

固体中低吸收损耗的测量

周良智

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

在大多数情况下, 只要求材料对入射辐照具有适当的透过率, 但是某些特殊的应用场合却要求材料具有极高的透过率。例如, 纤维光学材料要满足能在长距离 (km) 上传输光的要求, 因此必须有极低的吸收和散射损耗; 高功率红外窗材料则要满足在短距离 (cm) 上有低的吸收, 使材料不致因温升而碎裂或者产生光束畸变。近年来, 高透明材料的研制工作十分活跃, 从而对材料制备、测量手段和光在材料中吸收起源的认识, 不断提出新的更高的要求。

吸收损耗的测量方法大致可分为三类: (1) 通过测量输入和输出的能量 (或功率) 之差来测量吸收的透射法; (2) 利用处于热平衡的固体发射等于吸收来测量吸收的发射法; (3) 通过测量吸收辐照引起的温升来确定吸收系数的卡计法。上述方法又因完成实际测量所采取的方式的不同而派生出若干种测量技术。例如, 透射法就有单光束、双光束和采用全内反射的多路方法; 卡计法又包括热偶卡计法、光声卡计法和干涉仪卡计法。光谱方法近年来发展十分迅速, 因为它不仅能测定低的吸收, 还能确定吸收的光谱分布, 例如透射法中的衰减全反射光谱术 (ATR), 内反射光谱术 (IRS), 光声法中的光声光谱术 (PAS) 以及能够测量从紫外到红外 (0.2—12 μm) 的吸收的波长调制光谱术 (WMS) 等等。所有这些新的测量技术都能测量 10^{-5}cm^{-1} 量级以下的吸收, 但是在完成实际测量时多少都有一些困难。本文将对这些方法作一概括的描述, 介绍的重点是目前最广泛使用的光声光谱法和激光热偶卡计法。

一、吸收的起源

为了描述固体中的吸收过程, 曾进行了大物理

量的理论和实验研究。遗憾的是, 这些工作大部分仅仅涉及到能从实验测定的吸收能量来证明理论预测的那些可见光和红外光谱区的特性, 例如在靠近带边缘处和长波长晶格吸收区内, 或在杂质能产生分立的吸收线的区域中的特性。而与超低吸收区内的吸收有关的工作却进行得很少。超低吸收区可以不太严格地定义为低于基本带隙, 但超过基本的或横向的光学声子频率二至三倍的频区, 即从多声子带的短波棱边到 Urbach 尾巴的长波棱边之间的频区。

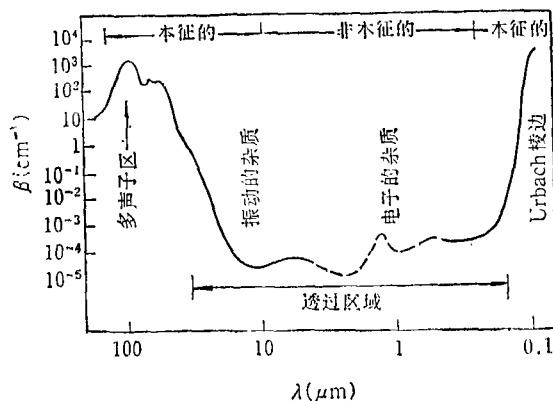


图1 一种典型的介电晶体中波长与吸收系数的函数关系

图1是一种碱卤化物的典型的吸收谱。图中作为波长函数的吸收系数 $\beta(\lambda)$ 满足 Lambert 定律

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\beta(\lambda)l], \quad (1)$$

式中 $I(\lambda)$ 是厚度为 l 时的透过强度 (不包括反射修正项), $I_0(\lambda)$ 是入射光强度。

图1中有二个高吸收区。长波区的吸收与原子的振荡运动有关, 短波区的吸收则与电子的作用有关。靠近“残余射线吸收”振荡模处出现最大的振荡吸收。对双原子化合物, 这种振

荡模相当于正离子亚晶格对负离子亚晶格的振荡。在吸收带的短波边,吸收很快下降。在三维晶体中,由于晶格振动的复杂性,吸收变宽,并可归因于晶格振动的“带”的组合,称为“多声子带”。吸收作为频率的函数成指数降低^[1]。多声子行为的起源可以用一种涉及非简谐效应的理论模型来解释^[2],其基本论点是多声子效应限制了介电窗口的长波吸收。

