

有色冰洲石晶体退色及光学性能的研究

吴福全 吴闻迪 苏富芳 史萌

曲阜师范大学激光研究所, 山东 曲阜 273165

摘要 为了解有色冰洲石晶体经热处理退色后光学性能的变化, 实验探索了黄色及紫色晶体的退色条件。采取同一块有色晶体分为两个部分, 再将退色与未退色的两部分一起抛光制作样品, 设计实验对样品的透射比、消光比和主折射率进行了测试。结果表明: 黄色与紫色冰洲石晶体的退色温度分别为 405 °C 和 485 °C (恒温 4 h)。退色后, 晶体的消光比与主折射率没有变化, 深黄色、轻黄色和紫色冰洲石晶体的透射光谱向紫外都有较大的拓展, 尤其是深黄色晶体, 不但透射范围向紫外延伸了约 130 nm, 而且 400~600 nm 波段内透射比有了较大的提高。由此可见, 退色后有色冰洲石晶体达到了光学级晶体的光学性能。将有色冰洲石晶体进行退色利用, 对于有效利用冰洲石晶体天然资源具有重要意义。

关键词 材料; 有色冰洲石; 退色; 透射比; 消光比; 主折射率

中图分类号 O731

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0916004

Study on Colour Fading and Optical Properties of Iceland Crystal

Wu Fuquan Wu Wendi Su Fufang Shi Meng

Laser Institute, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165, China

Abstract In order to understand the optical properties of the colored iceland crystals after fading by heat treatment, the fading conditions are explored by choosing the yellow and the purple crystals. One colored crystal is divided into two parts – the faded and the colored, and the two parts are polished. The optical properties including transmittance, extinction ratio and principal refractive index are measured. The results indicate that the fading temperatures of yellow and purple iceland crystals are 405 °C and 485 °C respectively (constant temperature for 4 h). The extinction ratio and principal refractive index do not change after fading. The transmission spectra of the purple, dark yellow, light yellow crystals are extended to ultraviolet. Especially for the dark yellow crystal, the transmission range is extended to ultraviolet by about 130 nm, and the transmittance in 400~600 nm is greatly increased. After fading, the optical properties of colored iceland crystal achieve the optical performance of the natural clear crystal. Thus, the colour fading of iceland crystal has great significance for utilizing the scarce natural iceland crystals.

Key words materials; colored iceland crystal; fading; transmittance; extinction ratio; principal refractive index

OCIS codes 160.4670; 260.1180; 300.6170

1 引言

偏光技术在空间探测^[1]、惯性导航^[2]、激光技术^[3-4]、光学测量^[5]以及干涉成像光谱技术^[6]等众多现代科技领域得到了越来越广泛的应用。偏光应用技术的基础是各类偏光器件, 而目前使用最多的仍是由冰洲石晶体制作的偏光棱镜^[7-12]。

无色透明的光学级方解石(CaCO_3)称为冰洲石晶体, 它是一种天然矿物, 具有大的双折射率, 在 350~2800 nm 光谱范围有高的透射比。尽管方解石在地球上储量仅次于石英的天然矿物, 但达到无杂质、无气泡、无包裹体、无裂隙、无节瘤等缺陷的透明无色光学级晶体极少。对冰洲石晶体的开采中, 出现了许多无其他缺陷, 只

收稿日期: 2015-03-27; 收到修改稿日期: 2015-04-29

基金项目: 山东大学晶体材料国家重点实验室开放课题(KF1406)、山东省高等学校科技计划(J13LJ06)

作者简介: 吴福全(1952—), 男, 教授, 主要从事偏振光学与技术方面的研究。E-mail: fqwu@mail.qfnu.edu.cn

是带有颜色(黄色、紫色居多)而视为次品的晶体。因此,在目前人工生长冰洲石晶体未获成功的情况下,将有色晶体进行退色利用,且退色后的光学性能又可以达到光学级晶体的水平,这无疑是一项非常有应用价值的工作。

曹俊臣等^[13]通过水热法对贵州黄色冰洲石进行了退色探索,但其退色周期太长,不利于批量退色。2003年罗跃平^[14]对冰洲石的矿物学特征及其退色实验进行了研究,但对退色前后晶体光学性能的研究不够全面。为此,本文不但对有色冰洲石晶体的热处理退色条件进行了更为详细的探索,而且对退色前后晶体的光学性能进行了系统的测试研究。

