измерений. В табл. 3 представлены усредненные результаты измерений ПП десяти образцов германия, 12 образцов кремния, 16 образцов керамики ПО-4. СКО измерений ПП от образца к образцу для германия в области 2400–3000 нм составило  $\pm(3-5) \times 10^{-4}$ , в области 3200–5000 нм  $\pm 1-2 \times 10^{-4}$ ; для кремния в диапазоне 2400–3000 нм  $\pm 1 \times 10^{-4}$ , а в диапазоне 3200–5000 нм  $\pm 0,3-0,5 \times 10^{-4}$ ; для керамики ПО-4 в области 2400–5000 нм СКО равно  $\pm 1 \times 10^{-4}$ . В табл. 2 приведены результаты измерений керамики ПО-4 в диапазоне 546–5000 нм. Результаты измерений ПП кристаллов и керамики приведены к нормальным условиям измерений. Температурные коэффициенты ПП взяты из справочника [11]. Из табл. 3 следует, что в области 2400–3600 нм разброс значений СКО больше. Вероятно это обусловлено дефектами структуры материалов и требует проведения контроля по ПП.

Силиконовый компаунд ELASTOSIL RT-604A. Силиконовые компаунды – оптические материалы нового поколения, о дисперсии

**Таблица 3.** Результаты статистической обработки данных измеренных показателя преломления кристаллов и керамики

Длина волны, нм	Германий	СКО* $\pm(\times 10^4)$	Кремний	СКО* $\pm(\times 10^4)$	Керамика ПО-4	СКО* $\pm(\times 10^4)$
Условия измерения	20,0 °C; 101,325 кПа; 58%					
2400	4,0730	5	3,4413	1	2,4418	1
2600	4,0618	5	3,4376	1	2,4403	1
2800	4,0524	5	3,4345	1	2,4388	1
3000	4,0452	3	3,4320	1	2,4377	1
3200	4,0393	2	3,4300	0,5	2,4366	1
3400	4,0347	2	3,4284	0,5	2,4357	1
3600	4,0306	2	3,4270	0,5	2,4348	1
3800	4,0274	1	3,4259	0,4	2,4340	1
4000	4,0246	1	3,4249	0,4	2,4332	1
4200	4,0222	1	3,4240	0,3	2,4325	1
4400	4,0200	1	3,4232	0,3	2,4317	1
4600	4,0183	1	3,4226	0,4	2,4310	1
4800	4,0168	1	3,4220	0,4	2,4304	1
5000	4,0153	1	3,4215	0,4	2,4296	1

\* СКО – средне квадратичное отклонение.

которых в литературе данные отсутствуют. При отверждении на воздухе силиконы превращаются в прочные полимеры, имеющие высокую химическую инертность и температурную стабильность. Силиконовые компаунды применяются при изготовлении линз Френеля, используемых в проекционном и прожекторном оборудовании. По заданию ФТИ им. А.Ф. Иоффе проводилось изучение рефрактометрических свойств силиконового компаунда марки ELASTOSIL RT-604A во всей области его прозрачности. Измерения проводили на гониометре-спектрометре фирмы "ZEISS" и гониометре-спектрометре ГСИ. Преломляющий угол образца и показатели преломления в области спектра 404–706 нм измерены на гониометре фирмы "ZEISS". Гониометр ГСИ использовали для изучения дисперсий в областях спектра 297–365 нм и 706–1800 нм. Одним из сложных моментов работы являлась разработка и изготовление исследуемого образца. Образец представлял собой кювету, рабочие грани которой образованы двумя кварцевыми плоскопараллельными пластинами высокой точности наполовину приклеенными к призме с известным углом. Клиновидность пластин не превышала одной угл. минуты. Отклонение от плоскостности рабочих поверхностей составляло 0,25 интерференционной полосы. Толщина пластин 5 мм. Силикон под давлением заливали в кювету. После застывания материал принимал форму призмы с заданным углом. В табл. 2 приведены результаты экспериментальных измерений. СКО результатов измерений ПП не превысило величины  $\pm 1 \times 10^{-4}$ . Отсутствие температурных коэффициентов для силиконового компаунда не позволило привести его ПП к нормальным условиям. (Условия, при которых проводили измерения, приведены в табл. 2 и 3.)