在短波端有一个成指数降低的棱边,通常称为 Urbach 尾巴。它的性质涉及电子的跃迁,是若干年来理论和实验研究的一个课题。这方面的研究,为吸收规定了一个短波长极限。虽然在某些情况下很难从与杂质有关的结构中区分出“本征”的 Urbach 尾巴或棱边来。

从多声子区的短波棱边到 Urbach 尾巴的长波棱边之间,是一个高透过区。Mitra 和 Bendow 认为这个透明区域中残余吸收的起源主要有四种机理:(1)多声子过程;(2)各种杂质和缺陷;(3)声子在基本吸收边的长波尾巴中产生的电子跃迁;(4)在高光子流的情况下出现的多光子电子跃迁。除(2)以外,其余皆属材料的本征吸收。

由于原料或生长过程中引入了杂质的缘故,光学材料在这个高透明区内有时也会出现吸收带。一般说来,趋向红外的吸收带与 OH^- , CO^{2-} 和 ClO_4^{2-} 之类的分子振动化合物有关。在紫外和可见区吸收带常常变宽,这可归因于金属杂质粒子和某些具有非共振特性的物质的作用。

事实上,个别高质量的光学晶体吸收极低,除了在个别波长上能用激光卡计法测量以外,它们的吸收情况,现在还无法确切知道。在图 1 中我们用虚线画出了这个不确定的高透过区。

二、光谱测量方法

1. 透射法

传统的透射方法是分光光谱法。这种方法可用于测量 10^{-3}cm^{-1} 以上的吸收,但是对于低吸收,则测量不够灵敏和方便,因为透射法是通

过比较一根长棒样品(一般 40cm 以上)和一根短棒样品(数 cm)的透过率,计算出衰减值。通过测出的输入和输出能量之差,来确定一个小的能量损耗,这本身就具有很大的局限性,这就是说,很难从二个大的数中(输入和输出强度)精确地确定一个极小的数(吸收)。另一个问题是,样品和参考样品一般不具有完全相同的表面损耗。当二个玻璃样品长度相差 40cm 时,1dB/km 的衰减相当于透过率相差 10^{-4} ,事实上,厚度相等并经过表面处理的玻璃棒本身的透过率差大约就有 5×10^{-4} ^[3]。

近年来,对传统的透射法作了一些改进后,也可测出 10^{-5}cm^{-1} 量级的吸收。Heitmann^[4] 利用一台高稳定功率的卤石英光源产生一束线偏振的单色光,以 Brewster 角射入样品,用低噪声的光二极管和积分数字电压表测出透过损耗、残余反射和表面散射。得到 10^{-5} 甚至更高的稳定性和分辨率,并能以 1dB/km($\sim 2.3 \times 10^{-6}\text{cm}^{-1}$) 的精度测定吸收损耗。还可把样品插入一种折射率匹配的液体中,利用 3—5cm 长的样品,可测得 $1 \times 10^{-5}\text{cm}^{-1}$ 的吸收系数。

另一种在红外区广泛使用的透射法是 IRS 法^[5,6]。使用这种方法时,激励材料之前,入射光要在材料体内和表面进行多次内反射。这种方法对表面污染是灵敏的,所以可用于研究体材料,材料表面和薄膜,表面制备中的各种影响,以及氟化物、碱卤化物的清洗程序等等。当内反射发生在一个吸附表面上时,该方法称为 ATR^[7] 法。这种方法需要采用特制的全内反射(TIR)板或梯形样品,使光束在样品内多次反射,增大光程,同时增强光束与表面的相互作用。还可使光束沿表面或涂层传播,来测定表面和涂层中的损耗。但是,要得到吸收系数的精确的定量的数值却比较困难。主要问题是衬底中光程长,即使在低损耗的材料中,也可能产生相当大的吸收。另外,吸收层和无限小波之间的相互作用也十分复杂,为了从测得的透过率计算出吸收系数的真值,数据处理比较烦琐。这种方法还要求极为稳定的光源。检出系统也会给测量增加了困难。

