

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2106161

## 硫化锌的太赫兹光谱特性检测与分析\*

郭姣艳<sup>1,2,3</sup> 孙然<sup>1,2,3</sup> 李文宇<sup>1,2,3</sup> 赵国忠<sup>1,2,3</sup> 吴晓华<sup>4</sup>(1.首都师范大学物理系 北京 100048; 2.北京成像理论与技术高精尖创新中心 北京 100048;  
3.太赫兹光电子学教育部重点实验室 北京 100048; 4.昆明物理研究所 昆明 650223)

**摘要:** 硫化锌(ZnS)是一种被广泛使用的光学薄膜材料,因为其透光区宽,易于沉积等特点被广泛用于制作宽光谱薄膜器件。利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)对硫化锌进行太赫兹光谱特性检测。通过实验分析并进行光学参数计算,得到硫化锌在0.2~2.4 THz频段内透过率随着频率增大而增大,折射率在2.88~2.94之间(相较于可见光波段大些),从吸收谱看,ZnS在0.23、0.39、0.81、2.2 THz处存在吸收峰;且介电常数的实部在8.3~8.7之间,虚部在0~0.08之间,该研究为硫化锌材料在太赫兹频段的应用提供了参考。

**关键词:** 硫化锌;太赫兹;光谱;检测;分析

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 140.3025

## Detection and analysis of terahertz spectrum characteristics of zinc sulfide

Guo Jiaoyan<sup>1,2,3</sup> Sun Ran<sup>1,2,3</sup> Li Wenyu<sup>1,2,3</sup> Zhao Guozhong<sup>1,2,3</sup> Wu Xiaohua<sup>4</sup>

(1. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. Beijing Advanced Innovation Center of Imaging Theory and Technology, Beijing 100048, China; 3. Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Beijing 100048, China; 4. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** Zinc sulfide (ZnS) is a kind of widely used optical thin film material, because of its wide light transmission area and easy deposition, it is widely used to make wide spectrum thin film devices. Terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) is used to detect the terahertz spectral characteristics of zinc sulfide. Through experimental analysis and calculation of optical parameters, it is obtained that the transmittance of zinc sulfide in the 0.2~2.4 THz frequency band increases with the increase of frequency, and the refractive index is between 2.88~2.94, from the absorption spectrum, ZnS is there are absorption peaks at 0.23, 0.39, 0.81 and 2.2 THz; and the real part of the dielectric constant is between 8.3~8.7, and the imaginary part is between 0~0.08. This research provides a reference for the application of zinc sulfide materials in the terahertz frequency range.

**Keywords:** zinc sulfide; terahertz; spectroscopy; detection; analysis

## 0 引言

太赫兹光谱技术是近年来国内外研究的热点领域。太赫兹波是指频率在0.1~10 THz(波长为0.03~3 mm)间的电磁波,处于亚毫米和远红外波段<sup>[1]</sup>,由于太赫兹波具有宽带性、相干性、穿透性和无损检测等特性,所以较可见光、红外线、微波等电磁波有其独特的优势。太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)为太赫兹波段的样品检测提供了新的测量手段,它利用太赫兹脉冲透射或在样品上反射后检测太赫兹波的变化,得到太赫兹脉冲的振幅和相位信息,通过对样品的太赫兹光学参数进行提取,可以得到被测样品在

THz波段的透过率、折射率、吸收率和介电常数等信息,这对不同材料在太赫兹波段的特性分析有着十分重要的意义<sup>[2-3]</sup>。随着太赫兹科学技术的发展,太赫兹波在光谱<sup>[4]</sup>、成像<sup>[5]</sup>、无损检测<sup>[6]</sup>和通信<sup>[7]</sup>等领域的应用越来越广泛。

硫化锌(ZnS)是一种重要的II-VI族化合物半导体,具有立方闪锌矿和六方纤锌矿两种晶体结构<sup>[8]</sup>。由于ZnS有多种优异的性能,被广泛的应用于各种领域。例如:化工方面,主要应用于油漆和塑料当中,由于其不透明性及不溶于水、有机溶剂、弱酸及弱碱中,使其在油漆中成为重要的颜料,高耐磨性及不易分散等特性让ZnS在热固塑料、强化纤维玻璃及阻燃剂方面展现了其良好的性能<sup>[9-10]</sup>。

