

多次漫反射法测量粉末中的杂质 吸收光谱及其计算机模拟*

张志林 蒋雪茵 许少鸿

(上海科学技术大学材料科学系, 上海 201800)

提 要

本文提出了用多次漫反射法来测定粉末样品的杂质吸收光谱, 其结果与同材料的透明片状样品的杂质吸收光谱基本一致, 为了验证更普遍的对不同折射率粉末情况, 文中采用假设模型, 以计算机模拟方法, 其所得的结果说明, 当颗粒足够小, 色散又不太大时, 所得的粉末样品与透明片状样品的吸收光谱一致, 只差一个未知的吸收光程, 如再与另一特性参数(寿命或量子效率)测量相结合, 即可用来确定稀土杂质在材料中的辐射跃迁几率等物理参数。

关键词: 多次漫反射光谱、粉末吸收光谱、漫反射光谱, 计算机模拟。

一、引 言

杂质吸收光谱是研究激光材料和发光材料的重要手段之一^[1]。特别是研究其量子效率, 辐射跃迁和无辐射跃迁等基本性质。但遗憾的是它只能用于晶体或透明片状样品, 而对于大量的粉末型材料则无能为力。使用单次漫反射光谱方法虽然也能得到一些有关光吸收的信息^[2,3], 但是由于灵敏度较低, 一般只能得到有关能带的带间吸收, 很难得到有意义的杂质吸收信息。

本文提出的多次漫反射(Multiple Diffuse Reflection)法大大增加其吸收光程, 从而使灵敏度大为提高, 实验中还发现应用多次漫反射法测得粉末样品与透明片状样品的吸收光谱相当一致。结果说明只要颗粒尺寸足够小, 色散又不太大的情况下所得的粉末吸收光谱, 可以近似地看作类似于透明片状样品的吸收光谱, 只是不知道它的确切的吸收光程, 应用这种吸收光谱并结合某一能级的寿命或量子效率的测量, 可以得到稀土离子杂质的强度参数, 从而可得到该稀土杂质的跃迁几率等物理参数。

二、实验及结果

粉末样品的多次漫反射光谱和透明片状样品吸收谱的测量是在日立 850 荧光分光光度计上采用双扫描的方式进行的。其实验装置示意图如图 1 所示。二片涂有粉末样品的漫反射片, 平行地放置, 其间隙为 15 mm, 长度各为 45 和 75 mm, 宽度为 25 mm。粉末样品的

收稿日期: 1989年10月24日; 收到修改稿日期: 1990年10月29日

* 本工作作为国家自然科学基金资助的项目。

涂布可以用 2% 的聚乙烯醇水溶液作为粘结剂, 单色光从左边 A 端以 45° 角入射, 经多次漫反射后的光线从右边 B 端输出经第二单色仪后进行测量。为了得到杂质吸收光谱。需分别测定掺杂的和不掺杂的粉末样品的 MDR 谱, 并将其输入计算机以计算其光学密度 $\log(R_0/R)$, 这里的 R_0 和 R 分别为不掺杂样品和掺杂样品的漫反射强度测量值。最后由绘图仪绘出其相应的以波数为横座标的吸收光谱图。

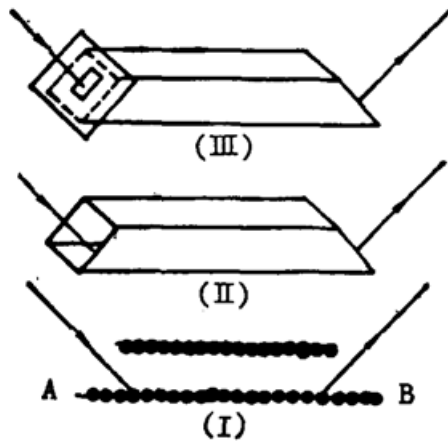


Fig. 1 The arrangements of multiple diffuse reflection spectrum measurement

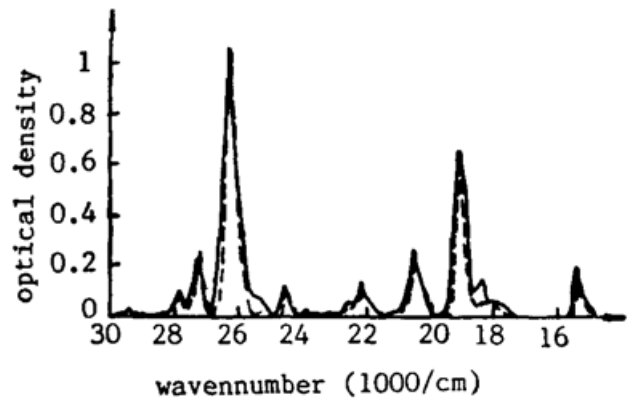


Fig. 2 MDR spectrum of borate glass powder doped with Er 5mol% (— line) and absorption spectrum of a plate (1 mm thick) of same material (--- line)