2. 发射法

发射法是利用材料的发射性能来测量吸收的方法。它是通过比较样品和参考黑体在同一温度下的光谱辐照度进行测量的。

当一种物体加热到超过其环境温度或冷却到低于环境温度时,该物体将向周围发射或吸收辐射。在热平衡时,任何波长上发射率 E 和吸收率 A 将是恒等的:

$$E(\lambda, T) = A(\lambda, T) = \frac{(1 - R)[1 - \exp(-\beta l)]}{[1 - R \exp(-\beta l)]}, \quad (2)$$

式中 λ 是波长, T 是绝对温度, R 是反射率, l 是样品长度, β 是吸收系数。对于 $\beta(\lambda, T)l \ll 1$, 方程简化为

$$E(\lambda, T) = \beta(\lambda, T)l. \quad (3)$$

由此可见,在低吸收区发射率与吸收系数成正比,并且几乎与反射损耗无关。因此,发射测量无需测量反射率,而且测量结果受样品表面不平度的影响较小。如果体吸收和表面吸收不随样品而改变的话,原则上可以通过测定几个不同厚度的样品来区分体和表面损耗。但是,这样测定的表面吸收往往不够精确。发射法是一种极灵敏的方法,有可能测定 $\beta < 10^{-7}\text{cm}^{-1}$ 的吸收^[6]。但是,由于本底上杂散辐射和温度波动的影响,目前低于 10^{-5}cm^{-1} 的吸收亦很难测量。在室温下测量,应把样品的周围环境和分光计的光学系统冷却到低温,以降低本底辐射;分光计的光学系统应该避免杂散辐射的影响;样品本身的温度也应精确地控制(通常应控制在 $\pm 0.05\text{K}$ 以内)。测量灵敏度,还与波长有关,对于室温下的样品,波长为 $10\mu\text{m}$ 时,灵敏度最高,随着波长向可见光区移动,灵敏度很快下降。发射测量需要极低噪声的检出器,整个装置比较复杂。

3. 波长调制光谱法(WMS)

WMS 是在最近十年中新发展的能在一个宽广的波长范围上测量吸收并给出光谱数据的方法。R. Braunstein 等人用该法在 10^{-5}cm^{-1} 量级上测定了 $2-12\mu\text{m}$ 光谱区的吸收,首次得到 10^{-5}cm^{-1} 量级的连续谱分布,而所用样品仅

1cm 长^[9]。

用 WMS 获得的吸收光谱分布,实际上不能直接给出吸收系数的绝对值,给出的是吸收系数的能量导数,绝对值可由导数谱进行数值积分求得。积分常数是在某些固定波长上用直接损耗测量法(如激光卡计法)确定。使单色仪中输出对角线的镜面振动,从而使正交于出射狭缝的输出波长扫描,由此实现波长调制,波长调制是获得导数谱的必要条件。调制深度可以连续控制。波长调制与调制深度的关系可以通过谱线计算出来。调制光束要交替地对准样品道和参考道,从可见到紫外均采用一个检出器,并用门电路分别测量来自二道的讯号。在红外区,由于这类检出器的暗电流过大,难于与红外光导检出器一道使用,所以要修改光栅单色器,使该单色器在所测的任何光谱区都很好。

WMS 能根据获得的谱线来区分体内和表面的吸收,能揭示材料制备过程中某些微妙的区别,容易发现表面污染的杂质。此外,在某些材料中,这种方法还能扩展到本征多声子区。但是,这种方法的实验装置和数据处理都较复杂,而且不能直接测定吸收系数,所以目前尚未广泛使用。

三、光声光谱法(PAS)

1880 年 Bell 发现^[10],当一束周期性地遮断的太阳光照射在一个密闭盒子中的固体上时,用一个听筒附着在盒子上将能听到响声。后来, Tyndall 和 Röntgen 又发现^[11],用斩波光照射一个密闭盒子中的气体时,也可以产生一种声讯号。这就是人们所熟知的光声效应。七十年代中期 Bell 实验室的 Rosencwaig^[12]从理论上预测了光声效应与固体的吸收系数的关系,为 PAS 提供了一个理论基础,从此利用光声效应研究固体中的吸收的工作迅速地发展起来了。