收稿日期:2021-03-26

\* 基金项目:国家自然科学基金(62071312)项目资助

光电方面,ZnS是一种宽带隙半导体,其禁带宽度一般为 $3.66\text{ eV}^{[11]}$ ,这就让ZnS成为一种有潜力的光子材料。1994年Bhargava等<sup>[12]</sup>报道了在ZnS中掺入一定量的 $\text{Mn}^{2+}$ 之后,改变了发光体中电子跃迁路径从而降低了非辐射电子损失,使其量子效率大幅度提高。在之后的研究中更多的研究人员通过掺杂剂控制ZnS的微粒尺度等手段来调制其发光频率、发光效率等<sup>[13-14]</sup>,所以ZnS是迄今为止最佳发光材料的基质之一,应用于许多领域,如:等离子及电致发光、阴极射线管(用于雷达、电视及示波器)材料、平板显示(如场发射显示)。此外,它还应用于传感器<sup>[15]</sup>,X射线荧光检测,也可用于制作光电(太阳能)敏感元件、纳米材料激光制作及用于制造特殊波长控制的光电识别标志。

光催化方面,ZnS是一种光子材料,能产生光子空穴,量子尺寸效应带来的能级改变、能隙变宽使其氧化还原能力增强,王文保等<sup>[16]</sup>研究发现ZnS具有对六种水溶性染料的光降解脱色作用;还被添加到人造纤维中制成杀菌纤维,成为优异的光催化半导体。

ZnS也是一种重要的红外透过材料,在中红外和远红外区域光学性能良好,具有较高的红外透过率及优良的热学功能,是最佳的飞行器双波段红外观察窗口和头盔材料<sup>[17-19]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置和样品

本文采用自行搭建的真空太赫兹时域光谱实验系统,系统光路示意图,如图1所示,其中激光器采用美国相干公司生产的Chameleon Vision-S钛蓝宝石飞秒脉冲激光器,工作波长为 $800\text{ nm}$ ,脉冲宽度为 $100\text{ fs}$ ,输出功率为 $1.5\text{ W}$ 。飞秒激光脉冲经过半波片和偏振分束器后被分成两束:泵浦光和探测光。泵浦光依次通过反射镜、光学斩波器,并进入真空腔内,再由反射镜和透镜会聚照射在发射晶体砷化钢(InAs)上,从而产生THz波。探测光通过反射镜等照射在探测晶体ZnTe上,而携带样品信息的THz波与探测光共线会聚在ZnTe同一位置上,经太赫兹波光电调制有的飞秒探测光被差分探测器探头检测出其偏振态的变化,由此即可提取通过样品的太赫兹波所携带的信息,从而可以进一步确定样品的太赫兹光谱特性。

由于环境中的水分子对太赫兹波有着很强的吸收作用,本实验系统把太赫兹光路部分放入真空室里,采用机械泵抽真空的办法,将空气抽出而达到减小水蒸气影响的目的。实验过程中,真空室内部相对湿度保持在 $5\%$ 以下,从而可以去除水蒸气吸收的影响。实验表明,该真空太赫兹时域光谱系统的有效范围是 $0.20\sim 2.40\text{ THz}$ ,实验室经过系统优化,其信噪比可以达到 $1\ 000$ 以上,动态范围大于 $10\ 000$ ,太赫兹光谱检测的可靠性大大提高。

