

用于折射率测量的分光光度法

使用两种方法测量单晶光学材料的折射率



作者

N.S. Kozlova¹, A.P. Kozlova¹,
E.V. Zabelina¹, Zh.A. Goreeva¹,
I.S. Didenko¹, T. Burt²

¹ “Single crystals and Stock on their Base” 实验室，
NUST “MISiS”，俄罗斯

² 安捷伦科技公司，澳大利亚

前言

在先进材料的生产中，需要对材料参数进行快速、准确且节省人力的测定。光学材料（特别是晶体）应用所需的主要参数之一是折射率 (n)。

常用的折射率测定方法有三种^[1-3]：

1) 测角法

利用测角仪-光谱仪测量一定角度下的透射（包括光的最小偏向角），并根据斯涅尔定律计算 n 。

该方法需要呈大三棱镜形式的透明样品，且在底平面与抛光工作平面之间具有精确的角度。

2) 椭圆偏振测量法

利用椭圆偏振计直接测量反射光的振幅比和相移。

该方法需要针对每种材料的特定光学模型。商业软件包中包含标准光学模型，但是如果需要测量未知材料或新材料，这些软件包中可能不包含相应的光学模型。

3) 分光光度法

配备采样附件的分光光度计可用于将样品和检测器旋转到能够收集绝对镜面反射数据（或角度透射数据）的角度。

分光光度法可进一步细分为 3 种最常用的方法：

3.1) 菲涅耳公式

测量 p 偏振和 s 偏振的入射光反射率和透射率，并根据菲涅耳公式计算 n 。该方法不仅需要较大的抛光样品表面，还需要软件支持来求解菲涅耳公式。

3.2) 布儒斯特定律

测量布儒斯特角下的 p 偏振入射光的反射率（根据布儒斯特定律）。必须使用具有大表面积样品，以实现大角度的高精度测量。

3.3) 接近垂直入射时的反射法

该方法基于在接近垂直角度的低入射角（0 度至约 10 度）下测量一个表面的反射光谱。该方法能够在单次测量中从样品的单个抛光平面确定折射率的色散分量。

方法 3.2 和 3.3 无需进行大量的数学后期数据处理，并可引入任何配备 Cary 紫外-可见-近红外分光光度计和全能型测量附件 (UMA) (图 1) 的实验室中。



图 1. 配备 UMA 附件的 Cary 5000

配备 UMA 的 Cary 5000 无需使用多个控制台、更换样品和重新配置附件。

因此，可以在不移动样品的情况下获得完整的样品信息。

UMA 方案由一个固定光源、能够 360° 旋转的样品支架和一个独立检测器组成，该检测器可以在 10°–350° 的角度范围内在水平面上围绕样品支架移动。

UMA 可提供高质量数据，从样品的单个一致区域测量所有特性。该附件的一个优势是能够根据图 2 所示的方案，在一个工作序列内测量样品同一区域内不同入射光偏振和不同入射光角度下的光学特性（绝对反射率和透射率）。

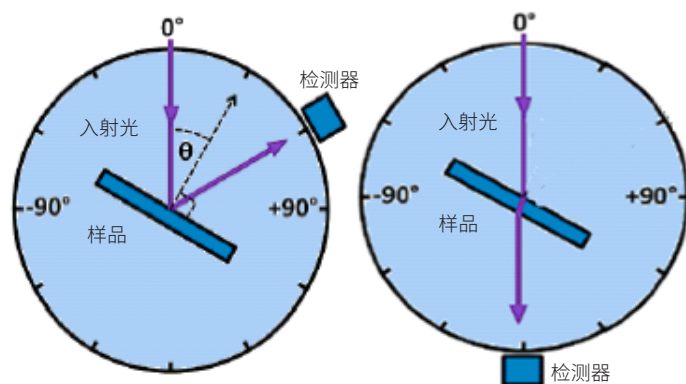


图 2. 反射率（左）和透射率（右）的测量方案

如果需要测量样品和材料（包括难以成形的样品，或者无法得到三棱镜形式的样品）的折射率，配备 UMA 的 Cary 5000 是一种合适且独特的解决方案。

本研究介绍了使用配备 UMA 的 Cary 5000 通过两种分光光度法测量新晶体 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (GGAG)^[4] 的折射率的结果：