Rosencwaig 最初用来研究吸收的方法,是把待研究的固体样品放在一个密闭的盒子中,盒中含有非吸收气体(如空气或惰性气体)和一个灵敏的麦克风。然后,用斩波的单色光照射

样品,将微音器得到的模拟讯号加到一个可调谐放大器中,再把放大器的输出作为入射光波长的函数记录下来,从而获得固体的光吸收谱。当固体被斩波光束周期性加热时,从固体流向周围气体的周期性的热流,是在光声盒中产生声讯号的主要原因。紧靠固体表面的一层相当薄的空气层,与固体流向周围空气的周期性热流产生热响应。这个空气的间界层有如一个振动的活塞,在盒中产生了可测的声讯号。由于盒子中周期性的压力波动的大小是与固体吸收辐照后发出的热量成正比的,所以声讯号的强度和固体所吸收的光量之间有着密切的对应关系。测定了盒中气体压力的变化,就能确定固体的吸收系数。

Hordvik 和 Schlossberg 认为^[43],把应变传感器直接与样品接触能极大地改善光声光谱法的灵敏度。用这种方法测定的是弹性波的振幅,而弹性波比热传播快得多,可以用 ac 激发和检出来代替 dc 激发和检出。当入射的斩波光束照射样品时,样品因吸收光能产生的同步膨胀和光照明期中的发热被压电传感器检出,检出的电讯号和加热所感生的应变成正比。在测量体吸收时,应变 ϵ 和吸收系数 β 的关系为

$$\beta = \frac{\pi \epsilon c (1 - \phi) r^2}{P \alpha (1 + \phi) t}, \quad (4)$$

式中 c 是比热, ϕ 是泊松比, r 是从传感器到激光束中心的距离, P 是光束的入射功率, α 是样品的热膨胀系数, t 是斩波周期。

图 2 是一台采用压电传感器的光声光谱仪的示意图。仪器由一台连续激光器、一个光束斩波器、一个带有压电传感器的样品和一台进行相敏检出的锁相放大器组成。采用压电方法可用连续光源,也可用脉冲光源。前者可以测量 10^{-4} — 10^{-5}cm^{-1} 量级的吸收,后者可测量 10^{-6}cm^{-1} 量级的吸收^[44]。

由于表面吸收和体吸收产生的讯号有一个 180° 的位相差,如果合理选择传感器的压电常数,便可把表面吸收和体吸收区分开来。此外,通过测量与传感器和激光束之间的距离成函数关系的输出电压,可以发现表面吸收产生的曲

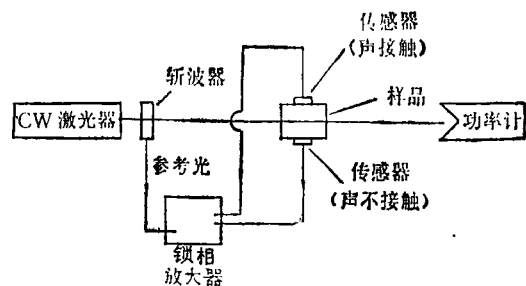


图 2 光声仪的实验装置简图

线和体吸收曲线不一样,由此亦可区分出体和表面的吸收。如果用气体盒方法,则可将样品作为窗口,根据表面和体内因发热而引起的压力增加的时间响应不同,通过改变斩波频率和监测输出随频率的变化,也可区分表面吸收和体吸收^[45]。

光声光谱法可以看成是传统的卡计方法的一种类型,不过它不是直接测量温度而是测量应变。它的优点是可以用于任何固体或半固体的光吸收谱测量,如粉末、无定型体、油污和凝胶等。PAS 不仅可以研究体光学性质,而且还用于表面和退激发过程的研究。PAS 由于可以采用 ac 放大和检出,具有很高的灵敏度。用 1—2W 甚至更低的激光功率,就能测出 10^{-6}cm^{-1} 量级的吸收系数,比激光卡计法达到同样灵敏度所需功率要低一个数量级以上。光声测量还不受电和环境噪声的影响,实际测量也更容易,更迅速。光声法可能有二种方式的光散射^[46]:一种是向盒壁的散射;一种是光在样品中的内散射。如何消除散射光的影响是光声测量要加以注意的问题。光声法的另一个问题是,传感器和样品之间的机械耦合往往会造成声波与传感器的耦合系数随具体的实验结构而改变。因此,无论体吸收或表面吸收,都需要在一个已知其吸收是大的并且可以在获得足够大功率的激光波长上校准,这往往比较麻烦。不过,总的说来,PAS 仍不失为一种极有前途的测量方法。