本实验所研究的ZnS样品,由昆明物理研究所夜视技术研究院提供。为了对比不同样品的太赫兹光谱特性,共检测

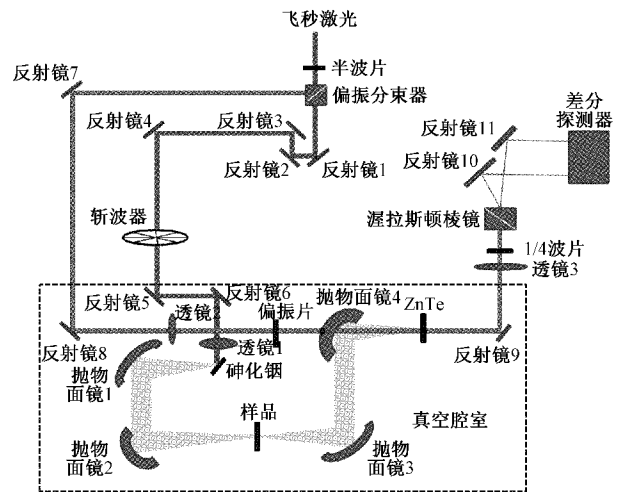


图1 真空太赫兹时域光谱系统实验光路示意图

了两块不同厚度不同批次制备的硫化锌样品,如图2所示,其中两块样品经相同的工艺在不同批次制备而成,晶体取向相同,厚度分别为 $2.888\text{ mm}$ (1#样品)和 $5.855\text{ mm}$ (2#样品),样品表面光滑,色泽均匀,晶体质量良好。



图2 硫化锌样品照片

### 1.2 方法及数据处理

实验在室温 $21.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 $5\%$ 的条件下,分别对在空置和插入ZnS样品的情况下进行测量,获得参考光谱和样品的太赫兹透射光谱。实际检测到的太赫兹光谱是太赫兹脉冲波形,亦即时域光谱,经过快速傅里叶变换,将参考信号和样品信号的时域转换成频域谱,可以提取样品的透射谱,从而进一步获得相关的光学参数,例如吸收系数、折射率和介电常数等。

采用Dorney和Duvillaret等<sup>[20]</sup>提出的太赫兹光谱参数提取模型进行计算,并根据麦克斯韦电磁理论和菲涅尔方程,利用弱吸收近似( $n \gg \kappa$ ),推导出样品的折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $\kappa(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 如下:

$$n(\omega) = 1 + \varphi(\omega) \cdot \frac{c}{\omega d} \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left[ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega) \cdot [1 + n(\omega)]^2} \right] \quad (2)$$

$$\kappa(\omega) = \ln \left[ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega) \cdot [1 + n(\omega)]^2} \right] \cdot \frac{c}{\omega d} \quad (3)$$

式中: $d$ 为样品厚度, $c$ 是真空中光速, $\omega$ 为角频率, $\rho(\omega)$ 和 $\varphi(\omega)$ 分别为样品和参考信号的振幅比和相位差。介电常数实部 $\epsilon'$ 和虚部 $\epsilon''$ 可以通过 $n$ 和 $\kappa$ 求出:

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (4)$$

$$\epsilon'' = 2n\kappa \quad (5)$$

## 2 实验结果与分析

图 3 所示为实验测量得到的太赫兹时域光谱图,其中方块曲线 ref 代表太赫兹波直接通过真空光路测得的参考脉冲波形;圆形曲线和三角曲线分别代表太赫兹波透过 1# 和 2# ZnS 样品后的太赫兹脉冲波形。由图 3 可知,无论 1# 还是 2# 样品相比于参考信号,透过 ZnS 的信号有很大程度地衰减,这是因为硫化锌样品本身对 THz 波有较强的吸收和散射。同时可以看出,透过 ZnS 样品的信号较参考信号有较长的时间延迟,这是由 ZnS 样品的色散所引起的。2# 样品较 1# 样品来说透过信号衰减更大,时间延迟越长,这说明随着样品厚度的增加太赫兹信号损失更多。

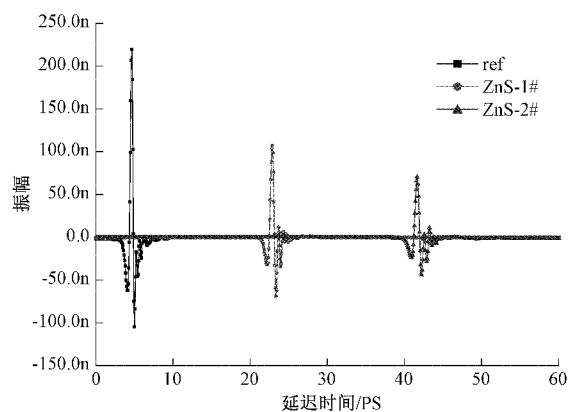


图 3 硫化锌的 THz 时域光谱图

图 4 是上述时域谱经过快速傅里叶变换后得到的频域振幅谱,可以看出 2# 硫化锌样品的振幅谱较参考谱有效光谱频率范围缩小,在 2.4 THz 处的振幅衰减接近于 0,所以 2# 硫化锌样品的光谱信息在 2.4 THz 之后无效,有效频谱范围为 0.2~2.3 THz。而 1# 样品则在参考谱有效光谱频率范围内都为有效范围:0.2~2.6 THz。