2 有色冰洲石晶体退色及测试样品制备

2.1 有色冰洲石晶体退色

对有色冰洲石晶体的热处理退色实验在 ZDXS2-10-1000 箱式电阻炉中进行。为保证冰洲石晶体在热处理中不被损坏,通过电控系统多段编程,控制温度升温速率为 0.6~0.8 °C/min,最高温度下恒温 4 h。通过大量的实验得到黄色冰洲石晶体的退色温度为 405 °C,降温时间 52 h,紫色冰洲石晶体的退色温度为 485 °C,降温时间 60 h。

关于有色晶体的致色,文献[13-14]指出有色冰洲石是由色心致色的,加热使晶体内色心复合而变为无色。基于晶体的热处理退色是在空气氛围中进行的事实,由此推测冰洲石颜色发生变化的另一可能原因是氧原子空位的变化,高温条件下,空气中的氧原子进入冰洲石晶格内的空位,宏观上体现出晶体颜色的变化,紫外透光波段得到拓展。

2.2 测试样品制备

选取了深黄色、轻黄色与紫色冰洲石晶体(分别用 A、B 与 C 表示)各一块制作实验样品。首先将三块冰洲石晶体研磨成如图 1 所示的长方体,图中的双箭头表示晶体光轴方向,它垂直于样品的上、下表面。然后沿阴影面将其切割为大小基本相等的两块,其中一块作为参照样品,用角标 s 表示,另一块进行热处理退色,用角标 h 表示。A_h、B_h 和 C_h 通过热处理退色,均成为无色透明的晶体。

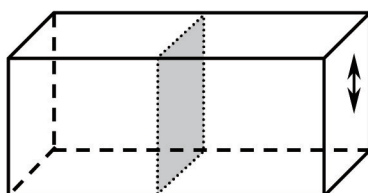


图 1 样品示意图

Fig.1 Schematic diagram of sample

将热处理后的 A_h、B_h、C_h 分别与对应的 A_s、B_s、C_s 用 502 胶按照切割前图 1 所示的位置粘合在一起,然后对图 1 所示的前后两个端面(即样品的通光面)进行抛光。各样品通光面之间的厚度如表 1 所示。

表 1 样品的厚度

Table 1 Sample thickness

Sample	A _s	A _h	B _s	B _h	C _s	C _h
Thickness /mm	17.91	17.91	19.30	19.30	17.82	17.82

对样品透射光谱和消光比的测量完成后,将 A_s、A_h、C_s、C_h 均切割成为图 2 所示形状,结构角 S=30°,右侧面为原抛光面,再将切割的斜面抛光,作为用自准直法测量折射率的样品。

3 透射光谱的测量

对样品透射光谱的测量使用岛津 UV-3101PC 分光光度计,其光学系统结构简图如图 3 所示。该仪器的光谱范围为 190~3200 nm。

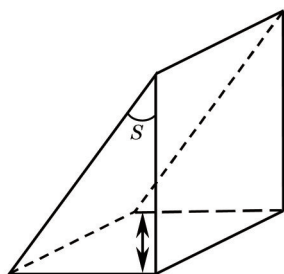


图 2 样品切割示意图

Fig.2 Schematic diagram of sample cutting

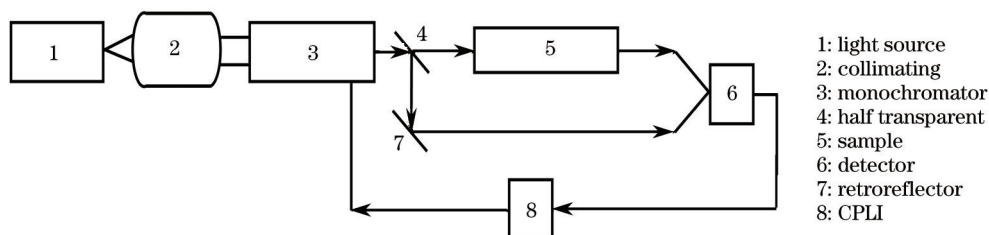


图 3 岛津 UV-3101PC 分光光度计光学系统结构简图

Fig.3 Optical system structure of the UV-3101PC spectrophotometer

通过测试发现,热处理前后有色冰洲石晶体在短波长范围内的变化比较明显,因此仅选取各样品 200~1000 nm 范围的透射光谱进行对比分析。作为对比,用无色光学级冰洲石晶体制作一块厚度为 18.1 mm 的样品(D)。