四、激光卡计法

激光卡计法又称热偶卡计法，是目前最广泛使用的一种低吸收测量方法。它可分为恒热法^[17]和绝热法^[18]二种。恒热法是将样品加热到一个稳定的平衡温度，再关掉激光器，测量出温度的衰减速率。从平衡温度、衰减速率和透过功率计算出吸收系数 β 。绝热法是使用更广泛的方法。这种方法测量的是温度增加的速率。当 $\beta l \ll 1$ 且热扩散是大的，而热损耗是小的时，则 β 可由下式得到：

$$\beta = \frac{mc}{P_t l} \left(\frac{2n}{n^2 + 1} \right) \left[\left(\frac{dT}{dt} \right) \Big|_{\text{加热}} + \left(\frac{dT}{dt} \right) \Big|_{\text{冷却}} \right], \quad (5)$$

式中 β 为体吸收系数， m ， c ， l 和 n 分别是样品的质量、比热、长度和折射率， T 是温度， t 是时间， P_t 是透过功率。

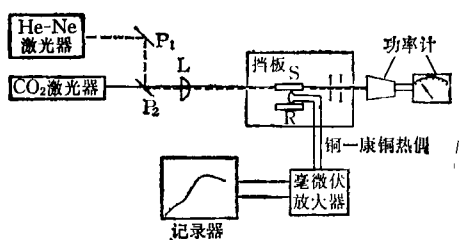


图3 绝热激光卡计装置的示意图

P_1 ， P_2 是平面反射镜； L 是透镜； S 是样品； R 是参考样品

图3是用绝热法测量 β 的实验装置简图。从一台连续激光器发出的光束，经透镜聚焦后垂直入射到放于卡计盒中的样品上。从样品透射的光束的功率用一台功率计测定。卡计盒一般是一种重金属盒子，可以抽真空，也可不抽真空，视热损耗情况而定。样品一般用长为数 cm，直径为数 mm，二端面相互平行的细长棒。在棒中部的圆周表面位置上放置一个热偶，作为温度传感器，这个热偶要与参考样品的热偶串接，使二者在激光加热前达到热平衡。当激光束照射到样品上时，样品因吸收辐射能而升温，热偶两端将产生一个电位差，这个电位差经毫

物理

微伏放大器放大之后，再转换成与时间成函数关系的电位增(或温升)，并在函数记录器上面画出温升与时间的关系曲线(即“热升曲线”)，由这条曲线和透过功率 P_t ，并按(5)式即可得到 β 值。

由(5)式可以看到，增加激光功率可以提高灵敏度。目前， 10^{-6}cm^{-1} 量级的吸收已能用 10—100W 的激光功率来测定。但是，这样高的激光功率只能在个别的激光波长得到，所以激光卡计法只能是一种单线测量法，难于得到大量的光谱信息。激光卡计法又是一种 dc 测量法，因此在实验中必须精确地控制环境温度，通过采用参考样品和维持绝热条件等措施，这个问题会变得缓和。灵敏度也可能会受到杂散光的影响而降低，因为杂散辐射可能会使热偶发热而产生假的讯号。在样品前部和后部放置挡板，或将卡计盒涂黑，都有助于降低杂散辐射，特别重要的是要注意热偶和样品之间的接触，在样品和热偶触点之间的表面上镀一层反射膜，往往会收到很好的效果。