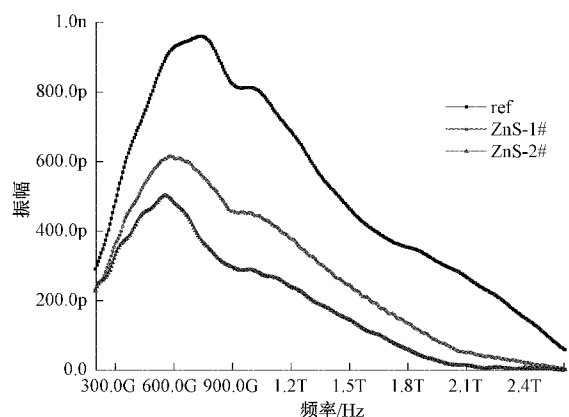


图 4 频域振幅谱

图 5 为硫化锌的 THz 透过率谱,可以看出两块不同厚

度的 ZnS 样品整体随着频率的升高,透过率下降;1# 硫化锌样品在 0.39、0.81 THz 处有明显下降。2# 硫化锌样品也在 0.39、0.81 THz 处有明显变化。

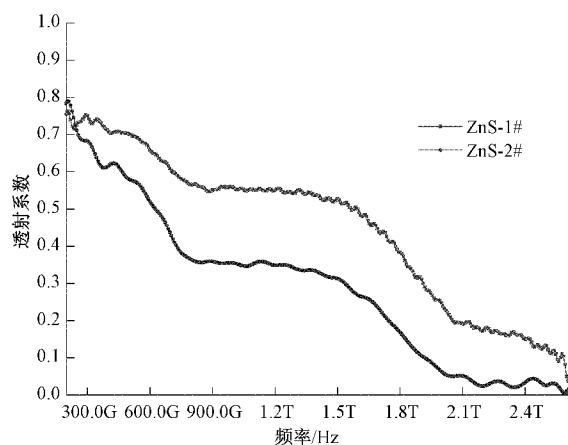


图 5 ZnS 的透过率谱

ZnS 在 THz 波段的折射率,可以根据式(1)计算得出。ZnS 的折射率谱如图 6 所示,分析折射率谱图可以看出 ZnS 的折射率随着频率的增大而增大,在有效频谱范围内,无论是 1# 样品还是 2# 样品,折射率变化范围都在 2.88~2.94 之间,且几乎一致,只有轻微下降。这说明了在利用太赫兹时域光谱技术进行样品检测时厚度对太赫兹波段的折射率影响较小。

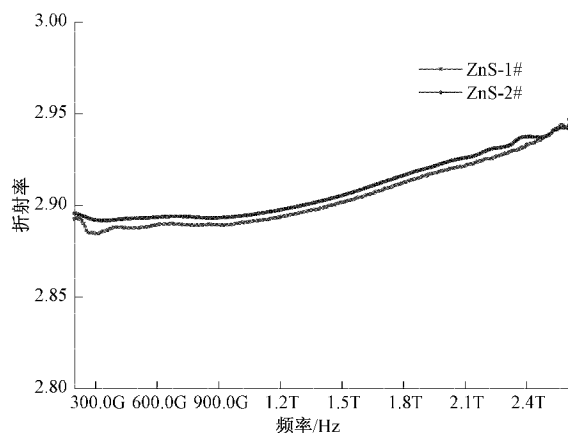


图 6 ZnS 的折射率

由式(2)可计算出硫化锌在有效频谱范围内的吸收系数。图 7 所示为硫化锌的吸收谱,可以看出 1# 样品在有效频率范围内有 4 个明显的吸收峰分别为 0.23、0.39、0.81、2.06 THz 处。2# 样品在 0.2~2.3 THz 有效范围内在 0.39、0.81、2.2 THz 处有明显的特征吸收峰。且随着频率的增加,硫化锌样品的吸收谱基线呈上升趋势。