图 4(a)~(c)分别为深黄色、轻黄色与紫色冰洲石晶体退色前后的透射光谱,图 4(d)为无色光学级冰洲石晶体样品的透射光谱。由图 4 中曲线可以看出:1) 冰洲石晶体中的黄色与紫色主要影响晶体的短波长透射比; 2) 无论是深黄色、轻黄色还是紫色冰洲石晶体,退色后的透射光谱均向紫外有了较大的拓展(分别为 130、80、70 nm),紫色冰洲石晶体退色后在 400~670 nm 光谱区的透射比也有明显的改善; 3) 对比无色光学级冰洲石晶体样品的透射光谱图[图 4(d)],说明有色冰洲石晶体退色后的透射光谱范围及透射比基本达到了无色光学级冰洲石晶体的水平。

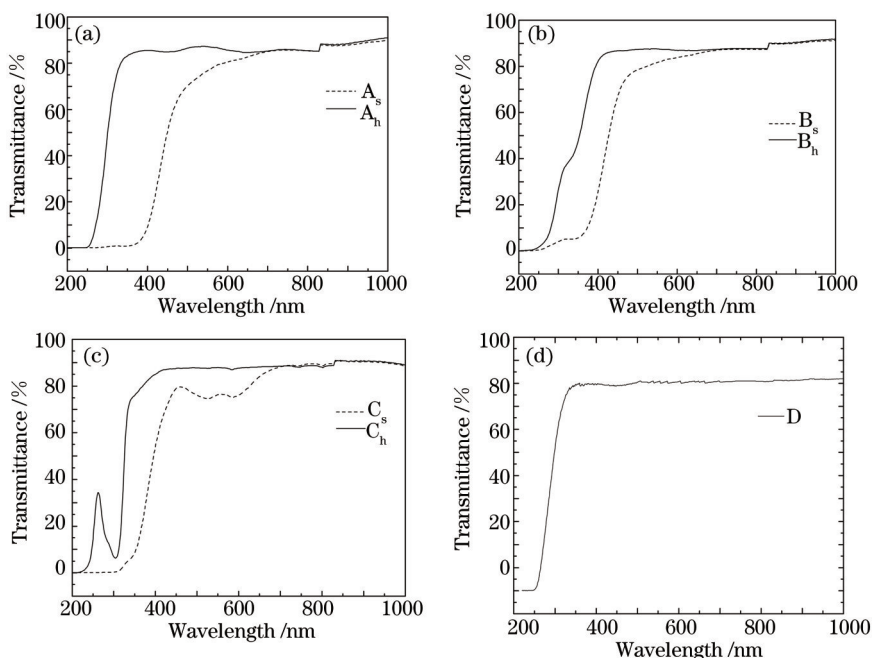


图 4 透射光谱。(a) A_s 和 A_h; (b) B_s 和 B_h; (c) C_s 和 C_h; (d) D

Fig.4 Transmission spectra. (a) A_s and A_h; (b) B_s and B_h; (c) C_s and C_h; (d) D

完成上述测试后,对样品 A_b进行了温度为 485 °C、恒温 8 h 的二次退色,再次测量的透射光谱与图 4(a)中的 A_b完全吻合。由此说明 405 °C、恒温 4 h 是黄色冰洲石晶体合适的退色条件。

4 消光比的测试

图 5 是消光比的测量原理装置简图,L 为 532 nm 激光光源,P1、P2 分别为起偏器和检偏器,S 为待测样品,D 为光功率计(Newport Power Meter Medel 1931-C),光功率计和计算机相连以便数据的导出。

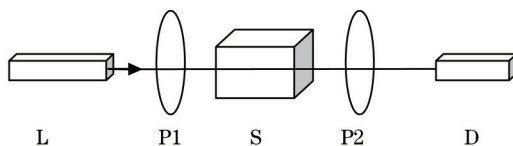


图 5 消光比测量装置简图

Fig.5 Diagram of device for measuring extinction ratio

测试中,首先以光线为轴旋转样品,使其晶体光轴平行(或垂直)于线偏振光矢量的振动方向;然后步进电机带动检偏器以光线为轴连续旋转,计算机记录最小光强值 I_{\perp} 与最大光强值 I_{\parallel} 。将测得的光强代入下式,计算得到被测样品的消光比,

$$\rho = 10 \lg(I_{\parallel}/I_{\perp}). \quad (1)$$

为了减小测量误差,多次测量取平均值作为样品的消光比测试结果。样品的消光比测试结果如表 2 所示。

表 2 样品的消光比测试结果

Table 2 Testing results of sample extinction ratio

Number of samples	A _s	A _b	B _s	B _b	C _s	C _b	D
Extinction ratio ρ /dB	59.53	60.33	57.80	59.18	56.52	60.68	60.71