所得的结果如图 2 所示。其中实线为由粉末样品测得的吸收光谱。所用的样品材料为掺 5 mol% 的 Er 的硼玻璃; 虚线为同材料的透明片状样品(厚度为 1 mm)所测得的吸收光谱。显然, 这两条曲线相当一致。对不同的波长没有系统的差别。也就是说硼玻璃的色散对粉末样品在 MDR 谱中的吸收光程基本没有影响, 在本实验所测的波长范围中其吸收光程都接近为 1 mm 厚的玻璃。这是一个很有意义的结果。根据这个结果有理由假定, 由于在粉末的 MDR 谱中的吸收光程是统计平均的结果, 故它不随波长而变, 也即不受材料的色散的影响。如果这一假定成立的话, 则这一测量方法不仅可以获得有关杂质吸收的信息, 而且可以把由 MDR 法测得的粉末样品的吸收光谱近似地看作透明片状样品的吸收谱, 其差别仅在于一个未知的吸收光程, 这在实用中是非常有用的。

在图 1 中还有 II 和 III 两种测量装置的结构, 其中结构 II 是在结构 I 的前后二边再附加二片漫反射片。而结构 III 则在结构 II 的入口处附加一片带入射狭缝的漫反射片。所有这些附加的漫反射片的

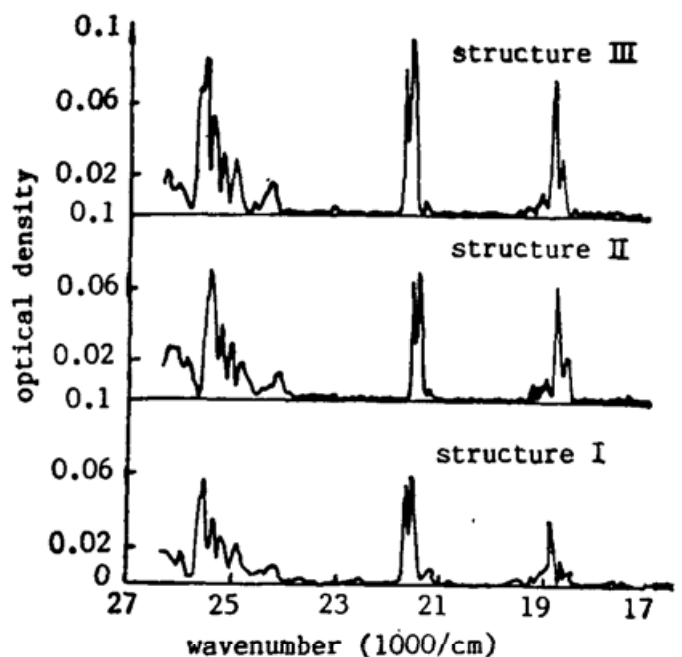


Fig. 3 The MDR spectra of $Y_2O_3: Eu$ 5% powder in different arrangements as shown in Fig. 1

内表面都涂有待测的粉末样品,也可以涂硫酸钡粉末,这些结构都能增加吸收光程而进一步提高其灵敏度和输出光强。图3给出了用这三种结构测得的 $Y_2O_3:Eu$ 材料的MDR吸收光谱,由图可见,后两种结构的灵敏度有明显的增加。

延长漫反射片的长度可以增加吸收光程而提高灵敏度,但同时也降低了输出强度,因此需兼顾此二方面而取适当的长度,以得到最佳结果。本实验所用的长度和宽度是由850荧光分光光度计的出入射狭缝间距决定的。