1. 根据布儒斯特定律（方法 3.2）
2. 根据来自一个表面的接近垂直的低入射角的反射光谱（方法 3.3）

实验部分

GGAG 属于立方晶系，因此其具有单一折射率 n 。我们获得了特定角度范围内 ($6-71^\circ$) p 偏振和 s 偏振光的反射系数的光谱和角度依赖性。例如，图 3 分别显示了 $\lambda = 589 \text{ nm}$ 时 p 偏振光和 s 偏振光的反射系数 R_p 和 R_s 的角度依赖性。结果之前已经发表^[4]。

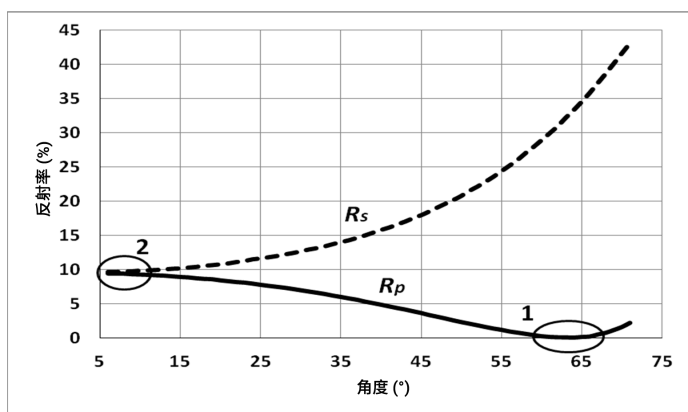


图 3. $\lambda = 589 \text{ nm}$ 下 p 偏振光和 s 偏振光反射的角度依赖性^[4]: 1 — 布儒斯特角区域, 2 — 垂直入射表面反射方法的区域

结果与讨论

根据布儒斯特定律 (方法 3.2) 确定折射率。

根据布儒斯特定律^[2], 如果入射光在入射平面内偏振 (p 偏振), 则一定入射角处的反射率接近于零 (R 约为 0)。该角度称为布儒斯特角 θ , 并且通过公式 1 与材料的折射率 n 相关联^[2]:

$$\theta_B = \arctan (n/n_0)$$

其中 n_0 为空气折射率 ($n_0 = 1$)。

为确定折射率的值, 我们测量了 p 偏振光在不同入射角下反射系数的光谱依赖性。图 3 显示了确定布儒斯特角 (例如, p 偏振光在 589 nm 波长下反射系数的角度依赖性) 的方案,

其中入射角以 1° 的增量在 60° 至 65° 之间变化 (区域 1)。结果发现布儒斯特角约为 60° 。为准确测定最小角度 (布儒斯特角), 使用迭代法, 将入射光的俯仰角从 1° 更改为 0.04° 。然后使用公式 (1) 确定 n 。

可以将相同的程序应用于其他波长。在我们的实例中, 测量了以下波长 p 偏振光反射系数的角度依赖性: 400 nm 、 425 nm 、 589 nm 、 650 nm 、 700 nm 和 800 nm 。为粗略估计折射率实验值, 我们计算了柯西方程 (2) 的系数, 以获得折射率的色散依赖性 (图 4)。

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

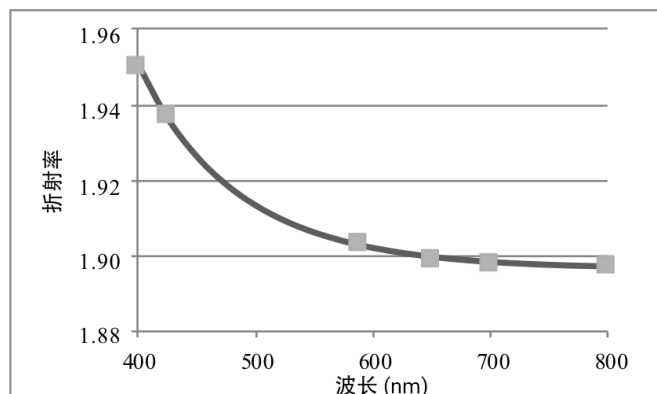


图 4. $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 折射率^[4]。点 — 实测值, 线 — 柯西色散

因此, 为测定折射率, 操作顺序如下:

- 1) 根据所需波长的 p 偏振光束的入射角测量反射率的光谱依赖性 (图 3)
- 2) 找出对应于最小反射率值区域的角度区域
- 3) 根据在步骤 2 中确定的 p 偏振光束在所需波长下的入射角区域, 使用迭代法, 将入射光的俯仰角从 1° 更改为 0.04° 来测量反射率的角光谱依赖性

