

干涉滤光片的镀制

目的和要求

利用真空蒸发镀膜机在玻璃片上镀制多层透明介质膜形成干涉滤光片，测量并分析该干涉滤光片的透射率谱线。

1. 了解机械泵、分子泵的工作原理及不同真空度的获取方法。
2. 了解真空技术在蒸发镀膜中的作用，掌握真空蒸发镀膜原理以及光学峰值法监测薄膜膜厚的方法
3. 了解分光光度计的工作原理以及透射率谱线的测量方法，并深入理解干涉滤波片的滤波原理。

主要内容

1. 高真空的获取与薄膜的蒸发镀制。
 - a) 清洗真空腔，放置好玻璃基片，在靶槽内填充好高折射率的硫化锌（H）与低折射率的冰晶石（L）作为蒸发原料。
 - b) 抽取真空。（注意机械泵与分子泵的开启顺序。）
 - c) 根据光学极值监测膜层厚度的原理设计镀膜方案，在玻璃基片镀制 HLHLHL2HLHLHLH 膜系。
2. 利用分光光度计测量干涉滤波片的透射率谱线，并且分析谱线。

重点和难点

1. 真空技术在蒸发镀膜中的作用。
2. 干涉滤波片的滤波原理。
3. 各膜层厚度的监测

仪器设备



图（1）真空蒸发镀膜系统。



图（2）分光光度计。

补充资料 1

滤光片的反射率与透射率

1. 反射膜

光线在单一分界面上的反射光线垂直入射到透明介质界面时, 反射系数 r 和反射 R 分别为

$$r = \frac{n_i - n_t}{n_i + n_t} \quad (1-1)$$

$$R = r^2 = \left(\frac{n_i - n_t}{n_i + n_t} \right)^2 \quad (1-2)$$

其中 n_i 、 n_t 分别为两种介质的折射率。知道 n_i 和 n_t 便很容易地计算光垂直入射在该界面上时的反射特性。

在一般情况下, 光线以一定的角度入射到分界面上, 这时, 要对两种偏振分别计算反射率和透射率。假设入射光为平面电磁波 E , 并在波前平面内分解为在入射平面内的偏振分量 p 波和与该平面垂直的分量 s 波, 反射波和透射波也做同样的分解, 用上标 i 、 r 和 t 分别代表入射波、反射波和透射波。于是, p 波和 s 波的反射率和透射率分别为

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\tan(\varphi_i - \varphi_t)}{\tan(\varphi_i + \varphi_t)} \\ t_p &= \frac{E_p^t}{E_p^i} = \frac{2 \cos \varphi_i \sin \varphi_t}{\cos(\varphi_i - \varphi_t) \sin(\varphi_i + \varphi_t)} \\ r_s &= \frac{E_s^r}{E_s^i} = -\frac{\sin(\varphi_i - \varphi_t)}{\sin(\varphi_i + \varphi_t)} \\ t_s &= \frac{E_s^t}{E_s^i} = \frac{2 \cos \varphi_i \sin \varphi_t}{\sin(\varphi_i + \varphi_t)} \end{aligned} \quad (1-3)$$

定义介质的光学导纳

$$\eta = \frac{|H_{//}|}{|k \times E_{//}|} \quad (1-4)$$

其中 k 为与界面垂直方向的单位矢量, H 和 E 分别为磁场强度矢量和电场强度矢量, 脚标

“ $//$ ”指平行于界面的方向。 η 的大小既与介质的折射率 n 有关, 也与入射角 φ_i 和折射角 φ_t

有关, 由折射定律 $n_i \sin \varphi_i = n_t \sin \varphi_t$ 和绝缘介质界面上电磁场的边值关系

$$k \times (E_t - E_i) = 0, k \times (H_t - H_i) = 0 \quad (1-5)$$

以及 H 和 E 的振幅比

$$\frac{|H_{//}|}{|E_{//}|} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \quad (1-6)$$