三、计算机模拟

在上一节中曾提出一个假定,在粉末的MDR谱中吸收光程不受粉末折射率和色散的影响。这一点对硼玻璃这一类材料应该说是没有问题的,已为实验所证实,但对其它不同折射率和色散的材料此假定是否成立,需要实验来验证,然而要进行这样的实验实际上是很困难的。因为很难找到具有各种折射率和色散的合适材料。为此本文用蒙特·卡罗(Monte Carlo)法^[4]建立了一个随机化的多次漫反射计算机模拟的模型和相应的软件,来模拟光线在粉末层中传播的过程。从而寻求其吸收光程的统计平均值随折射率和粉末粒度变化的规律。

图4给出了该模型的基本结构和由计算机给出的某一光线的轨迹图。 Y_1-Y_2 和 Y_3-Y_4 为粉末层, Y_1 和 Y_4 分别为上下基板。光线由左边A端中心点以 45° 角入射。当它达到粉末层时即遇到某一颗粒表面,如图5所示,这时计算机即给出一随机的入射角 θ_1 ,然后计算得折射角 θ_1 ,并传播一个在 $0\sim$ 最大粒径之间的随机距离 d_1 ,而遇到该颗粒的另一表面,计算机再给出一个随机入射角 θ_2 ,这时将遇到二种情况,一种是当入射角小于全反射角时则光线将经过折射而射出颗粒,并传播一个较小的随机距离(在 $0\sim 1/2$ 最大粒径之间)而遇到另一颗粒。第二种情况是当入射角大于全反射角时将进行全反射,并在该颗粒中传播另一个随机距离而遇到颗粒的另一个表面。此外当光线遇到基板 Y_1 或 Y_4 时,则进行全反射,当射出粉末层时直线行进,如此不断进行下去直到光线从A端或B端逸出时这过程才结束,而另一光线再从A端入射,如此循环达1000次。在每个光线行进过程中所有在粉末颗粒内传播的距离如 d_1, d_2, \dots 等都被累加起来作为该条光线的吸收光程,但只有那些B