## Заключение

1. В результате проведенной работы получены точные значения ПП фтористого кальция в спектральной области 248–5000 нм с погрешностью  $\pm(1-5) \times 10^{-6}$  и кварцевого стекла КУ-1 в спектральной области 248–706 нм с погрешностью  $\pm 5 \times 10^{-6}$ .

2. Систематизированы результаты измерений ПП кристаллов германия, кремния, керамики ПО-4, для области спектра 2400–5000 нм. Проведена статистическая обработка результатов измерений, которая показала, что колебания значений ПП, обусловленные структурой и оптической неоднородностью материалов, являются значительными и составляют  $\pm(1-5) \times 10^{-4}$ . Это подтверждает необходимость проведения контроля оптических констант кристаллов, используемых при разработке сложных оптических систем. Для одного из образцов (керамика ПО-4) получены численные значения ПП в спектральной области 546–5000 нм. Погрешность измерений ПП в спектральной области 546–1083 нм составляет  $\pm 1 \times 10^{-5}$ , в области 2400–5000 нм –  $\pm 1 \times 10^{-4}$ .

3. Изучена дисперсионная зависимость нового оптического материала (силиконовый компаунд ELASTOSIL RT-604A) в спектральном диапазоне 297–1800 нм. Погрешность измерений ПП не превысила величины  $\pm 1 \times 10^{-4}$ . Разработанные нами компьютерные программы для обработки результатов измерений позволили проводить сложные и трудоемкие расчеты по приведению ПП к нормальным условиям (20,0 °C; 101,325 кПа; 58%) быстрее и с большей точностью. Точность выполненных измерений ПП не уступает зарубежным данным.

Авторы выражают признательность В.С. Долодугиной за участие в обсуждении статьи и Н.П. Копьевой за участие в проведении измерений.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волосов Д.С., Цено Н.В., Архипова Л.Н. Исследование достоверности информации о хроматической коррекции апохроматов // ОМП. 1982. № 6. С. 19–23.
2. ГОСТ 28869-90. Материалы оптические. Методы измерений показателей преломления.
3. Ванюрихин А.И., Зайцев И.И. Автоматический гониометр на основе кольцевого лазера // ОМП. 1982. № 9. С. 28–31.
4. Забудский И.П., Молочников Б.И., Бахшиева Г.Ф., Миронова Л.Н., Ольховский М.В. Инфракрасный гониометрический рефрактометр ГСИ // ОМП. 1978. № 10. С. 31–34.

5. ГОСТ 23136- 93. Материалы оптические. Параметры.
  6. Черневская Э.Г., Алексеева Т.А., Бахшиева Г.Ф. Оптические характеристики крупногабаритных монокристаллов фторидов // ОМП. 1973. № 6. С. 45–47.
  7. Malitson J.H. A Redetermination of Some Optical Properties of Calcium Fluoride // Appl. Opt. 1963. V. 2. № 11. P. 1103–1107.
  8. Daimon M., Masumura A. High-accuracy measurements of the refractive indices and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm // Appl. Opt. 2002. V. 41. № 25. P. 5275–5281.
  9. Градусова С.А., Доладугина В.С., Миронова Л.Н. Рефрактометрические характеристики кварцевого стекла // Оптический журнал. 1994. Т. 61. № 10. С. 54–63.
  10. Malitson J.H. Interspecimen comparison of the refractive indices of fused silica // JOSA. 1965. V. 55. № 10. P. 1205–1309.
  11. Воронкова Е.М., Гречушников Г.И., Дистлер Г. И., Петров М.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: “Наука”, 1999. 240 с.
-