可以推出如下关系

$$\eta_p^i = \frac{n_i}{\cos \varphi_i}, \eta_p^t = \frac{n_t}{\cos \varphi_t} \text{ (p波)} \quad (1-7a)$$

$$\eta_s^i = n_i \cos \varphi_i, \eta_s^t = n_t \cos \varphi_t \text{ (s波)} \quad (1-7b)$$

于是可得振幅反射率及能量反射率

$$r = \frac{\eta^i - \eta^t}{\eta^i + \eta^t} \quad (1-8)$$

$$R = \left(\frac{\eta^i - \eta^t}{\eta^i + \eta^t} \right)^2 \quad (1-9)$$

(1-8)、(1-9)两式中的 η 无论对于 p 波还是 s 波都适用。(1-8)、(1-9)两式的形式与(1-1)、(1-2)两式完全相同,这就是说定义了介质的光学导纳 η 之后,我们就可以用同一形式的公式来处理问题而不必区分垂直还是斜入射。

由于不论对 p 分量还是 s 分量,在忽略吸收的条件下都有

$$R + T = 1 \quad (1-10)$$

因此,知道 R 后,便可求得 T 不必再直接计算。

2、单层膜的反射率

考虑在基片上单层膜平行平面薄膜的情况。光线入射时,会在界面I和界面II上产生多光束干涉,对这种情况计算其反射率可以发现,可把它看做是单一界面的情况,即可以把 $n_0-n_1-n_2$ 的单层膜系统看做 n_0-Y 的单一界面来处理,并且仍然可以用(1-9)式来计算反射率 R 。 Y 称为单层膜系统的有效导纳。

为了计算方便,我们采用矩阵法。单层膜系各个光学参数间的关系可用矩阵表示为:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i \sin \delta_1}{\eta_1} \\ i \eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \quad (2-1)$$

等式右边 2×2 矩阵为膜层 n_1 的特征矩阵,其中

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad (2-2)$$

称为 n_1 膜层的相位因子, i 为虚数单位, 2×1 矩阵称为基底为 n_2 的特征矩阵。等式右边的矩阵称为膜系的特征矩阵,膜系的有效导纳 Y 由此矩阵的两个矩阵元决定,

$$Y = \frac{C}{B} \quad (2-3)$$

由此单层膜的反射率为

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^2 \quad (2-4)$$

3、多层膜的反射率

对于多层介质膜系，也可以把膜层 $n_1, n_2, \dots, n_k$ 和 n_g 基底等效成有效导纳为 Y 的单一界面，此时 (2-3) 式仍然成立，而 (2-1) 式对应改为

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \prod_{i=1}^k M_i \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_g \end{pmatrix} \quad (3-1)$$

其中

$$M_i = \begin{pmatrix} \cos \delta_i & \frac{i \sin \delta_i}{\eta_i} \\ i \eta_i \sin \delta_i & \cos \delta_i \end{pmatrix} \quad (3-2)$$

为第 i 层的特征矩阵。即整个膜系的所有光学参数及其相对反射特性的影响取决于各膜层的特征矩阵的乘积。

在相位因子 δ_i 中，我们称 $n_i d_i \cos \varphi_i$ 为第 i 层的光学厚度，当它是 $\lambda/4$ 的时候，膜层叫 $\lambda/4$ 层。若每层的光学厚度都是 $\lambda/4$ 的整数倍，则整个膜系叫做 $\lambda/4$ 膜系。我们用字母的排列 “GHLH...” 表示膜系的情况，其中，H、L 分别代表光学厚度为 $\lambda/4$ 的高、低折射率膜层，G 为基片。对 $n_i d_i \cos \varphi_i = \lambda/4$ 的膜系， $\delta_i = \pi/2$ ， $\cos \delta_i = 0$ ，与该膜层对应的特征矩阵为

$$M_i = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{\eta_i} \\ i \eta_i & 0 \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