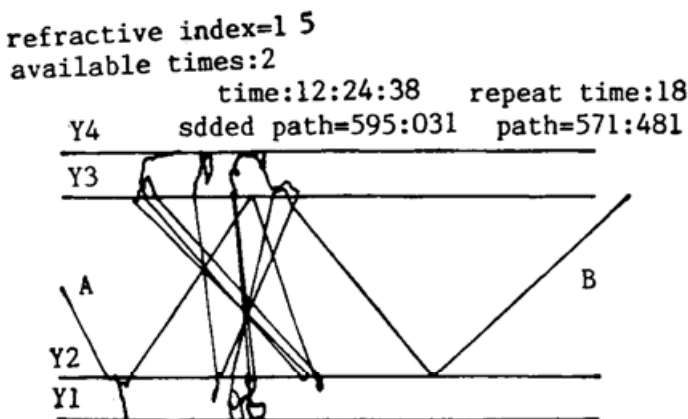


Fig. 4 A graph of optical path drawn by computer

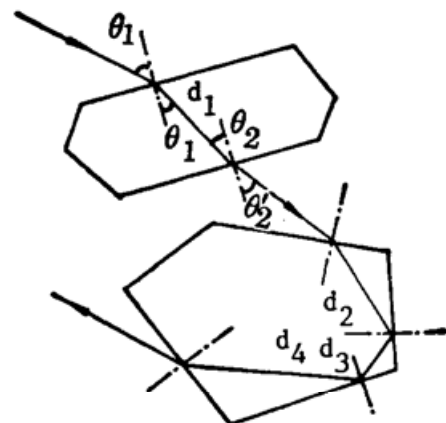
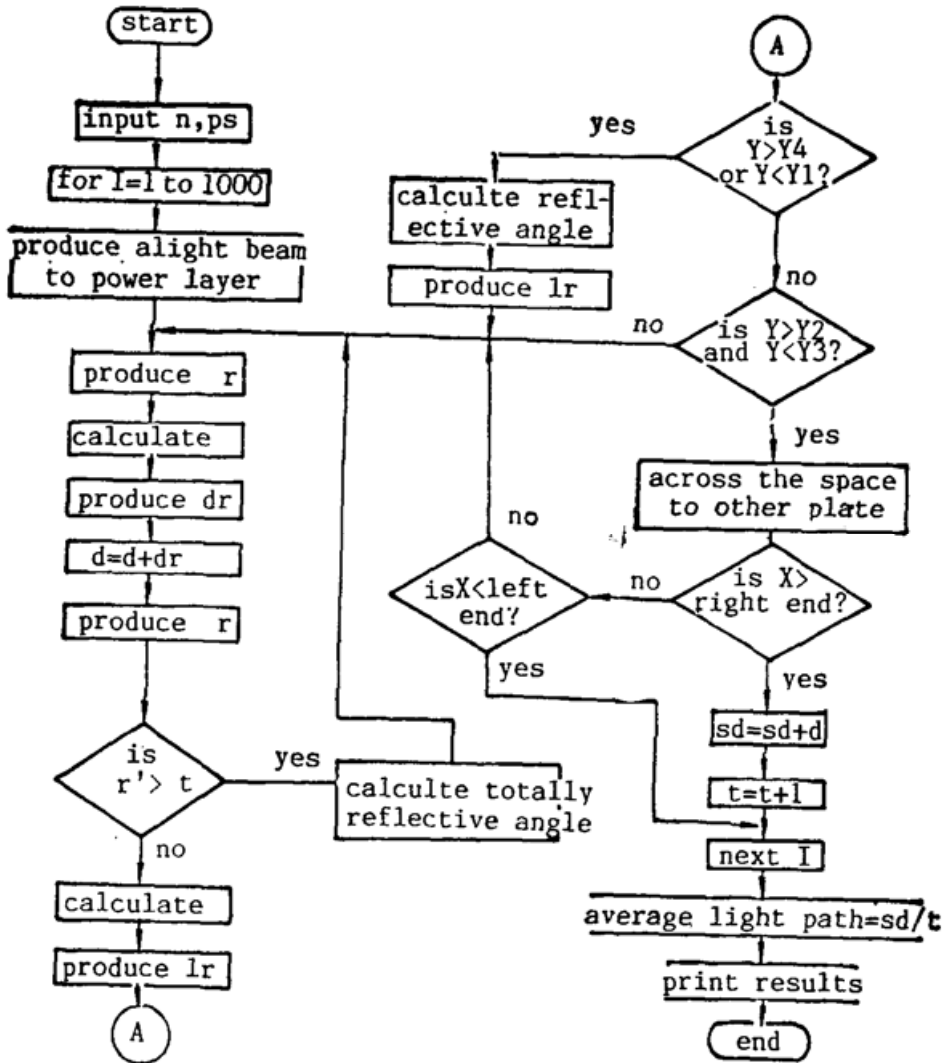


Fig. 5 A diagram of light beam travelling in the powder layer

端出射的光线才作为有效光程参加计算平均光程, 从 A 端出射的光线的光程则被视为无效。图 6 给出了相应的计算机程序的框图, 进行计算的条件参数列于表 1。表 1 中的长度单位为相对单位即计算机屏幕的点间距。对漫反射片长和片间距而言, 每 10 个点相当于 1 mm, 对粉层厚度则 25 个点相当于 1 mm。



n : refractive index ps : max particle size θr : random incident angle
 θ' : reflective angle (in particle) $\theta r'$: random incident angle (in particle)
 θ'' : reflective angle (in air) θt : totally reflective angle in particle
 dr : random optical path in particle d : sum of optical path for one beam
 lr : random distance between two particles (in air)
 X, Y : the coordinates of the light beam extremity Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 : the height of the plate as shown in Fig. 4
 sd : sum of available optical path t : available times

Fig. 6 The flowchart of the computer simulation procedure

图 7 为由计算机模拟得到的平均吸收光程与折射率和颗粒大小的关系。其吸收光程与折射率之间基本符合线性关系。而且颗粒愈小则吸收光程随折射率的变化也愈小。当平均颗粒大小为 2.5 时, 其平均吸收光程在折射率从 1.1 增至 2.5 时仅增加 15% 左右。对一般材料其色散在可见光区内折射率变化在 0.1 的数量级, 由此引起的吸收光程的变化在 1% 以下这已在实验误差的范围内。由此可见, 当粉末的颗粒足够小, 即其粒径小于 1/10 的粉

Table 1 Calculating conditions for
computer simulation

plate length	600
later thickness Y_1-Y_2, Y_3-Y_4	25
distance between Y_1 and Y_4	150
range of random incident angle related to light beam	-90° to 90°
max particle size (PS)	5, 10, 15
distance between particles	PS/2
initial incident angle	45°
initial incident position	75
repeat times	1000