从表 2 中可以看出,退色前后黄色和紫色冰洲石晶体的消光比有少许提高,但没有明显的变化,且与无色光学级冰洲石晶体的消光比基本相同。

5 主折射率的测试

采用自准直法测量退色前后冰洲石晶体的主折射率^[10,15]。测试样品如图 2 所示,样品的斜面与晶体光轴平行的直角面抛光,平面度为 $\frac{1}{10}\lambda$ 。通过测角仪精确测量的顶角 S 的具体数据如表 3 所示。

主折射率的测试原理光路如图 6 所示。调整激光在棱镜斜面的入射角 θ_i ,使经棱镜直角面反射的光原路返回,此时,材料的折射率 n 表达式为

$$n_i = \frac{\sin \theta_i}{\sin S}, i = o, e. \quad (2)$$

测量装置如图 7 所示,图 7 中 L 为 632.8 nm 激光光源,D 为光阑,R 为 0.5"测角仪。为减小误差,采用了多次测量取平均值的方法。角度测量值与主折射率的计算结果如表 3 所示。

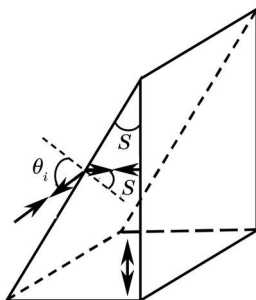


图 6 主折射率测量原理光路

Fig.6 Principle of principal refractive index measurement

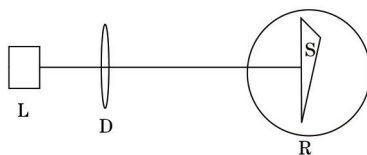


图 7 主折射率测量装置图

Fig.7 Schematic diagram of measurement for principal refractive index

表 3 角度测量值与主折射率的计算结果

Table 3 Results of angle and principal refractive index

	A_s	A_h	C_s	C_h
S	29°59'12"	30°1'36"	29°59'4"	30°1'42"
θ_e	47°55'28"	47°59'56"	47°55'24"	47°59'58"
θ_o	55°50'30"	55°56'46"	55°50'18"	55°56'44"
n_e	1.48512	1.48505	1.48520	1.48500
n_o	1.65565	1.65567	1.65569	1.65562

由表 3 可以看出,退色前后黄色和紫色冰洲石晶体的主折射率没有变化。

6 结 论

利用箱式电阻炉对有色冰洲石晶体进行了退色探索,得到黄色和紫色冰洲石晶体的退色温度分别为 405 °C 和 485 °C(恒温 4 h)。

对黄色和紫色冰洲石样品退色前后的透射光谱、消光比和主折射率进行了测试比较研究,结果如下:

- 1) 黄色和紫色冰洲石晶体退色前后的消光比及主折射率基本没有变化;
- 2) 黄色和紫色冰洲石晶体对短波光有明显的吸收,且颜色越重,吸收越强;退色后的透射光谱向紫外有明显的拓展,深黄色向紫外拓展了约 130 nm,轻黄色约 80 nm,紫色约 70 nm。对部分蓝、紫光和黄、绿光的吸收分别是黄色和紫色冰洲石晶体呈色的主要原因。

