

- [2] 全国化工标准物质委员会编. 分析测试质量保证. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2004
- [3] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana Defisicas*, 2007, 53 (5): 18-22.
- [4] J. S. Lee, K. H. You, C. B. Park. Highly Photoactive, Low Bandgap TiO_2 Nanoparticles Wrapped by Graphene. *Advanced Materials*, 2012, 24: 1084-1088.
- [5] 孙振范. 二氧化钛纳米薄膜材料及应用. 广州: 中山大学出版社, 2009
- [6] M. Jalalah, M. Faisal, H. Bouzid, A. A. Ismail, S. A. Al-Sayari. Dielectric and photocatalytic properties of sulfur doped TiO_2 nanoparticles prepared by ball milling. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48: 3351-3356.
- [7] Z. G. Xiong, X. S. Zhao. Nitrogen-Doped Titanate-Anatase Core/Shell Nanobelts with Exposed {101} Anatase Facets and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 5754-5757.
- [8] W. Zhao, W. H. Ma, C. C. Chen, J. C. Zhao, Z. G. Shuai. Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{B}_x$ under Visible Irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 4782-4783.
- [9] 袁志好, 王玉红, 孙永昌等. 太阳光活性的铁酸铝-二氧化钛纳米复合光催化剂. *中国科学 B*, 2005, 35
- [10] D. D. Yao, M. R. Field, A. P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh
- J. Z. Ou. Electrochromic properties of TiO_2 nanotubes coated with electrodeposited MoO_3 . *Nanoscale*, 2013, 5: 10353-10359.
- [11] M. E. Trujillo, D. Hiraes, M. E. Rincón, J. F. Hinojosa, G. L. Leyva, F. F. Castellón. TiO_2 /clinoptilolite composites for photocatalytic degradation of anionic and cationic contaminants. *Journal of Materials Science*, 2013, 48: 6778-6785.
- [12] E. M. Neville, J. M. D. MacElroy, K. R. Thampi, J. A. Sullivan. Visible light active C-doped titanate nanotubes prepared via alkaline hydrothermal treatment of C-doped nanoparticulate TiO_2 : Photo-electrochemical and photocatalytic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, 267: 17-24.
- [13] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (b)*, 1966, 15: 627-637.
- [14] E. A. Davis, N. F. Mott. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 1970, 22: 903.
- [15] J. Tauc, A. Menth, D. L. Wood. Optical and Magnetic Investigations of the Localized States in Semiconducting Glasses. *Physical Review Letters*, 1970, 25: 749-752.
- [16] JJG 1006-1994 一级标准物质技术规范.
- [17] ISO Guide 35:2006 Reference materials - General and statistical principles for certification. Third edition 2006. ISO 2006

光学玻璃内透射比测量及其影响因素分析*

蔡山 钱进 石春英 王捍平 刘秀英 殷聪

(中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要 分析了光学玻璃内透射比的测量原理。结合测量原理从玻璃取样、加工和测量三个阶段分析了影响测量结果的各种因素, 并指出了测量中需要注意的事项。通过对影响因素的分析, 给出了相应的测量方案, 这些方案可使测量更加有效可靠。

关键词 光学测量; 内透射比; 光学玻璃; 吸收光谱
doi:10.3969/j.issn.1000-0771.2014.10.04

0 引言

内透射比是衡量光学玻璃透光性能的一个重要参考指标。它定义为光在玻璃内部行进一定距离后, 终点与起始点辐射通量之比, 由于它排除了玻璃表面对光的反射作用, 因此能够直接反映出玻

璃材料对光束的吸收和透射性能。在光学成像、光纤通信等很多应用领域, 光学玻璃材料的内透射比对光学器件的性能起着至关重要的作用。

本文对内透射比测量中影响测量结果的主要因素进行分析并给出了相应的测量方案, 以便及时找到测量中产生误差的原因, 并采取措施消除或减

* 基金项目: 国家质量监督检验检疫总局量值传递与质量安全项目(24-ALC1211)

小其影响,从而保证测量结果有效可靠。

1 测量原理

如图 1 所示,对具有一定厚度的玻璃样品进行外透射比(简称透射比)测量,设待测玻璃样品的厚度为 d ,光强为 I_i 的单色光垂直入射到玻璃表面,从玻璃右侧表面出射光强为 I_t ,玻璃样品的透射比 τ 与内透射比 τ_i 有如下关系:

$$\tau = \frac{I_t}{I_i} = P\tau_i \quad (1)$$

式中, P 为反射因子。

$$P = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (2)$$

式中, n 为玻璃的折射率。

从待测光学玻璃材料中取出二块厚度不同的玻璃样品,假设它们厚度分别为 d_1 、 d_2 , ($d_1 > d_2$), 分别测得这两块样品的透射比为 τ_1 、 τ_2 , 由于两块玻璃样品来自同一材料,所以反射因子 P 相同,根据式(1)可以得到:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\tau_{i1}}{\tau_{i2}} = \tau_{i1-2} \quad (3)$$