为进一步了解硫化锌在 THz 波段的光电特性,按上述式(4)和(5)计算了硫化锌的介电常数实部和虚部,它们随频率的变化如图 8(a)和(b)所示。可以看出无论 1# 样品还是 2# 样品其介电常数实部在 8.3~8.7 之间,且随频率

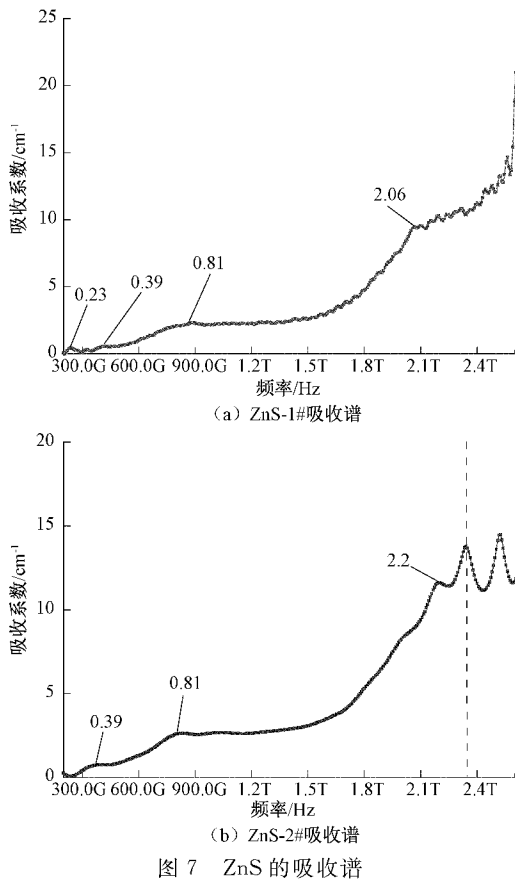


图 7 ZnS 的吸收谱

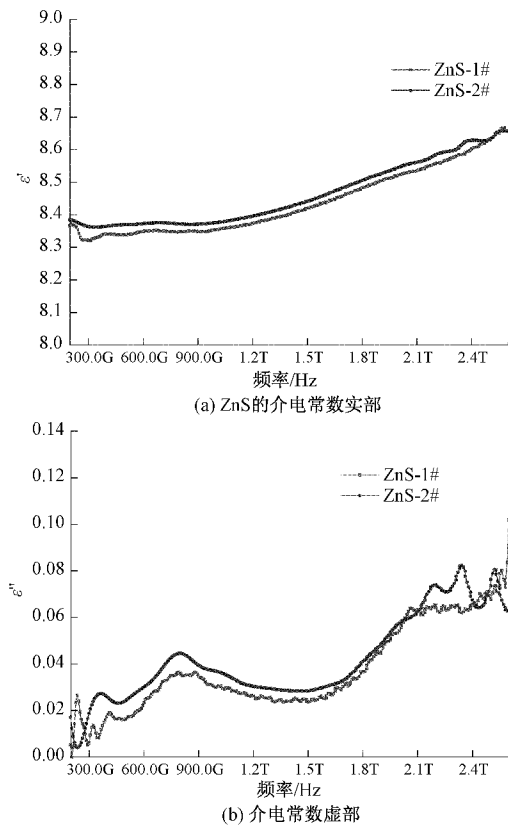


图 8 ZnS 的介电常数

的升高而增大;介电常数虚部的取值在吸收峰对应位置出现了峰值,且在  $0 \sim 0.08$  之间,可见其对太赫兹波的衰减很小。

### 3 结 论

利用 THz 时域光谱技术对硫化锌晶体在  $0.2 \sim 2.6$  THz 频段内的光谱特性进行了研究,得到了硫化锌在 THz 频段内的透过率谱、折射率谱、吸收谱及介电特性,结果表明,硫化锌晶体整体在  $0.2 \sim 2.6$  THz 频段透过率随着频率的增大而增大,折射率在  $2.88 \sim 2.94$  之间;从吸收谱上看,ZnS 在  $0.23, 0.39, 0.81, 2.2$  THz 处存在吸收峰;介电常数实部在  $8.3 \sim 8.7$  之间,虚部在  $0 \sim 0.08$  之间,且样品厚度对太赫兹光谱特性的影响较小。这些光学特性为硫化锌在太赫兹波段的应用提供了实验依据。