通过热处理不但可以使黄色与紫色冰洲石晶体退色,成为透明无色的晶体,而且使有色冰洲石晶体的透射光谱向紫外有了较大范围的拓展,达到了光学级冰洲石晶体的光学性能,这对于有效地利用稀缺的冰洲石晶体天然资源具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 Wang Guocong, Wang Jianli, Zhang Zhenduo, *et al.*. Polarization analysis of the telescope system used for space target polarization detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(12): 1211003.
王国聪, 王建立, 张振铎, 等. 用于空间目标偏振探测的望远镜系统偏振分析[J]. *光学学报*, 2014, 34(12): 1211003.
- 2 Li Zizhong, Li Zhihong, Yao Xiaotian, *et al.*. Research on influence of polarization crosstalk on the zero drift and random walk of fiber optic cyroscope[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(12): 1206001.
李子忠, 李志宏, 姚晓天, 等. 偏振串扰对光纤陀螺零漂及随机游走影响的研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(12): 1206001.
- 3 Feng Dejun, Liu Guanxiu, Zhang Maosen, *et al.*. Linear polarized Yb^{3+} -doped double-clad fiber laser with an intracavity cubic polarization beam splitter as polarization selection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(7): 0714002.
冯德军, 刘冠秀, 张茂森, 等. 基于腔内偏振分束器偏振控制的线偏振掺镱双包层光纤激光器[J]. *光学学报*, 2014, 34(7): 0714002.
- 4 Zhang Jun, Peng Hangyu, Liu Yun, *et al.*. High brightness diode laser source based on three-wavelength multiplexing[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(4): 0402011.
张 俊, 彭航宇, 刘 云, 等. 三波长合束高亮度半导体激光光源[J]. *中国激光*, 2013, 40(4): 0402011.
- 5 Liu Jia, Huang Haiqing, Bai Yan, *et al.*. Influences of linear polarization light on the measurement of water absorption coefficient[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(6): 0601003.
刘 佳, 黄海清, 白 雁, 等. 不同线偏振光对水体吸收系数测量的影响[J]. *光学学报*, 2014, 34(7): 0601003.
- 6 C M Zhang, X H Jian. Wide-spectrum reconstruction method for a birefringence interference imaging spectrometer[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(3): 366-368.

- 7 W D Wu, F Q Wu, Meng Shi, *et al.*. A unit structure Rochon prism based on the extraordinary refraction of uniaxial birefringent crystals [J]. *Optics Express*, 2013, 21(11): 13162–13168.
- 8 F Q Wu, G H Li, J Y Huang, *et al.*. Calcite /barium fluoride ultraviolet polarizing prism[J]. *Applied Optics*, 1995, 34(19): 3668–3670.
- 9 Wu Fuquan, Li Guohua, Song Lianke, *et al.*. Study of high efficiency laser polarizers[J]. *Chinese J Lasers*, 1995, 22(1): 37–39.
吴福全, 李国华, 宋连科, 等. 激光高效偏光镜的研究[J]. *中国激光*, 1995, 22(1): 37–39.
- 10 S Zhao, F Q Wu, H F Wang, *et al.*. Accurate measurement of the main refractive indices and thermo-optical coefficients of the calcite crystal[J]. *Chinese Optics Letters*, 2007, 5(4): 232–234.
- 11 Wang Tao, Wu Fuquan, Ma Lili. Effect of air-gap polarizing prism on distribution of light intensity of single-mode Gaussian beam[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, 26(9): 1335–1339.
王 涛, 吴福全, 马丽丽. 空气隙偏光镜对单模高斯光束光强分布影响的分析[J]. *光学学报*, 2006, 26(9): 1335–1339.
- 12 Wang Tao, Wu Fuquan, Ma Lili. Measurement of air-space thickness of Glan-Taylor prisms[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(3): 676–681.
王 涛, 吴福全, 马丽丽. 格兰-泰勒棱镜空气隙厚度的测量[J]. *光学学报*, 2009, 29(3): 676–681.
- 13 Cao Junchen. The hydrothermal fading and its dyeing mechanism research of natural yellow iceland spar in Guizhou[J]. *Geology-Geochemistry*, 1982(5): 48–50.
曹俊臣. 贵州天然黄色冰洲石的水热退色及其染色机制研究[J]. *地质地球学*, 1982(5): 48–50.
- 14 Luo Yueping. The Experimental Research of Mineralogical Characteristics and Colour Fading of the Iceland Crystal[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2003.
罗跃平. 冰洲石的矿物学特征及其褪色实验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2003.
- 15 Cheng Shuying, Zhang Ge, Huang Xiangjin, *et al.*. Measurement of refractive indices of ZF5 glass by auto-collimation method[J]. *Journal of Fuzhou University (Natural Science)*, 2001, 29(3): 14–15.
程树英, 张 戈, 黄祥金, 等. 用自准直法测量ZF5玻璃的折射率[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2001, 29(3): 14–15.

栏目编辑: 吴秀娟