式中, τ_{i1-2} 就是厚度为 $d_1 - d_2$ 玻璃样品的内透射比。

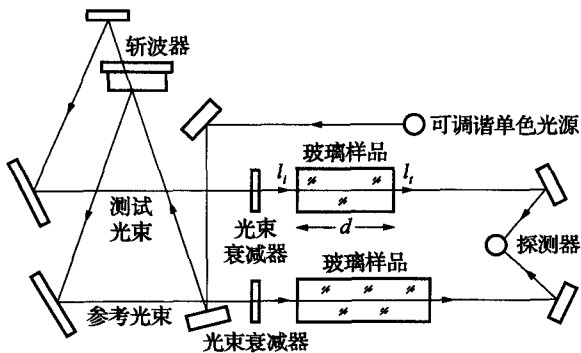


图 1 分光光度计测量光学玻璃内透射比示意图

2 影响内透射比测量值的因素

2.1 光学玻璃内部成分结构带来的影响

2.1.1 杂质带来的影响

由于玻璃工艺的局限,在玻璃制造过程中一些过渡金属和稀土元素氧化物会混入玻璃中,如 Ti、V、Cr、Mn、Fe 等。这些氧化物在玻璃的透射光谱范围内会产生一些较强的吸收带^[1], Sigel 和 Ginther

等人发现原材料中存在的微量铁杂质最终会导致成品玻璃产生强烈的紫外吸收^[2]。另外,水分子的 O-H 键会在红外光谱区带来很强的吸收带,若玻璃中含羟基较多,则它的红外透射能力会变差。

2.1.2 散射带来的影响

在玻璃制造过程中,一些未熔化的小颗粒、混入的气泡,都会对入射光产生较强的散射作用。此外,熔炼过程中由于较轻组份(如 SiO_2 、 Na_2O)和较重组份(如 PbO)的分离,使得玻璃密度产生微小的波动,经过退火后,这些密度波动会被固化下来。研究显示,密度的波动程度与退火温度相关^[3]。这种尺度远小于入射光波长的密度波动也会产生散射作用,而且入射光波长越短,散射作用越强。

由于光学玻璃中,气泡、杂质和密度分布会受到工艺、材料和环境等因素的影响。对于同种型号不同批次的光学玻璃,测量得到的内透射比往往略有不同,一些知名公司的光学玻璃产品内透射比的实测值在 400 ~ 800nm 波长范围内与标称值之差可达 1.5%。因此,在对内透射比要求较高的场合,应该对每一批玻璃进行取样测试,以保证其内透射性能符合应用要求。

2.2 样品加工质量带来的影响

2.2.1 被测样品平面性和平行性的影响

由测量原理可知,理想情况下要求测试光束垂直入射玻璃表面,且在抛光面的入射和出射两点之间沿同一光路往复反射。为了提高测量精度,保证探测光垂直通光面传播,在玻璃研磨时应保证玻璃的两个通光面具有较高的平面性和平行性。一般要求平面度 $N=3$,局部光圈数 $\Delta N=0.5$,平行度优于 $2'$ 。

2.2.2 通光面的粗糙度影响

光谱的内透射比可以通过两块不同厚度玻璃的透射比相除得到,其目的就是为了消除玻璃表面反射部分(即反射因子 P)的影响,若想消除反射因子的影响,每块测试玻璃应当具有相同的反射因子,而实际上反射因子不仅和玻璃的折射率有关还与玻璃表面的粗糙度有关。

设玻璃样品表面对入射光的总反射率为 r_t ,由于玻璃表面并非理想的平面,总会存在一定的粗糙度,则总反射可分为镜面反射(反射率: r_s)和漫反射(反射率: r_d)两部分,此时总反射率为:

$$r_t = r_s + r_d \quad (4)$$

镜面反射率 r_s 与玻璃样品的表面粗糙度直接相关,当粗糙度增大时总反射率中镜面反射率减小,漫反射率变大;当粗糙度减小时,镜面反射率增大,漫反射率减小。发生镜面反射的入射光视玻璃样品的通光表面为理想平面,垂直入射到样品内部。引入镜面反射率后,式(2)中反射因子可改写为

$$P \approx \frac{r_s^2(1-r)^2}{r^2(1-r_s^2)} = \frac{16r_s^2n^2}{(n-1)^4(1-r_s^2)} \quad (5)$$