满足这一条件的单层膜与基底 n_g 构成的膜系有

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{\eta_i} \\ i \eta_i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{i \eta_g}{\eta_i} \\ i \eta_i \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

所以

$$Y = \frac{C}{B} = \frac{\eta_i^2}{n_g} \quad (3-5)$$

设 $n_0 = 1$ ，正入射时，

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^2 = \left(\frac{1 - \frac{\eta_i^2}{\eta_g^2}}{1 + \frac{\eta_i^2}{\eta_g^2}} \right)^2 \quad (3-6)$$

若 $n_i > n_g$ ，则 $Y > n_g$ ， R 为极大值，这样的 $\lambda/4$ 层为高反射层，若 $n_i < n_g$ ，则 $Y < n_g$ ， R 为极小值，这样的 $\lambda/4$ 为低反射层。

当 $n_i d_i \cos \varphi_i$ 为 $\lambda/4$ 的偶数倍 $2m$ 时， $\delta_i = m\pi (m=1,2,\dots)$ ， $\cos \delta_i = \pm 1$ ， $\sin \delta_i = 0$ ，这时该层的特征矩阵为

$$\pm \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3-7)$$

这是一个单位矩阵，它对波长 λ 的光波反射率数值无影响，在计算时，可看做是虚设层，但应注意，对其他波长而言它就不是虚设层了。

4、窄带全介质干涉滤光片

(1) 膜系结构

窄带全介质干涉滤光片的典型膜系为 $G(HL)^j(2H)(LH)^j$ 。其中 $(HL)^j$ 是多层高反射率膜堆， j 为 HL 的重复周期，其中 $2H$ 为间隔层。这种法布里-珀罗型膜系对控制波长 λ_0 而言， $2H$ 间隔层形同虚设，并且 $2H$ 层两侧一一对应的 $2L$ 层或者 $2H$ 层也逐级看做虚设。所以，它们对控制波长有极大透过率值，而对其他波长则均低于此值，甚至透过率为零。

应该指出，对控制波长 λ_0 ，间隔层的光学厚度

$$n_H d_{2H} = m' \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda_0}{2} (m'=1,2,\dots) \quad (4-1)$$

得到干涉极大。

(2) 干涉滤光片的带宽

法布里-珀罗干涉仪的射透射光强度公式

$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \delta} \quad (4-2)$$

其中 R 是反射板的反射率。 $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n d \cos \varphi$ 为间隔层厚度对应的相位因子， I 为透射光强度。对法布里-珀罗型滤光片，当 $\lambda = \lambda_0$ 时， $\delta = \pi$ ，所以 $I = I_0$ 为极大。若波长 λ' 对应的光强度为 $\frac{I_0}{2}$ ，同一间隔层对 λ' 的相位差 $\delta' = \pi + \Delta\delta$ ，则

$$\frac{I_0}{2} = \frac{I_0}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \Delta\delta} \quad (4-3)$$

对窄带滤光片， λ' 和 λ_0 相差很小，所以 $\Delta\delta$ 很小， $\sin^2 \Delta\delta \approx (\Delta\delta)^2$ 。令

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad (4-4)$$

故
$$\Delta\delta = \frac{1}{\sqrt{F}} \quad (4-5)$$

若 $\Delta\delta$ 对应的波长变化为 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda_0$ ，则

$$\left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right| = \left| \frac{\Delta\delta}{\delta} \right| \quad (4-6)$$

一般定义通带半宽度

$$\Delta\lambda_0 = 2\Delta\lambda = \frac{1-R}{\pi\sqrt{R}} \lambda_0 \quad (4-7)$$

若间隔层对控制波长干涉级次 m 增大，即对 $\lambda = \lambda_0$ ，有 $\delta = m\pi$ ，则

$$\Delta\lambda_0 = 2\Delta\lambda = \frac{1-R}{m\pi\sqrt{R}} \lambda_0 \quad (4-8)$$