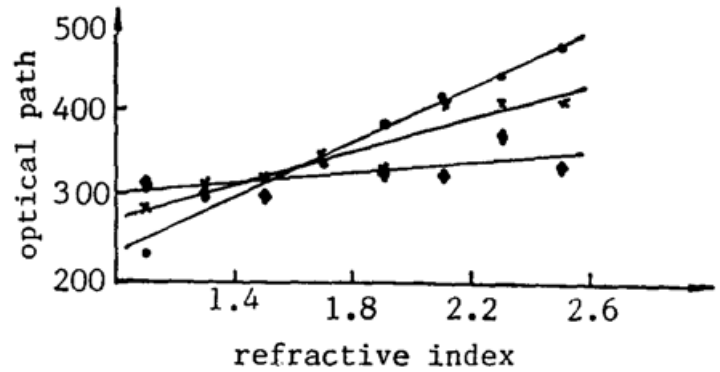


Fig. 7 The dependence of the average optical path on refractive index at different particle size. The average particle sizes are 2.5 (\blacklozenge), 5 (\bullet) and 7.5(\times) respectively

层厚度,例如数十微米以下,材料在所测的波长范围内色散不太大的情况下,例如其变化在0.1左右时,其吸收光程不随波长而变的假定是可以成立的。

四、讨 论

由于吸收强度取决于吸收光程,因此,只要有足够的输出光强,延长漫反射片的长度则灵敏度还可以提高。

由于MDR法测得的粉末吸收光谱还有一个未知的吸收光程长度。因此把它用于Judd-Ofelt理论来计算稀土杂质离子的强度参数和跃迁几率等还要结合其它的测量才行,例如可能用粉末吸收谱计算相对强度参数 Ω'_n ,这里 $n=2, 4, 6$ 。它与实际的强度参数 Ω_n 有 $\Omega_n = k\Omega'_n$ 。而这常数 k 可以通过测定某一特定能级的寿命和量子效率来决定,这样就得到所有能级间的跃迁几率,这个方法已被应用于 LaOCl:Eu 和其它材料,有关结果将另行发表^[5,6]。

五、结 论

MDR法是一个比较简便而且灵敏度又高的测量粉末样品杂质吸收的新方法,只要粉末的粒度足够小,一般在数十微米以下,材料的色散在所测的波长范围内又不太大的情况下,所测得的吸收光谱与透明片状样品的吸收光谱是一致的。只是不能确定其吸收光程。因此是很有用的方法。

参 考 文 献

- [1] Alexander A. Kaminskii; *«Laser Crystals»*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1981) 12~23, 114~166.
- [2] Klaus D. Mielenz, *«Measurement of Photoluminescence»*, (Academic Press, New York, 1982), 20~30.
- [3] 吉冈泰辅,小川正孝;荧光体ハニキブック,荧光体同学会編,オーム社(1987), 367~370.
- [4] 占部浩一,荧光体ハニキブック,荧光体同学会編,オーム社(1987), 415~416.

- [5] 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿; 《发光学报》, 1990, 11, No. 3, 161.
- [6] Jiang Xueyin *et al.*; *Proceedings of Second International Symposium on RES*, Changchun, China, 1989, p. 94.

Multiple diffuse reflection method for measuring absorption spectrum of impurity in powder sample its computer simulation

ZHANG ZHILIN, JIANG XUEYIN AND XU SHAOHONG

(*Material Science Department,*

Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800, China)

(Received 24 October, 1990 revised 29, October, 1990)

Abstract

A multiple diffuse reflection (MDR) method is proposed for measuring absorption spectrum of impurity in powder sample. It has higher sensitivity than single diffuse reflection method. An absorption spectrum deduced from the MDR spectrum is in good agreement with the absorption spectrum of clear plate sample. In order to verify the results of different refractive index and dispersion, a randomized multiple diffuse reflection computer simulation model was designed to simulate the light beam travelling in the powder layer. The results illustrate that if the particle size is small enough and the dispersion of the material is not too high, the only difference between the absorption spectrum of powder sample and the absorption spectrum of clear plate sample is an unknown absorbing optical path. By combination with other measurements the radiative transition probabilities or intensity parameters can be obtained.

Key words: multiple diffuse reflection spectrum, diffuse reflection spectrum, absorption spectrum of powder sample, computer simulation.