- 4) 确定布儒斯特角：其为最小反射率值所对应的角度
- 5) 使用公式 (1) 获得该波长下的折射率
- 6) 对另一个波长重复步骤 1 至 5
- 7) 必要时粗略估计折射率

使用来自一个表面的接近垂直的低入射角的反射光谱来确定折射率（方法 3.3）。

根据该方法确定折射率的方案对应于图 3 中的区域 2。根据图 3，在接近垂直（**不超过 10°**）的低入射角下，p 偏振光和 s 偏振光的反射强度变得接近。

在这种情况下，来自一个表面的光的反射系数可以表示为^[2]：

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

其中 $k(\lambda)$ 为消光系数。

根据公式 (3)，为了估计折射率，不仅需要知道反射系数 R 的值，而且需要知道消光系数 k 的值。但是，对于单晶 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ，即使在吸收带中，消光系数 k 的值也可以忽略不计。

可以变换排除消光系数 k 的公式 (3)，并以 1 nm 的步长在 (200–720) nm 的波长范围内测量接近垂直的入射角处的反射系数 R 。通过这种方式可以计算折射率 n ，并根据上述公式构建色散曲线（图 5）：

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}$$

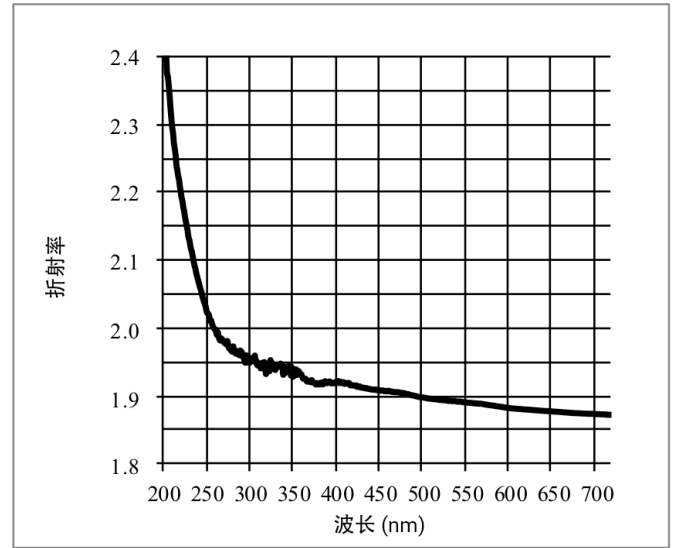


图 5. 通过来自一个表面的反射所获得的 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 折射率色散^[4]

为避免来自第二个面（样品的内表面）的反射，最好使用在相对侧具有磨光表面或非平面的样品。

通过这两种方法获得的 GGAG 的 n 值很接近。因此，这两种方法都可以引入实验室的实践中。具体选择取决于样品的形式。

为确定该方法的置信区间，我们对熔融石英参考样品进行了计量测量。测量了接近垂直的入射角处的反射系数，然后计算了该方法的计量特性。对于参考样品，准确度为 $\pm 0.4\%$ 。此值处于方法的置信区间内。

结论

1. 对使用配备全能型测量附件的 Cary 5000 分光光度计通过两种分光光度法测定不同类型材料（尤其是单晶光学材料）的折射率进行了研究
 - 布儒斯特定律法
 - 来自一个表面的接近垂直低入射角的反射
2. 通过这两种方法获得的折射率非常接近。配备 Cary 5000 和 UMA 的实验室可以选择任何一种方法。最佳选择取决于样品的形式
3. 分光光度法的准确度为偏差小于 0.4%

参考文献

1. C.F. Bohren, D.R. Huffman Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley Professional Paperback Edition Published, **1998**, 545 p
2. S.I. Borisenko "Refraction Index and methods for its experimental determination", Tomsk: Tomsk Polytechnic University, **2014**
3. Kozlova N.S., Kozlova A.P., Goreeva Zh.A. "Spectrophotometric Methods and their Capabilities to Study Material Optical Parameters", Proceedings of the 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon) **2017**, p. 281-288
4. N.S. Kozlova, O.A. Busanov, E.V. Zabelina, A.P. Kozlova, V.M.Kasimova. Optical properties and refractive indices of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ crystals. Crystallography Reports, v. 61, No. 3, pp. 474-478, **2016**

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2019
2019 年 1 月 4 日，中国出版
5994-0052ZH-CN

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