可见，对给定峰值波长 λ_0 ， R 越大， $\Delta\lambda_0$ 越小；干涉级 m 越大， $\Delta\lambda_0$ 越小。实际镀制时并不能过多增加干涉条纹级次来获得窄带宽，因为 m 越大，不希望有的次峰就更难消除。

本实验滤光片透射率随膜层厚度的变化关系

使用真空镀膜机进行镀膜，控制波长为680nm左右，在镀膜过程中记录透过率变化的极值，其理论值如图1所示。

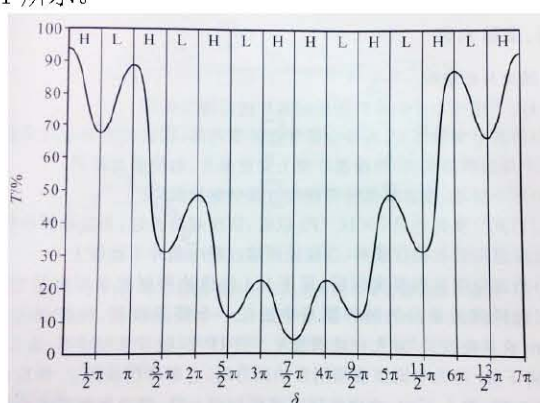


图1 透射率随膜厚的变化曲线

浅谈分光光度法和分光光度计的原理及其应用

Discussing Principium and Apply for Range Spectrophotometer

范以辉 惠焕强

(南京市计量监督检测院,江苏 南京 210037)

摘 要:近几年分光光度计越来越多的进入各行各业,但有些单位对分光光度计的工作原理不是很了解,我们在此重述分光光度法和分光光度计的原理及其应用。

关键词:分光光度法;分光光度计;原理及应用

分光光度法是比较法的发展。比较法只限于在可见光区,分光光度法则可以扩展到紫外光区和红外光区。比较法用的单色光是来自滤光片,谱带宽度从(40 ~ 120)nm,精度不高,分光光度法则要求近于真正单色光,其光谱带宽最大不超过(3 ~ 5)nm,在紫外区可到1nm以下,来自棱镜或光栅,具有较高的精度。

能从含有各种波长的混合光中将每一单色光分离出来并测量其强度的仪器称为分光光度计。

分光光度计因使用的波长范围不同而分为紫外光区、可见光区、红外光区以及万用(全波段)分光光度计等。无论哪一类分光光度计都由下列五部分组成,即光源、单色器、狭缝、样品池、检测器系统。

1 光的基本知识

光是由光子组成的,具有二重性,即不连续的微粒和连续的波动性。波长和频率是光的波动性和特征,可用下式表示:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

式中: λ —为波长,具有相同的振动相位的相邻两点间的距离叫波长; ν —为频率,即每秒钟振动次数; c —为光速等于299770千米/秒。

光属于电磁波。自然界中存在各种不同波长的电磁波,分光光度法所使用的光谱范围在200nm ~ 10 μ (1 μ = 1,000nm)之间。其中200nm ~ 400nm为紫外光区,400 ~ 760nm为可见光区,760 ~ 10,000nm为红外光区。

2 吸收光谱原理

物质中分子内部的运动可分为电子的运动、分子内原子的振动和分子自身的转动,因此具有电子能级、振动能级和转动能级。当分子被光照射时,将吸收能量引起能级跃迁,即从基态能级跃迁到激发态能级。而三种能级跃迁所需能量是不同的,需用不同波长的电磁波去激发。电子能级跃迁所需的能量较大,一般在1eV ~ 20eV,吸收光谱主要处于紫外及可见光区,这种光谱称为紫外及可见光谱。如果用红外线(能量为1eV ~ 0.025eV)照射分子,此能量不足以引起电子能级的跃迁,而只能引发