式中, r 为光线垂直入射理想玻璃表面时的菲涅尔反射率。

漫反射由界面的粗糙性产生,它涉及到光在界面的单次或多次反射,光束发生漫反射后,其反射光与折射光的方向与粗糙表面轮廓的具体形状相关,宏观上漫射光线会以一定的概率向各个方向传播,因此玻璃中一些与入射光不平行的漫射光线也会进入到输出光探测器中,导致测量结果不准,产生误差。所以我们要尽量减小漫反射率,以减少漫射光线给测量结果带来的影响。

为了尽可能地减少被测样品间反射因子的差异以及漫射光束给测量结果带来的影响,可从以下方面入手:

1)由式(5)可知,为了使得不同厚度待测玻璃样品具有相同的反射因子,要求每个样品的通光表面具有相同的镜面反射率 r_s ,当光束垂直入射到玻璃样品表面时,镜面反射率的大小会受到表面粗糙度的影响。因此,玻璃样品表面粗糙度的一致性在测量中是十分重要的。用来测试的两块厚度不同的玻璃样品,除了要求是相同的玻璃材料外,还要具有相同的表面粗糙度,这样才能使得它们具有相同的反射因子。在光学零件加工过程中手工操作量大,工序多,多数工序对温度、湿度、尘埃、振动和光照等环境因素很敏感,因此不同的光学车间加工水平是不一样的,甚至同一加工车间同一个人加工的每批光学零件的质量也是不同的。

有鉴于此,所有测试样品应当在同一地点,以同样的工艺流程,同批次进行抛光,从而减少样品间表面粗糙度的差异。

2)研究表明,随着样品表面粗糙度的不断减小,镜面反射率会随之增大,最后趋于一个常数。图2^[4]为理论计算给出的光在垂直入射到界面时镜

面反射率与漫反射率随界面粗糙度的变化关系, σ_0 表示 RMS 粗糙度,横轴 σ_0/λ 是以波长归一化的粗糙度,纵轴为各反射率与光线垂直入射时的菲涅尔反射率之比。由图2可知,当粗糙度较大时,镜面反射率曲线较为陡峭,粗糙度的变化对镜面反射率有较大影响;当粗糙度较小时,镜面反射率趋于极大值,镜面反射率的曲线斜率趋近于0,此时粗糙度的变化对镜面反射率的影响很小,漫反射率也趋近于最小值。因此,在进行抛光时,我们应当尽可能地减小测试样品表面的粗糙度。这样做不仅可以有效地减弱漫射光束给测量结果带来的影响,而且即使样品在抛光后表面粗糙度存在一些差异,镜面反射率也不会发生很大变化,从而使得被测玻璃样品的反射因子基本一致。

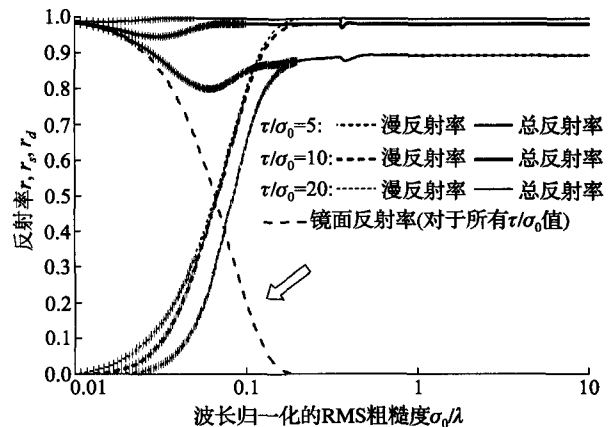


图2 垂直入射时镜面反射率与漫反射率随界面粗糙度的变化曲线图

2.3 测量过程中带来的影响

2.3.1 温度的影响

温度变化会对光学玻璃的内透射比产生影响。温度升高时,玻璃在紫外区域的吸收带会变宽,导致紫外透射边界红移^[5],从而使得玻璃的透射光谱区变窄。O-H键在2.7 μm 附近的红外振动吸收也会因温度影响而发生变化。在高温下,由于氢键断裂使得吸收带中低频吸收减弱,高频吸收增强,导致O-H键的振动吸收峰值随温度升高而增高,带宽随温度升高而减小。当温度继续升高到1600K以上时,由于玻璃脱水作用,使得O-H键振动吸收迅速减弱^[6]。