绝热卡计法可以分辨体内和表面的吸收，方法有二种：一种是比较法，另一种是长棒卡计法。我们可以把一个样品的总吸收(包括体内和二端面的吸收)写为

$$\beta_t = \beta_b l + 2\beta_s, \quad (6)$$

式中 β_b 是体吸收系数， β_s 是每个表面的吸收， l 是棒长。在用比较法测定 β_b 和 β_s 时，至少要测出二个以上的 β_t 值，然后把直线方程(6)作为 l 的函数画出一条直线。体吸收可由这条直线的斜率给出，表面吸收可由该直线在 β_t 轴上的截距给出。虽然此方法十分简单，但是只有当采用的不同长度的样品均具有相同的表面吸收时，才能得到准确的数据。而这往往是比较困难的。为了提高比较法测量的精度，势必要增加样品的长度。由于与棒轴相截的热扩散时间远小于沿棒轴方向的热扩散时间，而(6)式只适合于表面吸收所引起的温升与时间成线性关系的时区，因此在增大棒长之后，(6)式未必适用。

目前，比较广泛使用的是长棒方法。用这种方法，一次实验就能区分体内和表面的吸收。

Rosenstock 等人^[19]所发展的这种方法, 是通过求解一个无限长圆柱在热损耗为零的绝热条件下的三维热流方程, 并把理论计算和实验结果加以比较之后得出来的。他们的基本考虑是: 用一个轴向照明的长棒样品, 温度传感器放在棒中点的圆柱型表面上, 棒的端面吸收的热到达温度传感器所需要的时间比体内吸收的热到达温度传感器所需要的时间要长得多, 在一级近似下, 前者大略为 $L^2/24\alpha$, 后者为 $r^2/4\alpha$ 。式中 L, r 和 α 分别为样品的长度、半径和热扩散率。因此, 这种长棒样品的热升曲线上将出现二个恒定的斜率区。首先出现的斜率是由于体吸收的贡献而产生的, 其后出现的第二斜率是由于表面热到达以后的总吸收(包括体和表面)的贡献而产生的。于是, 根据(5)和(6)式就可计算出体吸收 β_v 和表面吸收 β_s 。在图 3 左下侧记录器的图中可以明显看到二个不同的斜率区域。激光卡计法也可用来测量涂层中的吸收。所用的方法和存在的问题实质上与表面吸收是类似的。

激光卡计法虽然并非十全十美, 但是由于具有装置简单, 使用方便, 灵敏度高和易于区分体和表面吸收等优点, 目前已广泛使用。

综上所述, 用来研究材料中低量吸收的理想测量方法应当是简便的、高灵敏度的, 并且

能够给出宽而连续的波长覆盖区域的方法, 还应当是能够区分体和表面效应同时对散射辐射不灵敏的测量方法。到目前为止, 还没有一种方法能全部满足这些判据。

参 考 文 献

- [1] T. F. Deutsch, *J. Electronic Meas.* 4(1976), 451.
- [2] S. S. Mitra and B. Bendow, *Optical Properties of Highly Transparent Solids*, Plenum Press, New York, (1975), 2—20.
- [3] J. P. Dakin and W. A. Gambling, *Opto-Electron*, 5 (1973), 335.
- [4] W. Heitmann, *Appl. Opt.* 14(1975), 3047.
- [5] N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience, New York, (1967).
- [6] E. D. Palik et al., *Appl. Opt.*, 17(1978), 1776.
- [7] G. A. Hass et al., *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 1185.
- [8] A. Hordvik, *Appl. Opt.*, 16(1977), 2827.
- [9] R. Braunstein et al., *NBS Special Publication*, 568 (1979), 99.
- [10] A. G. Bell, *Am. J. Sci.*, 20(1880), 305.
- [11] J. Tyndall, *Proc. J. Soc. London*, 31(1881), 307.
- [12] A. Rosenswaig, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 64.
- [13] A. Hordvik and H. Schlossberg, *Appl. Opt.*, 16 (1977), 101.
- [14] A. Rosenswaig and J. B. Wills, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980), 4361.
- [15] A. Hordvik, *J. Opt. Soc. Am.*, 66(1976), 1105.
- [16] P. Helander and I. Lundström, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980), 3841.
- [17] D. A. Pinnow et al., *Appl. Opt.*, 12(1973), 984.
- [18] A. W. Tucker et al., *Appl. Opt.*, 21(1982), 2920.
- [19] H. B. Rosenstock et al., *Appl. Opt.*, 16(1977), 2837.