振动能级和转动能级的跃迁,得到的光谱为红外光谱。若以能量更低的远红外线0.025eV ~ 0.003eV照射分子,只能引起转动能级的跃迁,这种光谱称为远红外光谱。由于物质结构不同对上述各能级跃迁所需能量都不一样,因此对光的吸收也就不一样,各种物质都有各自的吸收光带,因而就可以对不同物质进行鉴定分析,这是光度法进行定性分析的基础。根据朗伯-比耳定律:当入射光波长、溶质、溶剂以及溶液的温度一定时,溶液的光密度和溶液层厚度及溶液的浓度成正比,若液层的厚度一定,则溶液的光密度只与溶液的浓度有关,吸光度与被测物质的浓度成正比,这就是光度法定量分析的依据。

3 分光光度计的构造原理

将一束复合光通过分光系统,将其分成一系列波长的单色光,任意选取某一波长的光,根据被测物质对光的吸收强弱进行物质的测定分析,这种方法称为分光光度法,分光光度法所使用的仪器称为分光光度计。各种型号的分光光度计的基本结构都相同,由如下五部分组成:①光源(钨灯、卤钨灯、氢弧灯、氘灯、汞灯、氙灯、激光光源);②单色器(滤光片、棱镜、光栅、全息栅);③样品吸收池;④检测系统(光电池、光电管、光电信增管);⑤信号指示系统(检流计、微安表、数字电压表、示波器、微处理机显像管)。光源→单色器→样品吸收池→检测系统→信号指示系统

(1)光源

钨灯和卤钨灯发射(320 ~ 2000)nm连续光谱,最适宜工作范围为(360 ~ 1000)nm,稳定性好,用作可见分光光度计的光源。氢灯和氘灯能发射(150 ~ 400)nm的紫外光,可用作紫外光区分光光度计的光源。红外线光源则由纳恩斯特(Nernst)棒产生,此棒由ZrO₂:Y₂O₃ = 17:3(Zr为锆,Y为钇)或Y₂O₃,GeO₂(Ge为锗)及ThO₂(Th为钍)之混合物制成。汞灯发射的不是连续光谱,能量绝大部分集中在253.6nm波长外,一般作波长校正用。钨灯在出现灯管发黑时应及时更换,如换用的灯型号不同,还需要调节灯座的位置的焦距。氢粘及氘

灯的灯管或窗口是石英的,且有固定的发射方向,安装时必须仔细校正,接触灯管时应戴手套以防留下污迹。

(2) 单色器

在基本构件中,单色器是仪器关键部件。其作用是将来自光源的混合光分解为单色光,并提供所需波长的光。单色器是由入口与出口狭缝、色散元件和准直镜等组成,其中色散元件是关键性元件,主要有棱镜和光栅两类。

① 棱镜单色器

棱镜是分光的主要元件之一,一般是三角柱体。由于其构成材料不同,透光范围也就不同,比如,用玻璃棱镜可得到可见光谱,用石英棱镜可得到可见及紫外光谱,用溴化钾(或氯化钠)棱镜可得到红外光谱等。

② 光栅单色器

单色器还可以用光栅作为色散元件,反射光栅是由磨平的金属表面上刻划许多平行的、等距离的槽构成。辐射由每一刻槽反射,反射光束之间的干涉造成色散。有的分光光系统是衍射光栅,即在石英或玻璃的表面上刻划许多平行线,刻线处不透光,于是通过光的干涉和衍射现象,较长的光波偏折的角度大,较短的光波偏折的角度小,因而形成光谱。

(3) 狭缝

狭缝是指由一对隔板在光通路上形成的缝隙,用来调节入射单色光的纯度和强度,也直接影响分辨率。狭缝可在(0~2)mm 宽度内调节,由于棱镜色散力随波长不同而变化,较先进的分光光度计的狭缝宽度可随波长一起调节。