光学玻璃在高温环境应用中,应当在工作温度

下对内透射比进行实际测量。由于物体温度升高时,会释放出大量的热辐射,测量时还需要考虑热辐射对光强带来的额外贡献,此时透射光强应当减去加热装置以及玻璃本身由于高温而产生的热辐射强度。在高温测量时透射比的计算公式为:

$$\tau = \frac{I_t - I_h}{I_i} \quad (6)$$

式中, I_h 为在没有探测光源的情况下,加热装置及玻璃产生的热辐射强度。

2.3.2 探测光束入射角的影响

为了保证每次测量内透射比所对应厚度的准确性与一致性,探测光束应保证垂直玻璃样品表面入射。

2.3.3 噪声带来的影响

对于纯 SiO_2 , 当紫外光入射时, 由于能量较高, SiO_2 的电子将被激发到高能态, 因此在 122nm 和 108nm 以及更短的波段会出现强且尖锐的吸收峰。另外, Si-O 键存在伸缩振动和弯曲振动, 这些分子振动模式在 8~13 μm 的红外光谱区也会产生强烈的吸收^[7]。

如图 3 所示, 光学玻璃对于紫外和中远红外电磁波的吸收往往较大, 在吸收较强的频率范围, 玻璃的内透射性能较差导致信噪比降低, 测量结果容易被杂散光^[8] 和仪器噪声影响。此时应当选用亚毫米厚度的玻璃样品进行测量, 增大样品的透射率以提高测量结果的可靠性。光学玻璃产品通常只给出几个指定厚度下的内透射比参数, 例如肖特生产的光学玻璃只给出 10mm 和 25mm 厚度下的内透射比作为参考数据。为了便于比较, 可以根据吸收

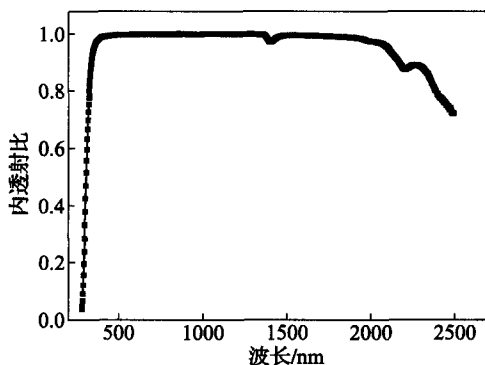


图3 肖特 N-ZK7 型光学玻璃 10mm 内透射比测试曲线图

常数把测得的内透射比修正到参考厚度上。

以修正到 10mm 参考厚度为例, 可用以下公式进行修正:

$$\tau_{10} = \exp[10 \cdot \ln(\tau_1/\tau_2)/(d_1 - d_2)] \quad (7)$$

式中, τ_{10} 为 10mm 厚光学玻璃的内透射比。

3 结束语

光学玻璃由于材料不同以及制造工艺上的差异, 使得它们的光谱透射性能千差万别。挑选出一块透光性能良好的光学玻璃材料, 测量玻璃的内透射比是关键。实际测量结果又会受到玻璃本身属性、样品加工质量以及测量条件和方法等多种因素的影响。因此需要结合测量原理, 将影响测量结果的内外因素加以综合考虑, 尽量排除或减小那些导致测量产生误差的因素影响, 只有这样才能对光学玻璃的内透射比做出一个较为可靠和客观的评价。

参考文献

- [1] Bates T. Ligand field theory and absorption spectra of transition metal ions in glasses [A]. In Mackenzie J D Ed. Modern Aspects of the Vitreous State [C] 1962, Vol. 2:195 - 254
- [2] Sigel G H, Ginther R J. EFFECT OF IRON ON ULTRAVIOLET ABSORPTION OF HIGH PURITY SODA - SILICA GLASS [J]. Glass Technol 1968, 9(3):66 - 70
- [3] Champagnon B, Martinez V, Martinet C, et al. Density and density fluctuations anomalies of SiO_2 glass: comparison and light - scattering study [J]. Philosophical Magazine 2007, 87(3 - 5):691 - 695
- [4] Murphy A. Modified Kubelka - Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically - rough surfaces [J]. Journal of Physics D: Applied Physics 2006, 39(16):3571 - 3581
- [5] Glebov L B, Tolsmoi N. Effect of temperature on the characteristic absorption spectrum of a silicate glass [J]. Fizika i Khimiya Stekla 1975, 1(3):239 - 242
- [6] Grzechnik A, McMillan P F. Temperature dependence of the OH^- absorption in the SiO_2 glass and melt to 1975 K [J]. American Mineralogist 1998, 83(3):331 - 338
- [7] Bach H, Haspel R, Neuroth N. Ion beam milling of silica for IR transmission [J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments 1976, 9(7):557 - 559
- [8] 李映辉. 检定 721 分光光度计杂散光问题探讨 [J]. 计量技术, 2001(7):42 - 43