### 参考文献

- [1] 赵国忠. 太赫兹科学技术研究的新进展[J]. 国外电子测量技术, 2014, 33(2): 1-6.
- [2] HUBB, NUSS M C. Imaging with terahertz waves[J]. Optics Letters, 20(16):1716-1718.
- [3] MOTLEY T L, ALLIS D G, KORTER T M. Investigation of crystalline 2-pyridone using terahertz spectroscopy and solid-state density functional theory[J]. Chemical Physics Letters, 2009, 478(4):166-171.
- [4] JEPSEN P U, CLARK S J. Precise ab-initio prediction of terahertz vibrational modes in crystalline systems[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 442(4):275-280.
- [5] 寇宽, 赵国忠, 刘影, 等. 利用太赫兹时域光谱同时确定样品厚度和折射率[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 352-357.
- [6] KOHLER R, TREDICUCCI A, BELTRAM F, et al. Terahertz semiconductor-heterostructure laser [J]. Nature, 2002,417:157-159.
- [7] LI T J, SUN Y, SHAO G F, et al. Terahertz nondestructive detection method of ceramic matrix composites[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018,55(6): 198-207.
- [8] FANG J, HOLLOWAY P H, YU J E, et al. MOCVD growth of non-epitaxial ZnS thin films[J]. Applied Surface Science, 1993,70(71):701-706.
- [9] HU J S, REN L L, GUO Y G, et al. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles[J]. Angewandte Chemie, 2005, 44(8): 1269-1273.
- [10] ZHANG J, YU J G, ZHANG Y M, et al. Visible light photocatalytic  $H_2$ -production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer [J]. Nano Letters, 2011, 11(11):

- 4774-4779.
- [11] TAGUCHI T, ONODERA C, YAMADA Y, et al. Band offsets in CdZnS/ZnS strained-layer quantum well and its application to UV laser diode[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 32:L1308-L1311.
- [12] BHARGAVA R N, GALLAGHER D, WELKER T. Doped nanocrystals of semiconductors a new class of luminescent materials[J]. Journal of Luminescence, 1994, 60-61:275-280.
- [13] 张海明,王之建,张力功,等. 化学合成法制备 ZnS 基纳米荧光粉研究[J]. 无机材料学报,2002(6):1147-1151.
- [14] 陈谋智,柳兆洪,王余姜,等. 薄膜 ZnS:Er<sup>3+</sup> 的近红外发光[J]. 厦门大学学报(自然科学版),1997(4):57-59.
- [15] KIM D H, ROGERS J A. Stretchable electronics: Materials strategies and devices [J]. Advanced Materials,2008, 20(24):4887-4892.
- [16] 王文保,岳永德,花日茂. ZnS 对可溶性染料的光催化降解研究[J]. 安徽农业大学学报,1997(4):81-83.
- [17] 慈勇,刘正堂,郑修麟. 化学气相沉积制备 ZnS 块材料均匀性的研究[J]. 硅酸盐通报,1998(4):3-5.
- [18] 纠智先,张兵临,姚宁,等. ZnS 薄膜脉冲激光沉积及其发光特性[J]. 激光技术,2004, 28(6):621-624.
- [19] 杨海,霍承松,余怀之,等. 红外用 CVD ZnS 多晶材料的研制[J]. 应用光学,2008, 29(1):57-61.
- [20] DUVILLARET L, GARET F, COUTAZ J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy[J]. Applied Optics, 1999, 38(2):409-15.

#### 作者简介

郭姣艳,硕士研究生,主要研究方向为太赫兹光谱和太赫兹功能材料和器件。

E-mail:jiaoyan\_guo@163.com

赵国忠,教授,主要研究方向为太赫兹光谱、太赫兹成像和太赫兹功能材料和器件。

E-mail:guozhong-zhao@cnu.edu.cn