(4) 比色环

比色环也叫样品池,吸收器或比色皿,用来盛溶液,各个杯子壁厚厚度等规格应尽可能完全相等,否则将产生测定误差。玻璃比色杯只适用于可见光区,在紫外区测定时要用石英比色杯。不能用手指拿比色杯的光学面,用后要及时洗涤,可用温水或稀盐酸,乙醇以至铬酸洗液(浓酸中浸泡不要超过 15 分钟),表面只能用柔软的绒布或拭镜头纸擦净。

(5) 检测器系统

有许多金属能在光的照射下产生电流,光愈强电流愈大,此即光电效应。因光照射而产生的电流叫做光电流。受光器有两种,一是光电池,二是光电管。光电池的组成种类繁多,最常见的是硒光电池。光电池受光照射产生的电流颇大,可直接用微电流计量出。但是,当连续照射一段时间会产生疲劳现象而使光电流下降,要在暗中放置一些时候才能恢复。因此使用时不宜长期照射,随用随关,以防止光电池因疲劳而产生误差。

光电管装有一个阴极和一个阳极,阴极是用对光敏感的金属(多为碱土金属的氧化物)做成,当光射到阴极

且达到一定能量时,金属原子中电子发射出来。光愈强,光波的振幅愈大,电子放出愈多。电子是带负电的,被吸引到阳极上而产生电流。光电管产生电流很小,需要放大。分光光度计中常用电子倍增光电管,在光照射下所产生的电流比其他光电管要大得多,这就提高了测定的灵敏度。

检测器产生的光电流以某种方式转变成模拟的或数字的结果,模拟输出装置包括电流表、电压表、记录器、示波器及与计算机联用等,数字输出则通过模拟/数字转换装置如数字式电压表等。

4 分光光度技术的基本应用

(1) 测定溶液中物质的含量

可见或紫外分光光度法都可用于测定溶液中物质的含量。测定标准溶液(浓度已知的溶液)和未知液(浓度待测定的溶液)的吸光度,进行比较,由于所用吸收池的厚度是一样的。也可以先测出不同浓度的标准液的吸光度,绘制标准曲线,在选定的浓度范围内标准曲线应该是一条直线,然后测定出未知液的吸光度,即可从标准曲线上查到其相对应的浓度。

含量测定时所用波长通常要选择被测物质的最大吸收波长,这样做有两个好处:(1)灵敏度大,物质在含量上的稍许变化将引起较大的吸光度差异;(2)可以避免其它物质的干扰。

(2) 用紫外光谱鉴定化合物

使用分光光度计可以绘制吸收光谱曲线。方法是用各种波长不同的单色光分别通过某一浓度的溶液,测定此溶液对每一种单色光的吸光度,然后以波长为横坐标,以吸光度为纵坐标绘制吸光度——波长曲线,此曲线即吸收光谱曲线。各种物质有它自己一定的吸收光谱曲线,因此用吸收光谱曲线图可以进行物质种类的鉴定。当一种未知物质的吸收光谱曲线和某一已知物质的吸收光谱曲线开关一样时,则很可能它们是同一物质。一定物质在不同浓度时,其吸收光谱曲线中,峰值的大小不同,但形状相似,即吸收高峰和低峰的波长是一定不变的。紫外线吸收是由不饱和的结构造成的,含有双键的化合物表现出吸收峰。紫外吸收光谱比较简单,同一种物质的紫外吸收光谱应完全一致,但具有相同吸收光谱的化合物其结构不一定相同。除了特殊情况外,单独依靠紫外吸收光谱决定一个未知物结构,必须与其它方法配合。紫外吸收光谱分析主要用于已知物质的定量分析和纯度分析。

作者简介:范以辉,男,工程师。工作单位:南京市计量监督检测院。通讯地址:210037 江苏省南京市龙蟠路新庄村 57 号。

惠焕强,南京市计量监督检测院(南京 210037)。

收稿时间:2006-11-10